(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2008-297421
(P2008-297421A)
(43)公開日　平成20年12月11日(2008.12.11)

| (51)Int.Cl. | | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|
| C08F 236/04 | (2006.01) | C08F | 236/04 | 4J002 |
| C08L 9/10 | (2006.01) | C08L | 9/10 | 4J100 |
| D21H 19/58 | (2006.01) | D21H | 19/58 | 4L055 |

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 13 頁）

(21)出願番号　特願2007-144688 (P2007-144688)
(22)出願日　平成19年5月31日 (2007.5.31)

(71)出願人　399034220
日本エイアンドエル株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号
(72)発明者　武田　文敏
愛媛県新居浜市菊本町２丁目１０番２号
日本エイアンドエル株式会社内
(72)発明者　松澤　典子
大阪市此花区春日出中３丁目１番９８号
日本エイアンドエル株式会社内

Ｆターム(参考)　4J002 AC021 AC071 AC081 AC111 AC121 FD010 FD160 FD310 GK04 HA07

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非球状型共重合体ラテックスおよびそれからなる紙塗工用共重合体ラテックス

(57)【要約】
【課題】　塗工・製造時の流動性および機械的安定性が良好で、かつドライピック強度、再分散性に優れた塗工紙を提供し得る紙塗工用バインダーとして有用な非球状型共重合体ラテックスを提供すること。
【解決手段】　（ａ）脂肪族共役ジエン系単量体２０～６９．５重量部、（ｂ）水溶性エチレン系単量体０．５～１０重量部、並びに（ｃ）前記（ａ）成分および（ｂ）成分と共重合可能な他のビニル系単量体３０～７９．５重量部（但し、（ａ）＋（ｂ）＋（ｃ）＝１００重量部）を乳化重合してなる非球状型共重合体ラテックスであり、下記関係式（１）に示すその円形度（ε）が０．８０～０．９４の範囲にあることを特徴とする非球状型共重合体ラテックス。
円形度（ε）＝４＊π＊面積/（周囲長）$^2$　（１）
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）脂肪族共役ジエン系単量体２０～６９．５重量部、（ｂ）水溶性エチレン系単量体０．５～１０重量部、並びに（ｃ）前記（ａ）成分および（ｂ）成分と共重合可能な他のビニル系単量体３０～７９．５重量部（但し、（ａ）＋（ｂ）＋（ｃ）＝１００重量部）を乳化重合してなる非球状型共重合体ラテックスであり、下記関係式（１）に示すその円形度（ε）が０．８０～０．９４の範囲にあることを特徴とする非球状型共重合体ラテックス。
円形度（ε）＝４＊π＊面積/（周囲長）$^2$　（１）
【請求項２】
数平均粒子径が５０～１５０ｎｍであり、かつ、ガラス転移点が２つ以上存在し、１つのガラス転移点は（Ｔｇ１）はかならず－５～４５℃の範囲にある請求項１に記載の非球状型共重合体ラテックス。
【請求項３】
環内に1個の不飽和結合を有する不飽和環状炭化水素を使用して乳化重合してなる請求項1又は２何れかに記載の非球状型共重合体ラテックス。
【請求項４】
請求項１～３何れかに記載の非球状型共重合体ラテックスからなる紙塗工用共重合体ラテックス。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、非球状型共重合体ラテックスに関するものである。さらに詳しくは、塗工・製造時の流動性および機械的安定性が良好で、かつドライピック強度、再分散性に優れた塗工紙を提供し得る紙塗工用バインダーとして有用な非球状型共重合体ラテックスおよびそれからなる紙塗工用共重合体ラテックスに関するものである。
【背景技術】
【０００２】
塗工紙は塗工原紙の表面に紙用塗被組成物を塗布、乾燥して製造される。塗工紙は印刷物に広く利用され、高品質の塗工紙を得るために顔料と水性バインダーとを主成分とした紙用塗被組成物の研究・改良が進められている。水性バインダーとしてはデンプンなどの天然バインダーやスチレンーブタジエン系共重合体ラテックスの合成エマルションバインダーが広く用いられており、このバインダーの性能が塗工紙最終製品の品質に占める割合は大きいとされている。
近年、紙加工分野において高速塗工化、高生産化が進められている中、塗工紙に対しても従来より高い品質が求められている。すなわち、紙用塗被組成物には塗工時の性能として、高せん断下での優れた流動性および良好な機械的安定性、さらにはたとえバッキングロールを汚したとしてもすぐに取り除ける高再分散性（ロール洗浄性）が要求され、塗工紙には高いレベルのドライピック強度、印刷光沢などの高品質化が求められている。
そのため、紙塗工用に使用されているスチレンーブタジエン系共重合体ラテックスの品質設計や製造方法に関してはさまざまな検討がされ、技術改良が紹介されている。
一般的にはラテックス中のエチレン系不飽和カルボン酸などの使用量を多くすることで機械的安定性は向上するが、塗料粘度が著しく悪化し、単に使用量を多くすることは高速塗工化には適さないことが知られている。
また、例えば、特開平２００３－２６８０１９号公報（特許文献１）によると、特定組成の単量体を二段階以上に分割して乳化重合するにおいて、特定の種類の単量体組成を重合する第一工程（Ａ）と残りの単量体組成を重合する工程（Ｂ）からなり、該工程中特定の期間の重合転化率を制御することで、塗工紙のピック強度、湿潤ピック強度および耐ブリスター性との高度なバランスを有し、さらに耐ベタツキ性、ロール汚れ洗浄性、ウエットラブ特性といった塗工紙の製造工程における耐ロール汚れ適性にも優れた性能を付与す

