

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3904074号

(P3904074)

(45) 発行日 平成19年4月11日(2007.4.11)

(24) 登録日 平成19年1月19日(2007.1.19)

(51) Int. Cl.		F I		
<b>CO8F 2/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 2/00		A
<b>CO8F 2/22</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 2/22		
<b>D21H 19/58</b>	<b>(2006.01)</b>	D21H 19/58		

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-220720 (P2002-220720)	(73) 特許権者	000229117
(22) 出願日	平成14年7月30日(2002.7.30)		日本ゼオン株式会社
(65) 公開番号	特開2004-59758 (P2004-59758A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(43) 公開日	平成16年2月26日(2004.2.26)	(72) 発明者	小林 治
審査請求日	平成17年3月8日(2005.3.8)		東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日 本ゼオン株式会社内
		(72) 発明者	千田 修
			東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日 本ゼオン株式会社内
		審査官	▲吉▼澤 英一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体ラテックス、その製造方法および紙塗被用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

0.1～5重量部の過硫酸塩を用いて、単量体100重量部を乳化重合するに際し、重合に使用する全過硫酸塩量の30重量%以上について、その添加を連続的に行なうことを必須とし、かつ、少なくとも反応器に添加される過硫酸塩の累積量が重合に使用する全過硫酸塩量の10重量%に達した後、30重量%に至る期間において、単量体と過硫酸塩とをそれぞれ連続的に反応器に添加し、かつ、この期間における過硫酸塩の単位時間あたりの添加速度に対する単量体の単位時間あたりの添加速度の比が1を超え、50未満の範囲にあるように、両者の添加速度を調整することを特徴とする重合体ラテックスの製造方法。

【請求項2】

反応器に添加された単量体の累積量が、重合に使用する全単量体量の15重量%に達する以前に、過硫酸塩の添加を開始する請求項1に記載の重合体ラテックスの製造方法。

【請求項3】

反応器に、重合に使用する全単量体100重量部に対して、界面活性剤を0.2～2.5重量部添加した後、過硫酸塩の添加を開始する請求項1または2に記載の重合体ラテックスの製造方法。

【請求項4】

請求項1記載の方法で製造されてなる重合体ラテックス。

【請求項5】

請求項4記載の重合体ラテックスおよび顔料を含んでなる紙塗被用組成物。

10

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、重合体ラテックス、その製造方法および紙塗被用組成物に関し、さらに詳しくは、表面強度と耐ブリスター性とのバランスに優れる塗工紙を与え得る重合体ラテックス、該重合体ラテックスを重合時に微細凝集物の発生を抑制しながら製造し得る製造方法および該重合体ラテックスを含む紙塗被用組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来技術】

近年、塗工機の高速化や塗工紙の高強度化を図るために、粒子径が100nm以下の小粒子径の紙塗被用共役ジエン単量体/エチレン性不飽和カルボン酸単量体共重合体ラテックスの需要が増加している。粒子径を制御するために、目的とする重合体ラテックスの粒子径より小さい粒子径の重合体ラテックス粒子をシードラテックス粒子として用いて重合する方法が汎用されている。 10

## 【0003】

例えば、特開平2-235906号公報には、エチレン性不飽和カルボン酸単量体、架橋性単量体およびこれらと共重合可能な他の単量体を共重合して得られる架橋型重合体ラテックス粒子をシードラテックス粒子として用いて重合する方法が、また、特開平5-32710号公報には、エチレン性不飽和カルボン酸単量体を1~20重量%含む単量体混合物を共重合して得られる、粒子径が10~30nmの重合体ラテックス粒子をシードラテックス粒子として用いて重合する方法が、開示されている。 20

しかしながら、同一粒子径のシードラテックス粒子を用いて、目的とする重合体ラテックスの粒子径をより小さくしようとすると、得られた重合体ラテックス粒子におけるシードラテックス粒子の構成割合が増加して、得られた重合体ラテックスを用いて製造される塗工紙の表面強度が低下したり、耐ブリスター性が悪化したりする問題があった。

## 【0004】

一方、シードラテックス粒子を用いずに、比較的少量の界面活性剤を用いて、粒子径が100nm以下の重合体ラテックスを、直接製造することもできる。しかしながら、このような方法で得られた重合体ラテックスを用いると、得られた塗工紙は、耐ブリスター性に優れるものの、界面活性剤の影響で、特に湿潤状態での表面強度(ウェットピック強度)に劣る傾向がある。また、重合体ラテックスの製造時に、重合安定性が不十分なため、微細凝集物が生成し、これが、塗工の際に不具合を発生する原因となっていた。 30

