

【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】平成30年1月18日(2018.1.18)

【公開番号】特開2016-825(P2016-825A)

【公開日】平成28年1月7日(2016.1.7)

【年通号数】公開・登録公報2016-001

【出願番号】特願2015-165322(P2015-165322)

【国際特許分類】

C 08 F 210/06	(2006.01)
C 08 F 210/08	(2006.01)
C 08 F 220/04	(2006.01)
C 08 F 222/02	(2006.01)
C 08 F 222/06	(2006.01)
C 09 D 123/14	(2006.01)
C 09 D 5/02	(2006.01)
C 09 D 5/00	(2006.01)
C 09 D 7/40	(2018.01)
C 09 D 175/04	(2006.01)
C 09 J 123/14	(2006.01)
C 09 J 11/06	(2006.01)
C 09 J 175/04	(2006.01)
C 09 D 11/10	(2014.01)

【F I】

C 08 F 210/06	
C 08 F 210/08	
C 08 F 220/04	
C 08 F 222/02	
C 08 F 222/06	
C 09 D 123/14	
C 09 D 5/02	
C 09 D 5/00	D
C 09 D 7/12	
C 09 D 175/04	
C 09 J 123/14	
C 09 J 11/06	
C 09 J 175/04	
C 09 D 11/10	

【手続補正書】

【提出日】平成29年12月1日(2017.12.1)

【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】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン樹脂と水性媒体とを含有するポリオレフィン樹脂水性分散体であって、  
ポリオレフィン樹脂が、オレフィン成分と不飽和カルボン酸成分とを共重合体成分として

含有し、

オレフィン成分が、プロピレン（A）と、プロピレン以外のオレフィン（B）とからなり

、

プロピレン以外のオレフィン（B）がエチレンを含まず、

プロピレン（A）と、プロピレン以外のオレフィン（B）との質量比（A/B）が、60/40～95/5であり、

プロピレン（A）と、プロピレン以外のオレフィン（B）との合計100質量部に対し、共重合体成分としての不飽和カルボン酸成分の含有量が、1質量部以上であり、かつ、水性分散体の乾燥残渣における、不飽和カルボン酸モノマー量が5,000 ppm以下であることを特徴とするポリオレフィン樹脂水性分散体。

【請求項2】

プロピレン以外のオレフィン（B）が、ブテンであることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

【請求項3】

ポリオレフィン樹脂水性分散体中に分散しているポリオレフィン樹脂粒子の重量平均粒子径が0.15μm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

【請求項4】

さらに、架橋剤および／またはポリウレタン樹脂を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂水性分散体を含有することを特徴とする、コーティング剤、プライマー、塗料、インキおよび接着剤から選ばれる水性分散体含有物。

【請求項6】

請求項1～4のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂水性分散体から得られる塗膜。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

(1) ポリオレフィン樹脂と水性媒体とを含有するポリオレフィン樹脂水性分散体であつて、

ポリオレフィン樹脂が、オレフィン成分と不飽和カルボン酸成分とを共重合体成分として含有し、

オレフィン成分が、プロピレン（A）と、プロピレン以外のオレフィン（B）とからなり

、

プロピレン以外のオレフィン（B）がエチレンを含まず、

プロピレン（A）と、プロピレン以外のオレフィン（B）との質量比（A/B）が、60/40～95/5であり、

プロピレン（A）と、プロピレン以外のオレフィン（B）との合計100質量部に対し、共重合体成分としての不飽和カルボン酸成分の含有量が、1質量部以上であり、かつ、水性分散体の乾燥残渣における、不飽和カルボン酸モノマー量が5,000 ppm以下であることを特徴とするポリオレフィン樹脂水性分散体。

(2) プロピレン以外のオレフィン（B）が、ブテンであることを特徴とする(1)記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

(3) ポリオレフィン樹脂水性分散体中に分散しているポリオレフィン樹脂粒子の重量平均粒子径が0.15μm以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載のポリオ

レフィン樹脂水性分散体。

(4) さらに、架橋剤および／またはポリウレタン樹脂を含有することを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂水性分散体。

(5) 上記(1)～(4)のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂水性分散体を含有することを特徴とする、コーティング剤、プライマー、塗料、インキおよび接着剤から選ばれる水性分散体含有物。

(6) 上記(1)～(4)のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂水性分散体から得られる塗膜。

