

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】令和5年10月4日(2023.10.4)

【国際公開番号】WO2022/154126

【出願番号】特願2022-575670(P2022-575670)

【国際特許分類】

C 0 8 L 2 3 / 2 6 ( 2 0 0 6 . 0 1 )

C 0 8 F 8 / 4 6 ( 2 0 0 6 . 0 1 )

【 F I 】

C 0 8 L 2 3 / 2 6

C 0 8 F 8 / 4 6

10

【手続補正書】

【提出日】令和5年7月13日(2023.7.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

20

【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の(A1)～(A6)を満たすエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(A)の酸変性物であり、以下の(B1)～(B5)を満たすエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体酸変性物(B)を、0.01～50質量%の範囲で含有することを特徴とする水分散体組成物。

(A1)エチレン単位の含有率が30～85モル%の範囲にある。

(A2)100における動粘度が10～5,000mm<sup>2</sup>/sの範囲にある。

(A3)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量が、1,000～50,000の範囲にある。

(A4)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布(Mw/Mn)が、2.5以下である。

30

(A5)下記式[1]で表されるB値が1.1以上である。

【数1】

$$B = \frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \dots [1]$$

[式[1]中、P<sub>E</sub>はエチレン単位の含有モル分率を示し、P<sub>O</sub>は $\alpha$ -オレフィン単位の含有モル分率を示し、P<sub>OE</sub>は全dyad連鎖のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン連鎖のモル分率を示す。]

40

(A6)<sup>1</sup>H-NMRにより測定した不飽和結合量が炭素原子1000個あたり0.5個未満である。

(B1)酸価が1～300mgKOH/gの範囲にある。

(B2)150における見かけ粘度が1～1,000cPsの範囲にある。

(B3)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量が、1,000～50,000の範囲にある。

(B4)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布(Mw/Mn)が、2.5以下である

50

。

( B 5 ) 高速液体クロマトグラフィー ( H P L C ) により測定される未反応分子の重量率が、 5 9 % 以下である。

## 【請求項 2】

前記酸変性物 ( B ) が、以下の ( B 6 ) を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の水分散体組成物。

( B 6 ) 酸変性物 ( B ) 中に含まれる未反応分子の内、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) により測定し、ポリスチレン換算により得られた酸変性物 ( B ) の重量平均分子量よりも分子量の高い未反応分子の重量率が 2 0 % 以下である。

## 【請求項 3】

前記酸変性物 ( B ) が、前記エチレン・ - オレフィン共重合体 ( A ) を、マレイン酸および無水マレイン酸から選択される少なくとも 1 種により変性してなる共重合体である請求項 1 または 2 に記載の水分散体組成物。

## 【請求項 4】

水分散体組成物の粘度が 1 5 m P a ・ s 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の水分散体組成物。

## 【請求項 5】

水分散体組成物の平均粒径が 1 0 0 n m 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の水分散体組成物。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の水分散体組成物の製造方法。

## 【請求項 7】

以下の ( A 1 ) ~ ( A 6 ) を満たすエチレン・ - オレフィン共重合体 ( A ) の酸変性物であり、以下の ( B 1 ) ~ ( B 5 ) を満たすことを特徴とするエチレン・ - オレフィン共重合体酸変性物 ( B ) 。

( A 1 ) エチレン単位の含有率が 3 0 ~ 8 5 モル % の範囲にある。

( A 2 ) 1 0 0 における動粘度が 1 0 ~ 5 , 0 0 0 m m <sup>2</sup> / s の範囲にある。

( A 3 ) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) により測定し、ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量が、 1 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 の範囲にある。

( A 4 ) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布 ( M w / M n ) が、 2 . 5 以下である

。

( A 5 ) 下記式 [ 1 ] で表される B 値が 1 . 1 以上である。

## 【数 2】

$$B = \frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \quad \dots [1]$$

[ 式 [ 1 ] 中、 P<sub>E</sub> はエチレン単位の含有モル分率を示し、 P<sub>O</sub> は - オレフィン単位の含有モル分率を示し、 P<sub>O<sub>E</sub></sub> は全 d y a d 連鎖のエチレン・ - オレフィン連鎖のモル分率を示す。 ]

