

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4232239号
(P4232239)

(45) 発行日 平成21年3月4日(2009.3.4)

(24) 登録日 平成20年12月19日(2008.12.19)

(51) Int.Cl.
D21H 19/58 (2006.01)

F I
D21H 19/58

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平10-326284	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成10年11月17日(1998.11.17)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2000-154496(P2000-154496A)		東京都中央区築地五丁目6番10号
(43) 公開日	平成12年6月6日(2000.6.6)	(74) 代理人	100103539
審査請求日	平成17年10月12日(2005.10.12)		弁理士 衡田 直行
		(72) 発明者	栗田 修
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	山口 智之
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	池田 健吾
			東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェ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 0.5 ~ 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 ~ 89.5 重量部(ここで、(a)、(b) および(c) の合計量は 100 重量部である。)を水性媒体中で乳化重合して得られる共重合体であって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー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 110 万に対応する溶出時間より早く検出される成分の割合が 70 ~ 95 % である共重合体を含み、トルエン不溶分が 91 ~ 100 重量 % であることを特徴とする紙塗工用共重合体ラテックス。

10

【請求項 2】

オフセット輪転印刷用塗工紙に用いられる請求項 1 に記載の紙塗工用共重合体ラテックス。

【請求項 3】

炭酸カルシウム 30 ~ 100 重量 % と炭酸カルシウム以外の顔料 0 ~ 70 重量 % (ここで、両者の合計は 100 重量 % である。) からなる顔料 100 重量部と、請求項 1 に記載の共重合体ラテックス 1 ~ 30 重量部(固形分換算)を含有することを特徴とする紙塗工用組成物。

【請求項 4】

オフセット輪転印刷用塗工紙に用いられる請求項 3 に記載の紙塗工用組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紙塗工用に好適なラテックスに関し、詳しくは機械的安定性、べとつき防止性などの塗工操作性に優れ、かつ接着強度、耐ブリスター性、白紙光沢、印刷光沢に優れ、紙塗工用、特に高速オフセット輪転印刷用紙の塗工用に好適な共重合体ラテックスに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、顔料と水性バインダーを主体とした紙塗工用組成物を紙に塗工し、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ーとして使用されている。

10

【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も厳しくなっており、べとつき防止性、耐ブリスター性、白紙光沢、印刷光沢などの改良が要求されるようになった。更に、近年はコスト低減の目的からバインダー量を低減する要求が高まっており、このためより少量の添加量でも十分な表面強度を示すバインダーが求められている。

【0004】

また、塗工紙の製造そのものも高速化しており、塗工操作性の改良、特に主な障害である凝集物の発生やロール汚れ性の改良、すなわち共重合体ラテックスの粘着性の低減（べとつき防止性）も強く要求されている。

20

【0005】

共重合体ラテックスに対しては、前記の性質、特に表面強度の改良が求められ、そのために例えば共重合体のゲル含量を調整する方法や共重合体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、表面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高いレベルにすることは非常に困難である。

【0006】

例えば接着強度を改良する目的で、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点を低くする方法が試みられていたが、この方法では耐水性、剛性、およびべとつき防止性の特性低下が著しい。逆に、ガラス転移点を高くすると、機械的安定性、耐水性、剛性の点は良好であるが、接着強度および印刷光沢の低下が著しい。また、官能基を有する単量体を多量に用いる方法では、接着強度は改良されるが、ラテックスの粘度が異常に高くなるので作業性が著しく低下する。

30

【0007】

このように、これらのいずれの方法も、いずれかの特性の改良が達成されたとしても、全ての特性に対する要求を満たすことはできず、ますます厳しくなる印刷における諸要求を満たすことはできないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

40

本発明の目的は、塗工紙の表面強度、耐ブリスター性が大幅に改良され、かつ白紙光沢、印刷光沢に優れ、しかも機械的安定性、べとつき防止性が改良されて塗工操作性に優れ、紙塗工用、特に高速オフセット輪転印刷用紙の塗工用に好適な共重合体ラテックスを提供することにある。本発明の他の目的は、上記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。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記紙塗工用共重合体ラテックスが提供されて、本発明の上記目的が達成される。

(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

50

単量体 0.5 ~ 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 ~ 89.5 重量部 (ここで、(a)、(b) および (c) の合計量は 100 重量部である。) を水性媒体中で乳化重合して得られる共重合体であって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー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 110 万に対応する溶出時間より早く検出される成分の割合が 70 ~ 95 % である共重合体を含み、トルエン不溶分が 91 ~ 100 重量 % であることを特徴とする紙塗工用共重合体ラテックス。

