



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C08L 77/00, C08J 3/03 // C09D 11/00, 177/00, C09J 177/00, C10M 107/44	A1	(11) 国際公開番号 WO00/64979 (43) 国際公開日 2000年11月2日 (02.11.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02568 (22) 国際出願日 2000年4月19日 (19.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/113056 1999年4月21日 (21.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友精化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.)[JP/JP] 〒675-0145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 荒木英一 (ARAKI, Eiichi)[JP/JP] 杉原範洋 (SUGIHARA, Norihiro)[JP/JP] 中尾佳一郎 (NAKAO, Kaichiro)[JP/JP] 眞鍋浩司 (MANABE, Hiroshi)[JP/JP] 〒672-8076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社 機能樹脂研究所内 Hyogo, (JP) (74) 代理人 吉田 稔, 外 (YOSHIDA, Minoru et al.) 〒543-0014 大阪府大阪市天王寺区玉造元町2-32-1301 Osaka, (JP)		(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: AQUEOUS POLYAMIDE RESIN DISPERSION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 ポリアミド樹脂水性分散液およびその製造方法 (57) Abstract An aqueous polyamide resin dispersion comprising dispersed particles of a polyamide resin, a basic substance, and water. The dispersed polyamide resin particles have a weight-average particle diameter of 0.1 to 10 μm. In the polyamide resin, the ratio of terminal carboxyl groups to terminal amino groups is 60/40 to 100/0. The amount of the basic substance is 0.2 to 3.0 mol per mol of the terminal carboxyl groups. This aqueous polyamide resin dispersion can be produced by adding a polyamide resin to an aqueous dispersion medium containing a basic substance in an amount of 0.2 to 3.0 mol per mol of the terminal carboxyl groups contained in the polyamide resin.		

(57)要約

本発明のポリアミド樹脂水性分散液は、ポリアミド樹脂分散粒子と、塩基性物質と、水と、を含んでいる。上記ポリアミド樹脂分散粒子は、重量平均粒子径が $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ である。上記ポリアミド樹脂における、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が $60/40\sim 100/0$ である。上記塩基性物質の添加量は、上記末端カルボキシル基 1mol に対して、 $0.2\sim 3.0\text{mol}$ である。このようなポリアミド樹脂水性分散液は、ポリアミド樹脂を、当該ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基 1mol に対して $0.2\sim 3.0\text{mol}$ の塩基性物質を含む水性分散媒中に添加することにより製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサウ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MR マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ベトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明細書

ポリアミド樹脂水性分散液およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、水性分散媒中にポリアミド樹脂粒子が分散したポリアミド樹脂水性分散液およびその製造方法に関する。

背景技術

- 10 ポリアミド樹脂水性分散液は、これを基材にコーティングして塗膜を形成することにより、耐油性、耐溶剤性、耐薬品性、耐磨耗性、気体遮断性、接着性等を付与することができる。このため、ポリアミド樹脂水性分散液は、水性インキ、繊維処理剤、繊維目止め剤、紙処理剤、バインダー、潤滑剤、鋼板表面処理剤、表面改質剤、およびホットメルト接着剤などに広く利用されている。
- 15 ポリアミド樹脂は、製造プロセス上、水性分散媒中において乳化重合により直接製造し、水性分散媒中に分散させるのが困難である。このため、ポリアミド樹脂水性分散液を製造する方法としては、予め縮重合や開環重合により形成されたポリアミド樹脂を、水性媒体中に分散させる方法が種々に提案されている。水性媒体中に分散させる方法としては、再沈殿法や後乳化法が挙げられる。
- 20 再沈殿法は、ポリアミド樹脂を有機溶剤に溶解した後にポリアミド樹脂を再沈殿させ、有機溶媒を水溶媒と置換する方法である（例えば、日本国特開昭61-223059号公報および日本国特開昭63-186738号公報を参照）。
- 25 しかしながら、再沈殿法には、主として次の問題がある。第1に、再沈殿法により得られるポリアミド樹脂の粒子は、その粒径が大きいため、製造されたポリアミド樹脂水性分散液の用途が限定されてしまう。第2に、ポリアミド樹脂の粒子は、有機溶媒を水溶媒に置換する際などに再凝集する場合が多く、再沈殿法により得られるポリアミド樹脂水性分散液は、静置安定性が低い。第3に、再沈殿法は、有機溶媒を水溶媒に置換する工程を含むので製造プロセスが煩雑となる。
- 後乳化法では、次のようにしてポリアミド樹脂が水性媒体中に分散される。第

