【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３区分
【発行日】平成25年6月6日(2013.6.6)

【公開番号】特開2011-236334(P2011-236334A)
【公開日】平成23年11月24日(2011.11.24)
【年通号数】公開・登録公報2011-047
【出願番号】特願2010-109202(P2010-109202)
【国際特許分類】
Ｃ０８Ｆ 265/06　(2006.01)
Ｃ０９Ｄ 151/06　(2006.01)
Ｃ０９Ｄ　4/00　(2006.01)
Ｃ０９Ｄ 175/16　(2006.01)
Ｃ０９Ｄ 163/10　(2006.01)
Ｃ０９Ｄ　5/02　(2006.01)
Ｃ０９Ｄ　5/00　(2006.01)
Ｃ０８Ｆ　2/44　(2006.01)
Ｃ０８Ｆ 290/06　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｆ 265/06
Ｃ０９Ｄ 151/06
Ｃ０９Ｄ　4/00
Ｃ０９Ｄ 175/16
Ｃ０９Ｄ 163/10
Ｃ０９Ｄ　5/02
Ｃ０９Ｄ　5/00　Ｚ
Ｃ０８Ｆ　2/44　Ｃ
Ｃ０８Ｆ 290/06

【手続補正書】
【提出日】平成25年4月19日(2013.4.19)
【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】
共重合体（Ａ）を含有する水分散性組成物と活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）とを混合後、水性媒体中に分散して得られる活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物であって、前記共重合体（Ａ）が、エチレン性不飽和化合物類（Ｉ）を重合したのち、更にカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物類（ＩＩ）を追加して重合して得られる共重合体であり、且つ、前記エチレン性不飽和化合物類（Ｉ）中のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の含有率（ｘ）と前記エチレン性不飽和化合物類（ＩＩ）中のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の含有率（ｙ）の比〔（ｘ）／（ｙ）〕が１未満であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物。
【請求項２】
前記カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体が、アクリル酸及び／またはメタクリル酸である請求項１記載の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物。

【請求項３】
前記活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）が、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）ウレタンアクリレート、及びエポキシ（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる１種以上の化合物を含有する請求項１記載の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物。
【請求項４】
前記活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）中に更に、重合開始剤を含有する請求項１～３の何れか１項記載の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物。
【請求項５】
前記共重合体（Ａ）と活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）との固形分重量比〔（Ａ）／（Ｂ）〕が１５／８５～６０／４０である請求項１記載の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物。
【請求項６】
請求項１～５の何れか１つに記載の活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物を含有することを特徴とする塗料。
【請求項７】
下記工程（１）及び工程（２）を必須とすることを特徴とする活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物の製造方法。
（工程１）　エチレン性不飽和化合物類（Ｉ）を重合し、重合率が７０％以上に達した後、更にエチレン性不飽和化合物類（Ｉ）よりもカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を多く含むエチレン性不飽和化合物類（ＩＩ）を追加して重合して共重合体を得た後、塩基性物質で前記共重合体中のカルボキシル基を中和し、水分散性樹脂組成物を得る。
（工程２）　前記水分散性樹脂組成物に活性エネルギー線硬化性組成物混合した後、水性媒体中に分散して活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物を得る。
【手続補正２】
【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】
すなわち、本発明は、共重合体（Ａ）を含有する水分散性組成物と活性エネルギー線硬化性組成物（Ｂ）とを混合後、水性媒体中に分散して得られる活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物であって、前記共重合体（Ａ）が、エチレン性不飽和化合物類（Ｉ）を重合したのち、更にカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物類（ＩＩ）を追加して重合して得られる共重合体であり、且つ、前記エチレン性不飽和化合物類（Ｉ）中のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の含有率（ｘ）と前記エチレン性不飽和化合物類（ＩＩ）中のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の含有率（ｙ）の比〔（ｘ）／（ｙ）〕が１未満であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物、該活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物を含む塗料、該活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物の製造方法を提供する。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１５】
本発明に用いる共重合体（Ａ）としては、エチレン性不飽和化合物類（Ｉ）を重合したのち、更にカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体を必須成分とするエチレン性不飽和化合物類（ＩＩ）を追加して重合して得られる共重合体であり、エチレン性不飽和化合物類（ＩＩ）中のカルボキシル基の含有量がエチレン性不飽和化合物類（Ｉ）中のカルボキシル基の含有量よりも多く含まれることが必要である。すなわち、前記エチレン性不飽