(2) オフセット輪転印刷用塗工紙に用いられる上記 (1) に記載の紙塗工用共重合体ラテックス。

(3) 炭酸カルシウム 30 ~ 100 重量 % と炭酸カルシウム以外の顔料 0 ~ 70 重量 % (ここで、両者の合計は 100 重量 % である。) からなる顔料 100 重量部と、上記 (1) に記載の共重合体ラテックス 1 ~ 30 重量部 (固形分換算) を含有することを特徴とする紙塗工用組成物。

(4) オフセット輪転印刷用塗工紙に用いられる上記 (3) に記載の紙塗工用組成物。

【0010】

本発明の紙塗工用共重合体ラテックスは、そのトルエン不溶分が、固形分換算で、80 重量 % 以上であることにより、本発明の上記した目的とする性能が得られる。すなわち、本発明の共重合体ラテックスは、トルエン不溶分が 80 重量 % 以上であるために、例えば高速印刷の際、極めて大きな変形に対して耐性を有し、このために高い接着強度を有する。さらに塗工層中の透気性が適度に保たれるため、耐ブリストア性にも優れる。また、本発明の共重合体ラテックスは、トルエン不溶分が多いため、低分子量成分が少なく、機械的安定性、べとつき防止性に優れる。さらに白紙光沢が良好であり、耐溶剤性も高いため、高印刷光沢を有する。このように、これまで、耐ブリストア性と、機械的安定性や印刷光沢は相反する性能であり、これらを両立させることができなかったが、本発明のトルエン不溶分が 80 重量 % 以上の共重合体ラテックスにより、両立することが可能となった。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の紙塗工用共重合体ラテックスについて詳細に説明する。

【0012】

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の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、2 - クロロ - 1, 3 - ブタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエンなどを挙げることができる。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、特にブタジエンが好ましい。

【0013】

(a) 共役ジエン単量体の使用量は、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ばれる。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 重量部を越えると耐水性および接着強度が低下して好ましくない。

【0014】

紙塗工用共重合体ラテックスの製造に使用することができる (b) エチレン系不飽和カルボン酸単量体、あるいは水性媒体中で乳化重合する際に (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ことを挙げることができる。

(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。

(ハ) マレイン酸メチル、イタコン酸メチル、 - 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など。

(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。

これらは単独でも、あるいは2種以上を組合せて使用することもできる。

【0015】

なかでも、(b)エチレン系不飽和カルボン酸単量体として、上記(ロ)ジカルボン酸、(ハ)そのハーフエステル類、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種を用いることが好ましく、特に(ロ)ジカルボン酸を用いることが好ましい。

そして、(ロ)ジカルボン酸、(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より選ばれる少なくとも1種()と(イ)モノカルボン酸()との比()/() (モル比)が、0/100~95/5、さらに好ましくは10/90~90/10であることが望ましい。この比の範囲で用いると、接着強度、ラテックスならびにラテックスを含有する塗工液の機械的安定性が優れる。

10

【0016】

(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、0.5~15重量部、好ましくは1~10重量部の割合で用いられる。使用量が0.5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し、15重量部を越えると紙塗工用共重合体ラテックスの粘度が高くなって、取扱い(ハンドリング)が困難となり、操作性が低下して好ましくない。

【0017】

(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)の具体例としては、(イ)アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル、あるいはグリシジルエステル、(ロ)スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、(ハ)アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアクリルアミドまたはメタクリルアミド化合物、(ニ)酢酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類、(ホ)アクリロニトリル、メタクリロニトリル、-クロロアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物などを挙げることができる。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、特に芳香族ビニル化合物としてのスチレンが、またシアン化ビニル化合物としてのアクリロニトリルが好適に使用される。

20

30

【0018】

(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使用する。その使用量は、全単量体の使用量を100重量部として、5~89.5重量部、好ましくは10~89.5重量部、より好ましくは20~84重量部の範囲から選ばれる。この使用量が、5重量部未満では耐水性が劣り、一方89.5重量部を越えると共重合体が硬くなりすぎ、接着強度が低下して好ましくない。

【0019】

本発明の紙塗工用共重合体ラテックスは、上述したように、トルエン不溶分が80重量%以上である。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。すなわち、共重合体ラテックスをpH7.5に調整した後、イソプロパノールで凝固し、次いで、この凝固物をメタノールで洗浄、乾燥した後、所定量(約0.05g)の試料を所定量(100ml)のトルエンに20時間浸漬する。その後、No.2の定性濾紙で濾過し、得られた濾紙上の残存した固形分の仕込みの全固形分に対する重量%をトルエン不溶分とする。上記のトルエン不溶分は、重合温度、分子量調節剤量、単量体の添加方法などによって制御できる。

