(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2005-139577
(P2005-139577A)
(43)公開日　平成17年6月2日(2005.6.2)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|
| D21H 19/58 | D21H | 19/58 | 4J002 |
| C08K 5/00 | C08K | 5/00 | 4L055 |
| C08K 5/16 | C08K | 5/16 | |
| C08K 5/36 | C08K | 5/36 | |
| C08L 9/10 | C08L | 9/10 | |

審査請求 未請求　請求項の数 5　OL　（全 14 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2003-377693 (P2003-377693)
(22)出願日　平成15年11月7日 (2003.11.7)

(71)出願人　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都中央区築地五丁目６番１０号
(74)代理人　100085224
弁理士　白井　重隆
(72)発明者　突廻　恵介
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者　坂田　勝彦
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者　石川　理
東京都中央区築地五丁目６番１０号　ＪＳＲ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】紙塗工用組成物

(57)【要約】
【課題】塗工操業性に優れ、かつ、白紙光沢、印刷光沢、表面強度などの印刷適性に優れ、さらに広い印刷速度範囲にわたって上記の優れた印刷適性を有するとともに、特にウエットピック強度の高い塗工紙を得ることができる紙塗工用組成物を提供する。
【解決手段】（Ａ）（ａ）脂肪族共役ジエン系単量体２０～８０重量％、（ｂ）エチレン系不飽和カルボン酸単量体０．０１～１０重量％、および（ｃ）上記(ａ)～(ｂ)成分と共重合可能な他の単量体１０～７９．９重量％からなる単量体成分［ただし、（ａ）＋（ｂ）＋（ｃ）＝１００重量％］を乳化重合して得られるｐＨが２～６の共重合体ラテックス、ならびに（Ｂ）顔料を主成分とする紙塗工用組成物。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）（ａ）脂肪族共役ジエン系単量体２０～８０重量％、（ｂ）エチレン系不飽和カルボン酸単量体０．０１～１０重量％、および（ｃ）上記(ａ)～(ｂ)成分と共重合可能な他の単量体１０～７９．９重量％からなる単量体成分［ただし、（ａ）＋（ｂ）＋（ｃ）＝１００重量％］を乳化重合して得られるｐＨが２～６の共重合体ラテックス、ならびに（Ｂ）顔料を主成分とする紙塗工用組成物。
【請求項２】
（Ａ）共重合体ラテックス中のアルカリ金属の含有量が７，０００ｐｐｍ以下である請求項１記載の紙塗工用組成物。
【請求項３】
組成物のｐＨが６～９である請求項１または２記載の紙塗工用組成物。
【請求項４】
（Ａ）共重合体ラテックスの配合量が、（Ｂ）顔料１００重量部に対し、（Ａ）共重合体ラテックスを固形分換算で１～３０重量部である請求項１～３いずれかに記載の紙塗工用組成物。
【請求項５】
（Ａ）共重合体ラテックス１００重量部（固形分換算）に対し、さらに（Ｃ）防腐剤を０．００１～２０重量部含有する請求項１～４いずれかに記載の紙塗工用組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、紙塗工用組成物に関し、さらに詳しくは、塗工操業性に優れ、かつ、白紙光沢、印刷光沢、表面平滑性、表面強度などの印刷適性に優れ、さらに広い印刷速度範囲にわたって上記の優れた印刷適性を有するとともに、特にウエットピック強度の高い塗工紙を得ることができる紙塗工用組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来より、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。
【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きており、白紙光沢、表面強度、耐水性、インキ転移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。
【０００４】
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ッテクスの登場が望まれている。
【０００５】
さらに、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。共重合体ラテックスに対しては、上記の性質、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製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べとつき防止性の特性低下が著しい。逆に、ガラス転移温度を高くすると、耐水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し、かつ共重合体ラテックスの製造コストが高くなる。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。
【０００７】
本発明者らは、さきに、塗工紙の表面強度が大幅に改良され、かつ白紙光沢、印刷光沢、耐水性に優れ、しかもべとつき防止性が改善されて塗工操業性に優れ、さらに、広い印刷速度範囲にわたって上記の優れた印刷適性を有する塗工紙を得ることができる、紙塗工用組成物のバインダーとして有用な共重合体ラテックスを提案した（特許文献１）。
【０００８】
しかしながら、この共重合体ラテックスは、ラテックス調製時に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属塩を用いてｐＨ調整されているため、得られる紙塗工用組成物中にアルカリ金属が残存することになる。この紙塗工用組成物を塗工した塗工紙を用いて、印刷に供すると、多色刷りの際の湿し水により、親水性の上記アルカリ金属塩のために塗工紙に湿し水が吸水されて、紙自体の表面強度が低下し、いわゆるウエットピックが起こりやすくなる。ウェットピックが発生すると印刷画像の荒れが生じ、白抜けなどの原因となり支障を生ずる。
【特許文献１】特開２００１－３１７２７号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明は、塗工操業性に優れ、かつ、白紙光沢、印刷光沢、表面強度などの印刷適性に優れ、さらに広い印刷速度範囲にわたって上記の優れた印刷適性を有するとともに、特にウエットピック強度の高い塗工紙を得ることができる紙塗工用組成物を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明は、（Ａ）（ａ）脂肪族共役ジエン系単量体２０～８０重量％、（ｂ）エチレン系不飽和カルボン酸単量体０．０１～１０重量％、および（ｃ）上記(ａ)～(ｂ)成分と共重合可能な他の単量体１０～７９．９重量％からなる単量体成分［ただし、（ａ）＋（ｂ）＋（ｃ）＝１００重量％］を乳化重合して得られるｐＨが２～６の共重合体ラテックス、ならびに（Ｂ）顔料を主成分とする紙塗工用組成物に関する。
ここで、（Ａ）共重合体ラテックス中のアルカリ金属の含有量は、７，０００ｐｐｍ以下が好ましい。
また、本発明の紙塗工用組成物全体のｐＨは、好ましくは６～９である。
上記（Ａ）共重合体ラテックスの配合量は、（Ｂ）顔料１００重量部に対し、（Ａ）共重合体ラテックスが固形分換算で１～３０重量部である。
また、本発明の紙塗工用組成物は、上記（Ａ）共重合体ラテックス１００重量部（固形分換算）に対し、さらに（Ｃ）防腐剤を０．００１～２０重量部含有することが好ましい。
【発明の効果】
【００１１】
本発明によれば、塗工操業性に優れ、かつ、白紙光沢、印刷光沢、表面強度などの印刷

