

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4766311号
(P4766311)

(45) 発行日 平成23年9月7日 (2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日 (2011.6.24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 2/30 (2006.01)

C O 8 F 2/30 Z

C O 8 F 220/12 (2006.01)

C O 8 F 220/12

D 2 1 H 19/20 (2006.01)

D 2 1 H 19/20 A

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2005-284096 (P2005-284096)
 (22) 出願日 平成17年9月29日 (2005.9.29)
 (65) 公開番号 特開2007-91917 (P2007-91917A)
 (43) 公開日 平成19年4月12日 (2007.4.12)
 審査請求日 平成20年8月13日 (2008.8.13)

(73) 特許権者 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目3番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 上田 士朗
 大阪府高石市高砂一丁目3番地 大日本イ
 ンキ化学工業株式会社
 堺工場内
 (72) 発明者 高見 和雄
 大阪府高石市高砂一丁目3番地 大日本イ
 ンキ化学工業株式会社
 堺工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紙加工用樹脂エマルジョンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一分子中にオキシエチレン単位を平均 50 個 ~ 150 個有するポリオキシエチレンアルキルエーテル (A) の存在下で、メチルアクリレート及び / 又はエチルアクリレートである単量体 (B) をエチレン性不飽和単量体類の合計量に対して 30 ~ 90 重量% 含有し、かつ炭素原子数 8 ~ 15 のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートである単量体 (C) を 1 ~ 10 重量% 含有するエチレン性不飽和単量体類を乳化重合することを特徴とする紙加工用樹脂エマルジョンの製造方法であって、前記紙加工用樹脂エマルジョンに用いるコポリマーが、-20 ~ 20 の範囲の計算ガラス転移温度を有することを特徴とする紙加工用樹脂エマルジョンの製造方法。

【請求項 2】

前記ポリオキシエチレンアルキルエーテル (A) がポリオキシエチレンデシルエーテルである、請求項 1 に記載の紙加工用樹脂エマルジョンの製造方法。

【請求項 3】

前記エチレン性不飽和単量体類が、更にブチル (メタ) アクリレート (D) を含有するものである請求項 1 に記載の紙加工用樹脂エマルジョンの製造方法。

【請求項 4】

前記ポリオキシエチレンアルキルエーテル (A) を、前記エチレン性不飽和単量体の合計 100 重量部に対して、5 ~ 8 重量部の範囲で存在させる請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の紙加工用樹脂エマルジョンの製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原紙に、例えば含浸法、コーティング法、スプレー法などの公知の加工方法により付着させ乾燥させて用いる紙加工用樹脂エマルジョンであり、加工時のサイズプレス性や、加工後の紙に強度と耐熱黄変性などの優れた特性を付与する新規な紙加工用樹脂エマルジョンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、コピー用紙、フォーム用紙、レポート用紙、メモ用紙、計測記録紙、伝票などの多様な用途に用いられる加工紙は、原紙に樹脂エマルジョンを付着させた後、乾燥させたものが用いられている。

【0003】

原紙に樹脂エマルジョンを含浸法、コーティング法、スプレー法などの加工方法にて付着させる場合、樹脂エマルジョンの加工時のサイズプレス性が劣ると、加工紙に付着物が多量に発生し、生産効率の低下や加工紙の品質不良などの原因となるため、優れたサイズプレス性を有する紙加工用樹脂エマルジョンの開発が切望されていた。

【0004】

このような要求に応えるために、繰り返し単位としてアクリロニトリル反応残基を1～10重量%、分子量が少なくとも100である非イオン性親水性基を側鎖として有するモノエチレン性不飽和モノマーの反応残基を0.1～8重量%含有し、メタアクリル酸メチル反応残基またはエチレン性不飽和アミド反応残基のいずれかの量が5重量%以下であるポリマーを含む紙用組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。
しかしながら、特許文献1で得られる乳化重合体は、これを含浸させて加工紙を製造する際のサイズプレス性などの機械的安定性が向上してはいるが未だ不十分であり、また、加工紙の耐熱黄変性及び強度などの特性も未だ不満足なものであった。

