



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|------------------------|--|----|------------|------------------------|----|------------|-----------------------|----|-------------|------------------------|----|-------------|------------------------|----|--|
| <p>(51) 国際特許分類 5 C08F 2/22, 2/38, 2/44 C08F 236/04, 220/04 C09J 147/00, 133/02 D21H 19/58, D06M 15/227</p> | A1 | <p>(11) 国際公開番号 WO 93/14131</p> <p>(43) 国際公開日 1993年7月22日 (22.07.1993)</p> | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01670 (22) 国際出願日 1992年12月21日(21. 12. 92)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平4/21955</td> <td>1992年1月10日(10. 01. 92)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平4/37059</td> <td>1992年1月27日(27. 01. 92)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平4/47999</td> <td>1992年2月3日(03. 02. 92)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平4/186054</td> <td>1992年6月18日(18. 06. 92)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平4/197849</td> <td>1992年6月30日(30. 06. 92)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 住友ダウ株式会社(SUMITOMO DOW LIMITED)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ)</p> <p>藤原 渡(FUJIWARA, Wataru)[JP/JP] 〒792 愛媛県新居浜市北内町4-10-6 Ehime, (JP)</p> <p>兵田順恒(HYODA, Junkoh)[JP/JP] 〒792 愛媛県新居浜市西町5-27 Ehime, (JP)</p> <p>山崎健一(YAMAZAKI, Kenichi)[JP/JP] 〒651-22 兵庫県神戸市西区狩場台3丁目7番地 Hyogo, (JP)</p> <p>北村典子(KITAMURA, Noriko)[JP/JP] 〒532 大阪府大阪市淀川区東三国6丁目22-4 第16東昌ハイッ Osaka, (JP)</p> | 特願平4/21955 | 1992年1月10日(10. 01. 92) | JP | 特願平4/37059 | 1992年1月27日(27. 01. 92) | JP | 特願平4/47999 | 1992年2月3日(03. 02. 92) | JP | 特願平4/186054 | 1992年6月18日(18. 06. 92) | JP | 特願平4/197849 | 1992年6月30日(30. 06. 92) | JP | <p>(74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 ツイン21 MIDタワー内 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AT(欧州特許), AU, BE(欧州特許), CA, CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IE(欧州特許), IT(欧州特許), KR, LU(欧州特許), MC(欧州特許), NL(欧州特許), PT(欧州特許), SE(欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| 特願平4/21955 | 1992年1月10日(10. 01. 92) | JP | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平4/37059 | 1992年1月27日(27. 01. 92) | JP | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平4/47999 | 1992年2月3日(03. 02. 92) | JP | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平4/186054 | 1992年6月18日(18. 06. 92) | JP | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平4/197849 | 1992年6月30日(30. 06. 92) | JP | | | | | | | | | | | | | | |

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING COPOLYMER LATEX AND USE THEREOF

(54) 発明の名称 共重合体ラテックスの製造方法ならびにその用途

(57) Abstract

A process for producing copolymer latex by the emulsion polymerization of an aliphatic conjugated diene monomer and another monomer copolymerizable therewith in the presence of a cyclic unsaturated hydrocarbon having one unsaturated bond in the ring, characterized in that the addition of a monomer mixture containing the diene monomer is followed by the addition of another monomer mixture free from the diene monomer, or that part of a chain transfer agent is added after the addition of the monomers. The obtained latex is useful as an adhesive composition, paper coating composition, carpet backing adhesive composition, rock fiber base adhesive composition, gravure paper coating composition, color developing agent composition for pressure-sensitive paper, and the like.

(57) 要約

脂肪族共役ジエン系単量体およびこれと共重合可能な他の単量体を環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素の存在下で乳化重合することから成り、好ましくは脂肪族共役ジエン系単量体を含む単量体混合物を添加後にこの成分を含まない単量体混合物を添加するか、または連鎖移動剤の一部を単量体添加後に加えることを特徴とする共重合体ラテックスの製造方法。得られるラテックスは、接着剤組成物、紙被覆用組成物、カーペット裏打ち用接着剤組成物、ロック繊維基材用接着剤組成物、グラビア印刷用紙塗被組成物、グラビア印刷用紙塗被組成物、感圧複写紙用顕色剤組成物などとして有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | | | | |
|----|-----------|----|-------------|----|-----------|
| AT | オーストリア | FR | フランス | MW | マラウイ |
| AU | オーストラリア | GA | ガボン | NL | オランダ |
| BB | バルバドス | GB | イギリス | NO | ノルウェー |
| BE | ベルギー | GN | ギニア | NZ | ニュージーランド |
| BF | ブルキナ・ファソ | GR | ギリシャ | PL | ポーランド |
| BG | ブルガリア | HU | ハンガリー | PT | ポルトガル |
| BJ | ベナン | IE | アイルランド | RO | ルーマニア |
| BR | ブラジル | IT | イタリア | RU | ロシア連邦 |
| CA | カナダ | JP | 日本 | SD | スーダン |
| CF | 中央アフリカ共和国 | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | SE | スウェーデン |
| CG | コンゴ | KR | 大韓民国 | SK | スロヴァキア共和国 |
| CH | スイス | KZ | カザフスタン | SN | セネガル |
| CI | コート・ジボアール | LI | リヒテンシュタイン | SU | ソヴィエト連邦 |
| CM | カメルーン | LK | スリランカ | TD | チャド |
| CS | チェコスロヴァキア | LU | ルクセンブルグ | TG | トーゴ |
| CZ | チェッコ共和国 | MC | モナコ | UA | ウクライナ |
| DE | ドイツ | MG | マダガスカル | US | 米国 |
| DK | デンマーク | ML | マリ | VN | ヴェトナム |
| FI | フィンランド | MN | モンゴル | | |
| ES | スペイン | MR | モーリタニア | | |

明 細 書

共重合体ラテックスの製造方法ならびにその用途

産業上の利用分野

本発明は、共重合体ラテックスの新規な製造方法ならびに該製造方法によって得られた共重合体ラテックスを用いてなるその用途に関する。

従来技術

ブタジエンを主要成分とする、いわゆるブタジエン系共重合体ラテックスが紙塗工分野、カーペットのバックサイジングまたは、ロック繊維基材用等におけるバインダーとして広く用いられていることはよく知られているところである。

それぞれの用途においてバインダーに要求される性能は多岐にわたっており、それに応じてブタジエン系共重合体ラテックスの組成や構造を変えているのが一般的である。

これらの共重合体ラテックスは、一般に乳化重合によって製造されるが、その際、共重合体ラテックスを構成する単量体混合物の組成、各種添加剤の種類や量により若干の差は見られるものの、共重合体ラテックス中に微細凝固物が発生するという問題があった。

このような微細凝固物は、反応器に付着し、反応プロセスに種々の悪影響を与えると共に、各最終用途においても様々な弊害をもたらす。

すなわち、紙塗工分野においてはかかる凝固物が多いと、ブレード塗工時のストリークトラブルやアプリケーション汚れ、カレンダー処理時の汚れ、印刷時のブランケットパイリング等の問題が生じる。

さらに、これらの共重合体ラテックスは、タフテッドカーペットやニードルパンチカーペット等のカーペット裏打ち用接着剤や自動車用クッション材料、土木用マット、工業用フィルター等の用途に利用されるロック織

維基材用接着剤としても使用されるが、その際においても共重合体ラテックス中の微細凝固物が接着強度や耐水性に悪影響を及ぼす。

このように、共重合体ラテックス中の微細凝固物は、反応器の汚れを伴うと共に各最終用途において様々な弊害をもたらすため、通常、濾過工程などにより取り除かれている。

しかし、この濾過工程も複雑であり、また取り除かれる微細凝固物の量にも限界があるため、この微細凝固物を完全に取り除くことは困難であり、また生産性の低下を余儀なくされていた。

また、紙塗工分野においては、塗工紙を作成する際の塗工速度の高速化が、合理的の点から推しすすめられており、従来よりいっそう高速塗工適性の良い紙被覆用組成物が求められている。

さらに、塗工速度のみならず、塗工紙に対する印刷速度も高速化されており、従来より優れた高速印刷適性が求められるようになってきた。

すなわち、紙被覆用組成物においては高速塗工時の優れた流動性および機械的安定性が要求され、塗工紙においては優れた接着強度、耐ブリスター性ならびに印刷光沢が要求されている。

これらのうち、特に接着強度については、共重合体ラテックス中の一成分である脂肪族共役ジエン(ブタジエン)の割合を大きくすることにより改良が行なわれている。これは、共重合体ラテックスの粘着性を大きくすることで接着強度を向上させるというものであるが、この方法では塗工紙の製造時において下記のような操業上の問題を引き起こす一因となる。

一般に、印刷用紙に使用される大半の紙は両面塗工された塗工紙である。このような両面塗工においては、まず第1のコーターで片面塗工され、乾燥後、第2のコーターで裏面が塗工される過程で、表面の塗工層が紙を支持しているロールに付着、堆積し、ロールが汚れる、いわゆるバックング

ロール汚れという現象が生じる。このようなロール汚れが発生すると、平滑性、光沢等の塗工紙特性が低下するばかりでなく、そのロール汚れの洗浄のために塗工を中断しなければならない場合もあり、操業性の低下を招くこととなる。