適性に優れ、さらに広い印刷速度範囲にわたって上記の優れた印刷適性を有するとともに、特にウエットピック強度の高い塗工紙を得ることができる紙塗工用組成物が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

（Ａ）共重合体ラテックスを構成する単量体成分のうち、(ａ)脂肪族共役ジエン系単量体としては、例えば、１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ブタジエン、２－クロロ－１，３－ブタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエンなどを挙げることができ、特に１，３－ブタジエンが好ましい。

これらの脂肪族共役ジエン系単量体は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

この（ａ）脂肪族共役ジエン系単量体は、得られる共重合体ラテックスに適度な柔軟性と伸びを与えるために必須の成分であり、その使用割合は、共重合体ラテックスを製造する際の全単量体成分の２０～８０重量％、好ましくは２０～７０重量％、さらに好ましくは２５～６５重量％である。（ａ）脂肪族共役ジエン系単量体の使用割合が、全単量体成分の２０重量％未満では、塗膜の柔軟性と伸びに劣り、一方全単量体の８０重量％を超えると、塗膜の耐水強度に劣るものとなる。

【００１３】

また、（ｂ）エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などを挙げることができ、特にアクリル酸、イタコン酸、フマル酸が好ましい。

これらの（ｂ）エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、単独でまたは２種以上を混合して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の使用割合は、共重合体ラテックスを製造する際の全単量体成分の０．０１～１０重量％、好ましくは０．５～７重量％、さらに好ましくは１～６．５重量％である。（ｂ）エチレン系不飽和カルボン酸単量体の使用割合が、全単量体成分中に０．０１重量％未満では、重合時のラテックスの安定性が低下し、凝固物が生成し易くなり、また得られるラテックスの機械的安定性や化学的安定性に劣り、一方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過ぎ、その取り扱いが難しくなり、塗工作業性が低下し、実用性に欠けるものとなる。

