(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 11 月 24 日(24.11.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/186049 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 23/26 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) *C09J 123/26* (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) *C09J 175/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064365

(22) 国際出願日: 2016 年 5 月 13 日(13.05.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-100448 2015 年 5 月 15 日(15.05.2015) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目２７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中島　秀人 (NAKAJIMA, Hideto); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号　住友化学株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 鮫島　睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町８番１号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2016/186049 A1

(54) **Title**: AQUEOUS DISPERSION MIXTURE

(54) 発明の名称 : 水性分散体混合物

(57) **Abstract**: The present invention pertains to an aqueous dispersion mixture that comprises an aqueous dispersion (A) and an aqueous dispersion (B). The aqueous dispersion (A) includes, as a dispersoid, a modified polymer (a-2) that is a product of modifying a polyolefin (a-1) having effectively no observable melting peak by grafting an α,β-unsaturated carboxylic acid thereto. The aqueous dispersion (B) uses a polyurethane (b) as a dispersoid.

(57) 要約: 本発明は、水性分散体（Ａ）および水性分散体（Ｂ）を含有する水性分散体混合物に関し、該水性分散体（Ａ）は、融点ピークが実質的に観測されないポリオレフィン（ａ－１）の α, β－不飽和カルボン酸類でのグラフト変性物である変性重合体（ａ－２）を分散質として含み、該水性分散体（Ｂ）は、ポリウレタン（ｂ）を分散質とする。

明　細　書

発明の名称 ： 水性分散体混合物

技術分野

[0001] 本特許出願は、日本国特許出願第２０１５－１００４４８号（出願日２０１５年５月１５日）について優先権を主張するものであり、ここに参照することによって、それらの全体が本明細書中へ組み込まれるものとする。

本発明は、水性分散体混合物に関する。

背景技術

[0002] 従来、プロピレン単独重合体やプロピレンとα－オレフィンとの共重合体といったポリオレフィン類は、機械的物性、耐熱性、耐薬品性、耐水性等に優れると共に安価であることから、自動車部品や家電製品等の幅広い分野に用いられている。

[0003] 一般に、ポリオレフィン類からなる基材の表面は、ポリオレフィン類以外の物質との接着性が低く、接着剤や塗料等の塗膜を形成し難いことが知られている。そこで、塩素化ポリオレフィンや酸変性塩素化ポリオレフィン、酸変性ポリオレフィン等の変性ポリオレフィンをプライマーや接着剤の成分として用いることにより、塗装性や接着性を改善する試みがなされている。これらのプライマーや接着剤では、変性ポリオレフィンは通常、有機溶媒中での溶液または水性溶媒中での分散体の形態で用いられ、安全面および環境面から水性分散体の形態で好ましく用いられている。

[0004] 一方、これらの変性ポリオレフィンの分散体を含有するプライマーや接着剤等において、耐擦性といった塗膜特性や、ポリオレフィン類以外の物質でできた基材や塗料等との接着性を向上させるために、アクリル樹脂やウレタン樹脂等を変性ポリオレフィンと共に用いた分散体が提案されている（特許文献１～３）。

特許文献1：特開２００８－８８３３２号公報

特許文献2：特許第４９４２４８２号公報

特許文献3：特許第５６０１７６０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来の変性ポリオレフィンの水性分散体とアクリル樹脂やウレタン樹脂等の水性分散体との水性分散体混合物の場合、ポリオレフィン類からなる基材や塗膜への接着性を発揮させるために８０℃～１００℃という比較的高い温度にて処理する必要があった。このため、製造コスト削減、二酸化炭素排出量削減などの観点からより低い温度下で処理した場合でも接着性を発揮する水性分散体が望まれる。

[0006] したがって、本発明は、比較的低温にて使用した場合であってもポリオレフィン類からなる基材に対して十分な接着性を発揮すると共に、ポリオレフィン類以外の物質からなる基材や塗膜に対しても良好な接着性を発揮することができる水性分散体混合物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

[0007] 本発明は、少なくとも以下の解決手段を提供する。

［１］ 水性分散体（Ａ）および水性分散体（Ｂ）を含有する水性分散体混合物であって、

該水性分散体（Ａ）は、融点ピークが実質的に観測されないポリオレフィン（ａ－１）のα，β－不飽和カルボン酸類でのグラフト変性物である変性重合体（ａ－２）を分散質として含み、

該水性分散体（Ｂ）は、ポリウレタン（ｂ）を分散質として含む、

水性分散体混合物。

［２］ 前記水性分散体（Ａ）の不揮発分１００質量部に対して、前記水性分散体（Ｂ）の不揮発分を６５質量部～２００質量部含有する、［１］に記載の水性分散体混合物。

［３］ 前記変性重合体（ａ－２）中のα，β－不飽和カルボン酸類に由来する構造単位の量は、ポリオレフィン（ａ－１）に由来する構造単位１００質量部に対して０．１～５０質量部である、［１］または［２］に記載の水

性分散体混合物。

［４］　前記変性重合体（ａ－２）の重量平均分子量Ｍｗが２０，０００～２００，０００である、［１］～［３］のいずれかに記載の水性分散体混合物。

［５］　前記水性分散体（Ａ）の分散質の体積基準のメジアン径が１μｍ以下である、［１］～［４］のいずれかに記載の水性分散体混合物。

［６］　前記水性分散体（Ａ）の分散質は、前記変性重合体（ａ－２）の自己乳化物である、［１］～［５］のいずれかに記載の水性分散体混合物。

［７］　［１］～［６］のいずれかに記載の水性分散体混合物を含有する水性接着剤。

［８］　［７］に記載の水性接着剤の塗布乾燥物を有する積層体。

発明の効果

[0008] 本発明の水性分散体混合物は、ポリオレフィン類からなる基材に対して優れた接着性を示すだけでなく、ポリオレフィン類以外の物質からなる基材や塗膜等に対しても高い接着性を示す。また、本発明の水性分散体混合物は、６０℃程度の低温で処理した場合であっても良好な接着性を発揮することができる。したがって、本発明の水性分散体混合物は、プライマーや塗料組成物、接着剤等に好適である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の水性分散体混合物は、水性分散体（Ａ）および水性分散体（Ｂ）を含有する水性分散体混合物である。当該水性分散体（Ａ）は、融点ピークが示差走査熱量分析（ＤＳＣ）により実質的に観測されないポリオレフィン（ａ－１）（以下、ポリオレフィン（ａ－１）と称する）のα，β－不飽和カルボン酸類でのグラフト変性物である変性重合体（ａ－２）（以下、変性重合体（ａ－２）と称する）を、分散質として含む水性分散体である。また、当該水性分散体（Ｂ）は、ポリウレタン（ｂ）を分散質とする水性分散体である。

[0010] 本明細書においては、融点ピークが示差走査熱量分析（ＤＳＣ）により実

質的に観測されないポリオレフィンとは、ＪＩＳ　Ｋ　７１２２に従う示差走査熱量分析（ＤＳＣ）において、－１００℃～２００℃の温度範囲に、結晶融解熱量が１Ｊ／ｇ以上の結晶融解ピークおよび結晶化熱量が１Ｊ／ｇ以上の結晶化ピークが観測されないポリオレフィンをいう。また、ポリオレフィンとは、オレフィンを重合させた熱可塑性樹脂であり、オレフィンに由来する構造単位を１種類以上有する単独重合体および共重合体である。結晶融解ピークおよび結晶化ピークは、例えば後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0011] ポリオレフィン（ａ－１）は、融点ピークが示差走査熱量分析（ＤＳＣ）により実質的に観測されないポリオレフィンであれば限定されず、エチレンおよび炭素原子数３～２０のα－オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも１種のオレフィンの単独重合体または共重合体であるポリオレフィンが挙げられる。

炭素原子数３～２０のα－オレフィンとしては、例えば、炭素原子数３～２０の直鎖状オレフィンや分岐状オレフィンが挙げられる。

直鎖状オレフィンとしては、例えば、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、１－ウンデセン、１－ドデセン、１－トリデセン、１－テトラデセン、１－ペンタデセン、１－ヘキサデセン、１－ヘプタデセン、１－オクタデセン、１－ノナデセン、１－エイコセン等が挙げられる。

分岐状オレフィンとしては、例えば、３－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、２－エチル－１－ヘキセン、２，２，４－トリメチル－１－ペンテン等が挙げられる。

[0012] エチレンおよび炭素原子数３～２０のα－オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも２種のオレフィンの具体的な組み合わせとしては、エチレン／プロピレン、エチレン／１－ブテン、エチレン／１－ヘキセン、エチレン／１－オクテン、エチレン／４－メチル－１－ペンテン、エチレン／プロピレン／１－ブテン、エチレン／プロピレン／１－ヘキセン、エチレン／１－

