

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5201931号

(P5201931)

(45) 発行日 平成25年6月5日 (2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日 (2013.2.22)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 L 67/00 (2006.01)
C O 8 L 23/00 (2006.01)
C O 9 D 5/02 (2006.01)
C O 9 D 167/00 (2006.01)
C O 9 D 123/00 (2006.01)

C O 8 L 67/00
 C O 8 L 23/00
 C O 9 D 5/02
 C O 9 D 167/00
 C O 9 D 123/00

請求項の数 7 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-257553 (P2007-257553)
 (22) 出願日 平成19年10月1日 (2007.10.1)
 (65) 公開番号 特開2009-84477 (P2009-84477A)
 (43) 公開日 平成21年4月23日 (2009.4.23)
 審査請求日 平成22年9月27日 (2010.9.27)

(73) 特許権者 000004503
 ユニチカ株式会社
 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
 (74) 代理人 110001298
 特許業務法人森本国際特許事務所
 (72) 発明者 村上 益雄
 京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3ユニチカ
 株式会社宇治事業所内
 (72) 発明者 志波 賢人
 京都府宇治市宇治小桜23ユニチカ株式会
 社宇治事業所内

審査官 岡▲崎▼ 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂水分散体混合物、および、それから得られる皮膜形成物ならびに該皮膜を利用した積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス転移点 20°C 以下、酸価 $2 \sim 10 \text{ mg KOH/g}$ 、数平均分子量が $10,000$ 以上のポリエステル樹脂 (A) と、ポリオレフィン樹脂 (B) とが、 $(A)/(B) = \frac{9}{7} \sim \frac{95}{5}$ (質量比) の範囲で含有されていることを特徴とする水分散体。

【請求項2】

ポリエステル樹脂 (A) がカルボキシル基を有し、かつ、該カルボキシル基の一部または全部が塩基性化合物で中和されている請求項1に記載の水分散体。

【請求項3】

ポリエステル樹脂 (A) が少なくとも芳香族多塩基酸と脂肪族グリコールとをモノマー成分として含有する請求項1または2に記載の水分散体。

【請求項4】

ポリエステル樹脂 (A) を構成する全酸成分に占める芳香族多塩基酸の割合が 40 モル % 以上である請求項1～3のいずれかに記載の水分散体。

【請求項5】

ポリエステル樹脂 (A) を構成する酸成分としてセバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸から選ばれる1種以上からなり、アルコール成分としてエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオールから選ばれる1種以上からなり、ポリオレフィン樹脂 (B) がエチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の水分散体。

10

20

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の水分散体をコートした後、分散媒体を除去してなる皮膜。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の水分散体をコートした後、分散媒体を除去してなる皮膜を熱融着してなる積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエステル樹脂にポリオレフィン樹脂が特定の割合で含有されている、接着剤として特に有用な、感熱性を有する樹脂の水分散体、および、それから得られる樹脂皮膜形成物ならびに該皮膜を利用した積層体に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

ポリエステル樹脂は、各種基材への密着性等に優れていることから、接着剤、コーティング剤等の分野において、皮膜形成用樹脂として大量に使用されている。

【0003】

前記分野においては、ポリエステル樹脂を溶媒に溶解または分散したものを基材に塗工して皮膜が形成される。特に、接着剤としては、その後の工程で皮膜を加熱して使用するのが一般的である。こうした用途では、皮膜が、与えられた熱に感応してすばやく軟化するとともに、冷却によって固化して凝集力（接着力）を発揮すること（感熱接着性）が求められる。

20

【0004】

一方で、ポリエステル樹脂を塗工液にする手段として、近年の環境保護、省資源、消防法等による危険物規制、職場環境改善の立場から、従来の有機溶剤溶液から、水性媒体による「水性化」または「水分散化」に代替する動きが活発である。

【0005】

すでに、特定酸価の高分子量のポリエステル樹脂を用い、両親媒性の有機溶剤からの転相後、水分散体中の有機溶剤を除去することで貯蔵安定性に優れた水分散体が得られることが見い出されている。しかしながら、ガラス転移点が 20℃を超えると感熱接着性が劣る問題があった（特許文献 1）。

30

【0006】

また、ポリエステル樹脂水性分散体とポリオレフィン樹脂水性分散体を特定の割合で混合し、耐ブロッキング性や接着性に優れた被膜を形成させる方法（特許文献 2）、ポリオレフィン樹脂水性分散体とポリエステル樹脂水性分散体とを特定の割合で混合し、塩化ビニル基材に対する接着性を改善する方法（特許文献 3）が開示されているが、オレフィン樹脂の混合比率が少ない場合にはヒートシール性が劣ったり、接着力が劣ったりする問題があった。

【特許文献 1】 国際公開第 2004037924 号パンフレット

【特許文献 2】 特開 2003-327756 号公報

40

【特許文献 3】 特開 2006-348078 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、低温接着性と、熱に感応してすばやく軟化するとともに、冷却によって固化し十分な凝集力が得られる、ポリエステル樹脂水分散体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】

【0008】

本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のポリエステル樹脂を水分散させたポリエステル樹脂水分散体に対し、特定のポリオレフィン樹脂

50

水分散体を少量配合することで、上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0009】

すなわち本発明の要旨は、以下のとおりである。

【0010】

[1] ガラス転移点 20°C 以下、酸価 $2 \sim 10 \text{ mg KOH/g}$ 、数平均分子量が $10,000$ 以上のポリエステル樹脂 (A) と、ポリオレフィン樹脂 (B) とが、 $(A)/(B) = 97/3 \sim 95/5$ (質量比) の範囲で含有されていることを特徴とする水分散体。

[2] ポリエステル樹脂 (A) がカルボキシル基を有し、かつ、該カルボキシル基の一部または全部が塩基性化合物で中和されている [1] の水分散体。

[3] ポリエステル樹脂 (A) が少なくとも芳香族多塩基酸と脂肪族グリコールとをモノマー成分として含有する [1] または [2] の水分散体。

[4] ポリエステル樹脂 (A) を構成する全酸成分に占める芳香族多塩基酸の割合が 40 モル% 以上である [1] ～ [3] の水分散体。

[5] ポリエステル樹脂 (A) を構成する酸成分としてセバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸から選ばれる 1 種以上からなり、アルコール成分としてエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、 $1,4$ -ブタンジオールから選ばれる 1 種以上からなり、ポリオレフィン樹脂 (B) がエチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体であることを特徴とする [1] ～ [4] の水分散体。

[6] [1] ～ [5] の水分散体をコートした後、分散媒体を除去してなる皮膜。

[7] [6] の水分散体をコートした後、分散媒体を除去してなる皮膜を熱融着してなる積層体。

【発明の効果】

【0011】

本発明の水分散体によれば、低温接着性および強い接着性を発現する樹脂皮膜を形成できるため、ヒートシール材のバインダー成分として接着性フィルムなどに好適である。

【0012】

さらには、比較的分子量の高いポリエステル樹脂を安定に水分散体とすることができるため、親水性基や乳化剤の導入による耐水性劣化の懸念がなく、産業上の利用価値は極めて高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の樹脂水分散体は、少なくともポリエステル樹脂 (A) とポリオレフィン樹脂 (B) とが特定の割合で分散媒体中に含有・分散されてなる液状物である。

