

(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
2011年5月5日(05.05.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/052707 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 77/08 (2006.01) C09D 5/02 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C08G 69/34 (2006.01) C09D 177/00 (2006.01)
C08J 3/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/069252
- (22) 国際出願日: 2010年10月29日(29.10.2010)
- (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 2009-251142 2009年10月30日(30.10.2009) JP
特願 2010-170774 2010年7月29日(29.07.2010) JP
特願 2010-226646 2010年10月6日(06.10.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニチカ株式会社 (UNITIKA LTD.) [JP/JP]; 〒6600824 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 宗紀 (YAMADA, Munenori). 矢野 拓磨 (YANO, Takuma). 石橋 直人 (ISHIBASHI, Naoto).
- (74) 代理人: 原田 洋平 (HARADA, Yohei); 〒5500005 大阪府大阪市西区西本町1丁目10番10号 オーエックス西本町ビル4階 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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: AQUEOUS POLYAMIDE RESIN DISPERSION, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND LAMINATE

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂水性分散体及びその製造方法、並びに積層体

(57) Abstract: Disclosed is an aqueous polyamide resin dispersion, which is an aqueous dispersion obtained by dispersing a dimer acid polyamide resin (P) in an aqueous medium, wherein the resin (P) has a number average particle diameter of 0.5 μm or less, contains a dimer acid as a dicarboxylic acid component in an amount of 50 mol% or more, and has an acid value of from 1 to 20 mgKOH/g which is higher than the amine value thereof, and the dispersion contains a basic compound (B) having a boiling point at normal pressure lower than 185°C and does not substantially contain an aqueous dispersing aid which has a boiling point at normal pressure of 185°C or higher or is nonvolatile.

(57) 要約: ダイマー酸系ポリアミド樹脂 (P) が水性媒体中に分散した水性分散体であって、樹脂 (P) の数平均粒子径が、0.5 μm 以下であり、樹脂 (P) が、ジカルボン酸成分としてダイマー酸を50モル%以上含有し、樹脂 (P) の酸価が1~20 mg KOH/g であって、そのアミン価より高く、常圧時の沸点が185°C未満の塩基性化合物 (B) を含有し、常圧時の沸点が185°C以上もしくは不揮発性の水性分散化助剤を実質的に含有しないことを特徴とするポリアミド樹脂水性分散体。



WO 2011/052707 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアミド樹脂水性分散体及びその製造方法、並びに積層体

技術分野

[0001] 本発明は、良好な密着性、柔軟性、耐薬品性、耐熱接着性を有するポリアミド樹脂塗膜を得ることができ、塩基性域または酸性域で安定な分散性を示す水性分散体およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 主鎖にアミド結合を有するポリアミド樹脂のうち、主に、アジピン酸やセバシン酸などのジカルボン酸成分と、ヘキサメチレンジアミンやエチレンジアミンなどのジアミン成分とを用いて、脱水縮合反応によって得られるポリアミド樹脂は、食品包装用途や工業用途など幅広い分野で用いられている。

[0003] また、ダイマー酸を主成分とするジカルボン酸成分と、各種ジアミン成分との脱水縮合反応によって得られるダイマー酸系ポリアミド樹脂は、密着性、柔軟性、耐薬品性、耐熱接着性に優れた樹脂であり、自動車部品やケーブルなど幅広い用途でのホットメルト接着剤や樹脂改質用の添加剤などに用いられている。ダイマー酸系ポリアミド樹脂は、ジカルボン酸成分、ジアミン成分、末端酸成分量、末端アミン成分量などを変更することによって、樹脂の軟化点、MFR、接着性、柔軟性などの特性を幅広くコントロールすることができる特徴を有する。

なお、ダイマー酸とは、炭素数36のジカルボン酸であり、オレイン酸やリノール酸などの炭素数18の不飽和脂肪酸を二量化することによって得られるものであり、植物由来の脂肪酸である。

[0004] ダイマー酸系ポリアミド樹脂の特性を損なうことなく、この樹脂の溶液もしくは分散体を得ることができれば、例えば樹脂フィルムやシート、紙、金属などの基材の表面に、良好な密着性、柔軟性、耐薬品性、耐熱接着性を有するダイマー酸系ポリアミド樹脂の塗膜を容易に形成することができる。

しかしながら、ダイマー酸系ポリアミド樹脂のうち、特にその酸価やアミン価が低い樹脂や、また軟化点の高い樹脂は、アルコール類やトルエンなど各種溶媒への溶解性が劣り、安定した溶液を得ることが困難である。

[0005] 一方、ダイマー酸系ポリアミド樹脂などのポリアミド樹脂を水性分散化して、水性分散体を得ようとする試みも行われている。

例えば特許文献 1 において、酸価 8 以上のポリアミド樹脂を、通常 20 質量%以上のアルキルアルカノールアミンを含む水系溶媒中に分散する方法が検討されている。しかしながら、この方法で得られる水性分散体は室温においてゲル化し、分散安定性に優れた水性分散体を得られるには至っていない。

[0006] 特許文献 2～5 にも、ダイマー酸系ポリアミド樹脂などのポリアミド樹脂を水性分散化する方法が示されているが、いずれの方法も、乳化剤や界面活性剤を必須成分とする。したがって、これらの水性分散体から得られた塗膜は、ポリアミド樹脂成分以外に、乳化剤や界面活性剤を含有してしまい、これらが塗膜の特性、例えば本来ポリアミド樹脂が有する良好な接着性や耐薬品性などの特性に悪影響を及ぼすという問題がある。

また、これらの水性分散体は、加温下においては低粘度であるが、冷却すると増粘が始まり、室温ではかなり増粘、ゲル化するという問題がある。

さらには、水性分散体を得るために、水性化が容易な、酸価が高い樹脂が用いられるが、ポリアミド樹脂は、酸価が高くなるほど、本来の樹脂特性が阻害されてしまうという問題がある。

また、室温で増粘せずに得られる水性分散体においても、水性分散体中の樹脂の平均粒子径は、最も小さいものでも 0.5 μm であり、緻密な塗膜を形成するのに十分な小粒子径ではなく、また水性分散体は分散安定性に優れたものではなかった。

[0007] また、水性分散体の pH が 7 よりも大きいアニオン性水性分散体には、酸性域においては、樹脂粒子同士の凝集が発生し、安定な分散体形状を保持することができないという問題がある。したがって、酸性域でのみ安定な化合

物、溶液、分散液などに、アニオン性水性分散体を混合し、酸性域で、アニオン性水性分散体を塗剤として利用することは困難である。同様に、カチオン性水性分散体も塩基性域で塗剤として利用することは困難である。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開昭64-20261号公報
特許文献2：特開平2-4863号公報
特許文献3：特開平2-4862号公報
特許文献4：特開2000-7787号公報
特許文献5：特開2001-270987号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は上記のような問題点を解決するものであって、良好な密着性、柔軟性、耐薬品性、耐熱接着性を有する樹脂塗膜を得ることができるダイマー酸系ポリアミド樹脂を、緻密な塗膜を形成するのに十分な小粒子径の樹脂粒子として、実質的に乳化剤や界面活性剤を含まずに分散させた、室温でも分散安定性に優れた水性分散体を提供することを技術的な課題とするものである。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定組成のダイマー酸系ポリアミド樹脂と、塩基性化合物または酸性化合物とを用いることで、界面活性剤などの不揮発性水性化助剤あるいは高沸点の水性化助剤を添加することなく、水性媒体中に安定性良く、かつ小粒子径でダイマー酸系ポリアミド樹脂を分散できることを見出した。さらに、この水性分散体を塗布して得られる塗膜は、ダイマー酸系ポリアミド樹脂本来の良好な密着性、柔軟性、耐薬品性、耐熱接着性を示すことを見出し、本発明に到達した。
- [0011] すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

(1) ダイマー酸系ポリアミド樹脂 (P) が水性媒体中に分散した水性分散体であって、

樹脂 (P) の数平均粒子径が、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、

樹脂 (P) が、ジカルボン酸成分としてダイマー酸を50モル%以上含有し、

樹脂 (P) の酸価が $1 \sim 20 \text{mg KOH/g}$ であって、そのアミン価より高く、

常圧時の沸点が 185°C 未満の塩基性化合物 (B) を含有し、

常圧時の沸点が 185°C 以上もしくは不揮発性の水性分散化助剤を実質的に含有しないことを特徴とするポリアミド樹脂水性分散体。

(2) 常圧時の沸点が 185°C 未満の塩基性化合物 (B) をダイマー酸系ポリアミド樹脂 (P) の固形分に対して0.01~100質量%含有することを特徴とする (1) 記載のポリアミド樹脂水性分散体。

(3) pHが7~13であることを特徴とする (1) または (2) に記載のポリアミド樹脂水性分散体。

(4) ダイマー酸系ポリアミド樹脂 (P) が水性媒体中に分散した水性分散体であって、

樹脂 (P) の数平均粒子径が、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であり、

樹脂 (P) が、ジカルボン酸成分としてダイマー酸を50モル%以上含有し、

樹脂 (P) のアミン価が $1 \sim 50 \text{mg KOH/g}$ であって、その酸価より高く、

酸性化合物 (A) を含有し、

常圧時の沸点が 185°C 以上もしくは不揮発性の水性分散化助剤を実質的に含有しないことを特徴とするポリアミド樹脂水性分散体。

(5) 酸性化合物 (A) が有機酸であり、酸性化合物 (A) をダイマー酸系ポリアミド樹脂 (P) の固形分に対して0.01~100質量%含有することを特徴とする (4) 記載のポリアミド樹脂水性分散体。

(6) pHが2～6であることを特徴とする(4)または(5)に記載のポリアミド樹脂水性分散体。

(7) 架橋剤を含有することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載のポリアミド樹脂水性分散体。

(8) 放射線が照射されてなることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載のポリアミド樹脂水性分散体。

(9) 上記(1)～(6)のいずれかに記載のポリアミド樹脂水性分散体を製造するための方法であって、親水性有機溶剤を含有する水性媒体中、ダイマー酸系ポリアミド樹脂(P)と、常圧時の沸点が185℃未満の塩基性化合物(B)または酸性化合物(A)とを、70～280℃の温度で加熱攪拌することを特徴とするポリアミド樹脂水性分散体の製造方法。

