

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4359732号
(P4359732)

(45) 発行日 平成21年11月4日(2009.11.4)

(24) 登録日 平成21年8月21日(2009.8.21)

(51) Int.Cl.

D2 1 H 19/58 (2006.01)

F 1

D2 1 H 19/58

請求項の数 10 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平11-328053	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成11年11月18日(1999.11.18)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2001-146694 (P2001-146694A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成13年5月29日(2001.5.29)	(74) 代理人	100090398
審査請求日	平成17年12月26日(2005.12.26)		弁理士 大淵 美千栄
		(74) 代理人	100090387
			弁理士 布施 行夫
		(74) 代理人	100090479
			弁理士 井上 一
		(72) 発明者	栗田 修
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
			エイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	宮島 史尚
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
			エイエスアール株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紙塗工用共重合体ラテックス、紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法、および紙塗工用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 共役ジエン系単量体 10 ~ 80 重量部、
 (b) エチレン系不飽和カルボン酸単量体 0.01 ~ 15 重量部、ならびに
 (c) 上記 (a) 共役ジエン系単量体および (b) エチレン系不飽和カルボン酸単量体
 と共重合可能な他の単量体 5 ~ 89.99 重量部 (ここで、(a)、(b) および (c)
 の合計量は 100 重量部である)

をラジカル触媒、還元剤、および酸化還元触媒の存在下で乳化重合して得られ、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) の測定から得られる分子量分布に
 おいて、ポリスチレン換算の分子量で 100 万に対応する溶出時間より早く検出される成
 分 (GPC 測定ゲル) の含量が 5.1 ~ 9.0 %、ポリスチレン換算の分子量で 100 万に対
 応する溶出時間より遅く検出される成分の重量平均分子量が 40,000 ~ 200,000
 であり、かつトルエン不溶分が 5.1 ~ 9.5 重量 % である、紙塗工用共重合体ラテックス
 。

【請求項 2】

前記酸化還元触媒が硫酸第一鉄である、請求項 1 に記載の紙塗工用共重合体ラテックス
 。

【請求項 3】

前記乳化重合は、反応容器内の温度が 5 ~ 60 で行われる、請求項 1 または 2 に記載
 の紙塗工用共重合体ラテックス。

10

20

【請求項 4】

(a) 共役ジエン系単量体 10 ~ 80 重量部、

(b) エチレン系不飽和カルボン酸単量体 0.01 ~ 15 重量部、ならびに

(c) 上記 (a) 共役ジエン系単量体および (b) エチレン系不飽和カルボン酸単量体と共重合可能な他の単量体 5 ~ 89.99 重量部 (ここで、(a)、(b) および (c) の合計量は 100 重量部である)

をラジカル触媒、還元剤、および酸化還元触媒の存在下で乳化重合して紙塗工用共重合体ラテックスを得る工程を含み、

前記共重合体ラテックスは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) の測定から得られる分子量分布において、ポリスチレン換算の分子量で 100 万に対応する溶出時間より早く検出される成分 (GPC 測定ゲル) の含量が 51 ~ 90 %、ポリスチレン換算の分子量で 100 万に対応する溶出時間より遅く検出される成分の重量平均分子量が 40,000 ~ 200,000 であり、かつトルエン不溶分が 51 ~ 95 重量 % である、紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法。

10

【請求項 5】

前記酸化還元触媒が硫酸第一鉄である、請求項 4 に記載の紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項 6】

前記乳化重合は、反応容器内の温度が 5 ~ 60 で行われる、請求項 4 または 5 に記載の紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法。

20

【請求項 7】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の紙塗工用共重合体ラテックスと顔料とを主成分とする、紙塗工用組成物。

【請求項 8】

請求項 7 において、

前記顔料の一部または全部が中空重合体粒子である、紙塗工用組成物。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 において、

オフセット印刷用に用いられる、紙塗工用組成物。

【請求項 10】

請求項 7 または 8 において、

グラビア印刷用に用いられる、紙塗工用組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紙塗工用共重合体ラテックスに関し、詳しくは、接着強度、印刷光沢などの塗工紙特性に優れ、かつ機械的安定性、ベトツキ防止性などの塗工操作性に優れた紙塗工用共重合体ラテックスおよびその製造方法、ならびに該紙塗工用共重合体ラテックスを用いた紙塗工用組成物に関する。

【0002】

40

【背景技術】

従来より、顔料と水性バインダとを主体とした紙塗工用組成物を紙に塗工することにより、印刷適性に優れた塗工紙が製造されている。共重合体ラテックスは、その優れた接着強度から紙塗工用組成物の主バインダとして使用されている。

【0003】

近年、印刷の高級化、高速化にともない、塗工紙に要求される性能は厳しくなっており、接着強度、耐水強度、剛性、インキ転移性、印刷光沢などの改良が要求されるようになった。

【0004】

一方、塗工紙の製造そのものも高速化してきており、塗工操作性の改良が強く要求され

50

るようになってきている。塗工操作性は、凝集物の発生の低減や耐ロール汚れ性（ベトツキ防止性）の改良により向上させることができる。

【 0 0 0 5 】

また、近年はコスト低減の目的からバインダ量を低減する要求が高まっていることから、より少量の添加量でも十分な接着強度を示すバインダが求められている。共重合体ラテックスの接着強度を改良するために、例えば共重合体ラテックス中のゲル含量を調整する方法や、共重合体の組成を調整するなどの改良方法が提案されている。しかしながら、接着強度と他の特性とは互いに背反することが多く、全ての特性をバランスよく改良することは容易ではなかった。

【 0 0 0 6 】

例えば、共重合体ラテックスの接着強度を改良する方法として、共重合体ラテックスを製造する際に用いる共役ジエン系単量体の量を増やして共重合体のガラス転移温度を低くする方法が従来より行われてきた。しかしながら、この方法では、ベトツキ防止性およびラテックスの機械的安定性を改善することは難しい。逆に、ガラス転移温度を高くすると、機械的安定性、耐水性、剛性は良好であるが、接着強度および印刷光沢を維持することが難しい。