このようなバックングロール汚れは、バインダーとして用いられる共重合体ラテックスの粘着性もその要因の一つとされており、このように、塗工紙の接着強度を向上すべく、単に共重合体ラテックス中の脂肪族共役ジエンの割合を大きくすることは、バックングロール汚れを助長する結果となるものである。

このため、この問題を解決すべく上記共重合体ラテックスを改良することが従来より検討されているが、これら従来の共重合体ラテックスではいずれも十分に満足しうるものではなかった。

従って、近年の印刷の高速化に対応できる接着強度と耐バックングロール汚れ性のバランスに優れた塗工紙を提供しうる共重合体ラテックスが強く求められている。

さらに、これらの共重合体ラテックスは、しばしば特に連鎖移動剤として用いられるアルキルメルカプタン等に起因する臭気が問題とされる場合がある。この臭気は、特に最終製品の商品価値を低下させるため、臭気の発生が少ない共重合体ラテックスが求められている。

また、グラビア印刷は、版の凹部分に詰められたインキを紙へ刷り取るいわゆる凹版印刷であり、オフセット印刷(平版印刷)に比べインキの着肉量が多く、階調再現性にも優れ、ボリューム感のある豊かな表現の印刷物を得ることができる。そのため近年の雑誌のカラー化、ビジュアル化と相まって急速に広まってきた。

このようなグラビア印刷の特徴を十分発揮するため、グラビア印刷適性

に優れたグラビア印刷用塗工紙が一般に用いられている。グラビア印刷用塗工紙は、平滑性、クッション性、吸油性等の改良により、印刷時、グラビア版の個々のセルからインキ転写もれ、いわゆるミスドット、をできるだけ少なくするように設計されており、通常の塗工紙よりはるかにグラビア印刷適性に優れるものであるが、近年の印刷スピードの高速化によりさらに優れたグラビア印刷適性が要求されるようになってきた。

一方、これらグラビア印刷用塗工紙の生産工程においても、生産性向上のため、従来より速いスピードで塗工しようという試みがなされている。しかしながら、塗工スピードの増大に伴い塗料の流動性や保水性に起因するストリークやブリーディングといった操業上の問題が発生し易くなり、また最終製品である塗工紙のグラビア印刷適性も低下することから、これらの問題を解決することが強く望まれている。

また、一般に感圧複写紙は有機溶剤(カプセルオイル)に溶解した電子供与性の無色もしくは淡色のロイコ染料を含有する微細なカプセルを裏面に塗布した上用紙と、電子受容性の顕色剤を含む顕色層を表面に設けた下用紙からなり、これら二種の塗付面が相対するように重ね合わせ、ボールペンまたはタイプライターなどで圧力を加えることにより、加圧された部分のカプセルが破壊され、ロイコ染料を含むカプセルオイルが顕色層に転移して発色反応を行うことによって印字記録が得られるようにしたものである。

このような感圧複写紙は、従来のカーボン用紙を用いた複写方式に比べ見た目に美しく、また衣服や手が汚れないことから、広く普及してきた。感圧複写紙は、その特性上、伝票用紙として最も広く用いられるが、この場合一度に数枚の複写が必要となることがある。そのような場合は表面に顕色層、裏面にカプセルを塗布した、いわゆる中用紙を上用紙と下用紙間

に1～数枚挿入することがよく行われている。しかしながら、このような中用紙を挿入すればするほど、下用紙に伝わる印圧や筆圧は低下してしまい、発色性が低下するという問題があった。

また、このような感圧紙は、しばしば戸外で使用されることがあるが、特に、冬場の寒冷地では複写直後の、いわゆる低温初期発色性が劣るという問題があった。一方、中用紙や下用紙の顕色層へは、通常オフセット印刷されることが多く、顕色層の接着強度が低いと印刷時に紙ムケや粉落ちが発生するという問題があった。これらの問題を解決するため、特開昭60-24992号や特開昭61-83093号に示されるように、特定のラテックスや特定の粒子径を有する顔料を使うことが試みられている。しかし、これらの方法でも低温初期発色性は十分改良されているとは言いがたかった。

発明の開示

本発明者らは、上記の問題点につき鋭意検討の結果、特定の化合物の存在下にて単量体混合物を乳化重合することにより、また該乳化重合において脂肪族共役ジエン系単量体を含む単量体混合物を添加終了後、該成分を含まない単量体混合物を添加することにより、さらには該乳化重合において、連鎖移動剤の一部を単量体添加終了後に添加することにより、上記の問題点を解決しうることを見出し本発明に到達したものである。

発明の詳細な説明

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明における脂肪族共役ジエン系単量体としては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換および側鎖共役ヘキサジエン類などが挙げられ、1種または2種以上

用いることができる。特に1,3-ブタジエンが好ましい。

エチレン系不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノまたはジカルボン酸(無水物)を挙げることができる。

上記脂肪族共役ジエン系単量体および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としては、アルケニル芳香族単量体、不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体、ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体、シアン化ビニル単量体、不飽和カルボン酸アミド単量体等が挙げられる。

アルケニル芳香族単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチル- α -メチルスチレン、ビニルトルエンおよびジビニルベンゼン等が挙げられ、1種または2種以上用いることができる。特にスチレンが好ましい。

不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジメチルイタコネート、モノメチルフマレート、モノエチルフマレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられ、1種または2種以上用いることができる。特にメチルメタクリレートが好ましい。

ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体としては、 β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジ-(エチレングリコール)マレ

エート、ジ-（エチレングリコール）イタコネート、2-ヒドロキシエチルマレエート、ビス（2-ヒドロキシエチル）マレエート、2-ヒドロキシエチルメチルマレエートなどが挙げられ、1種または2種以上用いることができる。特に β -ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。

シアン化ビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリルなどが挙げられ、1種または2種以上用いることができる。特にアクリロニトリルが好ましい。

不飽和カルボン酸アミド単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等が挙げられ、1種または2種以上用いることができる。特にアクリルアミドが好ましい。

上記の単量体組成には特に制限はないが、特に請求の範囲第1、第12及び第13項の発明においては脂肪族共役ジエン系単量体10～80重量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体0.5～10重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体10～89.5重量%であることが好ましい。

脂肪族共役ジエン系単量体が10重量%未満では接着強度が、また80重量%を超えると耐水性に劣る傾向にあり、好ましくない。

エチレン系不飽和カルボン酸単量体が0.5重量%未満では機械的安定性に劣り、また10重量%を超えるとラテックスの粘度が高くなる傾向にあり、好ましくない。

共重合可能な他の単量体が10重量%未満では耐水性が、また89.5重量%を超えると接着強度に劣る傾向にあり、好ましくない。

また、特に第8項の発明のグラビア印刷用のバインダーとして使用される共重合体ラテックスの単量体組成は、脂肪族共役ジエン系単量体30～

80重量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体0.5~10重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体10~69.5重量%である。

脂肪族共役ジエン系単量体が30重量%未満では得られる塗工紙のグラビア印刷適性が劣り、また80重量%を超えると、塗工紙のスーパーカレンダー処理時にロール汚れが発生し好ましくない。エチレン系不飽和カルボン酸単量体が、0.5重量%未満では共重合体ラテックスの機械的安定性が劣り、10重量%を超えると共重合体ラテックスの粘度が高くなるため好ましくない。共重合可能な他の単量体が10重量%未満では、得られる塗工紙のスーパーカレンダー処理時にロール汚れが発生し、69.5重量%を超えると塗工紙のグラビア印刷適性が劣り、好ましくない。

また、さらに第10項の発明の感圧複写紙用のバインダーとして使用される共重合体ラテックスの単量体組成は、脂肪族共役ジエン系単量体20~60重量%、シアン化ビニル系単量体0~20重量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体1~20重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体0~79重量%である。

脂肪族共役ジエン系単量体が20重量%未満では接着強度が、また60重量%を超えると、発色性に劣り好ましくない。シアン化ビニル系単量体が20重量%を超えると接着強度が劣り好ましくない。エチレン系不飽和カルボン酸単量体が1重量%未満では機械的安定性に劣り、また20重量%を超えると接着強度に劣り好ましくない。共重合可能な他の単量体が79重量%を超えると接着強度に劣り好ましくない。さらに、第8項の発明の感圧複写紙用のバインダーとして使用される共重合体ラテックスは、発色性、印刷適性の面より、そのゲル含有量は50~100%の範囲にあることが好ましい。

また、特に第12項の発明の方法、すなわち、連鎖移動剤の一部を単量

体添加終了後に添加するという方法を採用することにより、さらに優れた耐ブリスター性および接着強度のバランスを有する共重合体ラテックスを得ることができる。

また、この場合全使用連鎖移動剤量に対する、単量体添加終了後に添加する連鎖移動剤の割合については特に制限はないが、好ましくは30重量%以下である。

さらに第13項の発明の方法、すなわち、上記単量体のうち、まず脂肪族共役ジエン系単量体(イ)成分を含む単量体混合物を添加終了後、さらに(イ)成分を含まない単量体混合物を添加するという方法を採用した場合、特に接着強度と耐バックグロール汚れ性のバランスに優れた共重合体ラテックスを得ることができる。

