(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4465583号
(P4465583)

(45)発行日　平成22年5月19日(2010.5.19)　(24)登録日　平成22年3月5日(2010.3.5)

(51)Int.Cl.		F I	
C08F 212/08	(2006.01)	C08F 212/08	
C08F 220/04	(2006.01)	C08F 220/04	
C08F 220/56	(2006.01)	C08F 220/56	ZAB
D21H 19/20	(2006.01)	D21H 19/20	Z

請求項の数 2　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2003-203694(P2003-203694)
(22)出願日　平成15年7月30日(2003.7.30)
(65)公開番号　特開2005-47976(P2005-47976A)
(43)公開日　平成17年2月24日(2005.2.24)
審査請求日　平成18年5月16日(2006.5.16)

(73)特許権者　000002886
ＤＩＣ株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100124970
弁理士　河野　通洋
(72)発明者　佐藤　浩司
大阪府高石市千代田２－３－６喜泉寮
(72)発明者　松崎　進
大阪府泉大津市神明町６－８レストハイツ神明Ｂ棟
(72)発明者　大山　完治
大阪府大阪市平野区長吉六反４－８－３６

審査官　川上　智昭

最終頁に続く

(54)【発明の名称】含浸紙

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アミド基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）、アクリル酸からなるカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体（Ｂ）、及び、スチレンと（メタ）アクリロニトリルと、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート及びメタクリル酸からなる群より選ばれる１種以上とからなるその他のエチレン性不飽和単量体（Ｃ）を水性媒体中で乳化重合させて得られる紙加工用水性樹脂分散体であり、前記カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体（Ｂ）を、前記その他のエチレン性不飽和単量体（Ｃ）１００重量部に対して０．５～５重量部の範囲で使用し、前記スチレンを前記（Ａ）と（Ｂ）と（Ｃ）の合計１００重量部に対して１８重量部を超えない量だけ使用し、かつ前記（メタ）アクリロニトリルを前記（Ａ）と（Ｂ）と（Ｃ）の合計１００重量部に対して１５～２５重量部の範囲で使用して得られる紙加工用水性樹脂分散体を紙に含浸して得られる含浸紙。
【請求項２】
前記アミド基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）が、（メタ）アクリルアミドである請求項１記載の含浸紙。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、含浸紙に関する。更に詳しくは、紙に対して優れた紙間強度、印刷適性、耐溶剤性などの特性を有する含浸紙に関する。

【０００２】
【従来の技術】
紙はリサイクル可能な環境対応型材料として、その需要が年々増加している。近年の情報社会の発達に伴い様々な分野において、ファクシミリやプリンターなどが急速に普及しつつあり、そのような状況下で、紙の需要は年々増大の一途を辿っているが、紙の主原料であるパルプは年々逼迫してきており、かつては使用されなかったような繊維長の短い原料や再生紙まで紙の原料として使用しなければならないのが現状である。このような低品質の繊維長の短いパルプ原料などを用いると、紙間強度が低下してくることが避けられなかった。そのため、紙間強度の向上が切望されていた。
また、最近では、従来プラスチックが使用されてきた分野でも、プラスチックの代替材料として紙の使用が積極的に検討され、徐々に実用化されつつあり、従来にも増して紙の特性の向上が求められている。特に樹脂含浸紙においては、印刷適性及び紙間強度、耐溶剤性の向上が一層求められている。
【０００３】
このような市場の要求に対して、種々の技術的検討がなされてきた。
通常、水性樹脂分散体自体の分子量を大きくすることが行われているが、耐溶剤性の向上の効果を発現させるためには、水性樹脂分散体自体の分子量を非常に大きくしなければならず、分子量の増大に伴い水性樹脂分散体の流動性の低下やエマルジョンの粘度の増大を招くため、実用上問題があった。
【０００４】
また、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミドと（メタ）アクリルアミドとイタコン酸とを乳化重合して得られる含浸加工紙用乳化重合組成物（特許文献１。）が提案されている。
しかしながら、特許文献１の方法により得られるＮ－メチロール（メタ）アクリルアミドを共重合したアクリルエマルジョンは、架橋することにより、ある程度の紙間強度や耐溶剤性を発現させるだけにとどまり、逆に有害なホルマリンが発生し、実用上問題があった。
【０００５】
【特許文献１】
特開平９－２７９０８５号公報（特許請求の範囲「請求項１」～第３頁段落「００１３」）
【０００６】
従来のアクリル系水性樹脂分散体を代表とする紙加工用水性樹脂分散体は、インキ着肉性及び耐溶剤性が不充分のため、インキ着肉性や耐溶剤性の要求される用途、例えば紙加工用水性樹脂分散体を含浸させた含浸紙の表面を有機溶剤系インキで印刷するような場合、インキ着肉性が低いことによる印刷適性不良や、インキの含浸紙への裏抜けによるブロッキングの発生などの問題が起こっていた。
このように、従来の樹脂組成物では建材紙用バインダー樹脂として使用した場合、（１）紙間強度が低いことによる建材紙の剥離、（２）インキの着肉性が低いことによる印刷適性不良、（３）耐溶剤性に劣ることに起因するインキの建材紙への裏抜けによるブロッキング、等の点で未だ満足のいくものではなかった。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、特に紙間強度、印刷適性、耐溶剤性等の特性に優れた含浸紙を提供することにある。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、高ニトリル組成であり、且つアミド基含有エチレン性不飽和単量体、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体、及びスチレンを必須の成分とするその他のエチレン性不飽和単量体を、水性媒体中に

