

【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5区分

【発行日】平成18年2月16日(2006.2.16)

【公開番号】特開2001-172894(P2001-172894A)

【公開日】平成13年6月26日(2001.6.26)

【出願番号】特願平11-354281

【国際特許分類】

**D 2 1 H 19/58 (2006.01)**

【F I】

D 2 1 H 19/58

【手続補正書】

【提出日】平成17年12月26日(2005.12.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】明細書

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

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 共役ジエン化合物10~80重量%、

(b) 不飽和カルボン酸単量体0.01~10重量%、

(c) シアン化ビニル単量体0~30重量%、ならびに

(d) 前記(a)~(c)と共重合可能な他の単量体0~89.99重量%

からなる単量体を、ラジカル触媒および還元剤を含む重合開始剤を用いて乳化重合する工程を含み、前記単量体の反応工程中に前記還元剤の少なくとも一部を回分的および連続的に少なくとも一方の方法で添加することにより共重合体ラテックスを製造する方法であって、

ゲルパーキュレ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遅く検出される成分の重量平均分子量が30,000~400,000である共重合体ラテックスを製造する、紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項2】下記の単量体(A)成分を重合して得られる重合体(P)5~80重量部の存在下で、下記の単量体(B)成分20~95重量部(ここで、(A)および(B)の合計量は100重量部である)を、ラジカル触媒および還元剤を含む重合開始剤を用いて乳化重合して共重合体ラテックスを製造する方法であって、

前記重合体(P)のガラス転移温度が0以下であり、

少なくとも前記単量体(B)成分の反応工程中に、前記還元剤の少なくとも一部を回分的および連続的に少なくとも一方の方法で添加することにより共重合体ラテックスを製造する、紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法。

単量体(A)

共役ジエン化合物	20~99	(重量%)
----------	-------	-------

不飽和カルボン酸単量体	0~10	(重量%)
-------------	------	-------

シアン化ビニル単量体	0~50	(重量%)
------------	------	-------

他の共重合可能な単量体	0~79	(重量%)
-------------	------	-------

単量体(B)

共役ジエン化合物	0~80	(重量%)
----------	------	-------

不飽和カルボン酸単量体	0 . 0 1 ~ 2 0	(重量%)
シアン化ビニル単量体	0 ~ 3 0	(重量%)
他の共重合可能な単量体	0 ~ 9 9 . 9 9	(重量%)

ただし、単量体(A)と単量体(B)との合計が、以下の条件を満たすものとする。

共役ジエン化合物	1 0 ~ 8 0	(重量%)
不飽和カルボン酸単量体	0 . 0 1 ~ 1 0	(重量%)
シアン化ビニル単量体	0 ~ 3 0	(重量%)
他の共重合可能な単量体	0 ~ 8 9 . 9 9	(重量%)

**【請求項3】** 請求項2において、

ゲルパーキュ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遅く検出される成分の重量平均分子量が30,000~400,000である共重合体ラテックスを製造する、紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法。

**【請求項4】** 請求項1~3のいずれかにおいて、

重合開始剤は、ラジカル触媒、還元剤、および酸化還元触媒の組み合わせからなる、紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法。

**【請求項5】** 請求項1~4のいずれかにおいて、

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

**【請求項6】** (a) 共役ジエン化合物 10~80重量%、

(b) 不飽和カルボン酸単量体 0 . 0 1 ~ 1 0 重量%、

(c) シアン化ビニル単量体 0 ~ 3 0 重量%、ならびに

(d) 前記(a)~(c)と共に重合可能な他の単量体 0 ~ 8 9 . 9 9 重量%

からなる単量体を、ラジカル触媒および還元剤を含む重合開始剤を用いて乳化重合する工程を含み、前記単量体の反応工程中に前記還元剤の少なくとも一部を回分的および連続的に少なくとも一方の方法で添加することにより得られる共重合体ラテックスであって、

ゲルパーキュ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遅く検出される成分の重量平均分子量が30,000~400,000である、紙塗工用共重合体ラテックス。

**【請求項7】** 請求項2~5のいずれかに記載の紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法により得られた紙塗工用共重合体ラテックスまたは請求項6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、

