

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4848236号
(P4848236)

(45) 発行日 平成23年12月28日 (2011.12.28)

(24) 登録日 平成23年10月21日 (2011.10.21)

(51) Int. Cl. F 1
D 2 1 H 19/62 (2006.01)
C O 8 G 71/02 (2006.01)

D 2 1 H 19/62
 C O 8 G 71/02

請求項の数 5 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2006-256283 (P2006-256283)
 (22) 出願日 平成18年9月21日 (2006.9.21)
 (65) 公開番号 特開2008-75213 (P2008-75213A)
 (43) 公開日 平成20年4月3日 (2008.4.3)
 審査請求日 平成21年6月2日 (2009.6.2)

(73) 特許権者 000216243
 田岡化学工業株式会社
 大阪府大阪市淀川区西三国4丁目2番11号
 (72) 発明者 松本 浩二
 大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡化学工業株式会社内
 (72) 発明者 浜口 利重
 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
 住化ケムテックス株式会社内

審査官 長谷川 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紙塗工用樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリアミン類、(B) (B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類および／または (B-2) グリコール類のモル数 1 モルに対し、1 モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸類を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物、(C) 尿素類、(D) 架橋性化合物、(E) カプロラクタム類の 5 または 6 成分を反応せしめてなる樹脂組成物であって、(A) ポリアミン類のモル数 1 モルに対し、(D) 架橋性化合物のが、0.01 モル以上、0.1 モル未満であることを特徴とする紙塗工用樹脂組成物。

【請求項 2】

(A) ポリアミン類のモル数 1 モルに対し、(B) (B-1) 脂環式多二塩基性カルボン酸類および／または (B-2) グリコール類のモル数 1 モルに対し、1 モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物の物質質量 (モル) が、0.4 ~ 2 モルであり、かつ (A) ポリアミン類に含有される 1 級および 2 級アミノ基の合計モル数 (x) から、(B) (B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類および／または (B-2) グリコール類のモル数 1 モルに対し、1 モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物に含有されるカルボキシル基のモル数 (y) を差し引いたモル数をモル数 (z) としたとき、(尿素類のモル数) / (z) が 0.05 ~ 1.5 モル比であることを特徴とする請求項 1 に記載の紙塗工用樹脂組成物。

10

20

【請求項 3】

(B) (B-1) がテトラヒドロ無水フタル酸および／または 3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および／または 4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、(B-2) がグリコール類のモル数 1 モルに対し、1 モルより多いモル数のテトラヒドロ無水フタル酸および／または 3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および／または 4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物であることを特徴とする請求項 1、2 のいずれかに記載の紙塗工用樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の紙塗工用樹脂組成物、顔料および水性バインダーを含有することを特徴とする紙塗工用組成物。

10

【請求項 5】

請求項 4 に記載の紙塗工用組成物を紙に塗工してなる塗工紙。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紙の塗工、特に顔料及び水性バインダーと混合して紙に塗工するのに有用な紙塗工用樹脂組成物、及びその紙塗工への適用に関するものである。さらに詳しくは、ホルムアルデヒドの発生がなく、紙に対して優れた耐水性を付与することができる紙塗工用組成物、及びそれに有用な紙塗工用樹脂組成物を提供しようとするものである。なお、本明細書で用いる「紙」という語は広義の意味であり、狭義の意味でいう紙及び板紙を包

20

【背景技術】

【0002】

顔料と水性バインダーを主体とした塗工組成物を紙に塗布し、乾燥、カレンダー処理などの必要な処理を施して得られる塗工紙は、その優れた印刷効果などの特徴から、商業印刷物や雑誌・書籍などに広く用いられているが、品質要求の高度化、印刷の高速化などに伴って、塗工紙の品質改良努力が今もなお続けられている。とりわけ印刷の多くを占めるオフセット印刷においては、湿し水の影響下でのインキ受理性、ウェットピックなどの耐水性、及び輪転印刷での耐ブリストー性の改良・向上が、業界の重要な課題となっている。

【0003】

30

従来よりこうした課題に対して、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、ポリアミドポリ尿素-ホルムアルデヒド樹脂（特許文献 1）、ブロックグリオキザール樹脂（特許文献 2）、アミン-エピハロヒドリン樹脂（特許文献 3）、ポリアミドポリ尿素-エピハロヒドリン-ホルムアルデヒド樹脂（特許文献 4）など、耐水化剤やバインダー用添加剤として添加する手法が開示されている。しかし、これら従来の耐水化剤やバインダー用添加剤は、最近の品質要求の高度化やそれに伴う配合組成の変化により現在では、一部の特性において重大な欠点又は効果の不十分さが認められることから、実用上必ずしも満足しうるものではない。

【0004】

例えば、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂や尿素-ホルムアルデヒド樹脂などのいわゆるアミノプラスト樹脂は、作業時の、あるいは塗工紙からのホルムアルデヒドの発生が多いのみならず、インキ受理性や耐ブリストー性の改良効果がほとんど得られないことや、塗工組成物の pH が高くなると耐水化効果も発揮されにくくなることなどの問題がある。またポリアミドポリ尿素-ホルムアルデヒド樹脂はアミノプラスト樹脂同様、作業時の、あるいは塗工紙からのホルムアルデヒドの発生の問題がある。一方、ホルムアルデヒド不含のバインダー用添加剤として知られているブロックグリオキザール樹脂は、湿し水に対する耐水性をある程度付与できるものの、インキ受理性や耐ブリストー性などの塗工紙品質の改良にはほとんど効果がない。また、アミン-エピハロヒドリン樹脂も、耐水性やインキ受理性などの塗工紙品質の改良にあまり有効でないとともに、エピハロヒドリン由来の吸着性有機ハロゲン化合物が存在するため、その使用が差し控えられる傾向にある。

40

50

【0005】

さらに昨今では、品質要求の高度化、印刷の高速化が進行しており、さらなる塗工紙の品質改良努力が今もなお続けられている。とりわけ印刷の多くを占めるオフセット印刷においては、湿し水の影響下でのウェットピックなどの耐水性の改良・向上が、業界の重要な課題となっている。

【0006】

こういう課題に対して、本発明者らは、先にインキ受理性および耐水性に優れた塗工紙を与える紙塗工用樹脂組成物として、ポリアミン類、脂環式二塩基性カルボン酸類、尿素類、アルキル化剤を反応せしめてなる樹脂組成物（特許文献5）を提案した。前記樹脂組成物は、従来の塗工用組成物よりはインキ受理性や耐水性が向上しているものの耐水性と低温（10℃以下）での製品貯蔵安定性については、さらなる改良が望まれていた。

10

【0007】

【特許文献1】特公昭44-11667号公報

【0008】

【特許文献2】特開昭63-120197号公報

【0009】

【特許文献3】特開昭52-137015号公報

【0010】

【特許文献4】特開昭58-180529号公報

【0011】

【特許文献5】特開2003-227096号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、ホルムアルデヒドの発生がなく、かつ低温（10℃以下）における製品貯蔵安定性に優れ、さらに優れた耐水性を有する塗工紙を与える紙塗工用樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記課題を解決すべくホルムアルデヒド及びホルムアルデヒドを発生させる化合物を含まない樹脂組成物について鋭意検討した結果、（A）ポリアミン類、（B）（B-1）脂環式二塩基性カルボン酸類および／または（B-2）グリコール類のモル数1モルに対し、1モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物、（C）尿素類、（D）架橋性化合物、（E）カプロラクタム類の5または6成分を反応せしめてなる樹脂組成物であって、（A）ポリアミン類のモル数1モルに対し、（D）架橋性化合物が、0.01モル以上、0.1モル未満であることを特徴とする紙塗工用樹脂組成物が、従来の紙塗工用樹脂組成物よりも優れた耐水性を有し、これを含有する紙塗工用樹脂組成物において顔料に対する添加量を低減できることを見出し、本発明を完成させた。

30

【発明の効果】

40

【0014】

本発明の紙塗工用樹脂組成物は、従来の紙塗工用樹脂組成物よりも優れた耐水性、および優れた低温貯蔵安定性を有し、これを含有する紙塗工用樹脂組成物において紙塗工用樹脂組成物の顔料に対する添加量を低減できる。また、本発明の紙塗工用樹脂組成物は印刷適性向上剤および耐水化剤にも使用し得る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明における（A）ポリアミン類とは、分子中に1級又は2級アミノ基を少なくとも2個有する脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、複素環ポリアミンであり、例えば、エチ