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

このため、表面強度と耐ブリスター性とのバランスに優れる塗工紙を与え得る重合体ラテックス、重合時に微細凝集物の発生を抑制しながら製造し得る該重合体ラテックスの製造方法および該重合体ラテックスを含む紙塗被用組成物が求められていた。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、シードラテックス粒子を用いなくても、それぞれ特定量の単量体と過硫酸塩とを、特定の方法で、反応器に連続的に添加すると、上記の課題が達成できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。 40

## 【0007】

かくして本発明によれば、0.1~5重量部の過硫酸塩を用いて、単量体100重量部を乳化重合するに際し、重合に使用する全過硫酸塩量の30重量%以上について、その添加を連続的に行なうことを必須とし、かつ、少なくとも反応器に添加される過硫酸塩の累積量が重合に使用する全過硫酸塩量の10重量%に達した後、30重量%に至る期間において、単量体と過硫酸塩とをそれぞれ連続的に反応器に添加し、かつ、この期間における過硫酸塩の単位時間あたりの添加速度に対する単量体の単位時間あたりの添加速度の比が1 50

を超え、50未満の範囲にあるように、両者の添加速度を調整することを特徴とする重合体ラテックスの製造方法が提供される。

【0008】

また、本発明によれば、上記の方法で製造されてなる重合体ラテックスが提供される。さらに、本発明によれば、上記の重合体ラテックスおよび顔料を含んでなる紙塗被用組成物が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の重合体ラテックスの製造方法においては、0.1～5重量部の過硫酸塩を用いて、単量体100重量部を乳化重合する。 10

【0010】

本発明に用いる単量体としては、特に限定されないが、例えば、共役ジエン単量体、エチレン性不飽和カルボン酸単量体、芳香族ビニル単量体およびこれらと共重合可能な他の単量体が挙げられる。これらは単独で、又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0011】

共役ジエン単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、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-ペンタジエン及びクロロプレン等を挙げることができる。これらは単独で、又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。なかでも、1,3-ブタジエンが好ましく使用できる。 20

【0012】

共役ジエン単量体の使用量は、特に限定されないが、好ましくは全単量体の10～70重量%、より好ましくは15～65重量%、特に好ましくは20～50重量%である。共役ジエン単量体をこの範囲で使用すると、紙塗被用に使用した場合に、表面強度と耐ブリストア性のバランスに優れた塗工紙が得られる。

【0013】

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、クロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ブテントリカルボン酸などのエチレン性不飽和多価カルボン酸；マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノメチルなどのエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル化物などが挙げられる。これらは単独で、又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。なかでも、アクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸が好ましく使用できる。 30

【0014】

エチレン性不飽和カルボン酸単量体の使用量は、特に限定されないが、好ましくは全単量体の0.5～25重量%、より好ましくは1～20重量%、特に好ましくは1.5～10重量%である。エチレン性不飽和カルボン酸単量体をこの範囲で使用すると、重合中での微細凝集物の発生が抑制される傾向があり、また、得られた重合体ラテックスの粘度が適度で取り扱い易く、攪拌したり移送したりする際の粗大凝集物の多量発生も抑制される。

【0015】

芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等が挙げられる。なかでも、スチレンが好ましく使用できる。 40

【0016】

芳香族ビニル単量体の使用量は、特に限定されないが、好ましくは全単量体の5～60重量%、より好ましくは10～50重量%、特に好ましくは15～45重量%である。芳香族ビニル単量体をこの範囲で使用すると、紙塗被用に使用した場合に、表面強度と耐ブリストア性のバランスに優れた塗工紙が得られる。

【0017】

上記の単量体と共重合可能な他の単量体としては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体、エチレン性不飽和ニトリル 50

単量体及び架橋性単量体が挙げられる。

【0018】

エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸テトラフルオロプロピル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル等が挙げられる。なかでも、(メタ)アクリル酸メチルが好ましい。

10

【0019】

エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体の具体例としては、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,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。なかでも、(メタ)アクリルアミドが好ましい。

【0020】

エチレン性不飽和ニトリル単量体の具体例としては、例えば、(メタ)アクリロニトリル、フマロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等が挙げられる。なかでも、(メタ)アクリロニトリルが好ましい。