40

本発明における共重合体ラテックスのトルエン不溶分は80重量%以上、好ましくは85~100重量%、より好ましくは90~100重量%、さらに好ましくは91~100重量%、特に好ましくは94~100重量%である。80重量%未満のトルエン不溶分で

50

は、耐ブリスター性またはドライ強度が低下し、機械的安定性、べとつき防止性も低下してしまう。

【0020】

本発明の共重合体ラテックスに含有される共重合体は、そのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）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110万に対応する溶出時間より速く検出される成分の割合が、好ましくは50～95%、より好ましくは60～95%、さらに好ましくは65～95%、特に好ましくは70～95%である。

分子量分布におけるポリスチレン換算の分子量で110万に対応する溶出時間より速く検出される成分の割合が50%以上であると、超高分子量のポリマー、またはその架橋ゲル成分が相対的に多く、ポリマー強度が強いため、接着強度が発現し、かつ低分子量成分が少ないため、機械的安定性、べとつき防止性も向上する。また、相対的に成膜し難くなり、適度な透気性と塗工層の変形性を与えるため高い耐ブリスター性を示す。すなわち耐ブリスター性・ドライ強度のバランスに優れ、かつ白紙光沢、印刷光沢などの他の塗工紙物性にも優れたものが得られる。

【0021】

本発明において、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110万に対応する溶出時間より速く検出される成分の割合とは、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において、この溶出曲線と横軸とで囲まれた部分を全面積Sとした場合、ポリスチレン換算の分子量で110万に対応する溶出時間T1より速く検出される成分の面積、すなわち図1において斜線で示す部分の面積S1の全面積Sに対する割合（比）をいう。

【0022】

本発明において、GPCは、以下の条件で測定される。

< 試料の調製 >

固形分を48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。次いで、テトラヒドロフラン50mlを加え、2時間放置し、溶解する。次にポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルター（ポアサイズ3μm、ADVANTEC社製）で濾過し、濾液を測定試料とする。

< 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 2D×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。

【0023】

ポリスチレン換算の分子量で110万に対応する溶出時間より速く検出される成分の割合を50%以上とするには、重合温度、分子量調節剤の量、単量体の添加方法などによって制御することができる。

【0024】

本発明の紙塗工用共重合体ラテックスは、上記の単量体を、従来公知の乳化重合方法によ

10

20

30

40

50

って製造することができる。すなわち、水性媒体（通常、水）に単量体ならびに重合開始剤、乳化剤、重合連鎖移動剤などを加えて乳化重合を行なうことによって得られる。

【 0 0 2 5 】

本発明における乳化重合に使用する重合開始剤については特に制限はなく、例えば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などのハイドロパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどのパーオキシド類およびアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物類などの有機系重合開始剤、ならびに過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩などの無機系重合開始剤を使用することができる。

10

【 0 0 2 6 】

本発明においては、有機系重合開始剤を単独で使用すると得られる共重合体ラテックスの機械的安定性が劣り、また重合中に多量の凝固物が発生することから、無機系重合開始剤を単独で、あるいは有機系重合開始剤と組み合わせて使用するのが好ましい。

【 0 0 2 7 】

なお、上記重合開始剤は重亜硫酸ナトリウムなどの還元剤と組み合わせた、いわゆるレドックス系重合開始剤としても使用することができる。

【 0 0 2 8 】

これら重合開始剤のうち、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、またはこれとアゾビスイソブチロニトリルあるいはベンゾイルパーオキシドとの組合せ、さらにはこれらと還元剤とを組み合わせたものが好ましく使用される。

20

【 0 0 2 9 】

本発明における重合開始剤の使用量は、単量体 1 0 0 重量部当り、通常 0 . 1 ~ 5 重量部であり、好ましくは 0 . 5 ~ 2 重量部である。無機系重合開始剤と有機系重合開始剤とを併用する場合には、有機系重合開始剤の割合は、好ましくは全重合開始剤の 7 0 重量 % 以下、さらに好ましくは 5 0 重量 % 以下である。有機系重合開始剤の割合が 7 0 重量 % を越えると、有機系重合開始剤を単独で使用した場合のような問題が生じて好ましくない。