【0014】

< ポリエステル樹脂 >

本発明においてポリエステル樹脂 (A) のガラス転移点は、 20°C 以下である。ガラス転移点が高すぎる場合には、感熱温度が高く接着性が劣るため好ましくない。

【0015】

ポリエステル樹脂 (A) の酸価は、 $2 \sim 10 \text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは $4 \sim 8 \text{ mg KOH/g}$ である。酸価が 2 mg KOH/g 未満の場合は安定な水分散体が得られない。酸価が 10 mg KOH/g を超える場合は水分散体から乾燥により形成させた樹脂皮膜の凝集力が低下する。

【0016】

ポリエステル樹脂 (A) の数平均分子量は、 $10,000$ 以上、好ましくは、 $12,000$ 以上で、数平均分子量が $10,000$ 未満の場合には、乾燥皮膜形成物の凝集力が低下する。分子量分布については特に限定されない。

【0017】

ポリエステル樹脂 (A) とポリオレフィン樹脂 (B) との質量比率は、 $(A)/(B)$

10

20

30

40

50

の比で $97/3 \sim 95/5$ の範囲である。ポリエステル樹脂 (A) の比率が 91% 未満、あるいは 98% を超える場合には、ポリオレフィン樹脂を加えない場合より接着力が低下する。

【0018】

ポリエステル樹脂 (A) は多塩基酸成分の 1 種類以上と多価アルコール成分の 1 種類以上とを重縮合させることや、重縮合後に多塩基酸成分で解重合すること、また、重縮合後に酸無水物を付加させることなど、公知の方法によって製造することができる。このとき、多塩基酸成分および／または多価アルコール成分、ならびに各種条件を調整することによって、樹脂のガラス転移点、数平均分子量および酸価などを制御可能である。

【0019】

例えば、後で詳述するように、酸成分として芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸を使用する場合において、酸成分中の脂肪族ジカルボン酸の割合を増すとガラス転移点は低くなり、脂肪族ジカルボン酸の割合を減じるとガラス転移点は高くなる。

【0020】

また例えば、アルコール成分として直鎖状の脂肪族グリコールを使用する場合において、分子量の大きい成分の割合を増すと、ガラス転移点が低下する。

【0021】

また例えば、解重合のための多塩基酸成分の使用量を増大させると、樹脂の数平均分子量は小さくなり、酸価は高くなる。多塩基酸成分の使用量を減少させると、樹脂の数平均分子量は増大し、酸価は低下する。このとき、多塩基酸成分として 3 官能以上のものを用いると、2 官能のものを用いる場合よりも、酸価の増大は顕著になる。

【0022】

ポリエステル樹脂 (A) の製造に使用可能な多塩基酸成分および多価アルコール成分、ならびに好ましい成分および樹脂組成について以下、説明する。

【0023】

多塩基酸としては、脂肪族多塩基酸、芳香族多塩基酸、脂環族多塩基酸を挙げることができる。具体的な化合物では、脂肪族多塩基酸として、例えば、シュウ酸、(無水)コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、アイコサン二酸、水添ダイマー酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸；フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、ダイマー酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。芳香族多塩基酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。脂環族多塩基酸としては、例えば、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 5-ノルボルネンジカルボン酸、無水 2, 5-ノルボルネンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸等の脂環族ジカルボン酸が挙げられる。

【0024】

ポリエステル樹脂 (A) を構成する多塩基酸としては、前記した多塩基酸の中でも芳香族多塩基酸を用いることが好ましい。ポリエステル樹脂 (A) を構成する全酸成分に占める芳香族多塩基酸の割合としては、40 モル% 以上であることが、樹脂の凝集力とポリエステルフィルムなどの基材に対する接着力を向上させるうえで好ましく、60 モル% 以上であることがより好ましい。

【0025】

多価アルコールとしては、脂肪族グリコール、脂環族グリコール、エーテル結合含有グリコール等を挙げることができる。具体的な化合物では、脂肪族グリコールとして、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール等が挙げられる。脂環族グリコールとしては、例えば、1, 4-シクロヘキサンジメタノー

10

20

30

40

50

ル等が挙げられる。エーテル結合含有グリコールとしては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールさらにはビスフェノール類の2つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドをそれぞれ1～数モル付加して得られるグリコール類、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0026】

ポリエステル樹脂(A)を構成する多価アルコールとしては、前記した多価アルコールの中でも、脂肪族グリコールが基材への接着力を向上させるうえで好ましい。特に、脂肪族グリコールの中でも、1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールが好ましい。

10

【0027】

ポリエステル樹脂(A)を構成する多塩基酸または多価アルコールの一部として、3官能以上の多塩基酸または多価アルコールを使用してもよい。3官能以上の多塩基酸としては、例えば、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸等が挙げられる。3官能以上の多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。ただし、3官能以上の多塩基酸または多価アルコールの使用量としては、ポリエステル樹脂を構成する全酸成分または全アルコール成分に対し5モル%以下、さらには1モル%以下となる範囲にとどめることが、ゲル化することなく分子量を高くするために好ましい。

20

【0028】

ポリエステル樹脂(A)の構成成分として、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、乳酸、 β -ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸のエチレンオキサイド付加体等のヒドロキシカルボン酸を使用してもよい。

【0029】

ポリエステル樹脂(A)は、基材への接着性や凝集力の大きさの観点から、少なくとも芳香族多塩基酸と脂肪族グリコールとをモノマー成分として含有することが好ましい。このとき、所望により、脂肪族多塩基酸を含有してもよい。そのような観点から、より好ましい「芳香族多塩基酸-脂肪族多塩基酸-脂肪族グリコール」の組み合わせを以下に示す。

30

(AC1) テレフタル酸およびイソフタル酸-セバシン酸-1, 4-ブタンジオール；

(AC2) テレフタル酸およびイソフタル酸-セバシン酸-エチレングリコールおよびネオペンチルグリコール。

【0030】

そのような好ましいポリエステル樹脂(A)のモノマー成分の組み合わせにおいて、芳香族多塩基酸の含有割合はそれぞれ、ポリエステル樹脂(A)の芳香族多塩基酸の割合として前記した範囲内であればよい。

40

【0031】

<ポリエステル樹脂を中和する塩基性化合物>

ポリエステル樹脂(A)はカルボキシル基を有し、水分散体中、当該カルボキシル基の一部または全部が塩基性化合物で中和されている。その結果、カルボキシルアニオンが生成し、このアニオン間の電気反発力によって、ポリエステル樹脂微粒子は凝集せず安定に分散するため、界面活性剤を使用せずに分散安定性の良好なポリエステル樹脂水分散体得られる。