【特許文献1】特開平9-324393号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、原紙に、例えば含浸法、コーティング法、スプレー法などの公知の加工方法により付着させ乾燥させて用いる紙加工用樹脂エマルジョンであり、加工時のサイズプレス性や、加工後の紙に強度と耐熱黄変性などの優れた特性を付与する新規な紙加工用樹脂エマルジョンの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、乳化剤として特定のポリオキシエチレンアルキルエーテルの存在下で、メチルアクリレート及び/又はエチルアクリレートを必須成分として含有するエチレン性不飽和単量体を乳化重合する紙加工用エマルジョンの製造方法により、加工時のサイズプレス性や、加工後の紙に強度と耐熱黄変性などの優れた特性を付与する新規な紙加工用樹脂エマルジョンが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明は、一分子中にオキシエチレン単位を平均50個～150個有するポリオキシエチレンアルキルエーテル（A）の存在下で、メチルアクリレート及び/又はエチルアクリレートである単量体（B）をエチレン性不飽和単量体類の合計量に対して30～90重量%含有し、かつ炭素原子数8～15のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートである単量体（C）を1～10重量%含有するエチレン性不飽和単量体類を乳化重合することを特徴とする紙加工用樹脂エマルジョンの製造方法であって、前記紙加工用樹脂エマルジョンに用いるコポリマーが、-20～20の範囲の計算ガラス転移温度を有す

10

20

30

40

50

ることを特徴とする紙加工用樹脂エマルジョンの製造方法、を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の紙加工用樹脂エマルジョンの製造方法によれば、保水性に優れており、含浸法、コーティング法、スプレー法などの従来の加工方法において、たとえ長時間の加工工程であっても、生産効率の低下、製造工程トラブル、或いは品質不良などの原因となる凝集物の発生がなく、安定した加工が可能であり、その結果、加工時のサイズプレス性や、得られる加工紙の強度と耐熱黄変性などの特性の改良に極めて有効である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明を実施するにあたり、必要な事項を以下に詳細に述べる。

【0010】

本発明の紙加工用樹脂エマルジョンの製造方法において、乳化剤として用いるポリオキシエチレンアルキルエーテル(A)のオキシエチレン単位は、一分子中に平均50個以上であり、好ましくは平均50～150個の範囲であり、より好ましくは平均80～110個の範囲である。

【0011】

前記ポリオキシエチレンアルキルエーテル(A)のオキシエチレン単位が、平均50個未満であるならば、樹脂エマルジョン中の親水性成分が少なすぎて保水性の保持が困難となり、紙の加工時に凝集物が発生しやすくなり、生産効率の著しい低下や加工紙の品質不良などを招くおそれがある。

【0012】

尚、本発明で必須に用いる前記ポリオキシエチレンアルキルエーテル(A)とは、一分子中にオキシエチレン単位 $[-(CH_2CH_2O)-]$ を平均50個以上有し、且つ、分子末端にアルキルエーテル基を有する乳化剤のことを総称する。

【0013】

また、前記ポリオキシエチレンアルキルエーテル(A)が有する、分子末端のアルキルエーテル基の炭素原子数は、好ましくは8～18の範囲、より好ましくは10～13の範囲であり、直鎖構造のものでも分岐構造のものでもよく、特に限定しないが、例えばオクチル基、デシル基、イソデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、オレイル基、ステアリル基等が挙げられ、これらの中でも、重合安定性の点からデシル基が好ましい。

【0014】

更に、前記ポリオキシエチレンアルキルエーテル(A)は、一分子中にポリオキシエチレン単位と共に、例えばポリオキシプロピレン単位などを代表とするその他のポリオキシアルキレン単位を、非イオン性の親水性基として、本発明の目的を阻害しない範囲で共存させてもよい。

【0015】

前記ポリオキシエチレンアルキルエーテル(A)の使用量は、樹脂エマルジョンの製造に用いるコポリマーの原料であるエチレン性不飽和単量体類の合計100重量部に対して、3～10重量部の範囲であり、好ましくは5～8重量部の範囲である。

前記ポリオキシエチレンアルキルエーテル(A)の使用量がかかる範囲であれば、サイズプレス性に優れ、樹脂の粘度が適度となり、含浸法などの加工適性に優れ、製造工程トラブルを生じない。

【0016】

本発明では、前記ポリオキシエチレンアルキルエーテル(A)の存在下で、メチルアクリレート及び/又はエチルアクリレート(B)を必須成分として含有するエチレン性不飽和単量体類を乳化重合するが、共重合性に優れ、且つ残存モノマーの臭気が少なく環境に配慮されることから、エチルアクリレートの使用がより好ましい。