**【手続補正3】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0113

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0113】

実施例3、6～7、10、18、参考例3、5～7

実施例2において、ポリオレフィン樹脂P-1に代えて、実施例3ではP-2を、参考例3ではP-3を、実施例6ではP-5を、実施例7ではP-6を、参考例5ではP-7を、参考例6ではP-8を、実施例10ではP-9を、参考例7ではP-10を、実施例18ではP-16を用いた以外は同様の操作を行って、水性分散体E-3、E-4、E-6、E-7、E-8、E-9、E-10、E-11、E-18を得た。なお、参考例5～7においては、DMEAの量を12.0gとした。

**【手続補正4】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0114

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0114】

参考例4

実施例1において、ポリオレフィン樹脂P-1に代えて、P-4を用いて、DMEAの量を12.0gとした以外は、同様の操作を行って、水性分散体E-5を得た。

**【手続補正5】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0117

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0117】

実施例14、参考例8～9

実施例13において、ポリオレフィン樹脂P-1に代えて、実施例14ではP-2を、参考例8ではP-3を、参考例9ではP-4を用いた以外は同様の操作を行って、ポリオレフィン樹脂水性分散体E-14～16を得た。

**【手続補正6】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0120

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0120】

実施例20～21、24、参考例10～12

実施例19において、水性分散体E-1に代えて、実施例20ではE-2を、実施例21ではE-3を、参考例10ではE-4を、参考例11ではE-9を、実施例24ではE-10を、参考例12ではE-11を用いた以外は同様の操作を行って、ポリオレフィン

樹脂水性分散体を得た。なお、実施例24においては、オキサゾリン基含有化合物固形分の量が5質量部となるようにした。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0122

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0122】

参考例13

実施例26において、水性分散体E-2に代えて、E-4を用いた以外は同様の操作を行ってポリオレフィン樹脂水性分散体を得た。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0124

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0124】

参考例14

実施例28において、水性分散体E-2に代えて、E-4を用いた以外は同様の操作を行ってポリオレフィン樹脂水性分散体を得た。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0126

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0126】

参考例15

実施例30において、水性分散体E-2に代えて、E-4を用いた以外は同様の操作を行ってポリオレフィン樹脂水性分散体を得た。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0128

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0128】

実施例33～34、参考例16

実施例32において、水性分散体E-1に代えて、実施例33ではE-2を、実施例34ではE-3、参考例16ではE-4を用いた以外は同様の操作を行って、ポリオレフィン樹脂水性分散体を得た。なお、実施例34においては、ポリウレタン樹脂固形分の量が30質量部となるようにした。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0137

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0137】

実施例1～3、6～7、10、12～14、17～18、比較例1～4および参考例1～9において、水性分散体を調製した後の未洗浄の装置を用いて、さらに3回連続して水性分散体を調製した。得られた水性分散体の特性を表2に示す。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 3 8】