【００１４】

さらに、（ｃ）上記（ａ）～（ｂ）成分と共重合可能な他のビニル系単量体としては、例えば、芳香族ビニル系単量体、置換もしくは非置換のアルキル（メタ）アクリレート類、シアン化ビニル系単量体、酢酸ビニルなどを挙げることができる。

これらのうち、芳香族ビニル系単量体としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｏ－クロロスチレン、ｍ－クロロスチレン、ｐ－クロロスチレンなどを挙げることができ、特にスチレンが好ましい。

また、置換もしくは非置換のアルキル（メタ）アクリレート類としては、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、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ｉ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、ｓｅｃ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、２－シアノエチル（メタ）アクリレート、２－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、２－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどを挙げることができ、特にメチルメタクリレートが好ましい。

さらに、シアン化ビニル系単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α－クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデンなどを挙げることができ、特にアクリロニトリルが好ましい。

これらの（ｃ）共重合可能な他のビニル系単量体は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

（ｃ）他のビニル系単量体の使用割合は、共重合体ラテックスを製造する際の全単量体成分の１０～７９．９重量％、好ましくは２０～７５重量％、さらに好ましくは３０～７０重量％である。（ｃ）他のビニル系単量体の使用割合が、全単量体成分中に１０重量％未満では、塗膜の耐水強度に劣り、一方７９．９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。

【００１５】

本発明の（Ａ）共重合体ラテックスは、前述した単量体成分（ａ）～（ｃ）を乳化重合して得られる。この共重合体ラテックスの共重合体のガラス転移温度（Ｔｇ）は、好ましくは－１００～６０℃、さらに好ましくは－８０～５０℃、特に好ましくは－７０～５０℃の範囲に少なくとも１点存在し、かつ、共重合体は、示差熱量曲線の転移領域におけるＴ１とＴ２との差ΔＴは、３０℃以上、好ましくは３５℃以上、さらに好ましくは４０℃以上、特に好ましくは４５℃～１２０℃である。

【００１６】

上記ガラス転移温度（Ｔｇ）が、－１００℃～６０℃の範囲にあると接着強度と、べとつき防止性が一段と優れる。上記差ΔＴが３０℃未満であると、広範な印刷速度範囲において印刷適性を高レベルに維持することができないため、十分な印刷速度範囲を確保できない。それと同時に、塗工紙の表面強度および耐衝撃性が低下し、高速印刷における変形速度の極めて大きい衝撃的な変形に対して耐えられない。

【００１７】

本発明で使用される上記単量体成分を乳化重合して、（Ａ）共重合体ラテックスを製造に際しては、水性媒体中で乳化剤、重合開始剤などを用いて製造することができる。

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が単独で、あるいは２種以上を併用して使用できる。

【００１８】

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

【００１９】

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、燐酸エステル塩を、カチオン部分としてはアミン塩、第４級アンモニウム塩を持つものが挙げられ、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－β－アラニン、ステアリル－β－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。

【００２０】

重合開始剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性重合開始剤、過酸化ベンゾイル、ラウリルパーオキサイド、２，２'－アゾビスイソブチルニトリルなどの油溶性重合開始剤、還元剤との組み合わせによるレドックス系重合開始剤などが、それぞれ単独であるいは組み合わせで使用できる。

連鎖移動剤、キレート化剤、無機電解質なども公知のものが使用できる。

【００２１】

連鎖移動剤としては、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、１，１－ジフェニルエチレン、α－メチルスチレンダイマーなどの炭化水素類；およびアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、２－エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノーレン、α－テルピネン、γ－テルピネン、ジペンテ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、四塩化炭素、１，１－ジフェニルエチレン、α－メチルスチレンダイマーなどが好適に使用される。

【００２２】

連鎖移動剤の使用量は、単量体成分１００重量部当り、０．１～２０重量部、好ましくは０．２～１５重量部、さらに好ましくは０．２～１０重量部、特に好ましくは０．３～８重量部である。この連鎖移動剤の使用量が０．１重量部未満では耐ブリスター性が劣り、一方２０重量部を超えると接着強度が低下して好ましくない。

