

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6250652号
(P6250652)

(45) 発行日 平成29年12月20日 (2017.12.20)

(24) 登録日 平成29年12月1日 (2017.12.1)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 D 123/02 (2006.01) C O 9 D 123/02
C O 9 D 123/30 (2006.01) C O 9 D 123/30
C O 9 D 7/12 (2006.01) C O 9 D 7/12
C O 8 L 23/00 (2006.01) C O 8 L 23/00
C O 8 L 23/30 (2006.01) C O 8 L 23/30

請求項の数 10 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-517317 (P2015-517317)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成25年6月7日 (2013.6.7)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2015-528830 (P2015-528830A)		エルシー
(43) 公表日	平成27年10月1日 (2015.10.1)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/044624		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02013/188220		O
(87) 国際公開日	平成25年12月19日 (2013.12.19)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成28年6月6日 (2016.6.6)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	61/659, 515	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成24年6月14日 (2012.6.14)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング分散液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機連続相中に分散する、全分散液の1～60重量パーセントの固形成分を含む分散液であって、前記固形成分が、

a. 40～95重量パーセントの、炭素及び水素のみを含み、ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定した数平均分子量が、モル当たり400グラムを超えるポリオレフィンと、

b. 5～40重量パーセントの官能化ポリオレフィンのアミン塩と、

c. 0～20重量パーセントの任意選択の添加剤と、

の配合物を含み、

ポリオレフィン成分(a)、官能化ポリオレフィンのアミン塩(b)及び任意選択の添加剤(c)の重量パーセントは全固形成分重量に対するものであり、前記固形成分は粒子として分散し、ポリオレフィン成分(a)及び官能化ポリオレフィンのアミン塩(b)は、光学顕微鏡で決定した平均粒子径が35マイクロメートル未満であり、前記有機連続相並びにポリオレフィン(a)及び官能化ポリオレフィンのアミン塩(b)は、前記有機連続相が、ポリオレフィン(a)及び官能化ポリオレフィンのアミン塩(b)に対して分散支持媒体となるように選択され、および

有機相が前記有機連続相を形成するように、前記有機相がトルエン、2-ブトキシエタノール、およびプロピレングリコールメチルエーテルからなる群から選択される、分散液

。

【請求項 2】

全分散液の重量を基準として、30重量パーセント以上の固形分を含む、請求項 1 に記載の分散液。

【請求項 3】

前記アミン塩が第二級又は第三級アミン塩である、請求項 1 又は 2 に記載の分散液。

【請求項 4】

前記任意選択の添加剤が、前記官能化ポリオレフィンとの反応性を有する架橋剤を含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の分散液。

【請求項 5】

前記官能化ポリオレフィンが、プロトン化された酸基および非プロトン化酸基ならびに酸塩から選択される官能基を含むポリオレフィンより選択される、請求項 4 に記載の分散液。

10

【請求項 6】

更に、塩化ビニルポリマーを含まない、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の分散液。

【請求項 7】

ポリオレフィン成分 (a) 及び官能化ポリオレフィンのアミン塩 (b) の水性分散液を調製することと、

前記分散液を噴霧乾燥してポリオレフィン成分 (a) 及び官能化ポリオレフィンのアミン塩 (b) を粉体として単離することと、その後

ポリオレフィン成分 (a) 及び官能化ポリオレフィンのアミン塩 (b) を前記有機連続相中に分散させることと、
を含む、請求項 1 に記載の分散液を調製するための方法。

20

【請求項 8】

基材をコーティングするための方法であって、前記基材上に請求項 1 に記載の分散液を配することを含む、方法。

【請求項 9】

前記基材が金属である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記金属上に請求項 1 に記載の分散液を配する前又は後のいずれかに、前記金属が缶に成形される、請求項 9 に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コーティング用配合物としての使用、詳細には缶用途向けの金属表面コーティングに好適な分散液、及び該分散液を用いて基材をコーティングするための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高分子物質の分散液はコーティング用途にとって望ましい。コーティング技術における一つの特別な分野は、缶として用いるための金属表面のコーティング分野である。金属表面のコーティングは、金属と金属缶の内容物（例えば、缶内に包装された食品及び飲料）との相互作用を防止するために望ましい。かかる缶コーティング用途においては、コーティング自体がバリア特性を提供しなければならず、耐性をもたなければならず、且つ、缶の内容物と相互作用する又は缶の内容物を汚染することがあってはならない。該コーティングはまた、金属の平面シート上にコーティングすることができ、その後、コーティングを傷付けることなく、シート状金属を巻き取ること及び缶に成形することができるよう、十分に柔軟でなければならない。