( A 6 ) <sup>1</sup> H - N M R により測定した不飽和結合量が炭素原子 1 0 0 0 個あたり 0 . 5 個未満である。

( B 1 ) 酸価が 1 ~ 3 0 0 m g K O H / g の範囲にある。

( B 2 ) 1 5 0 における見かけ粘度が 1 ~ 1 , 0 0 0 c P s の範囲にある。

( B 3 ) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) により測定し、ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量が、 1 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 の範囲にある。

( B 4 ) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布 ( M w / M n ) が、 2 . 5 以下である

。( B 5 ) 高速液体クロマトグラフィー ( H P L C ) により測定される未反応分子の重量分率が、59%以下である。

【請求項 8】

以下の ( B 6 ) を満たすことを特徴とする請求項 7 に記載のエチレン・ - オレフィン共重合体酸変性物 ( B ) 。

( B 6 ) エチレン・ - オレフィン共重合体酸変性物 ( B ) 中に含まれる未反応分子の内、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) により測定し、ポリスチレン換算により得られたエチレン・ - オレフィン共重合体酸変性物 ( B ) の重量平均分子量よりも分子量の高い未反応分子の重量分率が 20% 以下である。

10

【請求項 9】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体 ( A ) を、マレイン酸および無水マレイン酸から選択される少なくとも 1 種により変性してなる共重合体である請求項 7 または 8 に記載のエチレン・ - オレフィン共重合体酸変性物 ( B ) 。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

20

本発明者らは、分散性がより改良された水分散体を得る為に種々検討した結果、水分散体を形成するエチレン・ - オレフィン共重合体として、不飽和カルボン酸およびその誘導体で変性した酸変性物、その中でも、変性率が高い、換言すれば、未反応分子の含有量が低い酸変性物を用いることにより、上記目的が達成し得ることを見出した。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

30

すなわち、本発明は、以下の ( A 1 ) ~ ( A 6 ) を満たすエチレン・ - オレフィン共重合体 ( A ) の酸変性物であり、以下の ( B 1 ) ~ ( B 5 ) を満たすエチレン・ - オレフィン共重合体酸変性物 ( B ) を、0.01 ~ 50 質量% の範囲で含有することを特徴とする水分散体組成物に係る。

( A 1 ) エチレン単位の含有率が 30 ~ 85 モル% の範囲にある。

( A 2 ) 100 における動粘度が 10 ~ 5,000  $\text{mm}^2/\text{s}$  の範囲にある。

( A 3 ) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) により測定し、ポリスチレン換算により得られた重量平均分子量が、1,000 ~ 50,000 の範囲にある。

( A 4 ) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) により測定し、ポリスチレン換算により得られた分子量において、分子量分布 ( M w / M n ) が、2.5 以下である

40

( A 5 ) 下記式 [ 1 ] で表される B 値が 1.1 以上である。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

本発明の水分散体は、水分散体を形成するエチレン・ - オレフィン共重合体酸変性物 ( B ) の粒径が小さくなり、より分散性が向上するので、エマルジョンが分離しづらくな

50

ることで長期安定性が向上し、また、粒子同士の相互作用が増し粘度が高くなることで基材への密着性が向上し、また、液だれも抑制されることから基材などへのコート性も向上する。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

以下、本発明の水分散体組成物、当該水分散体組成物の製造方法およびエチレン・オレフィン共重合体酸変性物について詳細に説明する。 10

本発明の水分散体組成物は、以下に説明するエチレン・オレフィン共重合体(A)の酸変性物(B)を含有する。以下、それぞれ「成分(A)」および「成分(B)」ともいう。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

炭素数1~20のアルキル基としては、直鎖状飽和炭化水素基であるメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基など、分岐状飽和炭化水素基であるイソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、ネオペンチル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-ジプロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、シクロプロピルメチル基などが例示される。アルキル基の炭素数は好ましくは1~6である。 20

