PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
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6
C08L 101/00, 61/26, 61/30, C09D 201/00, 161/26, 161/30
A1
(11) 国際公開番号 WO98/11165
(43) 国際公開日 1998年3月19日(19.03.98)

(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03182
(22) 国際出願日 1997年9月10日(10.09.97)
(30) 優先権データ
特願平8/239109 1996年9月10日(10.09.96) JP
特願平8/240402 1996年9月11日(11.09.96) JP
PCT/JP97/02802 1997年8月11日(11.08.97) WO
(34) 先の出願たる広域出願または国際出願がその国について された国名 JP et al.

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
大日本インキ化学工業株式会社
(DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.)[JP/JP]
〒174 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
尾林良一(OBAYASHI, Ryoichi)[JP/JP]
〒589 大阪府大阪狭山市池之原4-18-14-902 Osaka, (JP)
山下武士(YAMASHITA, Takeshi)[JP/JP]
〒669-13 兵庫県三田市富士が丘三丁目7-9 Hyogo, (JP)
越沢秀一(KOSHIZAWA, Shuichi)[JP/JP]
〒332 埼玉県川口市飯塚3-3-1-303 Saitama, (JP)
岩橋正典(IWAHASHI, Masanori)[JP/JP]
〒595 大阪府泉大津市豊中町1-4-5 Osaka, (JP)
佐藤泰治(SATO, Taiji)[JP/JP]
〒230 神奈川県横浜市鶴見区矢向2-6-13 Kanagawa, (JP)
大西 清(ONISHI, Kiyoshi)[JP/JP]
〒590-01 大阪府堺市晴美台3-5-3-103 Osaka, (JP)
髙橋誠治(TAKAHASHI, Masaharu)[JP/JP]
〒559 大阪府大阪市住之江区南港中5-5-32-610 Osaka, (JP)
(74) 代理人
弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.)
〒169 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP)

(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

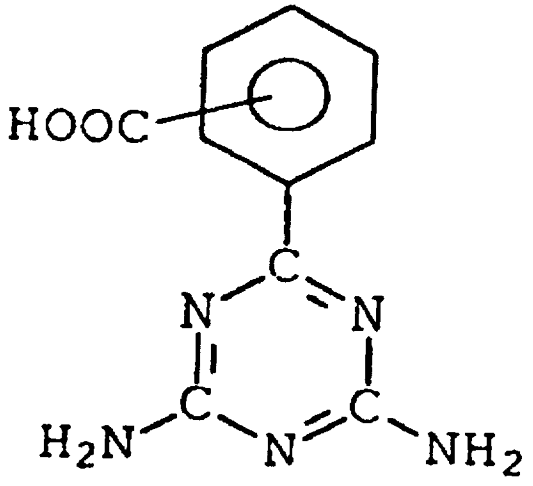
添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: AQUEOUS RESIN COMPOSITION AND AQUEOUS PAINT

(54)発明の名称 水性樹脂組成物及び水性塗料

(57) Abstract

An excellent aqueous resin composition, that is, an aqueous resin composition which is soluble or dispersible in water, can reduce the organic solvent content of a paint, has excellent curability, water resistance, processability, heat resistance, and hardness equivalent to those of a hydrophobic amino resin, and can reduce the amount of tarry matter adherent to a drying oven, and an aqueous paint comprising the aqueous resin composition. The aqueous resin composition comprises an amino resin (A) prepared from an amino compound (a) having at least one carboxyl group in the phenyl group of benzoguanamine and represented by chemical formula (1) and an aqueous resin (B) having a functional group reactive with the amino resin (A). The aqueous paint comprises the aqueous resin composition as the indispensable component.

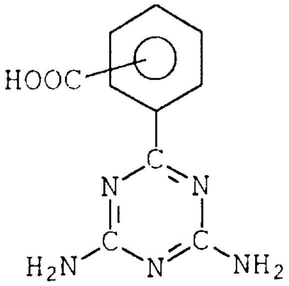


(1)

（５７）要約

優れた水性、即ち、水溶性もしくは水分散性を有し、塗料の有機溶剤含有量の低減化が可能であると共に、疎水性アミノ樹脂と同等の、優れた硬化性、耐水性、加工性、耐熱性、硬度を有し、且つ、乾燥炉のヤニの低減化が可能な、水性樹脂組成物、及び該水性樹脂組成物からなる水性塗料を提供することを課題とする。ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも１個のカルボキシル基を有する、化学式１で示されるアミノ化合物（ａ）から得られるアミノ樹脂（Ａ）と、該アミノ樹脂（Ａ）と反応性の官能基を有する水性樹脂（Ｂ）とを含有する水性樹脂組成物、及び該水性樹脂組成物を必須成分として含有する水性塗料によって、上記課題は解決される。

（化学式１）



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記載されたＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

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

明　細　書

水性樹脂組成物及び水性塗料

従来の技術

本発明は、ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも１個のカルボキシル基を有するアミノ化合物（ａ）から得られるアミノ樹脂（Ａ）と、該アミノ樹脂と反応性を有する基を含む水性樹脂（Ｂ）とを含有する、優れた水溶性もしくは水分散性を有し、塗料、紙加工、繊維加工、接着、インキ、その他コーティング用途等のバインダー又は添加剤として有用な、優れた耐水性、耐溶剤性、耐レトルト性、硬化性を有する水性樹脂組成物、及び該樹脂組成物を必須の成分とする水性塗料に関する。

背景技術

従来から、主として、環境保護などの観点から、例えば、塗装工程中に排出される有機溶剤の削減化が要求されており、そのために、非公害型樹脂である水性樹脂の需要が急速に高まっている。かかる水性塗料、就中、水溶性塗料に用いられる架橋剤としては、メチル化アミノ樹脂が一般的である。しかしながら、メチル化アミノ樹脂は、疎水性、即ち、油性のアミノ樹脂のような優れた耐水性、耐溶剤性、硬化性等が不十分であり、また、水希釈性が不十分である為に、塗料の有機溶剤含有量の低減が難しいこと、低分子量のアミノ樹脂が乾燥炉内で揮散し、ヤニとして堆積して塗装製品を汚すという問題点があり、満足すべき性能を持った水性樹脂組成物を得ることは困難であった。

また、非水溶性のアルキルエーテル化アミノ樹脂の水性化手法としては、例えば、米国特許第３，４６４，９４６号及び米国特許３，４４４，

１１４号明細書などに開示されている、オキシカルボン酸を用いるという方法がある。

しかしながら、この種の架橋剤を用いると、耐水性、加工性並びに硬度などが不十分になり、良好な硬化塗膜、即ち、満足すべき性能を有する塗料が得られなかった。とりわけ、これらの水性樹脂組成物を、塗料又はインキ等のバインダーとして用いるというような場合は、耐熱性が劣る問題点を有していた。

従って、本発明が解決しようとする課題は、優れた水性、即ち、水溶性もしくは水分散性を有し、塗料の有機溶剤含有量の低減化が可能であると共に、疎水性アミノ樹脂と同等の、優れた硬化性、耐水性、加工性、耐熱性、硬度を有し、且つ、乾燥炉のヤニの低減化が可能な、水性樹脂組成物、及び該水性樹脂組成物からなる水性塗料を提供することにある。

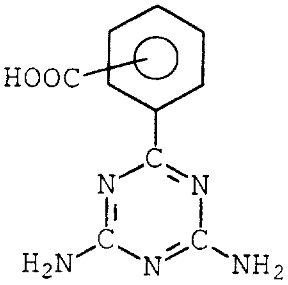
発明の開示

本発明者らは、課題を解決するために、鋭意、検討を重ねた結果、ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも１個のカルボキシル基を有する、アミノ化合物（ａ）から得られるアミノ樹脂（Ａ）と、該アミノ樹脂（Ａ）と反応性の官能基を有する水性樹脂（Ｂ）とを含有する水性樹脂組成物が、望ましい水溶性物、又は水分散物を与えるということを見出すに及んで、本発明を完成させるに到った。

即ち、本発明は、

（１）ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも１個のカルボキシル基を有する、化学式１で示されるアミノ化合物（ａ）から得られるアミノ樹脂（Ａ）と、該アミノ樹脂（Ａ）と反応性の官能基を有する水性樹脂（Ｂ）とを含有する水性樹脂組成物であり、更に、