- 1のステップとして、ポリアミド樹脂を水不溶性または難溶性の有機溶剤に溶解し、ポリアミド樹脂溶液を調製する。第2のステップとして、ポリアミド樹脂溶液を乳化剤とともに水性媒体中に混合して混合液を調整する。第3のステップとして、特殊な乳化装置を使用して高剪断力で混合液を撹拌乳化する。第4のステップとして、混合液から有機溶剤を除去することにより、ポリアミド樹脂水性分散液が得られる。

- しかしながら、後乳化法には、主として次の問題がある。第1に、ポリアミド樹脂は有機溶剤に対する溶解度が小さいため、後乳化法は生産性が低く、経済的な方法とは言い難い。第2に、後乳化法では、有機溶媒を除去する際に発泡を伴うことから発泡を制御する工程が必要となるため、作業工程が複雑となり、経済的に不利である。第3に、後乳化法により得られるポリアミド樹脂水性分散液中には有機溶剤や乳化剤が残存することが避けられない。第4に、後乳化法は、多量の有機溶媒を使用するため、作業環境の悪化や環境汚染を招く恐れがある。

15 発明の開示

本発明は、上記した種々の課題を解決することをその目的としている。

- 本発明の第1の側面により提供されるポリアミド樹脂水性分散液は、ポリアミド樹脂分散粒子と、塩基性物質と、水と、を含み、かつ、上記ポリアミド樹脂分散粒子は、重量平均粒子径が $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が $60/40\sim 100/0$ であり、上記塩基性物質の添加量は、上記末端カルボキシル基 1mol に対して、 $0.2\sim 3.0\text{mol}$ であることを特徴としている。

- ポリアミド樹脂は、末端にカルボキシル基および／またはアミノ基を有している。カルボキシル基は、一般に水に対する電離度が比較的小さい。しかしながら、カルボキシル基を塩基性物質と共存させれば、水溶液（水性分散媒）に対するカルボキシル基の電離が促進される。したがって、上記ポリアミド樹脂水性分散液では、塩基性物質の添加により、ポリアミド樹脂分散粒子の末端カルボキシル基の電離が促進されて、水性分散媒に対する分散能が向上する。

ポリアミド樹脂分散粒子が凝集する原因は、粒子間に作用する引力である。こ

- の引力の1つとしては、水素結合によるものが考えられる。上記ポリアミド樹脂分散粒子は、カルボキシル基の割合に比べて、アミノ基の割合が相対的に小さくされている。このため、上記ポリアミド樹脂水性分散液では、上記ポリアミド樹脂分散粒子どうしに作用する水素結合力を相対的に小さくでき、ポリアミド樹脂分散粒子どうしの過剰な凝集が抑制される。

このように、上記ポリアミド樹脂水性分散液では、各ポリアミド樹脂分散粒子どうしの過剰な凝集が抑制されていることから、静置安定性に優れたものとなる。

好ましくは、塩基性物質としては、アルカリ金属水酸化物またはアミノ化合物を使用を使用する。

- 10 アルカリ金属酸化物としては、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムなどが挙げられる。

本発明でいうアミノ化合物には、アンモニアも含まれる。

- 本発明の第2の側面により提供されるポリアミド樹脂水性分散液の製造方法は、ポリアミド樹脂を、当該ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基1molに対して
- 15 0.2～3.0molの塩基性物質を含む水性分散媒中に添加することを特徴としている。

- 既述のとおり、カルボキシル基の電離は、塩基性物質とポリアミド樹脂とを共存させることにより促進され、ポリアミド樹脂粒子間の過剰な凝集を抑制することができる。上記ポリアミド樹脂水性分散液の製造方法では、塩基性物質を含んだ水性分散媒を使用するので、ポリアミド樹脂粒子の径が小さく、静置安定性に
- 20 優れたポリアミド樹脂水性分散液が得られる。

- 上記水性分散媒における上記塩基性物質の配合量は、上記末端カルボキシル基1molに対して0.2～3.0molの範囲とするのが好ましい。上記塩基性物質の配合量が上記範囲より小さい場合には、ポリアミド樹脂の粒子の凝集は、
- 25 適切に抑制されないため、ポリアミド樹脂の水性分散液を得るのが困難となる。上記塩基性物質の配合量が上記範囲より大きい場合には、得られるポリアミド樹脂水性分散液が強アルカリ性となってしまう、実用的でなくなる。

好ましくは、上記塩基性物質の配合量は、上記末端カルボキシル基1molに対して0.4～2.0molとされる。上記塩基性物質の配合量を0.6～1.

