

【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19年8月16日(2007.8.16)

【公開番号】特開2006-22427(P2006-22427A)

【公開日】平成18年1月26日(2006.1.26)

【年通号数】公開・登録公報2006-004

【出願番号】特願2004-200878(P2004-200878)

【国際特許分類】

D 2 1 H 17/15 (2006.01)

D 2 1 H 17/37 (2006.01)

【F I】

D 2 1 H 17/15

D 2 1 H 17/37

【手続補正書】

【提出日】平成19年7月3日(2007.7.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

2,4,4-トリメチル-1-ペンテンおよび炭素数6~30の直鎖状-オレフィン、ならびに、-不飽和ポリカルボン酸を主構成成分としてなる共重合体中和塩(A)とアルキル又はアルケニル置換コハク酸中和塩(B)とを含有してなる製紙用表面サイズ剤。

【請求項2】

前記2,4,4-トリメチル-1-ペンテンと前記炭素数6~30の直鎖状-オレフィンの組成モル比(前者/後者)が、9/1~1/9である、請求項1に記載の製紙用表面サイズ剤。

【請求項3】

(A)と(B)の固形分重量比[(A)/(B)]が90/10~10/90である請求項1または2に記載の製紙用表面サイズ剤。

【請求項4】

(A)の、-不飽和ポリカルボン酸が無水マレイン酸である請求項1~3のいずれかに記載の製紙用表面サイズ剤。

【請求項5】

請求項1~4のいずれかに記載の製紙用表面サイズ剤を塗工してなる紙。

【請求項6】

請求項1~4のいずれかに記載の製紙用表面サイズ剤を塗工してなる新聞用紙。

【手続補正2】

【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】

即ち本発明は、2,4,4-トリメチル-1-ペンテンおよび炭素数6~30の直鎖状-オレフィン、ならびに、-不飽和ポリカルボン酸を主構成成分としてなる共重合

体中和塩( A )とアルキル又はアルケニル置換コハク酸中和塩( B )とを含有してなる製紙用表面サイズ剤に関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

まず、本発明に係る製紙用表面サイズ剤を構成する2,4,4-トリメチル-1-ペンテ<sub>n</sub>および炭素数6~30の直鎖状-オレフィン、ならびに1-不飽和ポリカルボン酸を主構成成分としてなる共重合体中和塩( A ) (以下、成分( A )という)につき説明する。当該2,4,4-トリメチル-1-ペンテ<sub>n</sub>は、イソブチレンの2量体であるジイソブチレンと通常呼ばれるものであり、1型(2,4,4-トリメチル-1-ペンテ<sub>n</sub>)および2型(2,4,4-トリメチル-2-ペンテ<sub>n</sub>)の2種類の混合物として入手できる。本発明においてはかかる混合物として使用可能であるが、好ましくは1型のもののみを用いる。1型の化合物は、成分( A )の重合終了後に1型のものを公知の方法で留去すれば容易に収得できる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

また、炭素数6~30の直鎖状-オレフィンとしては、具体的には、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ペントデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、1-ドコセン、1-テトラコセン、1-オクタコセン、1-トリアコンテン等を例示しうる。炭素数が6未満ではサイズ効果が十分でなくなる傾向にあり、また炭素数30を越えると得られる成分( A )の水に対する溶解性が低下する傾向にある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

前記2,4,4-トリメチル-1-ペンテ<sub>n</sub>および前記炭素数6~30の直鎖状-オレフィンは、両者の組成モル比(前者/後者)が、9/1~1/9程度となるよう、好ましくは8/2~2/8となるように用いるのが良い。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

前記2,4,4-トリメチル-1-ペンテ<sub>n</sub>および前記炭素数6~30の直鎖状-オレフィンと、前記1-不飽和ポリカルボン酸との使用モル比は、得られる共重合体中にいて、前者/後者の使用モル比が30/70~99/1程度、好ましくは50/50~95/5とされる。当該組成割合を逸脱する場合にはサイズ効果が不十分になる傾向にある。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