和化合物類（Ｉ）中のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の含有率（ｘ）と前記エチレン性不飽和化合物類（ＩＩ）中のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の含有率（ｙ）の比〔（ｘ）／（ｙ）〕が１未満であることが必須である。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３８
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正５】
【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】
前記共重合体（Ａ）等の樹脂のガラス転移温度は、下記の式で計算することができる。尚、下記式のガラス転移温度は絶対温度（°Ｋ）である。
$Tg^{-1} = \Sigma Xi \cdot Tg^{-1}$
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７６】
活性エネルギー線としては、例えば、電子線、紫外線、ガンマ線などを挙げることができる。活性エネルギー線の照射条件は、用いる活性エネルギー線硬化型塗料の組成に応じて定められるが、通常積算光量が５０～５０００ｍＪ／ｃｍ^{2}となるように照射するのが好ましく、積算光量が２００～３０００ｍＪ／ｃｍ^{2}となるように照射するのがより好ましい。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８８】
合成例１
アクリル分散体（Ａ－１）
還流冷却器、撹拌機および窒素導入管を具備した反応容器に、プロピレングリコールモノプロピルエーテル４５．２ｇを仕込んで撹拌を開始し、１１０℃まで昇温した。ここに窒素気流下で、メチルメタアクリレート６０．５ｇ、ブチルメタアクリレート３ｇ、ブチルアクリレート１４．５ｇ、ヒドロキシエチルメタアクリレート１０．０ｇ、アクリル酸６．０ｇからなる単量体混合物と、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート１．４ｇをプロピレングリコールモノプロピルエーテル２．９ｇで溶解した開始剤溶液とを５時間かけて併行添加した。ただし、２．５時間滴下開始後、残存単量体混合物に更に、アクリル酸６．０ｇを加え、滴下を継続した。同温度で更に重合反応を続け６時間後に反応を終了しアクリル樹脂の溶液を得た。該アクリル樹脂の樹脂固形分の酸価は９３．５ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価は４３．２ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量は１，９５０、重量平均分子量は２４，６００、ガラス転移温度は６２℃であった。次いで、２５％アンモニア水２．８３ｇにより中和を行い、イオン交換水を用いて転相乳化を行った後、アクリル分散体（Ａ－１）を得た。このアクリル分散体（Ａ－１）は、不揮発分３０％、粒子径１６０ｎｍ、粘度１０５ｍＰａｓ、ｐＨ６．５であった。

【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８９】
合成例２
アクリル分散体（Ａ－２）
還流冷却器、撹拌機および窒素導入管を具備した反応容器に、プロピレングリコールモノプロピルエーテル４５．２ｇを仕込んで撹拌を開始し、１１０℃まで昇温した。ここに窒素気流下で、メチルメタアクリレート６０．５ｇ、ブチルメタアクリレート３ｇ、ブチルアクリレート１４．５ｇ、ヒドロキシエチルメタアクリレート１０．０ｇからなる単量体混合物と、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート１．４ｇをプロピレングリコールモノプロピルエーテル２．９ｇで溶解した開始剤溶液とを５時間かけて併行添加した。ただし、２．５時間滴下開始後、残存単量体混合物に更に、アクリル酸１２．０ｇを加え、滴下を継続した。同温度で更に重合反応を続け６時間後に反応を終了しアクリル樹脂の溶液を得た。該アクリル樹脂の樹脂固形分の酸価は９３．５ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価は４３．２ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量は１，７００、重量平均分子量は２８，３００、ガラス転移温度は６２℃であった。次いで、２５％アンモニア水２．８３ｇにより中和を行い、イオン交換水を用いて転相乳化を行った後、アクリル分散体（Ａ－２）を得た。このアクリル分散体（Ａ－２）は、不揮発分３０％、粒子径１７０ｎｍ、粘度１３０ｍＰａｓ、ｐＨ６．３であった。
【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９０】
合成例３
アクリル分散体（Ａ－３）
還流冷却器、撹拌機および窒素導入管を具備した反応容器に、プロピレングリコールモノプロピルエーテル４５．２ｇを仕込んで撹拌を開始し、１１０℃まで昇温した。ここに窒素気流下で、メチルメタアクリレート６０．５ｇ、ブチルメタアクリレート３ｇ、ブチルアクリレート１４．５ｇ、ヒドロキシエチルメタアクリレート１０．０ｇからなる単量体混合物と、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート１．４ｇをプロピレングリコールモノプロピルエーテル２．９ｇで溶解した開始剤溶液とを５時間かけて併行添加した。ただし、１．７時間滴下開始後、残存単量体混合物に更に、アクリル酸６．０ｇを加え、滴下を継続した。更に３．３時間滴下開始後、残存単量体混合物に、アクリル酸６．０ｇを加え、滴下を継続した。同温度で更に重合反応を続け６時間後に反応を終了しアクリル樹脂の溶液を得た。該アクリル樹脂の樹脂固形分の酸価は９３．５ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価は４３．２ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量は１，９００、重量平均分子量は２８，２００、ガラス転移温度は６２℃であった。次いで、２５％アンモニア水２．８３ｇにより中和を行い、イオン交換水を用いて転相乳化を行った後、アクリル分散体（Ａ－３）を得た。このアクリル分散体（Ａ－３）は、不揮発分３０％、粒子径１８０ｎｍ、粘度８８ｍＰａｓ、ｐＨ６．３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】００９１
【補正方法】変更
【補正の内容】