【 0 0 0 7 】

あるいは、官能基を有する単量体を多量に用いて共重合体ラテックスを製造することにより、共重合体ラテックスの接着強度を改良する方法もある。しかしながら、この方法では、ラテックスの粘度が高くなるため、作業性が低下することが多い。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、塗工紙の接着強度が大幅に改良され、印刷光沢などの塗工紙物性、ならびに再分散性、機械的安定性、ベトツキ防止性などの塗工操作性に優れた紙塗工用共重合体ラテックスおよびその製造方法、ならびに前記紙塗工用共重合体ラテックスを用いた紙塗工用組成物を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明の紙塗工用共重合体ラテックスは、（ a ）共役ジエン系単量体 1 0 ～ 8 0 重量部、（ b ）エチレン系不飽和カルボン酸単量体 0 . 0 1 ～ 1 5 重量部、ならびに（ c ）上記（ a ）共役ジエン系単量体および（ b ）エチレン系不飽和カルボン酸単量体と共重合可能な他の単量体 5 ～ 8 9 . 9 9 重量部（ここで、（ a ）、（ b ）および（ c ）の合計量は 1 0 0 重量部である）を乳化重合して得られ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ G P C ）の測定から得られる分子量分布において、ポリスチレン換算の分子量で 1 0 0 万に対応する溶出時間より早く検出される成分（ G P C 測定ゲル）の含量が 3 1 % 以上、ポリスチレン換算の分子量で 1 0 0 万に対応する溶出時間より遅く検出される成分の重量平均分子量が 3 0 , 0 0 0 ～ 4 0 0 , 0 0 0 であり、かつトルエン不溶分が 3 1 重量 % 以上である。

【 0 0 1 0 】

本発明の紙塗工用共重合体ラテックスは、 G P C 測定から得られる分子量分布において、 G P C 測定ゲルの含量が 3 1 % 以上であることにより、高分子量の共重合体またはそれらの架橋ゲル成分が多く含まれる。このため、ポリマー強度が大きくなり、接着強度が発現し、かつ低分子量のものが少ないため、機械的安定性、ベトツキ防止性などの塗工操作性も向上する。また、ポリスチレン換算の分子量で 1 0 0 万に対応する溶出時間より遅く検出される成分の重量平均分子量が 3 0 , 0 0 0 ～ 4 0 0 , 0 0 0 であることから、良好な接着強度を有する。さらに、トルエン不溶分が 3 1 重量 % 以上であることから、機械的安定性、ベトツキ防止性に優れ、さらに耐溶剤性も高いため、印刷光沢が良好である。

【 0 0 1 1 】

また、本発明の紙塗工用共重合体ラテックスは、前記トルエン不溶分が 5 1 ～ 9 5 重量 % であることがより好ましい。

【 0 0 1 2 】

さらに、本発明の紙塗工用共重合体ラテックスは、GPC測定から得られる分子量分布においては、前記GPC測定ゲルの含量が35～90%であることがより好ましく、特に好ましくは51～90%である。また、前記ポリスチレン換算の分子量で100万に対応する溶出時間より遅く検出される成分の重量平均分子量が40,000～200,000であることがより好ましい。

【 0 0 1 3 】

また、本発明の紙塗工用共重合体ラテックスは、ラジカル触媒および還元剤の存在下で乳化重合することにより得られる。本発明の紙塗工用共重合体ラテックスを、ラジカル触媒および還元剤の存在下で乳化重合して得ることにより、接着強度、そして、再分散性、ベタツキ防止性、機械的安定性等の塗工操作性に優れた共重合体ラテックスを得ることができる。

10

【 0 0 1 4 】

また、本発明の紙塗工用組成物は、本発明の紙塗工用共重合体ラテックスと顔料とを主成分とするもので、接着強度に優れ、かつ耐水強度などの他の塗工紙特性も良好であり、各種の印刷用紙、特にオフセット印刷用紙およびグラビア印刷用紙に好適である。

【 0 0 1 5 】

さらに、本発明の紙塗工用組成物においては、顔料として中空重合体を使用する場合、中空重合体粒子は、前記顔料の一部または全部に使用される。中空重合体粒子とは、重合体層の内部に空孔を有する重合体粒子をいう。中空重合体粒子は内部に空孔を有することから、例えば酸化チタンのような従来から用いられている顔料と比較して軽量である。このため、前記顔料の一部または全部が中空重合体粒子であることにより、塗工紙の軽量化を図ることができる。

20

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の紙塗工用共重合体ラテックスおよびその製造方法、ならびに前記紙塗工用共重合体ラテックスを用いた紙塗工用組成物について詳細に説明する。

【 0 0 1 7 】

(紙塗工用共重合体ラテックス)

(単量体の組成)

30

紙塗工用共重合体ラテックスの製造に使用する(a)共役ジエン系単量体は、得られる重合体に適度な柔軟性と伸びを与え、耐衝撃性を付与するための成分である。

【 0 0 1 8 】

(a)共役ジエン系単量体の具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、クロロプレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、シクロペンタジエンなどが挙げられる。これらは、単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうち、ブタジエンが特に好ましい。

【 0 0 1 9 】

(a)共役ジエン系単量体の使用量は、全単量体の使用量を100重量部として、10～80重量部、好ましくは、20～75重量部の範囲から選択される。この使用量が10重量部未満では十分な接着強度を得ることができず、一方80重量部を超えると、耐水性および接着強度が低下して好ましくない。

40

【 0 0 2 0 】

紙塗工用共重合体ラテックスの製造に用いることができる(b)エチレン系不飽和カルボン酸単量体、あるいは水性媒体を用いて乳化重合する場合に(b)エチレン系不飽和カルボン酸単量体に変化するものの具体例として下記のものを挙げることができる。

【 0 0 2 1 】

(イ)アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸類

(ロ)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸類

50

(ハ) マレイン酸メチル、イタコン酸メチル、 α -メタアクリルオキシエチルアシッドヘキサハイドロフタレートなどのハーフエステル類

(ニ) 上記(イ)、(ロ)の不飽和カルボン酸類の無水物。例えば、アクリル酸無水物、マレイン酸無水物などは、水性媒体中で乳化重合する際にカルボン酸に変化するので、乳化重合の際の単量体として用いることができる。

(ホ) (イ)～(ニ)のカリウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩

また、これらは、単独でも、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0022】

なかでも、(b)エチレン系不飽和カルボン酸単量体として、より好ましくは、上記(イ)モノカルボン酸類、(ロ)ジカルボン酸類、(ハ)ハーフエステル類、および(ニ)ジカルボン酸無水物からなる群から選択される少なくとも1種を用いる。

10

【0023】

(b)エチレン系不飽和カルボン酸単量体の使用量は、全単量体の使用量を100重量部として、0.01～15重量部、好ましくは0.05～10重量部の範囲から選ばれる。この場合、単量体(b)の使用量が0.01重量部未満であると接着強度のほか、紙塗工用共重合体ラテックスの機械的、化学的安定性が低下する。一方、単量体(b)の使用量が15重量部を超えると、得られるラテックスの粘度が高くなりすぎ、その取扱いが難しくなるため、作業性が低下し、実用性が低下したものとなる。

【0024】

(c)上記(a)共役ジエン系単量体および(b)エチレン系不飽和カルボン酸単量体と共重合可能な他の単量体(以下、「(c)他の単量体」ともいう)としては、好ましくは、分子中に重合性不飽和結合を1個あるいは2個以上有する化合物を使用することができる。