50

レンイミンを重合して得られるポリエチレンイミン；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の炭素数1～10程度のアルキレン基を含有するアルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ペンタエチレンヘキサミン、テトラエチレンペンタミン、イミノビスプロピルアミン、3-アザヘキサン-1, 6-ジアミン、4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン等のポリアルキレンポリアミン；イソホロンジアミン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサンなどの脂環式ポリアミン；複素環ポリアミン等が挙げられる。

【0016】

ここで複素環ポリアミンとは、分子中に窒素原子、酸素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を少なくとも1個含有する複素環を含み、1級又は2級アミノ基を少なくとも2個有するポリアミンのことである。中でも、複素環に窒素原子を含有する複素環ポリアミンが好ましく、具体例としては、ピペラジン、ホモピペラジン等のような複素環ジアミン類；N-アミノエチルピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン、及び1, 4-ビス（アミノプロピル）ピペラジンのような複素環アミンとアミノアルキル基とからなる複素環ポリアミンなどが挙げられる。

10

【0017】

（A）ポリアミン類として、異なる2種類以上のポリアミン類を用いてもよい。ポリアミン類としては、中でも、ポリアルキレンポリアミンが好ましく、とりわけ、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンが好適である。

【0018】

本発明における（B-1）脂環式二塩基性カルボン酸類とは、分子中に2個以上のカルボキシル基を有し、分子中に二重結合を有していてもよい脂環式二塩基性カルボン酸、該カルボン酸と炭素数1～4程度のアルコールとからなるエステル類、あるいは該カルボン酸の無水物であることができる。

20

【0019】

（B-1）脂環式二塩基性カルボン酸類のうち、遊離酸としては、例えば、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸、3-メチルテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸などが挙げられる。中でもテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、3-メチルテトラヒドロフタル酸及び4-メチルテトラヒドロフタル酸が好ましい。

30

【0020】

（B-1）脂環式二塩基性カルボン酸類のうち、エステル類としては、例えば、前記脂環式二塩基性カルボン酸と、メタノール、エタノールなどの低級アルコールとからなる低級エステル類、上記遊離酸とグリコール類とのポリエステル類などが挙げられる。

【0021】

（B-1）脂環式二塩基性カルボン酸類のうち、酸無水物としては、例えば、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸などが挙げられる。中でもテトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸が好ましい。

40

【0022】

本発明の（B-2）グリコール類のモル数1モルに対し、1モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物において用いられるグリコール類としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール等のアルキレングリコール類、ブテンジオール、オクテンジオール等のアルケニレングリコール類、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール類等が例示され、中でもエチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンが好適に使用される。これらグリコール類は、単独で使用しても、あるいは異なる2種類以上を併用してもよい。

50

【0023】

(B-2) グリコール類のモル数1モルに対し、1モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物としては、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、3-メチルテトラヒドロフタル酸及び4-メチルテトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、および4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸から選ばれる少なくとも1種類の脂環式二塩基性カルボン酸類とエチレングリコール又はジエチレングリコール又はグリセリンから選ばれる少なくとも1種類のグリコール類との反応生成物が好ましく、テトラヒドロ無水フタル酸とエチレングリコール、テトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、および4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸とエチレングリコールの反応生成物がさらに好ましい。

10

【0024】

(B-2) グリコール類のモル数1モルに対し、1モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物は、グリコール類のモル数1モルに対し、1モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られ、グリコール類1モルに対する脂環式二塩基性カルボン酸類のモル量は、1モルより多ければよく、グリコール類のモル数1モルに対し、脂環式二塩基性カルボン酸類のモル量が1モルより少ない場合、耐水性が低下する傾向がある。(B-2) グリコール類のモル数1モルに対し、1モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物の反応条件としては、必要に応じて生成する水を留去しながら、通常、温度100～200℃、好ましくは120～180℃程度で2～10時間程度、好ましくは3～8時間程度攪拌することによって得ることができる。

20

【0025】

これらの(B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類や(B-2) グリコール類のモル数1モルに対し、1モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物は、それぞれ単独で用いても、また2種以上組み合わせて用いてもよい。(B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類や(B-2) 分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物は、(A) ポリアミン類1モルに対して、一般的には0.4～2モルの範囲で、好ましくは0.6～1.8モルの範囲で、更に好ましくは0.9～1.5モルの範囲で、最も好ましくは1.1～1.5モルの範囲で用いられる。(B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類や(B-2) グリコール類のモル数1モルに対し、1モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物が(A) ポリアミン類1モルに対して、0.2モルを下回ったり、2モルを上回ったりすると耐水性が低下する傾向がある。

30

【0026】

本発明における(C) 尿素類としては、例えば、尿素、メチル尿素、ジメチル尿素、チオ尿素、4,5-ジヒドロキシー-2-イミダゾリジノン、1-(2-アミノエチル)-2-イミダゾリジノン等が挙げられ、中でも尿素が好適である。

【0027】

これらの(C) 尿素類は、それぞれ単独で用いても、また2種以上組み合わせて用いてもよい。(C) 尿素類は、(A) ポリアミン類に含有される1級および2級アミノ基の合計モル数(x)から、(B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類や(B-2) グリコール類のモル数1モルに対し、1モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物に含有されるカルボキシル基のモル数(y)を差し引いたモル数をモル数(z) ($z = x - y$)としたとき、(尿素類のモル数)/zが、一般的には0.05～1.5モル比の範囲で、好ましくは0.05～1.0モル比の範囲で、更に好ましくは0.05～0.7モル比の範囲で、最も好適には0.05～0.4モルの範囲で用いられる。(尿素類のモル数)/zが、0.05モル比を下回ったり、1.5モル比を上回ったりすると耐水性が低下する

40

50

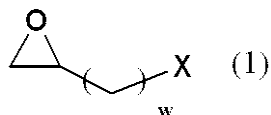
傾向がある。

【0028】

本発明における（D）架橋性化合物としては、例えば、エピハロヒドリン類、モノハロヒドリン類、 α ， γ －ジハロー－ β －ヒドリン類、グリシジル化合物又はイソシアネート類等が挙げられる。本発明において（D）架橋性化合物を用いることにより、紙塗工用樹脂組成物の低温（10℃以下）における製品貯蔵安定性が向上する傾向があり好ましい。（D）架橋性化合物のうちのエピハロヒドリン類は、次の式（1）で示される。

【0029】

【化1】



10

（式中、Xはハロゲン原子を表し、wは1～3の整数を表す。）で示される。

【0030】

エピハロヒドリン類の好ましい例としては、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリンなどが挙げられる。

（D）架橋性化合物のうちのモノハロヒドリン類は、式（2）

【0031】

【化2】



20

（式中、Xはハロゲン原子を表し、wは1～3の整数を表す。）で示される。

【0032】

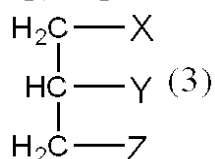
モノハロヒドリンとしては、例えば、エチレンクロロヒドリン、エチレンブロモヒドリン等が挙げられる。

【0033】

（D）架橋性化合物のうちの α ， γ －ジハロー－ β －ヒドリン類は、式（3）

【0034】

【化3】



30

（式中、Xはハロゲン原子等を表し、Yはハロゲン原子又は水酸基を表し、Zは前記Yがハロゲン原子のとき水酸基を表し、前記Yが水酸基のときハロゲン原子を表す。）で示される。

【0035】

かかる α ， γ －ジハロー－ β －ヒドリン類としては、例えば1，3－ジクロロ－2－プロパノールなどが挙げられる。

40

【0036】

（D）架橋性化合物のうちのグリシジル化合物は通常、分子内にグリシジル基を少なくとも2個有するものである。その具体例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテルやプロピレングリコールジグリシジルエーテルのようなアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルやポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルのようなポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、レゾルシンジグリシジルエーテルやビスフェノールAジグリシジルエーテルのような芳香族ジグリシジルエーテル類、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ソルビトールジグリシジルエーテル、トリー、テトラ、ペンター又はヘキサグリシジルエーテ

50

ル、ペンタエリスリトールジエー、トリエー又はテトラエーグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0037】