また、この場合後半に添加される(イ)成分を含まない単量体混合物の量は、全単量体使用量(合計)に対して3~40重量%の範囲にあることが好ましい。

本発明で使用される連鎖移動剤としては、*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*t*-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*-ステアリルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイドなどのキサントゲン化合物、 α -メチルスチレンダイマー、ターピノレンや、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、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のチウラム系化合物、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール等のフェノール系化合物、アリルアルコール等のアリル化合物、ジクロルメタン、ジブロモメタン、四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭素水素化合物、 α -ベンジルオキシスチレン、 α -ベン

ジルオキシアクリロニトリル、 α -ベンジルオキシアクリルアミド等のビニルエーテル、トリフェニルエタン、ペンタフェニルエタン、アクロレイン、メタアクロレイン、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、2-エチルヘキシルチオグリコレート等が挙げられ、1種又は2種以上用いることができる。

これら連鎖移動剤の使用量については何ら制限はなく、共重合体ラテックスに求められる性能に応じて適宜調整することができるが、好ましくは単量体混合物100重量部に対して0.05~10重量部である。

本発明で使用する環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素は、重合終了後、大部分は未反応で残留しており、その未反応物を回収する必要があるため、その沸点が140℃以下のものが好ましい。具体的には、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、4-メチルシクロヘキセン、1-メチルシクロヘキセン等が挙げられ、特にシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテンが好ましく使用される。

本発明における上記化合物の使用量は、単量体混合物100重量部に対し0.1~30重量部である。0.1重量部未満では本発明効果の発現が不十分であり、また30重量部を超えると未反応物として残留する該化合物の量も相対的に増加し、その回収にかかるエネルギーが多くなるため好ましくない。好ましくは0.5~15重量部であり、さらに好ましくは1~15重量部である。

本発明における各種成分の添加方法は特に制限されるものではなく、一括添加方法、分割添加方法、連続添加方法の何れでも採用することができる。更に、乳化重合において、常用の乳化剤、重合開始剤、電解質、重合促進剤、キレート化剤等を使用することができる。

また、本発明においては、一段重合、二段重合又は多段階重合等何れで

も採用することができるが、特に第1、第8及び第10項の発明においては、以下の方法にて乳化重合することが好ましい。

すなわち、1段目として、全単量体に対して3～40重量%、好ましくは5～30重量%の単量体を重合し、1段目の重合転化率が50%以上、好ましくは70%以上となった時点で残りの単量体を添加し、実質的に重合を完結させる。

また、特に第12項の発明においては以下の方法にて乳化重合することが好ましい。

すなわち、1段目として、全単量体に対して3～40重量%、好ましくは5～30重量%の単量体または該単量体と連鎖移動剤の一部を添加して重合し、1段目の重合転化率が50%以上となった時点で、2段目として残りの単量体または2段目の単量体と連鎖移動剤の一部を添加して重合し、2段目の単量体添加終了後、さらに連鎖移動剤の一部を添加して重合を継続し、実質的に重合を完結させる。

さらに、特に第13項の発明においては以下の方法にて乳化重合することが好ましい。

すなわち、1段目として、全単量体に対して3～40重量%の脂肪族共役ジエン単量体(イ)およびエチレン系不飽和カルボン酸単量体(ロ)を含む単量体混合物を添加して重合を行い、その後2段目として20～94重量%の脂肪族共役ジエン単量体(イ)を含む単量体混合物を添加した後、さらに3段目として3～40重量%の(イ)成分を含まない単量体混合物を添加して重合を継続し、実質的に重合を完結させる。

本発明にて使用される乳化剤としては高級アルコールの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸塩、非イオン性界面活性剤の

硫酸エステル塩等のアニオン性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、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型等のノニオン性界面活性剤が例示でき、これらは1種又は2種以上で用いられる。

開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の水溶性開始剤、レドックス系開始剤あるいは過酸化ベンゾイル等の油溶性開始剤が使用される。

上記の製造方法を採用することにより、微細凝固物の発生を抑制し、重合安定性の良好な共重合体ラテックスを得ることができるものであるが、該製造工程において使用した環内に不飽和重合を1つ有する環状の不飽和炭化水素は、最終用途においてはその作業環境衛生上好ましくないため、本発明においては、該製造方法により共重合体ラテックスを重合した後、未反応物として残留した該化合物を実質的(共重合体ラテックス(固形分)100重量部に対し0.5重量部以下より好ましくは0.1重量部以下)に除去するものである。

該化合物の除去方法としては公知の方法、例えば、水蒸気蒸留、減圧蒸留、不活性ガスの吹き込み等により除去することができる。

さらに、本発明は、上述の方法により製造された共重合体ラテックスを含有してなる各種接着剤組成物を提供するものである。

例えば、紙被覆用組成物、カーペット裏打ち用接着剤組成物、ロック繊維基材用接着剤組成物さらにタイヤコード用接着剤組成物、木材用接着剤組成物、皮革用接着剤組成物等として用いることができる。

第1、第12及び第13項の発明に係わる紙被覆用組成物は、かかる共重合体ラテックスに、顔料、さらに必要に応じてその他の結合剤とともに水性分散液として調整される。

この際、固形分換算で顔料100重量部に対し、本発明の共重合体ラテックスを2～100重量部、好ましくは5～30重量部、その他の結合剤を0～30重量部使用できる。

ここで、顔料としては、カオリンクレー、タルク、硫酸バリウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、サチンホワイトなどの無機顔料、あるいはポリスチレンラテックスのような有機顔料が挙げられ、これらは単独または混合して使用される。

また、その他の結合剤としては、澱粉、酸化澱粉、エステル化澱粉等の変性澱粉、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が使用される。

本発明の紙被覆用組成物を調製するには、さらにその他の助剤、例えば分散剤(ピロリン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、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、カラー保水性向上剤(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)が必要に応じて添加される。

本発明の紙被覆用組成物を塗工用紙へ塗布する方法は、公知の技術、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、バーコーターなどの塗布機によって行なわれる。また、塗布後、表面を乾燥し、カレンダーリングなどにより仕上げる。

本発明のカーペット裏打ち用接着剤組成物は、前記の共重合体ラテック

スに充填剤および／または他の添加剤を配合して得られる。

その際、通常固形分換算で共重合体ラテックス100重量部に対して充填剤0～800重量部使用できる。

充填剤としては、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、中空ガラス球体、クレー、タルク、シリカ、カーボンブラック等があげられ、これらは単独または併用して使用することができる。

他の添加剤としては、一般に添加されているpH調整剤、乳化剤、安定剤、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、分散剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、着色剤、架橋剤、架橋助剤などがあげられる。

本発明におけるロック繊維基材用接着剤組成物には、前記の共重合体ラテックスの他に、一般に添加されている充填剤、乳化剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線劣化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、分散剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、着色剤、架橋剤、架橋助剤などを添加することができる。

また、第8項の発明に係わるグラビア印刷用紙塗被組成物は、前記共重合体ラテックスに、顔料、さらに必要に応じてその他の結合剤、増粘剤、助剤とともに水性分散液として調製される。

この際、固形分換算で顔料100重量部に対し、本発明の共重合体ラテックスが3～20重量部、好ましくは4～10重量部、配合される。

ここで、顔料、その他の結合剤、増粘剤、助剤としては前記と同様のものが使用される。

さらに第10項の発明における感圧複写紙用顕色剤組成物は、前記共重合体ラテックスに、顔料、顕色剤さらに必要に応じてその他の増粘剤、助剤等を配合し調製される。

顔料としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、水酸化アルミニウム、タルク、シリカ粉、硫酸バリウム、

酸化チタン、サチンホワイト、プラスチックピグメント等、一般の塗工紙に用いられるものが1種又は2種以上併用して使用される。

顕色剤としては、例えば、酸性白土、活性白土、アタパルジャイト、ゼオライト、ベントナイト、カオリン等の粘土物質、芳香族カルボン酸の金属塩およびフェノール樹脂等、現在使用されている全ての顕色剤を使用することができる。

その他の増粘剤、結合剤としては、例えば、タンパク質類(ゼラチン、アルブミン、カゼイン等)、デンプン類(穀物デンプン、 α 化デンプン、酸化デンプン、エーテル化デンプン、エステル化デンプン等)、セルロース誘導体(カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース等)の如き水溶性天然高分子化合物、ポリビニルアルコール、アクリルアミド変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、マレイン酸共重合体等の如き水溶性合成高分子化合物が使用される。

その他の助剤としては、一般に添加されているpH調整剤、乳化剤、安定剤、離型剤、老化防止剤、分散剤、消泡剤、防腐剤、着色剤、架橋剤、架橋助剤等が挙げられる。

本発明における共重合体ラテックスは、顔料100重量部に対し、通常5~40重量部使用される。

顕色剤は、顔料100重量部に対し通常5~40重量部使用される。また、芳香族カルボン酸の金属塩やフェノール樹脂のような顕色剤は、ボールミル、サンドミル等で予め水性分散体として配合することが好ましい。