るとの技術開示がある。
また、特開平１０－２４５４５０号公報（特許文献２）によると、水溶性エチレン系単量体と水溶性重合開始剤の使用割合を調整することで、高濃度・高速塗工時の流動性と機械的安定性に優れ、かつ塗工紙性能および塗工操業性に優れた共重合体ラテックス、およびこれを用いた紙塗工用組成物を提供するとの技術開示がある。
しかし、これらのさまざまな改良技術は、紙塗工用共重合体ラテックスに要求される高レベルの品質を満足するに至っておらず、更なる改良が強く求められていた。
【特許文献１】特開平２００３－２６８０１９号公報
【特許文献２】特開平１０－２４５４５０号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
本発明の目的は、塗工・製造時の流動性および機械的安定性が良好で、かつドライピック強度、再分散性に優れた塗工紙を提供し得る紙塗工用バインダーとして有用な非球状型共重合体ラテックスを提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００４】
本発明者らは、上述の問題点を解決するため鋭意検討した結果、特定の単量体組成からなる共重合体ラテックスであって、該共重合体ラテックス粒子の円形度に着眼点を置き、本発明を完成するにいたった。
すなわち、本発明は、（ａ）脂肪族共役ジエン系単量体２０～６９．５重量部、（ｂ）水溶性エチレン系単量体０．５～１０重量部、並びに（ｃ）前記（ａ）成分および（ｂ）成分と共重合可能な他のビニル系単量体３０～７９．５重量部（但し、（ａ）＋（ｂ）＋（ｃ）＝１００重量部）を乳化重合してなる非球状型共重合体ラテックスであり、下記関係式（１）に示すその円形度（ε）が０．８０～０．９４の範囲にあることを特徴とする非球状型共重合体ラテックスを提供するものである。
円形度（ε）＝４＊π＊面積/（周囲長）$^2$　（１）
【発明の効果】
【０００５】
本発明によれば、特定の円形度を有する非球状型共重合体ラテックスを使用することによって、塗工・製造時の流動性および機械的安定性が良好で、かつドライピック強度、再分散性に優れた塗工紙を提供し得る紙塗工用バインダーが得られるという効果を奏する。
【発明を実施するための最良の形態】
【０００６】
以下、本発明を詳細に説明する。
本発明における非球状型共重合体ラテックスを構成す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、これらを１種または２種以上使用することができる。特に１，３－ブタジエンの使用が好ましい。脂肪族共役ジエン系単量体は使用する単量体合計１００重量部に対して２０～６９．５重量部の範囲で使用することができる。脂肪族共役ジエン系単量体の使用量が２０重量部より少ない場合は、ドライピック強度が低くなり、使用量が６９．５重量部を超える場合は、再分散性が悪くなる。
【０００７】
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、フマール酸、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。エチレン系不飽和カルボン酸単量体は使用する単量体合計１００重量部に対して０．５～１０重量部の範囲で使用することができる。エチレン系不飽和カルボン酸単量体の使用量が０．５重量部より少ない時は、得られる共重合体ラテックスの機械的安定性および放置安定性が低下し、１０重量部を超える時は得られる共重合体ラテックス