【００２３】

重合方法としては、単量体成分の一部を重合した後、その残りを連続的にあるいは断続的に添加する方法、あるいは単量体成分を重合のはじめから連続的に添加する方法（重合タイプ）が挙げられる。

また、他の方法として、共重合体のガラス転移温度が異なる複数の共重合体ラテックスを予め製造し、それらを混合して、本発明の共重合体ラテックスを得る方法（混合タイプ）が挙げられる。好ましくは、前者の重合タイプである。

【００２４】

重合温度は、通常、好ましくは２０～８５℃、より好ましくは２５～８０℃である。

重合時間は、通常、１０～３０時間である。

本発明の共重合体ラテックスの重合転化率は、９５重量％以上、通常、９７～９９重量％であるから、重合に用いた単量体の重量％はそのまま共重合体中の単量体成分の重量％とみなすことができる。

【００２５】

本発明に用いられる（Ａ）共重合体ラテックスは、得られる紙塗工用組成物のウエットピック強度を向上させるために、ｐＨ調整に用いる水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属塩を低減する。このため、（Ａ）共重合体ラテックスのｐＨは、２～６、好ましくは３～６である。ｐＨが２未満では、腐食性が高く、貯蔵が難しく実用性にかける、一方、６を超えると、得られるラテックス共重合体中のアルカリ金属の含有量が増大することになり、得られる紙塗工用組成物のウエットピック強度が向上せず好ましくない。

【００２６】

以上のように、（Ａ）共重合体ラテックス中のアルカリ金属の含有量は、アルカリ金属原子換算で、好ましくは７，０００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは６，０００ｐｐｍ以下となる。

【００２７】

（紙塗工用組成物）

本発明の（Ａ）共重合体ラテックスが用いられる紙塗工用組成物は、（Ｂ）顔料、すなわち無機あるいは有機顔料に、上記（Ａ）共重合体ラテックス、さらに必要に応じて他のバインダー、種々の助剤を配合して使用される。

上記（Ａ）共重合体ラテックスの配合量は、通常、（Ｂ）顔料１００重量部に対して共（Ｂ）共重合体ラテックス１～３０重量部（固形分として）、好ましくは３～２５重量部

である。（Ａ）共重合体ラテックスが１重量部未満であると、接着強度が著しく低下し、一方３０重量部を超えるとインク乾燥性の低下が著しい。

【００２８】

（Ｂ）顔料のうち、上記無機顔料としてはクレー、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、酸化亜鉛などが、また有機顔料としてはポリスチレンラテックス、尿素ホルマリン樹脂などを挙げることができる。

これらの（Ｂ）顔料は、目的に応じて、単独でも、あるいは２種以上組み合わせても使用することができる。

【００２９】

本発明の紙塗工用組成物全体のｐＨは、通常、６～９、好ましくは６～８である。従来の紙塗工用組成物は、上記したように、共重合体ラテックスの調製時にアルカリ金属塩を添加して該ラテックスのｐＨを７以上に調整している、また、紙塗工用組成物の調整時にもアルカリ金属塩を添加するため、通常、９～１１程度である。これに対し、本発明の紙塗工用組成物は、（Ａ）共重合体ラテックスの調製時にアルカリ金属塩を低減しているため、ｐＨが上記範囲内となる。

【００３０】

また、本発明の紙塗工用組成物には、さらに（Ｃ）防腐剤を配合することができる。

（Ｃ）防腐剤剤としては、公知の防腐剤であればいかなるものでも適用可能であるが、好ましくは窒素原子および硫黄原子を含有する化合物からなる防腐剤が使用でき、そのほか、窒素原子およびイオウ原子を含有しない化合物からなる防腐剤を併用することができる。