5 mol とすると特に有利な結果が得られる。

上記ポリアミド樹脂における上記末端カルボキシル基と上記末端アミノ基の割合は、60/40～100/0の範囲とするのが好ましい。

既述のとおり、アミノ基は、水素結合しやすいため、ポリアミド樹脂の粒子が凝集する原因の1つとなる。上記ポリアミド樹脂水性分散液の製造方法で使用されるポリアミド樹脂は、末端カルボキシル基に比べて、末端アミノ基の相対割合が小さい。したがって、上記製造方法では、末端アミノ基に起因した過剰な凝集を回避して、静置安定性に優れたポリアミド樹脂水性分散液を提供できる。

上記ポリアミド樹脂水性分散液の製造方法で使用されるポリアミド樹脂としては、当該ポリアミド樹脂1kg当たり50～3000mmolの末端カルボキシル基を有しているものが好ましい。末端カルボキシル基の量が上記した範囲より小さい場合には、上記ポリアミド樹脂を上記水性分散媒中に十分に分散させることができなくなる。また、ポリアミド樹脂に導入できる末端カルボキシル基には、量的な限界があることから、上限を3000mmolとしている。ただし、ポリアミド樹脂の水性分散媒中における分散能は、ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基の量が多いほど高くなるため、経済性を阻害しない範囲で末端カルボキシル基の量ができるだけ多いほうが好ましい。

さらに好ましい結果を得るためには、上記ポリアミド樹脂における末端カルボキシル基の量は、ポリアミド樹脂1kg当たり100～2000mmolの範囲とされる。

本発明のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法では、ポリアミド樹脂としては、
—[NH(CH₂)₅CO]—、—[NH(CH₂)₆NHCO(CH₂)₄CO]—、
—[NH(CH₂)₆NHCO(CH₂)₈CO]—、—[NH(CH₂)₁₀CO]—、
—[NH(CH₂)₁₁CO]—からなる群より選ばれる少なくとも1種を構造単位として含んだものが好ましく用いられる。

ポリアミド樹脂の具体例としては、6—ナイロン、66—ナイロン、610—ナイロン、11—ナイロン、12—ナイロン、6/66共重合ナイロン、6/610共重合ナイロン、6/11共重合ナイロン、6/12共重合ナイロン、6/66/11共重合ナイロン、6/66/12共重合ナイロン、6/66/11/

1 2 共重合ナイロン、6 / 6 6 / 6 1 0 / 1 1 / 1 2 共重合ナイロンなどが挙げられる。上記ポリアミド樹脂水性分散液の製造方法では、ポリアミド樹脂として、例示した重合体または共重合体を単独で使用しても、複数種を併用してもよい。

5 上記ポリアミド樹脂水性分散液の製造方法で使用するポリアミド樹脂の製造方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、ポリアミド樹脂の製造方法としては、ジアミンとジカルボン酸との重縮合、あるいは ω -アミノ- ω' -カルボン酸の重縮合、または環状ラクタムの開環重合などを採用することができる。

10 ジアミンの具体例としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、フェニレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどが挙げられる。

15 ジカルボン酸の具体例としては、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、フマル酸、フタル酸、キシリレンジカルボン酸などが挙げられる。

20 ω -アミノ- ω' -カルボン酸の具体例としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などが挙げられる。

環状ラクタムの具体例としては、 ϵ -カプロラクタム、 ω -エナントラクタム、 ω -ラウリルラクタムなどが挙げられる。

25 ポリアミド樹脂における末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合を60 / 40 ~ 100 / 0に調整するには、重縮合または開環重合の際に重合調節剤として、ジカルボン酸またはモノカルボン酸を所定量用いればよい。

上記重合調節剤として用いられるジカルボン酸の具体例としては、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、フマル酸、フタル酸、キシリレンジカルボン酸などが挙げられる。

上記重合調節剤として用いられるモノカルボン酸の具体例としては、カプロン酸、ヘプタン酸、ノナン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸等などが挙げられる。