【表2】

	ポリ オレフィン 樹脂 分散体	連続生産1回目						連続生産2回目						連続生産3回目						連続生産4回目					
		粒子径 ( $\mu\text{m}$ )			分散度 (mw/ $\text{m}^2$ )			1回目からの 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )増加			分散度 (mw/ $\text{m}^2$ )			1回目からの 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )増加			分散度 (mw/ $\text{m}^2$ )			1回目からの 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )増加			分散度 (mw/ $\text{m}^2$ )		
		mn	mw	mn	mn	mw	mn	mn	mw	mn	mw	mn	mw	mn	mw	mn	mw	mn	mw	mn	mw	mn	mw	mn	mw
実施例	1 E-1	P-1	0.060	0.140	2.33	15	-42	0.001	0.001	2.31	15	0.001	0.002	2.33	14	0.002	0.004	2.32	15	0.002	0.005	1.67	12		
	2 E-2	P-1	0.016	0.025	1.56	12	-50	0.001	0.002	1.59	13	0.002	0.002	1.50	11	0.002	0.005	1.42	12	0.002	0.007	1.38	16		
参考例	3 E-3	P-2	0.012	0.015	1.25	10	-38	0.003	0.005	1.33	10	0.004	0.007	1.38	10	0.007	0.012	1.42	12	0.002	0.003	1.38	16		
	4 E-4	P-3	0.080	0.110	1.38	16	-42	0.001	0.003	1.40	15	0.002	0.003	1.38	16	0.005	0.007	1.38	16	0.002	0.006	1.42	12		
実施例	5 E-5	P-4	0.092	0.130	1.41	11	-40	0.002	0.003	1.41	11	0.004	0.006	1.42	12	0.009	0.014	1.43	11	0.002	0.004	1.37	23		
	6 E-6	P-5	0.017	0.022	1.29	12	-46	0.002	0.003	1.32	18	0.002	0.004	1.37	23	0.004	0.007	1.38	23	0.002	0.003	1.63	31		
参考例	7 E-7	P-6	0.016	0.024	1.50	14	-44	0.002	0.004	1.56	19	0.003	0.007	1.63	25	0.005	0.011	1.67	31	0.002	0.003	1.43	21		
	8 E-8	P-7	0.011	0.012	1.09	9	-55	0.010	0.019	1.48	13	0.014	0.035	1.88	19	0.022	0.052	1.94	23	0.033	0.067	1.84	22		
実施例	9 E-9	P-8	0.010	0.012	1.20	10	-53	0.007	0.016	1.65	15	0.033	0.067	1.84	22	0.039	0.098	2.24	35	0.002	0.003	1.43	21		
	10 E-10	P-9	0.035	0.050	1.43	21	-32	0.002	0.003	1.43	21	0.002	0.003	1.43	21	0.005	0.008	1.45	22	0.029	0.054	1.55	31		
参考例	11 E-11	P-10	0.083	0.120	1.45	15	-48	0.007	0.015	1.50	23	0.002	0.004	2.23	15	0.003	0.002	1.80	46	0.002	0.003	1.84	13		
	12 E-12	P-1	0.020	0.045	2.25	15	-43	0.002	0.003	2.18	16	0.002	0.004	2.23	15	0.003	0.010	2.39	15	0.001	0.003	1.71	11		
実施例	13 E-13	P-1	0.042	0.070	1.67	10	-39	0.000	0.002	1.71	10	0.001	0.004	1.72	10	0.003	0.007	1.71	11	0.001	0.003	1.84	13		
	14 E-14	P-2	0.050	0.091	1.82	13	-40	0.001	0.003	1.84	13	0.001	0.003	1.84	13	0.002	0.006	1.87	13	0.001	0.003	1.82	15		
参考例	15 E-15	P-3	0.060	0.108	1.80	14	-42	0.001	0.002	1.80	14	0.001	0.003	1.82	15	0.002	0.005	1.82	15	0.001	0.003	1.91	15		
	16 E-16	P-4	0.065	0.123	1.89	14	-40	0.002	0.004	1.90	15	0.002	0.005	1.91	15	0.002	0.005	1.91	15	0.001	0.003	1.95	14		
実施例	17 E-17	P-1	0.043	0.081	1.88	12	-40	0.000	0.001	1.91	12	0.001	0.003	1.91	13	0.001	0.005	1.95	14	0.001	0.003	1.91	15		
	18 E-18	P-16	0.047	0.092	1.96	18	-38	0.000	0.003	2.02	19	0.002	0.007	2.02	18	0.004	0.011	2.02	20	0.001	0.003	1.91	15		
比較例	1 E-19	P-11	0.034	0.053	1.56	19	-41	0.020	0.035	1.63	35	0.058	0.105	1.72	67	0.065	0.152	2.07	102	0.090	0.136	1.56	73		
	2 E-20	P-12	0.090	0.145	1.61	21	-39	0.038	0.050	1.52	41	0.090	0.136	1.56	73	0.091	0.189	1.85	104	0.001	0.004	2.72	23		
参考例	3 E-21	P-13	0.080	0.220	2.75	20	-45	0.001	0.003	2.75	22	0.002	0.004	2.73	21	0.006	0.014	2.72	23	0.001	0.003	2.86	19		
	4 E-22	P-14	0.070	0.200	2.86	18	-44	0.000	0.001	2.87	17	0.001	0.003	2.86	19	0.002	0.007	2.88	20	0.001	0.003	2.73	12		
参考例	5 E-23	P-1	0.055	0.150	2.73	11	-65	0.000	0.000	2.73	11	0.000	0.02	3.09	12	0.001	0.003	2.73	12	0.001	0.003	1.91	17		
	6 E-24	P-17	0.042	0.080	1.90	17	-42	0.000	0.001	1.93	17	0.001	0.002	1.91	17	0.001	0.003	1.93	17	0.001	0.003	1.91	17		