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。

**【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業性に優れた紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法、紙塗工用共重合体ラテックス、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】**

**【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きており、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、塗工操業性の改良が強く要求されるようになってきている。塗工操業性は、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。

#### 【0005】

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。

#### 【0006】

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化合物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。

#### 【0007】

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。

#### 【0008】

##### 【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業性に優れた紙塗工用共重合体ラテックスを製造する方法、紙塗工用共重合体ラテックス、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。

#### 【0009】

##### 【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の製造方法は、(a)共役ジエン化合物10～80重量%、(b)不飽和カルボン酸単量体0.01～10重量%、(c)シアノ化ビニル単量体0～30重量%、ならびに(d)前記(a)～(c)と共に重合可能な他の単量体0～89.99重量%からなる単量体を、ラジカル触媒および還元剤を含む重合開始剤を用いて乳化重合する工程を含み、前記単量体の反応工程中に前記還元剤の少なくとも一部を回分的および連続的の少なくとも一方の方法で添加することにより共重合体ラテックスを製造する方法であって、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である共重合体ラテックスを製造する。

#### 【0010】

本発明の紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法によれば、塗工紙の接着強度が大幅に改良され、かつ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業性に優れた紙塗工用共重合体ラテックスを得ることができる。

#### 【0011】

また、前記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ことにより、共重合体ラテックスの機械的安定性・化学的安定性が向上する。

#### 【0012】

本発明の紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法の好ましい態様としては、以下に示すものがある。

#### 【0013】

下記の単量体(A)成分を重合して得られる重合体(P)5~80重量部の存在下で、下記の単量体(B)成分20~95重量部(ここで、(A)および(B)の合計量は100重量部である)を、ラジカル触媒および還元剤を含む重合開始剤を用いて乳化重合して共重合体ラテックスを製造する方法であって、

前記重合体(P)のガラス転移温度が0以下であり、

少なくとも前記単量体(B)成分の反応工程中に、前記還元剤の少なくとも一部を回分的および連続的の少なくとも一方の方法で添加することにより紙塗工用共重合体ラテックスを製造する紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法である。単量体(A)

共役ジエン化合物	20~99	(重量%)
不飽和カルボン酸単量体	0~10	(重量%)
シアノ化ビニル単量体	0~50	(重量%)
他の共重合可能な単量体	0~79	(重量%)

#### 単量体(B)

共役ジエン化合物	0~80	(重量%)
不飽和カルボン酸単量体	0.01~20	(重量%)
シアノ化ビニル単量体	0~30	(重量%)
他の共重合可能な単量体	0~99.99	(重量%)

ただし、単量体(A)と単量体(B)との合計が、以下の条件を満たすものとする。

#### 【0014】

共役ジエン化合物	10~80	(重量%)
不飽和カルボン酸単量体	0.01~10	(重量%)
シアノ化ビニル単量体	0~30	(重量%)
他の共重合可能な単量体	0~89.99	(重量%)

この紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法によれば、ラジカル触媒および還元剤を用いて、重合体(P)の存在下で単量体(B)とを乳化重合する際に、単量体(B)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ことにより、前記に示したのと同じ効果が得られる。また、重合体(P)は、ガラス転移温度が0以下であることにより、高い耐衝撃性および良好な接着強度を有する共重合体ラテックスを得ることができる。

#### 【0015】

この場合、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の重量平均分子量が30,000~400,000である共重合体ラテックスを製造することにより、前述した効果を奏すことができる。

#### 【0016】

また、重合開始剤は、ラジカル触媒、還元剤、および酸化還元触媒の組み合わせからなることが好ましい。重合開始剤は、ラジカル触媒、還元剤、および酸化還元触媒の組み合わせからなることにより、接着強度、再分散性、ベタツキ防止性、機械的安定性等に優れた共重合体ラテックスを得ることができる。

#### 【0017】

また、前記乳化重合は、反応容器内の温度が5~60で行われることが望ましい。反応容器内の温度が5~60の条件にて前記乳化重合を行うことにより、特に、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な共重合体ラ