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

炭素数3~20の環状飽和炭化水素基としては、非置換の環状飽和炭化水素基であるシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基など、非置換の環状飽和炭化水素基に含まれる1または2以上の水素原子が炭素数1~17の炭化水素基で置き換えられた基である3-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-シクロヘキシルシクロヘキシル基、4-フェニルシクロヘキシル基などが例示される。環状飽和炭化水素基の炭素数は好ましくは5~11である。 40

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

炭素数3~20の環状不飽和炭化水素基としては、非置換の環状不飽和炭化水素基であるシクロペンタジエニル基、ノルボルネニル基、フェニル基、ナフチル基、インデニル基 50

、アズレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基など、非置換の環状不飽和炭化水素基に含まれる1または2以上の水素原子が炭素数1～15の炭化水素基で置き換えられた基である3-メチルフェニル基(m-トリル基)、4-メチルフェニル基(p-トリル基)、4-エチルフェニル基、4-t-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、ピフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基(メシチル基)など、直鎖状飽和炭化水素基または分岐状飽和炭化水素基に含まれる1または2以上の水素原子が炭素数3～19の非置換の又は置換された環状不飽和炭化水素基で置き換えられた基であるベンジル基、クミル基などが例示される。環状不飽和炭化水素基の炭素数は好ましくは6～10である。

【手続補正9】

10

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

窒素含有基としては、アミノ基や、上述した炭素数1～20の炭化水素基またはケイ素含有基において、少なくとも1つの=C<sub>H</sub>-構造単位が窒素原子で置き換えられた基、少なくとも1つの-C<sub>H</sub><sub>2</sub>-構造単位が炭素数1～20の炭化水素基が結合した窒素原子で置き換えられた基、少なくとも1つの-C<sub>H</sub><sub>3</sub>構造単位が炭素数1～20の炭化水素基が結合した窒素原子で置き換えられた基、または少なくとも1つの-C<sub>H</sub><sub>3</sub>構造単位がニトリル基で置き換えられた基であるジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、N-モルフォリニル基、ジメチルアミノメチル基、シアノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、ピリジニル基など、およびニトロ基などが例示される。窒素含有基としては、ジメチルアミノ基、N-モルフォリニル基が好ましい。

20

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

30

架橋メタロセン化合物(a-2)において、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>のいずれか一方が、アリール基または置換アリール基であることが好ましい。このような架橋メタロセン化合物を、以下「架橋メタロセン化合物(a-3)」ともいう。架橋メタロセン化合物(a-3)は、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>がいずれもアリール基および置換アリール基以外の置換基である場合に比べ、生成するエチレン・オレフィン共重合体(A)中の二重結合量が少ないという利点が見られる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

40

このような架橋メタロセン化合物(a)としては、

[ジメチルメチレン(5-シクロペンタジエニル)(5-フルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、[ジメチルメチレン(5-シクロペンタジエニル)(5-2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、[ジメチルメチレン(5-シクロペンタジエニル)(5-3,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、[ジメチルメチレン(5-シクロペンタジエニル)(5-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、[ジメチルメチレン(5-シクロペンタジエニル)(5-テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)]ジルコニウムジクロリド、

50



5 - 3 , 6 - ジ - t - ブチルフルオレニル) ] ジルコニウムジクロリド、 [ ビス ( 3 - メチルフェニル ) シリレン ( 5 - シクロペンタジエニル ) ( 5 - オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル ) ] ジルコニウムジクロリド、 [ ビス ( 3 - メチルフェニル ) シリレン ( 5 - シクロペンタジエニル ) ( 5 - テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

[ ジシクロヘキシルシリレン ( 5 - シクロペンタジエニル ) ( 5 - フルオレニル ) ] ジルコニウムジクロリド、 [ ジシクロヘキシルシリレン ( 5 - シクロペンタジエニル ) ( 5 - 2 , 7 - ジ - t - ブチルフルオレニル ) ] ジルコニウムジクロリド、 [ ジシクロヘキシルシリレン ( 5 - シクロペンタジエニル ) ( 5 - 3 , 6 - ジ - t - ブチルフルオレニル ) ] ジルコニウムジクロリド、 [ ジシクロヘキシルシリレン ( 5 - シクロペンタジエニル ) ( 5 - オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル ) ] ジルコニウムジクロリド、 [ ジシクロヘキシルシリレン ( 5 - シクロペンタジエニル ) ( 5 - テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