の粘度が高くなり取り扱いが困難となる。

【０００８】

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、芳香族ビニル単量体、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が挙げられる。

【０００９】

芳香族ビニル単量体としては、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ビニルベンゼンなどが挙げられ、１種または２種以上用いることができる。特にスチレンが好ましい。

【００１０】

不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体としては、メチルアクリルレート、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、ジエチルフマエート、ジメチルマレート、ジエチルマレート、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出来る。特にメチルメタアクリルレートが好ましい。

【００１１】

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、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－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フマレ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２－ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。

【００１２】

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。

【００１３】

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－メチロールジメチルアクリルアミドなどが挙げられ、１種または２種以上用いることができる。特にアクリルアミドが好ましい。

【００１４】

さらに、上記の単量体のほかに、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル類、アミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン等の塩基性単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどを使用することができる。

【００１５】

本発明における共重合体ラテックスの乳化重合においては、公知の乳化剤、連鎖移動剤、重合開始剤、還元剤を使用することができる。

【００１６】

乳化剤として、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、アルキルフェニルエーテル型スルホン酸塩、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など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などのノニオン性界面活性剤が１種または２種以上で用いることができる。

【００１７】

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等のアルキルメルカプタン、ジメチルキサントゲンサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイド等のキサントゲン化合物や、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化水素化合物、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アミド等のビニルエーテル、α－メチルスチレンダイマー、ターピノレン、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種または２種以上用いることができる。

【００１８】

これらの連鎖移動剤の使用量については何ら制限はなく、共重合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０．０５～５重量部の範囲である。

【００１９】

重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性重合開始剤、クメンハイドロパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド等の油溶性重合開始剤を適宜用いることができる。特に過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムの水溶性重合開始剤の使用が好ましい。さらに、本発明において好ましく用いられる還元剤の具体例としては、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、ピロ亜硫酸塩、亜ニチオン酸塩、ニチオン酸塩、チオ硫酸塩、ホルムアルデヒドスルホン酸塩、ベンズアルデヒドスルホン酸塩、また、Ｌ－アスコルビン酸、酒石酸、クエン酸などのカルボン酸類、更にはデキストロース、サッカロースなどの還元糖類、更にはジメチルアニリン、トリエタノールアミンなどのアミン類が挙げられる。

【００２０】

本発明においては、上記共重合体ラテックスの乳化重合に際し、さらに環内に1個の不飽和結合を有する不飽和環状炭化水素を使用することが好ましい。このような環内に1個の不飽和結合を有する不飽和環状炭化水素としては、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るが、特にシクロヘキセンが好ましい。また、その他にペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の飽和炭化水素、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン等の不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などの炭化水素化合物を併用しても良い。これら化合物の使用量は単量体合計１００重量部に対して０．１～４０重量部であることが好ましい。

【００２１】

本発明における各種成分の添加方法については特に制限するものではなく、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。また、その乳化重合方法においても特に制限はなく、一段重合、ニ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。更に、乳化重合において、常用の電解質、重合促進剤、キレート剤等を使用することができる。

【００２２】

本発明における非球状型共重合体ラテックスは、下記関係式（１）に示すその円形度（ε）が０．８０～０．９４の範囲にあることが必要である。

円形度（ε）＝４＊π＊面積/（周囲長）$^2$　（１）

【００２３】

この円形度については後述する［００４１］に記載された方法により測定されたものであるが、この円形度が０．８０未満では粒子表面積が大きくなり過ぎ、粒子安定性を維持するため多大な乳化剤が必要になり好ましくなく、また０．９４を超えるとドライピック強度ならびに紙塗工用組成物の流動性が低下するため好ましくない。また、このような円形度を有する非球状型共重合体ラテックスは、例えば重合の初期段階と重合後期に添加する単量体のＳＰ値（溶解度パラメータ）を変えること、具体的には二段重合等の多段重合における重合初期と重合後期に添加する単量体のＳＰ値を０．５以上、さらに好ましくは１．０以上設けることで製造することができる。