40

【0003】

エポキシ及び塩化ビニルポリマー（例えば、ポリ塩化ビニル（PVC））は、缶コーティング剤の一つの選択肢とされてきた。しかし、当業界は、エポキシ及び塩化ビニルポリ

50

マーのコーティング剤から差別化し、より軽量のフィルム重量を達成し、硬化温度要件を低減し、コーティング剤の柔軟性を向上させ、且つ環境面での懸念を有し得る成分を回避するための新世代のコーティング剤が求められている。

【 0 0 0 4 】

水性分散液（すなわち、水の連続相を有する分散液）もまた、主として噴霧コーティング剤として、金属表面などの基材のコーティングにますます利用可能になっている。しかしながら、水性分散液は、有機系組成物を用いた使用に向けて設計されたコーティング装置には概して不適合であり、該装置は概してロール塗工に基づいている。従前の有機性コーティング配合物は、一般的に樹脂及びその他の成分を有機連続相中に溶解することによって調製され、有機連続相の溶解力が、当該配合物中に含んでもよい樹脂の比率を制限することになり得る。結果として、有機相の濃度が格段に高くなってしまい（配合物の70重量パーセントより大きい）、これは低効率及びコーティング中の高濃度の揮発性有機成分に該当する。

10

【 0 0 0 5 】

従って、缶として用いるために、金属基材のコーティングに用いることが好適であり、エポキシ及びPVCを含まず、有機相中への樹脂の溶解性によって制限されない、有機系（有機連続相の）分散液を特定することが望ましい。

【 0 0 0 6 】

官能化ポリオレフィン分散液に比較してコストを低く保つために、コーティングの固形分重量の主成分でないとしても重要である、低コストの非官能化ポリオレフィンを含む有機系分散液を特定することが更に望ましい。有機連続相を最少化し、コーティング率及びコーティング重量を最大化するためには、かかる有機系分散液が、（全分散液重量を基準として）少なくとも30重量パーセント固形分であることが一層更に望ましい。一層より好ましいことは、分散液の長期安定性を得るために、有機系分散液中の粒子が10マイクロメートル未満の大きさを有することである。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記要望に適合することができる有機系分散液を提供する。本発明の分散液は、金属表面用のコーティング剤としての使用に好適であり、非官能化ポリオレフィンを主成分として含有することができ、分散液の重量を基準として30重量パーセント以上の固形分含有量を有することができる固形成分を含んでもよい。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

第1の態様において、本発明は、有機連続相中に分散する、全分散液の1～60重量パーセントの固形成分を含む分散液であって、上記固形成分が、（a）40～95重量パーセントの、炭素及び水素のみを含み、ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定した数平均分子量が、モル当たり400グラムを超えるポリオレフィンと、（b）5～40重量パーセントの、官能化ポリオレフィンのアミン塩と、（c）0～20重量パーセントの任意選択の添加剤と、の配合物を含み、ポリオレフィン成分（a）、官能化ポリオレフィンのアミン塩（b）及び任意選択の添加剤（c）の重量パーセントは全固形分重量に対するものであり、上記固形分は粒子として分散し、ポリオレフィン成分（a）及び官能化ポリオレフィンのアミン塩（b）は、光学顕微鏡で決定した平均粒子径が35マイクロメートル未満であり、上記有機連続相並びにポリオレフィン（a）及び官能化ポリオレフィンのアミン塩（b）は、上記有機連続相が、ポリオレフィン（a）及び官能化ポリオレフィンのアミン塩（b）に対して分散支持媒体となるように選択される、分散液である。

40

【 0 0 0 9 】

第2の態様において、本発明は、ポリオレフィン成分（a）及び官能化ポリオレフィンのアミン塩（b）の水性分散液を調製することと、上記分散液を噴霧乾燥してポリオレフィン成分（a）及び官能化ポリオレフィンのアミン塩（b）を粉体として単離することと