（化学式１）



（２）アミノ樹脂（Ａ）が、アミノ化合物（ａ）と、アルデヒド化合物（ｂ）とを付加縮合せしめ、１価アルコール化合物（ｃ）でエーテル化反応せしめて得られるアミノ樹脂であることを特徴とする（１）に記載の水性樹脂組成物や、

（３）アミノ樹脂（Ａ）が、アミノ化合物（ａ）と、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミン、アセトグアナミン、フタログアナミン及びスピログアナミンよりなる群から選ばれる１種以上の化合物とを用いて得られるアミノ樹脂であることを特徴とする（１）に記載の水性樹脂組成物や、

（４）アミノ樹脂（Ａ）が、アミノ化合物（ａ）と、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミン、アセトグアナミン、フタログアナミン及びスピログアナミンよりなる群から選ばれる１種以上の化合物と、アルデヒド化合物（ｂ）とを付加縮合せしめ、１価アルコール化合物（ｃ）でエーテル化反応せしめて得られるアミノ樹脂であることを特徴とする（１）に記載の水性樹脂組成物や、

（５）１０～８０重量部のアミノ樹脂（Ａ）と、２０～９０重量部の水性樹脂（Ｂ）とを含有することを特徴とする、上述の（１）～（４）のいずれか一つに記載の水性樹脂組成物や、

（６）アミノ樹脂（Ａ）と反応性の官能基を有する水性樹脂（Ｂ）が、活性水素基を有する水性樹脂であることを特徴とする、（１）～（５）のいずれか一つに記載の水性樹脂組成物や、

（７）水性樹脂（Ｂ）が、特に、水酸基とカルボキシル基とを有する水性樹脂であることを特徴とする、（６）に記載の水性樹脂組成物や、

（８）水性樹脂（Ｂ）が、特に、Ｎ－アルコキシアルキル置換アミド基とカルボキシル基とを有する水性樹脂（Ｂ）であることを特徴とする、（６）に記載の水性樹脂組成物や、

（９）水性樹脂（Ｂ）が、特に、乳化重合により得られた水性分散体であることを特徴とする、（６）に記載の水性樹脂組成物や、

(10) 水性樹脂（Ｂ）が、特に、アミノ樹脂（Ａ）と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体を含むラジカル重合性不飽和単量体を乳化重合することにより得られるものであることを特徴とする、（９）に記載の水性樹脂組成物や、

(11) アミノ樹脂（Ａ）と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体が、特に、Ｎ－アルコキシアルキル置換アミド基、Ｎ－アルコキシアルキル基、Ｎ－メチロール基、カルボキシル基、又は水酸基を有するものであることを特徴とする、(10) に記載の水性樹脂組成物、更に、

(12) 上記の（１）～ (11) のいずれか一つに記載の水性樹脂組成物を必須成分として含有する水性塗料をも含むものである。

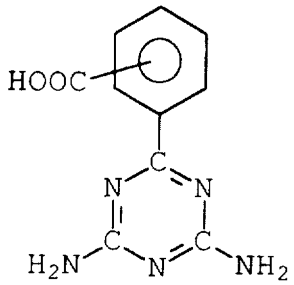
発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の構成について、詳しく説明する。

本発明のベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも１個のカルボキ

シル基を有する、化学式１で示されるアミノ化合物（ａ）とは、

（化学式１）



で示される化合物である。例えば、ベンゾグアナミンのフェニル基に１個のカルボキシシル基を有する化合物としては、２－、３－又は４－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドが挙げられる。

この中では、化合物の合成時における単離が行ない易い観点から、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドが使用しやすい。

本発明に用いられる、ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも１個のカルボキシシル基を有する、化学式１で示されるアミノ化合物（ａ）から得られるアミノ樹脂（Ａ）とは、アミノ化合物（ａ）と、アルデヒド化合物（ｂ）とを付加縮合せしめ、１価アルコール化合物（ｃ）でエーテル化反応せしめて得られるアミノ樹脂の他に、アミノ化合物（ａ）と、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミン、アセトグアナミン、フタログアナミン及びスピログアナミンよりなる群から選ばれる１種以上の化合物とを用いて得られるアミノ樹脂である。

更に詳しくは、アミノ樹脂（Ａ）が、アミノ化合物（ａ）と、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミン、アセトグアナミン、フタログアナミン及びスピログアナ

ミンよりなる群から選ばれる１種以上の化合物と、アルデヒド化合物（ｂ）とを付加縮合せしめ、１価アルコール化合物（ｃ）でエーテル化反応せしめて得られるアミノ樹脂である。無論、本発明に用いられるアミノ樹脂（Ａ）は、上述のアミノ化合物（ａ）を用いて得られるアミノ樹脂に、公知慣用のアミノ樹脂を混合して用いることもできる。

本発明のアミノ樹脂（Ａ）の製造に用いられる、アルデヒド化合物（ｂ）は、アミノ樹脂の製造に用いられる公知慣用のアルデヒド化合物であれば良く、特に制限はないが、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド及びグリオキザールが挙げられる。該アルデヒド化合物（ｂ）は、コスト並びに反応性などの面から、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド又はグリオキザールが好ましく使用される。これらは１種、あるいは２種以上の混合物の形で用いられる。

本発明のアミノ樹脂（Ａ）の製造に用いられる、１価アルコール化合物（ｃ）は、アミノ樹脂の製造に用いられる公知慣用のアルコール化合物であれば良く、特に制限はないが、それらのうちでも特に代表的なるものを例示すれば、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソ（ｉｓｏ－）プロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、ｎ－アミルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、２－エチルヘキシルアルコール、ラウリルアルコール、エチレングルコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、アリルアルコール等であり、それらのいずれもが、単独、あるいは併用の形で使用される。中でも、反応性、コスト、得られるアミノ樹脂の架橋性の観点から、メチルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコー

ルが、特に好ましく使用される。

本発明のアミノ樹脂（A）を調製するには、公知慣用の種々の製造方法を利用し採用することが出来、例えば、ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも1個のカルボキシル基を有する、化学式1で示されるアミノ化合物（a）を含むアミノ基含有化合物1．0モルに対して、アルデヒド化合物（b）が1．5～8．0モルとなるような割合で、しかも、1価アルコール（c）が、4．0～20．0モルとなるような割合で、これらの原料成分を反応せしめればよい。

例えば、1価アルコール（c）に、アルデヒド化合物（b）を加えた形の溶液に対して、更に、アミノ化合物（a）を、酸性触媒の存在下において、約40～約120℃なる温度で、約20～約180分間のあいだ反応せしめ、縮合反応並びにエーテル化反応を、同時に行なう。

あるいは、1価アルコール（c）に、アルデヒド化合物（b）を加えた形の溶液に、まず、メラミン又はベンゾグアナミン等の、ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも1個のカルボキシル基を有する、化学式1で示されるアミノ化合物（a）以外のアミノ化合物を加え、縮合反応及びエーテル化反応の途中で、ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも1個のカルボキシル基を有する、化学式1で示されるアミノ化合物（a）を加えてもよい。

本発明において用いられる、アミノ樹脂（A）は、粘度及び分子量、並びにアルコールあるいは炭化水素溶剤などによるトレランスなどによりチェックされ、所望のスペック値に達した時点で、反応を終了させるようにするのがよい。

上述のようにして調製されたアミノ樹脂（A）は、そのままの状態で利用することが出来るが、通常は、残存する未反応低級アルコールや、該アミノ樹脂（A）の合成時に用いられた有機溶剤等を除去せしめる目

的で、蒸留等の公知慣用の種々の手段により、これらを蒸留もしくは水と共沸除去せしめ、次いで、水と混和し易い有機溶剤を併用するということにより、安定なアミノ樹脂（A）溶液を得て、これを利用することが出来る。

ここで、混和しやすい有機溶媒を例示すれば、

ジメチルケトン、メチルエチルケトンまたはジアセトンアルコール等のケトン類；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ（イソ）プロピルエーテル、エチレングリコールモノ（イソ）ブチルエーテル、エチレングリコールモノ－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、１，３－ブチレングリコール－３－モノメチルエーテルもしくは３－メチル－３－メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテルもしくはジプロピレングリコールモノメチルエーテルまたはジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテルアルコール類、又はエーテル類；あるいは

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートまたは１－メトキシ－２－プロピルアセテート等のエステル類、又はエーテルエステル類であるとか、更には、前掲した、メチルアルコール、エチルアルコール、（イソ）プロピルアルコール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノールまたはフル

フリルアルコール等のアルコール類

であるが、これらは単独でも、2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

無論、前記した、1価アルコール化合物（c）のうちで、エーテル化に関与しなかった、余分の低級アルコールの存在も、かかる水性化にとっては、効果的であるが、上記した水と容易に混和し得るような有機溶剤を併用することにより、水性化を、一層、好ましく行なうということが出来る。

更に、水と、前掲した水可溶性溶媒と、その他の水難溶性溶媒とを混合した形で溶解もしくは分散化せしめて用いることもできる。これらの水難溶性溶媒又は水不溶性溶媒を例示すれば、

メチルイソブチルケトン、2，6－ジメチル－4－ヘプタノン、2－オクタノン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノンまたは3，5，5－トリメチル－2－シクロヘキセン－1－オン等のケトン類；

ノルマルブチルアルコール（n－ブチルアルコール）、イソブタノール、1－ペンタノール、イソアミルアルコール、2－エチルヘキサノール、4－メチル－2－プロパノール、ベンジルアルコールまたはフルフリルアルコール等のアルコール類；

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、メチル－1，3－ブチレングリコールアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3－メチル－3－メトキシブチルアセテートもしくは3－エトキシプロピオン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノ（イソ）プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテ

ルもしくはトリプロピレングリコールモノブチルエーテルまたはプロピレングリコールフェニルエーテル等のエステル類、エーテル類およびエーテルエステル類；あるいは

トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n－ヘキサン、オクタン、ミネラルスピリットまたは石油系混合溶剤等の炭化水素類

などである。

次いで、該アミノ樹脂（A）に、水と容易に混和し得る有機溶剤の代わりに、水を加えて水性化せしめることにより、目的とする水性化アミノ樹脂とすることが出来る。かかる水性化に際して、当該アミノ樹脂（A）中のカルボキシル基を、アルカリにより中和せしめることが好ましいが、用途に応じては、かかる中和処理を省略してもよい。

アミノ樹脂（A）中のカルボキシル基を、公知慣用の種々の方法により、アルカリ物質により中和せしめることにより、水性化を行なうことが出来る。具体的な水性化の方法としては、アミノ樹脂（A）の溶液を撹拌しながら、水を徐々に滴下して行って、転相乳化せしめるというようにしてもよいし、よく撹拌されている水中へ、得られたアミノ樹脂を、徐々に滴下せしめてもよい。通常は、得られたアミノ樹脂溶液を約60℃以下の温度で高速撹拌しながら、水を徐々に滴下して、転相乳化せしめる方法が好ましい。

これらの水性化に際して、公知慣用の種々のホモミキサー又はホモジナイザーなどによる、機械的な剪断力を与える撹拌方法や、超音波により分散・溶解させる方法も好ましい。また、アミノ樹脂（A）に、水と容易に混和し得る有機溶剤を併用することも、安定なアミノ樹脂水性液を得る上で好ましい方法である。

本発明のアミノ樹脂（A）と反応性の官能基を有する水性樹脂（B）は、アミノ樹脂（A）と反応性の官能基を有する水性樹脂であれば良く、

更に詳しくは、アミノ樹脂（A）と反応性の活性水素基を有する水性樹脂であれば、特に限定なく使用することができる。該反応性の活性水素基の代表例としては、水酸基、カルボキシル基、N－アルコキシアルキル置換アミド基、N－アルコキシアルキル基、N－メチロール基等が挙げられる。更に、反応性の官能基を有する水性樹脂（B）としては、上述の官能基を有し、且つ水性化に資するカルボキシル基やスルホン酸基等の酸性基やアミノ基等の塩基性基を有しているものである。

反応性の官能基を有する水性樹脂（B）としては、上記の反応性の官能基と水性化に資する酸性基や塩基性基を有している樹脂であれば良く、特に限定なく使用することができる。これらの代表例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられ、これらを公知慣用の揮発性塩基等で中和せしめた水性樹脂が好ましく用いられる。

例えば、水酸基とカルボキシル基を有する樹脂としては、下記の（a）～（c）の典型的な方法により得られる、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂又はエポキシ樹脂などである。

（a）アルコール成分；エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコールもしくはトリエチレングリコールの如き、各種の２価アルコール；又はトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、ペンタエリスリット、ジペンタエリットもしくはジグリセリンの如き、２価以上の各種のアルコール等と、

酸成分；（無水）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、（無水）コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸、（無

水）ハイミック酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、（無水）トリメリット酸、メチレンジクロヘキセントリカルボン酸（無水物）又は（無水）ピロメリット酸の如き、各種の多価カルボン酸、又はこれらの酸無水物と、あるいは必要に応じて併用するような、安息香酸やｔｅｒｔ－ブチル安息香酸などの一塩基酸をも酸成分として、縮合せしめるということにより得られるポリエステル樹脂、

更には、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、桐油、サフラワー油、大豆油、アマニ油、トール油又はヤシ油等の油成分、あるいはそれらの脂肪酸類のうちの１種以上の混合物である油脂成分を、上掲した酸成分及びアルコール成分に加えての、都合、三成分の反応を通して得られる形のアルキッド樹脂、更には、重合性不飽和二重結合を有するポリエステル樹脂に対して、ビニル系樹脂、就中、アクリル樹脂をグラフト化重合せしめる、グラフト変性化せしめた、グラフト変性ポリエステル樹脂。

（ｂ）β－ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、β－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、β－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、β－ヒドロキシアミル（メタ）アクリレート、又はβ－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレートの如き、水酸基含有ビニル系モノマーと、（メタ）アクリル酸、マレイン酸又はフマル酸の如き、カルボキシル基含有ビニル系モノマーとを主体的に用いて、

更に、これらの各モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとして、例えば、（メタ）アクリル酸エチル〔エチル（メタ）アクリレート〕、（メタ）アクリル酸ブチル〔ブチル（メタ）アクリレート〕、アクリル酸２－エチルヘキシル〔２－エチルヘキシル

（メタ）アクリレート〕、アクリル酸シクロヘキシル〔シクロヘキシル（メタ）アクリレート〕、又はメタクリル酸メチル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステルや、
N－（メトキシメチル）アクリルアミド、N－（イソブトキシメチル）アクリルアミド、又はN－（ブトキシメチル）アクリルアミド等のN－アルコキシアルキル置換アミド含有ビニル系モノマーや、スチレン、ビニルトルエン又はα－メチルスチレン等の芳香族ビニル系モノマーなどをも用いて、これらを共重合せしめるということによって得られる、大約５，０００以上の、好ましくは、約５，０００～約３０，０００なる範囲内の数平均分子量を有するビニル系共重合体、就中、アクリル樹脂。

（ｃ）ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ビスフェノールＡジ－β－メチル－ジグリシジルエーテル、テトラヒドロキシフェニルメタンテトラグリシジルエーテル、ノボラック・グリシジルエーテル、又はビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂に、（無水）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸、（無水）トリメリット酸もしくは（無水）ピロメリット酸等の多価カルボン酸類を付加反応せしめて得られる、大約５００以上の、好ましくは、約５００～約５，０００なる範囲内の数平均分子量を有するエポキシ樹脂等である。

これら水酸基とカルボキシル基含有樹脂を水性化させる為に使用し得る塩基性物質としては、特に制限されるものではないが、特に代表的なるものを例示すれば、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムなどのような各種の無機塩基；モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミンまたはトリエチルアミンなどに代表されるような、

種々のアルキルアミン類；Ｎ－メチルアミノエタノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエタノール（（Ｎ，Ｎ－）ジメチルエタノールアミン）、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエタノール、２－アミノ－２－メチルプロパノール、ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミンなどに代表されるような、種々のヒドロキシルアミン類；又はモルホリンあるいはアンモニアなどである。これらは、単独使用でも２種以上の併用でもよいことは、勿論である。

中でも、いわゆる揮発性塩基が好ましく、これらの代表的なものを例示すれば、モノエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンもしくはモルホリン等の有機アミンである。これら塩基の使用量としては、該水酸基含有カルボン酸樹脂のカルボン酸を、少なくとも部分的に中和せしめるに足る量であればよい。カルボキシル基を有する水性樹脂（Ｂ）の固形分酸価は、一般に、約１０～約２００なる範囲内であることが好ましい。酸価が１０未満であると、水性化が劣るし、２００を超えると、耐水性が劣るようになる。