このようにして調製した感圧複写紙用顕色剤組成物は、ブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、エアナイフコーター、カーテンコーター等の通常用いられる塗工機により、紙、合成紙、合成フィルム等の

適当な基材上に塗布される。

実施例

以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお実施例中、部および%は重量基準によるものである。また実施例における諸物性の測定は次の方法に拠った。

反応器の汚れ

重合後反応器内器壁上の付着物を肉眼観察し、次の基準で評価する：

○：非常に少ない

△：少ない

×：多い

微細凝固物

ラテックス中に存在する数 μm ～50 μm の微細凝固物を顕微鏡により観察し、次の基準で評価する：

○：非常に少ない

△：少ない

×：多い

ゲル含有量

室温乾燥にてラテックスフィルムを作製する。その後ラテックスフィルム約1.0gを正確に秤量後400ccのトルエンに入れ48時間放置して溶解し300メッシュの金網で濾過後、乾燥し、金網上のトルエン不溶分(ゲル)を秤量し、ゲル含有量を算出する。

共重合体ラテックスの重合例1

10リットルのオートクレーブに、水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部、炭酸水素ナトリウム0.2部、過硫酸カリウム

1.0部および表1または表2に示す1段目の単量体混合物、連鎖移動剤、環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素を仕込み65℃で1段目の重合を行った。1段目の乳化重合の転化率が70%に達した時点で2段目の単量体混合物、連鎖移動剤、不飽和炭化水素を7時間で連続添加し、2段目の重合を行なった。その後、重合を完結させるため、さらに3時間反応を継続し重合を終了した。重合転化率は全て98%以上であった。得られた共重合体ラテックスのpHを水酸化ナトリウムを用いて8に調整した後、水蒸気蒸留で未反応単量体および未反応物として残留している不飽和炭化水素を除去し、共重合体ラテックス1~13を得た。

なお、表中“/”をはさんで左側が1段目、右側が2段目の量を示す。

紙被覆用組成物の調製

共重合体ラテックス1~13を用いて、それぞれ下記の処方に基づき固形分濃度60%となるよう純水を用いて紙被覆用組成物を調製した。得られた紙被覆用組成物について、機械的安定性ならびに流動性を測定した。

(処方)

| | |
|-----------|----------|
| カオリンクレー | 80部 |
| 炭酸カルシウム | 20部 |
| 変性デンプン | 6部 |
| 共重合体ラテックス | 12部(固形分) |

また、市販の上質紙(64g/m²)に上記組成物の塗被量が片面10g/m²となるようにコーティングバーを用いて塗工・乾燥した後、ロール温度50℃、線圧70~80kg/cmの条件でスーパーカレンダー処理を行ない塗工紙を得た。

得られた塗工紙についてはRI Wet Pick、RI Dry Pick、耐ブリスター性、印刷光沢および臭気を測定した。

機械的安定性

上記被覆用組成物をパスタビリテスターを用いて金属ロールとゴムロール間で練り、機械的剪断をかけ、ゴムロール上に凝固物が発生するまでの時間(分)を測定する。

○: 30分以上

△: 20分以上30分未満

×: 20分未満

流動性

ハーキュレス高剪断型粘度計にてポプFを用い、回転速度4000rpmにて紙被覆用組成物の粘度を測定する。粘度が低いほど流動性は良好。

RI Wet Pick

RI印刷機で湿し水を用いて印刷した時のピッキングの程度を肉眼で判定し、1級(一番良好なもの)から5級(一番悪いもの)の五段階法で評価した。6回の平均値を示す。

RI Dry Pick

湿し水を用いない以外、上記RI Wet Pickと同様の方法で評価した。

耐ブリスター性

両面印刷塗工紙を調湿(約6%)し、加熱したオイルバス中に投げ込みブリスターが発生する時の最低温度を示す。

印刷光沢

RI印刷機を用い、市販オフセット印刷用紅インクを使用して、定速印刷を行ない試料を作成する。試料の印刷面の光沢をJIS P-8142の方法に準じて測定する。数値の大きい方が光沢が優れる。

臭気

紙被覆用組成物の塗被量が片面 $20\text{g}/\text{m}^2$ となるようにした以外は、前記の塗工方法と同様にして塗工紙を得た。得られた塗工紙から、 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ の試験片を作成し、該試験片3枚を密栓ができるガラスビンの中に入れ、 50°C で1時間放置後、栓をとって臭気の度合を判定した。

×:臭う

△:やや臭う

○:殆ど臭わない

表-1

| ラテックスNo. | 実施例 | | | | | | |
|----------|-------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| ブスタ | 3/24 | 2/28 | 5/25 | 4/30 | 2/33 | 4/36 | 7/38 |
| スメ | 5/42 | 3/47 | 9/50 | 5/42 | 2/34.5 | 4/38 | 5/25 |
| アタ | 2/18 | 1/9 | 0.5/2.5 | -/5 | 2/23 | | 2/8 |
| メタ | -/3 | 1/4 | 0.5/2.5 | 1/9 | | 2/13 | |
| β-ヒドロキシ | 1/- | 1/4 | 1/1 | 1/- | 1/- | | 1/9 |
| アクリル | 2/- | 2/- | 1/- | | 1/- | | 1/- |
| アイマ | 2/- | 2/- | 2/- | 3/- | 1.5/- | 2/- | 4/- |
| シロ | 3/- | 5/- | 3/- | 2/- | 3/- | 5/3 | 3/- |
| α-メチル | 0.3/- | -/0.6 | 0.1/0.3 | 0.1/0.9 | 0.1/0.4 | 0.3/- | 0.1/0.4 |
| ター | -/0.4 | | 0.3/- | | | 0.1/0.3 | |
| 反応 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 微ゲ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 35 | 25 | 38 | 49 | 60 | 82 | 78 |

表-2

| | ラテックスNo. | 実施例 | | 比較例 | | | | |
|---|----------|---------|-------|---------|---------|---------|---------|--|
| | | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | |
| ブ | タ | 5/45 | 6/54 | 3/27 | 7/38 | 4/30 | 2/33 | |
| ス | チ | 4/37 | 3/26 | 6/51 | 6/37 | 5/42 | 2/34.5 | |
| メ | ク | 1/4 | 1/5 | 1/4 | 1/9 | -/5 | 2/23 | |
| ア | タ | | -/3 | 1/4 | | 1/9 | | |
| メ | ク | 1/- | | 1/- | | 1/- | 1/- | |
| β | ク | 2/- | 1/- | | | 1/- | 1/- | |
| ア | ク | 1/- | 2/- | 2/- | 1/- | 3/- | 1.5/- | |
| フ | ク | | | | | | | |
| イ | ク | 2/- | | | | | | |
| ア | ク | | | | | | | |
| シ | ク | 2/- | 4/- | | | 2/- | 6/- | |
| シ | ク | | | | | | | |
| シ | ク | | | | | | | |
| シ | ク | | | | | | | |
| α | ク | 0.1/0.5 | -/0.5 | 0.1/0.6 | 0.1/0.7 | 0.1/1.0 | 0.1/0.5 | |
| t | ク | | | | | | | |
| タ | ク | | | | | | | |
| 反 | ク | ○ | ○ | × | × | △ | △ | |
| 微 | ク | ○ | ○ | × | × | △ | × | |
| ゲ | ク | 78 | 85 | 48 | 83 | 59 | 69 | |

表-3

| ラテックスNo. | 実 施 例 | | | | | | | | | | | 比 較 例 | | |
|-------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | |
| 一塗工組成物一 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ | △ | |
| 機械的安定性 | 45 | 51 | 53 | 48 | 44 | 48 | 50 | 48 | 47 | 61 | 65 | 58 | 57 | |
| 流動性(CPS) | | | | | | | | | | | | | | |
| 一塗工紙物性一 | | | | | | | | | | | | | | |
| RI Dry Pick | 3.2 | 2.9 | 2.5 | 2.0 | 1.8 | 1.5 | 1.3 | 1.3 | 1.2 | 3.3 | 2.2 | 2.2 | 2.1 | |
| 耐ワスタ性(°C) | 245 | 255 | 240 | 225 | 215 | 205 | 210 | 210 | 200 | 215 | 195 | 210 | 205 | |
| RI Wet Pick | 1.8 | 1.5 | 1.2 | 1.8 | 2.2 | 2.0 | 3.1 | 3.1 | 3.4 | 2.3 | 3.5 | 2.2 | 2.8 | |
| 臭 気 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | △ | |
| 印刷光沢(%) | 80 | 83 | 80 | 84 | 82 | 84 | 82 | 81 | 82 | 77 | 75 | 78 | 79 | |

共重合体ラテックスの重合例 2

10リットルオートクレーブに水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6部、炭酸水素ナトリウム0.3部、過硫酸カリウム0.8部および表4に示す1段目の単量体混合物、連鎖移動剤、環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素を仕込み60℃で1段目の重合を行なった。1段目の転化率が7.5%に達した時点で2段目の単量体混合物、連鎖移動剤、不飽和炭化水素を6時間で連続添加し70℃で2段目の重合を行なった。その後、重合を完結させるため、さらに3時間反応を継続し重合を終了した。重合転化率はすべて98%以上であった。得られた共重合体ラテックスのpHを水酸化ナトリウムを用いて8に調整した後、水蒸気蒸留で未反応単量体及び未反応物として残留している不飽和炭化水素を除去し、共重合体ラテックス14~20を得た。