【0021】

架橋性単量体の具体例としては、例えば、ジビニルベンゼン、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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

【0022】

共役ジエン単量体、エチレン性不飽和カルボン酸単量体および芳香族ビニル単量体と共重合可能な他の単量体の使用量は、特に限定されないが、好ましくは全単量体の0~60重量%である。この使用量をこの範囲にすると、紙塗被用に使用した場合に、表面強度、耐ブリストアー性、インキ着肉性などの物性バランスに優れた塗工紙が得られる。

【0023】

本発明に用いる過硫酸塩としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸リチウム、過硫酸アンモニウムなどが挙げられる。なかでも、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムおよび過硫酸アンモニウムが好ましく使用できる。これらの過硫酸塩は、重合開始剤として作用するが、重亜硫酸ナトリウム、第1鉄塩、ソジウムホルムアルデヒドスルフォキシレートなどの還元剤を併用して、レドックス系重合開始剤として使用してもよい。

30

【0024】

過硫酸塩の使用量は、重合に使用する全単量体100重量部あたり、0.1~5重量部、好ましくは0.2~4重量部、より好ましくは0.5~3重量部である。この量が少ないと、重合時に微細凝集物が発生しやすく、紙塗被用に使用した場合に、塗工紙の表面強度に劣り、逆に多いと、紙塗被用に使用した場合に、塗工紙の耐ブリストアー性に劣る。

40

【0025】

本発明の方法においては、重合に使用する全過硫酸塩量の30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上について、その添加を連続的に行なうことを必須とする。

【0026】

また、本発明の方法においては、少なくとも反応器に添加される過硫酸塩の累積量が重合に使用する全過硫酸塩量の10重量%に達した後、30重量%に至る期間において、過硫酸塩を反応器に連続的に添加することが必須である。

【0027】

50

重合に使用する過硫酸塩のうち、連続的に添加する以外の部分は、重合反応を停止するまでに、反応器への添加を完了すればよい。反応器に連続的に添加する部分以外の過硫酸塩は、過硫酸塩の連続添加が完了した後に、反応器に添加することが好ましい。この添加の方法は、一括でも分割でもよい。

【0028】

過硫酸塩を連続添加している間の添加速度は、連続添加の開始から完了に亘り、ほぼ一定でも、連続的または段階的に変化させてもよい。

【0029】

過硫酸塩の添加は、反応器に添加された単量体の累積量が、重合に使用する全単量体量の15重量%、好ましくは10重量%に達する以前に、開始することが好ましい。反応器に添加された単量体の累積量が、重合に使用する全単量体量の15重量%を超えた後に、過硫酸塩の添加を開始すると、重合時に微細凝集物が発生しやすい傾向にある。

10

【0030】

本発明の方法においては、少なくとも反応器に添加される過硫酸塩の累積量が重合に使用する全過硫酸塩量の10重量%に達した後、30重量%に至る期間において、単量体を反応器に連続的に添加することが必須である。即ち、この期間においては、過硫酸塩と単量体の両者が連続的に反応器に添加される。

【0031】

本発明の方法においては、反応器に添加される過硫酸塩の累積量が重合に使用する全過硫酸塩量の10重量%に達した後、30重量%に至る期間において、過硫酸塩の単位時間あたりの添加速度に対する単量体の単位時間あたりの添加速度の比が1を超え、50未満の範囲にあることが必須である。ここで、単位時間とは、1分間を目安とする。

20

この比は、2~40の範囲にあることが好ましく、3~35の範囲にあることがより好ましい。この比が小さいても大きくても、重合時に微細凝集物が発生しやすく、紙塗被用に使った場合に、塗工紙の表面強度と耐ブリスター性のバランスに劣る。

【0032】

単量体は、重合に使用する全単量体の50重量%以上、好ましくは70重量%以上を、反応器に連続的に添加することが好ましい。

反応器に連続的に添加される部分以外の単量体は、単量体の連続添加を開始する前に、予め反応器に添加しても、単量体の連続添加が完了した後に、一括または分割で反応器に添加しても、さらに、単量体の連続添加を開始する前に、予め、その一部を反応器に添加し、単量体の連続添加が完了した後に、さらにその残りを反応器に添加してもよい。

30

【0033】

単量体を連続添加している間の添加速度は、連続添加の開始から完了に亘り、ほぼ一定であることが好ましいが、連続的または段階的に変化させてもよい。また、単量体を添加する際の単量体組成は、均一でも、連続的または段階的に変化させてもよい。