また、水性樹脂（Ｂ）の反応性基が水酸基のみである場合は、固形分水酸基価が５～２５０なる範囲であることが好ましい。水酸基価が５未満であると、どうしても、架橋密度が低くなり、ひいては、得られる塗膜の、とりわけ、硬度並びに耐水性などが劣り易くなるし、一方、２５０を超えると、塗膜の、とりわけ、可撓性が劣り易くなり、好ましくない。しかしながら、アミノ樹脂（Ａ）との反応性基が水酸基以外に存在する場合は、水酸基価が０であってもかまわない。

本発明の水性樹脂組成物は、１０～８０重量部のアミノ樹脂（Ａ）と、２０～９０重量部の水性樹脂（Ｂ）とを含有することが好ましく、更に好ましくは、３０～８５重量部である。２０重量部未満というような場

合には、例えば、それを用いた塗膜の、とりわけ、可撓性などが劣り易くなるし、一方、８０重量部を超える場合には、塗膜の硬度などが低下し易くなるので、いずれの場合も好ましくない。

本発明で用いられる水性樹脂（B）のうちの、水性アクリル樹脂の特に代表的なものとしては、側鎖に、カルボキシル基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基またはポリエーテル基などの親水性基を有し、更に好ましくは、N－アルコキシアルキル置換アミドなどのような、いわゆる架橋用の官能基を有しているものを挙げることができる。

これら水性アクリル樹脂は、具体的には、カルボキシル基含有ビニル系モノマーと、架橋用の官能基含有ビニル系モノマーと、これらと共重合可能なる他のビニル系モノマーとからなるモノマー混合物を、有機溶媒中で以てラジカル重合せしめるということにより、通常、数平均分子量で以て、大約１，０００～大約３０，０００なる範囲内の共重合体を得て、次いで、必要により、得られた共重合体溶液から余剰の有機溶媒を減圧溜去した後、カルボキシル基を完全に又は部分的に中和し、水、又は水と水可溶性溶媒との混合物に、溶解ないしは分散化せしめて得られるものである。

ここで言う架橋用の官能基とは、アミノプラスト樹脂、フェノプラスト樹脂、ブロック・イソシアネート樹脂、又はポリカルボン酸等の、一般に架橋剤成分と呼ばれる成分と反応し得る官能基を言う。

該水性アクリル樹脂を調製するに際して使用される、カルボキシル基含有ビニル系モノマーの特に代表的なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはフマル酸などが挙げられるが、就中、アクリル酸またはメタクリル酸などの使用が望ましい。これらカルボキシル基含有ビニル系モノマーの使用量は、モノマー合計量の１～２５重量％が好ましくは、更に好ましくは２～２０重量％である。

架橋用の官能基含有ビニル系モノマーのうちの、N－アルコキシアルキル置換アミド結合含有ビニル系モノマーの代表的なものを例示すれば、N－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N－エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N－イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミドまたはN－n－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどである。N－アルコキシアルキル置換アミド結合含有ビニル系モノマーの使用量としては、２～６０重量％とするのが好ましく、更に好ましくは５～５０重量％である。

その他の架橋用の官能基含有ビニル系モノマーとしては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレートまたはヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等の水酸基含有ビニル系モノマー類が挙げられる。

カルボキシル基含有ビニル系モノマーと架橋用の官能基含有ビニル系モノマーの両ビニル系モノマーと共重合可能な、他のビニル系モノマーの代表的なものを例示すれば、

メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートまたはベンジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；

スチレン、ビニルトルエンまたはα－メチルスチレン等の芳香族ビニ

ル系モノマー類；

マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジメチルまたはイタコン酸ジブチル等の不飽和二塩基酸のジアルキルエステル類；あるいは

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルまたはバーサチック酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類

である。

更に、水性樹脂（B）の、アクリル樹脂変性した樹脂（アクリル樹脂変性物ともいう。）の代表例としては、アクリル樹脂変性アルキド樹脂、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂、アクリル樹脂変性ウレタン樹脂、又はアクリル樹脂変性ポリエステル樹脂等を挙げることができる。斯かるアクリル樹脂変性物を調製するためには、公知慣用の種々の製造方法を利用することができる。

例えば、かかるアクリル樹脂変性アルキド樹脂の代表的な製法を例示すれば、

（1）テトラヒドロ無水フタル酸を用いたアルキド樹脂の存在下で、ビニル系モノマーをラジカル重合して、アクリルグラフト化する方法、又は、

（2）予め、合成したアルキド樹脂のカルボキシル基に対し、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基やビニル基を有するモノマーを付加せしめて、その存在下で、上述したようなビニル系モノマーをラジカル重合せしめるというような方法が適用できる。

又、例えば、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂の代表的な製法を例示すれば、

（1）エポキシ樹脂の存在下で、上述したようなビニル系モノマーをラジカル重合し、アクリル共重合体をエポキシ樹脂骨格にグラフトさせる

方法、又は、

（２）予め、上述したような方法で、高酸価のアクリル樹脂を合成し、しかる後に、３級アミンの存在下で、エポキシ樹脂のエポキシ基と該アクリル樹脂のカルボキシル基の一部を反応させてグラフトポリマーを得て、更に、残ったカルボキシル基を水性化させる方法などが適用できる。

上記の架橋用の官能基含有ビニル系モノマーの使用量が、５重量部未満であると、どうしても、架橋密度が低くなり、得られる塗膜の、とりわけ、硬度ならびに耐水性、就中、耐レトルト性などが劣り易くなるし、一方、５０重量部を超えると、塗膜の、とりわけ、可撓性が劣り易くなり、いずれの場合も好ましくない。

また本発明は、アミノ樹脂（Ａ）と反応性の官能基を有する水性樹脂（Ｂ）が、活性水素基を有する水性樹脂であり、且つ、水性樹脂（Ｂ）が、特に乳化重合により得られた水性分散体であることを特徴とする水性樹脂組成物を含むものである。更に詳しくは、該水性樹脂（Ｂ）が、特に、アミノ樹脂（Ａ）と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体を含むラジカル重合性不飽和単量体を乳化重合することにより得られた水性分散体であることを特徴とする水性樹脂組成物である。

更に、具体的には、本発明の水性樹脂（Ｂ）が、特に乳化重合により得られた水性分散体である場合には、アミノ樹脂（Ａ）と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体が、Ｎ－アルコキシアルキル置換アミド基、Ｎ－アルコキシアルキル基、Ｎ－メチロール基、カルボキシル基、又は水酸基を有するものであることが好ましい。

アミノ樹脂（Ａ）と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体を含むラジカル重合性不飽和単量体を乳化重合することにより得られる水性樹脂（Ｂ）に用いられるラジカル重合性不飽和単量体は、特に制限されるものではないが、それらの代表的なものを例示すれば、

アクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシプロピル、アリルアルコール、ポリエチレングリコールモノアクリレート又はグリセロールモノメタクリレート等の水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体；

アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、イタコン酸ハーフエステル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、２－メタクリロイルプロピオン酸又は２－メタクリロイルオキシエチルフタル酸等のカルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体；

アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル又はアリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有ラジカル重合性不飽和単量体；

アクリルアミド、メタクリルアミド又はＮ－アルキルアクリルアミド等のアミド結合含有不飽和単量体；

Ｎ－メチロールアクリルアミド又はＮ－メチロールメタクリルアミド等のＮ－アルキロールアミド結合含有ラジカル重合性不飽和単量体；あるいは

Ｎ－メトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド又はＮ－イソブトキシメチルアクリルアミド等のＮ－アルコキシアルキル置換アミド結合含有ラジカル重合性不飽和単量体

などであるが、勿論、これらは単独使用でもよいし、２種以上の併用でもよい。

この中でも、乳化重合時の樹脂水性分散体の安定性、並びに目的水性樹脂組成物の貯蔵安定性の面から、水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体及び／又はＮ－アルコキシメチル基含有ラジカル重合性不飽和単量体の使用が好ましい。

ラジカル重合性不飽和単量体中のアミノ樹脂（Ａ）と反応性の官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体の使用割合は、ラジカル重合性不

飽和単量体成分の１００重量部の３～７０重量部が好ましく、５～５０重量部が更に好ましい。３重量部未満の場合には、架橋密度が低くなり易く、得られる水性樹脂組成物の硬化物の耐水性並びに硬度などが劣り易くなるし、一方、７０重量部を超える場合は、乳化重合時における樹脂水性分散体の安定性が低下し易くなり、いずれも好ましくない