【0017】

10

20

30

40

50

前記メチルアクリレート及び／又はエチルアクリレート（Ｂ）には、その他のエチレン性不飽和単量体類を、本発明の目的を逸脱しない範囲で併用してもよい。

【００１８】

必須成分である前記メチルアクリレート及び／又はエチルアクリレート（Ｂ）と併用可能なその他のエチレン性不飽和単量体類とは、特に限定せず、例えばフェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、スチレン等の芳香環を有するビニル化合物、あるいはメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類、あるいは２，２，３，３－ペンタフルオロエチル（メタ）アクリレート、２，２，３，３－ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、－（パーフルオロオクチル）エチル（メタ）アクリレート等のフッ素含有エチレン性不飽和単量体、あるいはグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有重合性単量体、あるいはアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ－モノアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ’－ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有重合性単量体等が挙げられ、これらは単独使用でもよく２種以上を用いてもよい。

10

【００１９】

更に、本発明の紙加工用樹脂エマルジョンの製造方法では、エチレン性不飽和単量体類として、メチルアクリレート及び／又はエチルアクリレート（Ｂ）と共に、炭素原子数８～１５のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（Ｃ）を用いることが好ましい。

20

【００２０】

メチルアクリレート及び／又はエチルアクリレート（Ｂ）と共に、前記炭素原子数８～１５のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（Ｃ）を併用することにより、疎水基の会合結合により保水性が発現され、サイズプレス性が一層向上できる。

【００２１】

前記炭素原子数８～１５のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（Ｃ）としては、例えば、２－エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレートなどのアルキル基の炭素原子数８～１５のアクリル酸エステル、及び２－エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、アルキルメタクリレート（アクリエステルＳＬ、三菱レイヨン株式会社製、炭素原子数１２と１３のアルキル基を有するアルキルメタクリレートの混合物）、トリデシルメタクリレートなどのアルキル基の炭素原子数８～１５のメタクリル酸エステルなどが挙げられ、これらは単独使用でもよく２種以上を併用してもよい。

30

これらの中でも、共重合性及び重合安定性が良好であることから、アルキルメタクリレートが好ましい。

【００２２】

前記メチルアクリレート及び／又はエチルアクリレート（Ｂ）及び前記炭素原子数８～１５のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（Ｃ）には、前記したその他のエチレン性不飽和単量体類を、本発明の目的を逸脱しない範囲で必要に応じて併用してもよい。

【００２３】

前記エチレン性不飽和単量体類の合計量に対する単量体（Ｂ）、単量体（Ｃ）及びその他のエチレン性不飽和単量体類の含有率は、単量体（Ｂ）が３０～９０重量％、単量体（Ｃ）が１～１０重量％、及びその他のエチレン性不飽和単量体が０～６９重量％であり、好ましくは単量体（Ｂ）が５０～７０重量％、単量体（Ｃ）が５～８重量％、及びその他のエチレン性不飽和単量体が２５～４２重量％の範囲である。

40

【００２４】

更に、前記紙加工用樹脂エマルジョンに用いるコポリマーには、エチレン性不飽和単量体類として、メチルアクリレート及び／又はエチルアクリレート（Ｂ）と炭素原子数８～１５のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（Ｃ）と共に、ブチル（メタ）アクリレート（Ｄ）を用いることができる。

50

【 0 0 2 5 】

前記ブチル（メタ）アクリレート（D）を併用することにより、共重合性及び重合安定性が向上すると共に、特にコポリマーのガラス転移温度の調整に効果的に働き、より広範囲の用途への適用が可能になる。

【 0 0 2 6 】

前記エチレン性不飽和単量体類の合計量に対する単量体（B）、単量体（C）及び（D）の含有率は、単量体（B）が30～90重量%、単量体（C）が1～10重量%、単量体（D）が9～60重量%であり、好ましくは単量体（B）が50～70重量%、単量体（C）が5～8重量%、単量体（D）が25～42重量%の範囲である。

【 0 0 2 7 】

この場合も前記したその他のエチレン性不飽和単量体類を、本発明の目的を逸脱しない範囲で必要に応じて併用してもよい。

【 0 0 2 8 】

前記紙加工用樹脂エマルジョンに用いるコポリマーにおいて、メチルアクリレート及び／又はエチルアクリレート（B）の含有率が、30重量%未満の場合には、親水性が不十分となり保水性の確保が困難になると共にサイズプレス性に劣り、一方、90重量%を超える場合には、ポリマーのガラス転移温度（T_g）の調整が困難になり広範囲の紙への適用が困難になり、好ましくない。