(D) 架橋性化合物のうちのイソシアネート類は通常、分子内にイソシアナト基を少なくとも2個有するものである。その具体例としては、イソホロンジイソシアネート、3-(2-イソシアナトシクロヘキシル)プロピルイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、イソプロピリデンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、トランスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネートのような脂環式イソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサン-1, 6-ジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトヘキサン酸メチル(リジンジイソシアネートとも呼ばれる)のような脂肪族イソシアネート類及び、トリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアナトフェニル)チオフォスフェート、フェニレンジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネートのような芳香族イソシアネート類が挙げられる。

10

【0038】

これらの(D) 架橋性化合物は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。もちろん、エピハロヒドリン類、 α , γ -ジハロー β -ヒドリン類、グリシジル化合物及びイソシアネート類のうちで、異なる種類に属するものを2種以上併用することもできる。中でもエピハロヒドリン類、及び α , γ -ジハロー β -ヒドリン類が工業的に好ましく、とりわけエピハロヒドリン類が好適である。(D) 架橋性化合物を反応させる場合、(D) 架橋性化合物は、(A) ポリアミン類1モルに対して、0.01モル以上、0.1モル未満の範囲で、好ましくは0.01モル以上、0.07モル以下の範囲で、さらに好ましくは0.01モル以上、0.05モル以下の範囲で用いられる。(D) 架橋性化合物が(A) ポリアミン類1モルに対して、0.1モル以上になると耐水性が低下し、0.01モル未満になると低温時の製品貯蔵安定性が悪化する。

20

【0039】

本発明における(E) ラクタム類は、環内に-CONH-なる原子団を有する環状化合物であり、例えば、 γ -ラクタム、 δ -ラクタム、 ϵ -カプロラクタム、ラウリルラクタム、グリコシアミジン、オキシドール、イサチンなどが挙げられるが、工業上一般的に使用されている ϵ -カプロラクタムが好ましく用いられる。これらのラクタム類を用いる場合は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。ラクタム類は、(A) ポリアミン類1モルに対して、一般的には0.001~0.5モルの範囲で、好ましくは0.01~0.3モルの範囲で、さらに好ましくは0.01~0.2モルの範囲で用いられる。

30

【0040】

(A) ポリアミン類、(B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類や(B-2) グリコール類のモル数1モルに対し、1モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物、(C) 尿素類、及び(D) 架橋性化合物の4または5成分を反応させる場合、例えば、(ア) : (A) ポリアミン類と(B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類および/または(B-2) グリコール類のモル数1モルに対し、1モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物とをアミド化反応させたのち、続いて(C) 尿素類と脱アンモニア反応せしめ、さらに(D) 架橋性化合物を反応させる方法、(イ) : (A) ポリアミン類と(B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類および/または(B-2) グリコール類のモル数1モルに対し、1モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物とをアミド化反応させたのち、続いて(D) 架橋性化合物を反応せしめ、さらに(C) 尿素類と脱アンモニア反応させる方法、(ウ) : (A) ポリアミン類と(D) 架橋性化合物とを反応させたのち、続いて(B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類および/または(B-2) グリコール類のモル数1モルに対し、1モルより多いモル数の脂環式二塩基性カ

40

50

ルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物とをアミド化反応せしめ、さらに (C) 尿素類と脱アンモニア反応させる方法、(エ) : (A) ポリアミン類と (B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類および/または (B-2) グリコール類のモル数 1 モルに対し、1 モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物と (C) 尿素類と (D) 架橋性化合物を同時に反応させ、アミド化反応と脱アンモニア反応と架橋反応を同時にさせる方法などが例示されるが、架橋性化合物 (D) を反応させたあと、尿素類 (C) を脱アンモニア反応させた方が、耐水性がより高くなり好ましい。

【0041】

(A) ポリアミン類と (B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類および/または (B-2) グリコール類のモル数 1 モルに対し、1 モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物との反応は (B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類や (B-2) グリコール類のモル数 1 モルに対し、1 モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物の種類によって、反応温度および反応時間が異なるが、例えば、(B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類および/または (B-2) 分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物と、ポリアミン類 (A) とをアミド化反応させる場合、通常、130~250℃程度で、水等を留去しながら、2~10時間程度反応させる方法 ; (B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類の脂環式二塩基性カルボン酸無水物とポリアミン類 (A) とをアミド化反応させる場合、通常、50~200℃程度で、水等を留去しながら、1~10時間程度反応させる方法 ; (B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類の脂環式二塩基性カルボン酸エステルと (A) ポリアミン類とをアミド化反応させる場合、通常、80~250℃程度で、水またはアルコール等を留去しながら、2~10時間程度反応させる方法等が挙げられる。

【0042】

(A) ポリアミン類のアミノ基と (C) 尿素類との脱アンモニア反応は、通常、80~180℃程度、好ましくは90~160℃程度で、発生するアンモニアを留去しながら4~30時間程度、好ましくは5~20時間程度反応させる方法等が挙げられる。

【0043】

(A) ポリアミン類のアミノ基と (D) 架橋性化合物との反応は、通常、30~120℃程度、好ましくは50~100℃程度にて1~20時間程度、好ましくは2~10時間程度反応させる方法等が挙げられる。

【0044】

(A) ポリアミン類と (E) ラクタム類との反応は、通常、130~250℃程度で、2~10時間程度反応させる方法等が挙げられる。

【0045】

(E) ラクタム類を反応させる順序としては特に限定されるものではなく、(オ) : (A) ポリアミン類と (B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類および/または (B-2) グリコール類のモル数 1 モルに対し、1 モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物とをアミド化反応させたのち、続いて (E) ラクタム類を反応させる方法、(カ) : (A) ポリアミン類と (E) ラクタム類を反応させたのち、続いて (B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類および/または (B-2) グリコール類のモル数 1 モルに対し、1 モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物とをアミド化反応させる方法、(キ) : (A) ポリアミン類と (B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類および/または (B-2) グリコール類のモル数 1 モルに対し、1 モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物と (E) ラクタム類を同時に反応させる方法、(ク) : (A) ポリアミン類と (B-1) 脂環式二塩基性カルボン酸類および/または (B-2) グリコール類のモル数 1 モルに対し、1 モルより多いモル数の脂環式二塩基性カルボン

酸を反応させて得られる、分子末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物とをアミド化反応させたのち、続いて（C）尿素類と脱アンモニア反応せしめ、さらに（D）架橋性化合物せしめ、さらに（E）ラクタム類を反応させる方法等が挙げられる。

【0046】

このようにして得られた紙塗工用樹脂組成物は、必要に応じて、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸や、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、アジピン酸などの有機酸を用いて、pH 6～10程度に調整してもよい。

【0047】

かくして得られた紙塗工用樹脂組成物は、顔料および水性バインダーとともに紙用塗工組成物として調整される。ここで、顔料としては、例えば、白色無機顔料、白色有機顔料などが挙げられる。白色無機顔料の具体例としては、カオリン、タルク、炭酸カルシウム（重質又は軽質）、水酸化アルミニウム、サチンホワイト、酸化チタンなどが挙げられる。また白色有機顔料の具体例としては、例えば、ポリスチレン、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。顔料として、2種類以上の顔料を使用してもよい。

10

【0048】

水性バインダーとしては、例えば、水溶性バインダー、水乳化系バインダーなどが挙げられる。水溶性バインダーの具体例としては、酸化でんぷん、無変性でんぷん、リン酸エステルなどで変性されたでんぷん等のでんぷん類；カゼイン、ゼラチンなどの水溶性プロテイン；カルボキシメチルセルロースなどの変性セルロース類；部分または完全けん化されたポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。水乳化系バインダーの具体例としては、カルボキシル基やニトリル基を有することもあるスチレン-ブタジエン系樹脂（SBRラテックス）、アクリロニトリル-ブタジエン系樹脂（NBRラテックス）、クロロプレン系樹脂（CRラテックス）、メチルメタクリレート-ブタジエン系樹脂（MBRラテックス）、アクリル系モノマー2種以上の共重合樹脂、アクリル系モノマーと酢酸ビニルとの共重合樹脂、アクリル系モノマーとスチレンとの共重合樹脂、酢酸ビニル樹脂、スチレン-酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂などが挙げられる。水性バインダーとして、2種類以上の異なる水性バインダーを使用しても良い。