[ エチレン ( 5 - シクロペンタジエニル ) ( 5 - フルオレニル ) ] ジルコニウムジクロリド、 [ エチレン ( 5 - シクロペンタジエニル ) ( 5 - 2 , 7 - ジ - t - ブチルフルオレニル ) ] ジルコニウムジクロリド、 [ エチレン ( 5 - シクロペンタジエニル ) ( 5 - 3 , 6 - ジ - t - ブチルフルオレニル ) ] ジルコニウムジクロリド、 [ エチレン ( 5 - シクロペンタジエニル ) ( 5 - オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル ) ] ジルコニウムジクロリド、 [ エチレン ( 5 - シクロペンタジエニル ) ( 5 - テトラメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル ) ] ジルコニウムジクロリド、

等が挙げられる。

【 手続補正 1 2 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 7 4

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 7 4 】

このような化合物として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ - n - ブチルアルミニウム、トリ - n - ヘキシルアルミニウム、トリ - n - オクチルアルミニウムなどのトリ - n - アルキルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ - sec - ブチルアルミニウム、トリ - t - ブチルアルミニウム、トリ - 2 - メチルブチルアルミニウム、トリ - 3 - メチルヘキシルアルミニウム、トリ - 2 - エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐状アルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリ ( 4 - メチルフェニル ) アルミニウムなどのトリアリールアルミニウム、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、一般式  $(i - C_4H_9)_x Al y (C_5H_{10})_z$  ( 式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、  $z \geq 2x$  である。 ) で表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム、イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド、一般式  $R^{a_{2.5}} Al (OR^b)_{0.5}$  などによって表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム ( 2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシド ) などのアルキルアルミニウムアリーロキシド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロ

ミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドおよびその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを例示することができる。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

10

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0095】

本発明において好ましく使用されるイオン化イオン性化合物のうち、トリアルキル置換アンモニウムカチオンを含む化合物として、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(4-メチルフェニル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(2-メチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス{4-(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス{3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(2-メチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(4-メチルフェニル)ボレート、ジジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス{4-(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス{3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル}ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムなどを例示することができる。

20

30

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

【補正の内容】

40

【0098】

その他、特開2004-51676号公報によって例示されているイオン性化合物も制限無く使用が可能である。

上記のイオン性化合物(b-3)は、1種単独で用いてもよく2種以上を混合して用いてもよい。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

【補正方法】変更

【補正の内容】

50

## 【 0 1 0 9 】

これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、パーミキュライト、ベクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

担体(c)としての有機化合物としては、粒径が0.5~300μmの範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14の-オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体、およびそれらの変性体を例示することができる。

## 【 手 続 補 正 1 6 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

10

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 1 9

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 1 1 9 】

[ エチレン・ - オレフィン共重合体酸変性物(B) ]

本発明の水分散体を形成するエチレン・ - オレフィン共重合体酸変性物(B)は、上記エチレン・ - オレフィン共重合体(A)の酸変性物である。当該酸変性物(B)を「成分(B)」または「酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体(B)」ともいう。

## 【 手 続 補 正 1 7 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

20

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 2 0

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 1 2 0 】

本発明に係る酸変性物(B)は、上記エチレン・ - オレフィン共重合体(A)を不飽和カルボン酸およびその誘導体から選ばれた化合物で変性した変性体であり、好ましくは当該化合物でグラフト変性されたエチレン・ - オレフィン共重合体である。

## 【 手 続 補 正 1 8 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

30

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 2 9

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 1 2 9 】

本発明に係るエチレン・ - オレフィン共重合体酸変性物(B)は、上記(A1)~(A6)を満たすエチレン・ - オレフィン共重合体(A)の酸変性物であり、以下の(B1)~(B5)を満たす。