テックスを製造することができる。

#### 【0018】

また、本発明の紙塗工用共重合体ラテックスは、(a)共役ジエン化合物10～80重量%、(b)不飽和カルボン酸単量体0.01～10重量%、(c)シアノ化ビニル単量体0～30重量%、ならびに(d)前記(a)～(c)と共に重合可能な他の単量体0～89.9重量%からなる単量体を、ラジカル触媒および還元剤を含む重合開始剤を用いて乳化重合する工程を含み、前記単量体の反応工程中に前記還元剤の少なくとも一部を回分的および連続的の少なくとも一方の方法で添加することにより得られる共重合体ラテックスであって、ゲルパー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遅く検出される成分の重量平均分子量が30,000～400,000である。

#### 【0019】

本発明の紙塗工用共重合体ラテックスによると、前記構成を有することにより、前述した効果を奏すことができる。

#### 【0020】

本発明の紙塗工用組成物は、前述した紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法により得られた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。

#### 【0021】

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に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。

#### 【0022】

##### 【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の製造方法、紙塗工用共重合体ラテックス、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。

#### 【0023】

(紙塗工用共重合体ラテックス)

(単量体の組成)

紙塗工用共重合体ラテックスの製造に使用する(a)共役ジエン化合物は、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。

#### 【0024】

(a)共役ジエン化合物の具体例としては、1,3-ブタジエン、イソブレン、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、クロロブレン、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て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。

#### 【0025】

(a)共役ジエン化合物の使用量は、全単量体の使用量を100重量%として、10～80重量%、好ましくは、20～75重量%の範囲から選択される。この使用量が10重量%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%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。

#### 【0026】

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)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)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。

【0027】

- (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
- (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て使用することもできる。

なかでも、(b) 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。

【0028】

(b) 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%として、0.01～10重量%、好ましくは0.05～6重量%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%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10重量%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。

【0029】

(c) シアン化ビニル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、-クロロメタクリロニトリル等が挙げられる。

【0030】

(c) シアン化ビニル単量体の使用量は、全単量体の使用量を100重量%として、0～30重量%、好ましくは0.05～29.9重量%の範囲から選ばれる。この場合、単量体(c)の使用量が30重量%を超えると、共重合体が硬くなりすぎ、接着強度が劣る。

【0031】

(d) 前記(a)～(c)と共重合可能な他の単量体(以下、「(d)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。

【0032】

(d)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)アクリルアミドおよびメタクリルアミド、(ヘ)ビニルエステル、(ト)ビニルエーテル、(チ)ハロゲン化ビニル、(リ)アミノ基を有する塩基性単量体、(ヌ)ビニルピリジン、(ル)オレフィン、(ヲ)ケイ素含有，-エチレン性不飽和単量体、(ワ)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て使用することができる。

【0033】

(イ)芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、-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、-メチルスチレンが好ましい。

【0034】

(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-ヘキサンジオールジ(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、メトキシポリエチリングリコール(メタ)アクリレート、-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネット、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・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。

## 【0035】

(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。

## 【0036】

(ホ)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。

## 【0037】

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。

## 【0038】

(d)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。

## 【0039】

(d)他の単量体の使用量は、全単量体の使用量を100重量%として0~89.99重量%、好ましくは20~75重量%である。(d)他の単量体の使用量が89.99重量%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。

## 【0040】

(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、およびGPC測定ゲル含量)

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遅く検出される成分の重量平均分子量が30,000~4000,

000であり、好ましくは40,000~200,000である。この場合、ポリスチレン換算の分子量で100万に対応する溶出時間より遅く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てしまう。

#### 【0041】

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。

#### 【0042】

すなわち、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T1より遅く検出される成分(S2)をいう。

#### 【0043】

また、GPC測定ゲル含量は、好ましくは0~95%、さらに好ましくは0~90%である。95%を超えると、接着強度が劣るので好ましくない。なお、本発明において、GPC測定ゲル含量とは、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の含量をいう。GPC測定ゲル含量は、下記の式で求められる。