ブテン／１－ヘキセン、プロピレン／１－ブテン、プロピレン／１－ヘキセン、プロピレン／１－オクテン、プロピレン／４－メチル－１－ペンテン、プロピレン／１－ブテン／１－ヘキセン等が挙げられる。

[0013] ポリオレフィン（ａ－１）は、エチレンおよび炭素原子数３～２０のα－オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも１種、好ましくは２種のオレフィンに由来する構造単位と、該オレフィン以外の単量体に由来する構造単位とを有するポリオレフィンでもよい。エチレンおよびα－オレフィン以外の単量体としては、後述するα，β－不飽和カルボン酸類、α，β－不飽和カルボン酸の金属塩、ビニルエステル、ビニルエステル鹸化物、環状オレフィン、ビニル芳香族化合物、ポリエン化合物、（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等が挙げられる。これらは単独でまたは２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0014] α，β－不飽和カルボン酸の金属塩としては、（メタ）アクリル酸のナトリウム塩、マグネシウム塩が挙げられる。

[0015] ビニルエステルとしては、ぎ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等が挙げられる。なかでも、酢酸ビニルが好ましい。

[0016] ビニルエステル鹸化物としては、ビニルエステルの塩基性化合物等でのケン化物であるビニルアルコール等が挙げられる。

[0017] 環状オレフィンとしては、例えばノルボルネン、５－メチルノルボルネン、５－エチルノルボルネン、５－プロピルノルボルネン、５，６－ジメチルノルボルネン、１－メチルノルボルネン、７－メチルノルボルネン、５，５，６－トリメチルノルボルネン、５－フェニルノルボルネン、５－ベンジルノルボルネン、５－エチリデンノルボルネン、５－ビニルノルボルネン、１，４，５，８－ジメタノ－１，２，３，４，４ａ，５，８，８ａ－オクタヒドロナフタレン、２－メチル－１，４，５，８－ジメタノ－１，２，３，４，４ａ，５，８，８ａ－オクタヒドロナフタレン、２－エチル－１，４，５，８－ジメタノ－１，２，３，４，４ａ，５，８，８ａ－オクタヒドロナフ

タレン、２，３－ジメチル－１，４，５，８－ジメタノ－１，２，３，４，４ａ，５，８，８ａ－オクタヒドロナフタレン、２－ヘキシル－１，４，５，８－ジメタノ－１，２，３，４，４ａ，５，８，８ａ－オクタヒドロナフタレン、２－エチリデン－１，４，５，８－ジメタノ－１，２，３，４，４ａ，５，８，８ａ－オクタヒドロナフタレン、２－フルオロ－１，４，５，８－ジメタノ－１，２，３，４，４ａ，５，８，８ａ－オクタヒドロナフタレン、１，５－ジメチル－１，４，５，８－ジメタノ－１，２，３，４，４ａ，５，８，８ａ－オクタヒドロナフタレン、２－シクロヘキシル－１，４，５，８－ジメタノ－１，２，３，４，４ａ，５，８，８ａ－オクタヒドロナフタレン、２，３－ジクロロ－１，４，５，８－ジメタノ－１，２，３，４，４ａ，５，８，８ａ－オクタヒドロナフタレン、２－イソブチル－１，４，５，８－ジメタノ－１，２，３，４，４ａ，５，８，８ａ－オクタヒドロナフタレン、１，２－ジヒドロジシクロペンタジエン、５－クロロノルボルネン、５，５－ジクロロノルボルネン、５－フルオロノルボルネン、５，５，６－トリフルオロ－６－トリフルオロメチルノルボルネン、５－クロロメチルノルボルネン、５－メトキシノルボルネン、５，６－ジカルボキシルノルボルネンアンハイドレート、５－ジメチルアミノノルボルネン、５－シアノノルボルネン、シクロペンテン、３－メチルシクロペンテン、４－メチルシクロペンテン、３，４－ジメチルシクロペンテン、３，５－ジメチルシクロペンテン、３－クロロシクロペンテン、シクロヘキセン、３－メチルシクロヘキセン、４－メチルシクロヘキセン、３，４－ジメチルシクロヘキセン、３－クロロシクロヘキセン、シクロヘプテン、ビニルシクロヘキサン等が挙げられる。

[0018] ビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノブロモスチレン、ジブロモスチレン、フルオロスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。

[0019] ポリエン化合物としては、例えば直鎖状または分枝状の脂肪族共役ポリエン化合物、脂環式共役ポリエン化合物、脂肪族非共役ポリエン化合物、脂環式非共役ポリエン化合物、芳香族非共役ポリエン化合物等が挙げられる。これらは、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基等の置換基を有していてもよい。

[0020] 脂肪族共役ポリエン化合物としては、例えば１，３－ブタジエン、イソプレン、２－エチル－１，３－ブタジエン、２－プロピル－１，３－ブタジエン、２－イソプロピル－１，３－ブタジエン、２－ヘキシル－１，３－ブタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、２，３－ジエチル－１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ペンタジエン、２－メチル－１，３－ヘキサジエン、２－メチル－１，３－オクタジエン、２－メチル－１，３－デカジエン、２，３－ジメチル－１，３－ペンタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ヘキサジエン、２，３－ジメチル－１，３－オクタジエン、２，３－ジメチル－１，３－デカジエン等が挙げられる。

[0021] 脂環式共役ポリエン化合物としては、例えば２－メチル－１，３－シクロペンタジエン、２－メチル－１，３－シクロヘキサジエン、２，３－ジメチル－１，３－シクロペンタジエン、２，３－ジメチル－１，３－シクロヘキサジエン、２－クロロ－１，３－ブタジエン、２，３－ジクロロ－１，３－ブタジエン、１－フルオロ－１，３－ブタジエン、２－クロロ－１，３－ペンタジエン、２－クロロ－１，３－シクロペンタジエン、２－クロロ－１，３－シクロヘキサジエン等が挙げられる。

[0022] 脂肪族非共役ポリエン化合物としては、例えば１，４－ヘキサジエン、１，５－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエン、１，６－オクタジエン、１，７－オクタジエン、１，８－ノナジエン、１，９－デカジエン、１，１３－テトラデカジエン、１，５，９－デカトリエン、３－メチル－１，４－ヘキサジエン、４－メチル－１，４－ヘキサジエン、５－メチル－１，４－ヘキサジエン、４－エチル－１，４－ヘキサジエン、３－メチル－１，５－ヘキサジエン、３，３－ジメチル－１，４－ヘキサジエン、３，４－ジメチル－

１，５－ヘキサジエン、５－メチル－１，４－ヘプタジエン、５－エチル－１，４－ヘプタジエン、５－メチル－１，５－ヘプタジエン、６－メチル－１，５－ヘプタジエン、５－エチル－１，５－ヘプタジエン、３－メチル－１，６－ヘプタジエン、４－メチル－１，６－ヘプタジエン、４，４－ジメチル－１，６－ヘプタジエン、４－エチル－１，６－ヘプタジエン、４－メチル－１，４－オクタジエン、５－メチル－１，４－オクタジエン、４－エチル－１，４－オクタジエン、５－エチル－１，４－オクタジエン、５－メチル－１，５－オクタジエン、６－メチル－１，５－オクタジエン、５－エチル－１，５－オクタジエン、６－エチル－１，５－オクタジエン、６－メチル－１，６－オクタジエン、７－メチル－１，６－オクタジエン、６－エチル－１，６－オクタジエン、６－プロピル－１，６－オクタジエン、６－ブチル－１，６－オクタジエン、４－メチル－１，４－ノナジエン、５－メチル－１，４－ノナジエン、４－エチル－１，４－ノナジエン、５－エチル－１，４－ノナジエン、５－メチル－１，５－ノナジエン、６－メチル－１，５－ノナジエン、５－エチル－１，５－ノナジエン、６－エチル－１，５－ノナジエン、６－メチル－１，６－ノナジエン、７－メチル－１，６－ノナジエン、６－エチル－１，６－ノナジエン、７－エチル－１，６－ノナジエン、７－メチル－１，７－ノナジエン、８－メチル－１，７－ノナジエン、７－エチル－１，７－ノナジエン、５－メチル－１，４－デカジエン、５－エチル－１，４－デカジエン、５－メチル－１，５－デカジエン、６－メチル－１，５－デカジエン、５－エチル－１，５－デカジエン、６－エチル－１，５－デカジエン、６－メチル－１，６－デカジエン、６－エチル－１，６－デカジエン、７－メチル－１，６－デカジエン、７－エチル－１，６－デカジエン、７－メチル－１，７－デカジエン、８－メチル－１，７－デカジエン、７－エチル－１，７－デカジエン、８－エチル－１，７－デカジエン、８－メチル－１，８－デカジエン、９－メチル－１，８－デカジエン、８－エチル－１，８－デカジエン、６－メチル－１，６－ウンデカジエン、９－メチル－１，８－ウンデカジエン、６，１０－ジメチル－１，５，９