カーペット裏打ち用接着剤組成物の調整

共重合体ラテックス14~20を各々水酸化ナトリウム水溶液にてpH 8.5に調整した。pH調整した各ラテックス100部(固形分)に対して、各々分散剤としてアロンT-40(東亜合成(株)製:低分子量ポリアクリル酸ナトリウム)1.0部および重質炭酸カルシウム400部を加え、増粘剤としてアロンA-20P(東亜合成(株)製:高分子量ポリアクリル酸ナトリウム)1.0部を添加し、イオン交換水により固形分濃度を75重量%に調整して、粘度17000~20000センチポイズ(BM型回転粘度計、12rpm、#4ローター、20℃)のカーペット裏打ち用接着剤組成物を得た。

得られた接着剤組成物を基布がポリプロピレンスプリットヤーン、パイルが1/8インチゲージの6ナイロンであるタフテッドカーペット生地の見掛重量1200g/m²にて均一に塗布し、7オンス/平方ヤードのジュート織布の裏張り材をその上に貼付し、120℃において20分間

乾燥して、ジュートで裏張りしたカーペットを得た。

これらカーペットを用いて、J I S 1 0 2 1 1 に従って接着力を測定した。

次に、同様にして作成したカーペットを20℃のイオン交換水に1時間浸漬した後J I S 1 0 2 1 1 に従って接着力強度を測定した。

また、10cm×10cmの試験片を作成し、該試験片を密栓ができるガラスビンの中に入れ50℃で1時間放置後、栓をとって臭気の度合を判定した。

○:殆ど臭わない

△:やや臭う

×:臭う

結果を表5に示す。

表-4

| ラテックスNo. | 実 施 例 | | | | | | 比 較 例 | |
|-----------------------------------|------------------------------|---|----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|-----------------------------------|--|
| | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | |
| ブ ス メ ア β- フ アイ | 16/24 22/35 -/1 2/- | 15/35 13/29.5 2/3 0.5/- 1/1 | 9/51 5/28 1/4 2/- | 12/48 5/22 2/8 2/- -/1 | 14/56 5/22 -/1 1/- 1/- | 13/35 13/29.5 2/3 0.5/- 2/- | 9/51 5/22 2/8 1/- -/1 | |
| シ シ | 5/- | 6/4 | 4/- | 6/- | 2/- | | | |
| α- n- t- | 0.3/- -/0.4 | 0.3/- -/0.4 | 0.1/- 0.1/0.6 | 0.1/- -/0.7 | 0.2/- -/0.5 | 0.3/- -/0.3 | 0.2/- -/1.0 | |
| 反 微 ゲ | ○ ○ 50 | ○ ○ 52 | ○ ○ 58 | ○ ○ 62 | ○ ○ 67 | △ × 72 | × × 63 | |

表-5

| ラテックスNo. | 実 施 例 | | | | | 比較例 | |
|-----------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| 初期剥離強度(kg/5cm) | 3.9 | 4.0 | 4.1 | 4.0 | 4.2 | 3.7 | 3.8 |
| 初期抜糸強度(kg/5cm) | 3.4 | 3.4 | 3.5 | 3.3 | 3.7 | 2.8 | 2.7 |
| 水漬後剥離強度(kg/5cm) | 2.3 | 2.1 | 2.1 | 2.2 | 2.0 | 1.8 | 1.9 |
| 水漬後抜糸強度(kg/5cm) | 2.9 | 2.9 | 2.8 | 2.9 | 2.7 | 2.2 | 2.2 |
| 臭 気 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | × |

共重合体ラテックスの重合例3

20リットルオートクレーブに水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.8部、炭酸水素ナトリウム0.3部、過硫酸カリウム0.9部および表6に示す1段目の単量体混合物、連鎖移動剤および環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素を仕込み65℃で1段目の重合を行なった。1段目の転化率が80%に達した時点で、2段目の単量体混合物、連鎖移動剤、不飽和炭化水素を8時間で連続添加し、2段目の重合を行なった。

その後、重合を完結させる為さらに3時間反応を継続し重合を終了した。重合転化率はすべて98%以上であった。得られた共重合体ラテックスのpHを水酸化ナトリウムで8に調整後、水蒸気蒸留で未反応単量体及び未反応物として残留している不飽和炭化水素を除去し、共重合体ラテックス21~26を得た。

ロック繊維基材用接着剤組成物の調製

共重合体ラテックス21～26各々100部(固形分)に対して、亜鉛華2部、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛1部およびアンチゲンS1部(スチレン化フェノール:住友化学社製)を添加し、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース0.3部を加え、イオン交換水にて固形分を48.0重量%に調整し、粘度が1000～1300センチポイズ(BM型回転粘度計、60rpm、#3ローター、20℃)のロック繊維基材用接着剤組成物を作成した。

これら接着剤組成物をイオン交換水により固形分40.0重量%に調整し、縦100mm、横100mm、厚さ20mm、重量3.0gのパームロック繊維の表面に約2gスプレー塗りし、80℃で10分間乾燥を行った。更に、裏面にも同様にスプレー塗りし、80℃で10分間乾燥を行った。その後、130℃で15分間加熱し、架橋を促進させロック試験片を作成した。

これら試験片を用いて、接着強度、耐水接着強度の試験を行った。結果を表6に示す。

接着強度:インストロン引張り試験機にて測定した。

浸漬後接着強度:各ロック試験片を20℃のイオン交換水中に浸漬後、インストロン引張り試験機にて測定した。

表-6

| ラテックスNo. | 実 施 例 | | | | | 比 較 例 | |
|-------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|--|
| | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | |
| ブタジエン | 2/18 | 4/21 | 5/40 | 8/42 | 5/40 | 8/47 | |
| メタクリレート | 7/59.5 | 10/57 | 3/30 | 7/39.5 | 4/39 | 6/35.5 | |
| ヒドロキエチルアクリレート | 1/9 | 0.5/4.5 | 2/18 | 1/- | 1/9 | 1/- | |
| イタコン酸 | 1/- | -/1 | | 1/- | | 1/- | |
| アクリル酸 | 1.5/- | 2/- | 2/- | 1.5/- | 2/- | 1.5/- | |
| シロキ | 3/- | 5/5 | 5/- | 4/- | | | |
| t-ドデシルメルカプトン | -/0.5 | 0.1/0.3 | 0.1/0.8 | 0.2/1.0 | 0.1/0.9 | 0.2/1.2 | |
| 反応細孔 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | × | |
| 凝含有物量 | ○ | △ | ○ | ○ | × | × | |
| 汚れ物量 | 62 | 55 | 45 | 40 | 59 | 55 | |
| 接着強度 (kg/cm ²) | 3.5 | 3.1 | 3.3 | 3.9 | 2.7 | 2.6 | |
| 浸漬後接着強度 (kg/cm ²) | 2.6 | 2.8 | 2.7 | 2.4 | 2.1 | 1.6 | |

また、以下に第7項の発明につき具体的に説明する。

保水性

紙被覆用組成物をワイヤーロッドバーを用い、市販上質紙上に塗工する。塗工直後を0秒とし、塗工層の表面から水分が無くなり、光沢が無くなるまでの時間を測定し、その値を保水性とする。値が大きい程保水性は良好。

グラビア印刷適性

大蔵省印刷研究所式グラビア印刷機を用い、網点グラビア版を使用して印刷を行い、ハーフトーンのミスドットを数え、A(優)～D(劣)に分類し判定した。

共重合体ラテックスの調製

20リットルのオートクレーブに、水100重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4部、炭酸水素ナトリウム0.3部、過硫酸カリウム1.0部および表7および表8に示す1段目の単量体混合物、連鎖移動剤、環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素を仕込み70℃で1段目の重合を行った。1段目の乳化重合の転化率が70%に達した時点で2段目の単量体混合物、連鎖移動剤、不飽和炭化水素を6時間で連続添加し、2段目の重合を行なった。その後、重合を完結させるため、さらに重合を継続し重合転化率97%で重合を終了した。得られた共重合体ラテックスのpHを水酸化ナトリウムを用いて8に調整した後、水蒸気蒸留で未反応単量体および未反応物として残留している不飽和炭化水素を除去し、共重合体ラテックス27～37を得た。

なお、表中“/”をはさんで左側が1段目、右側が2段目の量を示す。

紙被覆用組成物の調製例-1

共重合体ラテックス27～29および34～35を用い、それぞれ下記の処方に基づき固形分濃度60%となるよう純水を用いて調整し、紙被覆

用組成物 1～5 を調製した。得られた紙被覆用組成物の流動性および保水性を表 9 に示す。

| (処方) | 乾燥重量部 |
|------------|-------|
| No. 1 カオリン | 80 部 |
| 重質炭酸カルシウム | 20 部 |
| 分散剤 | 0.5 部 |
| 水酸化ナトリウム | 0.2 部 |
| 共重合体ラテックス | 8 部 |
| 増粘剤 | 0.5 部 |