【００２４】

また、本発明における非球状型共重合体ラテックスは、その数平均粒子径は５０～１５０ｎｍであり、かつ、物性バランス向上の面からガラス転移点が２つ以上存在し、１つのガラス転移点は（Ｔｇ１）はかならず－５～４５℃の範囲にあることが再分散性を維持するために好ましい。共重合体ラテックスの数平均粒子径については、使用する乳化剤量により調整することができる。また、共重合体ラテックスのガラス転移点については、例えば重合の初期段階と重合後期に添加する単量体の理論的ガラス転移温度（理論Ｔｇ：高分子科学序論、第２版第１７２頁（１９８１年発行））を変えること、具体的には二段重合等の多段重合における重合初期と重合後期に添加する単量体の理論Ｔｇを５℃以上、好ましくは１０℃以上乖離させ、かつ何れかの理論Ｔｇを－５～４５℃の範囲に設定することにより製造することができる。

【００２５】

上述の非球状型共重合体ラテックスは、特に紙塗工用共重合体ラテックスとして使用することが好ましい。

通常、顔料と上述の共重合体ラテックスとから紙塗工用組成物を得ることが出来る。紙塗工用組成物を調整する際は、顔料１００重量部に対し該共重合体ラテックスが固形物換算で２～１００重量部、好ましくは５～３０重量部使用され、さらに必要に応じてその他の結合剤０～３０重量部とともに水性分散液として調整される。

【００２６】

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、サチンホワイト等の無機顔料、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。

【００２７】

また、必要に応じて澱粉、酸化澱粉、エステル化澱粉等の変性澱粉、大豆蛋白、カゼイン等の天然バインダー、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等の合成ラテックスを使用してもよい。

【００２８】

さらに紙塗工用組成物を調整するには、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等）、消泡剤（ポリグリコール、脂肪酸エステル、リン酸エステル、シリコーンオイル等）、レベリング剤（ロート油、ジシアンジアミド、尿素等）、防腐剤、耐水化剤、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等）、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等）を必要に応じて添加することができる。

【００２９】

紙塗工用組成物を塗工用紙へ塗工する方法は、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、ロールーコーター、バーコーター等の塗工機によって行われる。また、塗工後は表面を乾燥し、カレンダーリングなどにより仕上げる。

【００３０】

以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものでない。なお実施例中、割合を示す部および％は重量基準によるものである。

【００３１】
（共重合体ラテックスの製造）
（実施例１）
容量２０リットルのオートクレーブに、水１５０部、炭酸水素ナトリウム０．２５部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム１．２０部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム０．２部と表１に示した単量体と開始剤と連鎖移動剤等を仕込み、反応温度７０℃、反応時間５時間で１段目を重合した。この時重合転化率は９０％であった。さらに２段目として表１に示した単量体を反応温度７２℃、反応時間４．５時間で連続的に添加し重合を継続した。重合転化率が９８％以上になった時点で重合を終了した。その後、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ｐＨ７．１に調整し、加熱減圧蒸留で未反応単量体を除去した。未反応単量体の回収が完了した後、共重合体ラテックス中に含まれる５０μｍ以下の微細凝集物量を除去しラテックス（ａ）を得た。
【００３２】
（実施例２）
容量２０リットルのオートクレーブに、水１３５部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム１．１５部と表１に示した単量体と開始剤と連鎖移動剤等を仕込み、反応温度６８℃、反応時間６．５時間で１段目を重合した。この時重合転化率は９４％であった。さらに２段目として表１に示した単量体を反応温度８０℃、反応時間３．５時間で連続的に添加し重合を継続した。重合転化率が９８．５％以上になった時点で重合を終了した。その後、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ｐＨ７．１に調整し、加熱減圧蒸留で未反応単量体を除去した。未反応単量体の回収が完了した後、共重合体ラテックス中に含まれる５０μｍ以下の微細凝集物量を除去しラテックス（ｂ）を得た。
【００３３】
（実施例３）
容量２０リットルのオートクレーブに、水１６５部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム１．４５部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム０．５部と表１に示した単量体と開始剤と連鎖移動剤等を仕込み、反応温度７５℃、反応時間４時間で１段目を重合した。この時重合転化率は９３％であった。さらに２段目として表１に示した単量体を反応温度８０℃、反応時間３．５時間で連続的に添加し重合を継続した。重合転化率が９８．５％以上になった時点で重合を終了した。その後、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ｐＨ７．１に調整し、加熱減圧蒸留で未反応単量体を除去した。未反応単量体の回収が完了した後、共重合体ラテックス中に含まれる５０μｍ以下の微細凝集物量を除去しラテックス（ｃ）を得た。
【００３４】
（比較例１）
容量２０リットルのオートクレーブに、水１４４部、炭酸水素ナトリウム０．１５部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．９部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム０．９部と表２に示した単量体と開始剤と連鎖移動剤等を仕込み、反応温度７２℃で乳化重合を行った。重合転化率が９８．５％以上になった時点で重合を終了した。その後、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ｐＨ７．１に調整し、加熱減圧蒸留で未反応単量体を除去した。未反応単量体の回収が完了した後、共重合体ラテックス中に含まれる５０μｍ以下の微細凝集物量を除去しラテックス（ｄ）を得た。
【００３５】
（比較例２）
容量２０リットルのオートクレーブに、水１５０部、炭酸水素ナトリウム０．１５部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム１．１５部、と表２に示した単量体と開始剤と連鎖移動剤等を仕込み、反応温度６５℃、反応時間４時間で１段目を重合した。この時重合転化率は８２％であった。さらに２段目として表２に示した単量体を反応温度６５℃、反応時間５時間で連続的に添加し重合を継続した。重合転化率が９８．５％以上になった時