【 0 0 2 9 】

前記紙加工用樹脂エマルジョンに用いるコポリマーにおいて、炭素原子数8～15のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（C）の含有率が、1重量%未満の場合には、疎水基が少ないので疎水基の会合結合による保水性の発現を起こし難く、一方、10重量%を超える場合には、共重合時の反応性が低下し重合安定性に劣り、好ましくない。

【 0 0 3 0 】

また、前記紙加工用樹脂エマルジョンに用いるコポリマーにおいて、前記アルキル（メタ）アクリレート（C）のアルキル基の炭素原子数は8～15の範囲であり、アルキル基の炭素原子数がかかる範囲であれば、共重合時の反応性が適度となり、且つ重合安定性に優れる。

【 0 0 3 1 】

前記紙加工用樹脂エマルジョンに用いるコポリマーにおいて、ブチル（メタ）アクリレート（D）の含有率が、9～60重量%の範囲の場合には、ガラス転移温度（T_g）の調整が容易になり、且つ適度な量の親水性成分を有し保水性を保持でき、サイズプレス性に優れる。

【 0 0 3 2 】

前記紙加工用樹脂エマルジョンに用いるコポリマーの原料としては、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する任意の化合物を使用することができ、例えば各種の（メタ）アクリル酸エステル、あるいは（メタ）アクリル酸、イタコン酸等の酸モノマー、あるいはエチレングリコール（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジアリルフタレート等の多官能性不飽和モノマーなどを用いることもできる。

【 0 0 3 3 】

前記紙加工用樹脂エマルジョンに用いるコポリマーは、公知の方法により合成することができ、重合方法については特に限定しないが、中でもエマルジョン重合が好ましい。

【 0 0 3 4 】

前記紙加工用樹脂エマルジョンに用いるコポリマーは、 $-20 \sim 20$ の範囲の計算ガラス転移温度（計算T_g）を有する。

【 0 0 3 5 】

前記紙加工用樹脂エマルジョンに用いるコポリマーの計算ガラス転移温度（計算T_g）

10

20

30

40

50

がかかる範囲にあれば、加工紙に適度な柔軟性及び加工紙の巻き取り時における優れたブロッキング防止性を共に付与でき、例えばP P C用紙(Paper Photo Copy)等の加工紙に極めて有用である。

【0036】

また、前記紙加工用樹脂エマルジョンに用いるコポリマーが、比較的広範囲の低温領域(−20〜20)の計算ガラス転移温度(計算T_g)を有することにより、柔軟性に富む紙へ適用した場合でも優れたサイズプレス性を発揮できる。

【0037】

前記紙加工用樹脂エマルジョンに用いるコポリマーの計算ガラス転移温度(計算T_g)は、下記計算式〔1〕で算出できる。

【0038】

$$1 / \text{計算} T_g = W_1 / T_g(1) + W_2 / T_g(2) \cdots \text{計算式}〔1〕$$

【0039】

尚、計算式〔1〕において、W₁及びW₂はコポリマーを構成する成分1及び成分2である各ポリマーの重量分率を意味し、また、T_g(1)及びT_g(2)は成分1及び成分2のホモポリマーのガラス転移温度(文献値、単位は絶対温度)を表す。

【0040】

本発明で採用した代表的なホモポリマーのガラス転移温度の文献値を表1に示す。

参考文献；J.Brandup, E.H.Immergut, E.A.Gulke：Polymer Handbook：JOHNWILEY & SONS, INC

【0041】

【表1】

高分子体の種類	T _g (°C)
ポリメチルアクリレート	3
ポリエチルアクリレート	−20
ポリ(n−ブチルアクリレート)	−45
ポリ(sec−ブチルアクリレート)	−18
ポリ(2−エチルヘキシルアクリレート)	−55
ポリヒドロキシエチルアクリレート	−15
ポリアクリル酸	110
ポリメタクリル酸	155
ポリイタコン酸	185
ポリエチルメタクリレート	55
ポリ(n−ブチルメタクリレート)	20
ポリ(iso−ブチルメタクリレート)	54
ポリグリシジルメチルメタクリレート	46

【0042】

本発明の製造方法で得られる紙加工用樹脂エマルジョンを用いた紙の加工方法は、本発明の紙加工用樹脂エマルジョンに含有される樹脂が紙に付着し得る加工方法であれば、特に限定せず、例えば含浸機あるいは抄紙機などによる含浸法、コーティング法、スプレー法、サイズプレス法などの公知の各種加工方法が挙げられる。