固形分 60%

紙被覆用組成物の調製例-2

共重合体ラテックス 30～33 および 36～37 を用い、それぞれ下記の処方に基づき固形分濃度 63% となるよう純水を用いて調整し、紙被覆用組成物 6～10 を調製した。得られた紙被覆用組成物の流動性および保水性を表 10 に示す。

| (処方) | 乾燥重量部 |
|------------|-------|
| No. 1 カオリン | 80 部 |
| 重質炭酸カルシウム | 20 部 |
| 分散剤 | 0.5 部 |
| 水酸化ナトリウム | 0.2 部 |
| 共重合体ラテックス | 6.5 部 |
| 酸化でんぷん | 2 部 |

固形分 63%

グラビア印刷用塗工紙の作成

市販の上質紙(64g/m²)に前記紙被覆用組成物を塗被量が片面13g/m²となるようにワイヤーロットバーを用いて塗工し直ちに140℃の熱風乾燥機にて乾燥した。さらに調湿後、スーパーカレンダー処理を行ない塗工紙を得た。

得られた塗工紙のグラビア印刷適性を表9及び表10に示す。

表-7

| 共重合体ラテックスNo. | 実 | | | | | | 例 | | | | | |
|---|--|--|---|---|--|-----------------------------------|------------------------------------|--|--|--|--|--|
| | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | | | | | |
| ブス メア メア メア β-ヒド ク イ フ メ ア | 5/40 4/37 1/9 1/- 2/- 1/- | 7/41 5/32 1/9 -/2 2/- 1/- | 8/42 5/25 1/9 -/5 2/- 2/- 1/- | 15/45 8/28 1/4 -/1 1/- 3/- | 6/54 3/24 1/4 1/9 2/- -/2 | 3/57 1/26 1/9 1/- 2/- | 11/59 3/19 1/4 2/- 1/- | | | | | |
| シ シ シ シ α- t- n- 微 ゲ | 2/- 2/- 2/- 2/- -/0.5 -/0.5 | 3/- 3/- 3/- 3/- -/0.3 0.2/- | 4/2 0.1/0.3 | 2/- 2/- 0.5/- -/0.3 | 2/- 2/- 0.2/0.8 | 4/- -/0.5 0.1/- | 2/- 2/- -/0.9 0.2/- | | | | | |
| 物 | ○ 87 | ○ 88 | ○ 91 | ○ 90 | ○ 85 | ○ 87 | ○ 82 | | | | | |
| 凝 固 (%) | 87 | 88 | 91 | 90 | 85 | 87 | 82 | | | | | |

表-8

| 共重合体ラテックスNo. | 比較例 | | | |
|---|-----------------------------------|---|--|--|
| | 34 | 35 | 36 | 37 |
| ブ ス メ ア メ ア β- ア イ フ メ ア | 3/22 6/56 1/9 1/- 2/- | 8/42 6/30 1/4 -/5 1/- 2/- 1/- | 9/51 5/26 1/4 1/- 1/- 1/- | 9/51 5/26 1/4 1/- 2/- 1/- |
| シ シ シ シ | 4/- | | | |
| α- t- n- 微 ゲ | -/0.3 | 0.3/- -/0.6 | 0.2/1.2 | -/0.5 |
| 樹脂含有量(%) | ○ 85 | △ 88 | × 86 | △ 87 |

表-9

| | 実施例 | | | 比較例 | |
|-----------|-----|----|----|-----|----|
| | 27 | 28 | 29 | 34 | 35 |
| ラテックスNo | 27 | 28 | 29 | 34 | 35 |
| 流動性 (cps) | 45 | 45 | 47 | 46 | 51 |
| 保水性 (秒) | 13 | 13 | 14 | 13 | 9 |
| グラビア印刷適性 | A | A | A | C | B |

表-10

| | 実施例 | | | | 比較例 | |
|-----------|-----|----|----|----|-----|----|
| | 30 | 31 | 32 | 33 | 36 | 37 |
| ラテックスNo | 30 | 31 | 32 | 33 | 36 | 37 |
| 流動性 (cps) | 48 | 47 | 46 | 47 | 54 | 54 |
| 保水性 (秒) | 14 | 13 | 13 | 14 | 10 | 11 |
| グラビア印刷適性 | B | B | B | B | B | B |

また、以下に第8項の発明につき具体的に説明する。

発色性

5℃の雰囲気下で、市販の上用紙と本発明にて作成した下用紙を重ね合わせ、スーパーキャレンダー圧で全面発色させ白色度経時変化を測定する。数値の低いほうが発色性は良好といえる。

共重合体ラテックスの重合

20リットルのオートクレーブに、水100重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4部、炭酸水素ナトリウム0.3部、過硫酸カリウム1.0部および表-11または表-12に示す1段目の単量体混合物、連鎖移動剤、不飽和炭化水素を仕込み70℃で1段目の重合を行った。1段目の乳化重合の転化率が70%に達した時点で2段目の単量体混合物、連鎖移動剤、不飽和炭化水素を6時間で連続添加し、2段目の重合を行なった。その後、重合を完結させるため、さらに重合を継続し重合転化率97%で重合を終了した。得られた共重合体ラテックスのpHを水酸化ナトリウムを用いて5に調整した後、水蒸気蒸留で未反応単量体および未反応物として残留している不飽和炭化水素を除去し共重合体ラテックス38~47を得た。

なお、表中“/”をはさんで左側が1段目、右側が2段目の量を示す。

表-11

| 共重合体ラテックスNo. | 実 施 例 | | | | |
|--------------------------------------|--|---|---|-----------------------------|--|
| | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 |
| ブ ス メ ア イ フ ア メ | 3/27 5/45 1/9 -/7 2/- 1/- | 6/36 5/32 1/5 2/10 2/- 1/- | 6/44 5/24 1/4 2/13 2/- 1/- | 3/22 6/47 2/18 2/- | 3/27 6/47 1/9 0.5/4 1.5/- 1/- |
| シ シ | 2/- | 5/- | 3/2 | 3/- | 3/- |
| t-ド ゲ | 0.1/0.1 | 0.1/0.2 | 0.1/0.1 | 0.1/0.1 | 0.1/0.5 |
| 含有量 (%) | 88 | 85 | 91 | 82 | 63 |

表-12

| 共重合体ラテックスNo. | 実施例 | | 比較例 | | |
|--------------------------------------|--|---|--|--------------------------------|-----------------------------------|
| | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 |
| ブ ス メ ア イ フ ア メ | 4/31 4/31 2/13 1/4 2/8 | 3/30 4/44 1/4 2/10 1/- 1/1 | 3/27 5/45 1/9 -/7 2/- 1/1 | 9/61 2/15 1/9 3/- | 2/13 9/63 1/4 1/4 3/- |
| シ シ | 3/- | 3/- | 2/- | 5/- | 2/- |
| t-ド ゲル含有量 (%) | 0.1/0.2 81 | 0.1/0.7 52 | 0.1/- 93 | 0.1/0.5 84 | 0.1/0.1 77 |

顕色剤組成物の作成

下記に示す配合に従い、顕色剤配合組成物を作成した。なお、顕色剤(フェノールレジン)は、予めボールミルにて24時間処理したものをを用いた。

| | | |
|---------------|-----|-------|
| 重質炭酸カルシウム | 100 | 乾燥重量部 |
| 顕色剤(フェノールレジン) | 20 | |
| PVA | 5 | |
| 酸化デンプン | 10 | |
| ラテックス | 10 | |
| | | |
| 固形分 | 50 | % |

下用紙の作成

市販上質紙(64g/m²)に上記顕色剤組成物を7g/cm²となるようにフイヤーバーにて片面塗工を行い、直ちに100℃オーブン中で乾燥した。この塗工紙を一夜調湿し、下用紙を作成した。得られた下用紙につき発色性、RI Dry PickおよびRI Wet Pickを評価した。結果を表13に示した。

表-13

| | 実 施 例 | | | | | | 比 較 例 | | | | |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|--|
| | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | |
| 発色性 (青) | 28.4 | 30.6 | 31.7 | 30.7 | 30.2 | 27.9 | 32.3 | 34.4 | 44.5 | 29.6 | |
| | 26.4 | 27.3 | 28.6 | 27.5 | 27.0 | 25.8 | 29.7 | 31.9 | 41.0 | 26.6 | |
| | 18.1 | 18.7 | 18.6 | 18.8 | 18.3 | 17.5 | 19.4 | 21.2 | 23.8 | 18.3 | |
| R I Dry Pick | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 4.0 | 4.2 | 4.5 | 3.8 | 2.5 | 3.0 | 1.0 | |
| R I Dry Pick | 4.5 | 4.3 | 4.0 | 4.2 | 5.0 | 4.0 | 4.0 | 2.0 | 1.5 | 1.0 | |