また、ラジカル重合性不飽和単量体成分中に占める、カルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体の使用割合としては、ラジカル重合性不飽和単量体成分の１００重量部の約１～約５０重量部なる範囲内が好ましく、就中、２～３０重量部なる範囲内が更に好ましい　約１重量部未満の場合は、樹脂水性分散体の安定性が劣り易くなるし、一方、約５０重量部を超える場合は、得られる水性樹脂組成物の硬化物の、とりわけ、耐水性などが劣り、好ましくない

また、これらと共重合可能な、その他のラジカル重合性不飽和単量体成分は、特に制限はなく、公知慣用のものであれば、いずれも用いることが可能であり、それらの代表的なものを例示すれば、アクリル酸メチル、アクリル酸ｎ－ブチル又はアクリル酸２－エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－ブチル又はメタクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸エステル類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル又は第３級カルボン酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン又はビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；あるいはビニルピロリドン等の複素環式ビニル化合物等をはじめ、塩化ビニル、アクリロニトリル、ビニルエーテル、ビニルケトンや、塩化ビニリデン又はフッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン化合物；あるいはエチレン又はプロピレン等のα－オレフィン類などであるが、これらは勿論、単独使用でも、２種以上の併用でもよい。

また、これらと共重合可能なラジカル重合性不飽和単量体成分として、樹脂水性分散体の有機溶剤などに対する化学的安定性、並びに得られる水性樹脂組成物の耐溶剤性などの面からも、樹脂水性分散体の粒子内部に架橋構造を持たせるような官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体を用いることも可能である。

これらは特に制限されるものではないが、代表的なものを例示すれば、

ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン又はγ－メタクリロイルプロピルジエトキシメチルシラン等の加水分解性シリル基含有ラジカル重合性不飽和単量体；

アクリロイルイソシアナート又はアクリロイルイソシアナートエチルのフェノール付加物等のイソシアナート基含有ラジカル重合性不飽和単量体；あるいは

ジビニルベンゼン、メタクリル酸アリル、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート又はトリアリルシアヌレート等のラジカル重合性不飽和結合を２個以上有する単量体などである。これらは、単独もしくは２種以上の併用で用いられる。

またラジカル重合性不飽和単量体成分の乳化重合において、得られる共重合体の分子量調節のために、連鎖移動剤を使用することも可能である。

特に制限されるものではないが、連鎖移動剤として代表的なものを例示すれば、

ｎ－オクチルメルカプタン、ｎ－ラウリルメルカプタン又はｔｅｒｔ－ヘキサデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類；

ベンジルメルカプタン又はドデシルベンジルメルカプタン等のアルキルベンジルメルカプタン類；

チオグリコール酸、チオリンゴ酸等のチオカルボン酸類あるいは其の塩類；

n－ブチルチオグリコネート又はドデシル－3－メルカプトプロピオネート等のチオカルボン酸アルキルエステル類；

モノエタノールアミンチオグリコレートの如き、含窒素チオール類；

トリメトキシシリルプロピルメルカプタンなどに代表されるような各種の反応性官能基含有メルカプタン類；あるいは

α－メチルスチレンダイマーなどのような各種のダイマー型連鎖移動剤

などである。また、このほかにも、トリエチルアミン又はトリブチルアミンなどのような各種の有機アミン類；あるいは四塩化炭素又はアセトアルデヒドなどのような各種の有機溶剤類なども挙げられるが、これらは単独使用でも2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

また、この樹脂水性分散体（B）の調製においては、乳化重合で行なうという処から、界面活性剤を使用した方が、重合安定性の観点から好ましい。

使用し得る界面活性剤としては、一般的に乳化重合において使用されているものであれば、特に制限なく用いることができるが、特に代表的なものを例示すれば、

アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ソーダ、ナトリウムジアルキルスルホサクシネート、アルキルフェニルポリオキシエチレンサルフェートソーダ塩又はアンモニウム塩等のアニオン性界面活性剤；

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又はポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレンブロック共重合体等のノニオン性界面活性剤；あるいは

分子中にラジカル重合性不飽和結合を有する界面活性剤、いわゆる反応性界面活性剤
などである。これら界面活性剤の使用量は、特に制限されるものではないが、一般に乳化重合において使用される量、即ち、ラジカル重合性不飽和単量体成分の１００重量部当たり、約０．２～約１０重量部なる範囲内が適切である。

乳化重合の方法は、公知慣用の種々の方法で行なうことが出来るが、例えば、ラジカル重合性不飽和単量体成分の１００重量部当たり、ラジカル重合開始剤を約０．１～約５重量部、水媒体を約５０～約１，０００重量部の範囲内で使用して、４０～９０℃程度の温度で重合反応を行なうことが出来る。

また、上記したラジカル重合開始剤と、還元剤の約０．１～約５重量部とを併用するという形の、いわゆるレドックス重合によっても行なうということが出来る。この際、鉄イオンや銅イオン等の、いわゆる多価金属塩イオンを生成する化合物を促進剤として併用することも可能である。

上記の反応で用いることの出来るラジカル重合開始剤は、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム又は過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類；アゾビスイソブチロニトリルあるいは其の塩等のアゾ系開始剤；あるいは過酸化水素、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド又はクメンハイドロパーオキサイド等の過酸化物系開始剤等である。また、これらラジカル重合開始剤と併用可能なる前記還元剤として、代表的なものを例示すれば、ナトリウムスルホオキシレートホルムアルデヒド、ピロ亜硫酸ソーダ又はＬ－アスコルビン酸などである。

乳化重合時の固形分濃度は、実用的なる観点から、本発明に係る水性樹脂組成物を調製するに当たって用いる樹脂水性分散体（Ｂ）が、約１

0～約70重量％の固形分濃度となるようにするのが望ましく、また、ラジカル重合性不飽和単量体、ラジカル重合開始剤及び還元剤は、一括仕込み、連続滴下あるいは分割添加等の公知慣用の種々の製法によって行なうことが出来る。

即ち、乳化重合の方法としては、一般的なる乳化重合法に加えて、無乳化剤乳化重合法、シード乳化重合法、マイクロエマルション重合法、パワーフィード法あるいはショットグロース法などのような種々の方法を採用し適用することも、可能である。また、乳化重合により得られる、2種以上の、別々に調製された樹脂水性分散体を混合せしめるということによって、樹脂水性分散体（B）とすることも出来る。

上述のようにして調製される当該樹脂水性分散体（B）は、そのままの状態でも利用することが出来るが、前記したカルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体を使用して、樹脂水性分散体（B）を調製するような場合には、得られる該樹脂水性分散体（B）を、塩基性物質によって中和した方が、アミノ樹脂（A）との混和性、並びに得られる水性樹脂組成物の安定性から、特に好ましい。使用し得る塩基性物質としては、特に制限されるものではないが、それらの代表的なものを例示すれば、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム等の無機塩基；メチルアミン、イソブチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン又はモルホリン等の有機アミン類；あるいはアンモニアなどである。

本発明の水性樹脂組成物には、必要に応じて、いわゆる硬化助剤である、p－トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸またはジノニルナフタレンジスルホン酸などのような種々のスルホン酸系触媒類や、燐酸、燐酸メチルエステル、燐酸エチルエステルまたは燐酸ブチルエステルなどのような種々の燐酸系触媒類；あるいは前記したような揮発性

塩基（性化合物）によりブロックされた形の、これらのアミン塩などを、いわゆる硬化触媒として使用し、樹脂固形分１００重量部に対して、通常、０．１～１．０重量部となるような範囲内で配合せしめるというようにしてもよい。

また、同様にして、塗料用又はインキ用として公知慣用の、顔料類を練肉して塗料化せしめる他、レベリング剤、消泡剤、滑剤、顔料分散剤、タレ防止剤、色分かれ防止剤、つや消し剤、紫外線吸収剤、老化防止剤等の種々の添加剤類を配合せしめることが可能である

これらの硬化触媒、顔料類または種々の添加剤類を用いる際は、ロールミル、サンドミル、ボールミルまたはペイント・ミキサー等の公知慣用の種々の混合方法、又は練肉方法を利用することが出来る

本発明に係る水性塗料組成物は、たとえば、浸漬法、刷毛塗り、スプレー塗装またはロール塗装などのような、公知慣用の種々の方法によって塗装することが出来、そして、たとえば、木、紙、繊維、プラスチック、セラミックス、無機質セメント基材、鉄または非鉄金属などのような、各種の基材の表面に塗装されて、優れた諸性能を付与することが出来る