20

【0049】

本発明の紙用塗工組成物における顔料、水性バインダー（固形分）および紙塗工用樹脂（固形分）の重量比率としては、通常、顔料100重量部に対して、水性バインダーが1～200重量部程度、とりわけ好ましくは5～50重量部程度であり、紙塗工用樹脂組成物が0.01～5重量部程度、とりわけ好ましくは、0.05～2重量部程度である。

30

【0050】

紙用塗工組成物を調製するにあたり、顔料、水性バインダー及び樹脂組成物の添加混合順序は任意であり、特に制限されない。例えば、樹脂組成物を顔料及び水性バインダーの混合物に添加混合する方法、樹脂組成物を予め顔料又は水性バインダーに添加混合しておき、これを残りの成分と配合する方法などが採用できる。

【0051】

さらに、塗工組成物に、例えば、アロンT-40（東亜合成社製）、スミレーズレジンドS-10（住友化学社製）などの分散剤、粘度・流動性調整剤、消泡剤、防腐剤、潤滑剤、保水剤、染料・有色顔料等の着色剤、ならびに、本発明の紙塗工用樹脂とは異なる印刷適性向上剤および耐水化剤などを含有せしめてもよい。

40

【0052】

本発明の塗工紙とは、前記紙塗工用組成物を片面または両面に含有する紙である。紙の製造方法としては、例えば、製紙科学（中外産業調査会発行（1982））、Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology、Vol. II、John Wiley & Sons（1980）などに記載の方法により、化学パルプ、機械パルプ、故紙パルプなどを抄紙する方法などが挙げられる。本発明に用いられる紙に、必要により、填料、サイジング剤、バンド剤、紙力増強剤

50

、染料などの添加剤を含有せしめた紙であってもよい。なお、本発明の紙とは広義の意味であって、狭義の意味でいう紙のほか、いわゆる板紙をも包含する。

【0053】

本発明の塗工紙の製造方法としては、例えば、紙に塗工組成物を1回塗工する方法、塗工組成物の配合比率が同じまたは異なる塗工組成物を複数回塗工する方法などが挙げられる。ここで、塗工方法としては、例えば、ブレードコーター、エアナイフコーター、バーコーター、サイズプレスコーター、ゲートロールコーター、キャストコーターなどのコーターを用いて塗工組成物を塗工原紙に塗布し、その後、必要な乾燥を行い、さらに必要に応じてスーパーカレンダーなどで平滑化処理を施す方法などが挙げられる。

【0054】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらによって限定される物ではない。例中、部および％は、特に断わらないかぎり重量基準である。また、固形分は、JIS K6828の4.9に準じて乾燥することにより求めた蒸発残分であり、pHは、ガラス電極式水素イオン濃度計〔東亜電波工業社製〕を用い、調製直後の試料のpHを25℃にて測定した値であり、粘度は、B型粘度計〔東京計器社製、BL型〕を用い、60rpm、25℃で、調製直後の塗工組成物の粘度を測定した値である。

【0055】

（合成例1）

＜（B-1）および（B-2）成分の混合物の製造例1：樹脂1-1の合成＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、（B-1）3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物59.4部（0.36モル比、HN-2000 日立化成工業（株）製）及び（B-1）テトラヒドロ無水フタル酸143.4部（0.94モル比）を仕込み、内温を120℃に昇温した。次に、内温120～140℃に保温しながら、エチレングリコール1.9部（0.031モル比）をゆっくりと滴下し、滴下終了後、内温140～155℃でさらに1時間攪拌し、末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物（樹脂組成物1-1）204.7部を得た。当該樹脂組成物は3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸とエチレングリコールの反応物、及び3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸の未反応物が含有されているため、エチレングリコールは全て反応したとみなして、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸とエチレングリコールの反応物0.031モル比、及び3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸の未反応物1.24モル比の合計で1.27モル比とみなした。

【0056】

＜（A）成分と（B-1）および（B-2）成分の混合物と（E）成分の生成物の製造例1：樹脂1-2の合成＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂組成物（1-1）を204.7部（1.27モル比、ポリアミンに対して1.27モル比）添加し、（E）85％ε-カプロラクタム2.3部（0.017モル比、ポリアミンに対して0.017モル比）を滴下した後、内温を110℃まで昇温させたのち、（A）トリエチレンテトラミン146.2部（1.00モル比、アミノ基として4.00モル比）を110～135℃でゆっくりと滴下した。次いで、生成する水を留去しながら内温を145℃まで昇温させ、発生する水を留去しながら、さらに内温145～155℃で4時間反応させた。このとき、留去した水の重量は11.6部であった。その後、水95.4部を加えて固形分濃度70％のポリエステルポリアミド樹脂組成物水溶液（樹脂組成物1-2）435.4部（トリエチレンテトラミン基準で1.00モル比、アミノ基として1.46モル比）を得た。

【0057】

＜（A）成分と（B-1）および（B-2）成分の混合物と（E）成分と（D）成分との

10

20

30

40

50

生成物の製造例 1：樹脂 1－3 の合成＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂組成物（1－2）を 435.4 部（トリエチレンテトラミン基準で 1.00 モル比、アミノ基として 1.46 モル比）と水 1.3 部を添加し、65～75℃に内温を保持しながら、（D）エピクロルヒドリン 3.1 部（0.033 モル比、ポリアミンに対して 0.033 モル比）を 2 時間かけて滴下し、さらに内温 65～75℃で 4 時間攪拌した。その後、室温に冷却し、固形分濃度 70% のエピクロルヒドリン変性ポリエステルポリアミド樹脂組成物水溶液（樹脂組成物 1－3）439.7 部（トリエチレンテトラミン基準で 1.00 モル比、アミノ基として 1.46 モル比）を得た。

【0058】

10

＜紙塗工用樹脂組成物の製造例 1：紙塗工用樹脂組成物 1 の調製＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂（1－3）を 133.4 部（トリエチレンテトラミン基準で 0.30 モル比、アミノ基として 0.44 モル比）添加し、80℃まで内温を昇温させた。次に、（C）尿素 5.5 部（0.091 モル比、アミノ基に対して 0.21 モル比）を添加した後、内温を 90℃まで昇温させた。続いて、発生するアンモニアを系外に留去しながら、内温 104℃まで 2 時間かけて昇温させ、さらに、発生するアンモニアを反応器から留去しながら、内温 104～106℃で 8 時間反応させた。その後、水 24.8 部を徐々に加えながら冷却して、不揮発分 66.5%、pH 9.27、粘度 4560 mPa・s の水溶液（紙塗工用樹脂組成物 1）161.8 部を得た。

【0059】

20

（合成例 2）

＜（B－1）および（B－2）成分の混合物の製造例 2：樹脂 2－1 の合成＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、（B－1）3－メチルテトラヒドロ無水フタル酸および 4－メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物 59.4 部（0.36 モル比、HN－2000 日立化成工業（株）製）及び（B－1）テトラヒドロ無水フタル酸 143.4 部（0.94 モル比）を仕込み、内温を 120℃に昇温した。次に、内温 120～140℃に保温しながら、エチレングリコール 3.8 部（0.062 モル比）をゆっくりと滴下し、滴下終了後、内温 140～155℃でさらに 1 時間攪拌し、末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物（樹脂組成物 2－1）206.7 部を得た。当該樹脂組成物は 3－メチルテトラヒドロ無水フタル酸および 4－メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸とエチレングリコールの反応物、及び 3－メチルテトラヒドロ無水フタル酸および 4－メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸の未反応物が含有されているため、エチレングリコールは全て反応したとみなして、3－メチルテトラヒドロ無水フタル酸および 4－メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸とエチレングリコールの反応物 0.062 モル比、及び 3－メチルテトラヒドロ無水フタル酸および 4－メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸の未反応物 1.18 モル比の合計で 1.24 モル比とみなした。

30

【0060】

＜（A）成分と（B－1）および（B－2）成分の混合物と（E）成分の生成物の製造例 2：樹脂 2－2 の合成＞

40

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂組成物（2－1）を 206.7 部（1.24 モル比、ポリアミンに対して 1.24 モル比）添加し、（E）85%ε－カプロラクタム 4.6 部（0.034 モル比、ポリアミンに対して 0.034 モル比）を滴下した後、内温を 110℃まで昇温させたのち、（A）トリエチレンテトラミン 146.2 部（1.00 モル比、アミノ基として 4.00 モル比）を 110～135℃でゆっくりと滴下した。次いで、生成する水を留去しながら内温を 145℃まで昇温させ、発生する水を留去しながら、さらに内温 145～155℃で 4 時間反応させた。このとき、留去した水の重量は 13.5 部であった。その後、水 98.4 部を加えて固形分濃度 70% のポリエステルポリアミド樹脂組成物水溶液（樹脂組成物 2－2）441.2 部（トリエチレンテ