20

【0025】

(c)他の単量体としては、例えば、(イ)芳香族ビニル化合物、(ロ)アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、(ハ)不飽和二塩基酸アルキルエステル、(ニ)無水マレイン酸、(ホ)シアン化ビニル化合物、(ヘ)アクリルアミドおよびメタクリルアミド、(ト)ビニルエステル、(チ)ビニルエーテル、(リ)ハロゲン化ビニル、(ヌ)アミノ基を有する塩基性単量体、(ル)ビニルピリジン、(ヲ)オレフィン、(ワ)ケイ素含有 α,β -エチレン性不飽和単量体、(カ)アリル化合物等が挙げられる。これらは単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

30

【0026】

(イ)芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、エチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、プロモスチレン、ビニルベンジルクロリド、 p - t -ブチルスチレン、クロロスチレン、アルキルスチレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等が挙げられ、特に、スチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

【0027】

(ロ)アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、 t -ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、 n -アミル(メタ)アクリレート、イソアミルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチル-ヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(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、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレ

40

50

ングリコールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(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、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、
 - (メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、
 - (メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ(メタ)アクリロキシプロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシエトキシ]フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシ・ジエトキシ]フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシ・ポリエトキシ]フェニル]プロパン、イソボルニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

【0028】

(ハ)不飽和二塩基酸アルキルエステルとしては、例えば、クロトン酸アルキルエステル、イタコン酸アルキルエステル、フマル酸アルキルエステル、マレイン酸アルキルエステル等が挙げられる。

20

【0029】

(ホ)シアン化ビニル化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0030】

(ヘ)アクリルアミドおよびメタクリルアミドとしては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-アルコキシ(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0031】

(ト)ビニルエステルとしては、例えば、酢酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルステアレート、ビニルラウレート、ビニルミリステート、ビニルプロピオネート、パーサティク酸ビニル等が挙げられる。

30

【0032】

(チ)ビニルエーテルとしては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アミルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。

【0033】

(リ)ハロゲン化ビニルとしては、例えば、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等が挙げられる。

【0034】

40

(ヌ)アミノ基を有する塩基性単量体としては、例えば、アミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0035】

(ヲ)オレフィンとしては、例えば、エチレン等が挙げられる。

【0036】

(ワ)ケイ素含有、
 - エチレン性不飽和単量体としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0037】

(カ)アリル化合物としては、例えば、アリルエステル、ジアリルフタレート等が挙げ

50

られる。

【 0 0 3 8 】

これらの単量体は単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【 0 0 3 9 】

(c)他の単量体は、得られる共重合体に適度の硬さ、弾性および耐水性を付与するために用いられる。(c)他の単量体の使用量は、全単量体の使用量を100重量部として5～89.99重量部、好ましくは15～79.95重量部である。(c)他の単量体の使用量が5重量部未満では耐水性が劣り、一方、(c)他の単量体の使用量が79.95重量部を超えると共重合体が硬くなりすぎ、接着強度が低下する。

【 0 0 4 0 】

(GPC測定ゲルの含量、およびポリスチレン換算の分子量で100万に対応する溶出時間より遅く検出される成分の重量平均分子量)

本発明の紙塗工用共重合体ラテックスは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定から得られる分子量分布において、ポリスチレン換算の分子量で100万に対応する溶出時間より早く検出される成分を31%以上、好ましくは35～90%、特に好ましくは51～90%含む。なお、本発明においては、前記ポリスチレン換算の分子量で100万に対応する溶出時間より早く検出される成分をGPC測定ゲルとする。GPC測定ゲルの含量が31%未満であると、良好な接着強度が得られない。

【 0 0 4 1 】

本発明の共重合体ラテックスにおいて、GPC測定ゲルの含量を31%以上とするためには、重合温度、分子量調整剤の量、単量体の添加方法、開始剤の量・種類等により制御することができる。

【 0 0 4 2 】

また、GPCの測定から得られる分子量分布において、ポリスチレン換算の分子量で100万に対応する溶出時間より早く検出される成分とは、図1に示すように、縦軸に検出量、横軸に溶出時間をとった溶出曲線1において、溶出曲線1と横軸で囲まれた部分を全面積 S ($S = S_1 + S_2$)とした場合、ポリスチレン換算の分子量で100万に対応する溶出時間 T_1 より早く検出される成分(S_1)をいう。また、ポリスチレン換算の分子量で100万に対応する溶出時間 T_1 より遅く検出される成分とは、図1において、分子量100万の重合体が検出される時間 T_1 より遅く検出される成分(S_2)をいう。

【 0 0 4 3 】

以上のようにして得られたGPC測定ゲルの含量(%)は、以下に示す式により求められる。

【 0 0 4 4 】

$$\text{GPC測定ゲルの含量}(\%) = S_1 / (S_1 + S_2) \times 100$$

また、GPCの測定から得られる分子量分布において、ポリスチレン換算の分子量で100万に対応する溶出時間より遅く検出される成分は、その重量平均分子量が30,000～400,000であり、好ましくは40,000～200,000である。この間に検出される成分の重量平均分子量が30,000未満であると、良好な接着強度が得られず、一方、かかる成分の重量平均分子量が400,000より大きいと、良好な接着強度が得られるが、得られるラテックスの粘度が高くなりすぎ、その取扱いが難しくなるため作業性が低下し、実用性が低下してしまう。

【 0 0 4 5 】

ここでいうポリスチレン換算の分子量で100万に対応する溶出時間より遅く検出される成分の重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにてポリスチレン換算により求めた値のことである。かかる成分の重量平均分子量は、重合温度、分子量調節剤、開始剤の量や種類等の重合処方により制御することができる。

【 0 0 4 6 】

本発明において、GPCは、例えば以下の条件で測定される。

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

50

(試料の調製)

固形分を4.8重量%に調整した共重合体ラテックス0.3gに水1gと、常法に従い洗浄、水洗したカチオン交換樹脂約1gとを加え、陽イオンを除去する。次に、テトラヒドロフラン50mlを加えて2時間放置し、溶解させる。続いて、ポリテトラフルオロエチレン製メンブ레인フィルター（ポアサイズ3μm、アドバンテック(ADVANTEC)社製）で濾過し、濾液を測定試料とする。

【0048】

(装置、測定条件など)

測定装置：HLC-8020（東ソー（株）製）

充填剤の種類、粒子径：ポリスチレンゲル 30μm

GMH HR-H(30)（東ソー（株）製）

カラムサイズ：7.8mm ID × 300mm

溶媒：テトラヒドロフラン

試料濃度：0.3重量%

注入量：30μl

流速：1ml/分

温度：40

検出器：示差屈折率計

なお、測定に際しては、分子量既知のポリスチレン標準物質を用いて、予め検量線を作成し、ポリスチレン換算の分子量として表した。

【0049】

(トルエン不溶分)