本発明の水性樹脂組成物は、塗料、紙加工、繊維加工、接着、インキ基材、その他のコーテイング用途のバインダー又は添加剤として有用である

また本発明の水性塗料は、通常、大約８０～大約３００℃なる範囲内の温度で、約５秒間～約３０分間というような加熱条件で焼き付けすることにより、優れた硬化塗膜を形成する。本発明の水性塗料は、種々の用途に有用に用いられるが、とりわけ金属素材ないしは金属製品、その中でも、金属缶またはフィルム・ラミネート缶等の飲料缶又は食缶用の水性塗料や、ＰＣＭ（プレ・コート・メタル）用の水性塗料として、極

めた優れた特性を提供することが出来る。

実施例

次に、本発明を、製造例、比較製造例、実施例及び比較例により、より具体的に説明する。以下において、部及び％は、特に断りの無い限り、すべて重量基準である。

（製造例１）〔２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの調製例〕

ここでは、ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも１個のカルボキシル基を有する、アミノ化合物（ａ）の代表例として、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの調製例を示す。

冷却管、温度計及び撹拌装置を備えた、ガラス製の反応容器に、水酸化カリウムの２８部を、５０℃で、１，３００部のジメチルスルホキシドに溶解せしめると共に、この溶液に、ｏ－ジニトリルベンゼンの１２８部、及びジシアンジアミドの８４部を仕込み、それらの混合物を、８５℃で、３時間加熱せしめてから、水２２５部を仕込み、生成した２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾニトリルグアナミンを吸引濾過せしめた。

得られた、該ベンゾニトリルグアナミンを、水の１，２００部、及びメタノール１，２００部を用いて洗浄し、１００℃で乾燥した。

このようにして生成した、２０７部の２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾニトリルを、１，３００部のジメチルスルホキシドに溶解し、そこへ、メチルスルホン酸の２部を仕込み、それらの混合物を、８５℃で、５時間加熱した後、水２２５部を

加えて、生成した２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドを吸引濾過した。水１，２００部、及びメタノール１，２００部を用いて洗浄し、１００℃で乾燥した。融点２５０℃の２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッド２２４部が得られた。

（製造例２）〔アミノ樹脂（Ａ－１）の調製例〕

水追い出し式冷却管、撹拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、製造例１で得た、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの２３１部と、「コーエイホルミットＢ」［広栄化学工業株式会社製の、ヘミホルマール溶液の商品名、ホルムアルデヒド／ｎ－ブタノール／水＝４／５／１（重量部比）なる組成のもの］の２４０部と、ｎ－ブタノールの２１０部とを仕込み、撹拌しながら加熱して、９０℃、１時間反応させた。

次いで、沸騰状態で脱水しながら、３時間、更に反応させた後、ジメチルエタノールアミンにより、ｐＨを８．０に調整した。未反応ホルムアルデヒド、ｎ－ブタノール及び水を減圧下（８０ｍｍ水銀柱）において、不揮発分が７０％となるまで留去し、エチレングリコールモノブチルエーテル５５．０部で希釈した。

かくして、不揮発分（測定条件＝１０８℃／２時間）６０．５％の目的樹脂溶液を得た。この樹脂溶液の、２５℃におけるガードナー粘度（以下同様）はＷ－Ｘ、ガードナー法による色数（以下同様）は１以下であった。以下、これをアミノ樹脂（Ａ－１）と略記する。

（製造例３）〔アミノ樹脂（Ａ－２）の調製例〕

冷却管、撹拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、２－（４，

６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの２３１部、９２％ホルムアルデヒドの９７．８部、及びメタノールの３２０部を仕込み、撹拌しながら加熱して、反応温度７０℃で３時間反応させた。次いで、ジメチルエタノールアミンにより、ｐＨを８．０に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、メタノール及び水を、減圧下（８０ｍｍ水銀）で、不揮発分が９８％となるまで留去せしめた後、エチレングリコールモノブチルエーテルの１４９．３部で希釈せしめた。

かくして、不揮発分（測定条件＝１０８℃／２時間）６０．３％、淡黄色の目的樹脂溶液を得た。この樹脂溶液の、粘度はＧ－Ｈで、かつ、色数は１以下であった。以下、これをアミノ樹脂（Ａ－２）と略記する。

（製造例４）〔アミノ樹脂（Ａ－３）の調製例〕

水追い出し式冷却管、撹拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの６９．３部及びメラミンの８８．２部と、「コーエイホルミットＢ」の３５２部と、ｎ－ブタノールの２１０部とを仕込み、撹拌しながら加熱して行き、９０℃、１時間、反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、３時間反応を行なった。ジメチルエタノールアミンにより、ｐＨを８．０に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、ｎ－ブタノール及び水を、減圧下（８０ｍｍ水銀）で、不揮発分が７０％となるまで留去せしめたのち、エチレングリコールモノブチルエーテルの４０．０部で希釈せしめた。

かくして、不揮発分（測定条件＝１０８℃／２時間）が６０．１％の、目的樹脂溶液を得た。此の樹脂溶液の、粘度はＳ－Ｔで、かつ、色数は１以下であった。以下、これをアミノ樹脂（Ａ－３）と略記する。

（製造例５）〔アミノ樹脂（Ａ－４）の調製例〕

冷却管、攪拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの８０．８部及びメラミン８１．９部と、９２％ホルムアルデヒドの１６１．４部及びメタノールの３２０部とを仕込んで、攪拌しながら加熱し、７０℃で、更に、３時間反応を継続させた。ジメチルエタノールアミンにより、ｐＨを８．０に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、メタノール及び水を、減圧下（８０ｍｍ水銀）で、不揮発分が９７％となるまで留去せしめたのち、エチレングリコールモノブチルエーテルの１２０．８部で希釈せしめた。

かくして、不揮発分（測定条件＝１０８℃／２時間）が６０．８％なる、淡黄色の目的樹脂の溶液を得た。此の樹脂溶液の、それぞれ、粘度はＪ－Ｋであり、かつ、色数は１以下であった。以下、これをアミノ樹脂（Ａ－４）と略記する。

（製造例６）〔アミノ樹脂（Ａ－５）の調製例〕

水追い出し式冷却管、攪拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの６９．３部と、ベンゾグアナミンの１３０．９部と、「コーエイホルミットＢ」の２４０部と、ｎ－ブタノールの２１０部とを仕込んで、攪拌しながら加熱して行き、９０℃にするべく昇温して、更に、１時間、同温度において反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、４時間反応を行なった。

ジメチルエタノールアミンにより、ｐＨを８．０に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、ｎ－ブタノール及び水を、減圧下（８０ｍｍ水銀）で、不揮発分が７０％となるまで留去せしめた。

エチレングリコールモノブチルエーテルの４７．０部で希釈して、不揮発分が６０．３％で、粘度がＯ－Ｐで、かつ、色数が１以下の、目的樹脂溶液を得た。以下、これをアミノ樹脂（Ａ－５）と略記する。

（製造例７）〔アミノ樹脂（Ａ－６）の調製例〕

冷却管、撹拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの８０．９部及びベンゾグアナミン１２１．６部と、９２％ホルムアルデヒドの９７．８部及びメタノールの３２０部とを仕込み、ジメチルエタノールアミンにより、ｐＨを６．５に調整せしめ、撹拌しながら加熱して、７０℃で、４時間、エーテル化反応を行なった。その後、ジメチルエタノールアミンにより、ｐＨを８．０に調整し、減圧下で、不揮発分が９８％となるまで、メタノール、ホルムアルデヒド及び水を溜去した。エチレングリコールモノブチルエーテルの１２０．１部で希釈し、析出した塩類を濾別し、不揮発分が６０．３％で、粘度がＧ－Ｈで、かつ、色数が１以下の、目的樹脂溶液を得た。以下、これをアミノ樹脂（Ａ－６）と略記する。

（比較製造例１）（ブチル化メラミン樹脂（ｘ－１）の調製例）

水追い出し式冷却管、撹拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、メラミンの１２６部、「コーエイホルミットＢ」の３７４部及びｎ－ブタノールの２５７部を仕込んで、５０％燐酸により、ｐＨを６．０に調整せしめ、撹拌しながら加熱して行き、９０℃まで昇温した。９０℃で更に１時間、反応を継続した後、沸騰状態で脱水しながら、６時間反応を行なって、未反応ホルムアルデヒド、ｎ－ブタノール及び水を、減圧下（８０ｍｍ水銀）で、不揮発分が７０％となるまで留去した。