50

、その後ポリオレフィン成分（a）及び官能化ポリオレフィンのアミン塩（b）を上記有機連続相中に分散させることと、を含む、第1の態様の分散液の調製方法である。

【0010】

第3の態様において、本発明は、基材をコーティングするための方法であって、上記基材上に第1の態様の分散液を配することを含む、方法である。

【発明の効果】

【0011】

本発明の分散液及び方法は、基材、特に缶の製造用の金属基材にコーティング剤を塗工するために有用である。

【発明を実施するための形態】

10

【0012】

本発明の分散液は、有機連続相中に分散した固形分を含む。固形分含有量は、分散液の全重量に対して1重量パーセント（重量％）以上、好ましくは10重量％以上、より好ましくは20重量％以上、一層より好ましくは30重量％以上である。同時に、固形分含有量は、分散液の全重量に対して60重量％以下であることが望ましい。10重量％未満の固形分を有する分散液は、コーティングの形成において散逸する90重量％の有機連続相に起因して、過剰な揮発性有機化合物の放出をもたらすことから、望ましくない。60重量％を超える固形分を有する分散液は、その高い粘度に起因して、基材上にコーティングとして塗工することが不適当な程に困難となる傾向にある。「固形分」とは、有機連続相の除去後に残留する成分であり、分散液の分散相である成分をいう。

20

【0013】

本発明の分散相（すなわち、「固形成分」又は「固形分」）は、（a）炭素及び水素のみを含むポリオレフィン、（b）官能化ポリオレフィンのアミン塩、及び（c）任意選択で、任意選択の添加剤を含む。

【0014】

炭素及び水素のみを含むポリオレフィン（すなわち、「非官能化ポリオレフィン」）は、全固形分重量に対して40重量％以上、好ましくは50重量％以上、一層より好ましくは60重量％以上の濃度で存在し、70重量％以上の濃度、80重量％以上の濃度でも存在してもよい。同時に、非官能化ポリオレフィンの濃度は、望ましくは、全固形分重量に対して95重量％以下、好ましくは90重量％以下である。40重量％未満の場合は、コーティングに対して所望のバリア特性を付与するには、非官能化ポリオレフィンが不十分である。95重量％を超える場合は、コーティングに対して十分な結合剤としての役割を果たすには、官能化ポリオレフィンのアミン塩が不十分であり、それにより、コーティングは所望されるよりも耐性が低くなる傾向にある。

30

【0015】

好適な炭素及び水素のみを含むポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリブチレンポリマー、並びに、オレフィン系モノマーのポリマー及び異なるオレフィン系モノマーの共重合体の任意の1種以上の任意の組み合わせが挙げられる。非官能化ポリオレフィンは、最終的なコーティングにおいて、バリア材としての役割を果たす。非官能化ポリオレフィンは、ポリプロピレン部分が最終的なコーティングにおいて最適なバリア特性を付与することから、ポリプロピレン単体重合体又はプロピレン共重合体であることが望ましい。高密度ポリエチレン（HDPE）もまた、望ましい非官能化ポリオレフィンである。

40

【0016】

炭素及び水素のみを含む好適なポリオレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、及び1-ドデセンなどの1種以上のα-オレフィンの単体重合体及び共重合体（エラストマーを含む）であって、一般的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-3-メチル-1-ブテン、ポリ-3-メチル-1-ペンテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エ

50

チレン - プロピレン共重合体、エチレン - 1 - ブテン共重合体、及びプロピレン - 1 - ブテン共重合体によって代表される上記重合体；一般的には、エチレン - ブタジエン共重合体及びエチレン - エチリデンノルボルネン共重合体によって代表される、 α -オレフィンの共役又は非共役ジエンとの共重合体（エラストマーを含む）；及び、一般的には、エチレン - プロピレン - ブタジエン共重合体、エチレン - プロピレン - ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン - プロピレン - 1, 5 - ヘキサジエン共重合体、及びエチレン - プロピレン - エチリデンノルボルネン共重合体によって代表される、2 種以上の α -オレフィンの共役又は非共役ジエンとの共重合体などのポリオレフィン（エラストマーを含む）が挙げられる。

【0017】

10

非官能化ポリオレフィンは、ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定される数平均分子量が、モル当たり400グラム（g / モル）よりも大きく、好ましくは1000 g / モル以上、より好ましくは5,000 g / モル以上であり、10,000 g / モル以上、50,000 g / モル以上でさえあってもよい。

【0018】

分散相は、更に、官能化ポリオレフィンのアミン塩を、全固形分の重量を基準として、5重量%以上、好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重量%以上の濃度で含み、30重量%以上の濃度で存在してもよい。同時に、官能化ポリオレフィンのアミン塩は、全固形分の重量を基準として40重量%以下の濃度で存在することが望ましい。