【0032】

塩基性化合物はポリエステル樹脂中のカルボキシル基と中和反応を起こし、水性化を促進する。塩基性化合物が皮膜形成物中に残存するとその性能を低下させる傾向があるため

50

、本発明における塩基性化合物としては、乾燥によって揮散させ易い化合物が好ましく、沸点としては160℃以下であることが好ましい。160℃を超えると樹脂塗膜から乾燥によって有機アミン化合物を飛散させることが困難になり、塗膜の耐水性が悪化する場合がある。そのような塩基性化合物としてアンモニアや有機アミン化合物が挙げられる。

【0033】

有機アミン化合物の具体例としては、トリエチルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等を挙げることができる。また、水と共沸可能なものが特に好ましい。中でもアンモニア、トリエチルアミンが最も好ましい。塩基性化合物は、単一物でも、また、複数の混合物としても使用できる。

10

【0034】

塩基性化合物は、ポリエステル樹脂中に含まれるカルボキシル基の量に応じて使用され、少なくともこれを部分中和し得る量であればよく、カルボキシル基に対して0.6~1.5倍当量であることが好ましく、0.8~6倍当量であることがより好ましい。0.6倍当量未満では塩基性化合物添加の効果が認められない場合があり、一方1.5倍当量を超えると、ポリエステル樹脂水分散体の貯蔵安定性が悪くなる場合がある。

20

【0035】

＜ポリエステル樹脂水分散体の製造方法＞

本発明のポリエステル樹脂(A)の水分散体を製造する方法を例示する、すなわち、以下の工程を経ることで安定な水分散体を得ることができる。ポリエステル樹脂(A)を両親媒性有機溶剤に投入し、加熱して溶液とする工程(工程1)、前記溶液と塩基性化合物および水とを混合して乳化液とする工程(工程2)、前記乳化液から有機溶剤を溜去する工程(工程3)を含む方法である。

【0036】

(工程1)

ポリエステル樹脂(A)を両親媒性有機溶剤に溶解させて溶液を得る。両親媒性有機溶剤は、親水性であり、かつ、それ自身が水と共沸する作用を有するものであり、好ましくは、アルコール、ケトン、エーテル、グリコール誘導体から選択される150℃以下の沸点を有するものであり、特に沸点110℃以下のものが好ましい。

30

【0037】

本発明に用いることのできる両親媒性有機溶剤としては、アセトン、MEK、MIBK、ジオキサン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン単独や、アセトン/エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液、MEK/エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液、MIBK/エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液、ジオキサン/エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液、テトラヒドロフラン/エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液、シクロヘキサノン/エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液、アセトン/イソプロパノール混合溶液、MEK/イソプロパノール混合溶液、MIBK/イソプロパノール混合溶液、ジオキサン/イソプロパノール混合溶液、テトラヒドロフラン/イソプロパノール混合溶液、シクロヘキサノン/イソプロパノール混合溶液等が好適に使用できる。できるだけ高濃度に溶解できるものが好ましい。

40

【0038】

ポリエステル樹脂(A)を上記の両親媒性有機溶剤に溶解する方法は特に限定されず、適宜加熱や攪拌をおこなうなど、通常の方法を用いればよい。

【0039】

(工程2)

次に、ポリエステル樹脂(A)の両親媒性有機溶剤溶液と、水および前記の塩基性化合物

50

とを混合することにより転相乳化をおこなう。このとき、混合の順序は特に限定されず、例えば、前記溶液を攪拌しておき、ここに水と塩基性化合物との混合液を少量ずつ添加してもよいし、塩基性化合物を加えた後、水を加えてもよい。

【0040】

(工程3)

乳化の後、水分散体の保存安定性の観点から、両親媒性有機溶剤を溜去する。両親媒性有機溶剤は、水とともに共沸させることによって、系外へ溜去することができる。溜去の程度は所望の性能や安定性の観点から適宜決定すればよいが、両親媒性有機溶剤は、ポリエステル樹脂(A)水分散体全体の0.5質量%以下にまで溜去することができる。有機溶剤の含有率はガスクロマトグラフィで定量することができる。

10

【0041】

本発明においては、工程2は40℃以下の温度範囲でおこなうことが好ましく、40℃以上であると、ポリエステル樹脂(A)が凝集を起こすことがある。

【0042】

工程3における温度条件は、特に限定されないが、両親媒性有機溶剤と水が共沸する温度以上とすることが好ましい。両親媒性有機溶剤の溜去が進行すれば、最終的には系内は水の沸点となる。このときポリエステル樹脂(A)にとって高温が好ましくない場合には、減圧下でおこない、沸点を低下させてもよい。工程3の終了後には、速やかに40℃以下にまで冷却することが好ましい。

20

【0043】

前記各工程をおこなうためには、特殊な装置は必要としない。液体を投入できる槽を備え、槽内に投入された分散媒体とポリエステル樹脂を適度に攪拌でき、かつ溜出する蒸気を凝集できるコンデンサがあればよく、好ましくは槽内を10℃～(両親媒性有機溶剤の沸点または水の沸点のいずれか高い方の温度)に加熱できる装置がよい。攪拌の方法、攪拌の回転速度は特に限定されない。

【0044】

ポリエステル樹脂(A)の水分散体の製造工程においては、水分散体への粗大な粒子の混入を防ぐ目的で、必要に応じ、濾過等をおこなってもよい。例えば、300～600メッシュ程度のステンレス製フィルターを用いればよい。また、空気圧0.2MPa程度で加圧濾過してもよい。

30

【0045】

ポリエステル樹脂(A)が分散される分散媒体は水性媒体であって、水を主成分とする液体からなる媒体であり、前記した有機溶剤を含有していてもよい。

【0046】

本発明のポリエステル樹脂水分散体における有機溶剤の含有量は、ポリエステル樹脂水分散体が安定化する範囲であれば特に限定されないが、工程3による溜去などを行って、0.5質量%以下とすることが好ましい。なお、コーティング時のハジキや泡の発生を抑える目的で、性能に差し支えない範囲で有機溶剤を加えてもよい。また、所望の固形分濃度以上に分散媒体を溜去した後で、水により希釈して固形分濃度を調整してもよい。

【0047】

本発明においては、有機両親媒性有機溶剤を溜去した場合にはpHが6近辺まで低くなる場合がある。ポリエステル樹脂(A)水分散体のpHは6.6以上であることが好ましい。pHの調整は、前記製造方法の工程3の後、ポリエステル樹脂水分散体に塩基性化合物を添加しておこなうことが好ましい。pHは8.5以上であると、菌や黴の発生が抑制されるためさらに好ましい。水分散体のpHが6.6より小さい場合は水分散体の安定性が劣る傾向があり、また抗菌の効果が小さい。一方、pHの上限は、特に限定されないが、12.0より大きい場合は経時的にポリエステル樹脂(A)の分子量を低下させるおそれがあるため12.0以下であることが好ましい。pHを調整するための塩基性化合物としては、前記工程2で使用されるアンモニアやアミンが用いられる。