滴下して乳化重合させて得られる水性樹脂分散体において、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体としてアクリル酸を用いることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【０００９】

即ち、本発明は、アミド基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）、アクリル酸からなるカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体（Ｂ）、及び、スチレンと（メタ）アクリロニトリルと、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート及びメタクリル酸からなる群より選ばれる１種以上とからなるその他のエチレン性不飽和単量体（Ｃ）を水性媒体中で乳化重合させて得られる紙加工用水性樹脂分散体であり、前記カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体（Ｂ）を、前記その他のエチレン性不飽和単量体（Ｃ）１００重量部に対して０．５～５重量部の範囲で使用し、前記スチレンを前記（Ａ）と（Ｂ）と（Ｃ）の合計１００重量部に対して１８重量部を超えない量だけ使用し、かつ前記（メタ）アクリロニトリルを前記（Ａ）と（Ｂ）と（Ｃ）の合計１００重量部に対して１５～２５重量部の範囲で使用して得られる紙加工用水性樹脂分散体を紙に含浸して得られる含浸紙を提供するものである。

【００１０】

【発明の実施の形態】

本発明を実施するにあたり、必要な事項を以下に詳しく述べる。

【００１１】

本発明の紙加工用水性樹脂分散体は、アミド基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）と、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体（Ｂ）、及びスチレンを必須の成分とするその他のエチレン性不飽和単量体（Ｃ）を含むラジカル重合性モノマーの混合物を、通常は水性媒体中に滴下して乳化重合させて得られる水性樹脂分散体である。

【００１２】

当該アミド基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）の使用量は、全ての単量体〔即ち（Ａ）と（Ｂ）と（Ｃ）〕１００重量部に対して、好ましくは２～８重量部の範囲である。当該アミド基含有エチレン性不飽和単量体の使用量がかかる範囲であれば、得られる水性樹脂分散体の粘度が適性な範囲となり紙加工過程での作業性が良好となり、また、加工後の紙間強度に優れる。

【００１３】

本発明の紙加工用水性樹脂分散体は、当該水性樹脂分散体自体のミクロ構造が特定されているものではないが、本発明者らは、Ｘ線光電子分光分析装置等の表面分析器を用いた分析結果から、水性樹脂分散体内のアミド基の存在分布に偏りがあることを確認している。このことから、本発明の水性樹脂分散体の粒子表面にはアミド基が比較的多く分布することにより、従来の樹脂組成物よりも、更に紙間強度が向上しているものと推定している。

【００１４】

当該紙加工用水性樹脂分散体の原料となるアミド基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）とは、例えば（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等であり、これらの中でも（メタ）アクリルアミドが好ましい。