50

トラミン基準で1.00モル比、アミノ基として1.52モル比)を得た。

【0061】

<(A)成分と(B-1)および(B-2)成分の混合物と(E)成分と(D)成分との生成物の製造例2:樹脂2-3の合成>

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂組成物(2-2)を441.2部(トリエチレンテトラミン基準で1.00モル比、アミノ基として1.52モル比)と水2.7部を添加し、65~75℃に内温を保持しながら、(D)エピクロロヒドリン6.3部(0.068モル比、ポリアミンに対して0.068モル比)を2時間かけて滴下し、さらに内温65~75℃で4時間攪拌した。その後、室温に冷却し、固形分濃度70%のエピクロロヒドリン変性ポリエステルポリアミド樹脂組成物水溶液(樹脂組成物2-3)450.1部(トリエチレンテトラミン基準で1.00モル比、アミノ基として1.52モル比)を得た。

10

【0062】

<紙塗工用樹脂組成物の製造例2:紙塗工用樹脂組成物2の調製>

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂(2-3)を155.0部(トリエチレンテトラミン基準で0.34モル比、アミノ基として0.52モル比)添加し、80℃まで内温を昇温させた。次に、(C)尿素20.7部(0.34モル比、アミノ基に対して0.66モル比)を添加した後、内温を90℃まで昇温させた。続いて、発生するアンモニアを系外に留去しながら、内温104℃まで2時間かけて昇温させ、さらに、発生するアンモニアを反応器から留去しながら、内温104~106℃で8時間反応させた。その後、水35.7部を徐々に加えながら冷却して、不揮発分65.7%、pH9.13、粘度1518mPa・sの水溶液(紙塗工用樹脂組成物2)207.8部を得た。

20

【0063】

(合成例3)

<紙塗工用樹脂組成物の製造例3:紙塗工用樹脂組成物3の調製>

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、(A)トリエチレンテトラミン300.0部(2.05モル比、アミノ基として8.2モル比)を仕込み、水166.7部を添加した後、(E)85%ε-カプロラクタム4.1部(0.031モル比、ポリアミンに対して0.015モル比)、エチレングリコール4.1部(0.066モル比)、(D)エピクロロヒドリン3.4部(0.037モル比、ポリアミンに対して0.018モル比)をそれぞれ滴下し、滴下終了後、90℃まで内温を昇温させた。次に、内温を90~110℃に保って、(B-1)テトラヒドロ無水フタル酸405.8部(2.67モル比、ポリアミンに対して1.3モル比)を添加した。内温を90℃まで冷却した後、(C)尿素37.0部(0.62モル比、アミノ基に対して0.20モル比)を添加し、発生するアンモニアを系外に留去しながら、内温105℃まで2時間かけて昇温させ、さらに、発生するアンモニアを反応器から留去しながら、内温105℃程度で8時間反応させた。その後、水254.2部を徐々に加えながら冷却して、不揮発分60.8%、pH9.17、粘度630mPa・sの水溶液(紙塗工用樹脂組成物3)1163.8部を得た。

30

【0064】

(合成例4)

<(B-2)成分の製造例4:樹脂4-1の合成>

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、(B-1)3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物409.7部(2.47モル比、HN-2000 日立化成工業(株)製)及び(B-1)テトラヒドロ無水フタル酸988.9部(6.50モル比)を仕込み、内温を120℃に昇温した。次に、内温120~140℃に保温しながら、エチレングリコール278.2部(4.48モル比)をゆっくりと滴下し、滴下終了後、内温140~155℃でさらに1時間攪拌し、末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物1675.7部を得た。該反応生成物は、エチレングリコールがすべて反応したとして、4.48モル比とみなした。その後、このポリエステルを冷却せずにステンレスのトレイに回収し、冷却して固化させ、樹脂組成物(4-

40

50

1) を得た。

【0065】

＜(A)成分と(B-2)成分と(E)成分との生成物の製造例4：樹脂4-2の合成＞
温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂組成物(4-1)を842.1部(2.25モル比、ポリアミンに対して0.65モル比)添加し、(E)85%ε-カプロラクタム45.6部(0.34モル比、ポリアミンに対して0.098モル比)を滴下した後、内温を110℃まで昇温させたのち、(A)トリエチレンテトラミン506.8部(3.50モル比、アミノ基として13.9モル比)を110～135℃でゆっくりと滴下した。次いで、生成する水を留去しながら内温を145℃まで昇温させ、発生する水を留去しながら、さらに内温145～155℃で4時間反応させた。このとき、留去した水の重量は56.6部であった。その後、水535.2部を加えて固形分濃度70%のポリエステルポリアミド樹脂組成物水溶液(樹脂組成物4-2)1868.8部(トリエチレンテトラミン基準で3.50モル比、アミノ基として9.37モル比)を得た。

10

【0066】

＜(A)成分と(B-2)成分と(E)成分と(D)成分との生成物の製造例4：樹脂4-3の合成＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂組成物(4-2)を824.6部(トリエチレンテトラミン基準で1.54モル比、アミノ基として4.13モル比)と水5.6部を添加し、65～75℃に内温を保持しながら、(D)エピクロルヒドリン13.1部(0.14モル比、ポリアミンに対して0.092モル比)を2時間かけて滴下し、さらに内温65～75℃で4時間攪拌した。その後、室温に冷却し、固形分濃度70%のエピクロルヒドリン変性ポリエステルポリアミド樹脂組成物水溶液(樹脂組成物4-3)843.2部(トリエチレンテトラミン基準で1.54モル比、アミノ基として4.13モル比)を得た。

20

【0067】

＜紙塗工用樹脂組成物の製造例4：紙塗工用樹脂組成物4の調製＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂(4-3)を206.4部(トリエチレンテトラミン基準で0.38モル比、アミノ基として1.01モル比)添加し、80℃まで内温を昇温させた。次に、(C)尿素22.5部(0.37モル比、アミノ基に対して0.37モル比)を添加した後、内温を90℃まで昇温させた。続いて、発生するアンモニアを系外に留去しながら、内温108℃まで4時間かけて昇温させ、さらに、発生するアンモニアを反応器から留去しながら、内温108～112℃で8時間反応させた。その後、水45.1部を徐々に加えながら冷却して、不揮発分57.8%、pH8.23、粘度161mPa・sの水溶液(紙塗工用樹脂組成物4)267.6部を得た。

30

【0068】

(合成例5)

＜(B-2)成分の製造例5：樹脂5-1の合成＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、エチレングリコール84.1部(1.36モル比)を仕込み、内温を125℃に昇温した。(B-1)3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物123.8部(0.75モル比、HN-2000 日立化成工業(株)製)を内温125～135℃に保温しながら、ゆっくりと滴下し、さらに(B-1)テトラヒドロ無水フタル酸298.9部(1.96モル比)を内温125～135℃に保温しながら、ゆっくりと添加した。添加終了後、内温を140℃に昇温させたのち、内温140～155℃でさらに1時間攪拌し、末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物506.0部を得た。該反応生成物は、エチレングリコールがすべて反応したとして、1.36モル比とみなした。その後、このポリエステルを冷却せずにステンレスのトレイに回収し、冷却して固化させ、樹脂組成物(5-1)を得た。

40

【0069】

＜(A)成分と(B-2)成分と(E)成分の生成物の製造例5：樹脂5-2の合成＞

50

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂組成物(5-1)を221.2部(0.59モル比、ポリアミンに対して0.50モル比)添加し、(E)85%ε-カプロラクタム4.1部(0.031モル比、ポリアミンに対して0.026モル比)を滴下した後、内温を110℃まで昇温させたのち、(A)トリエチレンテトラミン165.4部(1.18モル比、アミノ基として4.74モル比)を110~135℃でゆっくりと滴下した。次いで、生成する水を留去しながら内温を145℃まで昇温させ、発生する水を留去しながら、さらに内温145~155℃で4時間反応させた。このとき、留去した水の重量は11.4部であった。その後、水145.1部を加えて固形分濃度70%のポリエステルポリアミド樹脂組成物水溶液(樹脂組成物5-2)522.4部(トリエチレンテトラミン基準で1.18モル比、アミノ基として3.55モル比)を得た。