#### 【0044】

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

本発明において、GPCは、例えば以下の条件で測定される。

#### 【0045】

##### (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レインフィルター(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。

#### 【0046】

##### (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

G MH H R - H (30) (東ソー(株)製)

カラムサイズ：7.8mm2D×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。

#### 【0047】

##### (紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法)

本発明の紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法は、前述した単量体(a)~(d)を、ラジカル触媒および還元剤を含む重合開始剤を用いて乳化重合する工程を含み、前記単

量体の反応工程中に前記還元剤の少なくとも一部を回分的および連続的の少なくとも一方の方法で添加することにより製造され、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の重量平均分子量が30,000~400,000である共重合体ラテックスを製造する方法である。

## 【0048】

本発明の共重合体ラテックスの製造方法の好ましい態様としては、後述する単量体(A)成分を重合して得られる重合体(P)5~80重量部の存在下で、後述する単量体(B)成分20~95重量部(ここで、(A)および(B)の合計量は100重量部である)をラジカル触媒および還元剤を含む重合開始剤を用いて乳化重合して共重合体ラテックスを製造する方法であって、重合体(P)のガラス転移温度(Tg)が0以下であって、少なくとも前記単量体(B)成分の反応工程中に、前記還元剤の少なくとも一部を回分的および連続的の少なくとも一方の方法で添加することにより行われる方法がある。

## 【0049】

この場合、単量体(A)および単量体(B)は、以下の組成からなる。

## 単量体(A)

共役ジエン化合物	20~99	(重量%)
不飽和カルボン酸単量体	0~10	(重量%)
シアノ化ビニル単量体	0~50	(重量%)
他の共重合可能な単量体	0~79	(重量%)

## 単量体(B)

共役ジエン化合物	0~80	(重量%)
不飽和カルボン酸単量体	0.01~20	(重量%)
シアノ化ビニル単量体	0~30	(重量%)
他の共重合可能な単量体	0~99.99	(重量%)

ただし、単量体(A)と単量体(B)との合計が、以下の条件を満たすものとする。

## 【0050】

共役ジエン化合物	10~80	(重量%)
不飽和カルボン酸単量体	0.01~10	(重量%)
シアノ化ビニル単量体	0~30	(重量%)
他の共重合可能な単量体	0~89.99	(重量%)

重合体(P)と単量体(B)の重合方法としては、重合により重合体(P)を得た後、同一の重合系内で重合体(P)の存在下で、単量体(B)との重合を行うことにより共重合体ラテックスを得ることもできるし、あるいは別の重合容器で重合を行うことにより得られた重合体(P)の存在下で、単量体(B)を重合させることによって本発明の共重合体ラテックスを得ることもできる。

## 【0051】

ここで、単量体(B)を重合体(P)を含む系に添加して重合を行う場合、単量体(B)の添加方法としては、重合系内への単量体(B)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。単量体(B)を回分的または連続的に重合系内に添加することにより、反応が一気に進行して反応熱が発生し、かかる反応熱によって重合系内の温度が急激に上昇するのを防止することができる。

## 【0052】

また、この場合、製造する紙塗工用共重合体ラテックスの共重合体成分が、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の重量平均分子量が30,000~400,000であることが望ましい。前記共重合体成分が前述した分子量の範囲にあることにより、前述した効果を奏することができる。

## 【0053】

次に、本発明の共重合体ラテックスの製造方法において、乳化重合の際に用いる重合開始剤、乳化剤、分子量調節剤等や、重合の際の条件等について説明する。

## 【0054】

## (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サイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類等の有機系触媒を使用することができる。

## 【0055】

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、亜磷酸、亜磷酸ナトリウム・亜磷酸カリウム・亜磷酸水素ナトリウム・亜磷酸水素カリウム等の亜磷酸塩、ピロ亜磷酸、ピロ亜磷酸ナトリウム・ピロ亜磷酸カリウム・ピロ亜磷酸水素ナトリウム・ピロ亜磷酸水素カリウム等のピロ亜磷酸塩、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100重量%に対して0.01~10重量%が使用される。