【００１５】

次に、本発明の紙加工用水性樹脂分散体の第二の必須原料であるカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体（Ｂ）とは、アクリル酸である。

当該カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体（Ｂ）、即ちアクリル酸の使用量は、スチレンを必須の成分とするその他のエチレン性不飽和単量体（Ｃ）１００重量部に対して、好ましくは０．５～５重量部の範囲である。当該カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の使用量がかかる範囲であれば、得られる水性樹脂分散体の粘度が適性な範囲となり紙加工過程での作業性が良好となり、また、加工後の耐溶剤性に優れる。

上述の如く、本発明の紙加工用水性樹脂分散体を用いて加工処理した樹脂含浸紙は、アクリル酸を含まない組成で乳化重合させて合成された水性樹脂分散体を使用し加工処理した

樹脂含浸紙に較べて、優れた耐溶剤性を発現することができる。

【００１６】

次に、本発明の紙加工用水性樹脂分散体の第三の必須原料であるスチレンを必須の成分とするその他のエチレン性不飽和単量体（Ｃ）とは、スチレンを必須とし、更にその他に、例えばアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、メタクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸オクタデシル、メタクリル酸オクタデシル、などで例示されるアクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステル、１，２－ブタジエン、１，３－ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の脂肪族共役ジエン単量体；α－メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン、２，４－ジブロモスチレン等で示されるエチレン性不飽和芳香族単量体；メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸およびその無水物、フマル酸、イタコン酸並びに、不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル、例えば、マレイン酸モノメチル、フマル酸モノエチル、イタコン酸モノノルマルブチル等のエチレン性不飽和カルボン酸、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の如きビニルエステル、塩化ビニリデン臭化ビニリデン等の如き、ビニリデンハライド、アクリル酸－２－ヒドロキシエチル、アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸－２－ヒドロキシエチル等の如きエチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等の如きエチレン性不飽和カルボン酸のグリシジルエステル等のラジカル重合可能な単量体等が挙げられる。

【００１７】

本発明の紙加工用水性樹脂分散体において、前記スチレンを必須の成分とするその他のエチレン性不飽和単量体（Ｃ）を構成する単量体の少なくとも一つとして、特に印刷適性を向上させるためには（メタ）アクリロニトリルを使用することが好ましい。

当該スチレンを必須の成分とするその他のエチレン性不飽和単量体（Ｃ）は、全ての単量体〔即ち（Ａ）と（Ｂ）と（Ｃ）〕１００重量部に対して、スチレンを１８重量部を越えない量だけ含み、且つ（メタ）アクリロニトリルを１５～２５重量部の範囲で含有することが好ましい。当該スチレンを必須の成分とするその他のエチレン性不飽和単量体（Ｃ）をかかる範囲で用いることにより、印刷適性が向上し、インキの裏抜け等によるブロッキングの発生もなくなり、得られる水性樹脂分散体の粘度が適性な範囲となり紙加工過程での作業性が良好となり、乳化重合も円滑に行うことができる。

【００１８】

本発明の紙加工用水性樹脂分散体は、上述のアミド基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）と、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体（Ｂ）、及びスチレンを必須の成分とするその他のエチレン性不飽和単量体（Ｃ）などの重合性単量体を水性媒体中で乳化重合させることにより得られるが、この際使用できる乳化剤としては、一般に入手可能な陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤などを、本発明の目的を阻害しない範囲で使用すればよく、特に制限はない。

当該陰イオン性乳化剤としては、例えば高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルスルホン酸塩等があり、また非イオン性乳化剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレンブロック共重合体等があり、また陽イオン性乳化剤としては、例えばドデシルアンモニウムクロライド等のアルキルアンモニウム塩等があり、また両イオン性乳化剤としては、例えばベタインエステル型乳化剤等が挙げられ、これらの１種または２種以上の混合物を本発明の目的を阻害しない範囲で使用することができる。

更に、一般的に「反応性乳化剤」と称される重合性不飽和基を分子内に有する乳化剤を使用することもできる。本発明で使用できる反応性乳化剤としては、例えば、スルホン酸基及びその塩を有する「ラテムルＳ－１８０」〔登録商標；花王(株)製〕、「エレミノールＪＳ－２、ＲＳ－３０」〔登録商標；三洋化成工業(株)製〕等；あるいは硫酸基及びその