上記水性分散媒に配合する塩基性物質としては、アルカリ金属水酸化物またはアミノ化合物などが挙げられる。

- 5 上記アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化フランシウムが挙げられる。本発明では、これらのアルカリ金属水酸化物のうち、ポリアミド樹脂の分散性を効果的に高めることができる水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましく使用される。

- 10 上記アミノ化合物としては、公知のアミノ化合物を使用することができ、アンモニアも含まれる。

上記水性分散媒における水分量は、ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、300～1500 重量部とするのが好ましい。上記水分量がこの範囲より小さい場合には、上記ポリアミド樹脂を十分に上記水性分散媒に分散させることができず、

- 15 上記水分量が上記範囲より大きい場合には、得られるポリアミド樹脂水性分散液中のポリアミド樹脂の濃度が不当に低くなってしまう。

さらに好ましい結果を得るためには、上記水分量は、ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、100～500 重量部の範囲とされる。

- 20 上記水性分散媒には、得られるポリアミド樹脂水性分散液の物性を損なわない範囲で、高分子分散剤、無機分散剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤あるいは酸化防止剤などの各種添加剤を添加してもよい。

高分子分散剤としては、ポリアクリル酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩、スチレン無水マレイン酸塩、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロースなどが挙げられる。

- 25 無機分散剤としては、アルミナゾル、シリカゾル、リン酸カルシウムなどが挙げられる。

アニオン系界面活性剤としては、ロジン酸塩、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。

ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、グリ

セリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エタノールアミドなどが挙げられる。

好ましい実施形態においては、上記ポリアミド樹脂は、当該ポリアミド樹脂の軟化点以上に加熱された状態で水性分散媒中に分散される。ポリアミド樹脂は、
5 その軟化点以上に加熱すれば、分子間の絡み合いや粒子間の凝集が解かれる。このため、ポリアミド樹脂粒子の粒子径を小さくできる。また、既述のとおり、ポリアミド樹脂におけるカルボキシル基の存在と塩基性物質の添加によりポリアミド樹脂粒子間の凝集（または再凝集）が抑制されているので、ポリアミド樹脂の粒子は径の小さいまま適切に分散した状態で水性分散液中で保持される。

- 10 ポリアミド樹脂の加熱温度は、例えばポリアミド樹脂の融点（構造単位の種類や重合度など）に応じて設定されるため、一義的には決定できない。ただし、加熱温度が不当に低い場合には、ポリアミドが十分に軟化せず水性分散液中に分散させることができない反面、加熱温度が不当に高い場合には、ポリアミド樹脂の劣化が懸念される。このため、ポリアミド樹脂の加熱温度は、概ね70～300℃、
15 好ましくは90～220℃の範囲とされる。

好ましくは、ポリアミド樹脂は、当該ポリアミド樹脂が添加された水性分散媒に剪断力を加えて水性分散媒中に分散される。

ポリアミド樹脂が添加された水性分散媒に剪断力が加えられれば、剪断力により、ポリアミド樹脂の分子間の絡み合いおよび／又は粒子間の凝集が解かれる。

- 20 このため、ポリアミド樹脂の粒子の径を小さくできるとともに、ポリアミド樹脂の粒子を水性分散媒に均一に分散させることができる。

水性分散媒への剪断力の付与は、例えば水性分散媒を攪拌することにより達成することができる。水性分散媒を攪拌するには、例えば攪拌翼を回転させればよい。この場合、攪拌翼の回転数は、例えば毎分100～500回とされる。攪拌
25 翼の回転数を毎分100回以上とするのは、十分な攪拌作用を得るためである。攪拌翼を毎分500回を超えて回転させても、回転数の増加に見合うだけの効果が得られず、却ってコスト的に不利となる。

発明を実施するための最良の形態

本発明のポリアミド樹脂水性分散液を製造するには、次の２つ方法が考えられる。

第１の製造方法は、次のステップを含む。

- 5 第１のステップとして、所定量のポリアミド樹脂、水および塩基性物質を、分散槽中に一括して供給する。

第２のステップとして、ポリアミド樹脂が水性分散媒中で軟化する温度以上まで、水性分散媒を攪拌翼を用いて毎分１００～５００回転で攪拌しながら加熱し、水性分散媒ないしポリアミド樹脂を昇温する。

