(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3587888号
(P3587888)
(45)発行日　平成16年11月10日(2004.11.10)　(24)登録日　平成16年8月20日(2004.8.20)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | |
|---|---|---|
| C08F 220/18 | C08F 220/18 | |
| C08F 2/24 | C08F 2/24 | |
| C08F 2/44 | C08F 2/44 | |
| D04H 1/64 | D04H 1/64 | A |
| D06M 15/263 | D06M 15/263 | |

請求項の数 2　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平6-204102
(22)出願日　平成6年7月27日(1994.7.27)
(65)公開番号　特開平8-41132
(43)公開日　平成8年2月13日(1996.2.13)
審査請求日　平成13年1月19日(2001.1.19)

(73)特許権者　597164194
クラリアント　インターナショナル　リミテッド
スイス国、ツェーハー－４１３２、ムッテンツ　１、　ロートハウスシュトラーセ　６１
(74)代理人　100064285
弁理士　佐藤　一雄
(74)代理人　100067079
弁理士　小野寺　捷洋
(74)代理人　100091487
弁理士　中村　行孝
(74)代理人　100094640
弁理士　紺野　昭男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐マイグレーション性含浸加工用合成樹脂エマルジョン

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アクリル系単量体と該単量体と共重合可能な単量体を、乳化剤と全単量体に対し０．０１～０．１重量％の水溶性高分子保護コロイドの存在下で乳化重合して得た、ｐＨが６以下であって、エマルジョン粒子の粒径が０．２以上で１．０μｍを越えない耐マイグレーション性含浸加工用合成樹脂エマルジョン。
【請求項２】
水溶性高分子保護コロイドがセルロースエーテル系および／またはポリビニルアルコール系である、請求項１に記載の耐マイグレーション性含浸加工用合成樹脂エマルジョン。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は紙、不織布あるいはガラスペイパー等に含浸し、それ等の強度や耐水性、耐溶剤性、耐薬品性等の物性を向上させるアクリル系の含浸加工用合成樹脂エマルジョンに関するものであり、さらに詳しくは含浸後の乾燥によるマイグレーションが発生しない含浸加工用合成樹脂エマルジョンに関する。
【０００２】
【従来の技術】
含浸加工用に合成樹脂エマルジョンが用いられており、耐水性のなどの面からアクリル系のものが主になつているが、ほとんどのアクリル系エマルジョンは界面活性剤を用いて重

合したものであって、マイグレーションが大きい欠点を有している。
ここで言うマイグレーションとは、基材にエマルジョンを含浸後ドライヤー等で強制乾燥させる際、基材表面の温度が内部に比べて高く表面で水の蒸発が激しく起こるため、エマルジョン粒子が水の流れにつられて表面に移動し樹脂が局在化することで、マイグレーションが発生すると強度、触感、印刷適性、吸水性等に悪影響をおよぼす。
このマイグレーションを少なくする方法として、乾燥温度を低くしたり感熱凝固剤を用いる方法があるが、これ等は生産性やエマルジョンの安定性が悪いという欠点をもち、マイグレーションも充分少なくできるとはいえない。
比較的粒子径の大きい保護コロイド系のエマルジョンを用いるとマイグレーションは少なくなるものの、保護コロイドで重合できるものは酢酸ビニル系が主で、これ等は酢酸臭や耐水性に問題がある。
一方、アクリル系のエマルジョンは酢酸臭がなく耐水性も良いが重合安定性が悪く凝集してしまうので保護コロイドを用いて重合することが出来ないので、従来は界面活性剤を乳化剤として重合したエマルジョンが実用に供せられている。しかしながら界面活性剤を用いたエマルジョンは粒径が小さいので含浸加工を行うとマイグレーションが発生する欠点がある。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、マイグレーションが発生しない、耐水性の優れた含浸加工用合成樹脂エマルジョンを提供しようとするものである。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明による耐マイグレーション性含浸加工用合成樹脂エマルジョンは、アクリル系単量体と該単量体と共重合可能な単量体を、乳化剤と全単量体に対し０．０１～０．１重量％の水溶性高分子保護コロイドの存在下で乳化重合して得た粒径０．２以上で１．０μｍを越えないものである。
本発明の好ましい態様によれば、前記合成樹脂エマルジョンのｐＨは６以下である。
本発明の別の好ましい態様によれば、前記合成樹脂エマルジョンにおける水溶性高分子保護コロイドはセルロースエーテル系および／またはポリビニルアルコール系である。