【0043】

本発明の製造方法で得られる紙加工用樹脂エマルジョンを適用する原紙としては、特に限定せず、例えば木材のパルプ紙、木材パルプを主体とした紙、レーヨンなどの再生繊維紙、アセテートなどの半合成紙、ポリビニルアルコールタイプ、ポリアミドタイプ、ポリアクリロニトリルタイプ、ポリエステルタイプなどの合成紙、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの合成パルプを含有するものなどが挙げられる。

【 0 0 4 4 】

上記の原紙は、例えばサイズ剤、顔料、乾燥増強剤、あるいは湿潤強力剤等の各種処理剤にて、前処理しておいてもよく、特に限定はしない。

【実施例】

【 0 0 4 5 】

以下、本発明を実施例及び比較例により、一層具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例のみに限定されるものではない。

また、特に断らない限り、「%」は重量%を、「部」は重量部を夫々表すものとする。

尚、本発明で用いた測定方法及び評価方法は以下に記載の通りである。

【 0 0 4 6 】

10

〔樹脂エマルジョン中の分散粒子の平均粒子径の測定方法〕

樹脂エマルジョン中の分散粒子の平均粒子径（体積基準での50%メジアン径）の値（単位；nm）を粒度分布測定装置（日機装株式会社製、マイクロトラックUPA型）にて測定した。

【 0 0 4 7 】

〔試験濾紙の強度の評価方法〕

試験濾紙の強度及び耐熱黄変性は、以下の方法に従い、濾紙に配合液を付着させ、試験濾紙を作成し、評価を行った。

（ 1 ）試験片の作成

固形分を水にて20%に希釈調整し、マングル含浸付着方法で濾紙に付着加工し、下記乾燥条件にて乾燥後、得られた試験濾紙を用いて試験片（2.5cm×10cm）を作成し、試験片の濾紙強度をドライ条件及びウェット条件にて測定した。

20

乾燥条件；熱風乾燥機中100にて5分間乾燥後、次いで120にて1分間乾燥。

（ 2 ）濾紙強度の測定

ドライ条件での強度；試験片を乾燥直後に、引張り試験機にて速度300mm/分で測定し、単位（kg/2.5cm）で表記した。

ウェット条件での強度；試験片を常温水に30分浸漬後、引張り試験機にて速度300mm/分で測定し、単位（kg/2.5cm）で表記した。

【 0 0 4 8 】

〔試験濾紙の耐熱黄変性の評価方法〕

30

前記した試験濾紙を用いて同様に試験片を作成し、熱風乾燥機中200にて10分間乾燥後の状態を目視観察し、下記の評価基準に従い評価した。

；変化なし

；微黄色に変色

×；クリーム色に変色

【 0 0 4 9 】

〔サイズプレス性の評価方法〕

使用機器；サイズプレス試験機（熊谷理機工業株式会社製）

試験方法；固形分を水にて20%に希釈調整し、サイズプレス試験機のローラーを連続稼働させ、希釈液を40に加温し、一定流量で循環させ、ローラーに付着物（スカム）が出るまでの時間を目視及び指触により判定した。

40

ローラーに付着物（スカム）が出るまでの時間（hr）を表1に示した。

【 0 0 5 0 】

〔乳化剤の種類〕

乳化剤の品名 注1)	組成 注2)	H L B 注3)	E O 付加モル数 注4)
ノイゲンXL - 50	POEDEE	11.6	5
ノイゲンXL - 160	POEDEE	16.3	16
ノイゲンXL - 400	POEDEE	18.4	40
ノイゲンXL - 1000	POEDEE	20.0	100

【 0 0 5 1 】

50

注 1) 乳化剤のノイゲン X L - 5 0、1 6 0、4 0 0、1 0 0 0 は何れも第一工業製薬株式会社製を使用した。

注 2) P O E D E ; ポリオキシエチレンデシルエーテル

注 3) H L B ; 親水性親油性比

注 4) E O ; エチレンオキシド

【 0 0 5 2 】

〔 参考例 1 〕

(1) 乳化液の調製

容器に、乳化剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル (A) としてノイゲン X L - 1 0 0 0 [第一工業製薬株式会社製] 2 5 部と、ノイゲン X L - 1 6 0 [第一工業製薬株式会社製] 5 部、及び脱イオン水 2 2 5 部を入れ、均一に溶解した後、エチルアクリレート (B) 4 3 0 部、その他のエチレン性不飽和単量体としてメチルメタクリレート 6 0 部、及び酸モノマーとしてアクリル酸 5 部、イタコン酸 5 部を加えて乳化を行い、乳化液を得た。