【0034】

単量体の添加の開始と過硫酸塩の添加の開始は、ほぼ同時とすることが好ましいが、前述の条件を満足する限り、単量体の添加の開始より先に過硫酸塩の添加を開始しても、過硫酸塩の添加の開始より先に単量体の添加を開始してもよい。

40

【0035】

単量体の添加の完了時期と過硫酸塩の添加の完了時期の早晚は、特に限定されず、単量体の添加の完了より先に過硫酸塩の添加を完了しても、過硫酸塩の添加の完了より先に単量体の添加を完了してもよい。

【0036】

本発明の製造方法においては、本発明の効果を本質的に損なわない限り、シードラテックス粒子を用いてもよい。この場合、シードラテックス粒子を、重合に使用する単量体100重量部に対して、固形分で5重量部以下、好ましくは2重量部以下の比率で用いるのが好ましく、通常、重合反応を開始する前に反応器に添加する。しかしながら、得られる塗工紙の表面強度と耐ブリスター性のバランスをより改善できる点で、シードラテックス粒

50

子を使用しないで、単量体を乳化重合することが特に好ましい。

【0037】

界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、高級アルコールの硫酸エステル塩などのアニオン性界面活性剤；ポリエチレングリコールアルキルエーテル型、ポリエチレングリコールアルキルエステル型、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル型などのノニオン性界面活性剤；などを挙げることができる。これらの界面活性剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせる使用することができる。なかでも、アニオン性界面活性剤が好ましく使用できる。

【0038】

界面活性剤の使用量は、使用する界面活性剤の種類により異なるが、全単量体100重量部に対して、好ましくは0.2~4重量部、より好ましくは0.3~3重量部である。この量が少ないと、重合時に微細凝固物が発生しやすい傾向があり、紙塗被用に用いた場合、塗工紙の表面強度に劣る傾向があり、逆に多いと、紙塗被用組成物を調製した際に泡立ちが多い等の新たな問題が発生する。

【0039】

界面活性剤の使用方法は、反応器に全量を添加した後、過硫酸塩の添加を開始しても、反応器に重合に使用する界面活性剤の一部を添加した後、過硫酸塩の添加を開始し、その後、残部を反応器に添加しても、過硫酸塩の添加を開始した後に全量を添加してもよい。なかでも、反応器に重合に使用する界面活性剤の一部を添加した後、過硫酸塩の添加を開始し、その後、残部を反応器に添加することが好ましい。この場合、反応器に、重合に使用する単量体100重量部に対して、界面活性剤0.2~2.5重量部、好ましくは0.3~1.5重量部を添加した後、過硫酸塩の添加を開始することが好ましい。このような方法を採用すると、重合時の微細凝集物の発生を抑制して、得られた重合体ラテックスを塗被用に用いた場合、表面強度と耐ブリスターとのバランスにより優れる塗工紙が得られる。

【0040】

過硫酸塩の添加を開始した後に、添加する界面活性剤は、連続的に添加しても、一括でまたは分割で添加してもよい。また、連続的に添加する場合、単量体とは別に添加しても、単量体、水および界面活性剤とからなる単量体乳化物の形態で添加してもよい。

【0041】

本発明の製造方法においては、上記の添加方法を除き、乳化重合において従来用いられる方法を採用すればよい。

【0042】

本発明の製造方法においては、重合体ラテックスを構成する重合体のテトラヒドロフラン不溶解分の量を調節する目的で、分子量調整剤を使用することが好ましい。

【0043】

分子量調整剤としては、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー； $t$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等のハロゲン化炭化水素；テトラエチルチウラムダイサルファイド、ジペンタメチレンチウラムダイサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンダイサルファイド等の含硫黄化合物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種類以上組み合わせ併用することもできる。なかでも、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマーおよび $t$ -ドデシルメルカプタンが好ましく使用できる。

分子量調整剤の使用量は、重合に使用する全単量体100重量部あたり、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.2~5重量部、より好ましくは0.4~4重量部である。この範囲で使用すると、紙塗被用に使用した場合、表面強度と耐ブリスター性のバランスにより優れる塗工紙が得られる。