【0019】

20

官能化ポリオレフィンのアミン塩は、アミンカチオンで錯化されたアニオン性である官能基（例えば、非プロトン化酸官能基）を有する官能化ポリオレフィンである。アミン塩は、本発明の固形分中の全官能化ポリオレフィン塩の50重量%超を構成することが望ましく、70重量%以上、好ましくは80重量%以上、一層より好ましくは90重量%以上、最も好ましくは100重量%を含むことが望ましい。

【0020】

官能化ポリオレフィンは、炭素及び水素以外の原子を含むポリオレフィンである。一般的には、官能化ポリオレフィンは、プロトン化された酸基（-COOH）又は非プロトン化酸基（-COO⁻）、又は酸の塩などの官能基を含む。例えば、本発明において用いる官能化ポリオレフィンのアミン塩を形成するために好適な官能化ポリオレフィンとしては、エチレン / アクリル酸共重合体（例えば、PRIMACOR（商標）（The Dow Chemical Companyの商標）、NUCREL（商標）（E. I. Du Pont de Nemours and Companyの商標）及びESCOR（商標）（ESCORはExxon Corporationの商標）の商品名の下で販売されるポリマー）、エチレン / メタクリル酸共重合体（例えば、NUCREL（商標）の商品名の下で販売されるポリマー）、無水マレイン酸改質ポリオレフィン（例えば、LICOCENE（商標）（Clariant AG Corporationの商標）、EPOLENE（商標）（EPOLENEはWestlake Chemical Corporationの商標）及びMORPRIME（商標）（Rohm and Hass Chemicals LLCの商標）の商品名の下で販売されるポリマー）が挙げられる。これらの官能化ポリオレフィンを、相当する官能化ポリオレフィンのアミン塩を形成するために、アミンと反応させる。

30

40

【0021】

官能化ポリオレフィンの例えばカリウム又はナトリウム塩とは異なり、アミン塩は、アミン上の有機ペンダント基に起因して、有機連続相中に分散可能である。カリウム及びナトリウム塩などの塩は、有機連続相とより相互作用し難く、有機連続相中で安定な分散液を形成することができない。有機連続相中で最適な分散性を得るためには、官能化ポリオレフィンのアミン塩は第二級及び／又は第三級アミン塩であることが望ましい。第二級アミン塩は第二級又は第三級アミンカチオンを含み、第三級アミン塩は第三級アミンカチオンを含む。おそらく、上記アミン塩は第二級及び第三級アミンカチオンの両方を含んでも

50

よく、第二級及び第三級アミン塩の両方であってよい。

【0022】

分散相は、更に任意選択の添加剤を含んでもよく、或いは、追加の添加剤を含まなくてもよい。追加の添加剤は、全固形分重量に対して0重量%以上の濃度で存在し、5重量%以上、10重量%以上又は15重量%以上の濃度で存在してもよい。同時に、任意選択の添加剤の総量は、一般的に全固形分重量に対して20重量%以下である。好適な任意選択の添加剤の例としては、顔料、潤滑剤、触媒、湿潤剤、消泡剤、流動剤、流動性改良剤、剥離剤、滑剤、抗ブロッキング剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、接着促進剤、分散助剤、及び腐食防止剤（アルミニウム及び亜鉛等）の任意の1種以上の任意の組み合わせが挙げられる。

10

【0023】

分散相は、有機連続相中に分散した粒子の形態にある。ポリオレフィン成分（すなわち、非官能化ポリオレフィン及び官能化ポリオレフィンのアミン塩の両方）は、35マイクロメートル未満、好ましくは25マイクロメートル未満、より好ましくは10マイクロメートル未満、一層より好ましくは5マイクロメートル未満の平均粒子径を有し、1マイクロメートル未満であってもよい。最適なコーティング特性のためには、ポリオレフィン成分、好ましくは全固形成分が、当該分散液が用いられて形成することとなる所望のコーティングの厚さよりも小さな粒子径を有することが望ましい。その点において、全ての分散固形分粒子が、20マイクロメートル未満、好ましくは10マイクロメートル未満、一層より好ましくは5マイクロメートル未満の粒子径を有することが更に望ましい。分散粒子の平均粒子径及び粒子径分布は、光学顕微鏡により決定する。

20

【0024】

有機連続相は、分散相の非官能化ポリオレフィン及び官能化ポリオレフィンのアミン塩の両方（「ポリオレフィン成分」と総称する）に対する分散支持媒体である。ポリオレフィン成分の選択のために、有機相中ポリオレフィン成分が10重量%の分散液を調製し、23 で、ボルテックスミキサー中、毎分2000回転で2分間混合することにより、有機相が分散支持媒体であるかどうかを判定する。23 、2日間にわたる貯蔵の間に明確な相分離（例えば、沈殿、凝集又は層化）又はゲル化がない場合には、当該有機相は当該ポリオレフィン成分に対して「分散支持媒体」である。