10

【 0 0 5 3 】

(2) 樹脂エマルジョンの製造

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、及び滴下漏斗を備えた反応容器に、ノイゲン X L - 5 0 [第一工業製薬株式会社製] 1 . 5 部と、脱イオン水 3 5 5 部を入れ、窒素を吹き込みながら 6 0 まで昇温した。攪拌下、過硫酸ナトリウム水溶液 4 部 (有効成分 2 . 5 %) とメタ重亜硫酸ソーダ水溶液 4 部 (有効成分 2 . 5 %) を添加し、0 . 1 5 % 硫酸第一鉄水溶液 3 . 2 部を添加し、次いで前記 (1) で調整した乳化液を 1 5 . 6 部仕込み、6 0 に保ちながら 3 0 分間重合させた。引き続き、残りの乳化液の全部と、過硫酸ナトリウム水溶液 3 6 部 (有効成分 2 . 5 %)、及びメタ重亜硫酸ソーダ水溶液 3 6 部を、別々の滴下漏斗から反応温度を 6 0 に保ちながら 4 時間かけて滴下して重合を行った。

20

滴下終了後、6 0 にて 2 時間攪拌した後、内容物を冷却し、p H が 7 . 0 になるように水酸化ナトリウム水溶液 (有効成分 1 0 %) で調整した。これを 2 0 0 メッシュ金網で濾過し、本発明の紙加工用の樹脂エマルジョンを得た。ここで得られた樹脂エマルジョンは、固形分濃度 4 5 %、粘度 1 5 0 m P a · s、分散粒子の平均粒子径は 2 5 0 n m であり、計算 T g = - 8 であった。

30

【 0 0 5 4 】

〔 実施例 2 〕

(1) 乳化液の調製

容器に、乳化剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル (A) としてノイゲン X L - 1 0 0 0 [第一工業製薬株式会社製] 5 0 部と、ノイゲン X L - 1 6 0 [第一工業製薬株式会社製] 1 0 部、及び脱イオン水 2 2 5 部を入れ、均一に溶解した後、エチルアクリレート (B) 4 0 0 部、その他のエチレン性不飽和単量体としてメチルメタクリレート 6 5 部、酸モノマーとしてアクリル酸 1 0 部、及びアクリエステル S L [三菱レイヨン株式会社製] (C) 2 5 部を加えて乳化を行い、乳化液を得た。

【 0 0 5 5 】

40

(2) 樹脂エマルジョンの製造

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、及び滴下漏斗を備えた反応容器に、ノイゲン X L - 5 0 を 1 . 5 部と、脱イオン水 3 8 5 部を入れ、窒素を吹き込みながら 6 0 まで昇温した。攪拌下、過硫酸ナトリウム水溶液 4 部 (有効成分 2 . 5 %) とメタ重亜硫酸ソーダ水溶液 4 部 (有効成分 2 . 5 %) を添加し、0 . 1 5 % 硫酸第一鉄水溶液 3 . 2 部を添加し、次いで前記 (1) で調整した乳化液を 1 5 . 6 部仕込み、6 0 に保ちながら 3 0 分間重合させた。引き続き、残りの乳化液の全部と、過硫酸ナトリウム水溶液 3 6 部 (有効成分 2 . 5 %)、及びメタ重亜硫酸ソーダ水溶液 3 6 部を、別々の滴下漏斗から反応温度を 6 0 に保ちながら 4 時間かけて滴下して重合を行った。

滴下終了後、6 0 にて 2 時間攪拌した後、内容物を冷却し、p H が 7 . 0 になるよう

50

に水酸化ナトリウム水溶液（有効成分 10 %）で調整した。これを 200 メッシュ金網で濾過し、本発明の紙加工用の樹脂エマルジョンを得た。ここで得られた樹脂エマルジョンは、固形分濃度 45 %、粘度 300 mPa・s、分散粒子の平均粒子径は 250 nm であり、計算 $T_g = -10$ であった。

【0056】

〔実施例 3〕

（1）乳化液の調製

容器に、乳化剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル（A）としてノイゲン XL-1000〔第一工業製薬株式会社製〕25 部と、ノイゲン XL-160〔第一工業製薬株式会社製〕5 部、及び脱イオン水 225 部を入れ、均一に溶解した後、エチルアクリレート（B）275 部、ブチルアクリレート（D）135 部、その他のエチレン性不飽和単量体としてメチルメタクリレート 55 部、酸モノマーとしてアクリル酸 10 部、及びアクリエステル SL〔三菱レイヨン株式会社製〕（C）25 部を加えて乳化を行い、乳化液を得た。

