尿素樹脂による湿潤強力紙の製造*

仙田 正三・吉野 勇**

Wet Strength Paper Production by Urea Formaldehyde Resin

Shojo Senda and Isamu Yoshino

Reacting urea formaldehyde condensation products with triethanolamine, sodium hydrosulfite and monochloroacetic acid respectively, urea resins for wet strength paper are produced. The ratio of the modifiers to urea is 0.1 : 1 or 0.2 : 1. For triethanolamine or sodium hydrosulfite, the reactions are carried out at 90°C. and for monochloroacetic acid, at 100°C. The reaction times are determined according to "Alum test". For the better preservation of these resin solutions, the solid content must preferably be higher than 10%. Although the urea resin is cured more slowly than melamine resin, the difference of the wet strengths of the papers treated with these resin is hardly found after 10 days.

1. 緒 言

ビーター添加タイプのメラミン樹脂や尿素樹脂を用い湿潤強力紙を得る方法が紙加工の一分野を形成するようになってから既に久しいものがある。最近では湿潤強度を高めるという主目的の他に、乾燥強度を改善するという目的のためにも、これらの樹脂が使われているように見受けられる。大体紙は濡れるような条件で用いられることは少く、従って水に濡れても強いという特徴だけではその用途に限りがある。もしこれらの樹脂がコストの点でもう少し使い易いものになれば今後乾燥強度の補強剤として伸びて行くことも想像され、これらの樹脂が新たな角度より見直される可能性も十分考えられる。そういう点では、メラミン樹脂よりコストの安い尿素樹脂の方が有利となってくる。

ビーター添加タイプの尿素樹脂は大体においてイオン性の安定なコロイド粒子で、そのイオン性は樹脂に導入される変性剤によって与えられる。これらの変性剤としては尿素フォルムアルデヒド縮合物とよく反応しそれに親水性、イオン性を与えるものならばどんなものでもよく、陰イオン性を与えるものとしては酸性亜硫酸^{1,2,3}、スルファミン酸⁴、スルファニル酸⁵、リグニンスルホン酸⁶、スルフォキシル酸⁷のようなスルホン酸系統のもの、およびグリコール酸⁸、デグリコール酸⁹、グリシン¹⁰のようなカルボン酸系統のものがあり、また陽イオン性を与えるものとしてはメラミン^{11,12}、トリエタノールアミン¹³、デメチルアミノエタノール¹⁴、アルキルアニリン¹⁵、ゼンアンジアミド^{15,16}、グアニジン^{17,18}、トリエチレンテトラミン¹⁹、テトラエチレンペンタミン²⁰等がある。本報ではこれらの中から代表的なもの3種、すなわち酸性亜

硫酸スルホン酸系統のもの、モノクロール酢酸（カルボン酸系統のもの）、トリエタノールアミン（陽イオン性を与えるもの）の3種を変性剤とする尿素樹脂の製造について検討した結果を報告する。なおメラミンを変性剤とする場合については既に報告した通りである¹²。

2. トリエタノールアミン

を変性剤とする場合

反応は次の如く進行するものと推定される。

上式中 HX は使用する酸を現わし、ここでは酢酸を用いた。トリエタノールアミンの配合量は尿素 1 モルに対し 0.1 モルと 0.2 モルとし、酢酸の添加量はトリエタノールアミン 1 モルに対して 2 モルの割合とした。逆流冷却器を付した内容 300cc の三口フラスコを反応容器として 90°C の湯浴中で反応させた。

尿素をフォルマリンに溶解し、そこへトリエタノールアミンを加えて 1 時間反応させた後、酢酸を加える。

* 原稿受付. 31.10.31

** 国策パルプ、農林科学研究所

トリエタノールアミン配合量		0.1 モ ル	0.2 モ ル
尿 素		60 g	60 g
32Vol% フォルマリン		150 cc	150 cc
トリエタノールアミン		14.9 g	29.8 g
酢 酸		12 cc	24 cc