【 0 0 3 0 】

本発明における乳化重合に使用する乳化剤については特に制限はなく、アニオン型、ノニオン型および両性型界面活性剤のいずれも使用することができる。これらは単独でも、あるいは 2 種以上を混合して使用することもできる。例えば、ラウリル硫酸ナトリウムなどの高級アルコールの硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどの脂肪族カルボン酸エステルのスルホン酸塩などのアニオン型界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型などのノニオン型界面活性剤などを使用することができる。また、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、りん酸塩、りん酸エステル塩を、またカチオン部分としてアミン塩、第 4 級アンモニウム塩をもつものを挙げることができる。具体的には、アルキルベタインの塩としてラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ココアミドプロピルベタイン、2 - ウンデシルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタインの塩が、またアミノ酸タイプのものとしてはラウリル - 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、ジオクチルジ（アミノエチル）グリシンの塩を挙げることができる。

30

40

【 0 0 3 1 】

これら乳化剤のうち、特にアルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましく使用される。さらに具体的には、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどが特に好ましく使用される。このアルキルベンゼンスルホン酸塩は、他の界面活性剤、例えば高級アルコールの硫酸エステル塩、脂肪族カルボン酸エステルのスルホン酸塩などのアニオン型界面活性剤あるいは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のノニオン型界面活性剤などと併用してもよい。

50

【 0 0 3 2 】

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 重量部であり、好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 重量部である。乳化剤の使用量が 2 重量部を越えると、耐水性が劣り、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。なお、アルキルベンゼンスルホン酸塩を他のアニオン型あるいはノニオン型界面活性剤と併用する場合、アルキルベンゼンスルホン酸塩の使用割合は全乳化剤の 5 0 重量 % 以上とするのが好ましい。

【 0 0 3 3 】

本発明において、乳化重合に使用される重合連鎖移動剤は、特に制限はなく、具体的には、例えば、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ジスルフィド類；四塩化炭素、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、 - 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、 - テルピネン、 - テルピネン、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 種以上組み合わせて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、 - メチルスチレンダイマーなどが好適に使用される。

【 0 0 3 4 】

重合連鎖移動剤の使用量は、単量体 1 0 0 重量部当り、0 ~ 2 0 重量部、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。この重合連鎖移動剤の使用量が 2 0 重量部を越えると接着強度が低下して好ましくない。

【 0 0 3 5 】

本発明における乳化重合方法およびその条件については特に制限はなく、従来公知の方法および条件下において実施することができる。

【 0 0 3 6 】

例えば、重合連鎖移動剤の添加方法については、一括添加方式、分割添加方式、連続添加方式あるいはこれらの組合わせのいずれでもよい。

【 0 0 3 7 】

また、重合連鎖移動剤は、たとえば2 段重合の場合、1 段目、2 段目のいずれか一方に添加してもよく、あるいは両方に添加してもよい。

【 0 0 3 8 】

また、単量体の添加方法については、一括添加方式、分割添加方式、連続添加方式あるいはこれらの組合せのいずれでもよい。

【 0 0 3 9 】

本発明の紙塗工用共重合体ラテックスが用いられる紙塗工用組成物は、無機顔料あるいは有機顔料、好ましくは無機顔料に上記共重合体ラテックスを単独で、あるいは必要に応じて他のバインダーとともに配合することによって得られる。紙塗工用組成物における上記共重合体ラテックスの配合量は、固形分換算で、顔料 1 0 0 重量部に対し通常 1 ~ 3 0 重量部であり、好ましくは 3 ~ 2 0 重量部である。また、必要に応じて添加される他のバインダーの配合量は、固形分換算で、顔料 1 0 0 重量部に対し通常 2 0 重量部以下であり、好ましくは 0 ~ 1 5 重量部である。

顔料として、好ましくは炭酸カルシウムを主成分するものであり、全顔料中の炭酸カルシウムの好ましい使用割合は、3 0 ~ 1 0 0 重量 %、より好ましくは 4 0 ~ 1 0 0 重量 %、特に好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 重量 % である。炭酸カルシウム以外の顔料の好ましい使用割合は、0 ~ 7 0 重量 %、より好ましくは 0 ~ 6 0 重量 %、特に好ましくは 0 ~ 5 0 重量 % である。ここで両者の合計量は 1 0 0 重量 % である。

10

20

30

40

50

炭酸カルシウムの使用割合が上記の範囲であると、耐ブリストー性と接着強度の物性バランスが一段と向上する。

【 0 0 4 0 】

無機顔料としては、炭酸カルシウム以外に、カオリンクレー、タルク、硫酸バリウム、酸化チタン（ルチル、アナターゼ）、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、サチンホワイトなどが、また有機顔料としてはポリスチレンラテックスなどを使用することができる。これらは１種単独でも、あるいは２種以上を組み合わせ使用することができる。