- 10 第３のステップとして、ポリアミド樹脂が軟化する温度以上に水性分散媒ないしポリアミド樹脂の温度を保持して、引き続き毎分１００～５００回転で攪拌翼を回転させて１０～６０分程度攪拌する。

第２の製造方法は、次のステップを含む。

- 15 第１のステップとして、分散槽中を、ポリアミド樹脂が水性分散媒中で軟化する温度以上に予め加熱し、加圧しておく。

第２のステップとして、分散槽における加熱と加圧状態を維持し、且つ、攪拌翼を毎分１００～５００回転させた状態で、所定量の溶融させたポリアミド樹脂、水および塩基性物質を個別に順次分散槽に投入する。

- 20 第３のステップとして、引き続き分散槽中をポリアミド樹脂が水性分散媒中で軟化する温度以上に保持しつつ、攪拌翼を毎分１００～５００回転で１０～６０分程度攪拌する。

- 25 上記した各方法で使用される分散槽は、ポリアミド樹脂が水性分散媒中で軟化する温度以上の温度に加熱できる手段と、内容物に剪断力を与えることのできる攪拌手段を備えた耐圧容器であればよい。上記各製造方法で使用される分散槽としては、例えば攪拌機付き耐圧オートクレーブなどを使用することができる。

上記いずれの製造方法においても、ポリアミド樹脂は、水性分散媒中で軟化した状態で、攪拌により剪断力を受ける。このため、ポリアミド樹脂は、分子間の絡み合いや粒子間の凝集が解かれ、その粒子径が小さくなって、水性分散媒中に均一に分散される。しかも、ポリアミド樹脂は、塩基性物質の作用により末端カ

ルボキシル基の電離が促進される。電離したカルボキシル基（カルボキシラートイオン）は、水性分散媒中で安定した乳化剤の役割を果たすため、ポリアミド樹脂全体としての親水性が高まり、製造工程における粒子間の過剰な凝集が抑制される。その結果、上記いずれの製造方法においても、重量平均粒子径0.1～100 μmの微細なポリアミド樹脂粒子が水性分散媒中に分散した水性分散液が得られる。

このようにして得られたポリアミド樹脂水性分散液は、用途に応じて、半透膜などの適当な濃縮手段を用いて任意の濃度に調整してもよい。

また、得られたポリアミド樹脂水性分散液をそのまま、または遠心分離や濾過により固液分離した後、噴霧乾燥等の乾燥手段によって微粉末化し使用することもできる。

次に、本発明の実施例を比較例とともに挙げ、より具体的に説明する。ただし、本発明の技術的思想の範囲は、これら実施例によっては限定されない。

15 [実施例1]

本実施例では、タービン型の攪拌翼および加熱ジャケットを備えたオートクレーブ内に原材料を仕込んでオートクレーブを密封した後、原材料を加熱するとともに剪断力を加えることによりポリアミド樹脂水性分散液の製造を試みた。

オートクレーブは、内径700 mm、高さ1500 mm、内容積450 Lである。攪拌翼は、直径が350 mmとされている。加熱ジャケットは、加熱した油を循環させる構成とされている。

原材料は、6/66/12共重合ナイロン120 kg、水179.6 kgおよび水酸化ナトリウム0.4 kg（10 mol）とした。6/66/12共重合ナイロンとしては、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が87/13、末端カルボキシル基の量がポリアミド樹脂1 kgに対して130 mmolとされたものを使用した。

オートクレーブ内の加熱は、150℃まで昇温した後に、150℃で30分保持することにより行った。攪拌翼の回転数は、毎分150回とした。

このようにして加熱・攪拌した後、オートクレーブ内の内容物を50℃まで冷

却してから内容物をオートクレーブから取り出し、本発明のポリアミド樹脂水性分散液とした。

- このポリアミド樹脂分散液について、ポリアミド樹脂の重量平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製SALD2000）で測定したところ、重量平均粒子径は1.2 μm であった。50℃で1ヶ月放置した後のポリアミド樹脂分散液を観察したところ、ポリアミド樹脂の凝集分離や浮上分離は全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

[実施例2]