## 【0056】

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、100/1から1/100の間とするのが好ましい。

## 【0057】

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。

## 【0058】

## (重合温度)

重合温度の範囲は、反応容器内の温度が5から60の間であることが好ましく、20から60の間であることがより好ましく、30から60の間であることがさらに好ましい。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。

## 【0059】

## (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。

## 【0060】

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。

## 【0061】

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。

#### 【0062】

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、磷酸エステル塩を、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。

#### 【0063】

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。

#### 【0064】

乳化剤の使用量は、全単量体100重量%当り通常0.05~2重量%であるのが好ましく、0.05~1重量%であるのがより好ましい。乳化剤の使用量が2重量%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。

#### 【0065】

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。

#### 【0066】

##### (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-ヘキシリルメルカプタン、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、臭化工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-エチルヘキシリチオグリコレート、ターピノーレン、-テルネピン、-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より好適に使用される。

#### 【0067】

分子量調節剤の使用量は、好ましくは全単量体100重量%当り0~20重量%、より好ましくは0.05~1.5重量%、さらに好ましくは0.1~1.0重量%である。この分子量調節剤の使用量が全単量体100重量%当り20重量%を超えると、接着強度が低下するため好ましくない。

#### 【0068】

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。

#### 【0069】

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、pH調節剤、各種キレート剤などを使用することができる。

#### 【0070】

pH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。

【 0 0 7 1 】

(紙塗工用組成物)

本発明の製造方法により得られた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。

【 0 0 7 2 】

本発明の製造方法により得られた共重合体ラテックスから製造さ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。

【 0 0 7 3 】

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。

【 0 0 7 4 】

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。

【 0 0 7 5 】

中空重合体粒子の平均粒子径は、好ましくは 50 ~ 10,000 nm 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)、(c) および (d) から選択される单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 以上を含む单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、中空重合体粒子のガラス転移温度 (Tg) は、好ましくは 25 以上である。

【 0 0 7 6 】

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。

【 0 0 7 7 】

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、シリコーンオイルなど)、レベリング剤(ロート油、ジシアノアミド、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。

【 0 0 7 8 】

本発明の紙塗工用組成物、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 7 9 】

本発明の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 0 】

また、本発明の製造方法により得られた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 1 】

さらに、本発明の紙塗工用組成物は、例えばエアーナイフコーダ、ブレードコーダ、ホールコーダ、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 2 】

##### 【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 3 】

##### (実施例 1 ~ 4 )

##### (紙塗工用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、続いて重合系の反応容器内の温度を45℃に昇温し約1時間重合を行い重合体(P)を形成する。ここで、重合転化率が70%以上に到達したのを確認した後、2段目成分、および還元剤水溶液の1/3量を3時間かけて連続的に重合系内に添加し、次いで、3段目成分、および還元剤水溶液の1/3量を3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1/3量の還元剤水溶液をさらに3時間かけて連続的に添加した。最終的な重合転化率は99%であった。

#### 【 0 0 8 4 】

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pH7.5に調整した後、水蒸気を吹き込んで未反応单量体を除去し、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 5 】

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、およびGPC測定ゲル含量を求めた。前記重量平均分子量およびGPC測定ゲル含量は、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、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。

#### 【 0 0 8 6 】

なお、表1において、1段目成分中の单量体合計は本発明にいう单量体(A)成分に相当し、2段目成分の单量体合計と3段目成分中の单量体合計との和は本発明にいう单量体(B)成分に相当する。

#### 【 0 0 8 7 】

##### (紙塗工用組成物の調製)

実施例1~4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
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±0.5gとなるように、電

動式ブレードコーナ（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100kg/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。

#### 【0088】

##### (1) ドライピック強度

R1印刷機で印刷したときのピッキングの強度を肉眼で判定し、5段階で評価した。ピッキング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。

#### 【0089】

##### (2) ウエットピック強度

R1印刷機を用いて、塗工紙表面を給水ロールで湿してからR1印刷機で印刷したときのピッキングの強度を肉眼で判定し、5段階で評価した。ピッキング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。