また、以下に第9項の発明につき具体的に説明する。

共重合体ラテックスの作製

10リットルのオートクレーブに、水100重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4部、炭酸水素ナトリウム0.3部、過硫酸カリウム1.0部および表14または表15に示す1段目の単量体混合物、連鎖移動剤、環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素を仕込み65℃で1段目の重合を行った。1段目の乳化重合の転化率が65%に達した時点で2段目の単量体混合物、連鎖移動剤、不飽和炭化水素を7時間で連続添加し、2段目の重合を行なった。その後2段目の単量体添加終了後、連鎖移動剤、不飽和炭化水素を2時間で連続添加した後、重合転化率が97%になるまで重合を継続し、終了した。得られた共重合体ラテックスのpHを水酸化ナトリウムを用いて8に調整した後、水蒸気蒸留で未反応単量体および未反応物として残留している不飽和炭化水素を除去し、共重合体ラテックス48～56を得た。

なお、表中“/”をはさんで左側が1段目、中央が2段目、右側が2段目の単量体添加終了後の量を示す。

紙塗工用塗料の調製(I)

共重合体ラテックス48～50および55を用いて、それぞれ下記の処方に基づき固形分濃度62%となるよう純水を用いて調整し、紙塗工用塗料を得た。

(処方I)

| | |
|-----------|-----|
| カオリンクレー | 80部 |
| 重質炭酸カルシウム | 20部 |
| 変性デンプン | 5部 |

共重合体ラテックス 12部 (固形分)

固形分 62%

また、市販の上質紙(64g/m²)に上記組成物の塗被量が片面13g/m²となるようにコーティングバーを用いて塗工・乾燥した後、ロール温度50℃、線圧70～80kg/cmの条件でスーパーカレンダー処理を行ない塗工紙を得た。

得られた塗工紙についてはRI Wet Pick、RI Dry Pick、耐ブリスター性を測定した。

紙塗工用塗料の調製(II)

共重合体ラテックス51～54および56を用いて、それぞれ下記の処方に基づき固形分濃度62%となるよう純水を用いて調整し、紙塗工用塗料を得た。

(処方II)

| | |
|-----------|-----------|
| カオリンクレー | 60部 |
| 重質炭酸カルシウム | 40部 |
| 変性デンプン | 6部 |
| 共重合体ラテックス | 10部 (固形分) |

固形分 62%

また、市販の上質紙(64g/m²)に上記組成物の塗被量が片面10g/m²となるようにコーティングバーを用いて塗工・乾燥した後、ロール温度50℃、線圧70～80kg/cmの条件でスーパーカレンダー処理を行ない塗工紙を得た。

得られた塗工紙についてはRI Wet Pick、RI Dry Pick、耐

ブリスター性を測定した。

結果を表16に示す。

表-14

| 共重合体ラックスNo. | 実施例 | | | | | | | |
|-----------------------------|---------------|-------------|-------------|-----------|-----------|-----------|--|--|
| | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | | |
| ブタジエン | 3/27/- | 5/30/- | 5/30/- | 4/36/- | 4/36/- | 4/44/- | | |
| スチレン | 4/32/- | 6/32/- | 6/32/- | 4/37/- | 4/37/- | 3/31/- | | |
| メタクリル酸メチル | 2/18/- | 2/13/- | 2/13/- | -/5/- | -/5/- | 1/9/- | | |
| アクリロニトリル | 1/9/- | 2/6/- | 2/6/- | 1/9/- | 1/9/- | -/3/- | | |
| β-ヒトキシアルケレート | 1/-/- | - | - | - | - | - | | |
| アクリルアミド | 1/-/- | 1/- | 1/- | 1/- | 1/- | 2/-/- | | |
| フマル酸 | 1/-/- | 2/-/- | 2/-/- | 2/-/- | 2/-/- | 2/-/- | | |
| イタコン酸 | 2/-/- | -/1/- | -/1/- | 1/-/- | 1/-/- | -/1/- | | |
| メタクリル | 4/-/- | 3/2/- | 3/2/2 | 6/-/2 | 6/-/2 | 4/-/- | | |
| シクロペンテン | | | | | | | | |
| シクロヘキセン | | | | | | | | |
| シクロヘキブテン | | | | | | | | |
| シクロヘキペン | | | | | | | | |
| tert-ブチルメチルカ7°タン | 0.05/0.5/0.05 | 0.1/0.7/0.1 | 0.1/0.7/0.1 | -/0.9/0.1 | -/0.9/0.1 | -/0.5/0.1 | | |
| α-メチルスチレンタ ^o イマー | | | | | | 0.3/-/- | | |

表-15

| 共重合体構成No. | 実施例 | 比較例 | |
|-----------------|--------------|-------------|-----------|
| | | 55 | 56 |
| ブタジエン | 5/47/- | 5/30/- | 4/36/- |
| スチレン | 6/29/- | 6/32/- | 4/37/- |
| メタクリル酸メチル | 1/2/- | 2/13/- | -/5/- |
| アクリロニトリル | 1/4/- | 2/6/- | 1/9/- |
| β-ヒトキシルアクリレート | 1/1/- | -/1/- | -/1/- |
| アクリルアミド | 3/-/- | 2/-/- | 2/-/- |
| フマル酸 | | -/1/- | 1/-/- |
| イタコン酸 | | | |
| アクリル酸 | | | |
| メタクリル酸 | | | |
| シクロペンチレン | 3/-/2 | | 6/2/- |
| シクロヘキセン | | | |
| シクロヘキセン | | | |
| シクロヘキセン | | | |
| tert-ブチルメタクリレート | 0.05/1.0/0.3 | 0.1/0.7/0.1 | -/0.9/0.1 |
| α-メチルスチレン | | | |

表-16

| | 実施例 | | | 比較例 | 実施例 | | | | 比較例 |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 48 | 49 | 50 | | 51 | 52 | 53 | 54 | |
| 共重合体ラテックスNo | 48 | 49 | 50 | 55 | 51 | 52 | 53 | 54 | 56 |
| 塗料処方 | I | I | I | I | II | II | II | II | II |
| RI Dry Pick | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.5 |
| RI Wet Pick | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 4.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 2.0 |
| 耐ブノスター性(°C) | 240 | 230 | 235 | 200 | 235 | 230 | 225 | 220 | 205 |

なお、2段目の単量体添加終了後に添加する連続移動剤を2段目に添加し、2段目の単量体添加終了後に連鎖移動剤を使用しない以外は、共重合体ラテックスNo49の調製と同様の操作を行ない得られた共重合体ラテックスは、該No49のラテックスを使用した系に比べて耐ブリスター性及びR I Wet Pickに劣るものであった。

さらに、以下に第10項の発明につき具体的に説明する。

耐バックングロール汚れ性

塗工紙サンプル(スーパーカレンダー未処理品)をポリエステルフィルムに塗工面が接するように重ね合わせた後、120~130℃に加熱した200kgの熱ロールにて熱プレスを行なう。ポリエステルフィルム上に付着した汚れを肉眼で判定し、耐バックングロール汚れ性を評価する。

1.0 (汚れが少なく良好)~ 5.0 (汚れが多く不良)

共重合体ラテックスの作製

10リットルのオートクレーブに、水100重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4部、炭酸水素ナトリウム0.3部、過硫酸カリウム1.0部および表17に示す1段目の単量体混合物、連鎖移動剤、環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素を仕込み65℃で1段目の重合を行った。1段目の乳化重合の転化率が70%に達した時点で2段目の単量体混合物、連鎖移動剤を6時間で連続添加し2段目の重合を行なった。その後3段目の単量体混合物および連鎖移動剤を1時間で連続添加し3段目の重合を行なった。重合を完結させるため、さらに反応を継続し、重合転化率が98%で重合を終了した。得られた共重合体ラテックスのpHを水酸化ナトリウムを用いて8に調整した後、水蒸気蒸留で未反応単量体および未反応物として残留している不飽和炭化水素を除去し、共重合体ラテックス57および58を得た。

共重合体ラテックス59については、シクロヘキセンをシクロヘキサンに変えた以外は共重合体ラテックス58と同様にして重合を行なった。以下、共重合体ラテックス58と同様にし、共重合体ラテックス59を得た。

なお、表中“//”をはさんで左側が1段目、中央が2段目、右側が2段目の単量体添加終了後の量を示す。

紙塗工用塗料の調製(I)

共重合体ラテックス57を用いて、それぞれ下記の処方に基づき固形分濃度62%となるよう純水を用いて調整し、紙塗工用塗料を得た。

(処方I)

| | |
|-----------|-----------|
| カオリンクレー | 80部 |
| 重質炭酸カルシウム | 20部 |
| 変性デンプン | 5部 |
| 共重合体ラテックス | 12部 (固形分) |

固形分 62%

また、市販の上質紙(64g/m²)に上記組成物の塗被量が片面13g/m²となるようにコーティングバーを用いて塗工・乾燥し塗工紙を得た。得られた塗工紙について耐バックングロール汚れ性の評価を行なった。

また、得られた塗工紙をロール温度50℃、線圧70~80kg/cmの条件でスーパーカレンダー処理を行なった後、RI Dry Pickを測定した。

紙塗工用塗料の調製(II)

共重合体ラテックス58、59を用いて、それぞれ下記の処方に基づき固形分濃度62%となるよう純水を用いて調整し、紙塗工用塗料を得た。

(処方II)

| | |
|---------|-----|
| カオリンクレー | 60部 |
|---------|-----|

| | |
|-----------|-----------|
| 重質炭酸カルシウム | 40部 |
| 変性デンプン | 6部 |
| 共重合体ラテックス | 10部 (固形分) |