【0025】

30

好適な有機相として役割を果たすことができる化合物の例としては、下記の任意の1種以上の任意の組み合わせが挙げられ、当該化合物の例はアルコール、エステル、ケトン、エーテル、グリコールエーテル、炭化水素、芳香族溶媒である。例えば、有機相は、選択されたポリオレフィン成分に対して分散支持媒体として適格であるとの前提において、下記の1種以上の任意の組み合わせから選択することができ、当該化合物の例はエタノール、イソプロピルアルコール、n - プロピルアルコール、n - ブタノール、イソブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、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イソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールグリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、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n - プロピルエーテル、プロピレングリコールn - ブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールn - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールn - ブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセ

40

50

テート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソブチルヘプチルケトン、メチルイソブチルケトン、Ecosoft IK、エチルアミルケトン、エチルブチルケトン、トルエン、キシレン、aromatic 100、aromatic 150、aromatic 200、酢酸n-プロピル、プロピオン酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸n-ブチル、及び二塩基性エステルである。

【0026】

上記分散液は、基材に塗工されると基材上にコーティングを形成する。コーティング中において、官能化ポリオレフィンのアミン塩は、非官能化ポリオレフィンに対する結合剤及び接着促進剤の役割を果たす。得られるコーティング中の結合剤が架橋された状態となり、それにより該コーティングの保全性を向上させるように、分散液は、官能化ポリオレフィンのアミン塩との反応性を有する、1種以上の架橋剤を更に含むことが望ましい。架橋剤は、少なくとも2つの官能化ポリオレフィンのアミン塩と反応し、相互に結合する。官能化ポリオレフィンのアミン塩との反応性を有する好適な架橋剤としては、異なる2つの分子上のアミン塩のアニオン性官能基（例えば、カルボキシレート基）と反応する官能基を有し、これにより当該分子を相互に架橋するポリマーが挙げられる。好適な架橋剤の例としては、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、アミノ-ホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、及びブロックイソシアネート樹脂が挙げられる。

【0027】

本発明の分散液の一つの望ましい特徴は、塩化ビニルポリマー、エポキシ、及び塩化ビニルポリマーとエポキシとの両方でさえも含まなくてもよいことである。

【0028】

本発明は、基材をコーティングするための方法であって、上記基材上に本発明の分散液を配することを含む上記方法を包含する。疑念を避けるために、「分散液を配する」は、分散液を含む配合物、すなわち組成物を配することを包含する。本発明の分散液を用いた基材のコーティングに際して、有機連続相は、基材上にコーティングとして固形成分を残して散逸する。一般的には、本発明の分散液を、物理的に基材上に塗工する直接接触アプリケーションを用いて基材上に配する。例えば、ロール塗工は、満足できる、本発明の分散液を基材に塗工する方法である。ロール塗工は、分散液が塗布された又は分散液を含むアプリケーションを基材上で回転させ、それによって分散液をアプリケーションから基材に配することを行う。

【0029】

本発明の分散液は、金属製、プラスチック製、セラミック製、木材製及び/又はガラス製を始めとする、多くの異なる種類の基材上に塗工することができる。該分散液は、アルミニウム、ブリキ板、及び電氣的にクロムコーティングされた鋼鉄などの金属基材上へのコーティングの塗工に特に有用である。コーティングは、分散液を金属上に配する前又は後に缶に成形される金属基材のコーティングに、特に缶への成形の前に分散液を金属上に配する場合に、特に適する。

【0030】

本発明の分散液は、基材上にコーティングされる場合、連続したフィルムコーティングを形成する。一般的には、連続したフィルムコーティングの形成を促進するために、分散液が基材上にコーティングされた後に、分散液を加熱することが望ましい。得られるコーティングの架橋を誘起するために、放射線（例えば、電子線の形態で）の照射も、望ましい場合がある。

【0031】

本発明の分散液を調製する一つの望ましい方法は、ポリオレフィン成分の水性分散液を調製することと、該分散液を噴霧乾燥してポリオレフィン成分を粉体として単離することと、その後ポリオレフィン成分を有機連続相中に分散させることとを含む。この方法の一つの実施形態が実施例に詳細に記載される。