## 【 手 続 補 正 1 9 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

40

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 3 7

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 0 1 3 7 】

(B5)高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により測定される未反応分子の重量分率が、59%以下である。

未反応分子の重量分率が上記範囲にあると、成分(B)中に含まれる、水への親和性に優れた不飽和カルボン酸およびその誘導体で変性した酸変性物の分子の割合が多くなり、成分(B)が水中へ均一に分散しやすくなるため好ましい。

## 【 手 続 補 正 2 0 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

50

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 3 8

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0138】

本発明に係る成分(B)は、さらに下記(B6)を満たすことが好ましい。

(B6)酸変性物(B)中に含まれる未反応分子の内、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、ポリスチレン換算により得られた酸変性物(B)の重量平均分子量よりも分子量の高い未反応分子の重量分率が20%以下である。

## 【手続補正21】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0139

10

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0139】

酸変性物(B)の重量平均分子量よりも分子量の高い未反応分子の重量分率が上記範囲であると、未反応分子の内、特に水への分散性に劣る、高分子量の未反応分子の割合が小さくなり、成分(B)が水中へ均一に分散しやすくなるため好ましい。

## 【手続補正22】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0142

20

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0142】

成分(B)は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## &lt;水分散体組成物&gt;

本発明の水分散体組成物は、上記エチレン・        -オレフィン共重合体酸変性物(B)を、0.01~50質量%、好ましくは0.05~30質量%の範囲で含む。

## 【手続補正23】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0144

30

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0144】

本発明の水分散体組成物は、分散体組成物を形成する上記エチレン・        -オレフィン共重合体酸変性体(B)の分散粒子の平均粒径が好ましくは100nm以下、より好ましくは10~95nmの範囲にあり、更に好ましくは10~60nmの範囲にあり、特に好ましくは20~40nmの範囲にあり、最も好ましくは、20~30nmの範囲にある。分散粒子の平均粒径が上記範囲よりも大きいと、粒子が分離し易くなり安定性の観点から好ましくない。また、分散粒子の平均粒径が上記範囲よりも小さいと、粒子間の相互作用が強くなり、水分散体組成物の粘度が高くなり易いため、基材表面へ広がり難くなり好ましくない。言い換えると、分散粒子の平均粒径が上記範囲にあると、水分散体組成物の安定性に優れ、基材へのコート性にも優れることから好ましい。

40

## 【手続補正24】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0147

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0147】

本発明の水分散体組成物は、水の含有量が50~99.99質量%であることが好ましく、60~99.95質量%であることが好ましい。

本発明の水分散体組成物は、上記エチレン・        -オレフィン共重合体酸変性物(B)に

50

加え、界面活性剤、腐食防止剤、酸化防止剤、動植物油またはその脂肪酸エステル、合成潤滑油、ワックス、無機粉体、その他の各種添加剤を含んでいてもよい。添加剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0153

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0153】

無機粉体としては、タルク、マイカ、粘土、有機クレイ、ボロンナイトライド、モルタル、セリサイト、炭酸カルシウム、ホウ酸塩、アルミナ、酸化チタン、重曹、酸化ジルコニウム、黒鉛、カーボンブラック、ダイヤモンド粉などを例示することができる。

10

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0155

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0155】

<水分散体組成物の製造方法>

本発明の水分散体組成物の製造方法としては、例えば、水と、上記エチレン・-オレフィン共重合体酸変性物(B)および適宜上記添加剤とを、手動もしくは攪拌機を用いる、ホモキサー、コロイドミル、ラインミキサー、ホモジナイザー等の乳化機を用いる等の通常の方法により乳化する方法が挙げられる。乳化時の水温は、好ましくは40~99、より好ましくは50~99である。

20

【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0156

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0156】

酸変性物(B)の水分散体組成物を作成する際にモルホリンを使用すると、モルホリンが酸変性物(B)の極性基と反応して水分散体組成物を安定化する効果が得られる。モルホリンは水分散体組成物を作成する際に加えてもよいし、酸変性物(B)に予め混合し、反応させてもよい。モルホリンは酸変性物(B)100質量部に対して1~50質量部添加することが好ましく、1~30質量部添加することがさらに好ましく、2~20質量部添加することが特に好ましい。