また、本発明の紙塗工用共重合体ラテックスは、トルエン不溶分が3.1重量%以上であり、より好ましくは5.1～9.5重量%である。トルエン不溶分が3.1重量%未満では、ドライ強度が低下し、機械的安定性、ベトツキ防止性も低下してしまう。

【0050】

本発明の共重合体ラテックスのトルエン不溶分は以下のようにして測定された値である。

【0051】

まず、共重合体ラテックスをpH8.0に調整し、イソプロパノールで凝固させた後、得られた固形分をメタノールで洗浄、乾燥させる。この固形分約0.3g（全固形分量A）をトルエン100mlに室温で20時間浸漬させた後、No.2定性ろ紙を用いてろ過した。ろ液の一部（Cml）を正確に採取して、蒸発凝固させ、得られた残存固形分（トルエン可溶分量B）を秤量し、下記式によってトルエン不溶分を決定する。

トルエン不溶分(%) = { (A - B × (100 / C)) / A } × 100 (%)

上記のトルエン不溶分は、重合温度、分子量調節剤の量・種類、単量体の添加方法などによって制御できる。

【0052】

(紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法)

本発明の共重合体ラテックスは、前述した単量体(a)～(c)を乳化重合することにより製造される。また、本発明の共重合体ラテックスは、重合開始剤として、ラジカル触媒および還元剤を用いて乳化重合することにより製造されるのが好ましい。ラジカル触媒に還元剤を並存させて乳化重合を行うことにより、共重合体ラテックスの機械的、化学的安定性が向上する。

【0053】

(重合開始剤)

ラジカル触媒は、熱または還元性物質の存在下でラジカル分解して単量体の付加重合を行わしめるもので、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩に代表される無機系触媒、ならびにクメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド等のハイドロパー

10

20

30

40

50

オキサイド類等の有機系触媒を使用することができる。

【 0 0 5 4 】

また、還元剤としては、例えば、エルソルビン酸、エルソルビン酸ナトリウム、エルソルビン酸カリウム、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸カリウム、糖類、ロンガリットソディウムホルムアルデヒドスルホキシレート、亜硫酸水素ナトリウム・亜硫酸水素カリウム・亜硫酸ナトリウム・亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩、ピロ亜硫酸水素ナトリウム・ピロ亜硫酸水素カリウム・ピロ亜硫酸ナトリウム・ピロ亜硫酸カリウム等のピロ亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、亜リン酸、亜リン酸ナトリウム・亜リン酸カリウム・亜リン酸水素ナトリウム・亜リン酸水素カリウム等の亜リン酸塩、ピロ亜リン酸、ピロ亜リン酸ナトリウム・ピロ亜リン酸カリウム・ピロ亜リン酸水素ナトリウム・ピロ亜リン酸水素カリウム等のピロ亜リン酸塩、メルカプタンが挙げられる。これらの還元剤は、好ましくは、単量体 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部が使用される。

10

【 0 0 5 5 】

また、ラジカル触媒および還元剤のより具体的な添加方法として、例えば、両者を別々の供給配管から同時に連続的に重合反応器に添加する方法、ラジカル触媒が還元剤よりも過剰に存在する重合系内に還元剤を連続的に添加する方法、還元剤がラジカル触媒よりも過剰に存在する重合系内に開始剤を連続的に添加する方法が挙げられる。なお、ラジカル触媒と還元剤との等量比は、1 0 0 / 1 から 1 / 1 0 0 の間とするのが好ましい。

【 0 0 5 6 】

さらに、ラジカル触媒および還元剤に加えて、酸化還元触媒を重合系内に添加して乳化重合を行うことができる。酸化還元触媒としては、金属触媒、例えば、2 価の鉄イオン、3 価の鉄イオン、銅イオンなどが挙げられる。前述した還元剤と同様に、酸化還元触媒も、重合系にそれぞれ回分的、連続的あるいはこの両者を組み合わせて添加することができる。ラジカル触媒、還元剤、および酸化還元触媒の好ましい組み合わせとして、ラジカル触媒として過硫酸カリウム、還元剤として亜硫酸水素ナトリウム、および酸化還元触媒として硫酸第一鉄を用いたものが挙げられる。

20

【 0 0 5 7 】

(重合温度)

重合温度の範囲は、好ましくは 5 から 8 0 の間であり、より好ましくは 2 0 から 7 0 の間であり、さらに好ましくは 2 0 から 6 0 の間である。この範囲の温度で得られた共重合体ラテックスは、紙塗工用バインダとしてのドライピック強度およびベタツキ防止性のバランスが良好である。

30

【 0 0 5 8 】

(乳化剤)

ここで、乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤などを単独で、あるいは 2 種以上を併用して使用できる。

【 0 0 5 9 】

ここで、アニオン性界面活性剤としては、例えば高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、ポリエチレングリコールアルキルエーテルの硫酸エステルなどが挙げられる。

40

【 0 0 6 0 】

ノニオン性界面活性剤としては、通常のポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型などが用いられる。

【 0 0 6 1 】

両性界面活性剤としては、アニオン部分としてカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩を、カチオン部分としてアミン塩、第 4 級アンモニウム塩を含むものが挙げられ、具体的にはラウリルベタイン、ステアリルベタインなどのベタイン類、ラウリル - アラニン、ステアリル - アラニン、ラウリルジ (アミノエチル) グリシン、オクチルジ (アミノエチル) グリシンなどのアミノ酸タイプのものなどが用いられる。

50

【 0 0 6 2 】

これら乳化剤のうち、アルキルベンゼンスルホン酸塩がより好ましく使用され、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムがさらに好ましく使用される。

【 0 0 6 3 】

乳化剤の使用量は、全単量体 1 0 0 重量部当り通常 0 . 0 5 ~ 2 重量部であるのが好ましく、0 . 0 5 ~ 1 重量部であるのがより好ましい。乳化剤の使用量が 2 重量部を超えると、耐水性が低下し、紙塗工用組成物の泡立ちが著しくなって塗工時に問題となる。

【 0 0 6 4 】

また、これらの乳化剤は、重合系にそれぞれ回分的、連続的あるいはこの両者を組み合わせて添加されるのが好ましい。

10

【 0 0 6 5 】

(分子量調節剤)