点で重合を終了した。その後、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ｐＨ７．１に調整し、加熱減圧蒸留で未反応単量体を除去した。未反応単量体の回収が完了した後、共重合体ラテックス中に含まれる５０μｍ以下の微細凝集物量を除去しラテックス（ｅ）を得た。

【００３６】

（比較例３）

容量２０リットルのオートクレーブに、水１５０部、炭酸水素ナトリウム０．０５部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム１．１５部、と表２に示した単量体と開始剤と連鎖移動剤等を仕込み反応温度７２℃で乳化重合を行った。重合転化率が９８．５％以上になった時点で重合を終了した。その後、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ｐＨ７．１に調整し、加熱減圧蒸留で未反応単量体を除去した。未反応単量体の回収が完了した後、共重合体ラテックス中に含まれる５０μｍ以下の微細凝集物量を除去しラテックス（ｆ）を得た。

【００３７】

（比較例４）

容量２０リットルのオートクレーブに、水１２９部、炭酸水素ナトリウム０．０５部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．５６部、と表２に示した単量体と開始剤と連鎖移動剤等を仕込み、反応温度６７℃、反応時間４時間で１段目重合した。この時重合転化率は８４％であった。さらに２段目として表２に示した単量体を反応温度６５℃、反応時間５時間で連続的に添加し重合を継続した。反応温度６８℃で乳化重合を行った。重合転化率が９８．５％以上になった時点で重合を終了した。その後、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ｐＨ７．１に調整し、加熱減圧蒸留で未反応単量体を除去した。未反応単量体の回収が完了した後、共重合体ラテックス中に含まれる５０μｍ以下の微細凝集物量を除去しラテックス（ｇ）を得た。

【００３８】

（共重合体ラテックスの評価）

共重合体ラテックス（ａ）～（ｃ）および共重合体ラテックス（ｄ）～（ｇ）を用いて下記の示す方法に従って測定した結果を表１および表２に示す。

共重合ラテックスの円形度測定

得られた共重合体ラテックスを走査型電子顕微鏡（日本電子製：ＪＳＭ－６３６０ＬＡ型）を用いて写真を撮影し、画像解析装置（旭化成製：ＩＰ－１０００Ｃ型）を用いて、下記関係式（１）にて円形度を測定した。

【００３９】

円形度（ε）＝４＊π＊面積/（周囲長）$^2$　（１）

【００４０】

共重合体ラテックスの粒子径測定

共重合体ラテックスの数平均粒子径を動的光散乱法により測定した。尚、測定に際しては、ＬＰＡ－３０００／３１００(大塚電子製)を使用した。

【００４１】

共重合体ラテックスのガラス転移温度測定

共重合体ラテックスをガラス板上に流延し７０℃で４時間乾燥してフィルムを作製し、このフィルムをアルミパンに詰め、示差走査熱量計（ＤＳＣ６２００：セイコーインスツルメンツ社製）を用いてガラス転移温度を測定し、ガラス転移点の数ならびに－５～４５℃の範囲の有無を確認した。