塩を有する「アクアロンＨＳ－１０、ＨＳ－２０」〔登録商標；第一工業製薬(株)製〕、「アデカリアソープＳＥ－１０、ＳＥ－２０」〔登録商標；旭電化工業(株)製〕等；あるいはリン酸基を有する「ニューフロンティアＡ－２２９Ｅ」〔登録商標；第一工業製薬(株)製〕等；あるいは非イオン性親水基を有する「アクアロンＲＮ－１０、ＲＮ－２０、ＲＮ－３０、ＲＮ－５０」〔登録商標；第一工業製薬(株)製〕等が挙げられ、これらの１種または２種以上の混合物を本発明の目的を阻害しない範囲で使用できる。

【００１９】

アミド基含有エチレン性不飽和単量体（Ａ）と、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体（Ｂ）、及びスチレンを必須の成分とするその他のエチレン性不飽和単量体（Ｃ）などの重合性単量体の乳化重合時に用いる重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が用いられ、例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物類、過酸化水素等があり、これら過酸化物のみを用いてラジカル重合するか、或いは前記過酸化物と、アスコルビン酸、ホルムアルデヒドスルホキシラートの金属塩、チオ硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、塩化第二鉄等のような還元剤とを併用したレドックス重合開始剤系によっても重合でき、また、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩等のアゾ系開始剤を使用することも可能であり、これらの１種または２種以上の混合物が使用できる。

上記の重合体の重合の際に用いる重合開始剤の内、有機過酸化物類としては、例えば、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類、ｔ－ブチルパーオキシラウレート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル類、クメンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類等が挙げられ、これらの１種または２種以上の混合物が使用できる。また、上記の重合体の重合の際に用いる重合開始剤の内、還元性有機化合物としては、例えば、アスコルビン酸およびその塩、エリソルビン酸およびその塩、酒石酸およびその塩、クエン酸およびその塩、ホルムアルデヒドスルホキシラートの金属塩等が挙げられ、上記有機過酸化物類と併用して、これらの１種または２種以上の混合物が使用できる。

【００２０】

本発明において、重合体の分子量を調整する必要がある場合は、分子量調整剤として連鎖移動能を有する化合物を用いることができ、例えばラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、２－メルカプトエタノール、チオグリコール酸オクチル、３－メルカプトプロピオン酸、チオグリセリン等のメルカプタン類、又はα－メチルスチレン・ダイマー等を添加してもよい。

【００２１】

本発明の加工用水性樹脂分散体を製造する方法としては、公知の方法に従えばよく、通常はラジカル重合開始剤の存在下、重合溶液を所定温度範囲に保つことにより重合を行う。重合方法としては、全単量体を反応容器に一括で仕込み重合する回分重合法、あるいは単量体の一部を重合中に連続で添加する半回分重合法などの何れでもよく特に制限はない。重合反応中、同一温度に保つ必要はなく、重合反応の進行に伴い適宜温度調整を行っても、必要に応じて加熱又は徐熱しながら行うことが望ましい。重合温度は使用するモノマーや重合開始剤の種類などにより異なり、通常単一開始剤の場合には概ね３０～１００℃の範囲であり、レドックス系重合開始剤の場合にはより低く、逐次添加する場合には概ね３０～９５℃の範囲であり、一括で重合を行う場合には反応釜が高圧密閉系であれば安全上問題のない範囲で１００℃を超えても構わない。重合反応器内の雰囲気は特に限定しないが、重合反応を速やかに行わせるためには窒素ガス等の不活性ガスで反応開始前から置換することが好ましい。重合時間も特に限定されないが、概ね１～４０時間である。合成された加工用水性樹脂分散体は、酸性では紙に加工した際に紙焼け等の問題が生じることがあるため、通常中和剤により中和することが好ましい。