(10) 加熱攪拌後、親水性有機溶剤の留去を行う(9)に記載のポリアミド樹脂水性分散体の製造方法。

(11) 基材表面に、(1)～(8)のいずれかに記載のポリアミド樹脂水性分散体の塗膜が形成されてなることを特徴とする積層体。

発明の効果

[0012] 本発明のポリアミド樹脂水性分散体は、実質的に乳化剤や界面活性剤を含んでおらず、小粒子径のダイマー酸系ポリアミド樹脂が分散し、室温でもゲル化せず、分散安定性に優れたものである。このため、本発明のポリアミド樹脂水性分散体を塗布することにより、ダイマー酸系ポリアミド樹脂の緻密な塗膜を得ることが可能で、かつ得られる塗膜は、密着性、柔軟性、耐薬品性、耐熱接着性に優れている。また、本発明の水性分散体は、アニオン性とカチオン性の両方が提供されるので、混合する材料の酸性や塩基性に合わせて水性分散体を選択することができ、塗剤としての利用範囲が広がる。

本発明のポリアミド樹脂水性分散体の製造方法によれば、従来、得ることができなかった、実質的に乳化剤や界面活性剤を含んでおらず、小粒子径のダイマー酸系ポリアミド樹脂が分散し、室温でもゲル化せず、分散安定性に優れた、本発明のポリアミド樹脂水性分散体を得ることが可能となり、かつ

効率よく製造することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のポリアミド樹脂水性分散体は、ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）が水性媒体中に分散した水性分散体である。

[0014] 本発明における水性媒体とは、水を主成分とする液体からなる媒体であり、水性媒体中には、後述する親水性有機溶剤や塩基性化合物を含有していてもよい。

[0015] ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）は、主鎖にアミド結合を有するものであり、主にジカルボン酸成分としてのダイマー酸とジアミン成分とを用いた脱水縮合反応によって得られるものである。ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）は、ポリアミド樹脂として広く使用されているナイロン6、ナイロン66、ナイロン12などの樹脂に比べて、大きな炭化水素グループを有するために柔軟性を有している。

本発明において、ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）は、ジカルボン酸成分としてダイマー酸をジカルボン酸成分全体の50モル%以上含有することが必要であり、60モル%以上含有することが好ましく、70モル%以上含有することがさらに好ましい。ダイマー酸の割合が50モル%未満であると、ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）の特性や効果を奏することが困難となる。

ここでダイマー酸とは、オレイン酸やリノール酸などの炭素数18の不飽和脂肪酸を二量化することによって得られるものであり、ダイマー酸成分の25質量%以下であれば、単量体であるモノマー酸（炭素数18）、三量体であるトリマー酸（炭素数54）、炭素数20～54の他の重合脂肪酸を含んでもよく、さらに水素添加して不飽和度を低下させたものでもよい。ダイマー酸は、ハリダイマーシリーズ（ハリマ化成社製）、プリポールシリーズ（クローダジャパン社製）、ツノダイムシリーズ（築野食品工業社製）などとして市販されており、これらを用いることができる。

- [0016] ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）のジカルボン酸成分としてダイマー酸以外の成分を用いる場合は、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ピメリン酸、スベリン酸、ノナンジカルボン酸、フマル酸などを用いることが好ましく、これらを50モル%未満含有することにより、樹脂の軟化点や接着性などの制御が容易となる。
- [0017] また、ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）のジアミン成分としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、m-キシレンジアミン、フェニレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペラジンなどを用いることができ、中でもエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、m-キシレンジアミン、ピペラジンが好ましい。
- [0018] ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）を重合する際に、上記ジカルボン酸成分とジアミン成分の仕込み比を変更することなどによって、樹脂（P）の重合度や酸価もしくはアミン価を制御することが可能となる。
- [0019] ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）の軟化点は、70～250℃であることが好ましく、80～240℃であることがより好ましく、80～200℃であることがさらに好ましい。軟化点が70℃未満であると、得られる塗膜の強度が低くなる傾向にあり、また室温におけるタック感が高くなる傾向にある。一方、軟化点が250℃を超えると、樹脂を水性媒体中に分散させるのが困難となる傾向にある。
- [0020] 本発明において、ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）のうち、酸価が1～20mg KOH/gであって、酸価がアミン価より高い樹脂（PA）、またはアミン価が1～50mg KOH/gであって、アミン価が酸価より高い樹脂（PB）を使用する。本発明において、樹脂（PA）を使用する場合、水性分散体は、後述する塩基性化合物（B）を含有し、一方、樹脂（PB）を使用する場合、水性分散体は、後述する酸性化合物（A）を含有する。
- [0021] 本発明において、樹脂（PA）の酸価は、1～20mg KOH/gであることが必要であり、1～15mg KOH/gであることが好ましく、3～1

2 mg KOH/g であることがより好ましく、3～7 mg KOH/g であることが最も好ましい。樹脂（PA）の酸価が1 mg KOH/g 未満では、安定な水性分散体を得ることが困難になり、一方、20 mg KOH/g を超えると、本来のダイマー酸系ポリアミド樹脂の良好な特性である耐薬品性が低下することがある。

樹脂（PA）において、酸価はアミン価より高いことが必要である。酸価がアミン価よりも低くなると、得られる水性分散体の塩基性域における安定性が大幅に低下する。

したがって、樹脂（PA）のアミン価は、15 mg KOH/g 以下が好ましく、5 mg KOH/g 以下がより好ましく、2 mg KOH/g 以下がさらに好ましい。アミン価が15 mg KOH/g を超えると、分散安定性が低下する傾向にある。

[0022] なお、酸価とは、樹脂1 g 中に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数で定義されるものである。一方、アミン価とは、樹脂1 g 中のアミン成分とモル当量となる水酸化カリウムのミリグラム数で表されるものである。いずれも、JIS K2501に記載の方法で測定される。

[0023] 本発明の水性分散体は、ダイマー酸系ポリアミド樹脂として樹脂（PA）を使用する場合、常圧時の沸点が185℃未満の塩基性化合物（B）を含有することが必要である。常圧時の沸点が185℃未満の塩基性化合物（B）を含有することによって、樹脂（PA）のカルボキシル基が中和され、中和によって生成したカルボキシルアニオン間の電気反発力によって微粒子間の凝集を防ぐことができ、分散安定性に優れた水性分散体とすることができる。

[0024] 常圧時の沸点が185℃未満の塩基性化合物（B）としては、アンモニア、有機アミン化合物などのアミン類などが挙げられる。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、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、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。常圧時の沸点が185℃未満の塩基性化合物として、中でもトリエチルアミン、N、N-ジメチルエタノールアミンが好ましい。

塩基性化合物（B）の常圧時の沸点が185℃を超えると、水性分散体を塗布して塗膜を形成する際に、乾燥によって塩基性化合物（B）、特に有機アミン化合物を揮発させることが困難になり、衛生面や塗膜特性に悪影響を及ぼす場合がある。

[0025] 本発明の水性分散体において、塩基性化合物（B）の含有量は、樹脂（PA）固形分に対して0.01～100質量%であることが好ましく、1～40質量%がより好ましく、1～15質量%がさらに好ましい。塩基性化合物（B）の含有量が0.01質量%未満では、塩基性化合物（B）を添加する効果に乏しく、分散安定性に優れた水性分散体を得ることが困難となる。一方、塩基性化合物（B）の含有量が100質量%を超えると、水性分散体の着色やゲル化が生じやすくなる傾向や、エマルションのpHが大きくなりすぎるなどの傾向がある。

[0026] 本発明の水性分散体では、樹脂（PA）中のカルボキシル基が塩基性化合物（B）で中和されており、塩基性域で安定した形態を保つことができる。水性分散体のpHとしては、7～13の範囲が好ましい。

[0027] 一方、本発明において、樹脂（PB）のアミン価は、1～50mg KOH/gであることが必要であり、3～25mg KOH/gであることが好ましく、5～20mg KOH/gであることがより好ましい。アミン価が1mg KOH/g未満では、水性分散体の安定性が大幅に低下する。一方、50mg KOH/gを超えると、得られる塗膜の耐薬品性が低下する傾向にある。

樹脂（PB）において、アミン価は酸価より高いことが必要である。アミ

ン価が酸価よりも低くなると、得られる水性分散体の酸性域における安定性が大幅に低下する。

したがって、樹脂（PB）の酸価は、40 mg KOH/g 以下が好ましく、10 mg KOH/g 以下がより好ましく、2 mg KOH/g 以下がさらに好ましい。酸価が40 mg KOH/g を超えると、得られる塗膜の耐薬品性が低下する傾向にあり、また分散安定性も低下する。

[0028] 本発明の水性分散体は、ダイマー酸系ポリアミド樹脂として樹脂（PB）を使用する場合、酸性化合物（A）を含有することが必要である。酸性化合物（A）を含有することによって、樹脂（PB）に含まれるアミノ基の一部又は全てが中和され、カチオンが生成し、その電氣的反発力によって、樹脂微粒子間の凝集が解れ、水性分散体に安定性が付与される。

[0029] 酸性化合物（A）の酸解離定数（ pK_a ）は、8 以下であることが好ましく、 $-9 \sim 7$ であることがより好ましく、 $-5 \sim 6$ であることがさらに好ましく、 $0 \sim 5$ であることが特に好ましい。 pK_a が8 を超えると、アミノ基が中和され難くなり、樹脂の分散化が困難となることがある。 pK_a の下限については、特に限定されないが、あまり小さくしすぎると、酸性化合物の腐食性が強くなり、水性分散化のための設備や水性分散体を利用するための設備などを傷めることがある。

[0030] さらに、酸性化合物（A）は揮発性であることが好ましく、具体的には、沸点が $20 \sim 250^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $30 \sim 200^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましく、 $50 \sim 120^\circ\text{C}$ であることが特に好ましい。酸性化合物（A）が不揮発性、すなわち、沸点が 250°C を超えると、塗膜となした後、その塗膜中に酸性化合物（A）が少なからず残留し、塗膜の密着性、耐水性に悪影響を及ぼすことがある。一方、酸性化合物（A）の沸点が 20°C 未満であると、水性分散体を調製する際に酸性化合物（A）の多くが揮発してしまう結果、中和効率が低下することがある。

[0031] pK_a が8 以下である酸性化合物（A）の具体例としては、ギ酸、酢酸、

プロピオン酸、酪酸、吉草酸などの有機酸、及び塩酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸が挙げられる。これらの中でも、比較的腐食性が低くかつアミノ基の中和に優れる有機酸が好ましく、中でもギ酸、酢酸が特に好ましい。

[0032] 本発明の水性分散体において、酸性化合物（A）の含有量は、樹脂（PB）固形分に対して0.01～100質量%であることが好ましく、1～40質量%がより好ましく、1～15質量%がさらに好ましい。酸性化合物（A）の含有量が0.01質量%未満では、酸性化合物（A）を添加する効果に乏しく、分散安定性に優れた水性分散体を得ることが困難となる。一方、酸性化合物（A）の含有量が100質量%を超えると、水性分散体の着色やゲル化が生じやすくなる、エマルションのpHが小さくなりすぎる、などの傾向がある。