本発明の共重合体ラテックスの製造工程において、乳化重合に使用する分子量調節剤には特に制限はなく、具体的には、n - ヘキシルメルカプタン、n - オクチルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタン、n - ヘキサデシルメルカプタン、n - テトラデシルメルカプタン、t - テトラデシルメルカプタン、チオグリコール酸などのメルカプタン類、ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムスルフィド類、クロロホルム、四塩化炭素、四臭化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類、ペンタフェニルエタン、 α - メチルスチレンダイマーなどの炭化水素類、およびアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2 - エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノーレン、 α - テルネピン、 β - テルネピン、ジペンテン、1, 1 - ジフェニルエチレンなどを挙げることができる。これらは単独でも、あるいは2 種以上を組み合わせで使用することもできる。これらのうち、メルカプタン類、キサントゲンジスルフィド類、チウラムジスルフィド類、1, 1 - ジフェニルエチレン、 α - メチルスチレンダイマーなどがより好適に使用される。

20

【 0 0 6 6 】

分子量調節剤の使用量は、好ましくは全単量体 1 0 0 重量部当り 0 ~ 2 0 重量部、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 5 重量部、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 重量部である。この分子量調節剤の使用量が全単量体 1 0 0 重量部当り 2 0 重量部を超えると、接着強度が低下するため好ましくない。

30

【 0 0 6 7 】

また、分子量調節剤の重合系内への添加方法は、一括添加、回分的添加、連続的添加、あるいはこれらの組み合わせのいずれでもよい。

【 0 0 6 8 】

本発明においては、必要により種々の重合調節剤を添加してもよい。例えば、p H 調節剤、各種キレート剤などを使用することができる。

【 0 0 6 9 】

p H 調節剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムなどが挙げられる。各種キレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸ナトリウムなどが挙げられる。

40

【 0 0 7 0 】

上記の単量体を重合する方法としては、好ましくは単量体成分の一部を予め重合し、次いで残りの単量体を添加して重合する方法が挙げられる。このときの単量体の添加方法としては、重合系内への単量体の一括添加、回分的添加、または連続的添加のいずれの方法を用いてもよく、あるいはこれらを組み合わせてもよい。ここで、回分的添加とは、複数回に分けて添加するという意味であり、連続的とは、所定時間内において所定量を継続して添加するという意味である。

【 0 0 7 1 】

50

本態様において、前述したように、ラジカル触媒および還元剤の存在下で乳化重合を行うことができる。これにより、前述した効果についてより一層優れた効果を奏することができる。さらに、より好ましくは、ラジカル触媒および還元剤を用いて乳化重合する際に、単量体の反応工程中に、還元剤の少なくとも一部を回分的、連続的、あるいはこの両者を組み合わせて添加する方法を用いることができる。

【0072】

(紙塗工用組成物)

本発明の共重合ラテックスは、紙塗工用組成物に好適に用いることができる。

【0073】

本発明における共重合体ラテックスが用いられた紙塗工用組成物は、無機顔料あるいは有機顔料に、上記共重合体ラテックス、さらに必要に応じて他のバインダ、水溶性高分子や各種添加剤など種々の助剤が配合されて用いられる。上記共重合体ラテックスの配合量は、好ましくは顔料100重量部に対して共重合体ラテックス0.5～100重量部(固形分として)、より好ましくは1～100重量部、特に好ましくは1～30重量部である。共重合体ラテックスが0.5重量部未満であると、接着強度が低下し、一方100重量部を超えるとインク乾燥性が低下する。

【0074】

また、前記無機顔料としては、例えば、カオリンクレー、硫酸バリウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、サチンホワイト、タルク、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛などを使用することができる。また、有機顔料としては、例えば、ポリスチレンラテックス、尿素ホルマリン樹脂などを使用することができる。これらは目的に応じて、単独でもあるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0075】

また、顔料の一部または全部を中空重合体粒子とすることもできる。ここで、中空重合体粒子とは、重合体層の内部に空孔を有する重合体粒子をいう。

【0076】

中空重合体粒子の平均粒子径は、好ましくは50～10,000nmであり、中空重合体粒子の中空容積率は、好ましくは20～80%である。また、中空重合体粒子の重合体成分は、上記の(a)、(b)、および(c)から選択される単量体から重合されたものであることが好ましく、特に好ましくは芳香族ビニル化合物、アクリル酸エステル、およびメタクリル酸エステルのうち少なくとも1以上を含む単量体から重合されたものである。また、中空重合体粒子の重合体成分は、架橋構造であってもよい。また、中空重合体粒子のTgは、好ましくは25以上である。

【0077】

他のバインダとしては、例えば、澱粉、酸化澱粉、大豆蛋白、カゼインなどの天然バインダ、あるいはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルラテックス、アクリル系ラテックスなどの合成ラテックスを使用することができる。

【0078】

さらに、一般に使用されている種々の助剤、例えば分散剤(ピロリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなど)、消泡剤(ポリグリコール、脂肪酸エステル、リン酸エステル、シリコンオイルなど)、レベリング剤(ロート油、ジシアンアミド、尿素など)、防腐剤、耐水化剤(ホルマリン、ヘキサミン、メラミン樹脂、尿素樹脂、グリオキサールなど)、離型剤(ステアリン酸カルシウム、パラフィンエマルジョンなど)、蛍光染料、カラー保持性向上剤(カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウムなど)を必要に応じて、本発明の紙塗工用組成物に配合することができる。

【0079】

本発明の共重合体ラテックスを用いた紙塗工用組成物、特にオフセット印刷紙用の紙塗工用組成物には、顔料接着剤として、上記共重合体ラテックスに加えて、カゼイン、カゼイン変性物、澱粉、澱粉変性物、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等の水溶性物質を必要に応じて組み合わせて使用することができる。

【 0 0 8 0 】

本発明の共重合体ラテックスを用いた紙塗工用組成物においては、一般に使用されている種々の配合剤、例えば、耐水強度改良剤、顔料分散剤、粘度調節剤、着色顔料、蛍光染料、およびpH調節剤を任意に配合することができる。

【 0 0 8 1 】

また、本発明の共重合体ラテックスは、オフセット印刷用またはグラビア印刷用のバインダとして好適に使用されるが、オフセット印刷用またはグラビア印刷用以外の用途、例えば凸版印刷などの各種印刷用紙、および紙のコーティング剤に使用することができる。

【 0 0 8 2 】

さらに、本発明の共重合体ラテックスが用いられた紙塗工用組成物は、例えばエアーナイフコータ、ブレードコータ、ロールコータ、アプリケータなどの公知の方法によって、原紙に塗工される。

【 0 0 8 3 】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。なお、実施例中の「%」および「部」は、特に記載がない限りそれぞれ重量%および重量部を意味するものである。

【 0 0 8 4 】

(実施例 1、2)

(共重合体ラテックスの製造方法)