【０００５】

【作用】

本発明者は、保護コロイドを用いて重合した酢酸ビニルエマルジョンは耐水性が悪く、酢酸臭があるが、マイグレーションが少ないのは、エマルジョンの粒径が大きいために、乾燥時に水の流れにそって移動しづらいという点に着目し、アクリル系単量体を用いて検討した結果、粒子の粒径が含浸加工に好適な大きさであること、含浸加工用にはエマルジョンの粒径が０．２μｍ以上で１．０μｍを越えない大きさでなければならないこと、このような特別の範囲の粒径のエマルジョンは界面活性剤のみを用いた重合では得られないこと、この粒径のエマルジョンを得るためには水溶性高分子保護コロイドの使用量を調節しなければならないことを解明して、界面活性剤と保護コロイドの併用により所望の粒径のアクリル系重合体エマルジョンを得ることに成功した。
本発明は水溶性高分子保護コロイドと、界面活性剤からなる乳化剤を用いてアクリル系単量体と該単量体と共重合可能な単量体を乳化重合する。
両者を併用することにより、保護コロイドでは重合出来ないアクリル系単量体を重合することが出来、しかも乳化剤だけでは得ることの出来ない粒径の大きいアクリル系重合体エマルジョンを得ることが出来る。

【０００６】

本発明のエマルジョンの特徴は、粒子径が保護コロイドを用いて重合した酢酸ビニル系エマルジョンより小さく、界面活性剤を用いて重合した一般用アクリル系エマルジョンより大きい０．２μｍ以上で１．０μｍを越えない大きさの中粒子径のエマルジョンであるところにある。

この範囲の粒径であると含浸用エマルジョンに特に要求される希釈安定性が優れる効果が奏される。
またこの範囲の粒径とするため保護コロイドと界面活性剤を併用して重合を行うが、保護コロイドの量を少なくする粒径の大きい繊維処理用エマルジョンより耐水性が優れるのも一つの特徴である。
【０００７】
前述のように含浸加工用エマルジョンとしては粒径０．２μｍ以上で１．０μｍを越えないものが好適である。
０．２μｍより小さいとマイグレーションを防止出来ない。１．０μｍより大きいと粒子が沈降しやすく、貯蔵安定性と希釈安定性が不良となる問題がある。この範囲の粒径のアクリル系共重合体エマルジョンを得るためには全単量体に対して０．５重量％～２．０重量％の乳化剤と、全単量体に対し０．０１～０．１重量％の水溶性高分子保護コロイドを使用する必要がある。保護コロイドの量が０．０１重量％以下であるとエマルジョン粒子の粒径が０．２μｍ以下より小さくなりマイグレーションが発生する。また保護コロイドの量が０．１重量％以上になると重合安定性が悪く、凝集してしまう問題が生じる。
【０００８】
乳化剤は全単量体に対し０．５重量％以下では保護コロイドを多量に用いてもアクリル系重合体エマルジョンを製造することが出来ない。また乳化剤を２．０重量％以上使用するとエマルジョンの粒径が０．２μｍより小さくなり、マイグレーションを防止することが出来ない。
乳化剤と保護コロイドを、特定の割合で使用した時にのみ含浸加工用に適したアクリル系重合体エマルジョンが得られるのである。
乳化重合して得られたエマルジョンのｐＨを６以下にすると配合されている水溶性保護コロイドの作用で乾燥時にエマルジョンが急激に増粘されマイグレーションが少なくなる効果が奏される。ｐＨが６より大きいと配合する水溶性高分子保護コロイドの乾燥による増粘効果が充分発揮されず、マイグレーションし易くなる。エマルジョンのｐＨは使用される単量体、特に酸モノマーの使用量に大きく影響されるが、酸モノマーの使用量が少なくｐＨが６以上となった場合は酢酸等でｐＨを調整することが出来る。
【０００９】
本発明の他の特徴について更に説明すると本発明は、少量の水溶性高分子を使用することによる格別の作用が奏される。本発明のＥｍは乾燥中の濃度上昇とともに粘度が飛躍的に高くなり、粒子が水の動きとともに移動難くなりマイグレーションの発生が防止出来る。
一般のアクリルＥｍでは、濃度上昇と粘度上昇とはほぼ比例関係にある。
このことを図１により説明すると縦軸はエマルジョンの粘度を示す。水溶性高分子保護コロイドを添加しない△印のエマルジョンは徐々に粘度が増加するのに対し０．０４重量％の水溶性高分子保護コロイドを用いた実施例１の○印のエマルジョンは乾燥により濃度が５０％位になると粘度は急激に増加する。
発明者は、この現象について、濃度上昇により粒子表面に吸着している水溶性高分子が絡み合い凝集するためであると考えている。粒子径が中粒子径となり、マイグレーションし難くなり、かつ大きくなりすぎないため、希釈安定性が良くなる。
次に本発明で用いる原料物質等について順次説明する。
【００１０】
本発明で使用されるアクリル系単量体としては、
アルキル基の炭素原子が１～１２個のアクリル酸エステルおよびアルキル基の炭素原子が１～１２個のメタアクリル酸エステルである。
本発明で使用されるアクリル系単量体と共重合体と共重合可能な単量体としては、
スチレン、メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、酢酸ビニル、ベオバ（シエル化学株式会社製のα位で分岐した飽和カルボン酸のビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸、ビニルホスフェート、アクリロニトリル、アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、グリシジルメタクリレート、２－