【実施例】

【 0 0 3 2 】

以下の実施例は、本発明の実施形態を更に例示する役割を果たす。

【 0 0 3 3 】

ポリオレフィン成分の調製

ポリオレフィン成分は、初めにポリオレフィン成分を水相中に分散させ、その後該水性分散液を噴霧乾燥してポリオレフィン成分の粉体を単離することによって、再分散可能な粉体として調製される。

【 0 0 3 4 】

下記の成分を用いて水性分散液を調製する。

【表 1】

成分	種類	供給速度
ベースポリマー	約 32 ～ 38g/10min のメルトインデックス (ASTM D1238、230°C/2.16Kg) を有するポリプロピレン。例えば、The Dow Chemical Company より入手可能な PP 6D43。	毎分 212 グラム (g/min)
第 1 の安定化剤	19.5 ～ 21.5 重量% のアクリル酸含有量及び約 300g/10min のメルトインデックス (ASTM D1238、190°C/2.16Kg) を有するエチレン-アクリル酸共重合体。例えば、PRIMACOR (商標) 5980i エチレン-アクリル酸共重合体 (PRIMACOR は The Dow Chemical Company の商標)。	68g/min
第 2 の安定化剤	130 ～ 150°C の範囲の軟化点を有する無水マレイン酸グラフトポリプロピレン。例えば LICOCENE (商標) PP MA 6452 (LICOCENE は Clariant AG Corporation の商標)。	23g/min

【 0 0 3 5 】

ベースポリマー、第 1 の安定化剤及び第 2 の安定化剤を、記載する供給速度で、該成分を溶融する 25 ミリメートル径の 2 軸押出機に供給する。押出機に対して、上記成分を 160 まで加熱する温度プロファイルを与え、160 に達したところで、押出機中の溶融した上記成分中に、ジメチルエタノールアミン (CAS 番号 108 - 01 - 1) を毎分 26 ミリリットル (ml/min) の速度で、及び水を 70 ml/min の速度で供給することを開始する。続いて、希釈のための別な水の流れを 320 ml/min の速度で押出機にポンプ注入し、押出機の温度プロファイルを、用いる背圧調整器を通して押出機を出る前に 100 未満に冷却させて、押出工程における水蒸気の生成を低減する。得られる分散液を冷却し、200 ミクロンのフィルターを通して過を行う。得られる分散液は、全分散液重量に対して約 42 重量% の固形分含有量を有する。得られる分散液中の分散粒子は、光学顕微鏡により決定した、1.0 マイクロメートルの平均粒子径を有する。分散粒子中のポリマーは、ジメチルエタノールアミンにより 120 % まで中和されている。

【 0 0 3 6 】

得られる分散液を噴霧乾燥して分散相粒子を単離する。Mobile Minor 噴霧乾燥器 (GEA Niro 製) 上に設置された 2 流体ノズル噴霧器を用いて、得られた分散液を噴霧乾燥する。ノズルへの空気圧を 100 キロパスカルに固定し、50 % 流量 (時間当たり 6 キログラムの空気流に相当) とする。上記分散液を加熱チャンバにポンプ注入すると、ノズル噴霧器において高空気圧により噴霧状態になる。窒素環境中、140 に固定された入口温度及び、分散液の供給速度の調整によって制御される、34 目標の出口温度で噴霧乾燥を行う。減圧ファンを用いて、チャンバから連続的に窒素及び水分を排出する。ほぼ乾燥したポリマー粉体を、装置付設のサイクロンに設置したガラスビン中に回収した。

【 0 0 3 7 】

得られるポリマー粉体組成は、エチレン - アクリル酸共重合体 22.5 重量%、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン 7.5 重量% 及びポリプロピレン 70 重量% である。

【 0 0 3 8 】

有機連続相中へのポリオレフィン成分の分散

本発明の分散液を形成するために、得られるポリマー粉体を、当該ポリマー粉体に対する分散支持媒体である有機相中に分散させる。得られたポリマー粉体を、当該ポリマー粉体に対して分散支持媒体ではない有機相中に分散させようとする、本発明の範囲外である不安定な分散液となった。