10

【0070】

＜(A)成分と(B-2)成分と(E)成分と(D)成分との生成物の製造例5：樹脂5-3の合成＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂組成物(5-2)を522.4部(トリエチレンテトラミン基準で1.18モル比、アミノ基として3.55モル比)と水2.3部を添加し、65~75℃に内温を保持しながら、(D)エピクロルヒドリン5.5部(0.059モル比、ポリアミンに対して0.050モル比)を2時間かけて滴下し、さらに内温65~75℃で4時間攪拌した。その後、室温に冷却し、固形分濃度70%のエピクロルヒドリン変性ポリエステルポリアミド樹脂組成物水溶液(樹脂組成物5-3)529.6部(トリエチレンテトラミン基準で1.18モル比、アミノ基として3.55モル比)を得た。

20

【0071】

＜紙塗工用樹脂組成物の製造例5：紙塗工用樹脂組成物5の調製＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂(5-3)を150.1部(トリエチレンテトラミン基準で0.084モル比、アミノ基として1.01モル比)添加し、80℃まで内温を昇温させた。次に、(C)尿素20.2部(0.34モル比、アミノ基に対して0.33モル比)を添加した後、内温を90℃まで昇温させた。続いて、発生するアンモニアを系外に留去しながら、内温104℃まで2時間かけて昇温させ、さらに、発生するアンモニアを反応器から留去しながら、内温104~106℃で8時間反応させた。その後、水34.7部を徐々に加えながら冷却して、不揮発分60.3%、pH9.18、粘度311mPa・sの水溶液(紙塗工用樹脂組成物5)199.0部を得た。

30

【0072】

(合成例6)

＜紙塗工用樹脂組成物の製造例6：紙塗工用樹脂組成物6の調製＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂(5-3)を135.4部(トリエチレンテトラミン基準で0.076モル比、アミノ基として0.91モル比)添加し、80℃まで内温を昇温させた。次に、(C)尿素36.4部(0.61モル比、アミノ基に対して0.67モル比)を添加した後、内温を90℃まで昇温させた。続いて、発生するアンモニアを系外に留去しながら、内温104℃まで2時間かけて昇温させ、さらに、発生するアンモニアを反応器から留去しながら、内温104~106℃で8時間反応させた。その後、水40.0部を徐々に加えながら冷却して、不揮発分60.6%、pH8.97、粘度171mPa・sの水溶液(紙塗工用樹脂組成物6)205.9部を得た。

40

【0073】

(合成例7)

＜紙塗工用樹脂組成物の製造例7：紙塗工用樹脂組成物7の調製＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂(5-3)を120.9部(トリエチレンテトラミン基準で0.068モル比、アミノ基として0.81モル比)添加し、80℃まで内温を昇温させた。次に、(C)尿素48.7部(0.81モル比、アミノ基に対して1.00モル比)を添加した後、内温を90℃まで昇温させた。続いて、発生するアンモニアを系外に留去しながら、内温104℃まで2時間かけて昇温させ、さらに、

50

発生するアンモニアを反応器から留去しながら、内温104～106℃で8時間反応させた。その後、水43.4部を徐々に加えながら冷却して、不揮発分60.4%、pH9.06、粘度115mPa・sの水溶液（紙塗工用樹脂組成物7）204.8部を得た。

【0074】

（合成例8）

＜（B-1）および（B-2）成分の混合物の製造例8：樹脂8-1の合成＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、（B-1）3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物59.4部（0.36モル比、HN-2000 日立化成工業（株）製）及び（B-1）テトラヒドロ無水フタル酸143.4部（0.94モル比）を仕込み、内温を120℃に昇温した。次に、内温120～140℃に保温しながら、エチレングリコール1.9部（0.031モル比）をゆっくりと滴下し、滴下終了後、内温140～155℃でさらに1時間攪拌し、末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物（樹脂組成物8-1）204.7部を得た。当該樹脂組成物は3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸とエチレングリコールの反応物、及び3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸の未反応物が含有されているため、エチレングリコールは全て反応したとみなして、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸とエチレングリコールの反応物0.031モル比、及び3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸の未反応物1.24モル比の合計で1.27モル比とみなした。

【0075】

＜（A）成分と（B-1）および（B-2）成分の混合物と（E）成分の生成物の製造例8：樹脂8-2の合成＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂組成物（8-1）を204.7部（1.27モル比、ポリアミンに対して1.27モル比）添加し、（E）85%ε-カプロラクタム33.3部（0.25モル比、ポリアミンに対して0.25モル比）を滴下した後、内温を110℃まで昇温させたのち、（A）トリエチレンテトラミン146.2部（1.00モル比、アミノ基として4.00モル比）を110～135℃でゆっくりと滴下した。次いで、生成する水を留去しながら内温を145℃まで昇温させ、発生する水を留去しながら、さらに内温145～155℃で4時間反応させた。このとき、留去した水の重量は15.5部であった。その後、水103.9部を加えて固形分濃度70%のポリエステルポリアミド樹脂組成物水溶液（樹脂組成物8-2）471.4部（トリエチレンテトラミン基準で1.00モル比、アミノ基として1.46モル比）を得た。

【0076】

＜（A）成分と（B-1）および（B-2）成分の混合物と（E）成分と（D）成分との生成物の製造例8：樹脂8-3の合成＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂組成物（8-2）を471.4部（トリエチレンテトラミン基準で1.00モル比、アミノ基として1.46モル比）と水1.3部を添加し、65～75℃に内温を保持しながら、（D）エピクロルヒドリン3.1部（0.033モル比、アミンに対して0.033モル比）を2時間かけて滴下し、さらに内温65～75℃で4時間攪拌した。その後、室温に冷却し、固形分濃度70%のエピクロルヒドリン変性ポリエステルポリアミド樹脂組成物水溶液（樹脂組成物8-3）474.7部（トリエチレンテトラミン基準で1.00モル比、アミノ基として1.46モル比）を得た。

【0077】

＜紙塗工用樹脂組成物の製造例8：紙塗工用樹脂組成物8の調製＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂（8-3）を200.0部（トリエチレンテトラミン基準で0.42モル比、アミノ基として0.62モル比）添加し、8

10

20

30

40

50

0℃まで内温を昇温させた。次に、(C) 尿素 7.6 部 (0.13 モル比、アミノ基に対して 0.21 モル比) を添加した後、内温を 90℃まで昇温させた。続いて、発生するアンモニアを系外に留去しながら、内温 104℃まで 2 時間かけて昇温させ、さらに、発生するアンモニアを反応器から留去しながら、内温 104～106℃で 8 時間反応させた。その後、水 37.0 部を徐々に加えながら冷却して、不揮発分 66.8%、pH 9.02、粘度 1120 mPa・s の水溶液 (樹脂組成物 8) 241.8 部を得た。

【0078】

(合成例 9)

<(B-1) および (B-2) 成分の混合物の製造例 9: 樹脂 9-1 の合成>

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、(B-1) 3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および 4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物 59.4 部 (0.36 モル比、HN-2000 日立化成工業 (株) 製) 及び (B-1) テトラヒドロ無水フタル酸 143.4 部 (0.94 モル比) を仕込み、内温を 120℃に昇温した。次に、内温 120～140℃に保温しながら、エチレングリコール 1.9 部 (0.031 モル比) をゆっくりと滴下し、滴下終了後、内温 140～155℃でさらに 1 時間攪拌し、末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物 (樹脂組成物 9-1) 204.7 部を得た。当該樹脂組成物は 3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および 4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸とエチレングリコールの反応物、及び 3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および 4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸の未反応物が含有されているため、エチレングリコールは全て反応したとみなして、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および 4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸とエチレングリコールの反応物 0.031 モル比、及び 3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸および 4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物とテトラヒドロ無水フタル酸の未反応物 1.24 モル比の合計で 1.27 モル比とみなした。