【００２２】
上記中和剤として用いる塩基性物質としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物；あるいは水酸化カルシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；あるいはアンモニア；あるいはモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジメチルプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の水溶性有機アミン類等が挙げられ、これらの１種または２種以上の混合物を使用することができる。これらの中で、得られる被膜の耐水性を特に向上させたい場合は、常温或いは加熱により飛散するアンモニアを使用することが好ましい。

【００２３】
本発明の紙加工用の水性樹脂分散体は、例えば、印刷用紙、テープ原紙等の含浸紙や塗工紙等、多様な用途に利用可能である。

【００２４】
【実施例】
以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、これら実施例のみに限定されるものではない。尚、実施例及び比較例中の「部」は特に断らない限り重量部である。

【００２５】
［紙間強度の試験方法］
粘着テープ（ＣＴ４０５Ａ、ＮＩＣＨＩＢＡＮ(株)製）を紙加工用樹脂含浸紙（１５ｍｍ×１００ｍｍ）の両面に完全に付着させ、当該粘着テープを剥離試験機（ＯＲＩＥＩＴＥＣ製、ＴＥＮＳＩＲＯＮ）を用いて、剥離試験し、積分平均荷重（ｇｆ）により、以下の基準に従い紙間強度を５段階評価した。

紙間強度の評価基準

積分平均荷重（ｇｆ）　２８０以上；５段階
２６０～２８０；４段階
２４０～２６０；３段階
２２０～２４０；２段階
２２０未満；１段階

【００２６】
［印刷適性の試験方法］
紙加工用樹脂含浸紙をグラビア印刷機（ＨＯＥＩ　ＳＥＩＫＯ社製、ＤＩＣＯＭ　ＰＲＯＯＦＥＲ　ＤＰ－II）を用いてベタ印刷した。印刷インキの濃度を濃色計と目視により、以下の基準に従い評価した。
印刷適性の評価基準
◎；濃度が濃く特性が良好
○；濃度が若干薄いが実用上問題ない範囲であり特性が良好
△；濃度が薄く実用上問題あり
×；濃度の薄さの程度が酷く特性不良

【００２７】
［インキ裏抜けの試験方法］
紙加工用樹脂含浸紙にインキ溶剤を垂らし、インキ裏抜けが生じるか否かを試験した。
インキ裏抜けの評価基準
○；全く含浸紙の裏に浸透しない
△；若干浸透するが実用上問題ない範囲である
×；浸透し実用上問題あり