40

【0048】

50

＜ポリエステル樹脂（Ａ）水分散体の特性＞

本発明の水分散体の粘度は、特に限定されないが、例えば、基材への塗布等を目的とする場合には、 $1 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲にあれば良好である。また、水分散体の体積平均粒径も特に限定されないが、 400 nm 以下であれば安定となるため好ましく、 300 nm 以下であることがより好ましい。

【００４９】

＜ポリオレフィン樹脂＞

ポリオレフィン樹脂（Ｂ）は、エチレン、プロピレン、イソブチレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン等の炭素数２～６のオレフィン類などのオレフィン成分（Ｂ２）を主たる構成モノマーとする樹脂であり、これらのモノマーの混合物を用いてもよい。この中で、エチレン、プロピレン、イソブチレン、１－ブテン等の炭素数２～４のオレフィンがより好ましく、特にエチレンが好ましい。

10

【００５０】

ポリオレフィン樹脂（Ｂ）は、樹脂の水性化（液状化）のために、不飽和カルボン酸（Ｂ１）を含有していることが好ましい。不飽和カルボン酸（Ｂ１）は、この樹脂全体の０．０１質量％以上、１０質量％未満含有していることが好ましく、より好ましくは０．１質量％以上、８質量％未満、さらに好ましくは０．５質量％以上、５質量％未満であり、１～４質量％が最も好ましい。（Ｂ１）成分の含有量が０．０１質量％未満の場合は、樹脂を水性化（液状化）することが困難になる傾向がある。一方、（Ｂ１）成分の含有量が１０質量％以上の場合には、水性化は容易になるが、耐水性が悪くなる場合がある。

20

【００５１】

このような不飽和カルボン酸（Ｂ１）としては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等が挙げられる。不飽和カルボン酸（Ｂ１）は、塩、酸無水物、ハーフエステル、ハーフアミドなどの誘導体になっていてもよい。中でもアクリル酸、メタクリル酸、（無水）マレイン酸が好ましく、特にアクリル酸、無水マレイン酸が好ましい。また、この成分の共重合形態は特に限定されず、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合等のいずれでもよい。なお、酸無水物は、樹脂の乾燥状態では隣接カルボキシル基が脱水環化した酸無水物構造を形成しているが、塩基性化合物を含有する水性媒体中では、その一部または全部が開環してカルボン酸あるいはその塩の構造を取りやすくなる。

30

【００５２】

さらに、ポリオレフィン樹脂（Ｂ）は、（メタ）アクリル酸エステル成分（Ｂ３）を含有していることが接着性、ヒートシール性の点から好ましい。（Ｂ３）の含有量について、オレフィン成分（Ｂ２）と（メタ）アクリル酸エステル（Ｂ３）成分との質量比（Ｂ２）／（Ｂ３）は、この２成分の合計量を１００質量％とした場合５５／４５～９９／１であることが好ましく、接着性を向上させるために７５／２５～９５／５であることが最も好ましい。（Ｂ３）成分の比率が１質量％未満では、接着性、ヒートシール性が低下する傾向がある。一方、化合物（Ｂ３）の含有量が４５質量％を超えるとオレフィン成分由来の樹脂の性質が失われ、耐水性、ヒートシール性等の性能が低下する。

【００５３】

40

（メタ）アクリル酸エステル（Ｂ３）成分としては、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）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ラウリル等が挙げられる。中でも、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルが特に好ましい。なお、（メタ）アクリル酸エステル成分は、樹脂の水性化の際に、エステル結合の一部が加水分解して（メタ）アクリル酸成分に変化することがあるが、そのような場合には、変化後の構成成分比が規定の範囲にあればよい。

【００５４】

ポリオレフィン樹脂（Ｂ）の具体例としては、エチレン－アクリル酸エステル－無水マレイン酸共重合体、エチレン－プロピレン－無水マレイン酸共重合体、エチレン－ブテン

50

ー無水マレイン酸共重合体、プロピレンーブテンー無水マレイン酸共重合体、エチレンープロピレンーブテンー無水マレイン酸共重合体、エチレンープロピレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体、エチレンーブテンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体、プロピレンーブテンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体、エチレンープロピレンーブテンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体などが挙げられ、中でもエチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体が最も好ましい。

【0055】

ポリオレフィン樹脂（B）には、上記以外のモノマーが、この樹脂全体の20質量%以下で共重合されていてもよい。例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどの炭素数3～30のアルキルビニルエーテル類、ジエン類、（メタ）アクリロニトリル、ハロゲン化ビニル類、ハロゲン化ビリニデン類、一酸化炭素、二酸化硫黄等が挙げられる。

10

【0056】

ポリオレフィン樹脂（B）は、分子量の目安となる190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが0.01～500g/10分のものが好ましく、0.1～400g/10分がより好ましく、1～300g/10分がさらに好ましく、5～200g/10分がさらに好ましい。ポリオレフィン樹脂（B）のメルトフローレートが0.01g/10分未満では、樹脂の水性化が困難となるか、あるいは、ヒートシール性が低下することがある。一方、ポリオレフィン樹脂（B）のメルトフローレートが500g/10分を超えると得られる塗膜は硬くなる傾向にあり、ヒートシール性が低下しやすい。

20

【0057】

＜ポリオレフィン樹脂水分散体の製造方法＞

本発明のポリオレフィン樹脂（A）の水分散体を製造する方法は特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン樹脂と水性媒体とを密閉可能な容器中で加熱、攪拌する方法を採用することができる。このとき、水性化に用いられる樹脂の形状は特に限定されないが、水性化速度を高めるという点から、粒子径1cm以下、好ましくは0.8cm以下の粒状ないしは粉末状のものをを用いることが好ましい。

【0058】

容器としては、液体を投入できる槽を備え、槽内に投入された水性媒体と樹脂との混合物を適度に攪拌できるものであればよい。そのような装置としては、公知の固／液攪拌装置や乳化機を使用することができ、0.1MPa以上の加圧が可能な装置が好ましい。攪拌の方法、攪拌の回転速度は特に限定されない。

30

【0059】

この装置の槽内に各原料を投入した後、好ましくは40℃以下の温度で攪拌混合しておく。次いで、槽内の温度を50～200℃、好ましくは60～200℃の温度に保ちつつ、5～120分間攪拌を続けることにより樹脂を十分に水性化させ、その後、攪拌下で40℃以下に冷却することにより、水性分散体を得ることができる。槽内の温度が50℃未満の場合は、樹脂の水性化が困難になる。槽内の温度が200℃を超える場合には、樹脂の分子量が低下するおそれがある。

【0060】

ポリオレフィン樹脂（B）が不飽和カルボン酸成分を有する場合には、水性化の際に、ポリエステル樹脂（A）の分散時に用いたと同様な、塩基性化合物を添加することが好ましい。塩基性化合物の添加量は、ポリオレフィン樹脂中のカルボキシル基（酸無水物基1モルはカルボキシル基2モルとみなす）に対して0.5～3.0倍当量であることが好ましく、0.8～2.5倍当量がより好ましく、1.0～2.0倍当量が特に好ましい。0.5倍当量未満では、塩基性化合物の添加効果が認められず、3.0倍当量を超えると塗膜形成時の乾燥時間が長くなったり、水分散液が着色する場合がある。