【 0 0 3 9 】

下記の表は、得られたポリマー粉体を、選択した有機相中に分散させるように試みた結果得られた実施例と、比較例とを示す。

【表 2】

実施例	有機相	固形分含有量	分散安定性
1	トルエン	20	安定
2	トルエン	30	安定
3	2-ブトキシエタノール	20	安定
4	プロピレングリコールメチルエーテル、90.1g/モル (例えば DOWANOL(商標)PM グリコールエーテル (DOWANOL は The Dow Chemical Company の商標))	20	安定
比較例 A	ブタノール	20	不安定
比較例 B	プロピレングリコール	20	不安定
比較例 C	ジエチレングリコールモノブチルエーテル (162.2g/モル)、例えば Butyl CARBITOL(商標)グリ コールエーテル (CARBITOL は The Dow Chemical Company の商標)	20	不安定
比較例 D	プロピレングリコール n-ブチルエーテル (132.2 g/ モル)、例えば DOWANOL(商標)PnB グリコールエー テル	20	不安定

【 0 0 4 0 】

実施例 1 ~ 4 は、多数の異なる分散支持媒体有機相を用いた本発明の例を示す。比較例 A ~ D は、ポリオレフィン成分と有機相との組み合わせであって、該有機相がポリオレフィンの組み合わせに対して分散支持媒体ではない上記組み合わせの例を示す。

【 0 0 4 1 】

更に、分散相 PHENODUR (商標) PR 5 1 6 フェノール硬化性フェノール樹脂 (PHENODUR は Cytec Surface Specialties の商標) を含むトルエン有機相を用いて分散液を企図した。結果を下記の表に示すが、実施例 5 は、全固形分重量を基準にして 20 重量%の PHENODUR (商標) フェノール硬化性フェノール樹脂を含み、実施例 6 は、全固形分重量を基準にして 40 重量%の PHENODUR (商標) フェノール硬化性フェノール樹脂を含んでいた。

【表 3】

実施例	有機相	固形分含有量	分散安定性
5	トルエン	30	安定
6	トルエン	30	安定

【 0 0 4 2 】

実施例 5 及び 6 は、本発明の分散液中に、硬化性フェノール樹脂を更なる固形成分として、40 重量%の固形分重量であっても含有させることができることを示す。

【 0 0 4 3 】

分散液による基材のコーティング

ワイヤー巻回ドロウダウンバー (12 インチ又は 22 インチのいずれか、下記表を参照) を用いて、アルミニウム基材 (Al1 Foil Inc. より供給の無色のアルミニウム缶原料 X 1 1 7 8 5 9 1 2 1 2) 上に、実施例 1 ~ 6 をドロウダウンしてコーティン

グフィルムを形成する。強制空気対流炉中で、200℃にて3～5分間（下記表を参照）コーティングを硬化し、その後、得られるコーティングをKonig硬度試験、クロスハッチ接着試験及びMEK往復ラビング試験手順を用いてキャラクタライゼーションを行う。乾燥フィルムの厚さを、渦電流コーティング厚さ測定器（BYK MPOR）を用いて決定する。試験及びキャラクタライゼーションの結果は下記の通りである。

【表1】

実施例	コーティング条件	乾燥フィルムの厚さ (μm)	Konig 硬度 (秒)	クロスハッチ接着	MEK 往復ラビング (サイクル数)
1	12 インチドローダウンバー、3 分間硬化	3.0	132	5B	20
2	22 インチドローダウンバー、5 分間硬化	6.6	109	3B	30
3	12 インチドローダウンバー、3 分間硬化	4.6	150	5B	30
4	12 インチドローダウンバー、3 分間硬化	3.6	111	5B	20
5	22 インチドローダウンバー、5 分間硬化	7.6	93	5B	60
6	22 インチドローダウンバー、5 分間硬化	8.9	120	4B	70

【0044】

Konig 硬度

試験はASTM D4366に準拠する。BYKガードナー振り子式硬度試験機を用い、三角形の振り子の振幅が6°から3°に低下するのに要する時間を、光センサを用いて決定する。

【0045】

クロスハッチ接着試験

試験はASTM D3359、試験Bに準拠する。それぞれの方向に10の切片を有し、隣接する切片間に1ミリメートルの距離を有する正方形の格子パターンを作製する。上記格子に感圧性テープを貼り付け、それを引き剥がす。接着を下記の評価基準に従って格付けする。

5B：切片の縁部が完全に平滑であり、格子の正方形が一切剥離していない。

4B：交差部においてコーティングの小片が剥離し、面積の5%未満が影響を受ける。

3B：縁部に沿って及び切れ目の交差部においてコーティングの小片が剥離する。影響を受ける面積が格子の5～15%である。

【0046】

MEK 往復ラビング

試験は、ASTM D5402 - 06方法3に準拠するが、但し、32オンスの片側が球状の頭部を有するハンマー及びグレード50の漂白した寒冷紗を用いる点を変更した。該寒冷紗をハンマーの平坦な端部に針金で括り付け、25回の往復ラビング毎に寒冷紗をMEKに浸し直す。一つの試験板終了毎に、寒冷紗を使用していない部分に位置を変更するか、又は交換する。