【0044】

分子量調整剤の使用方法としては、連続的に、一括でまたは分割で、反応器に添加する方

10

20

30

40

50

法が採用できる。なかでも、反応器に連続添加する方法が好ましく、連続添加する単量体に混合して、反応器に連続添加する方法がより好ましく採用できる。

【0045】

重合開始剤としては、本発明の効果を本質的に損なわない限り、上記の過硫酸塩以外のものを併用してもよい。その具体例としては、例えば、過リン酸カリウム、過酸化水素などの等の過硫酸塩以外の無機過酸化物；*t*-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレートなどの有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチルなどのアゾ化合物；が挙げられる。無機過酸化物および有機過酸化物は、重亜硫酸ナトリウム、第1鉄塩、ソジウムホルムアルデヒドスルフォキシレート等の還元剤と組み合わせて、レドックス系重合開始剤として使用することもできる。

10

【0046】

乳化重合に用いる水の量は、単量体100重量部に対して、通常、50~500重量部、好ましくは60~300重量部、より好ましくは70~200重量部である。この量が少ないと、重合時に微細凝集物が発生しやすくなる傾向にあり、逆に多いと重合体ラテックスの生産性に劣る傾向がある。

20

【0047】

本発明の製造方法においては、必要に応じて、酸素捕捉剤、キレート剤、分散剤、pH調整剤等の従来公知の重合副資材を用いることができ、これらは種類、使用量とも特に限定されない。

【0048】

重合温度は、通常、0~95、好ましくは40~90である。

【0049】

上記のように単量体を重合した後、重合反応を停止し、所望により、未反応の単量体を除去し、pHおよび固形分濃度を調整して、重合体ラテックスを得る。重合反応を停止する際の重合転化率は、重合に使用する全単量体に対して、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上である。

30

【0050】

本発明の製造方法は、重量平均粒子径が150nm以下、好ましくは40~120nm、より好ましくは50~95nmの重合体ラテックスを製造するのに好適に使用できる。また、本発明の製造方法は、重合体ラテックスを構成する重合体のテトラヒドロフラン不溶解分の量が20~95重量%、好ましくは30~90重量%、より好ましくは40~85重量%の重合体ラテックスを製造するのに好適に使用できる。

【0051】

本発明の重合体ラテックスは、上記の方法で製造されてなる。

【0052】

本発明の重合体ラテックスには、さらに、所望により、分散剤、老化防止剤、消泡剤、防腐剤、抗菌剤、紫外線吸収剤などを添加してもよい。

40

【0053】

本発明の重合体ラテックスは、例えば、紙塗被用、カーペットバックサイジング用、不織布や人工皮革などの繊維結合用、または、各種材料の粘接着剤用のバインダー成分として使用できる。なかでも、紙塗被用のバインダー成分として好適に使用できる。

【0054】

本発明の紙塗被用組成物は、上記の重合体ラテックスおよび顔料を含んでなる。顔料としては、例えば、クレー、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン、サチンホワイト等などの無機顔料；中空プラスチックピグメント、密実プラスチックピグ

50

メント、バインダーピグメントなどの有機顔料などが挙げられる。

重合体ラテックスと顔料との比率は、顔料100重量部に対して、重合体ラテックスの固形分量が、通常、1重量部以上、好ましくは3~25重量部の範囲にある。

【0055】

紙塗被用組成物には、必要に応じて、さらに水溶性高分子、pH調整剤、顔料分散剤、耐水化剤、消泡剤、染料、滑剤、有機溶剤などを配合することができる。

【0056】

通常、上記紙塗被用組成物を紙に塗工し、乾燥して塗工紙を得る。塗工できる紙としては、板紙、洋紙いずれでもよい。また、紙の形態は、連続的に塗工できる点から、帯状に巻いた形状のものが好適である。

塗工は、紙の片面のみ、または両面に施される。また、2層以上の多層塗工を施してもよい。

【0057】

塗工の方法は特に限定されず、例えば、ブレードコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、ショートドウェルコーターなどの塗工装置を用いて塗工する。

紙塗工用組成物の塗工量は、固形分換算で、通常、片面あたり、3~30g/m<sup>2</sup>、好ましくは5~25g/m<sup>2</sup>になる範囲である。

【0058】

【実施例】

以下に実施例、比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例、比較例における部及び%は、特に断りがない限り、重量基準である。

【0059】

重合時の凝集物発生量、重合体ラテックスの数平均粒子径およびテトラヒドロフラン不溶解分の量は以下の方法で測定した。

(凝集物量)