[0033] 本発明の水性分散体では、樹脂（PB）中のアミノ基が酸性化合物（A）で中和されており、酸性域で安定した形態を保つことができる。水性分散体のpHとしては、2～6の範囲が好ましい。

[0034] 本発明の水性分散体は、常圧時の沸点が185℃以上もしくは不揮発性の水性化助剤を含有しない。ここで、常圧時の沸点が185℃以上もしくは不揮発性の水性化助剤とは、乳化剤成分あるいは保護コロイド作用を有する化合物などを指す。つまり、本発明の水性分散体は、これら乳化剤成分あるいは保護コロイド作用を有する化合物を含有することなく、安定な水性分散体となり得ることを意味する。

[0035] 乳化剤成分としては、カチオン性乳化剤、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、あるいは両性乳化剤が挙げられ、一般に乳化重合に用いられるもののほか、界面活性剤類も含まれる。

例えば、アニオン性乳化剤としては、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。

ノニオン性乳化剤としては、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ー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ソルビタン誘導体等が挙げられる。

両性乳化剤としては、ラウリルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド等が挙げられる。

[0036] 保護コロイドを有する化合物としては、ポリビニルアルコール、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、変性デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸およびその塩、カルボキシル基含有ポリエチレンワックス、カルボキシル基含有ポリプロピレンワックス、カルボキシル基含有ポリエチレンープロピレンワックスなどの数平均分子量が通常は5000以下の酸変性ポリオレフィンワックス類およびその塩、アクリル酸ー無水マレイン酸共重合体およびその塩、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、イソブチレンー無水マレイン酸交互共重合体、(メタ)アクリル酸ー(メタ)アクリル酸エステル共重合体等の不飽和カルボン酸含有量が10質量%以上のカルボキシル基含有ポリマーおよびその塩、ポリイタコン酸およびその塩、アミノ基を有する水溶性アクリル系共重合体、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン等、一般に微粒子の分散安定剤として用いられている化合物が挙げられる。

[0037] なお、本発明の水性分散体は、常圧時の沸点が185℃以上もしくは不揮発性の水性化助剤を含有しないものであるが、これは、常圧時の沸点が185℃以上もしくは不揮発性の水性化助剤を含有しなくとも安定な水性分散体を得られるということである。したがって、本発明の水性分散体を構成成分の一部とする塗剤を得る際に、目的に応じて、上述したような水性化助剤を添加することを妨げるものではない。

[0038] このように、本発明の水性分散体は、水性媒体中にダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）が安定して分散されており、ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）粒子の数平均粒子径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.4\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下であり、最も好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下である。水性分散体中においてダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）粒子の数平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ を超えると、分散安定性や希釈安定性が低下し、さらに塗布にした際に緻密な塗膜になり難い。

ここで、上記ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）粒子の数平均粒子径は、動的光散乱法によって測定されるものである。

[0039] また、本発明の水性分散体中のダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）の含有量（固形分濃度）は、 $3\sim 40$ 質量%であることが好ましく、中でも $10\sim 35$ 質量%であることが好ましい。水性分散体中のダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）の含有量が上記範囲より少ない場合は、乾燥工程によって塗膜を形成する際に時間を要する場合があります、また厚い塗膜を得ることが困難になる。一方、水性分散体中のダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）の含有量が上記範囲より多い場合は、分散体の保存安定性が低下しやすくなる。

[0040] 次に、本発明の水性分散体の製造方法について説明する。

本発明の製造方法は、親水性有機溶剤を含有する水性媒体中に、所定量の樹脂（PA）と常圧時の沸点が 185°C 未満の塩基性化合物（B）とを、または所定量の樹脂（PB）と酸性化合物（A）とを添加し、 $70\sim 280^{\circ}\text{C}$ の温度で、加熱攪拌するものである。加熱攪拌する際には樹脂（PA）または樹脂（PB）が水性媒体中に均一に分散されるまで毎分 $100\sim 1000$ 回転で加熱攪拌することが好ましい。

[0041] 加熱攪拌時の温度は、 $70\sim 280^{\circ}\text{C}$ であることが必要であり、 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。加熱攪拌時の温度が 70°C 未満であると、樹脂（PA）または樹脂（PB）を完全に分散させることができず、数平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の樹脂（PA）または樹脂（PB）を得ることが困難となる。一方、加熱攪拌時の温度が 280°C を超えると、樹脂（PA）ま

たは樹脂（PB）の分子量が低下する恐れがあり、系の内圧が上がりすぎるという問題も生じる。

[0042] また、本発明の製造方法においては、加熱攪拌後、得られた水性分散体から、親水性有機溶剤を留去することが好ましい。ただし、その場合は、塩基性化合物（B）や酸性化合物（A）が留去されないような温度、圧力を選択することが好ましい。

[0043] 本発明の水性分散体の製造工程において、水性媒体中に添加する親水性有機溶剤の含有量は、水性媒体の10～60質量%が好ましく、20～50質量%であることがより好ましい。親水性有機溶剤の含有量が10質量%未満では、樹脂（PA）または樹脂（PB）の水性分散化が十分に進行しない場合があり、一方、60質量%を超えると分散体がゲル化する恐れがある。

[0044] また、親水性有機溶剤の沸点は30～250℃であることが好ましく、50～180℃であることがより好ましく、50～120℃であることが特に好ましい。親水性有機溶剤の沸点が30℃未満の場合は、水性分散体を調製する際に揮発する割合が多くなり、親水性有機溶剤を添加する効果に乏しくなるとともに、作業環境が悪化しやすくなる。沸点が250℃を超える場合は、水性分散体から親水性有機溶剤を除去することが困難になり、また塗膜にした際に、塗膜に残留しやすく耐溶剤性が低下する恐れがある。

[0045] さらに、親水性有機溶剤は、20℃における水に対する溶解性が50 g/L以上であることが好ましい。このような親水性有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール（以下、「NPA」と略称する）、イソプロパノール（以下、「IPA」と略称する）等のアルコール類、テトラヒドロフラン（以下、「THF」と略称する）、ジオキサン等のエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル等のグリコール誘導体等が挙げられ、2種以上を混合して使用してもよい。これらの親水性有機溶剤の中でも、水性分散化を促進する点からIPA、NPA、THFが好ましく、これらを併用（IPAとTHF、NPAとTHF）することも好ましい。

[0046] 本発明の水性分散体の製造方法において、親水性有機溶剤を含有する水性

媒体中に、分散を促進させる目的で、トルエンやシクロヘキサンなどの炭化水素系有機溶剤を水性媒体の質量の10質量%以下添加してもよい。炭化水素系有機溶剤の添加量が10質量%を超えると、製造工程において水との分離が顕著になり、均一な水性分散体を得られない場合がある。

[0047] 本発明の水性分散体の製造方法において、加熱攪拌して得られた水性分散体は、室温まで冷却され、その冷却過程で何ら凝集することなく、低粘度の水性分散体を得られる。具体的には、本発明の水性分散体は、25℃における粘度が500 mPa・s以下の、十分に低粘度の水性分散体であり、加工性や安定性に優れている。中でも本発明の水性分散体は、粘度が300 mPa・s以下であることが好ましく、100 mPa・s以下であることがより好ましい。

[0048] 本発明の水性分散体には、必要に応じて、レベリング剤、消泡剤、ワキ防止剤、顔料分散剤、紫外線吸収剤等の各種薬剤や、酸化チタン、亜鉛華、カーボンプラック等の顔料あるいは染料を添加することができる。

[0049] 本発明の水性分散体は、架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤を水性分散体に含有させることによって、得られる塗膜は、樹脂の軟化点以上の温度の高温下でも流動性を低くすることができる。

[0050] 本発明において架橋剤としては、ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）同士を架橋できるものであれば、どのようなものでも使用でき、例えば、ヒドラジド化合物、イソシアネート化合物、メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物が好ましく、中でもエポキシ化合物、メラミン化合物及びオキサゾリン化合物が好適である。これらの化合物は、単独で又は混合して用いることができる。

また、架橋剤として、アミノ基もしくはカルボキシル基と反応する官能基を分子中に複数個有する架橋剤を使用すると、ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）中のアミノ基もしくはカルボキシル基と効率よく反応させることができる。この他、架橋剤として、自己架橋性を有するものや多価の配位座を有するものなども使用できる。

本発明では、入手が容易であるという点から、市販の架橋剤を用いてもよい。具体的には、ヒドラジド化合物としては、大塚化学社製APAシリーズ（APA-M950、APA-M980、APA-P250、APA-P280など）などが挙げられ、イソシアネート化合物としては、BASF社製のバソナート（BASONAT）PLR8878、バソナートHW-100、住友バイエルウレタン社製のバイヒジュール（Bayhydur）3100、バイヒジュールVPLS2150/1などが挙げられ、メラミン化合物としては、三井サイテック社製サイメル325などが挙げられ、エポキシ化合物としては、ナガセケムテック社製のデナコールシリーズ（EM-150、EM-101など）、ADEKA社製のアデカレジンEM-0517、EM-0526、EM-051R、EM-11-50Bなどが挙げられ、カルボジイミド化合物としては、日清紡社製のカルボジライトシリーズ（SV-02、V-02、V-02-L2、V-04、E-01、E-02、V-01、V-03、V-07、V-09、V-05）など挙げられ、オキサゾリン化合物としては、日本触媒社製のエポクロスシリーズ（WS-500、WS-700、K-1010E、K-1020E、K-1030E、K-2010E、K-2020E、K-2030E）などが挙げられる。これらは、架橋剤を含む分散体又は溶液として市販されている。

水性分散体における架橋剤の含有量は、ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）100質量部に対して、0.5～100質量部であることが好ましい。架橋剤の含有量が0.5質量部未満であると、塗膜において所望の高温下低流動性が得難くなり、一方、100質量部を超えると、水性分散体の液安定性や加工性などが低下する結果、塗膜としての基本性能が得難くなる。

[0051] また、本発明の水性分散体は、放射線照射されることが好ましい。放射線の照射により、水性分散体中のポリアミド樹脂の架橋が促進され、この水性分散体から得られる塗膜は、樹脂の軟化点以上に加熱しても低流動性（高温下低流動性）を示す。

[0052] 放射線照射の際に、架橋促進の目的で、活性ラジカル種を発生させる公知

の化合物を水性分散体に含有させることができる。そのような化合物として、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュア 184、907 等が挙げられ、その使用量は、樹脂 100 質量部に対して 0.01～10 質量部であることが好ましい。