【００９１】
合成例４
アクリル分散体（Ａ－４）
還流冷却器、撹拌機および窒素導入管を具備した反応容器に、プロピレングリコールモノプロピルエーテル４５．２ｇを仕込んで撹拌を開始し、１１０℃まで昇温した。ここに窒素気流下で、メチルメタアクリレート６０．５ｇ、ブチルメタアクリレート３ｇ、ブチルアクリレート１４．５ｇ、ヒドロキシエチルメタアクリレート１０．０ｇからなる単量体混合物と、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート１．４ｇをプロピレングリコールモノプロピルエーテル２．９ｇで溶解した開始剤溶液とを５時間かけて併行添加した。ただし、３．３時間滴下開始後、残存単量体混合物に、アクリル酸１２．０ｇを加え、滴下を継続した。同温度で更に重合反応を続け６時間後に反応を終了しアクリル樹脂の溶液を得た。該アクリル樹脂の樹脂固形分の酸価は９３．５ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価は４３．２ｍｇＫＯＨ／ｇ、数平均分子量は８，０００、重量平均分子量は２５，４００、ガラス転移温度は６２℃であった。次いで、２５％アンモニア水２．８３ｇにより中和を行い、イオン交換水を用いて転相乳化を行った後、アクリル分散体（Ａ－４）を得た。このアクリル分散体（Ａ－４）は、不揮発分３０％、粒子径２２０ｎｍ、粘度７７０ｍＰａｓ、ｐＨ５．６であった。
【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９２】
合成例５～１４
表２、３に示す原料を用いて実施例１と同様の方法でアクリル分散体（Ａ－５）～（Ａ－１４）を製造した。
【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９３】
合成例１５
ウレタンアクリレート（Ｂ－１）
撹拌機を具備した反応容器に、ヘキサメチレンジイソシアネート１０４ｇ、メトキノン０．２ｇ、ジブチル錫ジラウリレート０．２ｇを仕込み撹拌を開始し６０℃に昇温した。同温度で、アロニックスＭ３０５（東亜合成株式会社製、ペンタエリスリトールトリアクリレート／ペンタエリスリトールテトラアクリレート、水酸基価１１０ｍｇＫＯＨ／ｇ）６４５ｇを１０回に分けて１０分毎に仕込んだ。更に１０時間反応を継続して赤外線スペクトルで２２５０ｃｍ$^{-1}$のイソシアネート基の吸収が消失したことを確認して反応を終了しウレタンアクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：７．８ｍｍｏｌ／ｇ）とペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物である化合物（Ｂ－１）を得た。化合物（Ｂ－１）の重合性不飽和二重結合の濃度は９．０ｍｍｏｌ／ｇであった。
【手続補正１３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９４】
合成例１６

ウレタンアクリレート（Ｂ－２）

撹拌機を具備した反応容器に、イソホロンジイソシアネート１２８ｇ、メトキノン０．２ｇ、ジブチル錫ジラウリレート０．２ｇを仕込み撹拌を開始し６０℃に昇温した。同温度で、アロニックスＭ３０５　６２１ｇを１０回に分けて１０分毎に仕込んだ。更に１０時間反応を継続して赤外線スペクトルで２２５０ｃｍ$^{-1}$のイソシアネート基の吸収が消失したことを確認して反応を終了しウレタンアクリレート（重合性不飽和二重結合の含有量：７．３ｍｍｏｌ／ｇ）とペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物である化合物（Ｂ－２）を得た。化合物（Ｂ－２）の重合性不飽和二重結合の濃度は８．６ｍｍｏｌ／ｇであった。

【手続補正１４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９６】

実施例２～２２

表４－１、４－２、５－１、５－２に示す配合で、実施例１と同様にして、活性エネルギー線硬化型水性樹脂（Ｃ－２）組成物～活性エネルギー線硬化型水性樹脂（Ｃ－２２）組成物を製造した。

【手続補正１５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９８】

実施例２３

活性エネルギー線硬化型塗料（Ｄ－１）

上記活性エネルギー線硬化型水性樹脂（Ｃ－１）１８７ｇにイルガキュア５００（チバスペシャリティケミカルズ製の光重合開始剤）４．０ｇを添加混合し、イオン交換水で調整を不揮発分３５％まで行い、活性エネルギー線硬化型水性塗料（Ｄ－１）を調製した。

【手続補正１６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００９９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００９９】

実施例２４～４４

表６－１、６－２、７－１、７－２に示す配合で、活性エネルギー線硬化型水性塗料を調整した。