(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3617753号
(P3617753)
(45)発行日　平成17年2月9日(2005.2.9)　(24)登録日　平成16年11月19日(2004.11.19)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 23/08	C08L 23/08
C08L 101/00	C08L 101/00
// C09D 123/08	C09D 123/08
C09D 201/00	C09D 201/00
C09J 123/08	C09J 123/08

請求項の数 1　(全 10 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-104094
(22)出願日　平成9年4月22日(1997.4.22)
(65)公開番号　特開平10-298295
(43)公開日　平成10年11月10日(1998.11.10)
審査請求日　平成16年4月1日(2004.4.1)

(73)特許権者　000174862
三井・デュポンポリケミカル株式会社
東京都港区東新橋１丁目５番２号
(74)代理人　100070493
弁理士　山口　和
(72)発明者　中田　一之
千葉県市原市有秋台西２－４－１
(72)発明者　秋元　英郎
千葉県市原市光風台４－５４２
(72)発明者　武田　紀彦
千葉県市原市有秋台東１－１

審査官　森川　聡

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水性分散液

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（メタ）アクリル酸含量が１０～３０重量％、メルトフローレート（１９０℃、２１６０ｇ荷重）が１～１５００ｇ／１０分のエチレン・（メタ）アクリル酸共重合体の中和度が７５％以上のカリウム塩の固形分濃度が２～５０重量％の水性分散液（Ａ）と、光散乱法により測定した平均粒径が１ｎｍ～２００μｍ、固形分濃度が２～６０重量％、ｐＨが７以上の高分子水性分散液（Ｂ）が、固形分重量比で（Ａ）／（Ｂ）が１／９９～９９／１の割合で配合されてなる水性分散液。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、制電性に優れた塗布膜を形成することが可能な水性分散液に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、各種高分子化合物の微細粒子が水中に分散した多種多様な水性分散液が開発され、コーティング剤や接着剤として利用されてきた。塗布膜の汚れや塵埃の付着をとくに嫌う用途においては、このような水性分散液から形成される塗布膜に制電性を持たせることが望まれている。しかるにほとんどの高分子化合物は充分な制電性を有していないため、界面活性剤を含まない水性分散液からの塗布膜は、多くの場合、充分な制電性を有していなかった。また界面活性剤をふくむ水性分散液からの塗布膜は、膜中に界面活性剤が取り込

まれ制電性を示す場合があるものの、界面活性剤のブリードによる膜表面の汚染や界面活性剤の揮散逸失により制電性の経時的低下などの問題があり、充分満足すべきものとは言えなかった。

【０００３】

このような高分子化合物の水性分散液の一つとして、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体のアイオノマーをベースとするものは古くから知られており、その利用についての提案も数多くなされている。そして（メタ）アクリル酸含量が大きく、中和度の充分に大きいアイオノマーは、界面活性剤を用いなくても充分に安定な水性分散液となることも知られている。これら提案における水性分散液の殆どが、具体的にはナトリウムイオン又はアンモニアイオンをイオン源とする水性分散液を主対象とするものであり、カリウムイオンをイオン源とするものの使用可能性についても言及されているものは多いが、具体的な使用例はそれ程多くはない。そしてナトリウムイオンやアンモニウムイオンをイオン源とする水性分散液から得られる塗布膜は、通常は充分な制電性を有していない。

【０００４】

ところがカリウムイオンをイオン源とするアイオノマー水性分散液のうち、（メタ）アクリル酸含量が大きく、また中和度の高いものから形成される塗布膜が、充分な制電性を示すことは知られているが（例えば特開昭６０－２４０７０４、特開平４－３３９８４９、特開平８－２３１７９１など）、その一方で塗布膜の耐水性が悪く、塗布膜にぬめりがでたり、白化したりするトラブルが生ずるという欠点を有しており、その使用分野が限定される。また塗布膜の柔軟性が劣り、変形によって塗布膜の割れが生ずることがあり、またポリエステルやポリオレフィンに対しては密着性に劣るという欠点もある。従来、このようなカリウムアイオノマー水性分散液から形成される塗布膜の制電性を損なうことなく、上記のような欠点を全て改善するような提案はほとんどなかった。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況に鑑み、本発明者らは塗布膜が制電性を示さない高分子水性分散液に、上記のようなカリウムアイオノマーの水性分散液を混合することによって、塗布膜に制電性を付与すると同時に、カリウムアイオノマー水性分散液からの塗布膜の性状を改善する試みを行った。ところが高分子化合物水性分散液の性状によっては、両者の混合物は安定な水性分散液とならず、また両者の混合によって安定な水性分散液が得られる場合においても、塗布膜の制電性の付与という観点からは、カリウムアイオノマーを相当量配合しないと制電性が付与できず、したがって高分子化合物塗布膜の本来有する優れた特性を犠牲にする場合があった。またカリウムアイオノマー塗布膜の性状改善という観点からも、高分子水性分散液の少量配合によっては、充分な改善が達成できない場合があることが判明した。