－ウンデカトリエン、５，９－ジメチル－１，４，８－デカトリエン、４－エチリデン－８－メチル－１，７－ノナジエン、１３－エチル－９－メチル－１，９，１２－ペンタデカトリエン、５，９，１３－トリメチル－１，４，８，１２－テトラデカジエン、８，１４，１６－トリメチル－１，７，１４－ヘキサデカトリエン、４－エチリデン－１２－メチル－１，１１－ペンタデカジエン等が挙げられる。

[0023] 脂環式非共役ポリエン化合物としては、例えばビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、５－ビニル－２－ノルボルネン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－メチレン－２－ノルボルネン、５－イソプロペニル－２－ノルボルネン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、２，５－ノルボルナジエン、２－メチル－２，５－ノルボルナジエン、２－エチル－２，５－ノルボルナジエン、２，３－ジイソプロピリデン－５－ノルボルネン、２－エチリデン－３－イソプロピリデン－５－ノルボルネン、６－クロロメチル－５－イソプロペニル－２－ノルボルネン、１，４－ジビニルシクロヘキサン、１，３－ジビニルシクロヘキサン、１，３－ジビニルシクロペンタン、１，５－ジビニルシクロオクタン、１－アリル－４－ビニルシクロヘキサン、１，４－ジアリルシクロヘキサン、１－アリル－５－ビニルシクロオクタン、１，５－ジアリルシクロオクタン、１－アリル－４－イソプロペニルシクロヘキサン、１－イソプロペニル－４－ビニルシクロヘキサン、１－イソプロペニル－３－ビニルシクロペンタン、メチルテトラヒドロインデン等が挙げられる。

[0024] 芳香族非共役ポリエン化合物としては、例えば、ジビニルベンゼン、ビニルイソプロペニルベンゼン等が挙げられる。

[0025] ポリオレフィン（ａ－１）に含有されるエチレンに由来する構造単位の量は、得られる水性分散体混合物の接着力を高めるという観点から、ポリオレフィン（ａ－１）の全構造単位１００モル％に対して、通常７０モル％以下であり、好ましくは５０モル％以下であり、より好ましくは２０モル％以下であり、さらに好ましくは０モル％である。

[0026] ポリオレフィン（ａ－１）は、得られる水性分散体混合物の接着力を高めるという観点から、少なくとも２種のオレフィンに由来する構造単位を含み、且つ、該オレフィンの炭素原子数の合計が６以上となる組合せであることが好ましい。

[0027] 得られる水性分散体混合物の接着力をさらに高めるという観点から、ポリオレフィン（ａ－１）は、より好ましくは、プロピレンおよび炭素原子数４～２０のα－オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも２種のオレフィンに由来する構造単位を含むポリオレフィンであり、さらに好ましくは、プロピレンに由来する構造単位と、少なくとも１種の炭素原子数４～２０のα－オレフィンに由来する構造単位とを有するポリオレフィンであり、例えば、プロピレン／１－ブテン共重合体、プロピレン／１－ヘキセン共重合体、プロピレン／１－オクテン共重合体、プロピレン／４－メチル－１－ペンテン共重合体、プロピレン／１－ブテン／１－ヘキセン共重合体等が挙げられる。

[0028] ポリオレフィン（ａ－１）に含有されるプロピレンに由来する構造単位の量は、得られる水性分散体混合物の接着力を高めるという観点から、ポリオレフィン（ａ－１）の全構造単位１００モル％に対して、通常５０モル％以上であり、より好ましくは６０モル％以上であり、さらに好ましくは７０モル％以上であり、特に好ましくは８０モル％以上であり、最も好ましくは９０モル％以上である。

また、ポリオレフィン（ａ－１）に含有されるプロピレンに由来する構造単位の量は、得られる水性分散体混合物の低温での接着力を高めるという観点から、ポリオレフィン（ａ－１）の全構造単位１００モル％に対して、通常９９．９モル％以下であり、好ましくは９９モル％以下であり、より好ましくは９８．５モル％以下であり、さらに好ましくは９８モル％以下である。

[0029] ポリオレフィン（ａ－１）の製造方法としては、公知のチーグラー・ナッタ型触媒や公知のシングルサイト触媒を用いて製造する方法が挙げられる。

本発明の水性接着剤の塗布乾燥物の耐傷付き性や、耐熱性をより高めるという観点から、好ましくは、公知のシングルサイト触媒を用いて製造する方法である。

[0030] シングルサイト触媒としては、メタロセン系触媒や非メタロセン系の錯体触媒が挙げられる。メタロセン系触媒としては、例えば、特開昭５８－１９３０９号公報、特開昭６０－３５００５号公報、特開昭６０－３５００６号公報、特開昭６０－３５００７号公報、特開昭６０－３５００８号公報、特開昭６１－１３０３１４号公報、特開平３－１６３０８８号公報、特開平４－２６８３０７号公報、特開平９－１２７９０号公報、特開平９－８７３１３号公報、特開平１１－８０２３３号公報、特表平１０－５０８０５５号公報等に記載のメタロセン系触媒が挙げられる。

[0031] 非メタロセン系の錯体触媒としては、例えば、特開平１０－３１６７１０号公報、特開平１１－１００３９４号公報、特開平１１－８０２２８号公報、特開平１１－８０２２７号公報、特表平１０－５１３４８９号公報、特開平１０－３３８７０６号公報、特開表１１－７１４２０号公報等に記載の非メタロセン系の錯体触媒が挙げられる。

[0032] シングルサイト触媒として、好ましくは、入手が容易であるという観点から、メタロセン系触媒であり、より好ましくはシクロペンタジエン形アニオン骨格を少なくとも１個有し、Ｃ1対掌構造を有する周期表第３族～第１２族の遷移金属錯体を用いて得られる触媒である。

また、メタロセン系触媒を用いた製造方法の例としては、欧州特許出願公開第１２１１２８７号明細書の方法等が挙げられる。

[0033] グラフト変性物である変性重合体（ａ－２）は、ポリオレフィン（ａ－１）を溶融させた後、α，β－不飽和カルボン酸類を添加してグラフト変性する方法、ポリオレフィン（ａ－１）をトルエン、キシレン等の溶媒に溶解した後、α，β－不飽和カルボン酸類を添加してグラフト変性する方法等の公知の方法等により得ることができる。これらの方法では、必要に応じて過酸化物等の重合開始剤を用いることができる。

[0034] α，β－不飽和カルボン酸類には、α，β－不飽和カルボン酸およびその誘導体が包含される。その例としては、α，β－不飽和カルボン酸、例えば（メタ）アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸等；α，β－不飽和カルボン酸無水物、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等；α，β－不飽和カルボン酸エステル、例えばマレイン酸メチル、イタコン酸メチル、シトラコン酸メチル、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、（２－イソシアナト）エチル（メタ）アクリレート、（ジメチルアミノ）（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、メタクリル酸とアルコールとのエステル化物、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等；不飽和カルボン酸アミドおよびイミド、例えば（メタ）アクリル酸アミド、マレイン酸モノアミド、マレイミド等が挙げられる。α，β－不飽和カルボン酸類としては、これらを２種以上組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、α，β－不飽和カルボン酸、α，β－不飽和カルボン酸無水物およびα，β－不飽和カルボン酸エステルが好ましい。α，β－不飽和カルボン酸としては、マレイン酸が好ましい。α，β－不飽和カルボン酸無水物としては、無水マレイン酸が好ましい。α，β－不飽和カルボン酸エステルとしては、エステル部位（－ＣＯ－Ｏ－Ｒ）におけるＲ基の炭素原子数が４以上であるα，β－不飽和カルボン酸エステルが好ましく、エステル部位におけるＲ基の炭素原子数が６以上であるα，β－不飽和カルボン酸エステルがより好ましく、エステル部位におけるＲ基の炭素原子数が８以上であるα，β－不飽和カルボン酸エステルがさらに好ましい。α，β－不飽和カルボン酸エステルとしては、エステル部位におけるＲ基の炭素原子数が３０以下であるα，β－不飽和カルボン酸エステルが好ましく、エステル部位におけるＲ基の炭素原子数が２０以下であ