本発明で使用される炭酸カルシウムの具体例としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウムなどが挙げられる。

これらは目的に応じて、１種単独でまたは２種以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 4 1 】

他のバインダーとしては、デンプン、酸化デンプン、大豆蛋白、カゼインなどの天然バインダー、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挙げることができる。

【 0 0 4 2 】

本発明の共重合体ラテックスが用いられる紙塗工用組成物には、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、ジシアンジアミド、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）などを必要に応じて配合することができる。

【 0 0 4 3 】

本発明の紙塗工用共重合体ラテックスが用いられる紙塗工用組成物は、従来公知の方法によって、例えばエアナイフコーター、ブレードコーター、ロールコーター、アプリケーションターなどを用いて塗布することができる。

【 0 0 4 4 】

本発明の紙塗工用共重合体ラテックスは、その優れた性能から、オフセット輪転印刷紙用の塗工組成物のバインダーとして極めて有用である。

【 0 0 4 5 】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中の「％」および「部」は重量基準である。

< 実施例 1、2 >

（共重合体ラテックスの製造方法）

１００リットルの耐圧容器に、平均粒子径３０ｎｍのカルボキシ変性ポリスチレンを含むシードラテックス０．１部、水１５０部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．３部、過硫酸カリウム１．０部を仕込んだ後、窒素雰囲気中、温度７０℃で、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．２部、および表１に示した２段階成分を、８時間連続的に添加した。その後、重合を完結させるためさらに５時間反応を継続した。最終的な重合転化率は９８％であった。得られた共重合ラテックスを水酸化ナトリウムを用いて、ｐＨ７．５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、さらに加熱減圧蒸留によって固形分濃度５０％の紙塗工用共重合体ラテックスを得た。

得られた共重合ラテックスについて、平均粒子径は、大塚電子社製の粒子径測定装置で、常法により求めた。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で求めた。共重合体ラテックスに含まれる共重合体のGPC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１１０万に対応する溶出時間より速く検出される成分の割合も先に記載の方法で求めた。その結果を表５に示す。

【 0 0 4 6 】

(紙塗工用組成物の調製)

上記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輪転印刷用の紙塗工用組成物を調製した。

配合処方；

カオリンクレー	5 0 . 0 部
炭酸カルシウム	5 0 . 0 部
分散剤	0 . 2 部
水酸化ナトリウム	0 . 1 部
澱粉	4 . 0 部
ラテックス（固形分として）	1 0 . 0 部
水	全固形分が 6 0 % となるように適当量添加

10

【 0 0 4 7 】

この紙塗工用組成物を塗工原紙上に、塗工量が $18.0 \pm 0.5 \text{ g/m}^2$ となるように、電動式ブレードコーター（熊谷理機工業社製）で塗工し、150 の電気式熱風乾燥機にて15秒間乾燥した。得られた塗工紙を温度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より行った。

(1) ドライピック強度

R I 印刷機で印刷したときのピックアップの程度を肉眼で判定し、5段階で評価した。ピックアップ現象の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。

20

(2) ウェットピック強度

R I 印刷機を用いて、塗工紙表面を吸水ロールで湿してから、R I 印刷機で印刷したときのピックアップの程度を肉眼で判定し、5段階で評価した。ピックアップ現象の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。

(3) 耐ブリスター性

両面印刷塗工紙を調湿（約6%）した後、加熱したオイルバスに投入し、ブリスターが発生するときの最低温度で示した。

(4) 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60度の角度で測定した。

30

(5) ベとつき防止性

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秒間乾燥し、皮膜を形成させる。この皮膜と黒羅紗紙を合わせて、ベンチスーパーカレンダーにより線圧200 kg/m、温度70 の条件下で圧着させる。両者をひきはがして、黒羅紗紙のラテックスへの転写の程度を目視で5段階で評価する。転写の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。

(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、ローター回転数1000 rpm、ローター荷重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した後、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。上記の評価方法で評価した結果を表5に示した。

40

【 0 0 4 8 】

< 実施例 3、4 >

100リットルの耐圧容器に、水150部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1部、過硫酸カリウム1.0部、および表1に示した1段目成分を仕込んだ後、窒素雰囲気中で温度70 で2時間重合を行なった。次に、表1に示した2段目成分を、8時間連続的に添加した。その後、重合を完結させるため、さらに5時間反応を継続した。最終的な重合転化率は98%であった。得られた共重合ラテックスについて、実施例1と同じ