固形分重量300gに相当する量の重合後の重合体ラテックスを400メッシュの金網で濾過した後、凝集物を脱イオン水で洗浄する。凝集物を105の乾燥機内に入れて2時間乾燥させる。乾燥後、凝集物の重量を測定し、濾過前の重合体ラテックスの固形分重量に対する百万分率(ppm)で示す。

【0060】

(重量平均粒子径)

透過型電子顕微鏡を用いて、重合体ラテックス粒子200個の粒子径を測定して、その重量平均値(nm)で示す。

(重合体のテトラヒドロフラン[THF]不溶解分量)

重合体ラテックスのpHを8に調整した後、枠付きガラス板に流延し、温度20、相対湿度65%の恒温恒湿室に48時間放置して乾燥してフィルムを得た。このフィルム0.3gを80メッシュの金網のかごに入れて、それを20のテトラヒドロフラン100mlに48時間浸漬した後、金網のかごに残るフィルムを100で減圧乾燥し、残存割合(%)を求め、THF不溶解分量とする。

【0061】

塗工紙の評価方法は以下のとおりである。

(ドライピック強度)

印刷インク(タック値20)0.4cm<sup>3</sup>をRI印刷試験機(明石製作所社製)のゴムロールに付着させた後、このRI印刷試験機(明石製作所社製)を用いて塗工紙に4回重ね刷りした。紙面の剥がれ(ピックアップ)状態を観察し5点法で評価し。点数が高いほど、ドライピック強度に優れる。

【0062】

(ウェットピック強度)

塗工紙に、モルトンロールで水を塗布し、次に印刷インク(タック値14)0.4cm<sup>3</sup>をゴムロールに付着させたRI印刷試験機を用いてベタ刷りした。紙面の剥がれ(ピック

10

20

30

40

50

ング)状態をドライピック強度の評価方法と同様にして5点法で評価した。点数が高いほど、ウェットピック強度に優れる。

【0063】

(耐プリスター性)

RI印刷試験機を用いて塗工紙の両面に、それぞれ、印刷インク(大日本インキ化学工業(株)製、Web Zett黄)0.3cm<sup>3</sup>をベタ刷りした。この塗工紙を温度25、相対湿度65%の雰囲気下に12時間放置した後、適当な大きさに裁断して試験片とした。この試験片を、5刻みの所定温度に加熱したシリコンオイルバスに浸漬して、プリスターが発生する最低温度を測定した。この温度が高いほど、耐プリスター性に優れる。

【0064】

(実施例1)

耐圧容器に、脱イオン水47部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩(ペレックスSS-H;花王(株)製)0.3部、1,3-ブタジエン48部、スチレン15部、メタクリル酸メチル9部、アクリロニトリル24部、アクリル酸1.3部、アクリルアミド1.2部、t-ドデシルメルカプタン0.8部、-メチルスチレンダイマー1.2部を添加し、混合して、単量体乳化物(重合に使用する単量体全量の98.5重量%の単量体を含む。)を調製した。

耐圧反応器に、脱イオン水80部、イタコン酸1.5部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩(ペレックスSS-H;花王(株)製)0.7部を添加し、攪拌しながら、70に昇温した後、70を維持しながら、上記の単量体乳化物を270分間にわたり、均一の添加速度で反応器に連続添加した。

単量体乳化物の連続添加を開始して5分間経過した後、過硫酸カリウム0.7部(重合に使用する全過硫酸塩量の70重量%に相当する。)を含有する水溶液を、15分間にわたり、均一の添加速度で反応器に連続添加(過硫酸塩の第1段連続添加)した。

ここで、反応器に連続添加された過硫酸塩の累積量が重合に使用する全過硫酸塩量の10重量%から30重量%に至る期間(過硫酸塩の連続添加の開始後、約2分間経過した時点から、約4分間の時間に相当する。)において、過硫酸塩の連続添加速度に対する単量体の連続添加速度の比は、7.8であった。

【0065】

過硫酸塩の第1段連続添加が終了した後、引き続き、過硫酸カリウム0.3部(重合に使用する全過硫酸塩量の30重量%に相当する。)を含有する水溶液を、250分間にわたり、均一の添加速度で反応器に連続添加(過硫酸塩の第2段連続添加)した。

単量体乳化物の連続添加が終了した後、反応温度を85に昇温し、さらに4時間反応させた。その後、室温まで冷却し、重合反応を停止した。この時の重合転化率は97%であった。重合後の重合体ラテックス中の凝集物量を測定し、結果を表1に示す。