30

【手続補正28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0157

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0157】

また、本発明では、上記エチレン・-オレフィン共重合体酸変性物(B)として、任意の酸価、150における見かけ粘度、重量平均分子量、分子量分布、未反応分子の重量分率、未反応分子の内、エチレン・-オレフィン共重合体酸変性物(B)の重量平均分子量よりも分子量の高い未反応分子の重量分率を持ったエチレン・-オレフィン共重合体酸変性物(B)を用いることで、乳化時の設備や条件を変更することなく、水分散体組成物の安定性、粘度、平均粒径を調整することができる。

40

【手続補正29】

【補正対象書類名】明細書

50

【補正対象項目名】 0 1 5 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 5 8 】

特に、調整された未反応分子の重量分率、および、未反応分子の内、エチレン・ - オレフィン共重合体酸変性物 ( B ) の重量平均分子量よりも分子量の高い未反応分子の重量分率を持ったエチレン・ - オレフィン共重合体酸変性物 ( B ) を用いる方法は、エチレン・ - オレフィン共重合体酸変性物 ( B ) 中の極性基の総量や、分子量および分子量分布を変化させずに、水分散体組成物の安定性や粘度、平均粒径を調整できるため、例えば、水分散体組成物を塗布もしくはコーティングし乾燥させた際の性質の変化が小さくなり易く、各種用途に適した安定性、粘度、平均粒径を持った水分散体組成物を製造する方法として好ましい。

10

【手続補正 3 0】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 6 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 6 4 】

B 値 ( A 5 )

o - ジクロロベンゼン / ベンゼン - d<sub>6</sub> ( 4 / 1 [ v o l / v o l % ] ) を測定溶媒とし、測定温度 1 2 0 、スペクトル幅 2 5 0 p p m、パルス繰り返し時間 5 . 5 秒、かつパルス幅 4 . 7 μ s e c ( 4 5 ° パルス ) の測定条件下 ( 1 0 0 M H z、日本電子 E C X 4 0 0 P )、または測定温度 1 2 0 、スペクトル幅 2 5 0 p p m、パルス繰り返し時間 5 . 5 秒、かつパルス幅 5 . 0 μ s e c ( 4 5 ° パルス ) の測定条件下 ( 1 2 5 M H z、ブルカー・バイオスピナ V A N C E I I I c r y o - 5 0 0 ) にて <sup>13</sup>C - N M R スペクトルを測定し、下記式 [ 1 ] に基づき B 値を算出した。ピークの帰属は前述の公知文献を参考にして行った。

20

【手続補正 3 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 6 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 6 8 】

《エチレン・ - オレフィン共重合体酸変性物 ( B ) の物性》

酸価 ( B 1 )

混合キシレン : n - ブタノール = 1 : 1 質量比の混合溶媒に、精秤した共重合体の試料を溶解させて試料溶液を得た。次いで、この試料溶液を、予め標定された N / 1 0 水酸化カリウムのアルコール溶液 ( 特級水酸化カリウム 7 g にイオン交換水 5 g を添加し、1 級エチルアルコールで 1 L ( リットル ) とし、N / 1 0 塩酸と 1 % フェノールフタレイン溶液にて力価 = F を標定したもの ) で滴定し、その中和量から次式に従って算出した。

40

【手続補正 3 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 7 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 7 2 】

移動相 : ヘキサン

流速 : 1 m l / 分

サンプル濃度 : 1 w / v %

サンプル注入量 : 2 0 μ L

50

カラム：Agilent Technologies, Inc.製 順相系カラム

カラムサイズ：内径4.6 mm、長さ250 mm

カラム充填剤：シリカ粒子（粒径5 μm）

検出器：示差屈折計

本発明の実施例にて、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体酸変性物（B）の製造に用いたエチレン・プロピレン共重合体を標品とし、標品を上記条件で測定した際の（2～3.5分の領域に出現する）ピーク面積（ $S_0$ ）と、各試料の測定結果における同位置のピーク面積（ $S_{MD}$ ）の値から、下記式によって特定される。

$$\text{未反応分子の重量分率} = 100 \times S_{MD} / S_0$$

【手続補正33】

10

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0173

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0173】

—エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体酸変性物（B）中に含まれる未反応分子の内、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体酸変性物（B）の重量平均分子量よりも分子量が高い未反応分子の重量分率（B6）