【0047】

実施例1～6は、上記のコーティング特性によって明らかなように、金属基材上に耐性のあるコーティングを形成する。本願において特許請求される本発明の他の分散液も同様に、特に金属基材上に耐性のあるコーティングを形成することが予想される。

(態 様)

(態 様 1)

有機連続相中に分散する、全分散液の 1 ～ 60 重量パーセントの固形成分を含む分散液であって、前記固形成分が、

a . 40 ～ 95 重量パーセントの、炭素及び水素のみを含み、ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定した数平均分子量が、モル当たり 400 グラムを超えるポリオレフィンと、

b . 5 ～ 40 重量パーセントの官能化ポリオレフィンのアミン塩と、

c . 0 ～ 20 重量パーセントの任意選択の添加剤と、
の配合物を含み、

ポリオレフィン成分 (a)、官能化ポリオレフィンのアミン塩 (b) 及び任意選択の添加剤 (c) の重量パーセントは全固形分重量に対するものであり、前記固形分は粒子として分散し、ポリオレフィン成分 (a) 及び官能化ポリオレフィンのアミン塩 (b) は、光学顕微鏡で決定した平均粒子径が 35 マイクロメートル未満であり、前記有機連続相並びにポリオレフィン (a) 及び官能化ポリオレフィンのアミン塩 (b) は、前記有機連続相が、ポリオレフィン (a) 及び官能化ポリオレフィンのアミン塩 (b) に対して分散支持媒体となるように選択される、分散液。

(態 様 2)

全分散液の重量を基準として、30 重量パーセント以上の固形分を含む、態様 1 に記載の分散液。

(態 様 3)

前記アミン塩が第二級又は第三級アミン塩である、態様 1 又は 2 に記載の分散液。

(態 様 4)

前記任意選択の添加剤が、前記官能化ポリオレフィンとの反応性を有する架橋剤を含む、態様 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の分散液。

(態 様 5)

前記架橋剤が、酸及び無水物より選択される官能基を含むポリオレフィンより選択される、態様 4 に記載の分散液。

(態 様 6)

更に、塩化ビニルポリマーを含まない、態様 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の分散液。

(態 様 7)

ポリオレフィン成分 (a) 及び官能化ポリオレフィンのアミン塩 (b) の水性分散液を調製することと、

前記分散液を噴霧乾燥してポリオレフィン成分 (a) 及び官能化ポリオレフィンのアミン塩 (b) を粉体として単離することと、その後

ポリオレフィン成分 (a) 及び官能化ポリオレフィンのアミン塩 (b) を前記有機連続相中に分散させることと、

を含む、態様 1 に記載の分散液を調製するための方法。

(態 様 8)

基材をコーティングするための方法であって、前記基材上に態様 1 に記載の分散液を配することを含む、方法。

(態 様 9)

前記基材が金属である、態様 7 に記載の方法。

(態 様 10)

前記金属上に態様 1 に記載の分散液を配する前又は後のいずれかに、前記金属が缶に成形される、態様 8 に記載の方法。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 K	5/17	(2006.01)	C 0 8 K 5/17
C 0 8 K	5/1539	(2006.01)	C 0 8 K 5/1539
B 0 5 D	7/14	(2006.01)	B 0 5 D 7/14 F
B 0 5 D	7/24	(2006.01)	B 0 5 D 7/24 3 0 1 J
			B 0 5 D 7/24 3 0 2 G

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100142387

弁理士 齋藤 都子

(72)発明者 ホーシャン・タン

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド シャーウッド・サークル 6 1 0 9

(72)発明者 バーナード・カインズ

ドイツ連邦共和国 ラウフ 7 7 8 8 6 クセルティーンストラッセ 1 8

(72)発明者 リアン・ホン

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド ウォルデン・ウッズ・ドライブ 2 8
1 2

(72)発明者 リチャード・エイ・ランドガード

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド ウィスパリング・オーク・ドライブ
9 1 9

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 特開平 0 3 - 1 3 4 0 7 7 (J P , A)

特開平 0 8 - 2 3 0 9 1 2 (J P , A)

特公昭 4 1 - 0 1 7 8 5 2 (J P , B 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 D 5 / 0 0 - 7 / 1 4

C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0