【0066】

次いで、未反応単量体を除去した後、pHと固形分濃度を調整し、ラテックスpH8、固形分濃度50%の重合体ラテックスAを得た。このラテックスの重量平均粒子径とテトラヒドロフラン不溶解分を測定し、結果を表1に示す。

【0067】

(実施例2および3)

重合処方を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様に行い、重合体ラテックスBおよびCを得た。結果を表1に示す。なお、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムとしては、ネオペレックスG-25(花王(株)製)を用いた。

【0068】

(比較例1)

重合処方を表1に示すように変更し、単量体乳化物の連続添加を開始して5分間経過した後、過硫酸カリウム1部(重合に使用する過硫酸塩の全量)を含有する水溶液を、270分間にわたり、均一の添加速度で反応器に連続添加(過硫酸塩の第1段連続添加)する以外は、実施例1と同様に行い、重合体ラテックスDを得た。

10

20

30

40

50

ここで、反応器に連続添加された過硫酸塩の累積量が重合に使用する全過硫酸塩量の10重量%から30重量%に至る期間(過硫酸塩の連続添加の開始後、27分間経過した時点から、54分間の時間に相当する。)において、過硫酸塩の連続添加速度に対する単量体の連続添加速度の比は、98.6であった。

結果を表1に示す。

【0069】

(比較例2)

重合処方表1に示すように変更し、単量体乳化物の連続添加を開始して5分間経過した後、過硫酸カリウム1部(重合に使用する過硫酸塩の全量)を含有する水溶液を、2分間にわたり、均一の添加速度で反応器に連続添加(過硫酸塩の第1段連続添加)する以外は、実施例1と同様に行い、重合体ラテックスEを得た。

10

ここで、反応器に連続添加された過硫酸塩の累積量が重合に使用する過硫酸塩の10重量%から30重量%に至る期間(過硫酸塩の連続添加の開始後、12秒間経過した時点から、24秒間の時間に相当する。)、過硫酸塩の連続添加速度に対する単量体の連続添加速度の比は、0.73であった。

結果を表1に示す。

【0070】

(比較例3)

以下に示すように、重合に使用する単量体、過硫酸塩およびその他の原料の全量を反応器に仕込んだ後、重合反応を開始した。

20

耐圧反応器に、脱イオン水180部、アルキルベンゼンスルホン酸塩(ネオペレックスG-25;花王(株)製)4.5部、1,3-ブタジエン28部、スチレン17部、メタクリル酸メチル35部、アクリロニトリル15部、イタコン酸3.7部、アクリルアミド1.3部、t-ドデシルメルカプタン0.7部、-メチルスチレンダイマー1.8部、および過硫酸カリウム1部を添加し、攪拌しながら、55に昇温して重合反応を開始した。

重合転化率が50%に達した後、反応温度を70に昇温し、次いで、重合転化率が75%に達した後、反応温度を85に昇温し、さらに5時間反応させた。

その後、室温まで冷却し、重合反応を停止した。この時の重合転化率は97%であった。

重合後の重合体ラテックス中の凝集物量を測定したところ、2580ppmであった。

30

【0071】

次いで、未反応単量体を除去した後、pHと固形分濃度を調整し、ラテックスpH8、固形分濃度50%の重合体ラテックスFを得た。このラテックスの数平均粒子径は60nm、テトラヒドロフラン不溶解分は65%であった。

【0072】

【表1】

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
重合処方(部)					
反応器初期仕込み					
イタコン酸	1.5	2.4	—	1.5	1.5
アルキルベンゼンスルホン酸塩	—	0.7	—	—	—
アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩	0.7	—	0.6	0.7	0.7
連続添加物組成					
1,3-ブタジエン	48	28	45	48	48
スチレン	15	17	40	15	15
メタクリル酸メチル	9	35	—	9	9
アクリロニトリル	24	15	—	24	24
アクリル酸	1.3	—	—	1.3	1.3
メタクリル酸	—	—	15	—	—
イタコン酸	—	1.3	—	—	—
アクリルアミド	1.2	1.3	—	1.2	1.2
t-ドデシルメルカプタン	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8
$\alpha$ -メチルスチレンダイマー	1.2	2	—	1.2	1.2
アルキルベンゼンスルホン酸塩	—	0.3	—	—	—
アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩	0.3	—	0.3	0.3	0.3
連続添加単量体合計	98.5	97.6	100	98.5	98.5
連続添加時間(分)	270	200	250	270	270
(I)単量体連続添加速度(部/分)	0.365	0.488	0.4	0.365	0.365
過硫酸塩の第1段連続添加					
過硫酸カリウム(部)	0.7	0.5	0.5	1	1
連続添加時間(分)	15	20	30	270	2
(II)過硫酸塩連続添加速度(部/分)	0.047	0.025	0.017	0.0037	0.5
(I)/(II)比	7.8	19.5	23.5	98.6	0.73
過硫酸塩の第2段連続添加					
過硫酸カリウム(部)	0.3	0.5	0.5	—	—
連続添加時間(分)	250	180	200	—	—
凝集物量(ppm)	20	10	30	560	1230
重合体ラテックス	A	B	C	D	E
数平均粒子径(nm)	80	65	85	95	150
テトラヒドロフラン不溶解分(%)	70	60	80	70	65