【００４２】

（紙塗工用組成物の作成）

次に、得られた共重合体ラテックスを用いて、下記の処方により紙塗工用組成物を調整した。

顔料：　カオリンクレー　６０部
　　重質炭酸カルシウム　４０部

添加剤：　水酸化ナトリウム　０．１８部
バインダー：共重合体ラテックス　１０部
　　燐酸エステル化澱粉　４部
純水：　全固形分が６４％になる量

【００４３】

（塗工紙の作成と評価）

市販の熱風塗工乾燥機ＭＬＣ－１００Ｓ型を用いて、塗工原紙（坪量６７ｇ／m2）に、得られた紙塗工用組成物を塗工し、塗工紙を作製した。

塗工条件：熱風塗工乾燥機ＭＬＣ－１００Ｓ型にて、上記組成物の塗工量が片面１３ｇ／m2となるようにワイヤーバーを用いて塗工した。塗工速度は４６ｍ／ｍｉｎに設定した。

乾燥条件：塗工から約０．５秒後に、１５０℃の乾燥炉内で、温度２１０℃、風速３３ｍ／秒の熱風により３秒間乾燥した。

得られた各塗工紙を、相対湿度６５％、温度２０℃の条件下で一昼夜調湿した後、線圧６０ｋｇ／ｃｍ、温度５０℃、通紙速度７ｍ／分、表裏２回ずつ合計４回の通紙条件でスーパーカレンダー処理し、得られた塗工紙を下記に示す各試験に供して評価し、結果を表１および表２に示した。

【００４４】

塗工紙のドライピック強度の評価

ＲＩ印刷機で各塗工紙試料を同時に印刷した際のピッキングの程度を肉眼で判定し、５級（最も良い）から１級（最も悪い）まで相対的に評価した。

【００４５】

再分散性（耐バッキングロール汚れ適性）の評価

ＮＢＲゴムシート上に各塗料を並べてワイヤーバーで塗布後乾燥した後、水洗して、塗工層の洗浄しやすさを比較した。最も洗浄しやすかったものを○、少し洗浄しにくかったものを△、洗浄できなかったものを×として評価した。

【００４６】

紙塗工用組成物の流動性の評価

二重円筒型のハーキュレスハイシェアー粘度計（熊谷理機工業社製）を使用した。内筒ボブＦを用いて、高せん断速度を与える４０００ｒｐｍにおける各紙塗工用組成物の見掛け粘度（mPa・s）を測定した。数値の低い方が見掛け粘度は低く、流動性が良い。

【００４７】

【表１】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 |
|---|---|---|---|
| | ラテックス(a) | ラテックス(b) | ラテックス(c) |
| －第1段目－　　(部) | | | |
| ブタジエン | 20 | 18 | 21．4 |
| スチレン | 15 | 15 | 7 |
| α-メチルスチレン | | | 5 |
| アクリロニトリル | 15 | 14 | 13 |
| メチルメタクリレート | | 3 | |
| イタコン酸 | 3．5 | 2 | 3 |
| アクリル酸 | 1 | 2 | |
| β-ヒドロキシエチルアクリレート | | | 0．5 |
| シクロヘキセン | 10 | 9 | 14 |
| t－ドデシルメルカプタン | 0．4 | | 0．1 |
| α－メチルスチレンダイマー | | | 1 |
| 過硫酸カリウム | 1．2 | 1 | 0．8 |
| クメンハイドロパーオキサイド | | | 0．2 |
| L－アスコルビン酸 | 0．2 | | 0．2 |
| －第2段目－ | | | |
| ブタジエン | 29 | 30 | 25 |
| スチレン | 6 | 15 | 10 |
| アクリロニトリル | 5 | | 5 |
| メチルメタクリレート | 5 | 1 | 10 |
| β-ヒドロキシエチルアクリレート | | | 0．1 |
| アクリル酸 | 0．5 | | |
| －特性－ | | | |
| 円形度 | 0．9 | 0．92 | 0．87 |
| ガラス転移点個数 | 2 | 2 | 2 |
| -5～50℃範囲のガラス転移点の有無 | 有 | 有 | 有 |
| 数平均粒子径(nm) | 100 | 100 | 67 |
| －物性－ | | | |
| ドライピック強度 | 5 | 4．8 | 4．7 |
| 流動性(mPa･s) | 37．1 | 36．4 | 35．9 |
| 再分散性(耐バッキングロール汚れ適性) | ○ | ○ | ○ |