【００３１】

本発明に用いる窒素原子およびイオウ原子を含有する化合物からなる防腐剤 としては、例えば、チアゾール、２－メルカプトチアゾール、ベンゾチアゾール、２－フェニルチアゾール、５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン、３－（フェニルアミノエチル）－ベンゾチアゾリン－２－チオン、１，２－ベンゾイソチアゾリン－３－オン、２，２´－ジベンゾチアゾイルジスルフィドなどチアゾール類；メチレンビスチオシアネート、アンモニウムチオシアネート、シクロヘキシルチオシアノアセテート、ｐ－アミノフェニルチオシアネート、ベンジルチオシアネート、ｏ－ビフェニルチオシアネート、イソボルニルチオシアノアセテート、２，４－ジニトロフェニルチオシアネートなどチオシアネート類；ｏ－ベンゾイックスルフィミド、フェニルマーキュリック－ｏ－ベンゾイックスルフィミドなどスルフィミド類；メチルジメチルチオカルバメート、エチルジエチルジチオカルバメートなどアルキルジアルキルチオカルバメート類；テトラメチルチラウムスルフィド、テトラエチルチラウムスルフィドなどチラウムスルフィド類；テトラメチルチラウムジスルフィド、テトラエチルチラウムジスルフィド、テトラブチルチラウムジスルフィド、ジメチルジフェニルチラウムジスルフィドなどチラウムジスルフィド類；フェリックジエチルジチオカルバメート、リードジメチルジチオカルバメート、セレニウムジエチルジチオカルバメート、ジンクジエチルジチオカルバメートなどジチオカルバメート類；ｏ－トルエンスルホンアミド、ベンゼンスルフォンアニリドなどスルファミド類；１－アミノナフチル－４－スルホン酸、１－アミノ－２－ナフトール－４－スルホン酸などアミノスルホン酸類；などが挙げられる。これらのうちでは、チアゾール類およびチオシアネート類が特に好ましい。

【００３２】

これら窒素原子およびイオウ原子を含有する化合物からなる防腐剤 は、単独で用いても良く、２種類以上の化合物を同時に用いても良い。

(Ｃ)防腐剤 の使用量は、（Ａ）共重合体ラテックス １００重量部（固形分）に対して、０．００１～２０重量部、好ましくは０．００５～１５重量部、さらに好ましくは０．０１～１０重量部である。(Ｃ)防腐剤 の使用割合が、０．００１重量部より少量では防腐効果が得られないことがあり、一方２０重量部を超えると、組成物を用いたコーティング膜の強度が低下し脆くなることがある。

【００３３】
これらの(Ｃ)防腐剤 は、乳化重合時でも、重合後に添加してもよいが、重合後に添加する方が好ましい。
【００３４】
上記（Ｃ）防腐剤 は、窒素原子およびイオウ原子を含有しない化合物からなる防腐剤を併用して用いてもよい。
窒素原子およびイオウ原子を含有しない化合物からなる防腐剤 としては、ペンタクロロフェノール、ｏ－フェニルフェノール、クロロアセチル化ヒドロキシジフェニル、クロロアセチル化ヒドロキシジフェニルエーテル、クロロアセチル化ヒドロキシジフェニルメタン、クロロアセチル化ヒドロキシジベンゾフラン、クロロアセチル化ヒドロキシジフェニルサルファイド、クロロアセチル化ヒドロキシジフェニルスルホン、ｐ－ｔｅｒｔ－アミルフェノール、ｐ－ベンジルアミノフェノール、ビス－（２－ヒドロキシ４－クロロフェニル）メタン、４－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、ｎ－ブチル－ｐ－ヒドロキシベンゾエート、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、２－クロロ－ｏ－フェニルフェノール、ｏ－シクロヘキシルフェノール、１，５－ジヒドロキシナフタレン、ｏ－ヒドロキシジフェニル、イソアミルサルシレート、フェニルサルシレート、サルシルアミド、サルシルナフタリドなどフェノール類およびこれらのアルカリ金属塩類；テトラクロロ－ｐ－ベンゾキノン、２，３－ジクロロ－１，４－ナフトキノンなど塩化キノン類；ジニトロカプリルフェニルクロトネート、ジニトロ－ｏ－クレゾール、２－ブロモ－２－ニトロプロパンジオールなどニトロ基含有化合物類；１，３，５－トリヒドロキシエチルヘキサハイドロ－１，３，５－トリアジン、１，３，５－トリエチルヘキサハイドロ－１，３，５－トリアジンなどトリアジン類；フェニルマーキュリックフタレート、ｏ－ヒドロキシフェニルマーキュリッククロライド、ｐ－アミノフェニルマーキュリックアセテート、ｐ－アセチルアミノフェニルマーキュリックアセテート、ヒドロキシマーキュリックサリチル酸無水物、ピリジルマーキュリッククロライドなど有機水銀化合物；ｐ－アミノアゾベンゼン、ジフェニルアミン、ｏ－アミノジフェニル、ｐ－クロロアニリン、ジシアンジアミド、ナフチルアミンなどアミン類；シンナムアニリドなどアミド類；１，３－ジヨード－２－プロパノールなどヨウ素含有化合物；などを上げることができる。
【００３５】
これら併用できる防腐剤 の使用量は、窒素原子およびイオウ原子を含有する化合物からなる防腐剤 に対して０～９５重量％、好ましくは０～７５重量％で用いられる。
【００３６】
本発明の紙塗工用組成物は、特にオフセット印刷用の紙塗工用組成物として好適に使用される。また、本発明の紙塗工用組成物は、上記(Ａ)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などの水溶性物質を必要に応じて組み合わせて使用できる。
【００３７】
また、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、耐水性改良剤、顔料分散剤、粘度調節剤、着色顔料、蛍光染料を任意に配合することができる。さらに、本発明の紙塗工用組成物は、シートオフセット印刷用紙およびウエッブオフセット印刷用紙に好適に使用され、その他、凸版印刷、グラビア印刷などの各種印刷用紙および紙のコーティング剤にも使用することができる。
【００３８】
なお、本発明の紙塗工用組成物の固形分濃度は、通常、２０～８０重量％、好ましくは３０～７０重量％程度である。
【実施例】
【００３９】
次に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。なお、実施例において割合を示す「部」および「％」はそれぞれ重量部および重量％を意味する。実施例、比較例における共重合