## 【0073】

(実施例4)

前記重合体ラテックスAを固形分として10部、1級クレー(エンゲルハルド社製、ウルトラホワイト90)40部、2級クレー(エンゲルハルド社製、ウルトラコート)30部、重質炭酸カルシウム(ECC社製、Carbital-90)30部、分散剤(東亜合成社製、アロンT-40)0.2部、水酸化ナトリウム0.15部及び酸化デンプン3部を混合して攪拌し、固形分濃度65%、pH10に調整して紙塗被用組成物を得た。

この紙塗被用組成物を上質紙に塗工量が片面あたり15g/m<sup>2</sup>となるように両面に塗工し、それぞれ、塗工直後に120の熱風で10秒間乾燥し、温度20、相対湿度65%の恒温恒湿室内に一夜放置した。その後、温度50、線圧100Kg/cmの条件で2回スーパーカレンダー処理を行って塗工紙を得た。この塗工紙の評価結果を表2に示す。

## 【0074】

(実施例5および6)

重合体ラテックスAに代えて、それぞれ重合体ラテックスBおよびCを用いた以外は、実

10

20

30

40

50

施例 4 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 5 】

( 比較例 4 ~ 6 )

重合体ラテックス A に代えて、それぞれ重合体ラテックス D ~ F を用いた以外は、実施例 4 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 6 】

【 表 2 】

	実施例			比較例		
	4	5	6	4	5	6
重合体ラテックス	A	B	C	D	E	F
塗工紙の評価						
ドライピック強度(点)	5	5	4	3	2	5
ウェットピック強度(点)	4	5	5	4	2	2
耐プリスター性(°C)	215	220	210	200	210	215

10

20

【 0 0 7 7 】

以上の実施例および比較例から以下のようなことがわかる。

過硫酸塩の連続添加速度に対する単量体の連続添加速度の比が本発明で規定する範囲より大きい比較例 1 は、重合時の微細凝固物の発生量が多く、得られた重合体ラテックス D を用いて製造した比較例 4 の塗工紙は、表面強度と耐プリスター性とのバランスに劣る。

過硫酸塩の連続添加速度に対する単量体の連続添加速度の比が本発明で規定する範囲より小さい比較例 2 は、重合時の微細凝固物の発生量が多く、重合体ラテックスの数平均粒子径が大きくなっており、得られた重合体ラテックス E を用いて製造した比較例 5 の塗工紙は、表面強度と耐プリスター性とのバランスに劣る。

30

単量体、過硫酸塩およびその他の原料を反応器に全量添加した後、重合を開始する比較例 3 は、重合時の微細凝固物の発生量が極めて多く、得られた重合体ラテックス F を用いて製造した比較例 6 の塗工紙は、表面強度と耐プリスター性とのバランスに劣る。

【 0 0 7 8 】

これらの比較例に比べ、本発明で規定する範囲内で製造する実施例 1 ~ 3 は、重合時の微細凝固物の発生量が極めて少なく、得られた重合体ラテックス A ~ C を用いて製造した実施例 4 ~ 6 の塗工紙は、表面強度と耐プリスター性とのバランスに優れている。

【 0 0 7 9 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、表面強度と耐プリスター性とのバランスに優れる塗工紙を与え得る重合体ラテックス、重合時に微細凝集物の発生を抑制しながら製造し得る該重合体ラテックスの製造方法および該重合体ラテックスを含む紙塗被用組成物が提供される。

40

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-146502(JP,A)  
特開2000-297108(JP,A)  
特開平10-120709(JP,A)  
特開昭63-314221(JP,A)  
特開平07-165802(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 2/00-2/60