【００４８】

【表２】

| | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|---|---|---|---|---|
| | ラテックス(d) | ラテックス(e) | ラテックス(f) | ラテックス(g) |
| －第1段目－　　(部) | | | | |
| ブタジエン | 28 | 18 | 46 | 20.9 |
| スチレン | 27 | 10 | 22 | 12 |
| α－メチルスチレン | | 1 | 5 | 1 |
| アクリロニトリル | 24 | 11 | 20 | 13 |
| メチルメタクリレート | 17 | | 5 | |
| イタコン酸 | 3.5 | 3.5 | 2 | 3 |
| アクリル酸 | 0.5 | 1 | | |
| β－ヒドロキシエチルアクリレート | | | | |
| シクロヘキセン | 9 | 10 | 8 | 8 |
| t－ドデシルメルカプタン | | 0.4 | 0.4 | 0.1 |
| α－メチルスチレンダイマー | | | 0.5 | 1 |
| 過硫酸カリウム | 0.5 | 1.2 | 1 | 0.8 |
| クメンハイドロパーオキサイド | 0.5 | | | |
| L－アスコルビン酸 | 0.2 | 1.2 | 1 | 0.8 |
| －第2段目－ | | | | |
| ブタジエン | | 29 | | 25.1 |
| スチレン | | 11 | | 10 |
| アクリロニトリル | | 15 | | 5 |
| メチルメタクリレート | | | | 10 |
| β－ヒドロキシエチルアクリレート | | | | |
| アクリル酸 | | 0.5 | | |
| －特性－ | | | | |
| 円形度 | 0.97 | 0.98 | 0.98 | 0.89 |
| ガラス転移点個数 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| -5～50℃範囲のガラス転移点の有無 | 有 | 有 | 無 | 有 |
| 数平均粒子径(nm) | 70 | 99 | 85 | 200 |
| －物性－ | | | | |
| ドライピック強度 | 3 | 4.7 | 4.8 | 3 |
| 流動性(mPa･s) | 47.6 | 44.6 | 35.3 | 39.5 |
| 再分散性(耐バッキングロール汚れ適性) | ○ | ○ | × | △ |

【産業上の利用可能性】

【００４９】

本発明の非球状型共重合体ラテックスを紙塗工用共重合体ラテックスとして使用することにより、塗工・製造時の流動性および機械的安定性が良好で、かつドライピック強度、再分散性に優れる紙塗工用組成物を得ることが出来る。