ヒドロキシアルキルアクリレート、アクリル酸アルコキシエチル、ビニルトリエトキシシラン、ビニル（２－メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリスアセトキシシラン、γ－メタアクリロプロピルトリメトキシシラン等の多官能シラン系単量体等の官能性単量体、その他エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどがある。重合性不飽和基を２個以上有する単量体も使用でき、例えばジビニルベンゼン、ジビニルアジペート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブチルジ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレートなどが挙げられる。

【００１１】

本発明で使用される水溶性高分子保護コロイドとしては、

カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロースエーテル類、ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン、変性ポリアクリルアミド、等が挙げられ、重合安定性の面からセルロールエーテル類やポリビニルアルコール類が好適に用いられ、特に本発明ではカルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコールが特に好ましい。水溶性高分子保護コロイドとしては上記の１種または２種以上が使用できる。

【００１２】

本発明で使用される乳化剤としては、通常の乳化重合に使用されるイオン性、非イオン性の界面活性剤が使用でき、アニオン性の乳化剤としてはアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルスルホン酸ソーダ、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルスルホン酸ソーダ等が挙げられ、非イオン性の乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル型、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型、ポリオキシエチレン化ポリオキシプロピレングリコール型等が挙げられる。

【００１３】

使用される重合開始剤としては、通常の乳化重合に使用されるものでよく、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、過酸化水素、ブチルパーオキサイドなどの過酸化物が挙げられる。またこれら過酸化物にロンガリット、酸性亜硫酸ソーダ、１－アスコルビン酸などの還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤も使用できる。

エマルジョンの製造方法は特に制限されないが、例えば、▲１▼各成分を水に撹拌混合して滴下する方法、▲２▼別々に滴下する方法、▲３▼乳化剤と水溶性高分子を重合槽に仕込単量体を滴下する方法、又それらの組み合わせがあり、特に▲１▼、▲２▼の方法が安定性の面で好ましい。

本発明においては所望により、防腐剤、消泡剤、顔料、連鎖移動剤、造膜助剤等を添加できる。

【００１４】

【実施例】

次に実施例を挙げて具体的に本発明を説明する。

【００１５】

実施例１

| | |
|---|---|
| エチルアクリレート | ６５重量部 |
| メチルメタアクリレート | ３５重量部 |
| アクリル酸の８０％水溶液 | ２．５重量部 |
| ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ | ２．０重量部 |
| カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースの２％水溶液 | ２重量部 |
| 水 | ５０重量部 |