るα，β－不飽和カルボン酸エステルがより好ましい。本発明では、アクリル酸とメタクリル酸とを総称して（メタ）アクリル酸という。また、アクリレートとメタクリレートとを総称して（メタ）アクリレートという。

[0035] 変性重合体（ａ－２）中のα，β－不飽和カルボン酸類に由来する構造単位（以下、不飽和カルボン酸類単位と称する）の量は、ポリオレフィン（ａ－１）に由来する構造単位（以下、オレフィン単位と称する）１００質量部に対して、好ましくは０．１質量部以上、より好ましくは１質量部以上、さらに好ましくは３質量部以上である。また、変性重合体（ａ－２）中の不飽和カルボン酸類単位の量は、オレフィン単位１００質量部に対して、好ましくは５０質量部以下、より好ましくは４０質量部以下、さらに好ましくは３０質量部以下である。不飽和カルボン酸類単位の量が、オレフィン単位１００質量部に対して０．１質量部以上５０質量部以下であれば、塗膜との接着性や変性重合体（ａ－２）を溶媒中に分散させたときの安定性が良好となる。なお、変性重合体（ａ－２）中の不飽和カルボン酸類単位は、酸無水物基が保持されたものであっても、開環したものであってもよく、保持されたものと開環したものとの双方であってもよい。

[0036] 変性重合体（ａ－２）の、ＧＰＣ（Ｇｅｌ Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ）で測定し各々のポリスチレンの検量線で換算した重量平均分子量Ｍｗは、好ましくは２０，０００以上、より好ましくは２５，０００以上、さらに好ましくは３０，０００以上である。また、変性重合体（ａ－２）の、上記重量平均分子量Ｍｗは好ましくは２００，０００以下、より好ましくは１５０，０００以下、さらに好ましくは１００，０００以下である。変性重合体（ａ－２）の重量平均分子量Ｍｗが、２０，０００以上２００，０００以下であれば、基材や塗膜との接着性が良好となる。

[0037] 水性分散体（Ａ）は、当該分野で公知の方法、例えば乳化すべき樹脂である変性重合体（ａ－２）を製造した後にその樹脂を水性媒体中に分散させる後乳化法（例えば強制乳化法、自己乳化法、転相乳化法など）等を用いて製造することができる。また、各樹脂を、乳化重合または懸濁重合により製造

することにより、直接水性分散体を得ることも可能である。

[0038] その具体例としては、（１）反応器において、乳化すべき樹脂と、水および水以外の溶媒との混合物を調製し、次いで混合物から水以外の溶媒を除去することにより水性分散体とする方法、（２）混練機に、乳化すべき樹脂を溶融する温度以上で溶融させた後に水を添加して分散体とする方法、（３）乳化重合法または懸濁重合法等が挙げられる。また、混合物を調製する際は必要に応じ加熱および／または撹拌を行ってよい。加熱は、通常、５０～２００℃、好ましくは６０～１５０℃、さらに好ましくは７０～１００℃で行うことができる。撹拌機の回転数は、例えば５０～１００００ｒｐｍ程度の回転数で行なうことができる。

[0039] 上述した（１）の製造方法において、反応器としては、加熱可能な加熱装置と、内容物に対して剪断力等を与えることができる撹拌機とを備えた容器（好ましくは、密閉および／または耐圧容器）が用いられる。

[0040] 上述した（２）の製造方法において、混練器としては、例えばロールミル、ニーダー、押出機、インクロール、バンバリーミキサー等が挙げられる。特にスクリューを１本または２本以上ケーシング内に有する押出機または多軸押出機を用いてもよい。

[0041] 押出機を用いて乳化する方法としては、乳化する樹脂と、必要に応じて界面活性剤とを混合し、これを押出機のホッパーまたは供給口より連続的に供給し、これを加熱溶融混練し、さらに押出機の圧縮ゾーン、計量ゾーンおよび脱気ゾーン等に設けられた少なくとも１つの供給口より、水を供給し、スクリューで混練した後、ダイから連続的に押出す方法が挙げられる。

[0042] 上記製造方法において用いる水は、一般に、水道水、イオン交換水等が用いられる。水性分散体（Ａ）における水の含有量は、水性分散体全量に対して３０重量％以上、好ましくは３５重量％以上、より好ましくは４０重量％以上、さらに好ましくは４５重量％以上である。

[0043] 上記水以外の溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メ

チルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、メタノール、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、２－ブタノール、イソブタノール、ｔ－ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等のアルコール類、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、２－メトキシエタノール、２－エトキシエタノール、２－ブトキシエタノール、２－メトキシプロパノール、２－エトキシプロパノール、ジアセトンアルコール等の２以上の官能基を持つ有機溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒類が挙げられる。

[0044] これらの中でも、水に１質量％以上溶解する溶媒が好ましく、さらに好ましくは５質量％以上溶解するものであり、例えばメチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、シクロヘキサノン、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、２－ブタノール、イソブタノール、ｔ－ブタノール、シクロヘキサノール、テトラヒドロフラン、２－メトキシエタノール、２－エトキシエタノール、２－ブトキシエタノール、２－メトキシプロパノール、２－エトキシプロパノール、ジアセトンアルコールが好ましい。

[0045] 水性分散体（Ａ）において水に対する水以外の溶媒の比率は、好ましくは５０％以下、より好ましくは２０％以下、さらに好ましくは１０％以下、よりさらに好ましくは１％以下、特に好ましくは０％である。

[0046] 水性分散体（Ａ）に含まれる分散質の体積基準のメジアン径は、好ましくは１．０μｍ以下、より好ましくは０．９μｍ以下、さらに好ましくは０．８μｍ以下である。また、水性分散体（Ａ）に含まれる分散質の体積基準のメジアン径の下限は制限されない。本明細書では、体積基準のメジアン径は、体積基準で積算粒子径分布の値が５０％に相当する粒子径であり、例えば粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

[0047] 水性分散体（Ａ）は、不揮発分を、水性分散体（Ａ）全体に対して好ましくは５質量％以上、より好ましくは１５質量％以上、さらに好ましくは３０質量％以上、通常は６０質量％以下、含有する。本発明では、不揮発分とは、ＪＩＳ Ｋ ６８２８－１に従って、水性分散体から溶媒を除去することにより得られる残留物の質量を測定したものである。

[0048] ポリウレタン（ｂ）は、主鎖中にウレタン結合を含有する高分子であり、例えばポリオール化合物とポリイソシアネート化合物との反応生成物である。

前記ポリオール化合物としては、特に限定されず、例えば、水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、メチル－１，５－ペンタンジオール、１，８－オクタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、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などの低分子量グリコール類、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの低分子量ポリオール類、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイド単位を有するポリオール化合物、ポリエーテルジオール類、ポリエステルジオール類などの高分子量ジオール類、ビスフェノールＡやビスフェノールＦなどのビスフェノール類、ダイマー酸のカルボキシル基を水酸基に転化したダイマージオール等が挙げられる。

[0049] また、前記ポリイソシアネート化合物としては、芳香族、脂肪族および脂環式の公知のジイソシアネート類の１種または２種以上の混合物を用いることができる。ジイソシアネート類の具体例としては、トリレンジジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、１，３－フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジメチルジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添４，４

’－ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリレンジジイソシアネート、ダイマー酸のカルボキシル基をイソシアネート基に転化したダイマージイソシアネート、およびこれらのアダクト体、ビウレット体、イソシアヌレート体などが挙げられる。また、ジイソシアネート類には、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートなどの３官能以上のポリイソシアネート類を用いてもよい。

[0050] また、ポリウレタン（ｂ）の製造の際に、必要に応じて鎖延長、分子量調節等を目的として、親水性基含有化合物とは異なる化合物であって、分子内にイソシアネート化合物と反応し得る活性水素を含有する化合物を用いてもよい。このような化合物としては、例えばエチレンジアミン、１，４－ブタンジアミン、１，６－ヘキサンジアミン等の多価アミン化合物；トリエタノールアミン等の三級アミン含有多価アルコール類、メタノール、エタノール、ブタノール等のモノアルコール類等が挙げられる。

[0051] 本発明に適したポリウレタンの水性分散体（Ｂ）としては、市販のものを使用することができる。このような市販のポリウレタンの水性分散体としては、株式会社ＡＤＥＫＡ社製のアデカボンタイターＨＵＸシリーズ、住化コベストロウレタン株式会社製のディスパコールシリーズ、第一工業製薬社製のスーパーフレックスシリーズ等が挙げられる。