50

方法でpH調整、濃縮を実施した。

得られた共重合ラテックスについて平均粒子径、トルエン不溶分、およびGPC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110万に対応する溶出時間より速く検出される成分の割合を実施例1と同じ方法で求めた。その結果を表5に示す。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は実施例1と同じ方法で実施した。塗工紙評価の結果を表5に示した。

【0049】

<実施例5、6>

100リットルの耐圧容器に、水150部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、過硫酸カリウム0.8部、および表1、表2に示した1段目成分を仕込んだ後、室素雰囲気中で温度70で15時間重合を行なった。最終的な重合転化率98%であった。得られた共重合ラテックスについて、実施例1と同じ方法でpH調整、濃縮を実施した。

10

得られた共重合ラテックスについて平均粒子径、トルエン不溶分、およびGPC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110万に対応する溶出時間より速く検出される成分の割合を実施例1と同じ方法で求めた。その結果を表5、表6に示す。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は実施例1と同じ方法で実施した。塗工紙評価の結果を表5、表6に示した。

【0050】

<実施例7、8>

100リットルの耐圧容器に、水150部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、過硫酸カリウム0.3部、および表2に示した1段目成分を仕込んだ後、室素雰囲気中で温度60で4時間重合を行なった。次に、表1に示した2段目成分を一括で仕込み、更に10時間重合を行なった。最終的な重合転化率は98%であった。得られた共重合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。得られた共重合ラテックスについて平均粒子径、トルエン不溶分、およびGPC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110万に対応する溶出時間より速く検出される成分の割合を実施例1、2と同じ方法で求めた。その結果を表6に示す。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は実施例1と同じ方法で実施した。塗工紙評価の結果を表6に示した。

20

30

【0051】

<実施例9、10、11、12>

(実施例9、10、11、12の紙塗工用組成物の調製)

下記の共重合体ラテックスおよび顔料を使用する他は、実施例1と同様に行なった。

顔料(部)

	共重合体ラテックス	炭酸カルシウム	カオリンクレー
実施例9	実施例1のラテックス	60	40
実施例10	実施例2のラテックス	60	40
実施例11	実施例1のラテックス	20	80
実施例12	実施例2のラテックス	20	80

40

塗工紙の作製、および作製した塗工紙の性能評価は実施例1と同じ方法で実施した。塗工紙評価の結果を表6および表7に示した。

【0052】

<比較例1、2>

100リットルの耐圧容器に、平均粒子径30nmのカルボキシ変性ポリスチレンを含むシードラテックス0.1部、水150部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部、過硫酸カリウム1.0部を仕込んだ後、室素雰囲気中、温度70で、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部、および表3に示した2段目成分を、8時間連続的に添加した。その後、重合を完結させるためさらに5時間反応を継続した。最終的な重合転化率は98%であった。

50

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

得られた共重合ラテックスについて平均粒子径、トルエン不溶分、および GPC 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 110 万に対応する溶出時間より速く検出される成分の割合を実施例 1 と同じ方法で求めた。その結果を表 7 に示す。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は実施例 1 と同じ方法で実施した。塗工紙評価の結果を表 7 に示した。

【0053】

< 比較例 3、4 >

100 リットルの耐圧容器に、水 150 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.1 部、過硫酸カリウム 1.0 部、および表 3 に示した 1 段目成分を仕込んだ後、窒素雰囲気中で温度 70 で 2 時間重合を行なった。次に、表 3 に示した 2 段目成分を、8 時間連続的に添加した。その後、重合を完結させるため、さらに 5 時間反応を継続した。最終的な重合転化率は 98 % であった。得られた共重合ラテックスについて、実施例 1 と同じ方法で pH 調整、濃縮を実施した。

10

得られた共重合ラテックスについて平均粒子径、トルエン不溶分、および GPC 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 110 万に対応する溶出時間より速く検出される成分の割合を実施例 1 と同じ方法で求めた。その結果を表 7、表 8 に示す。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は実施例 1 と同じ方法で実施した。塗工紙評価の結果を表 7 および表 8 に示した。

【0054】

20

< 比較例 5、6 >

100 リットルの耐圧容器に、水 150 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 部、過硫酸カリウム 0.8 部、および表 3、表 4 に示した 1 段目成分を仕込んだ後、窒素雰囲気中で温度 70 で 15 時間重合を行なった。最終的な重合転化率 98 % であった。得られた共重合ラテックスについて、実施例 1 と同じ方法で pH 調整、濃縮を実施した。