放射線の線源としては、 α 線、 β 線（電子線）、 γ 線、X 線、紫外線等が挙げられ、コバルト 60 からの β 線、 γ 線、X 線が好ましく、中でも γ 線、電子加速器の使用による β 線照射処理がより好ましい。これら放射線は 1 種単独で又は 2 種以上を同時に照射してもよく、また 1 種以上の放射線を、一定期間をおいて照射してもよい。

放射線を水性分散体に照射する際には、容器に入れた水性分散体を放射線源付近に配置する。その際、照射中に線源または容器の位置を変えるか、または水性分散体を攪拌するかのいずれかによって、実質的に均一に照射することが好ましい。あるいは、ラジカルを発生させるために、水性分散体の一部を線源付近に配置して照射した後、残りの水性分散体と混合してもよい。さらに、水性分散体をポンプ等で送液しつつ放射線を照射してもよい。

放射線の照射線量は、特に限定されないが、10～400 kGy が好ましく、20～300 kGy がより好ましく、50～200 kGy がさらに好ましい。照射線量が 10 kGy より少ないと架橋が不十分になり、400 kGy を超えると架橋が進みすぎて、柔軟性、機械的特性が低下し、クラックが発生しやすくなるおそれがある。

放射線の照射時の雰囲気には特に制限はないが、酸素濃度が低いほど放射線の照射線量を小さくすることができる。雰囲気を窒素やアルゴンなどの不活性ガスで置換してもよい。

[0053] 本発明の積層体は、本発明の水性分散体を、基材表面に塗布して塗膜を形成したものである。本発明の水性分散体を基材表面に塗布する方法（塗工方法）としては、公知の方法、例えば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、はけ塗り法等を挙げることができる。これらの方法により水性分散体を基材の表面に均一に塗工することができる。

[0054] 水性分散体を塗布する基材としては、樹脂材料、ガラス材料等で形成されたものが挙げられる。基材の厚みは特に限定されるものではないが、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0055] 基材に用いることができる樹脂材料としては、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリ（メタ）アクリロニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂、トリアセテートセルロース系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、再生セルロース系樹脂、ジアセチルセルロース系樹脂、アセテートブチレートセルロース系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン三元共重合系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ノルボルネン系樹脂等が挙げられる。樹脂材料は延伸処理されていてもよい。樹脂材料は、公知の添加剤や安定剤、例えば帯電防止剤、可塑剤、滑剤、酸化防止剤などを含んでいてもよい。樹脂材料は、その他の材料と積層する場合の密着性を良くするために、表面に前処理としてコロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、薬品処理、溶剤処理等を施したものでもよい。また、シリカ、アルミナ等が蒸着されていてもよく、バリア層や易接着層、帯電防止層、紫外線吸収層、接着層、離型層、反射防止層、ハードコート層、アンチグレア層などの他の層が積層されていてもよい。

[0056] 上記のように、本発明の水性分散体を基材に塗布した後、乾燥熱処理することにより、水性媒体を除去することができ、緻密なダイマー酸系ポリアミド樹脂塗膜を基材表面に密着させて形成することができる。このとき、水性分散体中の塩基性化合物（B）や酸性化合物（A）が留去される条件で乾燥

熱処理を行うことにより、水性分散体中の塩基性化合物（B）や酸性化合物（A）をも除去することが好ましい。

- [0057] 基材表面に形成されるダイマー酸系ポリアミド樹脂塗膜の厚みは特に限定されるものではないが、0.05～20 μ mの範囲とすることが好ましく、0.1～10 μ mであることがより好ましい。塗膜の厚みが0.05 μ m未満ではダイマー酸系ポリアミド樹脂塗膜の特性が十分に発現されない場合があり、塗膜の厚みが20 μ mを超えるとポリアミド樹脂塗膜の特性（効果）が飽和し、コスト的に不利となる。

実施例

- [0058] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の各種特性値の測定及び評価は以下のように行った。

- [0059] （１）ポリアミド樹脂の特性値

〔酸価、アミン価〕

J I S K 2501に記載の方法により測定した。

〔軟化点温度〕

樹脂10mgをサンプルとし、顕微鏡用加熱（冷却）装置ヒートステージ（リンカム社製、Heating-Freezing ATAGE TH-600型）を備えた顕微鏡を用いて、昇温速度20℃/分の条件で測定を行い、樹脂が溶融した温度を軟化点とした。

〔溶融粘度〕

ブルックフィールド溶融粘度計DV-II+PRO型にて、樹脂温度200もしくは230℃、ずり速度1.25/秒で測定した。溶融開始後、約25分間回転させ、粘度がほぼ経過時間で安定した時点での溶融粘度の値を読み取った。

- [0060] （２）水性分散体の固形分濃度

得られた水性分散体を適量秤量し、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、固形分濃度を求めた。

- [0061] （３）水性分散体の分散安定性

得られた水性分散体を室温で10日間静置し、水性分散体の外観を次の3段階で評価した。

○：外観に変化なし

△：分離、一部ゲル化あり

×：完全ゲル化、凝集物の発生あり

[0062] (4) 水性分散体のpH

pHメータ（堀場製作所社製、F-52）を用い、pHを測定した。

[0063] (5) 水性分散体の粘度

B型粘度計（トキメック社製、DVL-BII型デジタル粘度計）を用い、温度25℃における回転粘度（mPa・s）を測定した。

[0064] (6) 水性分散体中の樹脂の数平均粒子径

水性分散体中の樹脂の数平均粒子径は、日機装社製、マイクロトラック粒度分布計UPA150（MODEL No. 9340）を用いて動的光散乱法によって測定した。

[0065] (7) 密着性

基材として軟質塩化ビニルシートを用い、この基材の片面に、得られた水性分散体を乾燥後の樹脂層の厚さが3μmになるようにワイヤーバーを用いて塗布し、120℃で1分間加熱乾燥処理をすることにより、樹脂塗膜を軟質塩化ビニルシートの表面に形成して積層体を得た。

得られた積層体の塗膜について、JIS K5600に記載の方法に従い、クロスカット法によって、次の4段階で密着性を評価した。

◎：どの格子にも剥がれが見られない。

○：格子カットの縁に沿ってわずかに剥がれが見られる。全体の5%以下。

△：全体の5～15%程度の剥がれが見られる。

×：全体の15%以上の剥がれが見られる。

[0066] (8) 接着性（1）

基材として軟質塩化ビニルシートを用い、この基材の片面に、得られた水

性分散体を乾燥後の樹脂層の厚さが $3\ \mu\text{m}$ になるようにワイヤーバーを用いて塗布し、 120°C で 1 分間加熱乾燥処理をすることにより、樹脂塗膜を軟質塩化ビニルシートの表面に形成した。

そして、軟質塩化ビニルシートの塗膜面にもう 1 枚の軟質塩化ビニルシートを重ね、 90 、 120 、 150°C において、 $0.2\ \text{MPa}$ の圧力で 5 秒間プレス熱処理して貼りあわせて積層体を得た。

得られた積層体を $15\ \text{mm}$ 幅にカットしたものをサンプルとし、引っ張り試験機（インテスコ社製精密万能材料試験機 2020 型）を用いて、 $200\ \text{mm}/\text{分}$ のスピードで 180 度剥離強度を測定した。なお測定はプレス熱処理温度毎に 5 個のサンプルで行い、その平均値を剥離強度とした。

[0067] (9) 耐熱接着性

基材としてポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、この基材の片面に、得られた水性分散体を乾燥後の樹脂層の厚さが $2.5\ \mu\text{m}$ になるようにワイヤーバーを用いて塗布し、 120°C で 90 秒間加熱乾燥処理をすることにより、樹脂塗膜を基材の表面に形成した。

形成した塗膜面にアルミニウム箔（非光沢面）を重ねてプレス（ $150^\circ\text{C}/0.2\ \text{MPa}/5\ \text{秒}$ ）し、積層体を得た。

得られた積層体の剥離強度を、室温、 60°C 、 80°C 、 100°C のそれぞれの雰囲気下において、上記（8）と同様にして測定した。

[0068] (10) 耐アルカリ性

基材としてアルミニウム箔を用い、この基材の片面に、得られた水性分散体を乾燥後の樹脂層の厚さが $2\ \mu\text{m}$ になるようにワイヤーバーを用いて塗布し、 120°C で 1 分間加熱乾燥処理をすることにより、樹脂塗膜をアルミニウム箔の表面に形成した。その後、 NaOH 水溶液（ 20°C において $\text{pH}\ 12.0$ に調整）に 50°C で 3 分間浸漬した後、塗膜の溶解、あるいは剥離の有無を目視で評価した。

○：外観に変化なし。

×：塗膜が溶解、あるいは剥離、白化する。

[0069] (11) 柔軟性

上記(7)と同様にして積層体を得て、これにゲルボフレックス試験機で100回処理(20℃、約15cmのストロークで1分間に40往復の処理)を行った後、積層体の塗膜について、上記(7)と同様に、JIS K5600に記載の方法に従い、クロスカット法によって密着性を評価した。

[0070] (12) 酸性材料との混合安定性

ポリアミド樹脂水性分散体に、下記の酸性の樹脂水性分散体を、ポリアミド樹脂水性分散体の樹脂固形分100質量部に対し、酸性の樹脂水性分散体の樹脂固形分が10質量部となるように、混合、攪拌し、凝集物の発生の有無を次の3段階で評価した。

・カチオンタイプエステル型ウレタン樹脂水性分散体(DIC社製「ハイドランCP7050」、pH5.0、固形分濃度25質量%)

・カチオンタイプアクリル樹脂水性分散体(大成ファインケミカル社製「UW-223XS」、pH4.0、固形分濃度34質量%)

○：凝集物なし

△：わずかに凝集物あり

×：凝集物あり

[0071] (13) 接着性(2)

基材として銅箔(厚さ20μm)を用い、この基材の片面に、得られた水性分散体を乾燥後の樹脂層の厚さが3μmになるようにワイヤーバーを用いて塗布し、120℃で1分間加熱乾燥することにより、樹脂塗膜を銅箔の表面に形成した。次に、塗膜表面に上記と同じ銅箔を重ね合わせ、ヒートプレス機(シール圧0.2MPaで30秒間)を用いて160℃でプレスした。

得られた積層体を15mm幅にカットしたものをサンプルとし、引っ張り試験機(インテスコ社製精密万能材料試験機2020型)を用いて、200mm/分のスピードで180度剥離強度を測定した。なお測定は5個のサンプルで行い、その平均値を剥離強度とした。

[0072] (14) 塗膜樹脂のメルトフローレート(MFR)