【００２８】
《実施例１》
撹拌装置を備えた重合容器に水８７部を仕込み、８０℃に昇温した。別の容器にＳ－２０Ｆ［アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、第一工業製薬(株)製]を１０部、ブチルアクリレート５１部、スチレン１８部、アクリロニトリル２５部、アクリルアミド３部、アクリル酸３部、水４０部を仕込み、攪拌、乳化を行い、乳化液を調整した。
前記乳化液の５重量％を前記重合容器に仕込み、１０％過硫酸ナトリウム水溶液０．４部を添加し、重合を開始させた。残りのモノマー混合物の乳化液と１０％過硫酸ナトリウム水溶液３．６部を４時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後、過酸化水素０．１部とターシャルブチルパーオキサイド０．１部を１時間かけて滴下した後、８０℃にて１時間保持した。次いで冷却を行い、アンモニア水でエマルジョンのｐＨを７．０に調整し、粘度７８０ｍＰａ・ｓ、固形分４１．５％である本発明の水性樹脂分散体を得た。
【００２９】
《実施例２》
撹拌装置を備えた重合容器に水９６部を仕込み、８０℃に昇温した。別の容器にＳ－２０Ｆ［アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、第一工業製薬(株)製]を１０部、ブチルアクリレート５８部、スチレン１０部、メタクリル酸メチル５．５部、アクリロニトリル２０部、アクリルアミド５部、アクリル酸０．５部、メタクリル酸１部、水４０部を仕込み、撹拌、乳化を行い、乳化液を調整した。
前記乳化液の５重量％を前記重合容器に仕込み、１０％過硫酸ナトリウム０．４部を添加し、重合を開始させた。残りのモノマー混合物の乳化液と１０％過硫酸ナトリウム３．６部を４時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後、過酸化水素０．１部とターシャルブチルパーオキサイド０．１部を１時間かけて滴下した後、８０℃にて１時間保持した。次いで冷却を行い、アンモニア水でエマルジョンのｐＨを７．０に調整し、粘度７００ｍＰａ・ｓ、固形分４１．７％である本発明の水性樹脂分散体を得た。
【００３０】
《実施例３》
撹拌装置を備えた重合容器に水９６部を仕込み、８０℃に昇温した。別の容器にＳ－２０Ｆ［アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、第一工業製薬(株)製]を１０部、ブチルアクリレート５５部、スチレン１０部、メタクリル酸メチル５部、アクリロニトリル２０部、アクリルアミド２部、Ｎ－メチロールアクリルアミド３部、アクリル酸４部、メタクリル酸１部、水４０部を仕込み、撹拌、乳化を行い、乳化液を調整した。
前記乳化液の５重量％を前記重合容器に仕込み、１０％過硫酸ナトリウム０．４部を添加し、重合を開始させた。残りのモノマー混合物の乳化液と過硫酸ナトリウム１０％３．６部を４時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後、過酸化水素０．１部とターシャルブチルパーオキサイド０．１部を１時間かけて滴下した後、８０℃にて１時間保持した。次いで冷却を行い、アンモニア水でエマルジョンのｐＨを７．０に調整し、粘度１２００ｍＰａ・ｓ、固形分４１．６％である本発明の水性樹脂分散体を得た。
【００３１】
《実施例４》
撹拌装置を備えた重合容器に水９６部を仕込み、８０℃に昇温した。別の容器にＳ－２０Ｆ［アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、第一工業製薬(株)製]を１０部、ブチルアクリレート５０部、スチレン１７部、メタクリル酸メチル１２部、アクリロニトリル１５部、アクリルアミド３部、アクリル酸２部、メタクリル酸１部、水４０部を仕込み、撹拌、乳化を行い、乳化液を調整した。
前記乳化液の５重量％を前記重合容器に仕込み、１０％過硫酸ナトリウム０．４部を添加し、重合を開始させた。残りのモノマー混合物の乳化液と１０％過硫酸ナトリウム３．６部を４時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後、過酸化水素０．１部とターシャルブチルパーオキサイド０．１部を１時間かけて滴下した後、８０℃にて１時間保持した。次いで冷却を行い、アンモニア水でエマルジョンのｐＨを７．０に調整し、粘度４６０ｍ

Ｐａ・ｓ、固形分４１．６％である本発明の水性樹脂分散体を得た。

【００３２】

《比較例１》

撹拌装置を備えた重合容器に水９６部を仕込み、８０℃に昇温した。別の容器にＳ－２０Ｆ［アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、第一工業製薬(株)製]を１０部、ブチルアクリレート５８部、スチレン１０部、メタクリル酸メチル５．５部、アクリロニトリル２０部、アクリルアミド５部、イタコン酸０．５部、メタクリル酸１部、水４０部を仕込み、攪拌、乳化を行い、乳化液を調整した。

前記乳化液の５重量％を前記重合容器に仕込み、１０％過硫酸ナトリウム０．４部を添加し、重合を開始させた。残りのモノマー混合物の乳化液と１０％過硫酸ナトリウム３．６部を４時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後、過酸化水素０．１部とターシャルブチルパーオキサイド０．１部を１時間かけて滴下した後、８０℃にて１時間保持した。次いで冷却を行い、アンモニア水でエマルジョンのｐＨを７．０に調整し、粘度７４０ｍＰａ・ｓ、固形分４１．７％である水性樹脂分散体を得た。

【００３３】

《比較例２》

撹拌装置を備えた重合容器に水９６部を仕込み、８０℃に昇温した。別の容器にＳ－２０Ｆ［アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、第一工業製薬(株)製]を１０部、ブチルアクリレート５０部、スチレン１５部、メタクリル酸メチル５部、アクリロニトリル２５部、アクリル酸５部、水４０部を仕込み、攪拌、乳化を行い、乳化液を調整した。