得られた共重合ラテックスについて平均粒子径、トルエン不溶分、および GPC 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 110 万に対応する溶出時間より速く検出される成分の割合を実施例 1 と同じ方法で求めた。その結果を表 8 に示す。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は実施例 1 と同じ方法で実施した。塗工紙評価の結果を表 8 に示した。

30

【0055】

< 比較例 7、8 >

100 リットルの耐圧容器に、水 150 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 部、過硫酸カリウム 0.3 部、および表 4 に示した 1 段目成分を仕込んだ後、窒素雰囲気中で温度 60 で 4 時間重合を行なった。次に、表 4 に示した 2 段目成分を一括で仕込み、更に 10 時間重合を行なった。最終的な重合転化率は 98 % であった。得られた共重合ラテックスについて、実施例 1 と同じ方法で pH 調整、濃縮を実施した。

得られた共重合ラテックスについて平均粒子径、トルエン不溶分、および GPC 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 110 万に対応する溶出時間より速く検出される成分の割合を実施例 1 と同じ方法で求めた。その結果を表 8 に示す。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は実施例 1 と同じ方法で実施した。塗工紙評価の結果を表 8 に示した。

40

【0056】

【表 1】

成 分	実 施 例				
	部(1 段目／2 段目)				
	1	2	3	4	5
ブタジエン	0/40	0/55	10/55	8/37	35/0
スチレン	0/26	0/42	9/21	9/28	32/0
アクリロニトリル	0/15				10/0
メタクリル酸メチル	0/15			5/10	20/0
アクリル酸	0/1	0/2	1/1	1/0	1/0
フマル酸	0/1		1/0		
イタコン酸	0/2	1/0	1/1	1/1	2/0
t-ブタジエン	0/0.15	0/0.3	0.1/0.1	0.05/0.2	0.3/0
α-メチルスチレン	0/0.25	0/0.3	0/0.25	0.1/0.2	0.6/0

10

20

【 0 0 5 7 】

【表 2】

成 分	実 施 例		
	部(1 段目／2 段目)		
	6	7	8
ブタジエン	30/0	26/13	20/13
スチレン	42/0	14/16	0/29
アクリロニトリル		0/13	10/8
メタクリル酸メチル	25/0	0/15	0/16
アクリル酸	2/0	1/0	0/1
フマル酸	1/0	0/1	
イタコン酸		0/1	1/2
t-ブタジエン	0.2/0	0.2/0.2	0.1/0.3
α-メチルスチレン	0.4/0	0.1/0.5	0.1/0.5

30

40

【 0 0 5 8 】

【表 3】

成 分	比 較 例				
	部 (1 段目／2 段目)				
	1	2	3	4	5
ブタジエン	0/40	0/55	10/55	8/37	35/0
スチレン	0/26	0/42	9/21	9/28	32/0
アクリロニトリル	0/15				10/0
メタクリル酸メチル	0/15		2/3	5/10	20/0
アクリル酸	0/1	0/2	1/1	1/0	1/0
フマル酸	0/1		1/0		
イタコン酸	0/2	1/0	1/1	1/1	2/0
t-ブタジエン	0/1.0	0/0.8	0.4/0.4	0.3/0.7	1.1/0
α-メチルスチレン	0/1.0	0/1.2	0.2/0.7	0/0.8	0.8/0

10

20

【 0 0 5 9 】

【 表 4 】

成 分	比 較 例		
	部(1 段目／2 段目)		
	6	7	8
ブタジエン	30/0	26/13	20/13
スチレン	42/0	14/16	0/29
アクリロニトリル		0/13	10/8
メタクリル酸メチル	25/0	0/15	0/16
アクリル酸	2/0	1/0	0/1
フマル酸	1/0	0/1	
イタコン酸		0/1	1/2
t-ブタジエン	0.8/0	0.7/0.3	0.5/0.4
α-メチルスチレン	1.2/0	0/0.7	0.1/0.6

30

40

【 0 0 6 0 】

【 表 5 】

共重合体ラテックス の特性	実 施 例				
	1	2	3	4	5
平均粒子径 (nm)	120	115	130	125	110
トルエン不溶分 (%)	98	95	96	98	92
G P C S 1/S面積比 (%)	78	74	77	81	78
ドライピック強度	4.4	4.6	4.8	4.8	4.5
ウェットピック強度	3.6	2.7	3.3	3.3	4.5
耐ブリスター性 (°C)	230	225	235	230	220
印刷光沢	69.3	69.5	69.4	69.3	68.5
べとつき防止性	4.5	3.1	3.0	3.9	4.7
機械的安定性	0.002	0.003	0.001	0.003	0.004