固形分 62%

また、市販の上質紙(64g/m²)に上記組成物の塗被量が片面10g/m²となるようにコーティングバーを用いて塗工・乾燥し塗工紙を得た。得られた塗工紙について耐バックングロール汚れ性の評価を行なった。

また、得られた塗工紙をロール温度50℃、線圧70～80kg/cmの条件でスーパーカレンダー処理を行なった後、R I Dry Pickを測定した。

結果を表18に示す。

なお、2段目の単量体添加終了後に添加する単量体を1段目又は2段目に添加する以外は、共重合体ラテックスNo57と同一の単量体組成とした共重合体ラテックスは、該No57のラテックスを使用した糸に比べてR I Dry Pick及び耐バックングロール汚れ性に劣るものであった。

表-17

| | 共重合体ラテックスNo. | 実 施 例 | | | 比 較 例 |
|---|-----------------|---------------|---------------|---------------|-------|
| | | 57 | 58 | 59 | |
| ブ | ジ エ | 5 / 25 / - | 5 / 35 / - | 5 / 35 / - | |
| ス | チ ル | 7 / 33 / 5 | 3 / 25 / 7 | 3 / 25 / 7 | |
| メ | ク リ ル 酸 メ チ | 1 / 4 / 10 | 1 / 6 / 3 | 1 / 6 / 3 | |
| ア | ク リ ロ ニ ト リ | 1 / 4 / - | 1 / 8 / 1 | 1 / 8 / 1 | |
| メ | ク リ ロ ニ ト リ | | | | |
| β | -ヒドロキシエチルアクリレート | 1 / - / - | 2 / - / - | 2 / - / - | |
| ア | ク リ ル ア ミ | 1 / - / - | | | |
| フ | マ ル | 2 / - / - | | | |
| イ | タ コ | - / 1 / - | 2 / - / - | 2 / - / - | |
| ア | ク リ ル | | - / - / 1 | - / - / 1 | |
| メ | タ ク リ ル | | | | |
| シ | ク ロ ペ | 4 / - / - | | | |
| シ | ク ロ ケ | | 6 / - / - | | |
| シ | ク ロ ケ | | | | |
| t | -ドデシルメルカプタン | - / 0.5 / 0.1 | - / 0.5 / 0.2 | - / 0.5 / 0.2 | |
| α | -メチルスチレンダイマー | 0.2 / - / - | | | |

表-18

| | 実 施 例 | | 比 較 例 |
|-------------|-------|-----|-------|
| | 57 | 58 | |
| 共重合体ラテックスNo | 57 | 58 | 59 |
| ゲル含有量 (%) | 48 | 78 | 83 |
| 塗料処方 | I | II | II |
| RI Dry Pick | 2.5 | 1.3 | 2.3 |
| 耐バッキンロール汚れ性 | 1.3 | 2.3 | 2.6 |

請求の範囲

1. 脂肪族共役ジエン系単量体およびこれと共重合可能な他の単量体を環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素の存在下で乳化重合することを特徴とする共重合体ラテックスの製造方法。
2. 脂肪族共役ジエン系単量体10～80重量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体0.5～10重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体10～89.5重量%からなる単量体混合物を用いる請求項1記載の共重合体ラテックスの製造方法。
3. 単量体混合物100重量部に対して0.05～10重量部の連鎖移動剤を使用する請求項1または2記載の共重合体ラテックスの製造方法。
4. 請求項1または2記載の製造方法によって得られた共重合体ラテックスを含有してなる接着剤組成物。
5. 請求項1または2記載の製造方法によって得られた共重合体ラテックスを含有してなる紙被覆用組成物。
6. 請求項1または2記載の製造方法によって得られた共重合体ラテックスを含有してなるカーペット裏打ち用接着剤組成物。
7. 請求項1または2記載の製造方法によって得られた共重合体ラテックスを含有してなるロック繊維基材用接着剤組成物。
8. 顔料およびバインダーとしての共重合体ラテックスを含有するグラビア印刷用紙塗被組成物において、該共重合体ラテックスが、脂肪族共役ジエン系単量体30～80重量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体0.5～10重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体10～69.5重量%を、環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素の存在下で乳化重合して得られる共重合体ラテックスであることを特徴とするグラビア印刷用紙塗被組成物。

9. 単量体混合物100重量部に対して0.05~10重量部の連鎖移動剤を使用した請求項8記載のグラビア印刷用紙塗被組成物。

10. 顔料、顕色剤およびバインダーとしての共重合体ラテックスを含む感圧複写紙用顕色剤組成物において、該共重合体ラテックスが、脂肪族共役ジエン系単量体20~60重量%、シアン化ビニル系単量体0~20重量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体1~20重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体0~79重量%を、環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素の存在下で乳化重合して得られる共重合体ラテックスであることを特徴とする感圧複写紙用顕色剤組成物。

11. 単量体混合物100重量部に対して0.05~10重量部の連鎖移動剤を使用した請求項10記載の感圧複写紙用顕色剤組成物。

12. 環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素の存在下で、脂肪族共役ジエン系単量体、エチレン系不飽和カルボン酸単量体およびこれらと共重合可能な他の単量体を乳化重合するに際し、連鎖移動剤の一部を単量体添加終了後に添加することを特徴とする共重合体ラテックスの製造方法。

13. 環内に不飽和結合を1つ有する環状の不飽和炭化水素の存在下で、脂肪族共役ジエン系単量体(イ)、エチレン系不飽和カルボン酸単量体(ロ)およびこれらと共重合可能な他の単量体(ハ)を乳化重合するに際し、上記(イ)成分を含む単量体混合物を添加終了後、さらに(イ)成分を含まない単量体混合物を添加することを特徴とする共重合体ラテックスの製造方法。

14. 脂肪族共役ジエン系単量体10~80重量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体0.5~10重量%およびこれらと共重合可能な他の単量体10~89.5重量%からなる単量体混合物を用いる請求項12または13記載の共重合体ラテックスの製造方法。

15. 単量体混合物100重量部に対して0.05～10重量部の連鎖移動剤を使用する請求項12、13または14記載の共重合体ラテックスの製造方法。

16. 請求項12または13記載の製造方法によって得られた共重合体ラテックスを含有してなる接着剤組成物。

17. 請求項12または13記載の製造方法によって得られた共重合体ラテックスを含有してなる紙被覆用組成物。

18. 請求項12または13記載の製造方法によって得られた共重合体ラテックスを含有してなるカーペット裏打ち用接着剤組成物。

19. 請求項12または13記載の製造方法によって得られた共重合体ラテックスを含有してなるロック繊維基材用接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP92/01670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int. Cl⁵ C08F2/22, 2/38, 2/44, 236/04, 220/04,
 C09J147/00, 133/02, D21H19/58, D06M15/227
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int. Cl⁵ C08F2/22, 2/38, 2/44, 236/00-236/08, 220/00-220/06,
 C09J147/00, 133/00-133/02, D21H19/58, D06M15/227

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP, A, 3-227303 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), October 8, 1991 (08. 10. 91), Pages 1 to 3 & EP, A, 407059 | 1-6, 8, 9 |
| Y | JP, A, 48-58077 (Nippon Zeon Co., Ltd.), August 15, 1973 (15. 08. 73), Claim & US, 3960823 | 1-4 |
| Y | JP, A, 51-92842 (Nippon Zeon Co., Ltd.), August 14, 1976 (14. 08. 76), Claim & US, A, 4048124 | 1-4 |
| Y | JP, A, 50-82192 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), July 3, 1975 (03. 07. 75), Claim (Family: none) | 1-4 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

| | |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search March 5, 1993 (05. 03. 93) | Date of mailing of the international search report March 30, 1993 (30. 03. 93) |
|---|---|

| | |
|---|---|
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No. | Authorized officer Telephone No. |
|---|---|

| | | |
|---|---|--|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁵ C08F2/22, 2/38, 2/44, 236/04, 220/04, C09J147/00, 133/02, D21H19/58, D06M15/227 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁵ C08F2/22, 2/38, 2/44, 236/00-236/08, 220/00-220/06, C09J147/00, 133/00-133/02, D21H19/58, D06M15/227 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP, A, 3-227303 (日本合成ゴム株式会社) 8. 10月, 1991 (08. 10. 91), 第1-3頁 & EP, A, 407059 | 1-6,8,9 |
| Y | JP, A, 48-58077 (日本ゼオン株式会社) 15. 8月, 1973 (15. 08. 73), クレーム & US, 3960823 | 1-4 |
| Y | JP, A, 51-92842 (日本ゼオン株式会社) | 1-4 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 | | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 | |
| 05. 03. 93 | 30.03.93 | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 藤井 彰 | 4 J 7 4 4 2 |
| | 電話番号 03-3581-1101 内線 | 3459 |

| C (続き). 関連すると認められる文献 | | |
|----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | 14. 8月. 1976 (14. 08. 76), クレーム & US, A, 4048124 JP, A, 50-82192 (日本合成ゴム株式会社) 3. 7月. 1975 (03. 07. 75), クレーム (ファミリーなし) | 1-4 |