一定時間毎に樹脂溶液をピペットで採り出し、蒸留水で希釈して1%溶液とし、その中に10%の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液1~2滴を滴下して白色沈澱を生ずるかどうかを見る。樹脂は分子量が十分大となると多価金属塩の存在で親水性が失われるために白色沈澱となって分離してくるから、この試験は縮合の進行状態を定性的に知る方法として有効である。以下これを礬土試験と呼ぶ。トリエタノールアミン0.1モル配合の場合には酸添加後1時間、0.2モル配合の場合には1.5時間でそれぞれ白色沈澱を生じた。そこで反応時間はそれらの倍、すなわち2時間と3時間とした。これらの樹脂の強度試験結果は第1表の通り。樹脂の添加量は3%とした。抄紙はTappi Standard Machineにて行い、抄紙時pHは $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ で4.5とし、紙葉は風乾後110°C、130°C、10分のCuring（加熱処理）を施した。測定時5分、の水中浸漬時間は2時間とした。

第 1 表

	ハ ル プ	Curing 条 件	メラミン 樹脂	外国製陽 イオン性 樹脂 (A)	トリエタノールア ミン変性 尿素樹脂	
					0.1モル	0.2モル
湿潤断裂長 km	晒クラフト	110°C 5分	—	1.44	1.08	1.47
		130°C 10分	—	2.60	1.96	2.15
	未晒クラフト	110°C 5分	1.88	1.61	1.62	1.85
		130°C 10分	2.65	3.23	2.92	2.63

晒クラフトに対してトリエタノールアミンの配合量が多いほどよく、未晒クラフトに対してはその逆である。しかし余り変性剤の配合量を減らすと樹脂の溶解性が悪くなり、温度が低下する（10°C以下）と白濁を来すようなものになるので0.1モル程度がその限度であろう。

3. 酸性亜硫酸ソーダを変性剤とする場合

この方法については既報³⁾の通りであるが、ここでは反応温度を90°Cとした場合について更に検討を試みた。反応は次の如く進行するものと推定される。*

既報では反応中のpHはアンモニアで6.0~4.8とし100°Cで反応させたが、反応温度を90°Cとする場合には反応は1段でなく8段階に分けて行うことが望ましく、そのためにはPh調節には酢酸と苛性ソーダを用いた。また変性剤である酸性亜硫酸ソーダは極めて変質しやすい物質であるので使用の都度自製した。反応容器としては逆流冷却器を付したステンレス罐を用い90°Cの湯浴中で反応させた。尿素：フォルムアルデヒド：酸性亜硫酸ソーダ=1:2:0.1。38vol%フォルマリン237gに39% NaHSO_3 溶液40gを加え、NaOHでpH8.5とし、そこへ尿素90gを溶解する。1時間反応後氷酢酸でpH5.8として更に1時間反応させる。そしてまた氷酢酸を加えpH4.7とする。反応はその儘継続する。5分毎に礬土試験を行う。pH4.7としてから45分で白色沈澱を生ずる。その点を反応の終点としNaOHを加えてアルカリ性として保存する。このものは1カ月以上安定である。この樹脂の強度試験結果を第2表に示す。試験要領は前回（トリエタノールアミンの場合）と同じ。

第 2 表

	ハ ル プ Curing条件	トリエタノールア ミン変性尿素樹脂	NaHSO_3 変性尿素樹脂
湿潤断裂長 km	未晒クラフト 110°C 5分	2.16	2.48

4. モノクロール酢酸を変性剤とした場合

尿素1モルに対してフォルムアルデヒド2モル、モノクロール酢酸0.1モルを用いた。モノクロール酢酸の中和には苛性ソーダとアンモニアとを用いた。モノクロール酢酸0.1モルに対しアンモニア0.1モル、苛性ソーダ0.2モルを用いるのが最適割合で、それ以上に苛性ソーダに対するアンモニアの配合割合を多くすると、例えばアンモニア0.2モル、苛性ソーダ0.1**