攪拌装置および温度調節機を備えた耐圧反応容器に、表 1 に示される 1 段目成分を仕込み、窒素で重合系内を置換した後、続いて重合系内の温度を 40 に昇温し 2 時間重合を行い、次に、表 1 に示される 2 段目成分、および還元剤水溶液の 1 / 2 量を 5 時間かけて連続的に重合系内に添加した。その後、重合を完結させるために、残り 1 / 2 量の還元剤水溶液をさらに 5 時間かけて連続的に添加した。最終的な重合転化率は 98 % であった。

【 0 0 8 5 】

得られた共重合体ラテックスを、水酸化ナトリウムを用いて pH 7 . 5 に調整した後、水蒸気を吹き込んで未反応単量体を除去し、さらに加熱水蒸気蒸留によって固形分濃度 50 % の共重合体ラテックスを得た。

【 0 0 8 6 】

得られた各共重合体ラテックスについて、GPC 測定によって、ポリスチレン換算の分子量 100 万に対応する溶出時間より早く検出される成分 (GPC 測定ゲル) の含量 (%)、およびポリスチレン換算の分子量 100 万に対応する溶出時間より遅く検出される成分 (以下、「成分 (X)」とする) の重量平均分子量を求めた。前記含量および重量平均分子量は、既述の方法によって求めた。

【 0 0 8 7 】

また、得られた共重合体ラテックスのトルエン不溶分は、先に記載の方法により求めた。

【 0 0 8 8 】

さらに、各共重合体ラテックスについて、大塚電子社製の粒子径測定装置 (LPA - 3100) を用いて粒子径を測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 9 】

(紙塗工用組成物の調製)

実施例 1、2 で製造した共重合体ラテックスを用いて、下記の処方により、オフセット印刷用紙塗工用組成物を調製した。

配合 ;

カオリンクレー	70 . 0 部
炭酸カルシウム	30 . 0 部
分散剤	0 . 2 部
水酸化ナトリウム	0 . 1 部
澱粉	4 . 0 部

10

20

30

40

50

ラテックス（固形分として）

10.0部

水

全固形分が60%となるように適当量添加

この紙塗工用組成物を、塗工紙の片面に塗工量が 13.0 ± 0.5 gとなるように、電動式ブレードコータ（熊谷理器（株）製）を用いて塗工し、150の電気式熱風乾燥機にて15秒乾燥させた。得られた塗工紙を23、湿度50%の恒温恒湿槽に1昼夜放置し、その後、線圧 100 kg/cm 、ロール温度50の条件でスーパーカレンダー処理を4回行った。得られた塗工紙の性能評価は以下の方法にて行った。なお、（8）および（9）においては、後述する実施例5および6においてのみ評価を行った。

【0090】

（1）ドライピック強度

10

R I印刷機で印刷したときのピックアップの強度を肉眼で判定し、5段階で評価した。ピックアップ現象が少ないものほど高得点とした。数値は測定回数6回の平均値で示した。

【0091】

（2）ウェットピック強度

R I印刷機を用いて、塗工紙表面を給水ロールで湿してからR 1印刷機で印刷したときのピックアップの強度を肉眼で判定し、5段階で評価した。ピックアップ現象が少ないものほど高得点とした。数値は測定回数6回の平均値で示した。

【0092】

（3）印刷光沢

R I印刷機を用いてオフセット用インキをベタ塗りし、村上式光沢計を使用して入射角60度で測定した。

20

【0093】

（4）ラテックス再分散性

ラテックスを黒羅紗紙上にNo. 18ロッドにより塗布し、室温で1分間乾燥させた後、直ちに40の温水で3分間洗浄した。かかる黒羅紗紙を室温で乾燥させた後、黒羅紗紙上に残るラテックス皮膜の程度を5段階で評価した。ラテックス皮膜の程度が小さいものほど高得点とした。数値は測定回数3回の平均値で示した。

【0094】

（5）ベトツキ防止性

ラテックスをポリエチレンテレフタレートフィルム上にNo. 18ロッドにより塗布し、120で30秒間乾燥させ、皮膜を形成させる。この皮膜と黒羅紗紙とを合わせて、ベンチスーパーカレンダーにより線圧 200 kg/cm 、湿度70の条件で圧着させる。両者を引き剥がして、黒羅紗紙のラテックスへの転写の程度を目視で5段階で評価した。転写の程度が少ないものほど高得点とした。数値は測定回数6回の平均値で示した。

30

【0095】

（6）機械的安定性

市販のマロン式機械的安定度試験機を用いて、共重合体ラテックス（固形分濃度30重量%、試料120 g）に、ロータ回転数1,000 rpm、ロータ荷重15 kg、回転時間15分の条件で機械的剪断を与えた後、120メッシュの金網に残る凝集物を捕捉した。捕捉した凝集物を乾燥させた後、元の試料固形分重量に対する凝集物の割合を重量%で求めた。

40

【0096】

（7）ミスドット率（グラビア印刷適性の指標）

大蔵省印刷局式グラビア印刷試験機（熊谷理器（株）製）を用い、インキは大日本インキ（株）製、DICグラビアインキOG 104紅をザンカップNo. 3で9秒になるようトルエンで希釈したものを用い、印刷速度100 m/分、線圧 20 kg/cm で印刷し、ミスドットの発生状態を観察することにより、ミスドット率を測定した。ミスドット率は、数値の小さいほど良好である。

【0097】

（8）カレンダーロール汚れ耐性

50

スーパーカレンダー掛け前の塗工紙の塗工面にアルミニウムシートを重ね、ロール温度 60、線圧 250 kg/cm でスーパーカレンダーに通した後、塗工紙とアルミニウムシートを剥離し、アルミニウムシートの汚れ具合を光沢低下 (%) で表示した。数値が小さいほど汚れが少ないことを示す。

【0098】

上記の評価方法で評価した結果を表 2 に示した。

【0099】

(実施例 3 ~ 6)

攪拌装置および温度調節機を備えた耐圧反応容器に、表 1 に示される 1 段目成分を仕込み、窒素で重合系内を置換し、続いて重合系内の温度を 50 に昇温した後、表 1 に示される 2 段目成分および還元剤水溶液の 1 / 3 量を 3 時間かけて重合系内に連続的に添加した。さらに、表 1 に示す 3 段目成分および還元性水溶液の 1 / 3 量を 3 時間かけて重合系内に連続的に添加した。その後、重合を完結させるために、残り 1 / 3 量の還元剤水溶液をさらに 5 時間かけて連続的に添加し重合を継続させた。最終的な重合転化率は 98 % であった。

【0100】

得られた共重合体ラテックスについて、実施例 1、2 と同じ方法で pH 調整、濃縮を実施した。

【0101】

得られた各共重合体ラテックスについて、平均粒子径、トルエン不溶分ならびに実施例 1、2 において既述した GPC 測定ゲルの含量 (%) および成分 (X) の重量平均分子量を、実施例 1、2 と同じ方法で求めた。これらの含量および重量平均分子量は、既述の方法によって求めた。さらに、各共重合体ラテックスについて、実施例 1、2 と同様の方法にて粒子径を測定した。その結果を表 2 に示す。