- 10 本実施例では、6/66/12共重合ナイロンとして、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が92/8、末端カルボキシル基の量がポリアミド樹脂1kgに対して165mmolとされたものを使用し、水178.8kgおよび水酸化カリウム1.2kg（21.8mol）を原材料とした以外は実施例1と同様の条件でポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。
- 15 得られたポリアミド樹脂分散液について、ポリアミド樹脂の重量平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製SALD2000）で測定したところ、重量平均粒子径は0.3 μm であった。50℃で1ヶ月放置した後のポリアミド樹脂分散液を観察したところ、ポリアミド樹脂の凝集分離や浮上分離は全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

20

[実施例3]

- 本実施例では、原材料を6/66/11/12共重合ナイロン120kg、水179.2kgおよび水酸化ナトリウム0.8kg（20.0mol）とした。
- 6/66/11/12共重合ナイロンは、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が72/28、末端カルボキシル基の量がポリアミド樹脂1kgに対して170mmolとされたものを使用した。この原材料を用いて、実施例1と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。オートクレーブ内の加熱は、170℃まで昇温した後に、170℃で30分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、毎分150回とした。

得られたポリアミド樹脂分散液について、ポリアミド樹脂の重量平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製SALD2000）で測定したところ、重量平均粒子径は $1.1\mu\text{m}$ であった。50℃で1ヶ月放置した後のポリアミド樹脂分散液を観察したところ、ポリアミド樹脂の凝集分離や浮上分離は
5 全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

[実施例4]

本実施例では、原材料を6/12共重合ナイロン120kg、水179.4kgおよび水酸化カリウム0.6kg（10.7mol）とした。6/12共重合
10 ナイロンは、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が88/12、末端カルボキシル基の量がポリアミド樹脂1kgに対して120mmolとされたものを使用した。この原材料を用いて、実施例1と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。オートクレーブ内の加熱は、170℃まで昇温した後に、170℃で30分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、
15 毎分150回とした。

得られたポリアミド樹脂分散液について、ポリアミド樹脂の重量平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製SALD2000）で測定したところ、重量平均粒子径は $1.8\mu\text{m}$ であった。50℃で1ヶ月放置した後のポリアミド樹脂分散液を観察したところ、ポリアミド樹脂の凝集分離や浮上分離は
20 全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

[実施例5]

本実施例では、原材料を6/66/610/11/12共重合ナイロン120kg、水179.5kgおよび水酸化ナトリウム0.5kg（12.5mol）
25 とした。6/66/610/11/12共重合ナイロンは、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が66/34、末端カルボキシル基の量がポリアミド樹脂1kgに対して120mmolとされたものを使用した。この原材料を用いて、実施例1と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。オートクレーブ内の加熱は、150℃まで昇温した後に、150℃で30

分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、毎分150回とした。

得られたポリアミド樹脂分散液について、ポリアミド樹脂の重量平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製SALD2000）で測定したところ、重量平均粒子径は2.3 μm であった。50℃で1ヶ月放置した後のポリアミド樹脂分散液を観察したところ、ポリアミド樹脂の凝集分離や浮上分離は全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

[実施例6]

本実施例では、原材料を12-ナイロン120kg、水179.2kgおよび水酸化ナトリウム0.4kg（10.0mol）とした。12-ナイロンとしては、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が85/15、末端カルボキシル基の量がポリアミド樹脂1kgに対して90mmolとされたものを使用した。この原材料を用いて、実施例1と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。オートクレーブ内の加熱は、200℃まで昇温した後に、200℃で30分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、毎分150回とした。

得られたポリアミド樹脂分散液について、ポリアミド樹脂の重量平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製SALD2000）で測定したところ、重量平均粒子径は3.8 μm であった。50℃で1ヶ月放置した後のポリアミド樹脂分散液を観察したところ、ポリアミド樹脂の凝集分離や浮上分離は全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

[比較例1]

本比較例では、原材料を6/66/12共重合ナイロン120kg、および水180.0kgとした。すなわち、本比較例の原材料には、塩基性化合物が含まれていない。なお、6/66/12共重合ナイロンとしては、実施例1と同様のものを使用した。

この原材料を用いて、実施例1と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。オートクレーブ内の加熱は、150℃まで昇温し

た後に、150℃で30分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、毎分150回とした。

このようにして得られた内容物は、ポリアミド樹脂が塊状であり、水性分散液は得られなかった。

5

[比較例2]

本比較例では、原材料を6/66/12共重合ナイロン120kg、水179.6kg、および水酸化ナトリウム0.1kg(2.5mol)とした。6/66/12共重合ナイロンとしては、実施例1と同様のものを使用した。