前記乳化液の５重量％を前記重合容器に仕込み、１０％過硫酸ナトリウム０．４部を添加し、重合を開始させた。残りのモノマー混合物の乳化液と１０％過硫酸ナトリウム３．６部を４時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後、過酸化水素０．１部とターシャルブチルパーオキサイド０．１部を１時間かけて滴下した後、８０℃にて１時間保持した。次いで冷却を行い、アンモニア水でエマルジョンのｐＨを７．０に調整し、粘度９００ｍＰａ・ｓ、固形分４１．５％の水性樹脂分散体を得た。

【００３４】

《比較例３》

撹拌装置を備えた重合容器に水９６部を仕込み、８０℃に昇温した。別の容器にＳ－２０Ｆ［アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、第一工業製薬(株)製]を１０部、ブチルアクリレート５８部、メタクリル酸メチル１７部、アクリロニトリル２０部、アクリルアミド３部、アクリル酸２部、水４０部を仕込み、攪拌、乳化を行い、乳化液を調整した。

前記乳化液の５重量％を前記重合容器に仕込み、１０％過硫酸ナトリウム０．４部を添加し、重合を開始させた。残りのモノマー混合物の乳化液と１０％過硫酸ナトリウム３．６部を４時間かけて滴下し、重合を行った。滴下終了後、過酸化水素０．１部とターシャルブチルパーオキサイド０．１部を１時間かけて滴下した後、８０℃にて１時間保持した。次いで冷却を行い、アンモニア水でエマルジョンのｐＨを７．０に調整し、粘度６５０ｍＰａ・ｓ、固形分４１．５％の水性樹脂分散体を得た。

【００３５】

【表１】

表１ 仕込量(部)	実施例 １	実施例 ２	実施例 ３	実施例 ４	比較例 １	比較例 ２	比較例 ３
ＢＡ	５１	５８	５５	５０	５８	５０	５８
Ｓｔ	１８	１０	１０	１７	１０	１５	
MMA		５．５	５	１２	５．５	５	１７
ＡＮ	２５	２０	２０	１５	２０	２５	２０
ＡＭ	３	５	２	３	５		３
Ｎ－MAM			３				
ＡＡ	３	０．５	４	２		５	２
MAA		１	１	１	１		
ＩＡ					０．５		

【００３６】
表１中の略号は、下記の化合物名を表す。
ＢＡ　　：アクリル酸ブチル
Ｓｔ　　：スチレン
MMA　：メタクリル酸メチル
ＡＮ　　：アクリロニトリル
ＡＭ　　：アクリルアミド
Ｎ－MAM：ｎ－メチロールアクリルアミド
ＡＡ　　：アクリル酸
MAA　：メタクリル酸
ＩＡ　　：イタコン酸
【００３７】
《応用評価》
実施例１～４、及び比較例１～３で得た紙加工用水性樹脂分散体に水を加え、固形分濃度を２０％にした含浸液を調製し、濾紙（アドバンテック社製、品番；Ｎｏ．２）に浸漬含浸させ、これを絞り、１２０℃×５分の条件で乾燥し、カレンダー処理（７０℃、線圧力７０ｋｇ／ｃｍ、２ｎｉｐ）した後の含浸加工紙の諸物性を測定評価した。表２に評価結果を示す。
【００３８】
【表２】

表２ 評価結果	実施例 １	実施例 ２	実施例 ３	実施例 ４	比較例 １	比較例 ２	比較例 ３
含浸率（％）	１９	２０	１９	１９	２０	１９	２９
紙間強度	４	５	４	４	３	３	１
印刷適性	◎	◎	○	○	△	△	×
インキ裏抜け	○	○	○	○	×	×	△

【００３９】
【発明の効果】
本発明の紙加工用水性樹脂分散体を用いて得られる樹脂含浸紙は、耐溶剤性に優れるのでインキ裏抜けを生じることがなく、また、紙間強度と印刷適性に優れるので、紙間強度と印刷適性の要求される紙加工用分野において有用なものである。本発明の紙加工用の水性樹脂分散体は、例えば、印刷用紙、テープ原紙等の含浸紙や塗工紙等、多様な用途に利用可能である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００１－０３１７２７（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２９８２０８（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３５０３８９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L25/00,C08L33/00,
C08F212/00,C08F220/00