【0079】

<(A) 成分と (B-1) および (B-2) 成分の混合物と (E) 成分の生成物の製造例 9: 樹脂 9-2 の合成>

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂組成物 (9-1) を 204.7 部 (1.27 モル比、ポリアミンに対して 1.27 モル比) 添加し、(E) 85% ε-カプロラクタム 53.3 部 (0.40 モル比、ポリアミンに対して 0.40 モル比) を滴下した後、内温を 110℃まで昇温させたのち、(A) トリエチレンテトラミン 146.2 部 (1.00 モル比、アミノ基として 4.00 モル比) を 110～135℃でゆっくりと滴下した。次いで、生成する水を留去しながら内温を 145℃まで昇温させ、発生する水を留去しながら、さらに内温 145～155℃で 4 時間反応させた。このとき、留去した水の重量は 17.7 部であった。その後、水 109.1 部を加えて固形分濃度 70% のポリエステルポリアミド樹脂組成物水溶液 (樹脂組成物 9-2) 494.5 部 (トリエチレンテトラミン基準で 1.00 モル比、アミノ基として 1.46 モル比) を得た。

【0080】

<(A) 成分と (B-1) および (B-2) 成分の混合物と (E) 成分と (D) 成分との生成物の製造例 9: 樹脂 9-3 の合成>

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂組成物 (9-2) を 494.5 部 (トリエチレンテトラミン基準で 1.00 モル比、アミノ基として 1.46 モル比) と水 1.3 部を添加し、65～75℃に内温を保持しながら、(D) エピクロルヒドリン 3.1 部 (0.033 モル比、アミンに対して 0.033 モル比) を 2 時間かけて滴下し、さらに内温 65～75℃で 4 時間攪拌した。その後、室温に冷却し、固形分濃度 70% のエピクロルヒドリン変性ポリエステルポリアミド樹脂組成物水溶液 (樹脂組成物 9-3) 497.6 部 (トリエチレンテトラミン基準で 1.00 モル比、アミノ基として 1.46 モル比) を得た。

【0081】

＜紙塗工用樹脂組成物の製造例 9：紙塗工用樹脂組成物 9 の調製＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂（9-3）を 200.0 部（トリエチレンテトラミン基準で 0.40 モル比、アミノ基として 0.59 モル比）添加し、80℃まで内温を昇温させた。次に、（C）尿素 7.2 部（0.12 モル比、アミノ基に対して 0.21 モル比）を添加した後、内温を 90℃まで昇温させた。続いて、発生するアンモニアを系外に留去しながら、内温 104℃まで 2 時間かけて昇温させ、さらに、発生するアンモニアを反応器から留去しながら、内温 104～106℃で 8 時間反応させた。その後、水 36.8 部を徐々に加えながら冷却して、不揮発分 66.5%、pH 9.08、粘度 1145 mPa・s の水溶液（紙塗工用樹脂組成物 9）241.6 部を得た。

【0082】

（比較合成例 1）

＜紙塗工用樹脂組成物の製造例 10：紙塗工用樹脂組成物 10 の調製＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、（A）トリエチレンテトラミン 75.0 部（0.51 モル比、合計アミノ基として 2.05 モル比）を仕込み、内温を 120℃まで昇温させ、内温を 120～135℃に保って、（B-1）テトラヒドロ無水フタル酸 101.4 部（0.67 モル比、ポリアミンに対して 1.3 モル比）を添加した。添加終了後、生成する水を留去しながら内温を 170℃まで昇温させ、生成する水を留去しながら、さらに内温 170℃程度で 1 時間反応させた。このとき、留去した水の重量は 9.0 部であった。その後、内温を 100℃以下に冷却し、水 41.9 部を加え、さらに（C）尿素 15.4 部（0.26 モル比、合計アミノ基に対して 0.36 モル比）を添加した後、内温を 90℃まで昇温させた。続いて、発生するアンモニアを系外に留去しながら、内温 110℃まで 2 時間かけて昇温させ、さらに、発生するアンモニアを反応器から留去しながら、内温 110℃程度で 8 時間反応させた。その後、水 71.4 部を徐々に加えながら冷却して、不揮発分 61.4%、pH 8.72、粘度 672 mPa・s の水溶液（紙塗工用樹脂組成物 10）290.9 部を得た。

【0083】

（比較合成例 2）

＜（A）成分と（B-1）成分との生成物の製造例 11：樹脂 11-1 の合成＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、（A）トリエチレンテトラミン 400.0 部（2.74 モル比、アミノ基として 10.9 モル比）を仕込み、内温を 120℃まで昇温させたのち、内温 120～135℃で（B-1）テトラヒドロ無水フタル酸 541.0 部（3.56 モル比、アミンに対して 1.3 モル比）をゆっくりと添加した。次いで、生成する水を留去しながら内温を 165℃まで昇温させ、発生する水を留去しながら、さらに内温 165～170℃で 1 時間反応させた。このとき、留去した水の重量は 47.6 部であった。その後、水 202.7 部を加えて固形分濃度 80%のポリアミド樹脂組成物水溶液（樹脂組成物 11-1）1089.6 部（トリエチレンテトラミン基準で 2.74 モル比、アミノ基として 3.83 モル比）を得た。

【0084】

＜（A）成分と（B-1）成分と（D）成分との生成物の製造例 11：樹脂 11-2 の合成＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂組成物（11-1）を 430.4 部（トリエチレンテトラミン基準で 1.08 モル比、アミノ基として 1.51 モル比）と水 7.5 部を添加し、65～75℃に内温を保持しながら、（D）エピクロルヒドリン 30.0 部（0.32 モル比、ポリアミンに対して 0.30 モル比）を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後に水 66.8 部を添加し、さらに内温 65～75℃で 4 時間攪拌した。その後、室温に冷却し、固形分濃度 70%のエピクロルヒドリン変性ポリアミド樹脂組成物水溶液（樹脂組成物 11-2）534.5 部（トリエチレンテトラミン基準で 1.08 モル比、アミノ基として 1.51 モル比）を得た。

【0085】

＜紙塗工用樹脂組成物の製造例 11：紙塗工用樹脂組成物 11 の調製＞

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂（１１－２）を１６６．４部（トリエチレンテトラミン基準で０．３４モル比、アミノ基として０．４７モル比）と水４．３部を添加し、８０℃まで内温を昇温させた。次に、（Ｃ）尿素１０．１部（０．１７モル比、アミノ基に対して０．３６モル比）を添加した後、内温を９０℃まで昇温させた。続いて、発生するアンモニアを系外に留去しながら、内温１０４℃まで２時間かけて昇温させ、さらに、発生するアンモニアを反応器から留去しながら、内温１０４～１０６℃で８時間反応させた。その後、水２８．２部を徐々に加えながら冷却して、不揮発分６０．５％、ｐＨ７．９８、粘度７８０ｍＰａ・ｓの水溶液（紙塗工用樹脂組成物１１）２０６．８部を得た。

【００８６】

（比較合成例３）

<（Ｂ－２）成分の製造例１２：樹脂１２－１の合成>

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、（Ｂ－１）３－メチルテトラヒドロ無水フタル酸および４－メチルテトラヒドロ無水フタル酸の混合物２２０．６部（１．３３モル比、HN－２０００ 日立化成工業（株）製）及び（Ｂ－１）テトラヒドロ無水フタル酸５３２．５部（３．５０モル比）を仕込み、内温を１２０℃に昇温した。次に、内温１２０～１４０℃に保温しながら、エチレングリコール１４９．８部（２．４１モル比）をゆっくりと滴下し、滴下終了後、内温１４０～１５５℃でさらに１時間攪拌し、末端に遊離カルボキシル基を有する反応生成物９０２．７部を得た。該反応生成物は、エチレングリコールがすべて反応したとして、２．４１モル比とみなした。その後、このポリエステルを冷却せずにステンレスのトレイに回収し、冷却して固化させ、樹脂組成物（１２－１）を得た。

【００８７】

<（Ａ）成分と（Ｂ－２）成分と（Ｅ）成分との生成物の製造例１２：樹脂１２－２の合成>

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂組成物（１２－１）を１０１．１部（０．２７モル比、ポリアミンに対して０．３３モル比）添加し、８５％ε－カプロラクタム２．６部（０．０１９モル比、ポリアミンに対して０．０２４モル比）を滴下した後、内温を１１０℃まで昇温させたのち、（Ａ）トリエチレンテトラミン１１８．６部（０．８１モル比、アミノ基として３．２５モル比）を１１０～１３５℃でゆっくりと滴下した。次いで、生成する水を留去しながら内温を１４５℃まで昇温させ、発生する水を留去しながら、さらに内温１４５～１５５℃で４時間反応させた。このとき、留去した水の重量は１．４部であった。その後、水７９．４部を加えて固形分濃度７０％のポリエステルポリアミド樹脂組成物水溶液（樹脂組成物１２－２）２９９．６部（トリエチレンテトラミン基準で０．８１モル比、アミノ基として２．７０モル比）を得た。