なお、成分(A)の構成成分として、前記2,4,4-トリメチル-1-ペンテン、前記炭素数6~30の直鎖状-オレフィンおよび前記、-不飽和ポリカルボン酸の他にも、本発明の目的を逸脱しない範囲において、各種公知の不飽和モノマーを用いることができる。そのようなものとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレートや、(メタ)アクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル等が挙げられる。これらの使用量は、成分(A)を構成する全単量体使用量に対して30モル%未満、好ましくは20モル%未満である。かかる使用量を超えるとサイズ効果が不十分となる傾向にある。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

成分(A)は、前記前記2,4,4-トリメチル-1-ペンテン、前記炭素数6~30の直鎖状-オレフィンと、前記、-不飽和ポリカルボン酸と、必要に応じて前記した不飽和モノマーとを適当な重合開始剤の存在下に、通常80~140程度の反応温度で2~12時間程度重合反応させることによって得ることができる。重合方法は特に制限されず、バルク重合、溶液重合等の公知方法を適宜採用しうる。なお、溶液重合の場合には、溶媒としてベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン等の低級ケトン、酢酸エチル、クロロホルム、ジメチルホルムアミド等を単独でまたは適宜組合せて選択して使用することができる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

[成分(A)の調整]

調製例1

攪拌機、冷却管、滴下口-ト、窒素導入管および温度計を備えたフラスコに、無水マレイン酸50部(50モル%)およびトルエン70部を仕込み、攪拌窒素気流下に110まで昇温した。滴下口-トにジイソブチレン(2,4,4-トリメチル-1-ペンテンの含有率75%)40部および、炭素数16と18の内部不飽和-オレフィンの混合物30部とを仕込み、また別の滴下口-トにt-ブチルパーオキシベンゾエート3部およびトルエン20部を仕込んだ。これらを滴下口-トから約1.5時間を要してフラスコに滴下し、還流下に約2時間保温した。その後、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサエート1部およびトルエン10部を約30分を要して滴下し、さらに同温度で1時間保温した。次いで減圧下にトルエンを留去し、重合物を水酸化ナトリウム15部、所定量の水および28%アンモニア水40部で中和することにより共重合体水溶液を得た(以下、(A-1)とする)。このものの外観は黄色透明であり、不揮発分(NV)は25%、pHは9.0、25の粘度は900mPa·sであった。

## 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

調製例2～3

調製例1において、使用单量体の種類、使用量を表1に示すように変化させた他は同様にして反応を行ない各種共重合体水溶液(A-2)～(A-3)を得た。表1にこれらの各恒数を示す。

## 【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

## 【表1】

		オレフィン類	α,β-不飽和 カルボン酸	中和塩	NV (%)	pH	mPa・s (25°C)	重量平均 分子量
調製例1	(A-1)	DIB 40部 C168 30部	MAn 50部	NaOH/NH <sub>3</sub>	25	8.0	1000	50000
調製例2	(A-2)	DIB 30部 C168 30部 BA 10部	MAn 50部	NaOH/NH <sub>3</sub>	20	8.5	1500	80000
調製例3	(A-3)	DIB 30部 C168 30部 BA 10部	MAn 45部 MAn-IBA 10部	NaOH/NH <sub>3</sub>	25	8.0	350	5000

表中：

DIB = ジイソブチレン

C168 = 炭素数16と18の内部不飽和 - オレフィンの混合物

BA = ブチルアクリレート

MAn = 無水マレイン酸

MAn-IBA = 無水マレイン酸の70%をイソブチルアルコールでエステル化したエステル化物

## 【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

[成分(B)の調製]