【０００６】

そこで本発明者らは、これら混合系につきさらに検討を行った結果、両者の水性分散液の性状や配合割合等を適宜選択することにより、制電性を有し、またその他優れた特性を有する塗布膜を形成することができる混合水性分散液が得られることを知った。したがって本発明の目的は、制電性、その他優れた性状を有する塗布膜の形成が可能である、貯蔵安定性に優れた混合水性分散液を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

本発明は、（メタ）アクリル酸含量が１０～３０重量％、メルトフローレート（１９０℃、２１６０ｇ荷重）が１～１５００ｇ／１０分のエチレン・（メタ）アクリル酸共重合体の中和度が７５％以上のカリウム塩の固形分濃度が２～５０重量％の水性分散液（Ａ）と、光散乱法により測定した平均粒径が１ｎｍ～２００μｍ、固形分濃度が２～６０重量％、ｐＨが７以上の高分子水性分散液（Ｂ）が、固形分重量比で（Ａ）／（Ｂ）が１／９９～９９／１の割合で配合されてなる水性分散液に関する。（ここに（メタ）アクリル酸とはアクリル酸またはメタクリル酸をいう。）

【０００８】
【発明の実施の態様】
本発明で用いるアイオノマー水性分散液（Ａ）は、（メタ）アクリル酸含量が１０～３０重量％、好ましくは１５～２５重量％のエチレン・（メタ）アクリル酸共重合体のカリウムイオンによる中和度が７５％以上、好ましくは８０～１００％のカリウム塩の水性分散液である。上記共重合体には、エチレン及び（メタ）アクリル酸の他に、（メタ）アクリル酸エステルのような他の単量体が共重合されたものであってもよい。このような他の単量体は、例えば、２０重量％以下の量で共重合されている。
【０００９】
ここに（メタ）アクリル酸含量が上記範囲より少ない共重合体を用いると、水分散性良好な分散液を得ることが難しく、また制電性良好な塗布膜を得ることが難しくなる。一方、（メタ）アクリル酸含量が上記範囲より多い共重合体を使用すると、安定な分散液が得られないのみでなく、塗布膜の耐水性、機械的強度が低下するので好ましくない。またカリウムイオンによる中和度が上記範囲より小さいものを用いると、制電性良好な塗布膜を得ることが難しくなる。
【００１０】
エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体としては、水分散性や塗布膜強度などを勘案すると、１９０℃、２１６０ｇ荷重におけるメルトフローレートが１～１５００ｇ／１０分、とくに５０～１０００ｇ／１０分程度のものを使用するのが好ましい。
【００１１】
上記のようなカリウムアイオノマー水性分散液は、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体と水酸化カリウムを、該共重合体の融点以上で水中で撹拌することによって容易に得ることができる。水性分散液における固形分は、水性分散液の製造の容易さ、安定性、経済性等を考慮すると、２～５０重量％、とくに５～５０重量％程度に調整するのが望ましい。
【００１２】
本発明で用いられる水性分散液（Ｂ）は、ｐＨが７以上のもので、光散乱法によって測定した平均粒径が１ｎｍ～２００μｍ、好ましくは５～２０μｍで、かつ固形分濃度が２～６０重量％、好ましくは５～５０重量％のものである。水性分散液（Ｂ）のｐＨが７未満のものを使用すると、水性分散液（Ａ）との配合時にゲル化してしまい、良好な水性分散液を得ることはできない。尚、ｐＨが７未満の水性分散液でもアンモニア水等の塩基性水溶液でｐＨ７以上に調節することにより安定な水性分散液となるものは使用可能であり、水性分散液との混合に先立ち、ｐＨ７以上に調節される。
【００１３】
また平均粒径が２００μｍを越えるような水性分散液を用いると、水性分散液（Ａ）と均一に配合することができず、塗布膜にむらや割れが生じるので好ましくない。固形分濃度については、あまり高濃度のものを使用すると、水性分散液（Ａ）との配合が困難となるので上記範囲のものとされる。
【００１４】
水性分散液（Ｂ）として具体的には、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、スチレン・アクリル共重合体、及びこれらの３元以上の共重合体、ＳＢＲ、ＢＲ、ＭＢＲ、ＮＢＲ、ＣＲ、ウレタン樹脂、ウレタン・アクリル共重合体、ウレタン・ビニル共重合体、シリコーン樹脂、シリコーン－アクリル共重合体、エポキシ樹脂、エポキシ－アクリル共重合体、フッ素樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン・アクリル共重合体の水分散体など、「エマルジョンの市場分析とメーカー戦略」（シーエムシー　プラネット事業部編、１９９４）記載の商品を挙げることができる。さらに、ポリアクリルアミド系樹脂（ポリストロン：荒川化学工業）、ポリアミド系樹脂（アラフィックス：荒川化学工業）、塩化ビニリデン系樹脂（クレハロン：呉羽化学工業）、ポリエステル系樹脂（ペスレジン：高松油脂）、塩素化ポリプロピレン（ＨＡＲＤＬＥＮ：東洋化成工業）、ポリエチレン（ケミパール：三井石油化学）、エチレン・プロピ