エチレングリコールモノブチルエーテルの４４．５部で希釈し、不揮発分が６０．３％で、粘度がＲ－Ｓで、かつ、色数が１以下の、目的樹脂溶液を得た。

以下、これをブチル化メラミン樹脂（ｘ－１）と略記する。

（比較製造例２）（メチル化メラミン樹脂（ｘ－２）の調製例）

冷却管、撹拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、メラミンの１２６部と、９２％ホルムアルデヒドの１９５．６部及びメタノールの３８４部とを仕込み、５Ｎ－水酸化ナトリウムにより、ｐＨを１０．０に調整せしめ、撹拌しながら加熱して行き、反応温度を７０℃で２時間、メチロール化反応を行なってから、５０％硫酸により、ｐＨを３．０に調整せしめ、７０℃で、４時間、エーテル化反応を行なった。その後、ｐＨを７．０に調整せしめてから、減圧下で、メタノール、ホルムアルデヒド及び水を溜去せしめた。

エチレングリコールモノブチルエーテルの１２０．０部で希釈せしめ、析出した塩類を濾別し、不揮発分が６０．３％、粘度がＨ－Ｉで、かつ、色数が１以下のメチル化メラミン樹脂を得た。以下、これをメチル化メラミン樹脂（ｘ－２）と略記する。

（比較製造例３）（ブチル化ベンゾグアナミン樹脂（ｘ－３）の調製例）

水追い出し式冷却管、撹拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、ベンゾグアナミンの１８７部と、「コーエイホルミットＢ」の２２５部と、ｎ－ブタノールの１８４部とを仕込んで、５０％燐酸により、ｐＨを６．０に調整せしめてから、撹拌しながら加熱して行って、反応温度を９０℃で、１時間反応させた後、沸騰状態で脱水しながら、６時間反

応させて、未反応ホルムアルデヒド、n－ブタノール及び水を、減圧下（８０ｍｍ水銀）で、不揮発分が７０％となるまで留去した。エチレングリコールモノブチルエーテルの４４．５部で希釈せしめ、析出した塩類を濾別し、不揮発分が６０．３％、粘度がM－Nで、かつ、色数が1以下のブチルエーテル化されたベンゾグアナミン樹脂を得た。以下、これをブチル化ベンゾグアナミン樹脂（ｘ－３）と略記する

（比較製造例４）（メチル化ベンゾグアナミン樹脂（ｘ－４）の調製例）

攪拌機、温度計、還流冷却器及び窒素ガス導入管を備えた反応容器に、メタノールの３２０．０部、８０％パラホルムアルデヒドの１８７．５部及びベンゾグアナミンの１８７．０部を仕込んでから、５N－水酸化ナトリウムで以て、pHを１０．０に調整せしめて、７０℃で２時間、メチロール化反応を行なった後、５０％硫酸で、pHを３．０に調整せしめ、７０℃で、４時間、エーテル化反応を行なった。５N－水酸化ナトリウムで、pHを７．０に調整せしめ、減圧下で、メタノール、ホルムアルデヒド及び水を溜去せしめた。

エチレングリコールモノブチルエーテルの１２４．０部により希釈し、析出した塩類を濾別し、不揮発分が６０．３％、粘度がE－F、かつ、色数が１以下のメチルエーテル化されたベンゾグアナミン樹脂を得た。以下、これをメチル化ベンゾグアナミン樹脂（ｘ－４）と略記する。

（製造例８）（水性アクリル樹脂B－１の調製例）

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管及び滴下槽を備えた反応容器に、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルの４５０部を仕込んで、１２０℃にまで昇温した。この温度を保持しつつ、滴下槽か

ら、アクリル酸エチルの８７．０部、アクリル酸ｎ－ブチルの８７．０部、スチレンの７５．０部、２－ヒドロキシエチルメタクリレートの３０．０部及びアクリル酸の２１．０部と、過酸化ベンゾイルの１８．０部とからなる混合物を、４時間かけて連続滴下した。

滴下終了の１時間後に、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイドの３．０部を添加し、更に、２時間反応させた。得られた樹脂溶液から、減圧下で、３８０．０部の溶剤を溜去した後、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミンの２０．０部で中和した。更に、水の２１０．０部で希釈し、不揮発分が５０．６％、酸価が２６．５のアクリル樹脂の水溶液を得た。以下、これをアクリル樹脂（Ｂ－１）と略記する。

（製造例９）（水性ポリエステル樹脂（Ｂ－２）の調製例）

撹拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管、精溜管及びデカンターを備えた反応容器に、無水トリメリット酸の９２．２部、無水フタル酸の７９．９部、アジピン酸の２６．３部及びネオペンチルグリコールの１８７．２部を仕込んで、１６０℃にまで加熱して、内容物を溶融せしめた。縮合水を系外に除去しながら、２時間かけて、１９０℃まで昇温させた。さらに、同温度で、反応を続行せしめ、酸価が５３．０となった処で、１６０℃にまで冷却して、エチレングリコールモノブチルエーテルの７３．５部を加えた。

７０℃にまで冷却させた時点で、ジメチルエタノールアミンの２８．５部で中和し、更に、水の２３８．０部で希釈し、不揮発分５０．３％、酸価が２６．７のポリエステル樹脂の水溶液を得た。以下、これをポリエステル樹脂（Ｂ－２）と略記する。

（実施例１）（塗料の製造例）

アミノ樹脂（A－1）の３３．３部及びアクリル樹脂（B－1）の６０．０部と、エチレングリコールモノブチルエーテルの２．２部と、水の４．５部と、p－トルエンスルホン酸の０．１部とを混合せしめるということによって、不揮発分が５０％なるクリヤー塗料を調製した。

さらに、予め、アクリル樹脂（B－1）の３０．０部に対して、「タイペーク　CR－９３」［石原産業（株）製の、酸化チタンの商品名］の２５部となるような配合比率において、三本ロールにより練肉せしめるということによって得られた分散ペーストの５５．０部と、アミノ樹脂（A－1）の１６．７部と、エチレングリコールモノブチルエーテルの２８．３部と、p－トルエンスルホン酸の０．１部とを混合せしめて、不揮発分５０％のチタン含有塗料を調製した

（実施例２～８）（塗料の製造例）

アミノ樹脂（A）と、水性樹脂（B）との固形分重量比が、それぞれ、表１に示すような配合割合となるように変更した以外は、実施例１と同様にして、各種の塗料を調製した。尚、表中の各数値は、いずれも、重量部数を意味する。

表 1

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
アクリル樹脂（B－1）	6		6		6	6	6	6
ポリエステル樹脂（B－2）		6		6				
アミノ樹脂（A－1）	4	4						
アミノ樹脂（A－2）			4	4				
アミノ樹脂（A－3）					4			
アミノ樹脂（A－4）						4		
アミノ樹脂（A－5）							4	
アミノ樹脂（A－6）								4

（比較例１～６）（塗料の比較例）

アミノ樹脂（X）と、水性樹脂（B）との固形分重量比が、それぞれ、表２に示すような配合割合となるように変更した以外は、実施例１と同様にして、対照用の各種の塗料を調製した。表中の各数値は、いずれも、重量部数を意味する。

これらの実施例１～８並びに比較例１～６で得られた、塗料の塗膜諸物性をまとめて、表３と表４に示す。尚、各試験の要領は、次の通りである。

（試験及び評価方法）

（１）塗膜物性試験

クリヤー塗料に関して、厚さが０．２３ｍｍなるブリキ板上に、乾燥後の膜厚が５～７マイクロ・メートル（μｍ）となるようにして、バー・コーターにより、それぞれの塗料を、各別に塗布せしめ、１８０℃、１０分間加熱乾燥を行ない、得られたテスト・パネルを、以下に記述するような、種々の試験に供した。

また、チタン含有塗料は、厚さが０．２３ｍｍなるブリキ板上に、乾燥後の膜厚が１０～１５μｍとなるように、バー・コーターを用いて、塗料を塗布せしめ、２００℃、１分間加熱乾燥を行なった。得られたテスト・パネルについて、塗膜の光沢の評価判定を行なった後、更に、各々のクリヤー塗料を、上記の場合と同様の膜厚となるように塗布せしめ、２００℃、１分間で加熱乾燥を行なって種々のテスト・パネルを作成し、以下に記述するような、種々の試験に供した。