水性分散体を容器に入れ、120℃に保たれた乾燥機内に3時間投入することにより水性媒体を除去した。そして、残された固形分について、JIS K 7210:1999記載の方法(190℃、2160g荷重)に準じて、MFRを測定した。なお、MFRは、樹脂の流動性の指標となるもので、MFR値が低くなるほど高温下低流動性が顕著になると認められる。

[0073] ポリアミド樹脂としては、以下のP-1～P-14を用いた。

なお、P-1～P-14製造時には、ダイマー酸原料として、築野食品工業社製「ツノダイム395(商品名)」(ダイマー酸を94質量%、モノマー酸を3質量%、トリマー酸を3質量%含有)を用いた。

[ポリアミド樹脂P-1]

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を100モル%含有し、ジアミン成分としてエチレンジアミンを100モル%含有し、酸価が15.0mg KOH/g、アミン価0.3mg KOH/g、軟化点110℃、200℃における溶融粘度が1,100mPa・sであるポリアミド樹脂。

[ポリアミド樹脂P-2]

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を90モル%、アゼライン酸を10モル%含有し、ジアミン成分としてピペラジンを70モル%、エチレンジアミンを30モル%含有し、酸価が5.0mg KOH/g、アミン価0.1mg KOH/g、軟化点140℃、200℃における溶融粘度が23,000mPa・sであるポリアミド樹脂。

[ポリアミド樹脂P-3]

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を85モル%、アゼライン酸を15モル%含有し、ジアミン成分としてピペラジンを50モル%、エチレンジアミンを50モル%含有し、酸価が10.0mg KOH/g、アミン価0.1mg KOH/g、軟化点158℃、200℃における溶融粘度が10,000mPa・sであるポリアミド樹脂。

[ポリアミド樹脂P-4]

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を100モル%含有し、ジアミン成

分としてエチレンジアミンを100モル%含有し、酸価が0.5mg KOH/g、アミン価0.2mg KOH/g、軟化点115°C、200°Cにおける溶融粘度が960mPa・sであるポリアミド樹脂。

〔ポリアミド樹脂P-5〕

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を90モル%、アゼライン酸を10モル%含有し、ジアミン成分としてピペラジンを50モル%、エチレンジアミンを50モル%含有し、酸価が10.0mg KOH/g、アミン価0.1mg KOH/g、軟化点135°C、230°Cにおける溶融粘度が4,200mPa・sであるポリアミド樹脂。

[0074] 〔ポリアミド樹脂P-6〕

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を90モル%、アゼライン酸を10モル%含有し、ジアミン成分としてピペラジンを50モル%、エチレンジアミンを50モル%含有し、酸価が0.3mg KOH/g、アミン価15.5mg KOH/g、軟化点135°C、230°Cにおける溶融粘度が4,500mPa・sであるポリアミド樹脂。

〔ポリアミド樹脂P-7〕

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を45モル%、アゼライン酸を55モル%含有し、ジアミン成分としてピペラジンを50モル%、エチレンジアミンを50モル%含有し、酸価が10.5mg KOH/g、アミン価0.2mg KOH/g、軟化点170°C、230°Cにおける溶融粘度が3,000mPa・sであるポリアミド樹脂。

〔ポリアミド樹脂P-8〕

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を90モル%、アゼライン酸を10モル%含有し、ジアミン成分としてピペラジンを50モル%、エチレンジアミンを50モル%含有し、酸価が33.0mg KOH/g、アミン価0.2mg KOH/g、軟化点130°C、230°Cにおける溶融粘度が5,000mPa・sであるポリアミド樹脂。

[0075] 〔ポリアミド樹脂P-9〕

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を90モル%、アゼライン酸を10モル%含有し、ジアミン成分としてピペラジンを50モル%、エチレンジアミンを50モル%含有し、酸価が0.2 mg KOH/g、アミン価0.5 mg KOH/g、軟化点135℃、230℃における溶融粘度が4,200 mPa・sであるポリアミド樹脂。

〔ポリアミド樹脂P-10〕

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を90モル%、アゼライン酸を10モル%含有し、ジアミン成分としてピペラジンを50モル%、エチレンジアミンを50モル%含有し、酸価が0.1 mg KOH/g、アミン価29.0 mg KOH/g、軟化点138℃、230℃における溶融粘度が3,900 mPa・sであるポリアミド樹脂。

〔ポリアミド樹脂P-11〕

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を90モル%、アゼライン酸を10モル%含有し、ジアミン成分としてピペラジンを50モル%、エチレンジアミンを50モル%含有し、酸価が0.4 mg KOH/g、アミン価48.0 mg KOH/g、軟化点140℃、230℃における溶融粘度が3,800 mPa・sであるポリアミド樹脂。

〔ポリアミド樹脂P-12〕

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を90モル%、アゼライン酸を10モル%含有し、ジアミン成分としてピペラジンを50モル%、エチレンジアミンを50モル%含有し、酸価が0.2 mg KOH/g、アミン価60.0 mg KOH/g、軟化点133℃、230℃における溶融粘度が4,400 mPa・sであるポリアミド樹脂。

〔ポリアミド樹脂P-13〕

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を45モル%、アゼライン酸を55モル%含有し、ジアミン成分としてピペラジンを50モル%、エチレンジアミンを50モル%含有し、酸価が0.2 mg KOH/g、アミン価15.2 mg KOH/g、軟化点130℃、230℃における溶融粘度が4,000

mPa・sであるポリアミド樹脂。

[0076] [ポリアミド樹脂P-14]

ジカルボン酸成分として、ダイマー酸を90モル%、アゼライン酸を10モル%含有し、ジアミン成分としてピペラジンを60モル%、エチレンジアミンを40モル%含有し、酸価が0.4mg KOH/g、アミン価15.0mg KOH/g、軟化点90℃、230℃における溶融粘度が3,300mPa・sであるポリアミド樹脂。

[0077] 実施例1

攪拌機および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に、75.0gのポリアミド樹脂P-1、37.5gのIPA（和光純薬社製）、37.5gのTHF（和光純薬社製）、7.2gのN,N-ジメチルエタノールアミン（和光純薬社製）および217.8gの蒸留水を仕込んだ。回転速度を300rpmで攪拌しながら、系内を加熱し、120℃で60分間加熱攪拌を行った。その後、攪拌しながら室温付近（約30℃）まで冷却し、100gの蒸留水を追加した後、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過した。得られた水性分散体を1Lナスフラスコに入れ、80℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、IPA、THF、水の混合媒体約100gを留去し、乳白色の均一なポリアミド樹脂水性分散体E-1を得た。

[0078] 実施例2

攪拌機および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に、75.0gのポリアミド樹脂P-2、75.0gのIPA、75.0gのTHF、6.0gのN,N-ジメチルエタノールアミン、7.5gのトルエン（和光純薬社製）および136.5gの蒸留水を仕込んだ。回転速度を300rpmで攪拌しながら、系内を加熱し、130℃で60分間加熱攪拌を行った。その後、攪拌しながら室温付近（約30℃）まで冷却し、230gの蒸留水を追加した後、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過した。得られた水性分散

体を 1 L ナスフラスコに入れ、80℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、IPA、THF、トルエン、水の混合媒体約 230 g を留去し、乳白色の均一なポリアミド樹脂水性分散体 E-2 を得た。

[0079] 実施例 3

攪拌機および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に、75.0 g のポリアミド樹脂 P-3、93.8 g の IPA、6.0 g の N,N-ジメチルエタノールアミンおよび 200.3 g の蒸留水を仕込んだ。回転速度を 300 rpm で攪拌しながら、系内を加熱し、120℃で 60 分間加熱攪拌を行った。その後、攪拌しながら室温付近（約 30℃）まで冷却し、130 g の蒸留水を追加した後、300 メッシュのステンレス製フィルター（線径 0.035 mm、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過した。得られた水性分散体を 1 L ナスフラスコに入れ、80℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、IPA、水の混合媒体約 130 g を留去し、乳白色の均一なポリアミド樹脂水性分散体 E-3 を得た。

[0080] 実施例 4

N,N-ジメチルエタノールアミン 6.0 g の代わりに、トリエチルアミン（和光純薬社製）を 6.8 g、蒸留水添加量を 135.7 g に変更する以外は、実施例 2 に記載と同様の方法により、加熱攪拌を行うことにより、乳白色の均一なポリアミド樹脂水性分散体を得た。その後、攪拌しながら室温付近（約 30℃）まで冷却し、6.0 g の N,N-ジメチルエタノールアミンおよび 230 g の蒸留水を追加した後、300 メッシュのステンレス製フィルター（線径 0.035 mm、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過した。得られた水性分散体を 1 L ナスフラスコに入れ、80℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、IPA、THF、トルエン、水の混合媒体約 230 g を留去し、乳白色の均一なポリアミド樹脂水性分散体 E-4 を得た。

[0081] 実施例 5

N,N-ジメチルエタノールアミン 6.0 g の代わりに、トリエチルアミ

ンを6.8 g、蒸留水添加量を199.5 gに変更する以外は、実施例3に記載と同様の方法により、加熱攪拌を行い、その後、攪拌しながら室温付近（約30℃）まで冷却し、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035 mm、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過し、乳白色の均一なポリアミド樹脂水性分散体E-5を得た。

[0082] 実施例6

N, N-ジメチルエタノールアミン添加量を22.5 g、蒸留水添加量を202.5 gに変更する以外は、実施例1に記載と同様の方法により、薄褐色の均一なポリアミド樹脂水性分散体E-6を得た。

[0083] 実施例7

N, N-ジメチルエタノールアミン添加量を20.0 g、蒸留水添加量を122.5 gに変更する以外は、実施例2に記載と同様の方法により、乳白色の均一なポリアミド樹脂水性分散体E-7を得た。

[0084] 実施例8

N, N-ジメチルエタノールアミン添加量を71.5 g、蒸留水添加量を71.0 gに変更する以外は、実施例2に記載と同様の方法により、乳白色の均一なポリアミド樹脂水性分散体E-8を得た。

[0085] 実施例9

攪拌機および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に、110.0 gのポリアミド樹脂P-5、110.0 gのIPA、110.0 gのTHF、9.4 gのN, N-ジメチルエタノールアミン、11.0 gのトルエン、および199.6 gの蒸留水を仕込んだ。回転速度を300 rpmで攪拌しながら、系内を加熱し、120℃で60分間加熱攪拌を行った。その後、攪拌しながら室温付近（約30℃）まで冷却し、330 gの蒸留水を追加した後、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035 mm、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過した。得られた水性分散体を1 Lナスフラスコに入れ、80℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、IPA、THF、トルエン、水の混合媒体約330 gを留