レン共重合体（ケミパール：三井石油化学）や、その他にもスチレン系樹脂、酸化ポリエチレン系樹脂、塩素化ポリエチレン系樹脂、ＥＰＤＭ系樹脂、フェノール樹脂系樹脂、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン・エチレン共重合体などの水分散体も用いることができる。これらは２種以上併用することができる。

【００１５】

水性分散液（Ａ）と（Ｂ）の配合比率は、固形分重量比で１／９９～９９／１、好ましくは５／９５～９５／５であるが、とくにカリウムアイオノマー塗布膜の性能をできるだけ生かしたい場合には、（Ａ）と（Ｂ）の比率を５０／５０～９９／１、とくに６０／４０～９５／５とするのが好ましく、また高分子水性分散液の塗布膜の性状をできるだけ生かしたい場合には、その比率を１／９９～５０／５０、とくに５／９５～３０／７０の割合とするのが好ましい。

【００１６】

本発明の混合水性分散液の調製は、水性分散液（Ａ）と（Ｂ）を撹拌しながら混合することによって行うことができる。この場合、とくに加温の必要はない。また別法として、（Ａ）及び（Ｂ）のベース樹脂を予めメルトブレンドあるいはドライブレンドし、しかるのちに水中に分散することもできる。いずれにしても本発明は、このような製法によって限定されるものではない。

【００１７】

水性分散液（Ａ）及び水性分散液（Ｂ）にも、いずれか一方又は双方に、あるいは両者の混合後に、任意の添加剤を配合することができる。このような添加剤として、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールのような多価アルコール類、水溶性エポキシ化合物、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールのようなモノアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、プロピレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノアセテートのようなエステル類、顔料、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、可塑剤、防腐剤、消泡剤、増粘剤、抗菌剤などを挙げることができる。

【００１８】

本発明で得られる水性分散液組成物は、貯蔵安定性に優れ、種々の基材に対する被覆材として有用である。このような水性分散液を塗布することのできる基材としては、例えば、高、中、低密度ポリエチレン、エチレン・α－オレフィン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体またはそのアイオノマー、エチレン・（メタ）アクリル酸・（メタ）アクリル酸エステル共重合体またはそのアイオノマー、ポリプロピレン、ポリ－１－ブテン、ポリ－４－メチル－１－ペンテンのようなオレフィン重合体又は共重合体、ポリスチレン、ＡＢＳ系樹脂、スチレン・ブタジエンブロック共重合体のようなスチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートのようなポリエステル、ナイロン６、ナイロン６６のようなポリアミド、ポリ塩化ビニルおよびこれらの任意割合のブレンドのような各種重合体、鉄、鋼、アルミニウム、ステンレス等の金属、木材、付き板、紙などの天然素材、天然及び合成皮革、ナイロン、ポリエステル、アクリル、ウレタン、レーヨン等の繊維、織物、不織布などを例示することぎできる。

【発明の効果】

【００１９】

本発明の水性分散液をこのような基材上に塗布して得られた塗布膜は、制電性を示すとともに、カリウムアイオノマー水性分散液から得られた塗布膜に比べて、耐水性等の物性が改善されており、各成分の組成や配合比率を適宜選択することにより、基材に対する優れた接着性、耐水性、柔軟性、光沢、耐油性、熱接着性、製膜性、防曇性、耐ブロッキング

