

氏 名	にし お のぶ ゆき 西 尾 信 之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3709 号
学位授与の日付	平 成 15 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	水溶性フッ素系樹脂の製紙加工業への応用開発に関する技術的研究

論文調査委員 (主 査) 教授 植 村 榮 教授 檜山爲次郎 教授 光 藤 武 明

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、昭和47年（1972年）以来、約25年間にわたる水溶性フッ素系樹脂に関する日常研究業務として行った製品開発とその応用研究を集大成したものであり、緒論と全2編（計7章）並びにまとめとから構成されている。

〔緒論〕では、既往の研究、水溶性フッ素系樹脂の定義並びに本論文の目的と内容について述べている。第Ⅰ編（第1～3章）では、パーフルオロアルキル（Rf）リン酸エステルの内添法による耐油紙の調製に適した定着剤の開発について、また第Ⅱ編（第1～4章）では、Rf アクリレートコポリマー及び Rf リン酸エステルの外添法による耐油紙の調製に適した浸透剤の開発について述べている。〔まとめ〕ではフッ素系耐水耐油紙の開発技術の応用及びその波及効果について述べている。

第Ⅰ編第1章では、新しく考案した評価方法及び耐油度（キット値）試験法を用いて、Rf リン酸エステルの定着剤であるカチオン性コポリマーを試作合成し、その最適構造並びに製造条件を決定した結果をまとめている。Rf リン酸エステルの性能を最大限に引き出すには、パルプ繊維への歩留まり（定着率）を向上させることが必要であり定着剤の選定が最重要であることを明らかにした。

第2章では、第1章で得られた定着剤（カチオン性コポリマー）を使用して、この定着剤がパルプの種類と性質に及ぼす影響、並びに汎用製紙用薬品に及ぼす影響などを明らかにした結果をまとめている。また、実用油脂類に対する耐油性及び耐油紙としての耐熱性と離解性などを調べた結果、十分実用に耐え得る定着剤であることを見出した。

第3章では、第1章で得られた定着剤を使用して、従来技術では製造することが不可能であった「強サイズ耐油ボード」、
「染色耐油紙」及び「乾燥強度、湿潤強度及び表面強度の優れた耐油紙」などを作る薬品処方を出した結果、並びに、これらの処方を実用に供すべく実機応用例についても検討した結果をまとめている。

第Ⅱ編第1章では、一般市販サイズ紙に適用可能な併用浸透剤の開発を試みた結果をまとめている。従来、ロジンサイズ剤や硫酸バンドなどが内添された一般市販サイズ紙に、フッ素系耐油剤を含浸または塗布しても全く効果が得られず、無サイズ紙に加工することが必須要件であった。従って、製紙会社が耐油紙を製造するには、ロジンサイズ剤を含有しない無サイズ紙（特殊紙、例えば、薬品が全く含まれていない「ろ紙」のような紙）を特別に抄造して、加工せざるを得なかった。これは、一般に市販されているフッ素系樹脂の致命的欠点でもあり、この欠点を解決する併用浸透剤の開発が強く望まれていた。本章では、この目的に合致する併用浸透剤の開発を試みて成功した結果をまとめている。

第2章では、第Ⅱ編第1章で開発した併用浸透剤を一般市販サイズ紙に適用して得られた紙の特性について検討した結果をまとめている。すなわち、一般市販サイズ紙の種類に左右されず、この併用浸透剤を使用することが可能であり、得られた紙の性能は、無サイズ紙の場合と比べて同じ水溶性フッ素系樹脂量で同等以上の性能（特に耐水性の向上）であることを見出した。

第3章では、コーティング法に関して、Rf リン酸エステルと特定の水性アクリル系コポリマーとの併用が有効であることを明らかにした結果を、また、ピグメント・コーティング法及びサイズプレス法での経済的に使用し得る樹脂を検討し

た結果をまとめている。

第4章では、第Ⅱ編第1章で開発した併用浸透剤を応用して、新しい市場開拓のための撥水撥油紙の調製法及び用途開発例を研究した結果をまとめている。

〔まとめ〕では、食品包装紙、紙製食品容器及び一般工業用包剤などの具体的な用途開発例をまとめている。また、本論文で得られた技術内容を基礎にしたフッ素系耐水耐油紙の各種の加工法、併用薬品、性能に関する一覧もまとめている。さらに、水溶性フッ素系樹脂の国内の市場開拓に成功し、現在では国内市場の大部分を占めるに至っている現況について述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、水溶性フッ素系樹脂の国産化に伴い、製紙加工業への応用展開を図り、耐水耐油紙を製造するための各種必須薬品の開発を実施すると同時に、新しいマーケットの開拓に必要な薬品処方を確立した結果をまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

- (1) 水溶性フッ素系樹脂を製紙加工業へ適用する方法には、パルプスラリー中にパーフルオロアルキルフォスフェートを添加して、フッ素系耐油紙を抄きあげる内添法と、紙層形成された湿紙にパーフルオロアルキルアクリレート共重合ポリマーエマルションを塗布する外添法（サイズプレス法）とがある。まず、内添法に適した定着剤について検討し、パルプにパーフルオロアルキルフォスフェートを効率よく定着させるためのカチオンポリマー（定着剤）を数多く合成した。特に、メタクリル酸ジエチルアミノエチルとアクリルアミドとの共重合体の四級化ポリマーが良く、この定着剤を用いることにより、内添法において初めて、工業的に耐水耐油紙を製造することを可能にした。
- (2) サイズプレス法においては、パーフルオロアルキルアクリレート共重合ポリマーエマルションの耐油・耐水・撥水性能を、各種サイズ紙に有効に発揮させるための浸透剤（併用剤）を初めて開発した。特に、C₈₋₁₀ アルコールの10EO（エチレンオキシド）及び4PO（プロピレンオキシド）付加物が良く、この浸透剤を用いることにより、従来、フッ素加工が不可能であった一般市販サイズ紙に、パーフルオロアルキルアクリレート共重合ポリマーエマルションの諸性能が付与できることを初めて明らかにした。
- (3) 内添法における定着剤及びサイズプレス法における浸透剤の研究成果を基礎にして、いずれの方法においても、紙器業界が強く要望していた耐水耐油紙を製造することを可能にした。また、これらの研究成果を基に新機能性を有する各種フッ素系耐油紙の開発を進め、各種食品包装紙及び一般工業用包剤の用途開発を可能とし、新しいマーケット開拓に成功した。

以上を要約すると、本論文は、水溶性フッ素系樹脂の定着剤及び浸透剤の開発を行い、従来、不可能であった耐水耐油紙の製造を可能とし、実際に新しいマーケットを開拓したものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年12月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。