[0052] 水性分散体（Ｂ）に含まれる分散質の体積基準のメジアン径は、好ましくは１．０μｍ以下、より好ましくは０．９μｍ以下、さらに好ましくは０．８μｍ以下である。また、水性分散体（Ｂ）に含まれる分散質の体積基準のメジアン径の下限は制限されない。

[0053] 水性分散体（Ｂ）は、不揮発分を、水性分散体（Ｂ）全体に対して、好ましくは１５～７０重量％、より好ましくは２５～６０重量％含有する。

[0054] 水性分散体（Ａ）または（Ｂ）の製造過程において、樹脂、水および水以外の溶媒以外に、更なる樹脂、界面活性剤、塩基性化合物、増粘剤、分散剤、硬化剤、顔料、粘度調整剤、更なる溶媒等の任意成分を任意の時点で適量添加することができる。また、これらの成分は、水性分散体（Ａ）および（

Ｂ）を混合した後に添加することもできる。

[0055] 更なる樹脂としては、例えばポリオレフィン（ａ－１）とは異なった種類のポリオレフィン系樹脂、エポキシ樹脂、アクリル系樹脂（ＰＭＭＡ）、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン（ＰＳ）、ポリ酢酸ビニル（ＰＶＡｃ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂（ＡＢＳ樹脂）、ＡＳ樹脂等の重合体および共重合体並びにそれらの変性物等の種々のものが挙げられる。これらは単独でまたは２種以上をブレンドしてもよい。ポリオレフィン（ａ－１）とは異なった種類のポリオレフィン系樹脂としては、本発明の水性分散体混合物におけるポリオレフィン（ａ－１）の含有量を超えない限り、結晶性ポリオレフィン系樹脂を用いることもできる。また、粘着樹脂または粘着付与剤としての機能を発揮する樹脂を使用してもよい。このような樹脂としては、例えば、ロジン類、テルペン系樹脂、炭素原子数５の石油留分を重合した石油系樹脂およびこの水素添加樹脂、炭素原子数９の石油留分を重合した石油系樹脂およびこの水素添加樹脂、その他の石油系樹脂、クマロン樹脂並びにインデン樹脂、ポリウレタン（ｂ）とは異なった種類のポリウレタン系樹脂等が挙げられる。

[0056] 具体的には、ロジン、重合ロジン、不均化ロジン、水添ロジン、マレイン化ロジン、フマル化ロジンおよびこれらのグリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル、メチルエステル、トリエチレングリコールエステル、フェノール変性物およびそのエステル化物などのロジン類；テルペン重合体、テルペンフェノール、β－ピネン重合体、芳香族変性テルペン重合体、α－ピネン重合体、テルペン系水素添加樹脂などのテルペン系樹脂；炭素原子数５の石油留分を重合した石油系樹脂、炭素原子数９の石油留分を重合した石油系樹脂およびこれらの水素添加樹脂；マレイン酸変性物並びにフマル酸変性物などの石油系樹脂などが挙げられる

[0057] 界面活性剤としては、カチオン性、アニオン性、両性およびノニオン性の界面活性剤が挙げられ、なかでも好ましくは、アニオン性またはノニオン性

の界面活性剤である。界面活性剤は、単独でまたは２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0058] アニオン性界面活性剤の例としては、高級アルコールの硫酸エステル塩、高級アルキルスルホン酸塩、高級カルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート塩、ビニルスルホサクシネート等が挙げられる。

[0059] カチオン性界面活性剤の例としては、ドデシルトリメチルアンモニウム塩およびセチルトリメチルアンモニウム塩等のアルキルアンモニウム塩、セチルピリジウム塩およびデシルピリジウム塩等のアルキルピリジウム塩、オキシアルキレントリアルキルアンモニウム塩、ジオキシアルキレンジアルキルアンモニウム塩、アリルトリアルキルアンモニウム塩、ジアリルジアルキルアンモニウム塩等が挙げられる。

[0060] ノニオン性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンプロピレンエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロック共重合体、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、エチレンオキサイド－プロピレンオキサイド共重合体などのポリオキシエチレン構造を有する化合物やポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどのソルビタン誘導体等が挙げられる。

[0061] 両性界面活性剤の例としては、ラウリルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキサイド等が挙げられる。

[0062] 塩基性化合物としては、カルボン酸を中和できるものが好ましく、例えば、アンモニア、有機アミン化合物、金属水酸化物等が挙げられる。好ましくは、アンモニアまたは有機アミン化合物である。特に、沸点が２００℃以下の有機アミン化合物は、通常の乾燥によって容易に飛散させることができ、水性分散体混合物を用いて塗膜を形成する場合に、塗膜の耐水性、耐アルカリ性を維持／向上させることができ、好ましい。有機アミン化合物としては

、例えば、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、３－メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ－エチルモルホリン等が挙げられる。なかでも、好ましくは、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン等である。金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられる。

[0063] 増粘剤としては、配合物の粘性調整のために使用することができる。増粘剤としては株式会社ＡＤＥＫＡ製；アデカノールＵＨ－１４０Ｓ、ＵＨ－４２０、ＵＨ－４３８、ＵＨ－４５０ＶＦ、ＵＨ－４６２、ＵＨ－４７２、ＵＨ－５２６、ＵＨ－５３０、ＵＨ－５４０、ＵＨ－５４１ＶＦ、ＵＨ－５５０、ＵＨ－７５２、Ｈ－７５６ＶＦ、サンノプコ社製；ＳＮシックナー９２０、９２２、９２４、９２６、９２９－Ｓ、Ａ－８０１、Ａ－８０６、Ａ－８１２、Ａ－８１３、Ａ－８１８、６２１Ｎ、６３６、６０１、６０３、６１２、６１３、６１５、６１８、６２１Ｎ、６３０、６３４、６３６、４０５０等が挙げられる。

[0064] 分散剤としては、塗工基材の濡れ性改善のために使用することができる。分散剤としては、株式会社ＡＤＥＫＡ社製；アデカコールＷ－１９３、Ｗ－２８７、Ｗ－２８８、Ｗ－３０４、ＢＹＫ社製；ＢＹＫ－３３３、ＢＹＫ－３４５、ＢＹＫ－３４６、ＢＹＫ－３４７、ＢＹＫ－３４８、ＢＹＫ－３４９、ＢＹＫ－３７８、サンノプコ社製；ノプコウェット５０、ＳＮウェット３６６、ノプコ３８－Ｃ、ＳＮディスパーサンド５４６８、５０３４、５０２７、５０４０、５０２０等が挙げられる。

[0065] 硬化剤としては、イソシアネート系および／またはカルボジイミド系の硬化剤などを使用できる。例えばイソシアネート系の硬化剤であるジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）

、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、キシレンジイソシアネート（ＸＤＩ）およびこれらのオリゴマーまたはポリマーが挙げられる。具体的には、住化コベストロウレタン製のスミジュール４４Ｖ２０、スミジュールＮ３２００、Ｎ３３００、Ｎ３４００、Ｎ３６００、Ｎ３９００、Ｓ－３０４、Ｓ－３０５、ＸＰ－２６５５、ＸＰ－２４８７、ＸＰ－２５４７等が挙げられる。カルボジイミド系の硬化剤としては、カルボジライトシリーズ（日清紡ケミカル株式会社製）が挙げられる。硬化剤は、水性分散体混合物を構成する樹脂１００重量部に対して０．１～２０重量部が好ましく、０．１～１０重量部がより好ましい。硬化剤は、有機溶剤に溶解して添加してもよい。

[0066] 顔料としては、例えば酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、酸化クロム、紺青、ベンガラ、黄鉛、黄色酸化鉄等の無機顔料やアゾ系顔料、アントラセン系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、インジゴ系顔料、フタロシアニン系顔料等の有機顔料等の着色顔料；タルク、炭酸カルシウム、クレイ、カオリン、シリカ、沈降性硫酸バリウム等の体質顔料；導電カーボン、アンチモンドープの酸化スズをコートしたウイスカー等の導電顔料；アルミニウム、銅、亜鉛、ニッケル、スズ、酸化アルミニウム等の金属または合金等の無着色あるいは着色された金属製光輝材等を挙げることができ、１種または２種以上を併用してもよい。

[0067] 顔料を用いる場合には、顔料分散剤を用いてもよい。例えばＢＡＳＦジャパン社製のジョンクリル等の水性アクリル系樹脂；ＢＹＫ社製のＢＹＫ－１９０等の酸性ブロック共重合体；スチレン－マレイン酸共重合体；エアプロダクツ社（エアープロダクト社）製のサーフィノールＴ３２４等のアセチレンジオール誘導体；イーストマンケミカル社製のＣＭＣＡＢ－６４１－０．５等の水溶性カルボキシメチルアセテートブチレート等を挙げることができる。これらの顔料分散剤を用いることで、顔料の分散が安定した顔料ペーストを調製することができる。