性、透明性、柔軟性、塗工性、再溶解性、フィラー分散性、耐チッピング性、インキ吸収性、印刷適性等に優れている。したがってインキ、塗料、接着剤などとして利用することができる。

【００２０】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を詳しく説明する。なお、実施例において用いた水性分散体を構成する重合体の種類、物性測定法等は次の通りである。

【００２１】

１．水性分散体

（Ａ）エチレン・アクリル酸共重合体のカリウム塩分散液

（ＥＡＡ－Ｋ・９０％）

エチレン・アクリル酸共重合体（アクリル酸含量：２０重量％、ＭＦＲ：３００）のカルボキシル基の９０ｍｏｌ％をカリウムで中和した固形分２５ｗｔ％の水分散液

【００２２】

（Ｂ）高分子水性分散液

使用した各種高分子水性分散液（Ｂ－１）～（Ｂ－１５）の種類、商品名、ｐＨ、平均粒径及び固形分濃度を表１に示した。

【００２３】

なお、上記高分子水性分散液の物性測定は下記の方法による。

（１）ｐＨ

ＪＩＳ　Ｋ６８３３に準拠。

（２）粒径

レーザー光散乱式粒度分布測定装置　ＮＩＣＯＭＰ　３７０ＨＰＬを用いて測定。

【００２４】

【表１】

記号	種　類	商　品　名	メーカー名	ｐＨ	平均粒径（μｍ）	固形分濃度（wt%）
Ｂ－１	アクリル樹脂エマルジョン	ニューコートＫＴ－００２	新中村化学工業	7.0	0.10	４６
Ｂ－２	〃	バナテックスＦＢ－３０１	〃	6.5	0.17	４５
Ｂ－３	〃	バナレジンＨ７３０	〃	8.5	0.03	２０
Ｂ－４	スチレンアクリル樹脂エマルジョン	ＥＬポリマーＷＳ－５２－Ｕ	〃	10.0	1.03	１０
Ｂ－５	塩素化ＰＰエマルジョン	ＥＨ－２０２	東洋化成工業	9.0	0.50	２１
Ｂ－６	ＳＢＲエマルジョン	ＮＩＰＯＬＬＸ４２６	日本ゼオン	8.5	0.12	５０
Ｂ－７	〃	ＮＩＰＯＬＬＸ４１６	〃	8.0	0.11	４８
Ｂ－８	ポリエステルエマルジョン	ＴＡＤ１２００	東洋紡績	8.0	0.08	３６
Ｂ－９	〃	ＴＡＤ２２００	〃	8.0	0.08	３５
Ｂ－10	〃	ＴＡＤ３２００	〃	8.0	0.10	３４
Ｂ－11	エチレン・プロピレン共重合体エマルジョン	ケミパールＡ－１００	三井石油化学工業	9.0	8.70	４０
Ｂ－12	ポリオレフィンエマルジョン	ケミパールＷ－２００	〃	9.0	4.69	４０
Ｂ－13	〃	ケミパールＷ－５００	〃	9.0	1.84	４０
Ｂ－14	ウレタンエマルジョン	スーパーフレックス－１０７Ｍ	第一工業製薬	7.5	0.05	２５
Ｂ－15	ＥＶＡエマルジョン	ケミパールＶ－１００	三井石油化学工業	8.0	17.4	４０

【００２５】
２．基材
二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（ＯＰＥＴ）
厚み：５０μｍ
【００２６】
３．塗膜物性の非帯電性（表面抵抗率）の測定方法
水性分散体を基材上に塗布し、加熱乾燥によりフィルム化したサンプルを、乳化剤等添加剤の影響を除くために一度十分水洗いする。その後、再度乾燥を行い、温度２３℃、相対湿度４０％で２４時間エージングした後、塗膜面の表面抵抗率を三菱油化製高抵抗率計（ＨＩＲＥＳＴＡ－ＩＰ）で測定した。
【００２７】
［実施例１］
常法により作製したエチレン・アクリル酸共重合体のカリウム塩水性分散液（Ａ）に高分子水性分散液として、表１記載のアクリルエマルジョンニューコートＫＴ－００２（Ｂ－

１）を固形分重量比でＡ／Ｂ＝７／３の比率になるように配合した。得られた混合水性分散体をＯＰＥＴ基材上に塗布し、１５０℃で５分間乾燥させ厚さ３μｍの塗膜を作製した。かくして得られた水性分散体薄膜が表面に形成されたＰＥＴシートについて前記３．の方法により表面抵抗率を測定した。結果を表２に示す。