40

【0061】

また、ポリオレフィン樹脂（B）の水性化の際には、水性化速度の向上および樹脂粒子の小粒径化の点から、有機溶剤を添加することが好ましい。有機溶剤の添加量はポリオレ

50

フィン樹脂の水性分散体中1～40質量%であることが好ましく、2～30質量%がより好ましく、3～20質量%が特に好ましい。なお、有機溶剤は、常圧または減圧下で水性分散体を攪拌しながら加熱することで、その一部を系外へ溜去することができ、最終的には、ポリオレフィン樹脂の水性分散体中1質量%以下とすることもできる。

【0062】

使用される有機溶剤の具体例としては、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルが挙げられ、より低温での乾燥を行える点から、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノールが特に好ましい。

10

【0063】

ポリオレフィン樹脂(B)の水分散体の製造工程においては、水分散体への粗大な粒子の混入を防ぐ目的で、必要に応じ、濾過等をおこなってもよい。例えば、300～600メッシュ程度のステンレス製フィルターを用いればよい。また、空気圧0.2MPa程度で加圧濾過してもよい。

【0064】

＜ポリオレフィン樹脂(B)水分散体の特性＞

水性分散体中のポリオレフィン樹脂(B)粒子の数平均粒子径は、水性分散体の安定性、塗布した際の表面平滑性、ポリエステル樹脂(A)と混合して得られる塗膜の透明性や性能(接着性、ヒートシール性)の点から、体積平均粒子径は500nm以下であることが好ましく、300nm以下がより好ましく、200nm以下がさらに好ましく、150nm以下が特に好ましい。

20

【0065】

＜水分散体の製造方法＞

水性接着剤の製造方法としては、前述した方法で得られたポリエステル樹脂(A)とポリオレフィン樹脂(B)の各水性分散体を混合すればよい。混合にあたっては、公知の液／液混合装置を適宜使用すればよい。ポリエステル樹脂水性分散体とポリオレフィン樹脂水性分散体との混合性が良好であるため、極めて短時間かつ簡単な混合操作でよい。また、混合後に、所望固形分濃度となるように、水性媒体を留去したり、水や有機溶剤により希釈したりする方法で固形分濃度を調整することもできる。

30

【0066】

＜水分散体の使用方法＞

本発明の水分散体を基材表面にコートした後、分散媒体(水性媒体)を除去することによって、均一な皮膜を基材表面に密着させて形成できる。詳しくは、本発明の水分散体は、皮膜形成能に優れているので、公知の成膜方法、例えばディッピング法、はけ塗り法、スプレーコート法、カーテンフローコート法等により各種基材表面に均一にコーティングし、必要に応じて室温付近でセッティングした後、乾燥または乾燥と焼き付けのための加熱処理に供することにより、均一な樹脂皮膜を各種基材表面に密着させて形成することができる。このときの加熱装置としては、通常の熱風循環型のオープンや赤外線ヒーター等を使用すればよい。また、加熱温度や加熱時間としては、被コーティング物である基材の特性等により適宜選択されるものであるが、経済性を考慮した場合、加熱温度としては、30～250℃が好ましく、90～160℃が特に好ましく、加熱時間としては、1秒～20分間が好ましく、10秒～5分が特に好ましい。

40

【0067】

本発明の水分散体を用いて樹脂皮膜を形成する場合、その厚さは、その用途によって適宜選択されるものであるが、通常0.01～100μm、好ましくは0.1～50μm、最適は0.5～25μmである。樹脂皮膜の厚さが前記範囲となるように成膜すれば、均一性に優れた樹脂皮膜が得られる。樹脂皮膜の厚さを調節するためには、コーティングに用いる装置やその使用条件を適宜選択することに加えて、目的とする樹脂皮膜の厚さに適した濃度の水分散体を使用することが好ましい。

50

【0068】

本発明の水分散体を用いて樹脂皮膜を形成する基材としては、金属類やポリエステルフィルムが挙げられるが、特にポリエステルフィルムが好ましい。

【0069】

本発明の水分散体中における樹脂の含有率としては、その使用される用途、目的とする皮膜の厚み、皮膜の成形方法によって適宜選択されるが、通常1～50質量%であり、5～40質量%が好ましい。50質量%を超えると水分散体の貯蔵安定性が悪くなる場合がある。一方、1質量%未満では、均一な皮膜を形成できない場合がある。上記樹脂の含有率はポリエステル樹脂(A)とポリオレフィン樹脂(B)との総含有率である。

【実施例】

【0070】

実施例によって本発明を具体的に説明する。

【0071】

なお、各種の特性については、以下の方法によって測定または評価した。

(1) ポリエステル樹脂の酸価

ポリエステル樹脂0.5gを50mlの水／ジオキサン＝1／9（体積比）に溶解し、クレゾールレッドを指示薬としてKOHで滴定をおこない、中和に消費されたKOHのmg数をポリエステル樹脂1gあたりに換算した値を酸価として求めた。

(2) ポリエステル樹脂の数平均分子量

数平均分子量は、GPC分析（島津製作所製の送液ユニットLC-10ADvp型及び紫外-可視分光光度計SPD-6AV型を使用、溶媒：テトラヒドロフラン、ポリスチレン換算）により求めた。

(3) ポリエステル樹脂のガラス転移点

ポリエステル樹脂10mgをサンプルとし、DSC（示差走査熱量）測定装置（パーキンエルマー社製 DSC7）を用いて、-30℃から速度10℃/分で200℃まで昇温測定をおこない、200℃で3分間保ったのち、速度10℃/分で-40℃まで降温した。再度、-30℃から速度10℃/分で200℃まで昇温する過程で、発現する吸熱側への変位の立ち上がりの温度（JIS K 7121で定義された補外ガラス転移開始温度T_{ig}）をガラス転移点とした。

(4) ポリオレフィン樹脂のメルトフローレート

JIS 6730記載（190℃、2160g荷重）の方法で測定した。

(5) 樹脂水分散体の固形分濃度

樹脂分散体を1g秤量し、これを150℃で残存物（固形分）の質量が恒量に達するまで加熱し、樹脂固形分濃度を求めた。

(6) 樹脂水分散体の粘度

株式会社トキメック社製、DVL-BII型デジタル粘度計（B型粘度計）を用い、温度30℃における水分散体の回転粘度を測定した。

(7) 樹脂水分散体中の有機溶剤の含有率

島津製作所社製、ガスクロマトグラフGC-8A[FID検出器使用、キャリアーガス：窒素、カラム充填物質（ジーエルサイエンス社製）：PEG-HT（5%）-Unipor_{rt} HP（60／80メッシュ）、カラムサイズ：直径3mm×3m、試料投入温度（インジェクション温度）：150℃、カラム温度：60℃、内部標準物質：n-ブタノール]を用い、水分散体または水分散体を水で希釈したものを直接装置内に投入して、有機溶剤の含有率を求めた。検出限界は0.01質量%であった。