去し、乳白黄色の均一なポリアミド樹脂水性分散体E-9を得た。

[0086] 実施例 10

攪拌機および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に、110.0gのポリアミド樹脂P-5、110.0gのNPA（和光純薬社製）、9.4gのN,N-ジメチルエタノールアミンおよび270.6gの蒸留水を仕込んだ。回転速度を300rpmで攪拌しながら、系内を加熱し、120℃で60分間加熱攪拌を行った。その後、攪拌しながら室温付近（約30℃）まで冷却し、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過し、乳白黄色の均一なポリアミド樹脂水性分散体E-10を得た。

[0087] 実施例 11

攪拌機および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に、100.0gのポリアミド樹脂P-2、100.0gのIPA、100.0gのTHF、9.7gのN,N-ジメチルエタノールアミン、10.0gのn-ヘプタン（和光純薬社製）および180.3gの蒸留水を仕込んだ。回転速度を300rpmで攪拌しながら、系内を加熱し、130℃で60分間加熱攪拌を行った。その後、攪拌しながら室温付近（約30℃）まで冷却し、315gの蒸留水を追加した後、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過した。得られた水性分散体を1Lナスフラスコに入れ、80℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、IPA、THF、n-ヘプタン、水の混合媒体約315gを留去し、乳白色の均一なポリアミド樹脂水性分散体E-11を得た。

[0088] 比較例 1

攪拌機および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に、60.0gのポリアミド樹脂P-1、240.0gのIPAを仕込んだ。回転速度を300rpmで攪拌しながら、系内を加熱し、80℃で60分間加熱攪拌を行った。80℃においては、樹脂が均一に溶解した薄黄色の溶液が

得られた。その後、攪拌しながら室温付近（約 30℃）まで冷却し、さらに室温（約 20℃）で 1 日静置すると液は一部ゲル化し、水性分散体は得られなかった。

[0089] 比較例 2、3

ポリアミド樹脂 P-2 および P-3 を用いる以外は、比較例 1 と同様の方法で、ポリアミド樹脂の IPA 溶液を調製しようと試みたが、樹脂は IPA に溶解せず、樹脂塊が残り、水性分散体は得られなかった。

[0090] 比較例 4

ポリアミド樹脂としてポリアミド樹脂 P-4 を用いた以外は、実施例 2 と同様の操作を行ったが、ポリアミド樹脂の塊が残り、水性分散体は得られなかった。

[0091] 比較例 5

N, N-ジメチルエタノールアミンを添加しなかった以外は、実施例 2 と同様の操作を行ったが、ポリアミド樹脂の塊が残り、水性分散体は得られなかった。

[0092] 比較例 6

加熱攪拌時の温度を 50℃にした以外は、実施例 2 と同様の操作を行ったが、ポリアミド樹脂の塊が残り、水性分散体は得られなかった。

[0093] 比較例 7

攪拌機および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に、60.0 g のポリオレフィン樹脂（ボンダイン HX-8290、アルケマ社製、融点 81℃）、60.0 g の IPA、3.0 g のトリエチルアミンおよび 177.0 g の蒸留水を仕込んだ。回転速度を 300 rpm で攪拌しながら、系内を加熱し、120℃で 60 分間加熱攪拌を行った。その後、攪拌しながら室温付近（約 30℃）まで冷却し、300 メッシュのステンレス製フィルター（線径 0.035 mm、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過し、乳白色の均一なポリオレフィン樹脂水性分散体 E-12 を得た。

[0094] 比較例 8

攪拌機および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に、１１０．０ｇのポリアミド樹脂Ｐ－７、１１０．０ｇのＩＰＡ、１１０．０ｇのＴＨＦ、９．２ｇのＮ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、１１．０ｇのトルエン、および１９９．８ｇの蒸留水を仕込んだ。回転速度を３００ｒｐｍで攪拌しながら、系内を加熱し、１２０℃で６０分間加熱攪拌を行った。その後、攪拌しながら室温付近（約３０℃）まで冷却し、３３０ｇの蒸留水を追加した後、３００メッシュのステンレス製フィルター（線径０．０３５ｍｍ、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過した。得られた水性分散体を１Ｌナスフラスコに入れ、８０℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、ＩＰＡ、ＴＨＦ、トルエン、水の混合媒体約３３０ｇを留去し、乳白色の均一なポリアミド樹脂水性分散体Ｅ－１３を得た。

[0095] 比較例 9

攪拌機および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に、１１０．０ｇのポリアミド樹脂Ｐ－８、１１０．０ｇのＩＰＡ、１１０．０ｇのＴＨＦ、２８．９ｇのＮ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、１１．０ｇのトルエン、および１８０．１ｇの蒸留水を仕込んだ。回転速度を３００ｒｐｍで攪拌しながら、系内を加熱し、１２０℃で６０分間加熱攪拌を行った。その後、攪拌しながら室温付近（約３０℃）まで冷却し、３３０ｇの蒸留水を追加した後、３００メッシュのステンレス製フィルター（線径０．０３５ｍｍ、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過した。得られた水性分散体を１Ｌナスフラスコに入れ、８０℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、ＩＰＡ、ＴＨＦ、トルエン、水の混合媒体約３３０ｇを留去し、乳白黄色の均一なポリアミド樹脂水性分散体Ｅ－１４を得た。

[0096] 実施例１～１１、比較例７～９で得られた水性分散体の特性値及び評価結果を表１に示す。

[0097]

[表1]

水性分散体原料										水性分散体特性					塗膜特性									
樹脂				塩基性化合物含有量*3 (質量%)	攪拌温度 (℃)	樹脂固形分濃度 (質量%)	樹脂数平均粒子径 (μm)	外観	分散安定性	pH	粘度 (mPa・s)	密着性	接着性(1)				耐アルカリ性		柔軟性*4					
種類	ダイマー酸含有量*1 (モル%)	酸価*2	アミン価*2										剥離強度 (N/15mm)	プレス温度	90℃	120℃	150℃	室温		60℃	80℃	100℃		
実施例	1	P-1	100	15.0	0.3	9.5	120	E-1	21.0	0.040	乳白色	○	10.4	36	○	4.5	6.0	6.0	4.5	3.0	2.9	—	○	
	2	P-2	90	5.0	0.1	7.9	130	E-2	20.9	0.130	乳白色	○	10.9	3	◎	12.5	13.5	14.0	2.7	2.6	2.7	—	○	
	3	P-3	85	10.0	0.1	7.9	120	E-3	20.0	0.052	乳白色	○	10.6	30	◎	10.0	12.0	13.0	3.1	2.8	2.8	1.0	◎	
	4	P-2	90	5.0	0.1	9.0	130	E-4	20.2	0.115	乳白色	○	10.3	33	◎	12.0	13.0	13.5	2.6	2.7	2.5	—	◎	
	5	P-3	85	10.0	0.1	9.0	120	E-5	19.9	0.050	乳白色	△	10.5	25	◎	11.0	11.5	12.0	3.0	2.9	2.6	0.9	◎	
	6	P-1	100	15.0	0.3	30.0	120	E-6	21.0	0.032	薄褐色	○	10.4	30	○	5.0	5.5	6.5	4.2	3.2	3.3	—	○	
	7	P-2	90	5.0	0.1	26.6	130	E-7	20.8	0.047	乳白色	○	11.2	6	◎	12.0	13.0	12.5	2.8	2.5	2.5	—	◎	
	8	P-2	90	5.0	0.1	95.4	130	E-8	19.4	0.065	乳白色	○	11.5	15	◎	11.5	12.0	13.5	2.5	2.4	2.3	—	◎	
	9	P-5	90	10.0	0.1	8.5	120	E-9	20.0	0.040	乳白黄色	○	10.4	50	◎	9.5	10.5	11.0	3.8	3.5	2.5	0.8	◎	
	10	P-5	90	10.0	0.1	8.5	120	E-10	20.2	0.080	乳白黄色	○	10.3	41	◎	9.0	10.0	10.5	3.6	3.0	2.8	1.0	◎	
	11	P-2	90	5.0	0.1	9.7	130	E-11	20.8	0.451	乳白色	○	11.4	3	◎	11.0	11.5	13.0	2.9	2.3	2.4	—	◎	
比較例	1	P-1	100	15.0	0.3	0.0	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2	P-2	90	5.0	0.1	0.0	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	3	P-3	85	10.0	0.1	0.0	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	4	P-4	100	0.5	0.2	7.9	130	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	5	P-2	90	5.0	0.1	0.0	130	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	6	P-2	90	5.0	0.1	7.9	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	7	オレフィン樹脂	0	20.0	0.0	5.0	120	E-12	20.0	0.072	乳白色	○	9.6	30	◎	9.0	9.5	9.5	6.1	0.6	0.3	—	◎	
8	P-7	45	10.5	0.2	8.4	120	E-13	20.5	0.085	乳白色	○	10.4	5	◎	7.5	8.0	9.5	—	—	—	—	○		
9	P-8	90	33.0	0.2	26.3	120	E-14	19.5	0.038	乳白黄色	○	10.3	55	◎	9.0	9.5	10.5	—	—	—	—	×		

*1: ジカルボン酸成分中に含まれるダイマー酸の含有量

*2: 単位 mgKOH/g

*3: ダイマー酸系ポリアミド樹脂固形分に対する含有量

*4: ゲルボフレックス処理後の密着性

[0098] 実施例 1 2

攪拌機及びヒーターを備えた密閉できる 1 リットルの耐圧ガラス容器に、ポリアミド樹脂 P-5 を 75 g、IPA を 37.5 g、THF を 37.5 g、N,N-ジメチルエタノールアミンを 7.5 g、蒸留水を 217.8 g 仕込んだ。そして、回転速度 300 rpm で攪拌しながら、系内を加熱し、120℃で 60 分間加熱攪拌した。その後、攪拌しながら室温付近（約 30℃）まで冷却し、150 g の蒸留水を追加した後、1 L ナスフラスコに移し、80℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、IPA、THF 及び水を合計して 150 g を留去（脱溶剤）した。続いて、300 メッシュのステンレス製フィルター（線径 0.035 mm、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過し、乳白黄色の均一なポリアミド樹脂水性分散体 E-15 を得た。

[0099] 実施例 1 3

攪拌機及びヒーターを備えた密閉できる 1 リットルの耐圧ガラス容器に、ポリアミド樹脂 P-6 を 75 g、酸性化合物としてギ酸（和光純薬製、 $pK_a = 3.75$ ）を 1.9 g、親水性有機溶媒として THF を 93.8 g、及び蒸留水を 204.3 g 仕込んだ後、容器を密閉し、攪拌翼の回転速度を 300 rpm にして攪拌混合した。このとき、攪拌によって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。そこでヒーターの電源を入れ、容器内温度を 120℃とし、さらに 60 分間攪拌した。その後、攪拌しながら室温付近（約 30℃）まで冷却し、150 g の蒸留水を追加した後、1 L ナスフラスコに移し、80℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧し、THF 及び水を合計して約 150 g 留去（脱溶剤）した。その後、300 メッシュのステンレス製フィルター（線径 0.035 mm、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過し、褐色の均一なポリアミド樹脂水性分散体 E-16 を得た。