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0139

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0139】

表2に示すように、不飽和カルボン酸モノマー量が本発明で規定する範囲にあるポリオレフィン樹脂を使用した実施例1～3、6～7、10、12～14、17～18においては、ポリオレフィン樹脂の重量平均粒子径の増大が抑制され、また水性分散体の粘度上昇が抑制され、水性分散体を連続して製造することが可能となった。中でも、不飽和カルボン酸モノマー量を本発明で規定する範囲内で少なくするにつれて、ポリオレフィン樹脂の重量平均粒子径の増大および水性分散体の粘度上昇の抑制効果が顕著となり、5,000 ppm以下とすることで特に顕著な効果が見られた。

一方、比較例1、2では、装置の洗浄をせずに水性分散体の連続生産を行うなかで、生産回数を重ねていくと、ポリオレフィン樹脂の重量平均粒子径の増大や、水性分散体の粘度上昇が起り、安定した水性分散体の特性が得られず、連続的な工業生産が難しいものとなった。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0140

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0140】

実施例、比較例、参考例で得られた水性分散体、および水性分散体から得られた塗膜の評価結果を表3～4に示す。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0141

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0141】

【表3】

	構成	塗膜特性											
		耐薬品性				耐水性				密着性			
		添加物含有量(質量部*)		乾燥残渣中の不飽和カルボン酸モノマー量(ppm)		混合安定性		基盤目試験残留区画数		基盤目試験残留区画数		基盤目試験残留区画数	
		オキサソリジン基	カルボンイミド基	イソシアネート基	エポキシ基	カルボン酸脂	モノマー基	評価	評価	評価	評価	評価	評価
1	E-1	-	-	-	-	-	-	○	100	○	99	○	○
2	E-2	-	-	-	-	-	-	○	100	○	99	○	○
3	E-3	-	-	-	-	-	-	○	100	○	98	○	○
参考例	3 E-4	-	-	-	-	-	-	○	95	○	93	△	○
参考例	4 E-5	-	-	-	-	-	-	○	98	○	95	○	○
実施例	6 E-6	-	-	-	-	-	-	○	100	○	98	○	○
実施例	7 E-7	-	-	-	-	-	-	○	100	○	98	○	○
参考例	5 E-8	-	-	-	-	-	-	○	100	○	97	○	○
参考例	6 E-9	-	-	-	-	-	-	○	100	○	91	△	○
実施例	10 E-10	-	-	-	-	-	-	○	100	○	90	△	○
参考例	7 E-11	-	-	-	-	-	-	○	100	○	90	△	○
実施例	12 E-12	-	-	-	-	-	-	○	100	○	97	○	○
実施例	13 E-13	-	-	-	-	-	-	○	100	○	90	△	○
実施例	14 E-14	-	-	-	-	-	-	○	100	○	99	○	○
参考例	8 E-15	-	-	-	-	-	-	○	100	○	96	○	○
参考例	9 E-16	-	-	-	-	-	-	○	98	○	95	○	○
参考例	10 E-17	-	-	-	-	-	-	○	100	○	99	○	○
実施例	18 E-18	-	-	-	-	-	-	○	100	○	97	○	○
参考例	19 E-1	10	-	-	-	-	-	○	100	○	100	○	○
実施例	20 E-2	10	-	-	-	-	-	○	100	○	100	○	○
参考例	21 E-3	10	-	-	-	-	-	○	100	○	100	○	○
参考例	10 E-4	10	-	-	-	-	-	○	98	○	97	○	○
参考例	11 E-9	10	-	-	-	-	-	○	100	○	96	○	○
実施例	24 E-10	5	-	-	-	-	-	○	100	○	100	○	○
参考例	12 E-11	10	-	-	-	-	-	○	97	○	95	○	○