10

【0057】

（2）樹脂エマルジョンの製造

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、及び滴下漏斗を備えた反応容器に、ノイゲン XL-50 を 1.5 部と、脱イオン水 355 部を入れ、窒素を吹き込みながら 60℃ まで昇温した。攪拌下、過硫酸ナトリウム水溶液 4 部（有効成分 2.5 %）とメタ重亜硫酸ソーダ水溶液 4 部（有効成分 2.5 %）を添加し、0.15 % 硫酸第一鉄水溶液 3.2 部を添加し、次いで前記（1）で調整した乳化液を 15.6 部仕込み、60℃ に保ちながら 30 分間重合させた。引き続き、残りの乳化液の全部と、過硫酸ナトリウム水溶液 3.6 部（有効成分 2.5 %）、及びメタ重亜硫酸ソーダ水溶液 3.6 部を、別々の滴下漏斗から反応温度を 60℃ に保ちながら 4 時間かけて滴下して重合を行った。

20

滴下終了後、60℃ にて 2 時間攪拌した後、内容物を冷却し、pH が 7.0 になるように水酸化ナトリウム水溶液（有効成分 10 %）で調整した。これを 200 メッシュ金網で濾過し、本発明の紙加工用の樹脂エマルジョンを得た。ここで得られた樹脂エマルジョンは、固形分濃度 45 %、粘度 400 mPa・s、分散粒子の平均粒子径は 250 nm であり、計算 $T_g = -19$ であった。

【0058】

〔比較例 1〕

（1）乳化液の調製

容器に、乳化剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル（A）としてノイゲン XL-1000〔第一工業製薬株式会社製〕10 部と、ノイゲン XL-160〔第一工業製薬株式会社製〕5 部、ノイゲン XL-400〔第一工業製薬株式会社製〕15 部、及び脱イオン水 225 部を入れ、均一に溶解した後、エチルアクリレート（B）50 部、ブチルアクリレート（D）350 部、その他のエチレン性不飽和単量体としてメチルメタクリレート 85.5 部、酸モノマーとしてアクリル酸 10 部、及びアクリエステル SL〔三菱レイヨン株式会社製〕（C）4.5 部を加えて乳化を行い、乳化液を得た。

30

【0059】

（2）樹脂エマルジョンの製造

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、及び滴下漏斗を備えた反応容器に、ノイゲン XL-50 を 1.5 部と、脱イオン水 385 部を入れ、窒素を吹き込みながら 60℃ まで昇温した。攪拌下、過硫酸ナトリウム水溶液 4 部（有効成分 2.5 %）とメタ重亜硫酸ソーダ水溶液 4 部（有効成分 2.5 %）を添加し、0.15 % 硫酸第一鉄水溶液 3.2 部を添加し、次いで前記（1）で調整した乳化液を 15.6 部仕込み、60℃ に保ちながら 30 分間重合させた。引き続き、残りの乳化液の全部と、過硫酸ナトリウム水溶液 3.6 部（有効成分 2.5 %）、及びメタ重亜硫酸ソーダ水溶液 3.6 部を、別々の滴下漏斗から反応温度を 60℃ に保ちながら 4 時間かけて滴下して重合を行った。

40

滴下終了後、60℃ にて 2 時間攪拌した後、内容物を冷却し、pH が 7.0 になるよう

50

に水酸化ナトリウム水溶液（有効成分 10 %）で調整した。これを 200 メッシュ金網で濾過し、本発明の紙加工用の樹脂エマルジョンを得た。ここで得られた樹脂エマルジョンは、固形分濃度 45 %、粘度 300 mPa・s、分散粒子の平均粒子径は 250 nm であり、計算 $T_g = -24$ であった。

【0060】

〔比較例 2〕

（1）乳化液の調製

容器に、乳化剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル（A）としてノイゲンXL-1000〔第一工業製薬株式会社製〕10部と、ノイゲンXL-160〔第一工業製薬株式会社製〕5部、ノイゲンXL-400〔第一工業製薬株式会社製〕15部、及び脱イオン水225部を入れ、均一に溶解した後、ブチルアクリレート（D）285部、その他のエチレン性不飽和単量体としてメチルメタクリレート200.5部、酸モノマーとしてアクリル酸10部、及びアクリエステルSL〔三菱レイヨン株式会社製〕（C）4.5部を加えて乳化を行い、乳化液を得た。