【００２８】

［実施例２～３３］

実施例１において、高分子水性分散液として、（Ｂ－１）の代わりに、表１記載の（Ｂ－２）～（Ｂ－１５）の各種高分子水分散液を用い、エチレン・アクリル酸共重合体のカリウム塩水性分散液（Ａ）と高分子水分散液（Ｂ）とを、固形分重量比（Ａ／Ｂ）を表２～表３に示す比率で配合し、実施例１と同様にしてＯＰＥＴ基材上に塗膜を形成させ、表面抵抗率を測定した。結果を表２～表３に示す。

【００２９】

［比較例１～１５］

実施例１～３３において、エチレン－アクリル酸共重合体のカリウムディスバージョンを添加せず、表３記載の（Ｂ－１）～（Ｂ－１５）の各種高分子水分散液のみを基材上に塗布し、実施例１～３３と同様にして塗膜を形成させ、表面抵抗率を測定した。結果を表４に示す。

【００３０】

【表２】

	組成		表面抵抗率（Ω）
	高分子水性分散液（B）の種類	A／B配合比（固形分重量比）	
実施例１	Ｂ－１	７／３	9×10^{9}
実施例２	Ｂ－２	２／１	5×10^{8}
実施例３	Ｂ－２	１／２	5×10^{12}
実施例４	Ｂ－３	２／１	5×10^{8}
実施例５	Ｂ－３	１／２	8×10^{13}
実施例６	Ｂ－４	７／３	3×10^{8}
実施例７	Ｂ－４	６／４	8×10^{9}
実施例８	Ｂ－４	４／６	5×10^{8}
実施例９	Ｂ－５	５／１	4×10^{8}
実施例10	Ｂ－６	２／１	1×10^{9}
実施例11	Ｂ－６	１／２	2×10^{10}

【００３１】

【表３】

	組　　成		表面抵抗率（Ω）
	高分子水性分散液（B）の種類	A／B配合比（固形分重量比）	
実施例12	B－7	7／3	1×10^{9}
実施例13	B－7	1／1	8×10^{9}
実施例14	B－7	1／2	6×10^{10}
実施例15	B－8	3／1	5×10^{11}
実施例16	B－9	3／1	2×10^{12}
実施例17	B－9	4／6	9×10^{11}
実施例18	B－9	3／7	2×10^{13}
実施例19	B－10	8／2	2×10^{11}
実施例20	B－10	4／6	4×10^{11}
実施例21	B－11	7／3	3×10^{9}
実施例22	B－11	4／6	1×10^{9}
実施例23	B－11	1／9	1×10^{10}
実施例24	B－12	7／3	2×10^{8}
実施例25	B－12	4／6	7×10^{8}
実施例26	B－12	1／9	1×10^{9}
実施例27	B－13	7／3	7×10^{9}
実施例28	B－13	4／6	2×10^{11}
実施例29	B－13	1／9	2×10^{9}
実施例30	B－14	4／1	7×10^{8}
実施例31	B－14	1／1	2×10^{11}
実施例32	B－15	7／3	1×10^{8}
実施例33	B－15	1／1	2×10^{9}

【００３２】
【表４】

	高分子水性分散液（B）の種類	表面抵抗率（Ω）
比較例１	Ｂ－１	1×10^{14}以上
比較例２	Ｂ－２	1×10^{14}以上
比較例３	Ｂ－３	1×10^{14}以上
比較例４	Ｂ－４	4×10^{8}
比較例５	Ｂ－５	2×10^{13}
比較例６	Ｂ－６	1×10^{14}以上
比較例７	Ｂ－７	1×10^{14}以上
比較例８	Ｂ－８	1×10^{14}以上
比較例９	Ｂ－９	1×10^{14}以上
比較例１０	Ｂ－１０	1×10^{14}以上
比較例１１	Ｂ－１１	1×10^{14}以上
比較例１２	Ｂ－１２	1×10^{14}以上
比較例１３	Ｂ－１３	1×10^{14}以上
比較例１４	Ｂ－１４	1×10^{14}以上
比較例１５	Ｂ－１５	1×10^{14}以上

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] F I
C０９Ｊ 201/00 C０９Ｊ 201/00

(56)参考文献 特開平０９－０３１２７４（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３３９８４９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08J 3/03- 3/075
C08L 23/00- 23/36
C09D123/00-123/36
C09J123/00-123/36