[0068] 粘度調整剤としては、水性分散体の粘度を適正に調整するために添加される剤であり、本発明の性能を著しく低下させない範囲で使用することが可能である。粘度調整剤（Ｄ）の例としては、特に制限されないが、例えばＢＹＫ－４２０、ＢＹＫ－４２５（ＢＹＫ社製）等が挙げられる。

[0069] 更なる溶媒としては、例えば水、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族系炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式脂肪族系炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、メタノール、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、２－ブタノール、イソブタノール、ｔ－ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等のアルコール類、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、２－メトキシエタノール、２－エトキシエタノール、２－ブトキシエタノール、２－メトキシプロパノール、２－エトキシプロパノール、ジアセトンアルコール等の２以上の官能基を持つ有機溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒類等が挙げられる。

[0070] 上記成分以外に、本発明の水性分散体混合物の意図する特性を損なわない範囲で必要に応じて、フェノール系安定剤、フォスファイト系安定剤、アミン系安定剤、アミド系安定剤、老化防止剤、耐候安定剤、沈降防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤などの安定剤；揺変剤、増粘剤、分散剤、消泡剤、耐候剤、帯電防止剤、滑剤、核剤、難燃剤、油剤、染料、硬化剤、架橋剤などの添加剤；ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、ウオラストナイト、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、タルク、ガラスフレーク、硫酸バリウム、クレー、カオリン、微粉末シリカ、マイカ、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化マグネ

シウム、アルミナ、セライトなどの無機および有機充填剤等の任意成分を含有させることができる。

[0071] 本発明の水性分散体混合物は、水性分散体（Ｂ）の不揮発分を、水性分散体（Ａ）の不揮発分１００質量部に対して好ましくは６５質量部以上、より好ましくは７５質量部以上、さらに好ましくは８５質量部以上含有する。また、水性分散体（Ｂ）は、不揮発分を、水性分散体（Ａ）の不揮発分１００質量部に対して好ましくは２００質量部以下、より好ましくは１６０質量部以下、さらに好ましくは１２０質量部以下含有する。

[0072] また、水性分散体（Ａ）の分散質は、変性重合体（ａ－２）の自己乳化物であることが好ましい。したがって、変性重合体（ａ－２）は、自己乳化性を有することが好ましい。変性重合体（ａ－２）は自己乳化性を有する場合、水性分散体（Ａ）の製造を乳化剤や分散剤を用いずに行うことができるため有利である。

[0073] 本発明の水性分散体混合物は、例えば、水性分散体（Ａ）および（Ｂ）を混合することにより得られる。混合方法としては、従来公知の方法を用いることができる。例えば撹拌機を備えた容器に水性分散体（Ａ）および（Ｂ）を投入し、撹拌することにより行うことができる。この際、樹脂、水および水以外の溶媒以外の成分を添加してよい。また、水を更に添加してもよい。

[0074] このようにして得られた本発明の水性分散体混合物は、例えば２０℃～１４０℃、好ましくは４０℃～１２０℃、より好ましくは６０℃～１００℃の温度において乾燥および／または硬化等の処理を行った場合であっても、各種基材および各種塗料に対して優れた接着性を発揮することができ、特に、６０℃以下の比較的低温でも優れた接着性を発揮し得る。したがって、種々の用途に有用である。例えばそのままの状態で水性接着剤やプライマーとして用いることができ、他の成分と共に水性塗料組成物や水性接着剤、プライマー組成物中において用いることもできる。

[0075] 例えば水性塗料組成物の場合、基材に水性塗料組成物を塗布し、２０℃～１４０℃、好ましくは４０℃～１２０℃、より好ましくは６０℃～１００℃

の温度にて１分間～１時間、好ましくは３分間～３０分間加熱することにより基材上に塗膜を形成することができる。

[0076] 例えばプライマーおよびプライマー組成物の場合、必要に応じて室温乃至１００℃の温度にて乾燥および／または硬化することによりプライマーおよびプライマー組成物の塗膜を形成した後、その塗膜上に別の塗料等を塗布し、２０℃～１４０℃、好ましくは４０℃～１２０℃、より好ましくは６０℃～１００℃の温度にて１分間～１時間、好ましくは３分間～３０分間加熱することによりその塗料の塗膜を形成することができる。

[0077] 例えば水性接着剤の場合、基材の一方または双方の表面に水性接着剤を塗布し、必要に応じて室温乃至１００℃の温度にて乾燥および／または硬化させた後、２枚の基材を貼り合わせ、適切な温度にて処理することにより基材を接着することができる。

[0078] 上記基材の例としては、オレフィン系重合体などのポリオレフィン類、ポリアミド、不飽和ポリエステル、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、塩化ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、紙、合成紙、木材、織布、編布、不織布、金属成分（鉄、アルミ、銅、ニッケル、銀、金、白金、各種合金等含む）、木材（パルプ、紙材等含む）、石材等でできた広く一般的に普及している基材が挙げられる。上記ポリオレフィン類としては、高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ－４－メチル－１－ペンテン、ポリ－１－ブテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体等が挙げられ、ポリプロピレン結晶構造を有するポリオレフィン類が好ましい。

[0079] また、基材の形状は、フィルム、シート、板状体等、特に制限されない。また、射出成形、圧縮成形、中空成形、押出成形、回転成形等の公知の成形法により得られる成形体であってもよい。また、成形体は無機フィラー成分や顔料等を含有していてもよい。その例としては、タルク、マイカ、モンモリロナイト等の板状フィラー；短繊維ガラス繊維、長繊維ガラス繊維、炭素

繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、ゾノライト等の繊維状フィラー；チタン酸カリウム、マグネシウムオキシサルフェート、窒化珪素、ホウ酸アルミニウム、塩基性硫酸マグネシウム、酸化亜鉛、ワラストナイト、炭酸カルシウム、炭化珪素等の針状（ウイスカー）フィラー；沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の粒状フィラー；ガラスバルーンのようなバルン状フィラー等；亜鉛華、チタン白、硫酸マグネシウム等の無機充填剤や顔料が挙げられる。

[0080] さらに、本発明の水性分散体混合物を用いて基材を接着する場合、同一の材質からなる基材同士ものであっても異種の材質からなる基材同士であっても優れた接着性を発揮する。特に、ポリウレタン樹脂フィルムとポリオレフィン樹脂フィルムとの積層、ポリウレタン樹脂フィルムとポリエステル樹脂フィルムとの積層、ポリウレタン樹脂フィルムと金属との積層などに好適である。

[0081] 上記塗料の例としては、着色ベース塗料、クリヤー塗料等が挙げられる。これらは、水性であっても有機溶剤系であってもよく、オレフィン系重合体等の各種樹脂や各種顔料を含むものであってもよい。

[0082] 基材に水性分散体混合物を塗布する方法としては、特に限定されることなく公知の方法を用いることが可能であり、例えばエアスプレー法、エアレススプレー法、グラビアロールコーティング、リバースロールコーティング、ワイヤーバーコーティング、リップコーティング、エアナイフコーティング、カーテンフローコーティング、スプレーコーティング、浸漬コーティング、刷毛塗り法等が挙げられる。

[0083] 乾燥、硬化および加熱は、例えば従来から用いられる方法および装置により、例えばニクロム線、赤外線、高周波等により行うことができる。

[0084] 形成される塗膜の厚み（乾燥および／または硬化後）は、基材の材質、形状、使用する塗料の組成等によって適宜選択され、通常０．１μｍ～５００μｍ、好ましくは１μｍ～３００μｍ、より好ましくは５μｍ～２００μｍである。

[0085] 本発明の水性分散体混合物は、とりわけ、基材間の接着に優れているため、積層体の製造に好適に用いられる。好ましくは、積層体は、本発明の水性分散体混合物を含有する水性接着剤の乾燥物を有する積層体である。このような乾燥物は、上述の塗膜と同様の方法により基材上に塗布され、乾燥することにより得られ、その厚みもまた上述の塗膜と同様である。

[0086] 本発明の水性分散体混合物を用いた塗膜、積層体および塗装物品は、自動車、家電、建材など各種工業部品に用いることができ、特に、薄肉化、高機能化、大型化された部品・材料として実用に十分な性能を有している。例えばバンパー、インストルメントパネル、トリム、ガーニッシュなどの自動車部品、テレビケース、洗濯機槽、冷蔵庫部品、エアコン部品、掃除機部品などの家電機器部品、便座、便座蓋、水タンクなどのトイレタリー部品、浴槽、浴室の壁、天井、排水パンなどの浴室周りの部品などの各種工業部品用成形材料として用いることができる。