【0102】

実施例 3、4 においては、実施例 1、2 と同じ方法で、オフセット印刷用の紙塗工用組成物の調製、塗工紙の作製、および作製した塗工紙の性能評価を行った。また、実施例 5、6 においては、下記に示す配合比によりグラビア印刷用紙塗工用組成物を調製した。

配合；

カオリンクレー	100.0 部
分散剤	0.2 部
水酸化ナトリウム	0.1 部
澱粉	1.0 部
ラテックス (固形分として)	7.0 部
水	全固形分が 60 % となるように適当量添加

これらの組成物に、さらに適当量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して、組成物の pH を 9.0 に調整した。続いて、得られた組成物を 54 g/m² のコート厚紙の片面に、塗工量が 13 ± 0.5 g/m² になるように、電動式ブレードコータを用いて塗工した。得られた塗工紙を室温 20、相対湿度 65 % の室内に一昼夜放置し、その後、ロール温度 50、線圧 200 kg/cm の条件でスーパーカレンダー処理を 4 回行い、前述の試験を実施した。

【0103】

以上の方法により得られた塗工紙について、前述したドライピック強度、ミスドット率、カレンダーロール汚れ耐性について評価を行った。

【0104】

得られた紙塗工用組成物の評価結果を表 2 に示す。

【0105】

(実施例 7)

実施例 1 において得られた共重合体ラテックスを用いて、顔料としてカオリンクレー 60.0 部および中空重合体粒子 10.0 部を用いた以外は実施例 1 と同様の配合比により

、実施例 1 と同様の方法にて紙塗工用組成物を調製した。その評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 6 】

【表 1】

成分 (部)	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
(1 段目成分)						
水	100	100	100	100	100	100
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.3	0.6	0.3	0.3	0.1	0.1
過硫酸カリウム	1	1	1	1	1	1
硫酸第一鉄・7 水塩	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004
ブタジエン	5	5				
スチレン	2					
アクリロニトリル	2	2				
アクリル酸			1	2	0.2	0.3
イタコン酸	0.5		1		0.3	0.2
α -メチルスチレンダイマー		0.1				
t-ドデシルメルカプタン	0.3	0.4				
(2 段目成分)						
ブタジエン	35	30	20	28	40	35
スチレン	25	45	21	17	17	16.5
アクリロニトリル	9	5	5	10	9	5
メタクリル酸メチル	20	10	10			7
アクリル酸	1	1.5	0.5		2	1
イタコン酸	0.5	1.5	0.5		1	2
α -メチルスチレンダイマー	0.4	0.2	0.3	0.3	0.5	0.5
t-ドデシルメルカプタン	0.4	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4
(還元剤水溶液)						
水	10	10	10	10	10	10
ロンガリット		0.4				0.4
亜硫酸水素ナトリウム	0.3		0.3	0.3	0.3	
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.2				0.1	0.1
(3 段目成分)						
ブタジエン			15	12	10	20
スチレン			22	26	11	7
アクリロニトリル			4		4	2
メタクリル酸メチル				5	5	4
イタコン酸					0.5	
α -メチルスチレンダイマー				0.5	0.5	0.3
t-ドデシルメルカプタン			0.1	0.3	0.1	0.1

【 0 1 0 7 】

【表 2】

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
〈共重合体ラテックスの特性〉 粒子径 (nm)	115	125	120	110	140	150	115
G P C測定ゲル含量 (%)	62	58	71	80	78	84	62
成分 (X) の重量平均分子量	9 万	10万	8 万	7 万	8 万	7 万	9 万
トルエン不溶分 (%)	73	63	84	88	85	89	73
機械的安定性 (%)	0. 003	0. 005	0. 003	0. 001	0. 001	0. 001	0. 004
〈紙塗工用組成物の物性評価〉							
ドライピック強度	4. 6	4. 1	4. 7	4. 8	4. 9	4. 9	4. 6
ウェットピック強度	4. 4	4. 2	4. 2	4. 5	—	—	4. 5
印刷光沢 (%)	83. 6	81. 6	86. 0	85. 0	—	—	87. 6
ベトツキ防止性	4. 5	4. 7	4. 8	4. 5	—	—	4. 5
ラテックス再分散性	4. 6	4. 8	4. 8	4. 6	—	—	4. 6
ミスドット率 (%)	—	—	—	—	3	1. 5	—
カレンダーロール汚れ耐性	—	—	—	—	4. 5	4. 2	—

【 0 1 0 8 】

(比較例 1)

攪拌装置および温度調節機を備えた耐圧反応容器に、表 3 に示される 1 段目成分を仕込み、窒素で重合系内を置換し、続いて重合系内の温度を 4 0 に昇温した後 1 時間重合を行った。次に、表 3 に示される 2 段目成分、および開始剤水溶液の 1 / 2 量を 7 時間かけて連続的に重合系内に添加した。その後、重合を完結させるために、重合温度を 8 5 に昇温し、さらに、残り 1 / 2 量の開始剤水溶液を 4 時間かけて連続的に添加した。最終的な重合転化率は 9 8 % であった。

【 0 1 0 9 】

得られた共重合体ラテックスについて、実施例 1、2 と同じ方法で p H 調整、濃縮を実施した。

【 0 1 1 0 】

得られた各共重合体ラテックスについて、平均粒子径、トルエン不溶分ならびに G P C 測定ゲルの含量 (%) および成分 (X) の重量平均分子量を、実施例 1、2 と同じ方法で求めた。これらの含量および重量平均分子量は、既述の方法によって求めた。さらに、各共重合体ラテックスについて、実施例 1、2 と同様の方法にて粒子径を測定した。

【 0 1 1 1 】

また、比較例 1 においては、実施例 1、2 と同じ方法で、オフセット印刷用の紙塗工用組成物の調製、塗工紙の作製、および作製した塗工紙の性能評価を行った。以上の結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 2 】

(比較例 2 ~ 4)

攪拌装置および温度調節機を備えた耐圧反応容器に、表 3 に示される 1 段目成分を仕込み、窒素で重合系内を置換し、続いて重合系内の温度を 5 0 に昇温した後、表 1 に示される 2 段目成分および開始剤水溶液の 1 / 3 量を 5 時間かけて重合系内に連続的に添加した。さらに、表 3 に示す 3 段目成分および開始剤水溶液の 1 / 3 量を 5 時間かけて重合系内に連続的に添加した。その後、重合を完結させるために、残り 1 / 3 量の開始剤水溶液