【００８８】

<（Ａ）成分と（Ｂ－２）成分と（Ｅ）成分と（Ｄ）成分との生成物の製造例１２：樹脂１２－３の合成>

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂組成物（１２－２）を２９９．６部（トリエチレンテトラミン基準で０．８１モル比、アミノ基として２．７０モル比）と水１６．１部を添加し、６５～７５℃に内温を保持しながら、（Ｄ）エピクロルヒドリン３７．５部（０．４１モル比、ポリアミンに対して０．５０モル比）を２時間かけて滴下し、さらに内温６５～７５℃で４時間攪拌した。その後、室温に冷却し、固形分濃度７０％のエピクロルヒドリン変性ポリエステルポリアミド樹脂組成物水溶液（樹脂組成物１２－３）３５２．２部（トリエチレンテトラミン基準で０．８１モル比、アミノ基として２．７０モル比）を得た。

【００８９】

<紙塗工用樹脂組成物の製造例１２：紙塗工用樹脂組成物１２の調製>

温度計、還流冷却器及び攪拌棒を備えた反応器に、樹脂（１２－３）を１７１．０部（トリエチレンテトラミン基準で０．３９モル比、アミノ基として１．３１モル比）添加し、

10

20

30

40

50

80℃まで内温を昇温させた。次に、(C)尿素47.3部(0.79モル比、アミノ基に対して0.60モル比)を添加した後、内温を90℃まで昇温させた。続いて、発生するアンモニアを系外に留去しながら、内温104℃まで2時間かけて昇温させ、さらに、発生するアンモニアを反応器から留去しながら、内温104～106℃で8時間反応させた。その後、水30.8部を徐々に加えながら冷却して、不揮発分56.4%、pH8.37、粘度94mPa・sの水溶液(紙塗工用樹脂組成物12)282.1部を得た。

【実施例1】

【0090】

<塗工組成物の製造例>

ウルトラホワイト90(顔料、米国エンゲルハードミネラルズ社製のクレー)60重量部、カービタル90(顔料、富士カオリン(株)製の炭酸カルシウム)40重量部、ポリ
10
アクリル酸系顔料分散剤0.2重量部、スチレンーブタジエン系ラテックス(水性バインダー)9重量部及び市販の酸化でんぷん2重量部を混合し、水を加えて、固形分64.5%となるようにマスターカラーを調製した。続いて、マスターカラーの顔料100重量部に<紙塗工用樹脂組成物の製造例1>で得られた紙塗工用樹脂組成物1の固形分が0.6重量部となる割合で添加し、固形分を64%に調整した。

得られた塗工組成物のpHは9.2、粘度は1490mPa・sであった。

【0091】

<塗工紙の製造例>

塗工組成物を、米坪量80g/m²の上質紙の片面に、ワイヤーロッドを用いて塗工量が
20
15g/m²となるように塗布した。塗布後ただちに、130℃にて10秒間熱風乾燥し、次いで温度20℃、相対湿度65%にて16時間調湿し、さらに温度60℃、線圧60kN/mの条件で2回スーパーカレンダー処理を施して、塗工紙を得た。こうして得た塗工紙を耐水性の試験に供し、試験結果を表1に示した。なお、試験方法は以下のとおりである。

【0092】

<耐水性：ウェットピック法(WP法)>

R I試験機(明製作所製)を使用し、塗工面を給水ロールで湿潤させた後に印刷し、紙
むけ状態を肉眼で観察して判定した。判定基準は次のように行った。

耐水性 (劣) 1～5 (優)

30

【0093】

<冷蔵貯蔵安定性>

紙塗工用樹脂を5℃の冷蔵ショーケースにて1週間保管し、その状態を肉眼で観察して判定した。判定基準は次のように行った。

冷蔵貯蔵安定性 ○：澄明であり外観に問題が見られない

×：固体が発生している

【0094】

(実施例2～9、比較例1～6)

表1～4に記載の紙塗工用樹脂を用いる以外は実施例1と同様にして、塗工組成物及び塗
工紙を製造し、紙塗工用樹脂組成物の物性及び塗工紙の物性を測定した。実施例1の結果
とともに、結果を表1～4に示した。

40

【0095】

(比較例7)

紙塗工用樹脂を用いない以外は実施例1と同様にして、塗工組成物及び塗工紙を製造し、紙塗工用樹脂組成物の物性及び塗工紙の物性を測定した。結果を表4に示した。

【0096】

10

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
紙塗工用組成物	1	2	3	4	5
架橋性化合物のモル比*1	0.03	0.07	0.02	0.09	0.05
脂環式二塩基性カルボン酸類のモル比*2	1.27	1.24	1.27	0.65	0.50
尿素のモル比*3	0.21	0.66	0.20	0.37	0.33
カプロラクタム類のモル比*4	0.02	0.03	0.02	0.10	0.03
冷蔵貯蔵安定性	○	○	○	○	○
塗工組成物の物性					
pH	9.0	9.1	9.0	9.1	9.4
粘度 (mPa・s)	1520	1590	1560	1500	1790
塗工紙物性					
耐水性：WP法	4.7	4.8	4.6	4.3	4.3

20

30

*1：紙塗工樹脂の製造に用いられた（A）ポリアミン類 1 モルに対する、用いられた（D）架橋性化合物のモル比

*2：紙塗工樹脂の製造に用いられた（A）ポリアミン類 1 モルに対する、用いられた（B）脂環式二塩基性カルボン酸類のモル比

*3：ポリアミン類に含有される 1 級および 2 級アミノ基の合計モル数（x）から脂環式二塩基性カルボン酸類に含有されるカルボキシル基のモル数（y）を差し引いたモル数（z）1 モルに対する、（C）尿素のモル比

40

*4：紙塗工樹脂の製造に用いられた（A）ポリアミン類 1 モルに対する、用いられた（E）カプロラクタム類のモル比

【0097】

【表 2】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
紙塗工用組成物	6	7	8	9
架橋性化合物のモル比*1	0.05	0.05	0.03	0.03
脂環式二塩基性カルボン 酸類のモル比*2	0.50	0.50	1.27	1.27
尿素のモル比*3	0.67	1.00	0.21	0.21
カプロラクタム類の モル比*4	0.03	0.03	0.25	0.40
冷蔵貯蔵安定性	○	○	○	○
塗工組成物の物性 pH 粘度 (mPa・s)	9.2 1660	9.4 1520	9.2 1610	9.4 1550
塗工紙物性 耐水性：WP法	4.2	4.0	4.4	4.4

10

20

【0098】

【表 3】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
紙塗工用組成物	12	13	14	12	13
架橋性化合物のモル比*1	0.0	0.30	0.5	0.0	0.30
脂環式二塩基性カルボン 酸類のモル比*2	1.30	1.30	0.33	1.30	0.33
尿素のモル比*3	0.36	0.36	0.60	0.36	0.36
カプロラクタム類の モル比*4	0	0	0.03	0	0
冷蔵貯蔵安定性	×	○	○	×	○
紙塗工用樹脂の添加量*4	0.6	0.6	0.6	0.7	0.8
塗工組成物の物性 pH 粘度 (mPa・s)	9.3 1720	9.2 2020	9.3 1720	9.3 1780	9.3 2300
塗工紙物性 耐水性：WP法	3.4	2.8	3.4	3.8	3.4

10

20

【0099】

30

【表 4】

	比較例 6	比較例 7
紙塗工用組成物	14	—
架橋性化合物のモル比*1	0.5	—
脂環式二塩基性カルボン 酸類のモル比*2	0.33	—
尿素のモル比*3	0.60	—
カプロラクタム類のモル 比*4	0.03	—
冷蔵貯蔵安定性	○	—
紙塗工用樹脂の添加量*4	0.7	—
塗工組成物の物性		
pH	9.3	9.4
粘度 (mPa・s)	1780	1810
塗工紙物性		
耐水性：WP法	3.7	1.0

10

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-227096 (JP, A)
特開2004-052190 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D21B	1/00-1/38
D21C	1/00-11/14
D21D	1/00-99/00
D21F	1/00-13/12
D21G	1/00-9/00
D21H	11/00-27/42
D21J	1/00-7/00
C08G	18/00-18/87
	71/00-71/04