[0087] 次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

実施例 1

[0088] （１）不飽和カルボン酸単位の含有量

変性重合体における無水マレイン酸単位の含有量は、サンプルを熱プレスすることにより厚さ１００μｍのフィルムに成形し、得られたフィルムの赤外吸収スペクトルを測定し、１７８０ｃｍ$^{-1}$付近の吸収より算出した。

無水マレイン酸以外の変性種であって赤外吸収スペクトルで測定できないものは、^{1}Ｈ－ＮＭＲでその含有量を求めた。

[0089] （２）結晶融解ピーク及び結晶化ピーク

ポリオレフィンの結晶融解ピーク及び結晶化ピークを、示差走査熱量計（セイコー電子工業社製ＤＳＣ２２０Ｃ：入力補償ＤＳＣ）により、以下の条件で測定した。

（ｉ）試料約５ｍｇを室温から３０℃／分の昇温速度で２００℃まで昇温し、昇温完了後、５分間保持した。

（ｉｉ）次いで、２００℃から１０℃／分の降温速度で－１００℃まで降温し、降温完了後、５分間、保持した。このときに結晶化ピークが観察されるか否か、またそれが観測された場合は、そのピーク面積、すなわち結晶化熱量が１Ｊ／ｇ以上の結晶化ピークの有無を確認した。

（ｉｉｉ）次いで、－１００℃から１０℃／分の昇温速度で２００℃まで昇温した。このときに結晶の融解ピークが観察されるか否か、またそれが観測された場合は、そのピーク面積、すなわち結晶融解熱量が１Ｊ／ｇ以上の結晶融解ピークの有無を確認した。

[0090] （２）重量平均分子量Ｍｗ

ゲルパーミエイションクロマトグラフ（ＧＰＣ）法によって、下記の条件で測定を行った。

装置：東ソー社製 ＨＬＣ－８１２１ＧＰＣ／ＨＴ

カラム：東ソー社製 ＴＳＫｇｅｌ ＧＭＨＨＲ－Ｈ（Ｓ）ＨＴ ４本

温度：１４５℃

溶媒：ｏ－ジクロロベンゼン

溶出溶媒流速：１．０ｍｌ／分

試料濃度：１ｍｇ／ｍｌ

測定注入量：３００μｌ

分子量標準物質：標準ポリスチレン

検出器：示差屈折

[0091] ポリオレフィンの重量平均分子量（Ｍｗ）、および数平均分子量（Ｍｎ）の算出に際しては、標準試料として市販の単分散のポリスチレン標準試料を測定し、標準試料の保持時間と分子量から検量線を作成し算出を行った。

[0092] （３）体積基準のメジアン径

体積基準のメジアン径とは、体積基準で積算粒子径分布の値が５０％に相当する粒子径であり、特に断りがない限り、体積基準で測定したメジアン径を意味する。分散質の体積基準のメジアン径は、ＨＯＲＩＢＡ製作所製、レーザー回折粒子径測定装置ＬＡ－９５０Ｖ２で測定することができる。

[0093] （４）不揮発分

水性分散体から溶媒を除去し、残留物を不揮発分としてその質量を計測した（ＪＩＳ　Ｋ　６８２８－１に従う）。

[0094] （５）剥離強度

試験塗装物を１０ｍｍ幅で切り出し、引張試験機（株式会社島津製作所製オートグラフ）を用い、引張速度５０ｍｍ／分、引張角度１８０度で、塗膜の剥離強度を測定した。

[0095] ［水性分散体Ａ－１の調製］

攪拌機、温度計、還流冷却器及び窒素ガス導入管を備えた３０００ｍｌセパラブルフラスコに、非結晶性ポリオレフィン〔プロピレン・１－ブテン共重合体（プロピレン：１－ブテン＝９６ｍｏｌ％：４ｍｏｌ％）、Ｍｗ＝４００，０００、ＤＳＣによって－１００℃～２００℃の温度範囲に結晶融解熱量が１Ｊ／ｇ以上の結晶融解ピークおよび結晶化熱量が１Ｊ／ｇ以上の結晶化ピークが観測されない〕２００ｇ、キシレン２００ｇを入れ、窒素雰囲気下、１４０℃に保たれた油浴中で溶融を行い、攪拌を行いながら系内が１４０℃になるように油浴の温度を調整した。系内が溶融した後、攪拌を行い均一な状態としながら、ドデシルメタクリレート４０ｇと無水マレイン酸２０ｇ添加した後、パーブチルＤ（日油株式会社製）２ｇを添加した。系内を１４０℃に保ったまま、５時間反応を行った後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら、キシレンと未反応のドデシルメタクリレートと無水マレイン酸などの低分子の揮発物質を除去した。減圧終了後、反応物を取り出し、冷却することで、変性ポリオレフィンの固形品を得た。変性ポリオレフィン中の無水マレイン酸単位の含有量は、非結晶性ポリオレフィンに由来する構造単位１００質量部に対して３．９質量部であった。

[0096] 上記で得られた変性ポリオレフィン１００ｇを、攪拌機、温度計、還流冷却器を備えたセパラブルフラスコに入れ、１００℃に保たれた油浴中で溶融させた。その後、２－ブタノール２０ｇとジメチルアミノエタノール５ｇを加え、撹拌し混合した。溶融混合後、強く撹拌しながら、８０℃のイオン交

換水を少量ずつ加えた。イオン交換水を２００ｇ加えたところで内容物を取り出し、エバポレーターを用いてイオン交換水以外の揮発成分を取り除き、変性ポリオレフィンを分散質とする水性分散体（Ａ－１）を得た。不揮発分は約３０％、分散質の体積基準のメジアン径は０．３μｍであった。

[0097] ［水性分散体Ａ－２の調製］

攪拌機、温度計、還流冷却器及び窒素ガス導入管を備えた３０００ｍｌセパラブルフラスコに、結晶性ポリオレフィン〔エチレン・プロピレン共重合体（エチレン：プロピレン＝１５ｍｏｌ％：８５ｍｏｌ％）、Ｍｗ＝５５，０００、融点＝７０℃〕２００ｇ、キシレン２００ｇを入れ、窒素雰囲気下、１７０℃に保たれた油浴中で溶融を行い、攪拌を行いながら系内が１４０℃になるように油浴の温度を調整した。系内が溶融した後、攪拌を行い均一な状態としながら、ドデシルメタクリレート２０ｇと無水マレイン酸１０ｇ添加した後、パーブチルＤ２ｇを添加した。系内を１４０℃に保ったまま、５時間反応を行った後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら、キシレンと未反応のドデシルメタクリレートと無水マレイン酸などの低分子の揮発物質を除去した。減圧終了後、反応物を取り出し、冷却することで、変性ポリオレフィンの固形品を得た。変性ポリオレフィン中の無水マレイン酸単位の含有量は、非結晶性ポリオレフィンに由来する構造単位１００質量部に対して２．９質量部であった。

[0098] 上記で得られた変性ポリオレフィン１００ｇを、攪拌機、温度計、還流冷却器を備えたセパラブルフラスコに入れ１００℃に保たれた油浴中で溶融させ、その後、２－ブタノール２０ｇとジメチルアミノエタノール５ｇを加え、撹拌し混合した。溶融混合後、強く撹拌しながら、８０℃のイオン交換水を少量ずつ加えた。イオン交換水を２００ｇ加えたところで内容物を取り出し、エバポレーターを用いてイオン交換水以外の揮発成分を取り除き、変性ポリオレフィンを分散質とする水性分散体（Ａ－２）を得た。不揮発分は約３０％、分散質の体積基準のメジアン径は０．１μｍであった。

[0099] ［水性分散体Ａ－３の調製］

攪拌機、温度計、還流冷却器及び窒素ガス導入管を備えた３０００ｍｌセパラブルフラスコに、非結晶性ポリオレフィン〔プロピレン・１－ブテン共重合体（プロピレン：１－ブテン＝９６ｍｏｌ％：４ｍｏｌ％）、Ｍｗ＝４００，０００、ＤＳＣによって－１００℃～２００℃の温度範囲に結晶融解熱量が１Ｊ／ｇ以上の結晶融解ピークおよび結晶化熱量が１Ｊ／ｇ以上の結晶化ピークが観測されない〕１００ｇ、キシレン７００ｇを入れ、窒素雰囲気下、１４０℃に保たれた油浴中で溶融を行い、攪拌を行いながら系内が１４０℃になるように油浴の温度を調整した。系内が溶融した後、攪拌を行い均一な状態としながら、無水マレイン酸２５ｇを添加した後、パーブチルＤ２ｇを添加した。系内を１４０℃に保ったまま、５時間反応を行った後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら、キシレンと未反応の無水マレイン酸などの低分子の揮発物質を除去した。減圧終了後、反応物を取り出し、冷却することで、変性ポリオレフィンの固形品を得た。変性ポリオレフィン中の無水マレイン酸単位の含有量は、非結晶性ポリオレフィンに由来する構造単位１００質量部に対して１．８質量部であった。