をさらに5時間かけて連続的に添加し重合を継続させた。最終的な重合転化率は98%であった。

【0113】

得られた共重合体ラテックスについて、実施例1、2と同じ方法でpH調整、濃縮を実施した。

【0114】

得られた各共重合体ラテックスについて、平均粒子径、トルエン不溶分ならびにGPC測定ゲルの含量(%)および成分(X)の重量平均分子量を、実施例1、2と同じ方法で求めた。これらの含量および重量平均分子量は、既述の方法によって求めた。さらに、各共重合体ラテックスについて、実施例1、2と同様の方法にて粒子径を測定した。その結果を表4に示す。

10

【0115】

【表3】

成分 (部)	比 較 例			
	1	2	3	4
〈1 段目成分〉				
水	100	100	100	100
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.3	0.3	0.3	0.1
過硫酸カリウム	1	1	1	1
硫酸第一鉄・7 水塩	0.005	0.004	0.004	0.004
ブタジエン	5			
スチレン	2			
アクリロニトリル	2			
アクリル酸		1	2	0.3
イタコン酸	0.5	1		0.2
t-ドデシルメルカプタン	0.3			
〈2 段目成分〉				
ブタジエン	35	20	28	35
スチレン	25	21	17	16.5
アクリロニトリル	9	5	10	5
メタクリル酸メチル	20	10		7
アクリル酸	1	0.5		1
イタコン酸	0.5	0.5		2
α -メチルスチレンダイマー	0.6	0.7	0.3	0.1
t-ドデシルメルカプタン	0.7	0.7	0.3	0.1
〈開始剤水溶液〉				
水	10	10	10	10
過硫酸ナトリウム	0.3	0.3	0.3	0.4
〈3 段目成分〉				
ブタジエン		15	12	20
スチレン		22	26	7
アクリロニトリル		4		2
メタクリル酸メチル			5	4
α -メチルスチレンダイマー		0.7	0.5	
t-ドデシルメルカプタン		0.5	0.3	0.1

10

20

30

40

【 0 1 1 6 】

【 表 4 】

	比 較 例			
	1	2	3	4
〈共重合体ラテックスの特性〉 粒子径 (nm)	118	123	106	155
G P C測定ゲル含量 (%)	62	27	80	95
成分 (X) の重量平均分子量	2.7万	4万	2.5万	2.7万
トルエン不溶分 (%)	68.4	28.0	83.7	95.1
機械的安定性 (%)	0.098	0.120	0.040	0.010
〈紙塗工用組成物の物性評価〉				
ドライピック強度	3.7	2.4	3.8	2.4
ウェットピック強度	4.4	3.1	2.5	—
印刷光沢 (%)	80.1	78.0	85.0	—
ベトツキ防止性	3.6	2.6	3.7	—
ミスドット率 (%)	—	—	—	30
カレンダーロール汚れ耐性	—	—	—	6

10

20

【 0 1 1 7 】

比較例 2、3 においては、実施例 1、2 と同じ方法で、オフセット印刷用の紙塗工用組成物の調製、塗工紙の作製、および作製した塗工紙の性能評価を行った。また、比較例 4 においては、実施例 5、6 と同じ方法で、グラビア印刷用の紙塗工用組成物の調製、塗工紙の作製、および作製した塗工紙の性能評価を行った。以上の結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 8 】

実施例 1～7 は、本発明の共重合体ラテックスおよびそれを用いた紙塗工用組成物である。表 2 に示される結果から明らかなように、本発明の共重合体ラテックスは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) の測定から得られる分子量分布において、ポリスチレン換算の分子量で 100 万に対応する溶出時間より早く検出される成分 (G P C 測定ゲル) の含量が 31% 以上、ポリスチレン換算の分子量で 100 万に対応する溶出時間より遅く検出される成分の重量平均分子量が 30,000～400,000 であり、かつトルエン不溶分が 31 重量% 以上であることにより、かかる共重合体ラテックスを紙塗工用バインダに用いた場合、高速印刷時において極めて大きな変形に対して高い耐性を有することから高い接着強度を有する。さらに、印刷光沢、ベトツキ防止性、機械的安定性、再分散性に優れている。

30

【 0 1 1 9 】

比較例 1、3 は、共重合体ラテックスの重量平均分子量が範囲未満の例であり、ドライピック強度、ベトツキ防止性、機械的安定性が劣る。比較例 2 は、共重合体ラテックスの G P C 測定ゲル含量およびトルエン不溶分が範囲未満の例であり、ドライピック強度、ウェットピック強度、機械的安定性、ベトツキ防止性が劣る。比較例 4 は、共重合体ラテックスの重量平均分子量が範囲未満の例であり、ミスドット率およびドライ強度が劣る。

40

【 0 1 2 0 】

以上のように、本発明の共重合体ラテックスおよびそれを用いた紙塗工用組成物は、接着強度、再分散性、印刷光沢、ベトツキ防止性に優れている。さらに、機械的安定性が向上し、塗工操作性、印刷操作性、印刷適性に優れたものであり、極めて工業的価値が高い。

【 図面の簡単な説明 】

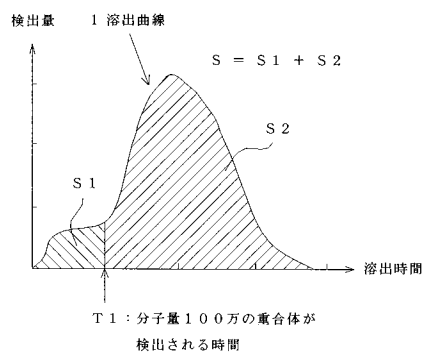
50

【図 1】 G P C 測定で得られる、縦軸に検出量、横軸に溶出時間を示す溶出曲線である。

【符号の説明】

- 1 溶出曲線
- S 溶出曲線、縦軸、および横軸で囲まれた面積（全面積）
- S 1 ポリスチレン換算の分子量で 1 0 0 万に対応する溶出時間 T 1 より早く検出される成分
- S 2 T 1 より遅く検出される成分
- T 1 分子量 1 0 0 万の重合体が検出される時間

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 石川 理

東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

審査官 常見 優

(56)参考文献 特開平 0 8 - 2 6 9 2 4 6 (J P , A)

特開平 1 0 - 2 4 5 4 5 0 (J P , A)

特開平 0 3 - 0 3 3 2 9 6 (J P , A)

特開平 0 1 - 2 4 9 8 6 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

D21B1/00-1/38

D21C1/00-11/14

D21D1/00-99/00

D21F1/00-13/12

D21G1/00-9/00

D21H11/00-27/42

D21J1/00-7/00

C08K3/00-13/08

C08L1/00-101/14

C08C19/00-19/44

C08F6/00-246/00,301/00