(8) 樹脂水分散体のpH

株式会社堀場製作所製、ガラス電極式水素濃度計、pH METER F-21を用いて25℃で測定した。

(9) 樹脂粒子の平均粒径

日機装株式会社製、マイクロトラック粒度分布計UPA150（MODEL No. 9340）を用い、体積平均粒子径を求めた。

10

20

30

40

50

(10) 樹脂皮膜の厚さ

厚み計（ユニオンツール社製、MICROFINE Σ）を用いて、基材（実施例ではポリエステル（PET）フィルム（ユニチカ株式会社製、厚さ38 μm））の厚みを予め測定しておき、水分散体を用いて基材上に樹脂皮膜を形成した後、この樹脂皮膜を有する基材の厚みを同様の方法で測定し、その差を樹脂皮膜の厚さとした。

(11) 剥離試験

PETフィルム（ユニチカ株式会社製、厚さ38 μm）に水分散体を卓上型コーティング装置（安田精機製、フィルムアプリータNo. 542-A B型、マイヤーバー装着）を用いてコートし、120℃の熱風オーブン中で1分乾燥して厚さ5 μmの樹脂皮膜を形成した後、23℃の室温に取り出し、コート面とコート面が接触するように重ねて、ヒートプレス機にて、120℃、シール圧0.2 MPa、10秒間圧着した。このサンプルを引張試験機（インテスコ株式会社製インテスコ精密万能材料試験機2020型）を用い20℃の雰囲気中で、剥離面の角度90度、剥離速度50 mm/分、剥離幅25 mmの剥離度を測定した。

10

【0072】

[ポリエステル樹脂製造例]

(ポリエステル樹脂「P-1」の製造例)

テレフタル酸46.5 g、イソフタル酸56.4 g、セバシン酸76.8 g、1,4-ブタンジオール109.8 g、テトラ-*n*-ブチルチタネート0.12 gを、攪拌機を備えた耐熱圧ガラス容器中に採り、220℃で3時間加熱してエステル化反応をおこなった。次いで系の温度を230℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1時間後に13 Paとした。4時間の重合反応後に系を窒素ガスで常圧にし、無水トリメリット酸1.2 gを添加し、2時間攪拌して解重合反応をおこない、ポリエステル樹脂P-1を得た。

20

(ポリエステル樹脂「P-4」の製造例)

表1に示した仕込みの原料組成を用いたこと以外、ポリエステル樹脂「P-1」の製造方法と同様の方法を用いてポリエステル樹脂「P-4」を得た。

(ポリエステル樹脂「P-2」の製造例)

テレフタル酸99.6 g、イソフタル酸16.6 g、セバシン酸60.6 g、ネオペンチルグリコール59.3 g、エチレングリコール38.4 gを、攪拌機を備えた耐熱圧ガラス容器中に採り、250℃で3時間加熱してエステル化反応をおこなった。次いで、触媒として酢酸亜鉛二水和物0.13 gを添加した後、系の温度を270℃にし、系の圧力を徐々に減じて1時間後に13 Paとした。3時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ250℃になったところで無水トリメリット酸1.15 gを添加し、2時間攪拌して解重合反応をおこない、ポリエステル樹脂「P-2」を得た。

30

(ポリエステル樹脂「P-3」および「P-5」の製造例)

表1に示した仕込みの原料組成を用いたこと以外、ポリエステル樹脂「P-2」の製造方法と同様の方法を用いてポリエステル樹脂「P-3」および「P-5」を得た。

【0073】

【表 1】

			P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
ポリエステル の原料組成	酸成分 (g)	SEA	76.8	60.6	—	33.4	57.1
		ADA	—	—	—	48.3	—
		TPA	46.5	99.6	158.4	39.3	112.6
		IPA	56.4	16.6	47.4	74.6	28.1
	解重合剤 (g)	TMA	—	—	5.4	3.3	—
		TMAA	1.2	1.15	—	—	1.3
	アルコール成分 (g)	EG	—	38.4	59.2	—	91.1
		NPG	—	59.3	85.0	—	61.1
		BD	109.8	—	—	154.3	—

SEA:セバシン酸、ADA:アジピン酸、TPA:テレフタル酸、IPA:イソフタル酸、
TMA:トリメリット酸、TMAA:無水トリメリット酸、
EG:エチレングリコール、NPG:ネオペンチルグリコール、BD:1,4-ブタンジオール

【0074】

ポリエステル樹脂「P-1」～「P-5」の組成を物性値とともに表2にまとめて示す

【0075】

【表 2】

			P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
ポリエステル樹脂の構成	酸成分 (モル比)	SEA	38	30	—	14	25
		ADA	—	—	—	28	—
		TPA	28	60	70	20	60
		IPA	34	10	30	38	15
		TMA	0.6	0.6	1.9	1.3	0.6
	アルコール成分 (モル比)	EG	—	50	52	—	56
		NPG	—	50	48	—	44
		BD	100	—	—	100	—
	数平均分子量		18000	13000	9100	17000	15000
	酸 価 (mgKOH/g)		6.0	6.4	14.9	6.0	5.6
融 点 (℃)		45.8	なし	なし	40.8	なし	
ガラス転移点 (℃)		-25	9	67	-20	19	

SEA:セバシン酸、ADA:アジピン酸、TPA:テレフタル酸、IPA:イソフタル酸、
TMA:トリメリット酸、
EG:エチレングリコール、NPG:ネオペンチルグリコール、BD:1,4-ブタンジオール

【0076】

[ポリオレフィン樹脂]

本発明で使用したポリオレフィン樹脂の特性値を表3にまとめて記す。

【0077】

【表 3】

		P-6	P-7
		ボンダイ HX-8210	ボンダイ LX-4110
ポリオレフィン樹脂の構成 (質量%)	エチレン	91	91
	アクリル酸エチル	6	6
	無水マレイン酸	3	3
メルトフローレート (g/10分)		200	5
融 点 (°C)		100	107

10

【0078】

実施例及び比較例で用いたポリエステル樹脂水分散体は、次のようにして製造した。

【0079】

[ポリエステル樹脂水分散体製造例]

(ポリエステル樹脂水分散体「E-1」の製造)