- 10 この原材料を用いて、実施例1と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。オートクレーブ内の加熱は、150℃まで昇温した後に、150℃で30分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、毎分150回とした。

- 15 このようにして得られた内容物は、ポリアミド樹脂が凝集した状態であり、水性分散液は得られなかった。

[比較例3]

- 20 本比較例では原材料を6/66/12共重合ナイロン120kg、水179.6kg、および水酸化ナトリウム0.14kg(3.5mol)とした。6/66/12共重合ナイロンとしては、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が18/82、末端カルボキシル基の量がポリアミド樹脂1kgに対して30mmolとされたものを使用した。

- 25 この原材料を用いて、実施例1と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。なお、オートクレーブ内の加熱は、150℃まで昇温した後に、150℃で30分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、毎分150回とした。

このようにして得られた内容物は、ポリアミド樹脂が凝集した状態であり、水性分散液は得られなかった。

[比較例 4]

本比較例では原材料を 6 / 6 6 / 1 2 共重合ナイロン 1 2 0 k g、水 1 7 9 . 6 k g、および水酸化ナトリウム 0 . 4 k g (1 0 . 0 m o l) とした。6 / 6 6 / 1 2 共重合ナイロンとしては、比較例 3 と同様なものを使用した。

- 5 この原材料を用いて、実施例 1 と同様のオートクレーブを使用して、ポリアミド樹脂分散液の製造を試みた。なお、オートクレーブ内の加熱は、1 5 0 °C まで昇温した後に、1 5 0 °C で 3 0 分保持することにより行い、攪拌翼の回転数は、毎分 1 5 0 回とした。

- 10 このようにして得られた内容物は、ポリアミド樹脂が凝集した状態であり、水性分散液は得られなかった。

請求の範囲

1. ポリアミド樹脂分散粒子と、塩基性物質と、水と、を含み、かつ、
 上記ポリアミド樹脂分散粒子は、重量平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ であ
 5 り、
 上記ポリアミド樹脂における末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が $60/40 \sim 100/0$ であり、
 上記塩基性物質の添加量は、上記末端カルボキシル基 $1\ \text{mol}$ に対して、 $0.2 \sim 3.0\ \text{mol}$ である、ポリアミド樹脂水性分散液。
- 10 2. 上記塩基性物質は、アルカリ金属水酸化物またはアミノ化合物である、請求項 1 に記載のポリアミド樹脂水性分散液。
3. 上記アルカリ金属水酸化物は、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムであ
 15 る、請求項 2 に記載のポリアミド樹脂水性分散液。
4. 上記末端カルボキシル基の量は、上記ポリアミド樹脂 $1\ \text{kg}$ 当たり $50 \sim 3000\ \text{mmol}$ とされている、請求項 1 に記載のポリアミド樹脂水性分散液。
- 20 5. 上記ポリアミド樹脂は、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を構造単位としている、請求項 1 に記載のポリアミド樹脂水性分散液。
- 25 6. 上記水の割合は、ポリアミド樹脂 100 重量部に対して、 $30 \sim 1500$ 重量部である、請求項 1 に記載のポリアミド樹脂水性分散液。

7. ポリアミド樹脂を、当該ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基 1 m o l に対して 0. 2 ~ 3. 0 m o l の塩基性物質を含む水性分散媒中に添加することを特徴とする、ポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
- 5 8. 上記ポリアミド樹脂は、末端カルボキシル基と末端アミノ基の割合が 6 0 / 4 0 ~ 1 0 0 / 0 である、請求項 7 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
9. 上記末端カルボキシル基の量は、上記ポリアミド樹脂 1 k g 当たり 5 0 ~ 3 0 0 0 m m o l とされている、請求項 7 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
- 10 10. 上記ポリアミド樹脂は、 $-[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]-$ 、 $-[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]-$ 、 $-[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}]-$ 、 $-[\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}]-$ 、 $-[\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}]-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を構造単位としている、請求項 7 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
- 15 11. 上記塩基性物質は、アルカリ金属水酸化物またはアミノ化合物である、請求項 7 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
- 20 12. 上記アルカリ金属水酸化物は、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムである、請求項 1 1 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
- 25 13. 上記水性分散媒は、上記ポリアミド樹脂 1 0 0 重量部に対して、3 0 ~ 1 5 0 0 重量部の水を含んでいる、請求項 7 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。