体ラテックスの分析、測定、評価の方法および紙塗工用組成物の調製、塗工紙の製造、紙塗工用組成物や塗工紙の測定、評価の方法等は次に記載の方法により行った。

【００４０】

[分析、測定、評価などの方法]

[共重合体ラテックスの分析・測定]

（アルカリ金属含有量）

共重合体ラテックスを１００℃で２０時間真空乾燥を行い、フィルムを作製した。この乾燥フィルムを白金るつぼ中で５５０℃に加熱、灰化したあと塩酸で溶解し試料溶液とした。誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ＳＰＳ７７００：セイコーインスツルメンツ社製）を用いてナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属含有量を測定した。

【００４１】

（ガラス転移温度（Ｔｇ））

共重合体ラテックスを１００℃で２０時間真空乾燥を行い、フィルムを作製した。この乾燥フィルムを示差走査熱量計（ＤＳＣ６１００：セイコーインスツルメンツ社製）を用いてＡＳＴＭ法に準じて測定した。

【００４２】

（ラテックス平均粒子径）

共重合体ラテックスの平均粒子径は、粒子径測定装置（ＰＡＲ－III：大塚電子社製）を用いて常法により求めた。

【００４３】

（トルエン不溶分）

共重合体ラテックスをｐＨ８．０に調製した後、イソプロパノールで凝固し、この凝固物を洗浄、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時間浸漬した。その後、１２０メッシュの金網でろ過し、得られる残存固形分の仕込の全固形分に対する％を求めた。

【００４４】

（示差熱量曲線）

示差走査熱量計（ＤＳＣ６１００：セイコーインスツルメンツ社製）を用いて、ＡＳＴＭ法に準じて測定し、示差熱量曲線を求めた。これにより、各共重合体ラテックスの共重合体の転移領域の最低温度Ｔ１と最高温度Ｔ２との差ΔＴ（℃）を求めた。

【００４５】

[紙塗工用組成物の調製]

配合処方のとおり原料をミキサーを用いて均一に混合して紙塗工用組成物を調製した。

配合（処方１）

| | |
|---|---|
| カオリンクレー | ７０．０部 |
| 炭酸カルシウム | ３０．０部 |
| 分散剤 | ０．１部 |
| 水酸化ナトリウム | ０．１部 |
| 澱粉 | ３．０部 |
| 共重合体ラテックス（固形分として） | １０．０部 |
| 水 | 全固形分が６５％となるように適当量添加 |