[0100] 実施例 1 4

ギ酸 1.9 g に代えて酢酸（和光純薬製、 $pK_a = 4.76$ ）2.5 g を

用いた以外は、実施例 13 と同様の操作を行って、乳白黄色の均一なポリアミド樹脂水性分散体 E-17 を得た。

[0101] 実施例 15

ポリアミド樹脂 P-6 に代えて P-10 を用いた以外は、実施例 13 と同様の操作を行って、褐色の均一なポリアミド樹脂水性分散体 E-18 を得た。

[0102] 実施例 16

ポリアミド樹脂 P-6 に代えて P-11 を用いた以外は、実施例 13 と同様の操作を行って、褐色の均一なポリアミド樹脂水性分散体 E-19 を得た。

[0103] 実施例 17

攪拌機及びヒーターを備えた密閉できる 1 リットルの耐圧ガラス容器に、ポリアミド樹脂 P-6 を 75 g、酸性化合物としてギ酸を 1.9 g、親水性有機溶媒として NPA を 75 g、及び蒸留水を 223.1 g 仕込んだ後、容器を密閉し、攪拌翼の回転速度を 300 rpm にして攪拌混合した。このとき、攪拌によって容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、浮遊状態になっていることが確認された。そこでヒーターの電源を入れ、容器内温度を 120℃ とし、さらに 60 分間攪拌した。その後、攪拌しながら室温付近（約 30℃）まで冷却し、300 メッシュのステンレス製フィルター（線径 0.035 mm、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過し、褐色の均一なポリアミド樹脂水性分散体 E-20 を得た。

[0104] 実施例 18

ギ酸添加量を 19.0 g、蒸留水添加量を 187.2 g に変更する以外は、実施例 13 と同様の方法により、褐色の均一なポリアミド樹脂水性分散体 E-21 を得た。

[0105] 実施例 19

ギ酸添加量を 38.0 g、蒸留水添加量を 168.2 g に変更する以外は、実施例 13 と同様の方法により、褐色の均一なポリアミド樹脂水性分散体

Ｅ－２２を得た。

[0106] 比較例 １０

ポリアミド樹脂 Ｐ－６ に代えて Ｐ－５ を用いる以外、実施例 １３ と同様の方法にてポリアミド樹脂水性分散体を調製しようと試みた。しかし、樹脂塊が残り、水性分散体は得られなかった。

[0107] 比較例 １１

ポリアミド樹脂 Ｐ－６ に代えて Ｐ－９ を用いる以外、実施例 １３ と同様の方法にてポリアミド樹脂水性分散体を調製しようと試みた。しかし、樹脂塊が残り、水性分散体は得られなかった。

[0108] 比較例 １２

ポリアミド樹脂 Ｐ－６ に代えて Ｐ－１２ を用いた以外は、実施例 １３ と同様の操作を行って、褐色の均一なポリアミド樹脂水性分散体 Ｅ－２３ を得た。

[0109] 比較例 １３

ポリアミド樹脂 Ｐ－６ に代えて Ｐ－１３ を用いた以外は、実施例 １３ と同様の操作を行って、褐色の均一なポリアミド樹脂水性分散体 Ｅ－２４ を得た。

[0110] 実施例 １２ ～ １９、比較例 １２ ～ １３ で得られた水性分散体の特性値及び評価結果を表 ２ に示す。

[0111]

[表2]

水性分散体原料										水性分散体特性						塗膜特性		
樹脂				塩基性化合物	酸性化合物	種類	樹脂固形分濃度 (質量%)	樹脂数平均粒子径 (μm)	外観	分散安定性	pH	粘度 (mPa・s)	酸性化合物との安定性		密着性	耐アルカリ性	柔軟性*4	
種類	ダイマー酸含有量*1 (モル%)	酸価*2	アミン価*2	含有量*3 (質量%)	含有量*3 (質量%)								酸性のウレタン樹脂水性分散体	酸性のアクリル樹脂水性分散体				
実施例	12	P-5	90	10.0	0.1	8.5	—	E-15	20.4	0.040	乳白黄色	○	10.4	50	×	×	○	◎
	13	P-6	90	0.3	15.5	—	2.5	E-16	19.8	0.040	褐色	○	2.9	126	○	○	○	◎
	14	P-6	90	0.3	15.5	—	2.5	E-17	20.2	0.105	乳白黄色	○	4.7	331	○	○	○	◎
	15	P-10	90	0.1	29.0	—	2.5	E-18	20.4	0.035	褐色	○	3.1	100	○	○	○	◎
	16	P-11	90	0.4	48.0	—	2.5	E-19	20.5	0.036	褐色	○	3.3	95	○	○	○	◎
	17	P-6	90	0.3	15.5	—	2.5	E-20	20.0	0.055	褐色	○	3.3	110	○	○	○	◎
	18	P-6	90	0.3	15.5	—	25.0	E-21	19.9	0.052	褐色	○	2.5	134	○	○	○	◎
	19	P-6	90	0.3	15.5	—	50.0	E-22	20.1	0.043	褐色	○	2.2	142	○	○	○	○
	10	P-5	90	10.0	0.1	—	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例	11	P-9	90	0.2	0.5	—	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	12	P-12	90	0.2	60.0	—	2.5	E-23	20.4	0.036	褐色	○	3.2	120	○	○	×	◎
	13	P-13	45	0.2	15.2	—	2.5	E-24	20.2	0.055	褐色	○	3.3	140	○	○	○	△

*1:ジカルボン酸成分中に含まれるダイマー酸の含有量

*2:単位 mgKOH/g

*3:ダイマー酸系ポリアミド樹脂固形分に対する含有量

*4:ゲルボフレックス処理後の密着性

[0112] 実施例 20、21

実施例 9 で得られたポリアミド樹脂水性分散体 E-9 と、オキサゾリン基含有高分子水溶液（エポクロス WS-700、日本触媒社製、固形分濃度 25 質量%）とを、ポリアミド樹脂 100 質量部に対し、オキサゾリン基含有高分子が 10 質量部となるように配合し、室温で 5 分間混合攪拌して、架橋剤含有水性分散体 E-9a を得た。ポリアミド樹脂水性分散体 E-9 と、架橋剤含有水性分散体 E-9a の接着性及び塗膜樹脂の MFR について評価した。

[0113] 実施例 22

実施例 9 で得られたポリアミド樹脂水性分散体 E-9 の 100 g をガラス製のサンプル瓶に入れ、コバルト-60 を線源としたガンマ線を 100 kGy 照射した。水性分散体 E-9b は、ガンマ線を照射後も安定に存在した。ガンマ線照射後の水性分散体 E-9b の接着性及び塗膜樹脂の MFR について評価した。

[0114] 実施例 23

攪拌機及びヒーターを備えた密閉できる 1 リットルの耐圧ガラス容器に、ポリアミド樹脂 P-14 を 100 g、酸性化合物としてギ酸を 3.0 g、親水性有機溶媒として NPA を 100 g、及び蒸留水を 297 g 仕込んだ後、容器を密閉し、攪拌翼の回転速度を 300 rpm にして攪拌混合した。このとき、攪拌によって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。そこでヒーターの電源を入れ、容器内温度を 120℃ とし、さらに 60 分間攪拌した。その後、攪拌しながら室温付近（約 30℃）まで冷却し、300 メッシュのステンレス製フィルター（線径 0.035 mm、平織）でごくわずかに加圧しながらろ過し、淡黄色の均一なポリアミド樹脂水性分散体 E-25 を得た。次に、ポリアミド樹脂水性分散体 E-25 の接着性及び塗膜樹脂の MFR について評価した。

[0115] 実施例 24

ポリアミド樹脂水性分散体 E-25 と、エポキシ化合物水分散体（アデカ

レジンEM-051R、ADEKA社製、多価エポキシ化合物、固形分濃度50質量%)とを、ポリアミド樹脂100質量部に対し、エポキシ化合物が1質量部となるように配合し、室温下で5分間混合攪拌し、架橋剤含有水性分散体E-25aを得た。次に、架橋剤含有水性分散体E-25aの接着性及び塗膜樹脂のMFRについて評価した。

[0116] 実施例25

ポリアミド樹脂100質量部に対し、エポキシ化合物が10質量部となるように配合した以外は、実施例24と同様にして、架橋剤含有水性分散体E-25bを得た。次に、架橋剤含有水性分散体E-25bの接着性及び塗膜樹脂のMFRについて評価した。

[0117] 実施例26

実施例23で得られたポリアミド樹脂水性分散体E-25の100gをガラス製のサンプル瓶に入れ、コバルト-60を線源としたガンマ線を100kGy照射した。水性分散体E-25cは、ガンマ線を照射後も安定に存在した。ガンマ線照射後の水性分散体E-25cの接着性及び塗膜樹脂のMFRについて評価した。

[0118] 実施例20～26で得られた水性分散体の特性値及び評価結果を表3に示す。

[0119]

[表3]

	水性分散体原料					攪拌温度 (°C)	水性分散体特性						架橋方法		塗膜特性			
	樹脂		塩基性化合物	酸性化合物	樹脂固形分濃度 (質量%)		樹脂数平均粒子径 (μm)	外観	分散安定性	pH	粘度 (mPa・s)	架橋剤Ox (10質量%) ガンマ線照射	架橋剤Ep (1質量%) 架橋剤Ep (10質量%)	接着性(2)	MFR (g/10分)			
種類	ダイマー酸含有量*1 (モル%)	酸価*2	アミン価*2	含有量*3 (質量%)	含有量*3 (質量%)	種類	樹脂固形分濃度 (質量%)	樹脂数平均粒子径 (μm)	外観	分散安定性	pH	粘度 (mPa・s)	架橋剤Ox (10質量%) ガンマ線照射	架橋剤Ep (1質量%) 架橋剤Ep (10質量%)	接着性(2)	剥離強度 (N/15mm)	塗膜特性	
実施例	20	P-5	90	10.0	0.1	8.5	—	20.0	0.040	乳白黄色	○	10.4	50	—	12.5	350		
	21	P-5	90	10.0	0.1	8.5	—	20.4	0.045	乳白黄色	○	10.3	55	架橋剤Ox (10質量%) ガンマ線照射	11.5	120		
	22	P-5	90	10.0	0.1	8.5	—	20.0	0.042	乳白黄色	○	10.4	58	ガンマ線照射	12.0	25		
	23	P-14	90	0.4	15.0	—	3.0	20.0	0.030	淡黄色	○	3.5	34	—	13.7	131		
	24	P-14	90	0.4	15.0	—	3.0	20.1	0.029	淡黄色	○	3.5	35	架橋剤Ep (1質量%) 架橋剤Ep (10質量%)	14.4	20		
	25	P-14	90	0.4	15.0	—	3.0	21.2	0.033	淡黄色	○	3.5	38	架橋剤Ep (10質量%)	13.5	0		
	26	P-14	90	0.4	15.0	—	3.0	20.0	0.035	淡黄色	○	3.5	30	ガンマ線照射	13.2	10		