を乳化させ、

| | |
|---|---|
| ノニルフェニルエーテル系のノニオン性界面活性剤 | ０．３重量部 |
| 水 | ６５重量部 |

を仕込んだ重合管に滴下しながら開始剤に過硫酸アンモニウムを用いて乳化重合を行い、アンモニアでｐＨ調整を行った。
この際、水溶性高分子であるカルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースの量は全単量体に対し０．０４重量％である。
得られたエマルジョンは、粒子径０．２７μｍ、ｐＨ５．０であった。

【００１６】

実施例２
実施例１のカルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースの２％水溶液の量を４重量部に変えた以外は同様にした。
この際、水溶性高分子であるカルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースの量は全単量体に対し０．０８重量％である。
得られたエマルジョンは、粒子径０．４０μｍ、ｐＨ５．０であった。

【００１７】

実施例３
実施例１のカルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースを部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度１０００～１５００）の２％水溶液を４重量部に変えた以外は同様にした。
この際、水溶性高分子であるカルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースの量は全単量体に対し０．０８重量％である。
得られたエマルジョンは、粒子径０．４０μｍ、ｐＨ５．０であった。

【００１８】

実施例４

| | |
|---|---|
| エチルアクリレート | ６５重量部 |
| メチルメタアクリレート | ３５重量部 |
| ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ | ２．０重量部 |
| 水 | ５０重量部 |

を乳化させた乳化モノマーと

| | |
|---|---|
| カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースの２％水溶液 | ２重量部 |
| ノニルフェニルエーテル系のノニオン性界面活性剤 | ０．３重量部 |
| 水 | ６５重量部 |

を仕込んだ重合管に滴下しながら開始剤に過硫酸アンモニウムを用いて乳化重合を行なう。

この際、水溶性高分子であるカルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースの量は全単量体に対し０．０４重量％である。

得られたエマルジョンは、粒子径０．３２μｍ、ｐＨ５．０であった。

【００１９】

比較例１

（この比較例は水溶性高分子を用いずに実施する。）

| | |
|---|---|
| エチルアクリレート | ６５重量部 |
| メチルメタアクリレート | ３５重量部 |
| ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ | ２．０重量部 |
| 水 | ５０重量部 |

を乳化させ、

| | |
|---|---|
| ノニルフェニルエーテル系のノニオン性界面活性剤 | ０．３重量部 |
| 水 | ６５重量部 |

を仕込んだ重合管に滴下しながら開始剤に過硫酸アンモニウムを用いて乳化重合を行い、アンモニアでｐＨ調整を行う。

得られたエマルジョンは、粒子径０．１０μｍ、ｐＨ５．０であった。

【００２０】

比較例２

（これはｐＨが７以上の比較例である）

| | |
|---|---|
| エチルアクリレート | ６５重量部 |
| メチルメタアクリレート | ３５重量部 |
| ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ | ２．０重量部 |
| カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースの２％水溶液 | ２重量部 |
| 水 | ５０重量部 |

を乳化させ、

| | |
|---|---|
| ノニルフェニルエーテル系のノニオン性界面活性剤 | ０．３重量部 |
| 水 | ６５重量部 |

を仕込んだ重合管に滴下しながら開始剤に過硫酸アンモニウムを用いて乳化重合を行い、アンモニアでｐＨ調整を８．０に調整した。
この際、水溶性高分子であるカルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースの量は全単量体に対し０．０４重量％である。
得られたエマルジョンは、粒子径０．２５μｍであった。
【００２１】
**比較例３**
**（水溶性高分子を過剰に使用した比較例）**

| | |
|---|---|
| **エチルアクリレート** | **６５重量部** |
| **メチルメタアクリレート** | **３５重量部** |
| **ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ** | **２．０重量部** |
| **カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースの２％水溶液** | **１０重量部** |
| **水** | **５０重量部** |