10

【0061】

（2）樹脂エマルジョンの製造

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、及び滴下漏斗を備えた反応容器に、ノイゲンXL-50を1.5部と、脱イオン水355部を入れ、窒素を吹き込みながら60℃まで昇温した。攪拌下、過硫酸ナトリウム水溶液4部（有効成分2.5%）とメタ重亜硫酸ソーダ水溶液4部（有効成分2.5%）を添加し、0.15%硫酸第一鉄水溶液3.2部を添加し、次いで前記（1）で調整した乳化液を15.6部仕込み、60℃に保ちながら30分間重合させた。引き続き、残りの乳化液の全部と、過硫酸ナトリウム水溶液36部（有効成分2.5%）、及びメタ重亜硫酸ソーダ水溶液36部を、別々の滴下漏斗から反応温度を60℃に保ちながら4時間かけて滴下して重合を行った。

20

滴下終了後、60℃にて2時間攪拌した後、内容物を冷却し、pHが7.0になるように水酸化ナトリウム水溶液（有効成分10%）で調整した。これを200メッシュ金網で濾過し、本発明の紙加工用の樹脂エマルジョンを得た。ここで得られた樹脂エマルジョンは、固形分濃度45%、粘度200 mPa・s、分散粒子の平均粒子径は280 nmであり、計算 $T_g = 0$ であった。

【0062】

〔比較例 3〕

（1）乳化液の調製

容器に、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸アンモニウムの58.0%溶液1.725部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの70%溶液14.3部、ポリオキシエチレンアルキルベータメチルスチデニルエーテル（エチレングリコール付加モル数約50）を5部、及び脱イオン水187.5部を入れ、均一に溶解した後、エチルアクリレート（B）271.5部、ブチルアクリレート（D）193.5部、アクリロニトリル25部、及び酸モノマーとしてイタコン酸10部を加えて乳化を行い、乳化液を得た。

30

【0063】

（2）樹脂エマルジョンの製造

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、及び滴下漏斗を備えた反応容器に、脱イオン水229部を入れ、窒素を吹き込みながら60℃まで昇温した。攪拌下、過硫酸ナトリウム水溶液4部（有効成分2.5%）とメタ重亜硫酸ソーダ水溶液4部（有効成分2.5%）と0.15%硫酸第一鉄水溶液3.2部を添加し、次いで乳化液を15.6部仕込み、60℃を保ちながら30分間重合させた。引き続き、残りの乳化液の全部と、過硫酸ナトリウム水溶液36部（有効成分2.5%）メタ重亜硫酸ソーダ水溶液36部を、別々の滴下漏斗を使用して反応温度を60℃に保ちながら4時間かけて滴下して重合した。

40

滴下終了後、60℃にて2時間攪拌した後、内容物を冷却し、pHが7.0になるように水酸化ナトリウム水溶液（有効成分10%）で調整した。これを200メッシュ金網で

50

濾過し、樹脂エマルジョンを得た。ここで得られた樹脂エマルジョンは、固形分濃度 5.5 %、粘度 800 mPa・s、分散粒子の平均粒子径は 200 nm であり、計算 Tg = -25 であった。

【0064】

【表 2】

表2		参考例	実施例		比較例		
		1	2	3	1	2	3
濾紙の強度	ドライ条件(単位:kg/2.5cm)	124	112	113	100	102	103
	ウェット条件(単位:kg/2.5cm)	22.1	20.6	19.2	18	17	18
濾紙の耐熱黄変性		○	○	○	△	△	×
サイズプレス性(単位:hr)		3	24以上	24以上	0.15	0.5	0.5

10

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明の紙加工用樹脂エマルジョンの製造方法は、加工紙を製造する際の付着物の発生がなく、加工時のサイズプレス性に優れ、加工紙に強度と耐熱黄変性などの優れた特性を付与する紙加工用樹脂エマルジョンを提供でき、かかる紙加工用樹脂エマルジョンを用いて得られる加工紙は、例えばコピー用紙、フォーム用紙、レポート・メモ用紙、計測記録紙、及び伝票など広範囲の用途に利用可能である。

20

フロントページの続き

(72)発明者 松崎 進

大阪府高石市高砂一丁目3番地 大日本インキ化学工業株式会社

堺工場内

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開2003-166175(JP,A)
特開2001-002715(JP,A)
特開2002-173871(JP,A)
特開2001-354709(JP,A)
特開平10-298210(JP,A)
特開平01-284513(JP,A)
特開2004-098054(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00 - 2/60
C08F 20/00 - 20/70
D21H 19/20
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)