*1: ジカルボン酸成分中に含まれるダイマー酸の含有量

*2: 単位 mgKOH/g

*3: ダイマー酸系ポリアミド樹脂固形分に対する含有量

架橋剤Ox: オキサゾリン基含有高分子水溶液

架橋剤Ep: エポキシ化合物水分散体

[0120] 表 1 ～ 3 に示すように、実施例では、常圧時の沸点が 185℃以上もしくは不揮発性の水性化助剤を実質的に含有せずに、ポリアミド樹脂が微細かつ安定に水性媒体中に分散したポリアミド樹脂水性分散体を得ることができた。得られた水性分散体の塗膜が形成されてなる積層体は、塗膜の密着性、柔軟性に優れ、耐熱接着性、耐薬品性にも優れるものであった。

また、実施例 12 の塩基性を示す水性分散体は、酸性の材料と混合すると凝集するが、本発明では、実施例 13 ～ 19 のように、酸性を示す水性分散体も得ることができ、これらの水性分散体は、酸性の材料と混合しても良好な安定性を維持できるものであった。

また、実施例 20 ～ 26 では、水性分散体に架橋剤を含有させたり、水性分散体に放射線を照射することにより、高温下でも流動性が低い塗膜を得ることができた。

[0121] 一方、比較例 1 ～ 3 において、ダイマー酸系ポリアミド樹脂を IPA に溶解させようと試みたが、比較例 1 では室温でゲル化してしまい、比較例 2、3 では全く樹脂が溶解せず、いずれも水性分散体は得られなかった。比較例 4 では、酸価 0.5 mg KOH/g のダイマー酸系ポリアミド樹脂を用いたため、ポリアミド樹脂の塊が残り、水性分散体は得られなかった。比較例 5 では、塩基性化合物を添加しなかったため、ポリアミド樹脂の塊が残り、水性分散体は得られなかった。比較例 6 では、加熱攪拌時の温度が低すぎたため、ポリアミド樹脂が十分に分散されず、ポリアミド樹脂の塊が残り、水性分散体は得られなかった。比較例 7 は、樹脂としてポリオレフィン樹脂を用いた水性分散体であるため、得られた水性分散体を塗布してなる積層体は耐熱接着性に劣るものであった。比較例 8 では、ジカルボン酸成分としてダイマー酸を 50 モル%未満含有するポリアミド樹脂からなる水性分散体であったため、得られた塗膜は柔軟性に劣るものであった。比較例 9 では、酸価が 20 mg KOH/g を超えるダイマー酸系ポリアミド樹脂を用いたため、得られた塗膜は耐アルカリ性に劣るものであった。

また、比較例 10 では、酸価がアミン価よりも高いポリアミド樹脂と、酸

性化合物とを混合したため、水性分散体を得ることができなかった。比較例 11 では、アミン価 0.5 mg KOH/g のダイマー酸系ポリアミド樹脂を用いたため、ポリアミド樹脂の塊が残り、水性分散体は得られなかった。比較例 12 では、アミン価が 50 mg KOH/g を超えるダイマー酸系ポリアミド樹脂を用いたため、得られた塗膜は耐アルカリ性に劣るものであった。比較例 13 では、ジカルボン酸成分としてダイマー酸を 50 モル%未満含有するポリアミド樹脂からなる水性分散体であったため、得られた塗膜は柔軟性に劣るものであった。

請求の範囲

- [請求項1] ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）が水性媒体中に分散した水性分散体であって、
樹脂（P）の数平均粒子径が、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、
樹脂（P）が、ジカルボン酸成分としてダイマー酸を50モル%以上含有し、
樹脂（P）の酸価が $1\sim 20\text{mg KOH/g}$ であって、そのアミン価より高く、
常圧時の沸点が 185°C 未満の塩基性化合物（B）を含有し、
常圧時の沸点が 185°C 以上もしくは不揮発性の水性分散化助剤を実質的に含有しないことを特徴とするポリアミド樹脂水性分散体。
- [請求項2] 常圧時の沸点が 185°C 未満の塩基性化合物（B）をダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）の固形分に対して0.01～100質量%含有することを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂水性分散体。
- [請求項3] pHが7～13であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリアミド樹脂水性分散体。
- [請求項4] ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）が水性媒体中に分散した水性分散体であって、
樹脂（P）の数平均粒子径が、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、
樹脂（P）が、ジカルボン酸成分としてダイマー酸を50モル%以上含有し、
樹脂（P）のアミン価が $1\sim 50\text{mg KOH/g}$ であって、その酸価より高く、
酸性化合物（A）を含有し、
常圧時の沸点が 185°C 以上もしくは不揮発性の水性分散化助剤を実質的に含有しないことを特徴とするポリアミド樹脂水性分散体。
- [請求項5] 酸性化合物（A）が有機酸であり、酸性化合物（A）をダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）の固形分に対して0.01～100質量%含

有することを特徴とする請求項 4 記載のポリアミド樹脂水性分散体。

[請求項6] pHが2～6であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のポリアミド樹脂水性分散体。

[請求項7] 架橋剤を含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のポリアミド樹脂水性分散体。

[請求項8] 放射線が照射されてなることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のポリアミド樹脂水性分散体。

[請求項9] 請求項 1～6 のいずれかに記載のポリアミド樹脂水性分散体を製造するための方法であって、親水性有機溶剤を含有する水性媒体中、ダイマー酸系ポリアミド樹脂（P）と、常圧時の沸点が185℃未満の塩基性化合物（B）または酸性化合物（A）とを、70～280℃の温度で加熱攪拌することを特徴とするポリアミド樹脂水性分散体の製造方法。

[請求項10] 加熱攪拌後、親水性有機溶剤の留去を行う請求項 9 記載のポリアミド樹脂水性分散体の製造方法。

[請求項11] 基材表面に、請求項 1～8 のいずれかに記載のポリアミド樹脂水性分散体の塗膜が形成されてなることを特徴とする積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L77/08(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C08G69/34(2006.01)i, C08J3/03(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D177/00(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)

C08L77/08, B32B27/34, C08G69/34, C08J3/03, C09D5/02, C09D7/12, C09D177/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 64-20261 A (Henkel Corp.), 24 January 1989 (24.01.1989), claims; examples & EP 296505 A1	1-3, 6, 11 1-3, 6-11
Y	JP 2007-84811 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), claims; paragraphs [0034], [0035], [0044] to [0055], [0059], [0080], [0096] (Family: none)	1-3, 6-11
X Y	JP 2007-238880 A (Unitika Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), claims; paragraph [0030]; table 1; example 1 (Family: none)	4, 5, 7, 11 6-10



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
14 December, 2010 (14.12.10)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2010 (28.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069252

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-7787 A (Harima Chemicals, Inc.), 11 January 2000 (11.01.2000), claims; paragraphs [0021] to [0024]; example 1 (Family: none)	1-3, 6-11
Y	JP 10-310726 A (Kusumoto Chemicals, Ltd.), 24 November 1998 (24.11.1998), claims; paragraphs [0008], [0019] to [0021] & US 5994494 A & EP 877063 A3 & EP 877063 A2 & DE 69812462 D	1-3, 6
A	JP 2001-527596 A (Henkel Corp.), 25 December 2001 (25.12.2001), entire text & US 5886135 A & EP 980401 A & EP 928317 A & WO 1998/050451 A1 & WO 1997/047686 A1	1-11
A	JP 2000-239376 A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 05 September 2000 (05.09.2000), claims; paragraphs [0010], [0023] (Family: none)	1-11
A	JP 2005-213397 A (Toyobo Co., Ltd.), 11 August 2005 (11.08.2005), claims (Family: none)	1-11
A	JP 2-4862 A (Union Camp Corp.), 09 January 1990 (09.01.1990), entire text & US 4886844 A & US 4853421 A & US 4853421 A & EP 328301 A2	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L77/08(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C08G69/34(2006.01)i, C08J3/03(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D177/00(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. C08L77/08, B32B27/34, C08G69/34, C08J3/03, C09D5/02, C09D7/12, C09D177/00

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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)

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 Y	JP 64-20261 A (ヘンケル・コーポレーション) 1989.01.24, 特許請求の範囲、実施例 & EP 296505 A1	1-3, 6, 11 1-3, 6-11
Y	JP 2007-84811 A (東洋インキ製造株式会社) 2007.04.05, 特許請求の範囲、[0034][0035][0044]-[0055][0059][0080][0096] (ファミリーなし)	1-3, 6-11
X Y	JP 2007-238880 A (ユニチカ株式会社) 2007.09.20, 特許請求の範囲、[0030]、表1、実施例1 (ファミリーなし)	4, 5, 7, 11 6-10

☒ 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

14.12.2010

国際調査報告の発送日

28.12.2010

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)

渡辺 陽子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4J

9279

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
Y	JP 2000-7787 A (ハリマ化成株式会社) 2000.01.11, 特許請求の範囲、[0021]-[0024]、実施例1 (ファミリーなし)	1-3, 6-11
Y	JP 10-310726 A (楠本化成株式会社) 1998.11.24, 特許請求の範囲、[0008][0019]-[0021] & US 5994494 A & EP 877063 A3 & EP 877063 A2 & DE 69812462 D	1-3, 6
A	JP 2001-527596 A (ヘンケル・コーポレイション) 2001.12.25, 全文 & US 5886135 A & EP 980401 A & EP 928317 A & WO 1998/050451 A1 & WO 1997/047686 A1	1-11
A	JP 2000-239376 A (大日本塗料株式会社) 2000.09.05, 特許請求の範囲[0010][0023] (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2005-213397 A (東洋紡績株式会社) 2005.08.11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2-4862 A (ユニオン・キャンプ・コーポレイション) 1990.01.09, 全文 & US 4886844 A & US 4853421 A & US 4853421 A & EP 328301 A2	1-11