

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年6月16日(2005.6.16)

【公開番号】特開2003-277544(P2003-277544A)

【公開日】平成15年10月2日(2003.10.2)

【出願番号】特願2002-89660(P2002-89660)

【国際特許分類第7版】

C 08 L 9/04

C 08 F 236/12

C 08 K 5/315

D 21 H 19/58

【F I】

C 08 L 9/04

C 08 F 236/12

C 08 K 5/315

D 21 H 19/58

【手続補正書】

【提出日】平成16年9月17日(2004.9.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】共重合体ラテックスおよびその製造方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 1, 3 - ブタジエン20~70重量%、(b) アクリロニトリル10~50重量%、(c) エチレン系不飽和カルボン酸単量体0.1~10重量%、(d) 単量体(a)、単量体(b)および単量体(c)と共に重合可能な他の単量体0~69.9重量%からなる単量体を乳化重合して得られる共重合体ラテックスであり、共重合体ラテックス中に残留する4-シアノシクロヘキセンの濃度が、該共重合体ラテックスの固形分に対して500ppm以下であることを特徴とする共重合体ラテックス。

【請求項2】

前記共重合体ラテックス中に残留する4-シアノシクロヘキセン濃度が、該共重合体ラテックスの固形分に対して200ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の共重合体ラテックス。

【請求項3】

紙塗工用組成物のバインダーとして用いられる請求項1または2に記載の共重合体ラテックス。

【請求項4】

請求項1~3のいずれか1項に記載の共重合体ラテックスの製造方法であって、重合開始剤および還元剤の存在下に5~60の温度で単量体(a)~(d)を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。

【請求項 5】

重合反応の終了後、70～90の温度で加熱する請求項4に記載の共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項 6】

前記重合開始剤が過硫酸塩であり、かつ、前記還元剤が亜硫酸塩である請求項4または5に記載の共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項 7】

顔料100重量部、および請求項3に記載の共重合体ラテックス1～30重量部(固形分)を含むことを特徴とする紙塗工用組成物。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

【従来の技術】

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きており、表面強度、耐水性、インク乾燥性および印刷光沢などの改良が要求されるようになった。これと同時に、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。また、印刷速度の高速化技術の進展に伴い、要求される印刷速度の範囲が広がってきている。従来の共重合体ラテックスでは適用可能な印刷速度範囲が狭いので、印刷速度に対応してその速度に適した共重合体ラテックスを個別的に選択する必要があり、製造コストの面と操業性の面で大きな負担となっている。このことから広い印刷速度範囲にわたって適用できる共重合体ラテックスの登場が望まれている。更に、塗工紙の製造そのものも高速化しており、塗工操業性の改良、特に主な障害であるバッキング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)も要求されている。また、高速塗工化における塗工紙の高温高速強制乾燥と相まって、乾燥時の紙中の水分蒸発とともに共重合体ラテックス中の残留成分に起因する臭気が多量発生することが多く、作業者の安全衛生上問題が生じている。更に、塗工白板紙を食料品、たばこ等の包装用途に用いることが多いが、塗工白板紙から臭いが発生した場合、著しく商品価値を低下させ、大きな問題となっている。顔料と水性バインダー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、設計の自由度から、紙塗工用組成物の主バインダーとして使用されており、共重合体ラテックスの性能が表面強度等の塗工紙の基本性能および、印刷光沢、インキ着肉性等の美的印刷特性、更に臭気等の品質に大きく影響を与える。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

共重合体ラテックスに対しては、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。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

例えば、接着強度を改良する目的でガラス転移温度の低い共役ジエン系単量体である1, 3-ブタジエンの量を増やして共重合体ラテックスのガラス転移温度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およびベとつき防止性の特性低下が著しい。逆に、共重合体ラテックスのガラス転移温度を高くすると、耐水性およびベとつき防止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、印刷光沢を改良する目的で1, 3-ブタジエンおよび、耐インキ溶剤性を有するシアン化ビニル系単量体であるアクリロニトリルの量を増やすと、印刷光沢は改善される傾向にあるものの、1, 3-ブタジエンおよびアクリロニトリルの反応副生成物である4-シアノシクロヘキセンに起因する臭気が発生しやすい。このように、これらの何れの方法も、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。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

すなわち本発明は、(a)1, 3-ブタジエン20~70重量%、(b)アクリロニトリル10~50重量%、(c)エチレン系不飽和カルボン酸単量体0.1~10重量%、(d)単量体(a)、単量体(b)および単量体(c)と共に重合可能な他の単量体0~69.9重量%からなる単量体を乳化重合して得られる共重合体ラテックスであり、共重合体ラテックス中に残留する4-シアノシクロヘキセンの濃度が、該共重合体ラテックスの固形分に対して500ppm以下であることを特徴とする共重合体ラテックスを提供するものである。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

また、前記(d)1, 3-ブタジエン(a)、アクリロニトリル(b)および単量体(c)と共に重合可能な他のビニル系単量体としては、脂肪族共役ジエン系単量体(ブタジエン以外)、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル単量体(アクリロニトリル以外)、アルキル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、アクリルアミド系化合物、N-メチロールアクリルアミドなどが挙げられる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

これら(d)成分は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもかまわない。上記の単量体組成は、(a)1, 3-ブタジエン20~70重量%、(b)アクリロニトリル10~50重量%、(c)エチレン系不飽和カルボン酸単量体0.1~10重量%、(d)単量体(a)、単量体(b)および単量体(c)と共に重合可能な他の単量体0~69.9重量%からなる。

(a)1, 3-ブタジエンは、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に必須の成分であり、その使用割合は全単量体に対して20~70重量%

、好ましくは30～60重量%である。この(a)成分が20重量%未満であると、共重合体が硬くなり過ぎ、接着強度が改良されない。一方、(a)成分が70重量%を越えるとべとつき防止性が劣るので好ましくない。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

(b)アクリロニトリルの使用量は10～50重量%であり、10重量%未満では印刷光沢が不十分である。一方、(b)成分が50重量%を越えると接着強度が低下し、また、1,3-ブタジエンとの反応副生成物である4-シアノシクロヘキセンに起因する臭気が発生しやすく好ましくない。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

また、開始剤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、開始剤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、還元剤が開始剤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、開始剤と還元剤との当量比は、100/1から1/100の間とするのが好ましい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

(トルエン不溶分)

共重合体ラテックスをpH8.0に調整した後、イソプロパノールで凝固し、この凝固体を洗浄、乾燥した後、所定量(約0.03g)の試料を所定量(100ml)のトルエンに20時間浸漬する。その後、120メッシュの金網で濾過し、得られる残存固形分の仕込の全固形分に対する重量%を求める。