モルとした場合には樹脂の処理効果は減退する。反応は前記の如く**進行するものと推定される。

pH 3.2 の 39.5vol% フォルマリン 76cc にモノクロール酢酸 4.7g を溶解した後 25% NH_4OH 7g を加え、更に NaOH 4g を添加すれば NaOH は激しく溶解してかなりの発熱がある。良く攪拌した後尿素 30g を加える。反応容器には逆流冷却器を有する内容 100cc の三口フラスコを用い、120°C の油浴中で樹脂化した。反応中一定時間毎に樹脂溶液をピペットで採り出し、蒸留水で希釈し 1% 溶液として、礬土試験、オストワルド粘度計による粘度測定（測定温度、20°C）、強度試験に付した。強度試験の要領は前回と同じで、パルプには未晒クラフトパルプを用い Curing は 130°C 10 分とした。これらの結果を第 3 表、第 1 図にまとめて示す。

第 3 表 反応時間に伴う粘度および紙の強度変化

反応時間 (hr)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	メラミン樹脂処理紙
粘度 (c.p)	1,010	1,040	1,048	1,049	1,064	1,146	ゲル化	—
礬土試験	—	—	—	±	+	+	—	—
湿潤断裂長 (km)	1.17	1.59	2.70	3.25	3.52	3.32	—	3.31

第 3 表および第 1 図において、樹脂溶液の粘度は反応の初期に徐々に上昇しある点で平衡となり、その後は急激に上昇して 1~2 時間の間にゲル化する。一方、強度はある一定値に達すると粘度が上昇して行くにもかかわらずその後は余り変化しない。強度がほぼ最大値に達する点で粘度が急に上昇し始め、礬土試験がプラス（白色沈澱を生ずる）となることは興味深く、こ

れらの試験が反応の終点判定の有力な手段となることを示している。

5. 樹脂の性質

これらの樹脂を保存するときは余り低い濃度で保存しない方がよい。その一例をモノクロール酢酸変性尿素樹脂について示せば第 4 表第 5 表の通りである。

第 4 表 保存時間に伴う粘度 (c.p) 変化

保存日数	0	1	4	8
樹脂濃度				
1 %	1,057	1,042	1,042	1,042
10 %	1,057	1,063	1,063	1,069
20 %	1,057	1,075	1,093	1,147

粘度の測定は総て 1% 溶液として 20°C で行った。

第 5 表 保存時間に伴う湿潤強度 (km) 変化

保存日数	0	1	4	8
樹脂濃度				
1 %	2.95	2.66	2.26	2.34
10 %	2.95	2.94	2.79	3.39
20 %	2.95	3.18	3.00	2.94

使用したパルプは未晒クラフトパルプ、樹脂添加量は 3% とした。

1% として保存する場合には樹脂溶液の粘度低下および樹脂処理効果の減退を来す。従って一般に尿素樹脂を保存するときは 10% 以上のできるだけ高濃度とすることが望まれる。陽イオン性樹脂は未晒、晒の両方のパルプに用いることが出来るが、陰イオン性樹脂の場合には未晒に対してのみで、晒パルプに用いても大した効果は期待できない。同じ陰イオン性樹脂でも、スルホン酸系統のものではパルプに沈着するのに多価金属塩の存在を必ず必要とするが、カルボン酸系統のものは必ずしもそれらの存在を必要とせず、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ で調節しても HCl で pH 調節しても結果に大差ない。これはスルホン酸とカルボン酸の解離度の違いに基くものではなかろうか。次に尿素樹脂とメラミン樹脂の樹脂硬化速度の差異をトリエタノールアミン変性尿素樹脂について検討した結果を記す。試験は未晒クラフトパルプについて行い、紙張作成後 27 時間経過したものを更に常温で放置した場合と 110°C の乾燥器中で放置した場合とを比較した。その結果を第 6 表に示す。放置時間初期における強度増加は確かにメラミン樹脂処理紙の方が速いが、常温放置でも抄紙後 10 日間位経過したものでは殆んど等しい湿潤強度を示しているから、尿素樹脂の樹脂硬化速度の遅いことは実際上問題にならないと思われる。上表では常温放置 10 日が 110°C 5 分に相当している。