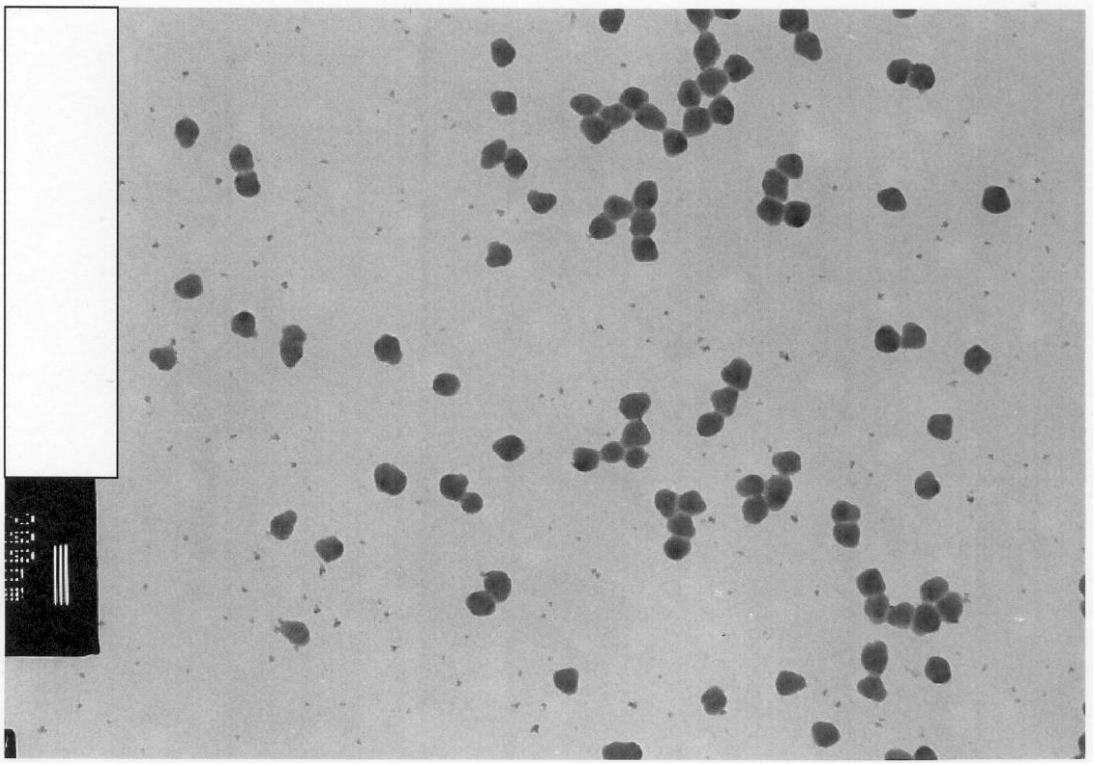
【図面の簡単な説明】

【００５０】

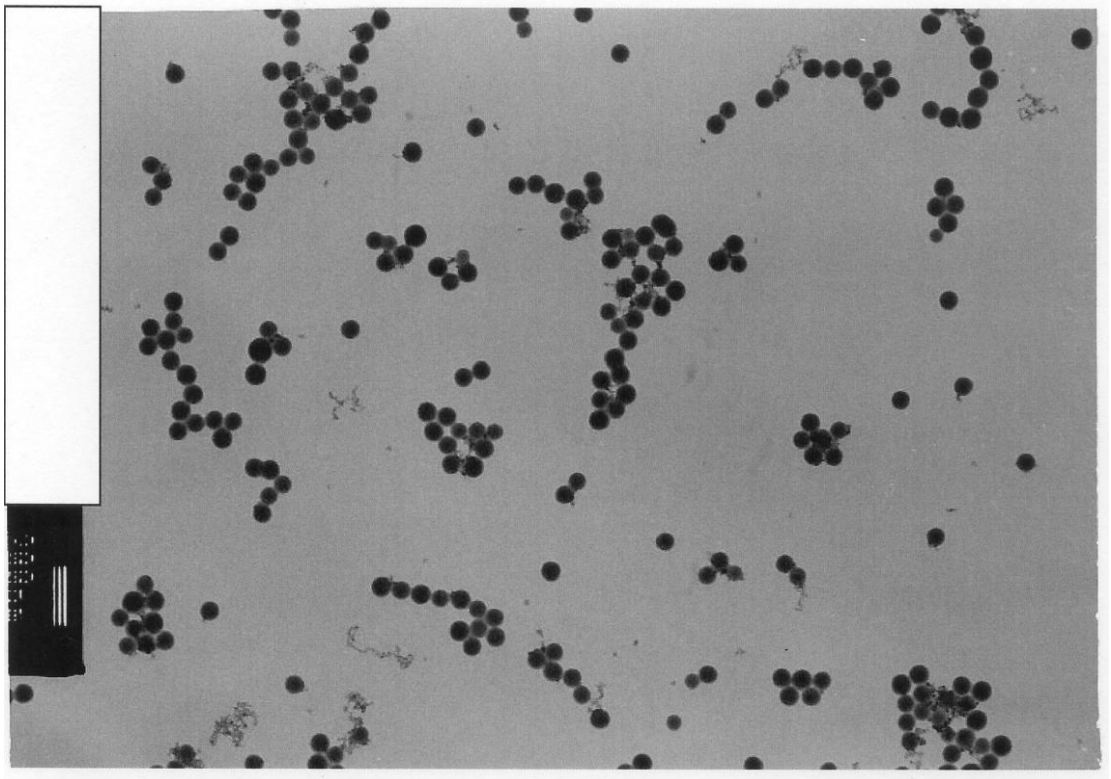
【図１】実施例１の共重合体ラテックス（ａ）の電子顕微鏡写真である。

【図２】比較例１の共重合体ラテックス（ｄ）の電子顕微鏡写真である。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4J100 AB02R AB03R AB04R AG04R AG06R AJ02Q AJ03Q AJ08Q AJ08R AJ09Q
AJ10R AL03R AL08R AL10R AL34R AM02R AM03R AM15R AM17R AS02P
AS03P AS06P AS07P BA03R BA06R BA29R BB01R CA05 CA06 DA25
EA07 EA09 EA11 FA08 FA20 FA35 FA39 JA13
4L055 AG11 AG27 AG48 AG58 AG63 AG71 AG74 AG75 AG89 AG94
AG97 AH02 AH37 AJ04 BE08 EA16 EA19 EA20 EA32 FA15
GA19