[0100] 上記で得られた変性ポリオレフィン１００ｇを、攪拌機、温度計、還流冷却器を備えたセパラブルフラスコに入れ１００℃に保たれた油浴中で溶融させた。その後、ラテルムＥ－１０００Ａ（花王株式会社製）１７部とノイゲンＥＡ－１７７（第一工業製薬株式会社製）５部とイソプロパノール５部との混合液を乳化剤液として、キシレン２０ｇと共に、１０分間かけて滴下した。さらに５分間撹拌後、ジメチルエタノールアミン５部を投入し、さらに５分間攪拌した。溶融混合後、強く撹拌しながら、８０℃のイオン交換水を少量ずつ加えた。イオン交換水を４００ｇ加えたところで内容物を取り出し、エバポレーターを用いてイオン交換水以外の揮発成分を取り除き、変性ポリオレフィンを分散質とする水性分散体（Ａ－３）を得た。不揮発分は約３０％、分散質の体積基準のメジアン径は０．６μｍであった。

[0101] ［水性分散体Ｂ－１］

住化コベストロウレタン株式会社より市販のディスパコールＵ－５４（不

揮発分濃度５０質量%、水分５０質量%）。

[0102] ［水性分散体Ｂ－２］

住化コベストロウレタン株式会社より市販のディスパコールＵ－４２（不揮発分濃度５０質量%、水分５０質量%）。

[0103] ［水性分散体Ｂ－３］

住化コベストロウレタン株式会社より市販のバイボンドＰＵ－４０７（不揮発分濃度４０質量%、水分６０質量%）。

[0104] ［水性分散体Ｂ－４］

第一工業製薬株式会社より市販のスーパーフレックス１５０（不揮発分濃度３０質量%、水分７０質量%）。

[0105] ［水性分散体Ｂ－５］

株式会社ＡＤＥＫＡより市販のアデカボンタイターＨＵ－４０１（不揮発分濃度３７質量%、水分６３質量%）。

[0106] 実施例１～６および比較例１

上記の通り得られた各水性分散体の不揮発分が以下の表１に示される質量部となるように、各水性分散体を室温にて混合し、水性分散体混合物を得た。

[0107] [表1]

	水性分散体混合物中の各水性分散体の不揮発分[質量部]							
	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
実施例１	50	–	–	50	–	–	–	–
実施例２	50	–	–	–	50	–	–	–
実施例３	50	–	–	–	–	50	–	–
実施例４	–	–	50	50	–	–	–	–
実施例５	50	–	–	–	–	–	50	–
実施例６	50	–	–	–	–	–	–	50
比較例１	–	50	–	50	–	–	–	–

[0108] 実施例７

ポリプロピレン基材（脱脂処理済）に、上記実施例１で調製した水性分散

体混合物を乾燥膜厚で約１０μｍになるようにワイヤーバーで塗工し、５０℃にて５分間加熱して乾燥し、その後、その上にアクリルウレタン塗料「ポリナールＮｏ．８００」（大橋化学工業株式会社製）を乾燥膜厚で約１００μｍとなるようにスプレー塗装し、６０℃で３０分間加熱乾燥させて試験塗装物を作製した。

[0109] 実施例８～１２および比較例２

上記実施例７において使用した水性分散体混合物の替わりに、実施例２～６および比較例１で作成した水性分散体混合物を用いた以外は実施例７と同様に操作して各試験塗装物を作製した。

[0110] 上記実施例７～１２および比較例２において得られた試験塗装物について、上記の測定方法および評価方法に従って剥離強度を測定した。結果を以下の表２に示す。

[0111] [表2]

	水性分散体混合物	剥離強度（N/cm）
実施例７	実施例１	4.1
実施例８	実施例２	4.0
実施例９	実施例３	3.2
実施例10	実施例４	3.8
実施例11	実施例５	3.3
実施例12	実施例６	3.1
比較例２	比較例１	1.8

[0112] 表２に示される通り、本発明の水性分散体混合物は、６０℃での焼き付けにおいても高い剥離強度を示し、低温において接着性に優れていることが理解される。

産業上の利用可能性

[0113] 本発明の水性分散体混合物は、ポリオレフィン類からなる基材に対して優れた接着性を示すだけでなく、ポリオレフィン類以外の物質からなる基材や塗膜等に対しても高い接着性を示す。また、本発明の水性分散体混合物は、６０℃程度の低温で処理した場合であっても良好な接着性を発揮することが

できる。したがって、本発明の水性分散体混合物は、プライマーや塗料組成物、接着剤等に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 水性分散体（Ａ）および水性分散体（Ｂ）を含有する水性分散体混合物であって、

該水性分散体（Ａ）は、融点ピークが実質的に観測されないポリオレフィン（ａ－１）のα，β－不飽和カルボン酸類でのグラフト変性物である変性重合体（ａ－２）を分散質として含み、

該水性分散体（Ｂ）は、ポリウレタン（ｂ）を分散質として含む、水性分散体混合物。

[請求項2] 前記水性分散体（Ａ）の不揮発分１００質量部に対して、前記水性分散体（Ｂ）の不揮発分を６５質量部～２００質量部含有する、請求項１に記載の水性分散体混合物。

[請求項3] 前記変性重合体（ａ－２）中のα，β－不飽和カルボン酸類に由来する構造単位の量は、ポリオレフィン（ａ－１）に由来する構造単位１００質量部に対して０．１～５０質量部である、請求項１または２に記載の水性分散体混合物。

[請求項4] 前記変性重合体（ａ－２）の重量平均分子量Ｍｗが２０，０００～２００，０００である、請求項１～３のいずれかに記載の水性分散体混合物。

[請求項5] 前記水性分散体（Ａ）の分散質の体積基準のメジアン径が１μｍ以下である、請求項１～４のいずれかに記載の水性分散体混合物。

[請求項6] 前記水性分散体（Ａ）の分散質は、前記変性重合体（ａ－２）の自己乳化物である、請求項１～５のいずれかに記載の水性分散体混合物。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載の水性分散体混合物を含有する水性接着剤。

[請求項8] 請求項７に記載の水性接着剤の塗布乾燥物を有する積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/064365

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L23/26(2006.01)i, *B32B27/32*(2006.01)i, *B32B27/40*(2006.01)i, *C08L75/04*(2006.01)i, *C09J123/26*(2006.01)i, *C09J175/04*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L23/26, B32B27/32, B32B27/40, C08L75/04, C09J123/26, C09J175/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2003/091330 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 November 2003 (06.11.2003), claims; examples & US 2005/0124753 A1 claims; examples & US 2009/0018251 A1 & EP 1500680 A1 & JP 2004-107538 A & JP 2004-107539 A & JP 2004-115712 A & JP 2004-2842 A	1-8
X	JP 2008-056913 A (Toyota Motor Corp.), 13 March 2008 (13.03.2008), claims; table 3; examples & US 2008/0022898 A1 claims; table 3; examples	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)	02 August 2016 (02.08.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/064365

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-056914 A (Honda Motor Co., Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), claims; table 2; examples & US 2008/0032055 A1 claims; table 2; examples	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６４３６５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L23/26(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, C09J123/26(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L23/26, B32B27/32, B32B27/40, C08L75/04, C09J123/26, C09J175/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2003/091330 A1（三菱化学株式会社）2003.11.06, 特許請求の範囲、実施例 & US 2005/0124753 A1, claims、examples & US 2009/0018251 A1 & EP 1500680 A1 & JP 2004-107538 A & JP 2004-107539 A & JP 2004-115712 A & JP 2004-2842 A	１－８
X	JP 2008-056913 A（トヨタ自動車株式会社）2008.03.13, 特許請求の範囲、[表３]、実施例 & US 2008/0022898 A1, claims、table 3、examples	１－８

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１４．０６．２０１６	０２．０８．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３４４５
安田　周史
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2008-056914 A（本田技研工業株式会社）2008.03.13, 特許請求の範囲、[表２]、実施例 & US 2008/0032055 A1, claims、table 2、examples	１－８