6. 総括

トリエタノールアミン、酸性亜硫酸ソーダ、モノク

第6表 放置時間と湿潤強度

放 置 温 度		110°C							常 温				
放 置 時 間		0分	1分	2分	4分	8分	16分	32分	0日	2日	4日	8日	16日
湿裂 潤 断長 km	メラミン樹脂3%添加	2.22	2.06	2.62	2.68	3.13	3.24	3.44	2.22	2.48	2.71	2.68	2.74
	尿素樹脂3%添加	1.51	1.91	1.77	2.32	2.90	3.19	3.83	1.51	2.14	2.53	2.50	2.59

ロール酢酸の3種の変性剤による湿潤強力紙用尿素樹脂の作り方の一例を述べその効果を示した。

変性剤の配合量は尿素1モルに対し0.1モルあるいは0.2モルとした。反応温度はトリエタノールアミン、酸性亜硫酸ソーダの場合が90°C、モノクロール酢酸の場合は100°Cとした。樹脂化反応の終点は礬土試験で判定した。樹脂を保存するときは10%以上の濃度で保存することが望ましい。これらの樹脂の硬化速度がメラミン樹脂の硬化速度より遅いことは、抄紙後10日も経てば両者の処理紙葉は殆んど等しい湿潤強度を示すようになるので、実際上は問題にならないものと思われる。

文 献

1. Auten, Robert W. and Rainy, James L. U. S. P. 2,407,599 (Sept. 10, 1946)
2. Blakely, W. Brookes, A. and Hudson, F. L. British P. 593,111 (Oct. 8, 1947)
3. 吉野, 仙田, パルプ紙工業誌 Vol. 6 2 102~109 (昭27)
4. 新光レーヨン, 特公, 846 (昭28)
5. Keim, Gerald I. Can. P. 459,128 (Aug. 23, 1949)
6. Keim, Gerald I. U. S. P. 2,622,979 (Dec. 23, 1952)
7. Brookes, A. and Hudson, F. L. U. S. P. 2,556

898 (June. 12, 1951)

8. Lehr, J. C. O'Flynn, D. J. and Tompson, R. Y. U. S. P. 2,557,299 (June 19, 1951)
9. Dearing, Wm. C. U. S. P. 2,680,682 (June 8, 1954)
10. Keim, G. I. Can. P. 459,127 (Aug. 23, 1949)
11. Wohnsiedler, H. P. and Thomas, W. M. U. S. P. 2,485,079, U. S. P. 2,485,080 (Oct. 18, 1949)
12. 吉野, 仙田, パルプ紙工業誌, Vol. 5, 563~571 (昭26)
13. Lubioz, Noah G. P. 656,964 (Feb. 23, 1938)
14. Auten, R. W. U. S. P. 2,471,188 (May 24, 1949)
15. Dudley, J. R. and Anthes, J. A. Can. P. 461,847 (Dec. 20, 1949)
16. Sönnerskog, S. Tappi Vol. 37 2 79~80 (1954)
17. Wohnsiedler, H. P. and Thomas, W. M. U. S. P. 2,356,719 (Aug. 22, 1944)
18. Auten, R. W. and Morin, G. V. N. Can. P. 448,750 (May 25, 1948)
19. Keim, G. I. Can. P. 468,512 (Oct. 3, 1950)
20. Treng-Jineg Suen and Daniel J. H. Jr. U. S. P. 2,554,475 (May 22, 1951)
21. 吉野, 仙田, 隅川, 特公 1607 (昭31) 特許 No. 224,605

インキと合成樹脂

39頁より

である。これは、今次大戦が大きな障害となったが、従って、上に述べた新しい型の印刷インキについては未だ、検討不充分なものも少くはない。印刷インキは、塗料、絵具などとその原料においては相共通した諸点を有するが、その Rheological な問題、印刷適性の問題に関しては非常な研究を要する特異な分野に属するので、此の観点から合成樹脂の特性をみる時は、又、

まだまだ未開拓の分野の連続であるといわねばならない。殊に印刷適性の問題に至っては、紙と非常に密接な共同研究を必要とする問題が山積している。今後此の方面の相協力した研究を推進して、印刷インキの分野に充分合成樹脂を活用してその長所を発揮し度い。なお本文を草するに当り、印刷インキの分類及各種の概説については、大蔵省印刷局高橋寅雄氏の御説を参照した事について深尽の謝意を表すものであります。