\* 水性分散体のポリオレフィン樹脂100質量部に対する質量部

【表4】

水性分散体	構成				塗膜特性																		
	添加物含有量(質量部*)				乾燥残渣中の不溶和酸カルボン酸量(ppm)		密着性		耐水性		耐薬品性		低温造膜性		接着性		~15% 評価						
	架橋剤が含有する官能基 オキサツリジン基	ホルタノマノマー イソシアネート基	エポキシ基	ホリカツリジン樹脂	基盤目試験 評価	基盤目試験 評価	外観 評価	外観 評価	基盤目試験 評価	基盤目試験 評価	PP 押出	PE 押出	剥離強度 (N/15mm)	試験前	試験後	保持率 評価							
実施例 26 E-2	-	30	-	-	36	○	100	○	100	○	○	100	○	100	○	8.4	1.5	8.3	8.2	◎ 3.2			
参考例 13 E-4	-	30	-	-	47	○	96	○	94	△	○	92	△	1.2	2.4	7.9	6.5	6.5	O 8.7				
実施例 28 E-2	-	25	-	-	41	○	100	○	100	○	○	100	○	100	○	8.2	1.5	6.2	6.1	◎ 3.3			
参考例 14 E-4	-	25	-	-	51	○	96	○	96	○	○	93	△	○	91	△	1.1	2.3	5.4	4.2	O 8.9		
実施例 30 E-2	-	35	-	-	37	○	100	○	100	○	○	100	○	100	○	8.2	1.7	6.6	6.4	◎ 3.2			
参考例 15 E-4	-	35	-	-	43	○	97	○	96	○	○	94	△	○	93	△	1.1	2.6	6.1	5.0	O 8.7		
実施例 32 E-1	-	50	-	-	30	○	100	○	100	○	○	100	○	100	○	96	○	8.5	1.8	7.6	6.4	O 13.7	
実施例 33 E-2	-	50	-	-	35	○	100	○	100	○	○	100	○	100	○	100	○	8.6	1.9	8.1	7.9	◎ 4.0	
34 E-3	-	30	-	-	77	○	100	○	100	○	○	100	○	100	○	100	○	8.5	1.8	7.8	7.5	◎ 3.3	
参考例 16 E-4	-	50	-	-	40	○	96	○	95	○	○	93	△	○	95	○	1.1	2.9	7.8	6.7	O 8.6		
36 E-2	5	20	-	-	38	○	100	○	100	○	○	100	○	100	○	100	○	8.3	1.6	8.4	8.0	◎ 3.4	
実施例 37 E-1	10	-	-	-	50	31	○	100	○	100	○	○	100	○	100	○	100	○	8.0	1.9	8.3	7.3	O 13.8
38 E-2	10	-	-	-	50	33	○	100	○	100	○	○	100	○	100	○	100	○	8.2	2.0	8.8	8.7	◎ 4.1
1 E-19	-	-	-	-	-	11,310	○	92	△	72	×	△	69	×	△	77	×	6.6	0.9	2.4	デラミ	× 5.6	
2 E-20	-	-	-	-	-	11,925	○	90	△	65	×	△	63	×	△	59	×	0.9	1.5	2.3	デラミ	× 15.3	
比較例 3 E-21	-	-	-	-	-	70	×	94	△	45	×	△	33	×	△	30	×	5.8	0.6	1.4	0.2	× 17.1	
4 E-22	-	-	-	-	-	45	△	48	×	29	×	△	16	×	△	27	×	1.8	0.9	1.1	0.1	× 17.9	
5 E-19	10	-	-	-	-	10,251	○	96	○	93	△	△	88	×	△	80	×	7.9	1.2	7.8	4.0	△ 5.7	
参考例 1 E-23	-	-	-	-	-	51	○	3	×	3	×	△	△	△	△	0	×	デラミ	1.5	デラミ	× 14.4		
2 E-24	-	-	-	-	-	54	○	88	×	75	×	△	63	×	△	84	×	0.1	5.2	1.7	1.4	O 5.8	

\* 水性分散体のポリオレフィン樹脂100質量部に対する質量部

【半統補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0143

【補正方法】改変

【補正の内容】

## 【 0 1 4 3 】

表 3 ~ 4 に示すように、実施例において得られた本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体は、カーボンブラック分散体との混合安定性や、低温での造膜性に優れ、また水性分散体から得られた塗膜は、PP 製基材に対する密着性、塗膜の耐水性、耐薬品性に優れるものであった。

中でも、不飽和カルボン酸モノマー量を本発明で規定する範囲内で少なくするにつれて塗膜の耐水性、耐薬品性がより優れるようになり、5,000 ppm 以下とすることで特に顕著な効果が見られた。

また、本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体を用いて接着層を形成し、ポリプロピレン樹脂押出ラミネートにて作製した積層体は、優れた接着性を示し、特にポリオレフィン成分としてブテン成分を含有する場合に、顕著な接着性を示した。

本発明のポリオレフィン樹脂水性分散体に、架橋剤やポリウレタン樹脂を添加した場合（実施例 19 ~ 21、24、26、28、30、32 ~ 34、36 ~ 38）、耐薬品性、耐湿熱性により優れる塗膜が得られ、特に水性分散体の粒子径が0.05 μm 以下の場合は、低温造膜性、添加剤を添加した際の効果、透明性が顕著に高かった。