2リットルのポリエチレン製容器にポリエステル樹脂「P-1」を400gとメチルエチルケトン600g投入し、約70℃の温水で容器を加熱しながら、攪拌機（東京理化学株式会社製、MAZELA1000）を用いて攪拌することにより、完全にポリエステル樹脂をメチルエチルケトンに溶解させ、固形分濃度40質量%のポリエステル樹脂溶液を得た。次いで、ジャケット付きガラス容器（内容量2リットル）に前記ポリエステル樹脂溶液500gを仕込み、ジャケットに冷水を通して系内温度を18℃に保ち、攪拌機（東京理化学株式会社製、MAZELA1000）で攪拌した（回転速度600rpm）。次いで、攪拌しながら、塩基性化合物としてトリエチルアミン38gを添加し、続いて100g/minの速度で18℃の蒸留水462gを添加した。蒸留水を全量添加する間、系内温度は常に20℃以下であった。蒸留水添加終了後、30分間攪拌して固形分濃度が20質量%の水分散体を得た。次いで、得られたポリエステル樹脂水分散体800gを丸底フラスコに仕込み、これを85℃の油浴に移し、冷却管を取り付け攪拌しながらメチルエチルケトンと水と共沸させて溜出した。溜出状況に応じて油浴を昇温し、最終的に120℃とした。溜出液の質量を測りながら284gに達した時点で加熱を止め、水浴で室温まで冷却した。さらに28%のアンモニア水2.1gを添加して攪拌した後、フラスコ内の液状成分を600メッシュ（あやたたみ織り）のフィルターで濾過をおこない、ポリエステル樹脂水分散体「E-1」を得た。この分散体を各種物性について分析した。この水分散体の外観を目視で観察したところ、沈殿や層分離や固化の見られない均一なものであった。

20

30

(ポリエステル樹脂水分散体「E-2」、「E-4」および「E-5」の製造)

それぞれポリエステル樹脂「P-2」、「P-4」および「P-5」を用いた以外はポリエステル樹脂水分散体「E-1」の製造例と同様の操作を行って、ポリエステル樹脂水分散体「E-2」、「E-4」および「E-5」を得た。

(ポリエステル樹脂水分散体「E-3」の製造)

40

3リットルの3口丸底フラスコに水558.4g、イソプロピルアルコール135.0g、ポリエステル樹脂「P-3」300g、28質量%アンモニア水6.4gを採り、温浴に浸漬して攪拌しながら内温70℃に加熱した。1時間後、加熱攪拌を持続しながら系に水249.8gを加えた。次いでフラスコに冷却管を取り付け、油浴を85℃としてイソプロピルアルコールと水と共沸させて溜出した。溜出状況に応じて油浴を昇温し、最終的に120℃とした。溜出液の質量を測りながら249.8gに達した時点で加熱を止め、水浴で室温まで冷却した。フラスコ内の液状成分を600メッシュ（あやたたみ織り）のフィルターで濾過を行い、ポリエステル樹脂水性分散体「E-3」を得た。この分散体を各種物性について分析した。この水分散体の外観を目視で観察したところ、沈殿や層分離や固化の見られない均一なものであった。

50

【0080】

前記ポリエステル樹脂水分散体単独での評価結果をまとめて表4に示す。

【0081】

【表4】

	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5
ポリエステル樹脂	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
固形分 (質量%)	30.0	30.2	29.7	30.0	29.4
粘度 (mPa・s)	3.4	4.0	2.8	3.5	3.3
有機溶剤含有量 (質量%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
pH	9.1	9.0	7.3	9.0	9.1
体積平均粒径 (nm)	97	129	117	170	147

【0082】

実施例及び比較例で用いたポリオレフィン樹脂水分散体は、次のようにして製造した。

【0083】

[ポリオレフィン樹脂水分散体製造例]

(ポリオレフィン樹脂水分散体「E-6」の製造)

ヒーター付きの密閉できる耐圧１リットル容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて、６０．０ｇのポリオレフィン樹脂〔ボンダインＨＸ－８２１０「Ｐ－６」：アルケマ社製〕、６０．０ｇのイソプロパノール、４．４ｇ（樹脂中の無水マレイン酸のカルボキシル基に対して１．２倍当量）のトリエチルアミンおよび１７５．６ｇの蒸留水をガラス容器内に仕込み、攪拌翼の回転速度を３００ｒｐｍとして攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、１０分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を１４０～１４５℃に保ってさらに２０分間攪拌した。その後、水浴につけて、回転速度３００ｒｐｍのまま攪拌しつつ室温（約２５℃）まで冷却した。これを３リットルの３口丸底フラスコに移し水１１１．０ｇを加えた。次いでフラスコに冷却管を取り付け、油浴を８５℃としてイソプロピルアルコールと水を共沸させて留出した。留出状況に応じて油浴を昇温し、最終的に１２０℃とした。留出液の質量を測りながら１１１．０ｇに達した時点で加熱を止め、水浴で室温まで冷却した。後、３００メッシュのステンレス製フィルター（線径０．０３５ｍｍ、平織）で加圧濾過（空気圧０．２ＭＰａ）し、乳白色の均一なポリオレフィン樹脂水性分散体Ｅ－６を得た。

10

（ポリオレフィン樹脂水性分散体Ｅ－７の製造）

ヒーター付きの密閉できる耐圧１リットル容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて、６０．０ｇのポリオレフィン樹脂〔ボンダインＬＸ１４４０「Ｐ－６」：アルケマ社製〕、８４．０ｇのイソプロパノール、６．６ｇ（樹脂中の無水マレイン酸のカルボキシル基に対して１．２倍当量）のトリエチルアミンおよび１４９．４ｇの蒸留水をガラス容器内に仕込み、攪拌翼の回転速度を３００ｒｐｍとして攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、１０分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を１４０～１４５℃に保ってさらに２０分間攪拌した。その後、水浴につけて、回転速度３００ｒｐｍのまま攪拌しつつ室温（約２５℃）まで冷却した後、３００メッシュのステンレス製フィルター（線径０．０３５ｍｍ、平織）で加圧濾過（空気圧０．２ＭＰａ）し、乳白色の均一なポリオレフィン樹脂水性分散体Ｅ－７を得た。

20

【００８４】

前記ポリエステル樹脂水分散体単独での評価結果をまとめて表５に示す。

【００８５】

30

【表５】

	E-6	E-7
ポリオレフィン樹脂	P-6	P-7
固形分（質量％）	20.0	20.0
粘度（mPa・s）	3	20
有機溶剤含有量（質量％）	0.1	20
pH	7	9.0
体積平均粒径（nm）	76	92

40

【００８６】

〔実施例１〕

ポリエステル樹脂（Ａ）水分散体として「Ｅ－１」を、ポリオレフィン樹脂（Ｂ）水分散体として「Ｅ－６」を用い、「Ｅ－１」９５ｇと「Ｅ－６」７．５ｇを室温下で約５分間攪拌混合して水分散体「Ｅ－８」を得た。

〔実施例２〕

ポリエステル樹脂（Ａ）水分散体として「Ｅ－２」を、ポリオレフィン樹脂（Ｂ）水分

50

散体として「E-6」を用い、「E-2」95gと「E-6」7.5gを室温下で約5分間攪拌混合して水分散体「E-9」を得た。

[実施例3]

ポリエステル樹脂(A)水分散体として「E-2」を、ポリオレフィン樹脂(B)水分散体として「E-7」を用い、「E-2」97gと「E-7」4.5gを室温下で約5分間攪拌混合して水分散体「E-10」を得た。

[参考例1]