【００４６】

[塗工紙の製造]

紙塗工用組成物を塗被原紙上に、塗工量が片面１６．０±０．５ｇ／$m^2$となるように、電動式ブレードコーター（熊谷理機工業製）で塗工し、１８０℃の電気式熱風乾燥機にて３秒間乾燥した。得られた塗工紙を温度２３℃、湿度６０％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２回行い、塗工紙を製造した。

【００４７】

[塗工紙の評価]

（ドライピック強度）
ＲＩ印刷機で印刷したときのピッキングの程度を肉眼で判定し、５段階で評価した。ピッキング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。
【００４８】
（ウェットピック強度）
ＲＩ印刷機を用いて、塗工紙表面を吸水ロールで湿してから、ＲＩ印刷機で印刷したときのピッキングの程度を肉眼で判定し、５段階で評価した。ピッキング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。
【００４９】
（白紙光沢）
塗工紙を村上式光沢計を使用して、７５度の角度で測定した。
（印刷光沢）
ＲＩ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。
【００５０】
（べとつき防止性）
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．２０　ロッドにより塗布し、１４０℃で３０秒間乾燥し、皮膜を形成させる。得られた皮膜を温度２３℃、湿度６０％の恒温恒湿槽に１昼夜放置し、その後、この皮膜とＮｏ．５０　ろ紙を合わせて、グロスカレンダーにより線圧１７ｋｇ／ｍ，温度６５℃の条件下で圧着させる。両者をひきはがして、ろ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。
【００５１】
実施例１～２、比較例１～４[共重合体ラテックスの製造]
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。その後、重合系内の温度を４０℃に昇温し、この温度で１時間重合を行った。次いで、表１に示される２段目成分と、還元剤水溶液の１／５量とを５時間かけて連続的に重合系内に添加し、重合を進めた。更に、３段目成分と、還元剤水溶液の１／５量とを２時間かけて連続的に重合系内に添加した。その後、４段目成分と、および還元剤水溶液の２／５量を１時間かけて連続的に重合系内に添加した。重合を完結させるために、残り１／５量の還元剤水溶液を２時間かけて連続的に添加した。最終的な重合転化率は９８％であった。
得られた共重合体ラテックスを、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムを用いて表１に示されるｐＨ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、更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。
【００５２】
得られた共重合体ラテックスについて、アルカリ金属含有量、ガラス転移温度、ラテックス平均粒子径、トルエン不溶分および示差熱量曲線における転移領域の最低温度Ｔ１と最高温度Ｔ２との差ΔＴを求めた。さらに得られた共重合体ラテックスを用いて、前記の配合処方により紙塗工用組成物を調製し、さらにこれを紙に塗布して塗工紙を製造した。塗工紙について、前記の方法に従って性能評価を行った。これらの結果を表１に示した。