#### 【0090】

##### (3) 印刷光沢

R1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。

#### 【0091】

##### (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。

#### 【0092】

##### (5) ベトツキ防止性

ラテックスをポリエチレンテレフタラートフィルム上に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、ベンチスーカレンダーにより線圧200kg/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。

#### 【0093】

##### (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120g）に、ロータ回転数1,000rpm、ロータ荷重15kg、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%を求めた。

#### 【0094】

##### (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、インクは大日本インキ（株）製、DICグラビアインキOG104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100m/min、線圧20kg/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。

#### 【0095】

##### (8) カレンダーロール汚れ耐性

ス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250kg/cmでス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と示す。

## 【0096】

上記の方法による評価の結果を表2に示した。

## 【0097】

## (実施例5、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た後、重合系の反応容器内の温度を45℃に昇温し約1時間重合を行い重合体(P)を形成する。ここで、重合転化率が70%以上に到達したのを確認した後、次いで2段目成分および還元剤水溶液の1/4量を重合系内に一括して添加した。ここで、1段目成分および2段目成分の重合転化率が70%以上に到達したのを確認した後、3段目成分および還元性水溶液の2/4量を2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1/4量の還元剤水溶液をさらに3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。

## 【0098】

得られた共重合体ラテックスについて、実施例1~4と同じ方法でpH調整、濃縮を実施し、平均粒子径および成分(X)の重量平均分子量等を求めた。その結果を表2に示す。

## 【0099】

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54g/m<sup>2</sup>のコート厚紙の片面に、塗工量が13±0.5g/m<sup>2</sup>になるように、電動式ブレードコーナーを用いて塗工した。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200kg/cmの条件でスーパークレンダー処理を4回行い、前述の試験を実施した。

## 【0100】

以上のように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、クレンダーロール汚れ耐性について評価を行った。得られた紙塗工用組成物の評価結果を表2に示す。

## 【0101】

## 【表1】

成分 (部)	実施例					
	1	2	3	4	5	6
<b>&lt;1段目成分&gt;</b>						
水	120	120	120	120	120	120
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.6	0.6	0.4	0.3	0.15	0.15
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	20	7	18	21	15	12
スチレン		3	2	4	4.5	3
アクリロニトリル	10	3	8	3	5	3
メタクリル酸メチル		2				
アクリル酸				0.5	0.5	
イタコン酸			0.5			
$\alpha$ -メチルスチレンダイマー	0.1		0.1	0.1	0.1	
t-ドデシルメルカプタン	0.3	0.3	0.2	0.3	0.1	0.1
単量体(A) 成分合計	30	15	28	28	25	18
<b>&lt;2段目成分&gt;</b>						
ブタジエン	10	30	12	18	21	20
スチレン	13.5	5	21	15	5	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	10	15	10			2
アクリル酸	2.5	1.5	1	2	2	1.5
イタコン酸	1	1.5	2	0.5	1	2
$\alpha$ -メチルスチレンダイマー	0.4	0.4	0.5	0.5	0.3	0.3
t-ドデシルメルカプタン	0.4	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
<b>&lt;還元剤水溶液&gt;</b>						
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	
<b>&lt;3段目成分&gt;</b>						
ブタジエン	10	8	5	5	22	20
スチレン	10	12	11.5	16	7	6
アクリロニトリル	4	2	4		2.5	2
メタクリル酸メチル		5		5	5	7
イタコン酸					0.5	
$\alpha$ -メチルスチレンダイマー		0.5		0.5	0.3	0.2
t-ドデシルメルカプタン	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.1
単量体(B) 成分合計	70	85	72	72	75	82

【0102】

【表2】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
〈重合体(P)の特性〉						
Tg (°C)	-39	-8	-44	-60	-40	-50
〈共重合体ラテックスの特性〉						
粒子径 (nm)	108	114	120	132	150	155
成分(X)の重量平均分子量	9.5万	9.0万	8.5万	11万	7.5万	8万
GPC測定ゲル含量 (%)	50	60	63	46	74	71
機械的安定性 (%)	0.003	0.001	0.005	0.005	0.001	0.001
〈紙塗工用組成物の物性評価〉						
ドライピック強度	4.2	4.2	4.5	4.8	4.9	4.9
ウェットピック強度	4.4	4.7	4.2	4.5	—	—
印刷光沢 (%)	83.6	81.6	86.0	85.0	—	—
ベトツキ防止性	4.5	4.7	4.8	4.5	—	—
ラテックス再分散性	4.7	4.5	4.9	4.5	—	—
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