14. 上記ポリアミド樹脂は、当該ポリアミド樹脂が軟化する温度以上に加熱した状態で上記水性分散媒中に分散される、請求項 7 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
- 5 15. 上記ポリアミド樹脂の加熱は、70℃～300℃で行なう、請求項 14 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
16. 上記ポリアミド樹脂は、当該ポリアミド樹脂が添加された上記水性分散媒に剪断力を加えた状態で上記水性分散媒中に分散される、請求項 15 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
- 10 17. 上記水性分散媒への剪断力の付与は、攪拌翼を回転させることにより行う、請求項 16 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。
- 15 18. 上記攪拌翼の回転数は、毎分 100～500 回である、請求項 17 に記載のポリアミド樹脂水性分散液の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08L77/00, C08J3/03 //C09D11/00, C09D177/00, C09J177/00, C10M107/44		
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) Int.Cl. ⁷ C08L77/00-77/12, C08J3/00-3/28, C09D11/00-11/20, C09D177/00-177/12, C09J177/00-177/12, C10M107/44		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 93/02125, A1 (Union Camp Corporation), 04 February, 1993 (04.02.93), Claim; page 13, lines 1 to 14; page 14, lines 11 to 36; page 16, lines 28 to 17, line 13; Example 1 & JP, 6-509824, A	1-18
X	WO, 92/15634, A1 (Union Camp Corporation), 17 September, 1992 (17.09.92), Example 4, Claim & JP, 5-507521, A	1-18
X	US, 2926117, A (General Mills, Inc.), 23 February, 1960 (23.02.60), Column 1, lines 15 to 24; Column 2, lines 3 to 7, 30 to 36, 37 to 44, 45 to 48; Column 3, lines 37 to 38 (Family: none)	1-18
X	WO, 92/16579, A1 (Union Camp Corporation), 01 October, 1992 (01.10.92), Claim, page 14, lines 21 to 27; page 15, line 16, line 16, line 5; page 16, line 33 to page 17, line 26; page 19, line 23 to page 20, line 9	1-18
☒ 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 document 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 18 July, 2000 (18.07.00)		Date of mailing of the international search report 25 July, 2000 (25.07.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02568

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	& JP, 5-507114, A EP, 328301, A2 (Union Camp Corporation), 16 August, 1989 (16.08.89), Claim & JP, 2-004862, A	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C08L77/00, C08J3/03 // C09D11/00, C09D177/00,
C09J177/00, C10M107/44

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 Cl⁷ C08L77/00-77/12, C08J3/00-3/28,
C09D11/00-11/20, C09D177/00-177/12, C09J177/00-177/12,
C10M107/44

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

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)
CA (STN)

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 請求の範囲の番号
X	WO, 93/02125, A1 (Union Camp Corporation) 4. 2 月. 1993 (04. 02. 93) クレーム、第13頁第1~14 行、第14頁第11~36行、第16頁第28行~第17行第13 行、例1 & JP, 6-509824、A	1-18
X	WO, 92/15634, A1 (Union Camp Corporation) 17. 9 月. 1992 (17. 09. 92) 例4, クレーム & JP, 5- 507521、A	1-18

☒ 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

18. 07. 00

国際調査報告の発送日

25.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

小野寺 務

印

4 J

9738

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 請求の範囲の番号
X	US, 2 9 2 6 1 1 7, A (General Mills, Inc.) 2 3. 2 月. 1 9 6 0 (2 3. 0 2. 6 0) 第1欄第15～24行、第2欄第3～7 行、第30～36行、第37～44行、第45～48行、第3欄第 37～38行 (ファミリーなし)	1-18
X	WO, 9 2 / 1 6 5 7 9, A 1 (Union Camp Corporation) 1. 1 0 月. 1 9 9 2 (0 1. 1 0. 9 2) クレーム、第14頁第21～2 7行、第15頁第16行第16行第5行、第16頁第33行～第1 7頁第26行、第19頁第23行～第20頁第9行 & J P, 5- 5 0 7 1 1 4, A	1-18
A	E P, 3 2 8 3 0 1, A 2 (Union Camp Corporation) 1 6. 8 月. 1 9 8 9 (1 6. 0 8. 8 9) クレーム & J P, 2-0 0 4 8 6 2, A	1-18