10

【００５３】

【表１】

| | | 実施例１ | 比較例１ | 比較例２ | 実施例２ | 比較例３ | 比較例４ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 配合処方（部） | | | | | | | |
| 1段目成分 | 水 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム | 0.28 | 0.28 | 0.28 | 0.28 | 0.28 | 0.28 |
| | 過硫酸カリウム | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 |
| | 亜硫酸水素ナトリウム | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 0.22 | 0.22 |
| | 硫酸第一鉄7水塩 | 0.0066 | 0.0066 | 0.0066 | 0.0066 | 0.0066 | 0.0066 |
| | ブタジエン | 5.4 | 5.4 | 5.4 | 5.4 | 5.4 | 5.4 |
| | スチレン | 2.85 | 2.85 | 2.85 | 2.85 | 2.85 | 2.85 |
| | アクリロニトリル | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| | アクリル酸 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | イタコン酸 | − | − | − | − | − | − |
| | α−メチルスチレンダイマー | − | − | − | − | − | − |
| | t−ドデシルメルカプタン | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| 2段目成分 | ブタジエン | 32.0 | 32.0 | 32.0 | 32.0 | 32.0 | 32.0 |
| | スチレン | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| | アクリロニトリル | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 | 10.5 |
| | アクリル酸 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | イタコン酸 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| | α−メチルスチレンダイマー | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| | t−ドデシルメルカプタン | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.14 |
| 3段目成分 | ブタジエン | 3.7 | 3.7 | 3.7 | 3.7 | 3.7 | 3.7 |
| | スチレン | 13.8 | 13.8 | 13.8 | 13.8 | 13.8 | 13.8 |
| | アクリロニトリル | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| | アクリル酸 | − | − | − | − | − | − |
| | イタコン酸 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| | α−メチルスチレンダイマー | − | − | − | − | − | − |
| | t−ドデシルメルカプタン | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.07 |
| 還元剤水溶液 | 水 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | 亜硫酸水素ナトリウム | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 |
| | ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 |
| 4段目成分 | ブタジエン | 3.15 | 3.15 | 3.15 | 3.15 | 3.15 | 3.15 |
| | スチレン | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.35 | 0.35 | 0.35 |
| | アクリロニトリル | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 |
| | メチルメタクリレート | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| | アクリルアミド | − | − | − | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | アクリル酸 | 1.05 | 1.05 | 1.05 | − | − | − |
| | イタコン酸 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 |
| | α−メチルスチレンダイマー | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | t−ドデシルメルカプタン | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (ラテックスの特性) | | | | | | | |
| | ｐＨ | 5.5 | 7.7 | 11 | 5.5 | 7.7 | 11 |
| | アルカリ金属含有量(ppm) | 5300 | 11200 | 16900 | 3000 | 7200 | 10800 |
| | 平均粒子径(nm) | 89 | 89 | 89 | 88 | 88 | 88 |
| | トルエン不溶分(%) | 93 | 93 | 93 | 93 | 93 | 93 |
| | ガラス転移温度(℃) | -27 | -27 | -27 | -29 | -29 | -29 |
| | ΔＴ(℃) | 58 | 58 | 58 | 61 | 61 | 61 |
| (紙塗工用組成物の特性) | | | | | | | |
| | ｐＨ | 7.6 | 9.5 | 11.0 | 7.7 | 9.5 | 11.0 |
| (塗工紙の特性) | | | | | | | |
| | べとつき防止性 | 3.2 | 3.3 | 4.0 | 4.0 | 2.5 | 3.8 |
| | ドライピック強度 | 4.2 | 4.1 | 4.2 | 3.9 | 3.8 | 3.8 |
| | ウェットピック強度 | 4.3 | 3.4 | 2.6 | 4.5 | 3.9 | 3.3 |
| | 白紙光沢 | 68.3 | 68.2 | 68.8 | 68.4 | 67.9 | 67.1 |
| | 印刷光沢 | 66.6 | 66.5 | 67.4 | 67.0 | 66.6 | 66.0 |

【００５４】
実施例１～２は、本発明の範囲の共重合体ラテックスの例であり、本発明の目的とする塗工紙の特性を得ている。
一方、比較例１～４は、ラテックスのｐＨ、アルカリ金属含有量が本発明の範囲を超えた例であり、ウエットピック強度が劣る。
【産業上の利用可能性】
【００５５】
本発明の紙塗工用組成物は、特にウエットピック強度に優れ、広い印刷速度範囲にわたって上記の優れた印刷適性を発現させ、紙塗工用、特に、オフセット印刷用さらに好ましくはシートオフセット印刷用およびウエッブオフセット印刷に好適に使用され得る。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl.[7] | F I | テーマコード（参考） |
|---|---|---|
| Ｃ０８Ｌ 21/02 | Ｃ０８Ｌ 21/02 | |

Ｆターム(参考) 4J002 AC021 AC031 AC071 AC081 AC091 BC051 BG031 BG101 DE106 DE136
DE146 DE236 DG046 DJ036 DJ046 EE057 EJ017 EJ027 EJ057 EJ067
EN067 EN107 EP017 ES007 EU187 EV087 EV137 EV167 EV237 EV267
EV287 EV327 EV347 EZ007 FD096 FD187 FD207 GK00 GK04
4L055 AG11 AG27 AG36 AG47 AG63 AG71 AG74 AG76 AG89 AG97
AH02 AH21 AH37 AJ04 BE08 EA29 EA31 EA32 FA13 FA15
GA19