**を乳化させ、**

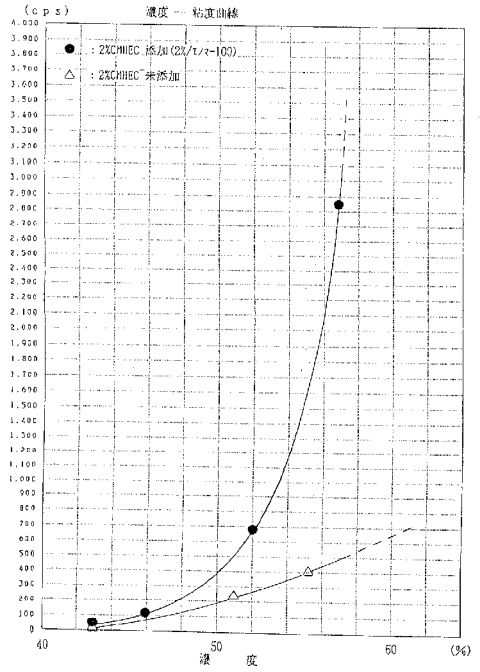
| | |
|---|---|
| **ノニルフェニルエーテル系のノニオン性界面活性剤** | **０．３重量部** |
| **水** | **６５重量部** |

を仕込んだ重合管に滴下しながら開始剤に過硫酸アンモニウムを用いて乳化重合を行う。
この際、水溶性高分子であるカルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースの量は全単量体に対し０．２重量％である。
これは、水溶性高分子が過剰のため重合安定性が悪くエマルジョンとならなかった。
【００２２】
≪耐マイグレーション性試験≫
東洋濾紙Ｎｏ．２を１０ｃｍ×１０ｃｍに裁断したものを５枚とり、ＮＯ１～５と番号を付ける。これを固形分濃度５％に調整したエマルジョン浴に１分間浸漬し番号順に重ね合わせマングルで絞る。これをはがれないようにして２００℃×２０ｍｉｎ．乾燥させる。室温冷却後、各濾紙の樹脂の着量を測定し５枚の平均着量を計算する。この平均着量に対する各濾紙の着量の増減率を計算する。
各濾紙の増減率が２０％以内である……○
各濾紙の増減率が２０％以上である……×
試験結果は表に示す。
【００２３】
【表１】

| | 実施例 | | | | 比較例 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| 耐マイグレーション性 | | | | | | | |
| 増減率（%） No1 | +9 | +6 | +9 | +3 | +37 | +60 | — |
| 増減率（%） No2 | ±0 | -3 | +1 | ±0 | ±0 | +3 | — |
| 増減率（%） No3 | -3 | -5 | -8 | -2 | -10 | -15 | — |
| 増減率（%） No4 | -1 | ±0 | ±0 | ±0 | +5 | -2 | — |
| 増減率（%） No5 | +8 | +5 | +6 | +2 | +25 | +41 | — |
| 評　価 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | — |

【００２４】
比較例１は粒子径が小さく耐マイグレーション性が不良であった。
比較例２は、ｐＨが高く耐マイグレーションが不良であった。これは、乾燥時に急激な増粘が起こらず粒子が表面に移動し易かったためと考えられる。
比較例３は、エマルジョンとならず評価出来なかった。
【００２５】
【発明の効果】
本発明は乳化剤と保護コロイドを併用し、保護コロイドの使用量を特定の範囲内とすることにより得た０．２μｍ以上で０．５μｍを越えない粒径のエマルジョンを用いることにより耐マイグレーション性が良好で希釈安定性も良好な優れた効果を奏する。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の含浸用合成樹脂エマルジョンの濃度の変化による粘度の増加状態を示すグラフである。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　山本　正勝
静岡県小笠郡大東町千浜３３３０番地　ヘキスト合成株式会社　静岡研究所内
(72)発明者　見城　卓也
静岡県小笠郡大東町千浜３３３０番地　ヘキスト合成株式会社　静岡研究所内
(72)発明者　村瀬　直一
静岡県小笠郡大東町千浜３３３０番地　ヘキスト合成株式会社　静岡研究所内

審査官　佐々木　秀次

(56)参考文献　特開平０７－１７３７９３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１２０７７０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１７９４０２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０５９７４１（ＪＰ，Ａ）
特公昭４６－００６５２４（ＪＰ，Ｂ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08F,C08L