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体酸変性物（B）中に含まれる未反応分子の分子量は、未反応分子をシリカカラムにより分取し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により分子量を測定することで求めた。未反応分子の分取は、直径50 mmのクロマトグラフ管に高さ5 cmまで破碎状シリカゲル（和光純薬工業社製、Wakogel C-300）を充填し、ヘキサンを含侵させた後、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体酸変性物（B）1 gをヘキサン5 mLに溶解した溶液、ヘキサン20 mLを順に上部から加え、クロマトグラフ管下部より溶出してきた溶液約10 mLを採取、乾燥することで行った。分取した未反応分子は、東ソー株式会社HLC-8320 GPCを用いて以下のようにして分子量を測定し、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体酸変性物（B）の重量平均分子量よりも分子量が高い未反応分子の重量分率を計算した。分離カラムとして、TSK gel Super Multipore HZ-M（4本）を用い、カラム温度を40とし、移動相にはテトラヒドロフラン（和光純薬社製）を用い、展開速度を0.35 mL/分とし、試料濃度を5.5 g/Lとし、試料注入量を20マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンとしては、東ソー株式会社製PSt Quick MP-Mを用いた。

20

30

〔エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（A）の製造例〕

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（A）は以下の重合例に従い製造した。なお、得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（A）について、必要に応じて、下記方法で水添操作を実施した。

【手続補正34】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0186

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0186】

<オレフィン重合体組成物製造の基本操作>

窒素吹込管、水冷コンデンサー、温度計、および無水マレイン酸供給装置、およびラジカル発生材供給装置を装着した攪拌機付反応装置に上記エチレン・プロピレン共重合体（A-6）～（A-8）のいずれかを仕込み、昇温した後、120にて窒素を反応装置に導入して系内の酸素をパージした後、系内を160に保温した。その後、無水マレイン酸 和光特級（富士フイルム和光純薬株式会社製、約70：液状）およびジ-t-ブチルパーオキサイド パーブチルD（日本油脂株式会社製）を所定の時間、所定速度、所定

40

50

の攪拌速度下で反応装置に供給し、供給完了後、さらに反応装置内を1時間160 に保持して、攪拌を継続した。次に、更に反応装置内を175 に昇温し、系内脱圧後、減圧、窒素気流条件で不要成分（未反応の無水マレイン酸およびジ - t - ブチルパーオキシドの分解物等）を除去した。

【手続補正35】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0187

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0187】

<変性例1~10>

前記オレフィン重合体組成物製造の基本操作に従い、表2に開示した各種製造条件でエチレン・プロピレン共重合体酸変性物（B-1）～（B-10）の製造を行った。その結果を表2に示した。

【手続補正36】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0188

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0188】

<製造例4>

前記エチレン・プロピレン共重合体酸変性物（B-7）95質量%と前記エチレン・プロピレン共重合体（A-6）5質量%とを均一に混合し、エチレン・プロピレン共重合体酸変性物（B-11）を得た。得られた前記エチレン・プロピレン共重合体酸変性物（B-11）の分析結果を表3に示す。

【手続補正37】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0196

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0196】

〔水分散体組成物の平均粒径〕

水分散体組成物の平均粒径は、ナノトラックWAVE2-EX150（MicrotracBEL社製）を用いて測定した。測定には、水分散体組成物の安定性を評価した試料から1gポリプロピレン製のカップに図りとり、純水10gで希釈して測定した。得られた測定結果から、全体積を100%としたときの累積体積が50%時の粒子の直径を平均粒径とした。

10

20

30

40

50