ポリエステル樹脂(A)水分散体として「E-2」を、ポリオレフィン樹脂(B)水分散体として「E-7」を用い、「E-2」91gと「E-7」13.5gを室温下で約5分間攪拌混合して水分散体「E-11」を得た。

10

[実施例4]

ポリエステル樹脂(A)水分散体として「E-2」を、ポリオレフィン樹脂(B)水分散体として「E-7」を用い、「E-2」95gと「E-7」7.5gを室温下で約5分間攪拌混合して水分散体「E-12」を得た。

[参考例2]

ポリエステル樹脂(A)水分散体として「E-4」を、ポリオレフィン樹脂(B)水分散体として「E-6」を用い、「E-4」93gと「E-6」10.5gを室温下で約5分間攪拌混合して水分散体「E-13」を得た。

[参考例3]

ポリエステル樹脂(A)水分散体として「E-5」を、ポリオレフィン樹脂(B)水分散体として「E-7」を用い、「E-5」93gと「E-7」10.5gを室温下で約5分間攪拌混合して水分散体「E-14」を得た。

20

[比較例1]

ポリエステル樹脂(A)水分散体を混合せず「E-1」を単独で用いた。

[比較例2]

ポリエステル樹脂(A)水分散体を混合せず「E-2」を単独で用いた。

[比較例3]

ポリエステル樹脂(B)水分散体を混合せず「E-3」を単独で用いた。

[比較例4]

ポリエステル樹脂(A)水分散体を混合せず「E-4」を単独で用いた。

30

[比較例5]

ポリエステル樹脂(A)水分散体を混合せず「E-5」を単独で用いた。

[比較例6]

ポリオレフィン樹脂(B)水分散体を混合せず「E-7」を単独で用いた。

[比較例7]

ポリエステル樹脂(A)水分散体として「E-1」を、ポリオレフィン樹脂(B)水分散体として「E-6」を用い、「E-1」90gと「E-6」15gを室温下で約5分間攪拌混合して水分散体「E-15」を得た。

[比較例8]

ポリエステル樹脂(A)水分散体として「E-2」を、ポリオレフィン樹脂(B)水分散体として「E-7」を用い、「E-2」99gと「E-7」1.5gを室温下で約5分間攪拌混合して水分散体「E-16」を得た。

40

[比較例9]

ポリエステル樹脂(A)水分散体として「E-2」を、ポリオレフィン樹脂(B)水分散体として「E-6」を用い、「E-2」90gと「E-6」15gを室温下で約5分間攪拌混合してポリエステル樹脂水分散体「E-17」を得た。

【0087】

実施例、参考例および比較例で得られたポリエステル樹脂水分散体の性能およびそれから得た皮膜での評価結果をまとめて表6に示す。

【0088】

50

なお、ポリエステル樹脂（A）／ポリオレフィン樹脂（B）のブレンド効果は、ポリエステル樹脂水分散体E-1～E-5につき、それぞれの〔ポリエステル樹脂（A）／ポリオレフィン樹脂（B）〕の剥離強度と、〔ポリエステル樹脂（A）〕の剥離強度の比率を求め、

ブレンド後の剥離強度／ブレンド前の剥離強度 ≥ 1.10
のものを効果有と判断した。

例えば、ポリエステル樹脂水分散体E-1につき、ポリオレフィン樹脂水分散体E-6のブレンドによる効果は、（E-1／E-6ブレンドの剥離強度）／（E-1の剥離強度）により算出を行った。

【0089】

【表 6】

	水分散体	ポリエステル樹脂(A)/ポリオレフィン(B) (質量比)	粘度 (mPa・s)	接着性 (N/25mm)	ポリオレフィン(B)のブレンド による効果	有機溶剤含有量 (質量%)	pH
実施例1	E-8	P-1/P-6=95/5	3.4	10.3	1.17	0.1	8.9
実施例2	E-9	P-2/P-6=95/5	3.9	10.5	1.13	0.1	8.9
実施例3	E-10	P-2/P-7=97/3	4.7	11.1	1.19	1.0	9.0
参考例1	E-11	P-2/P-7=91/9	6.1	11.0	1.18	2.7	9.0
実施例4	E-12	P-2/P-7=95/5	5.2	11.9	1.28	1.6	9.0
参考例2	E-13	P-4/P-6=93/7	3.4	12.0	1.14	0.1	8.8
参考例3	E-14	P-5/P-7=93/7	5.0	3.3	1.18	2.1	9.1
比較例1	E-1	P-1=100	3.4	8.8	-	0.1	9.1
比較例2	E-2	P-2=100	4.0	9.3	-	0.1	9.0
比較例3	E-3	P-3=100	2.8	0.1	-	0.1	7.3
比較例4	E-4	P-4=100	3.5	10.5	-	0.1	9.0
比較例5	E-5	P-5=100	3.3	2.8	-	0.1	9.1
比較例6	E-7	P-7=100	20	0.8	-	20	9.0
比較例7	E-15	P-1/P-6=90/10	3.3	8.0	0.91	0.1	8.8
比較例8	E-16	P-2/P-7=99/1	4.2	9.4	1.01	0.4	9.0
比較例9	E-17	P-2/P-6=90/15	3.9	9.1	0.98	0.1	8.7

【0090】

実施例1～4および参考例1～3においては、比較例1、2、4、5と比較して、ポリエステル樹脂(A)を単独で使用したときの接着力よりも増大している。

【0091】

これに対して、比較例 3、6 では接着性が出ず問題である。

【0092】

比較例 7、8、9 では、ポリエステル樹脂 (A) と、ポリオレフィン樹脂 (B) とが、 $(A) / (B) = 98 / 2 \sim 91 / 9$ (質量比) の範囲から外れて使用した場合には、ポリエステル樹脂 (A) を単独で使したときの接着力よりも低下しているか、あるいは効果が観られない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<i>C 0 9 D 123/08</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 D 123/08
<i>C 0 9 D 133/06</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 D 133/06
<i>C 0 9 D 135/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 D 135/00
<i>B 3 2 B 27/32</i>	<i>(2006.01)</i>	B 3 2 B 27/32
<i>B 3 2 B 27/36</i>	<i>(2006.01)</i>	B 3 2 B 27/36

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 3 2 7 7 5 6 (J P, A)
特開 2 0 0 6 - 3 4 8 0 7 8 (J P, A)
特開平 0 8 - 2 6 9 3 1 0 (J P, A)
国際公開第 2 0 0 5 / 1 2 3 8 3 5 (W O, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C 0 8 L	6 7 / 0 0 - 6 7 / 0 3
	2 3 / 0 0 - 2 3 / 3 6
B 3 2 B	2 7 / 0 0 - 2 7 / 4 2
C 0 9 D	5 / 0 0 - 5 / 4 6
	1 2 3 / 0 0 - 1 2 3 / 3 6
	1 3 3 / 0 0 - 1 3 3 / 2 6
	1 3 5 / 0 0 - 1 3 5 / 0 8
	1 6 7 / 0 0 - 1 6 7 / 0 8