調製例4

炭素数が16で、かつ5位以内の位置に二重結合を有する直鎖状内部オレフィンに無水マレイン酸を付加して得たアルケニルコハク酸無水物100部に、苛性ソーダ33.6部を水210部に溶解した溶液を加えて80～90℃に加温し、酸無水物を溶解させた後、これを冷却し、更に水で希釈して濃度35%のアルケニルコハク酸ナトリウム塩水溶液を得た(以下、(B-1)とする)。

## 【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

調製例 5

炭素数が 18 で、かつ 5 位以内の位置に二重結合を有する直鎖状内部オレフィンを用いた以外は調製例 5 と同様の方法に従い、濃度 35 % のアルケニルコハク酸ナトリウム塩水溶液を得た（以下、（B-2）とする）。

## 【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】削除

【補正の内容】

## 【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0039】

実施例 2 ~ 18、比較例 1 ~ 5

成分（A）と成分（B）を表 2 に示すように混合し、水で希釈することによって、前記同様、成分（A）と成分（B）の合計固形分濃度（比較例については成分（A）もしくは成分（B）のみの固形分濃度）が 0.6 %、澱粉の濃度が 8 % である製紙用表面サイズ液を得た。

## 【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】削除

【補正の内容】

## 【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0044】

## [表面サイズ液の安定性試験]

実施例 1 で得た表面サイズ液を有効成分の固形分が 0.1 % となるように、また酸化澱粉が固形分で 5 % となるように調整し、得られた液に硫酸バンドを固形分換算で 0.005 % となるよう添加し、更に塩化カルシウムを加えて硬度 10 dH。に調整してなる試験溶液を調製した。次いで、流量 50 l / 分のマグネット式循環ポンプを付した内容積 200 0 m l の容器を用意し、液温を 50 にした前記試験溶液を容器の底より 1000 m l 取り入れ、上部より落差をつけて落下させる方式で系を 1 時間循環した。その後系を目視し、不溶物の発生を観察した。目視により不溶物が全く認められない場合を「析出物なし」とし、不溶物が漸く確認出来る場合を「析出物少量あり」とし、多量の不溶物を明瞭に確認できる場合を「析出物あり」と表記する。実施例 2 ~ 18、比較例 1 ~ 5 に用いた表面サイズ液についても同様に試験溶液を調製し、安定性試験を行った。結果を表 2 に示す。析出物が発生しない、あるいは少量析出する程度の場合にはゲートロール塗工方式において不溶物が発生せず、マシンの汚れやガムアップが殆ど生じないことが予想される。

## 【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 4 5 】

【表3】

表面活性液	成分(A)	成分(B)	(A):(B) (固形分)	1 μ l ドロップ サイク 度(秒)	接触角 (°)	表面活性液 の安定性 (析出物の発生)
実施例1	(A-1)	(B-1)	95:5	33	104	析出物なし
実施例2	同	同	75:25	42	107	"
実施例3	同	同	50:50	40	106	"
実施例4	同	同	25:75	39	106	"
実施例5	同	同	10:90	35	105	"
実施例6	同	同	5:95	34	104	析出物少量あり
実施例7	(A-2)	同	95:5	40	103	析出物なし
実施例8	同	同	75:25	51	108	"
実施例9	同	同	50:50	48	106	"
実施例10	同	同	25:75	45	106	"
実施例11	同	同	10:90	40	105	"
実施例12	同	同	5:95	40	105	析出物少量あり
実施例13	(A-3)	同	95:5	26	102	析出物なし
実施例14	同	同	75:25	35	104	"
実施例15	同	同	50:50	33	103	"
実施例16	同	同	25:75	30	103	"
実施例17	同	同	10:90	26	105	"
実施例18	同	同	5:95	26	105	析出物少量あり
比較例1	(A-1)	—	100:0	25	92	"
比較例2	(A-2)	—	100:0	24	91	"
比較例3	(A-3)	—	100:0	20	90	"
比較例4	—	(B-1)	0:100	29	105	析出物あり
比較例5	—	(B-2)	0:100	25	102	析出物あり