10

20

【 0 0 6 1 】

【表 6】

共重合体ラテックス の特性	実 施 例				
	6	7	8	9	1 0
平均粒子径 (nm)	115	130	140	120	115
トルエン不溶分 (%)	97	91	93	98	95
G P C S 1/S面積比 (%)	75	72	72	78	74
ドライピック強度	3.5	4.8	3.8	4.5	4.7
ウェットピック強度	3.9	3.6	3.9	4.0	3.5
耐ブリスター性 (°C)	235	220	225	230	230
印刷光沢	67.9	69.1	68.0	72.7	72.2
べとつき防止性	5.0	4.5	4.9	4.5	3.1
機械的安定性	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003

30

40

【 0 0 6 2 】

【表 7】

共重合体ラテックス の特性	実 施 例		比 較 例		
	1 1	1 2	1	2	3
平均粒子径 (nm)	120	115	125	120	130
トルエン不溶分 (%)	98	95	76	59	72
G P C S 1/S面積比 (%)	78	74	49	28	45
ドライピック強度	4.3	4.7	3.8	3.8	3.8
ウェットピック強度	3.4	2.7	3.5	2.7	3.0
耐ブリスター性 (°C)	215	210	205	220	220
印刷光沢	66.3	66.8	66.2	65.6	62.1
べとつき防止性	4.5	3.1	2.2	0.5	0.1
機械的安定性	0.002	0.003	0.50	0.080	0.052

10

20

【 0 0 6 3 】

【 表 8 】

共重合体ラテックス の特性	比 較 例				
	4	5	6	7	8
平均粒子径 (nm)	120	115	130	125	135
トルエン不溶分 (%)	63	74	66	56	74
G P C S 1/S面積比 (%)	38	46	41	27	47
ドライピック強度	3.3	2.5	1.5	2.8	2.3
ウェットピック強度	2.8	4.3	3.9	3.5	3.7
耐ブリスター性 (°C)	210	205	200	215	200
印刷光沢	62.5	66.2	63.0	64.0	65.1
べとつき防止性	1.8	3.9	4.5	2.5	4.0
機械的安定性	0.061	0.049	0.068	0.077	0.030

30

40

【 0 0 6 4 】

表 5 ~ 8 に示される結果から明らかなように、実施例 1 ~ 1 2 の共重合体ラテックスは、本発明の目的が達成されている。これはこの共重合体ラテックスが、トルエン不溶分 8 0 重量 % 以上であることから、高速印刷時における、極めて大きな変形に対し高い耐性を有することから高い接着強度を示し、更に塗工層中の透気性が適度に保たれることから耐ブリスター性にも優れることに基づく。一方、比較例 1 ~ 8 の共重合体ラテックスはトル

50

エン不溶分が少なく、これらの性能に劣り、また低分子量成分が多いことからべとつき防止性、印刷光沢も劣る。

【 0 0 6 5 】

【発明の効果】

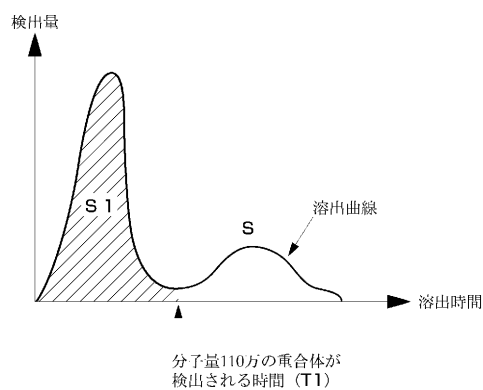
本発明によって得られる紙塗工用共重合体ラテックスおよびそれを用いた紙塗工用組成物は、従来技術ではなし得なかった接着強度、耐ブリストー性、べとつき防止性、印刷光沢の二律背反する性質が両立し、物性バランスを大幅に向上することが出来る。さらに、機械的安定性が格段に向上し、塗工操作性、印刷操作性、印刷適性に優れた特徴を有するものであり、極めて工業的価値が高い。

【図面の簡単な説明】

10

【図 1】 G P C 測定で得られる検出時間と溶出量を示す溶出曲線である。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 原 秀司
東京都中央区築地二丁目１１番２４号 ジェイエスアール株式会社内
- (72)発明者 鶴岡 勝彦
東京都中央区築地二丁目１１番２４号 ジェイエスアール株式会社内

審査官 山崎 利直

- (56)参考文献 特開平０７－２４３１９４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０５９６９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２６９８９８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０３２７１１（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１８９６２７（ＪＰ，Ａ）

- (58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
D21H11/00-27/42