## (比較例1～3)

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、続いて重合系の反応容器内の温度を50℃に昇温した後1時間重合を行った。次に、2段目成分、および開始剤水溶液の1/3量を7時間かけて連続的に重合系内に添加した。次いで、3段目成分および開始剤水溶液の1/3量を3時間かけて連続的に系内に添加した。その後、重合を完結させるために、重合温度を75℃に昇温し、さらに、残り1/3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99%であった。

## 【0103】

得られた共重合体ラテックスについての処理、評価は実施例と同様に行った。

## 【0104】

また、比較例1、2については、オフセット印刷用の紙塗工用組成物の調製および性能評価を行い、比較例3については、グラビア印刷用の紙塗工用組成物の調製および性能評価を行った。以上の結果を表4に示す。

## 【0105】

実施例1～6は、本発明の製造方法により得られた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、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の重量平均分子量が30,000～400,000であることにより、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。

## 【0106】

比較例1、2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、ミスドット率およびドライ強度が劣る。

## 【0107】

【表3】

成分 (部)	比較例		
	1	2	3
〈1段目成分〉			
水	120	120	120
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.6	0.4	0.15
過硫酸カリウム	1	1	1
硫酸第一鉄・7水塩	0.005	0.004	0.004
ブタジエン	2		3
スチレン	18	5	12
アクリロニトリル	5	15	
メタクリル酸メチル			3
アクリル酸			1
イタコン酸		0.5	1
$\alpha$ -メチルスチレンダイマー	0.1	0.1	
t-ドデシルメルカプタン	0.3	0.2	0.1
単量体(A) 成分合計	25	20.5	20
〈2段目成分〉			
ブタジエン	20	13	30
スチレン	10	21	11.5
アクリロニトリル	7	5	5
メタクリル酸メチル	6	10	2
アクリル酸	2	1.5	0.5
イタコン酸	1	2	1
$\alpha$ -メチルスチレンダイマー	0.4	0.7	0.3
t-ドデシルメルカプタン	0.4	0.1	0.2
〈開始剤水溶液〉			
水	10	10	10
過硫酸ナトリウム	0.3	0.3	0.3
〈3段目成分〉			
ブタジエン	15	15	20
スチレン	10	8	5
アクリロニトリル	4	4	2
メタクリル酸メチル			3
$\alpha$ -メチルスチレンダイマー			0.2
t-ドデシルメルカプタン	0.1	0.1	0.1
単量体(B) 成分合計	75	79.5	80

【0108】

【表4】

	比較例		
	1	2	3
〈重合体(P)の特性〉			
Tg (°C)	+60	+110	+35
〈共重合体ラテックスの特性〉			
粒子径 (nm)	118	114	154
成分(X)の重量平均分子量	2.5万	2.6万	2.6万
GPC測定ゲル含量 (%)	50	72	76
機械的安定性 (%)	0.087	0.120	0.050
〈紙塗工用組成物の物性評価〉			
ドライピック強度	2.9	1.5	3.6
ウェットピック強度	3.1	3.3	—
印刷光沢 (%)	79.1	74.6	—
ベトツキ防止性	2.6	3.9	—
ラテックス再分散性	2.5	3.5	—
ミスドット率 (%)	—	—	44
カレンダーロール汚れ耐性	—	—	3.4

以上のように、本発明の紙塗工用共重合体ラテックスの製造方法により得られた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、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、塗工操業性、印刷操業性、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】

##### 【図1】

GPC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)
- S1 ポリスチレン換算の分子量で100万に対応する溶出時間T1より早く検出される成分
- S2 ポリスチレン換算の分子量で100万に対応する溶出時間T1より遅く検出される成分
- T1 分子量100万の重合体が検出される時間