（２）耐水性試験

各テスト・パネルを、沸騰水中に、３０分間、浸漬した後の塗膜の状態を、目視により評価判定した。

（３）耐食性試験

次の試験法（Ａ）及び試験法（Ｂ）の結果を併せて表示した。

〔試験法（Ａ）〕

素地にまで達するクロス・カットを入れたテスト・パネルを、２５℃の５％食塩水中に浸漬せしめ、クロス・カット部からの、それぞれ、錆又はフクレが、片幅３ｍｍに達するまでの時間を測定することにより、

評価判定した。

〔試験法（B）〕

素地にまで達するクロス・カットを入れたテスト・パネルを、ＪＩＳ Ｚ－２３７１に準拠した塩水噴霧試験を行なって、クロス・カット部からの、それぞれ、錆又はフクレが、片幅３ｍｍに達するまでの時間を測定することにより、評価判定した。

（４）耐レトルト性試験

高圧スチームで１３０℃にまで昇温したオートクレーブ中に、テスト・パネルを、３０分間放置した後の塗膜の状態を、目視により評価判定した。

（５）鉛筆硬度

ＪＩＳ Ｋ－５４００に準拠して、次に示す、試験法（Ｃ）並びに試験法（Ｄ）に基づく評価判定を行なって、それらの結果を、併せて、表示した。

〔試験法（Ｃ）〕

上記（３）の耐食性試験と同様の評価判定を行なった。即ち、クロス・カット部からの、錆又はフクレが、片幅３ｍｍに達するまで、２５℃の５％食塩水中に浸漬したテスト・パネル、並びにクロス・カット部からの、錆又はフクレが、片幅３ｍｍに達するまで、塩水噴霧試験を行なったテスト・パネルについて、室温での鉛筆引っかき値を測定するということによって、評価判定をした。

〔試験法（Ｄ）〕

上記（４）の耐レトルト性試験と同様の評価判定をした。即ち、高圧スチームで１３０℃にまで昇温したオートクレーブ中に、３０分間放置

した後のテスト・パネルについて、室温での鉛筆引っかき値、並びに80℃の湯中に浸漬した状態での鉛筆引っかき値を測定し、評価判定した。

（6）加工性

ＪＩＳ　Ｋ－５４００に準拠して、デュポン衝撃試験（荷重＝５００g、撃芯＝１／２インチ）並びにエリクセン試験（６．０mm）を、次の試験法（Ｅ）、並びに試験法（Ｆ）に基づいて行ない、それらの結果を、併せて、表示した。

〔試験法（Ｅ）〕

上記（３）の耐食性試験と同様の評価判定を行なった。即ち、クロス・カット部からの、錆又はフクレが、片幅３mmに達するまで、25℃の５％食塩水中に浸漬したテスト・パネル、並びにクロス・カット部からの、錆又はフクレが、片幅３mmに達するまで、塩水噴霧試験を行なったテスト・パネルについて、デュポン衝撃試験並びにエリクセン試験を行ない、塗膜の表面の割れを観察することにより、評価判定した。

〔試験法（Ｆ）〕

上記（４）の耐レトルト性試験と同様の評価判定を行なった。即ち、１３０℃のオートクレーブ中に、３０分間放置した後のテスト・パネルについて、デュポン衝撃試験並びにエリクセン試験を行ない、塗膜の表面の割れを観察し、評価判定した。

（７）塗膜の透明性

クリヤー塗料のテスト・パネルを、目視により評価判定した。

（８）塗膜の光沢

チタン含有塗料のテスト・パネルを、目視により評価判定した。

（９）塗料の貯蔵安定性試験

それぞれの塗料を、温度４０℃で、３０日間貯蔵した後の、塗料の状態並びに粘度変化等の種々の観点、評価判定した。尚、評価判定基準は、次の通りである。

１：優秀

２：良好

３：やや良好

４：可（実用域の限界）

５：やや不良

６：不良

７：劣悪

表２

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
アクリル樹脂（B－1）	6		6		6	6
ポリエステル樹脂（B－2）		6		6		
ブチル化メラミン樹脂（X－1）	4	4				
メチル化メラミン樹脂（X－2）			4	4		
ブチル化ベンゾグアナミン樹脂（X－3）					4	
メチル化ベンゾグアナミン樹脂（X－4）						4

表３

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
耐水性	1	1	2	2	1	2	1	2
耐食性	1	1	2	2	1	1	1	1
耐レトルト性	1	1	2	2	1	2	1	2
鉛筆硬度	1	1	1	1	1	1	1	1
加工性	1	1	1	1	1	1	1	1
透明性	1	1	1	1	1	1	1	1
光沢	1	1	1	1	1	1	1	1
貯蔵安定性	1	1	1	1	1	1	1	1

表４

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
耐水性	4	7	4	7	3	3
耐食性	3	6	4	7	3	5
耐レトルト性	3	6	3	7	2	6
鉛筆硬度	4	6	4	6	3	3
加工性	6	3	7	2	6	7
透明性	7	7	3	4	7	3
光沢	6	5	2	3	6	4
貯蔵安定性	3	3	3	3	3	3

（製造例１０）［アミノ樹脂（Ａ－７）の調製例］

水追い出し式冷却管、攪拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの２３１部と、「コーエイホルミットＮＢ」［広栄化学工業（株）製の、ヘミホルマール溶液の商品名であって、ホルムアルデヒド／ｎ－ブチルアルコール／水＝４／５／１（重量部比）なる組成のもの］の３００部と、ｎ－ブチルアルコールの３６８部とを仕込み、攪拌しながら、反応温度９０℃で、１時間、反応させた後、沸騰状態で脱水しながら、３時間反応を行なった。ジメチルエタノールアミンによ

って、ｐＨを８．０に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、ｎ－ブチルアルコール及び水を、減圧下（８０ｍｍ水銀柱）において、不揮発分が７０％となるまで留去し、イオン交換水の５５部で希釈した。

かくして、不揮発分（測定条件＝１０８℃／２時間）６０．２％の淡黄色の目的樹脂溶液を得た。この樹脂溶液の、２５℃におけるガードナー粘度（以下同様）はZ_1で、ガードナー法による色数（以下同様）は１以下であった。以下、これをアミノ樹脂（Ａ－７）と略記する。

（製造例１１）［アミノ樹脂（Ａ－８）の調製例］

冷却管、撹拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの２３１部、９２％ホルムアルデヒドの１１４部及びメチルアルコールの４８０部を仕込み、撹拌しながら加熱昇温し、反応温度を７０℃で、３時間、反応させた。

ジメチルエタノールアミンによって、ｐＨを８．０に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、メチルアルコール及び水を、減圧下（８０ｍｍ水銀柱）で、不揮発分が９８％となるまで留去した後、イオン交換水の１５０部及びエチレングリコールモノブチルエーテルの８０部で希釈した。

かくして、不揮発分（測定条件＝１０８℃／２時間）が６０．０％、淡黄色の、目的樹脂溶液を得た。この樹脂溶液の、ガードナー粘度はＹ－Ｚで、かつ、色数は１以下であった。以下、これをアミノ樹脂（Ａ－８）と略記する。

（製造例１２）［アミノ樹脂（Ａ－９）の調製例］

水追い出し式冷却管、撹拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、

2－（4，6－ジアミノ－1，3，5－トリアジン－2－イル）－ベンゾイックアシッドの92．4部及びメラミンの75．6部と、「コーエイホルミットNB」の300部と、n－ブチルアルコールの220部とを仕込んで、撹拌しながら昇温し、反応温度を90Cで1時間、反応させてから、沸騰状態で脱水しながら、3時間、反応させた

ジメチルエタノールアミンによって、pHを8．0に調整し、未反応ホルムアルデヒド、n－ブチルアルコール及び水を、減圧下（80mm水銀柱）で、不揮発分が70％となるまで留去した後、イオン交換水の40部及びエチレングリコールモノブチルエーテルの20部で希釈した

かくして、不揮発分（測定条件＝108C／2時間）が60．1％、淡黄色の、目的樹脂溶液を得た　この樹脂溶液の、ガードナー粘度はW－Xで、かつ、色数は1以下であった　以下、これをアミノ樹脂（A－9）と略記する

（製造例13）［アミノ樹脂（A－10）の調製例］

冷却管、撹拌装置及び温度計を備えた4つ口フラスコに、2－（4，6－ジアミノ－1，3，5－トリアジン－2－イル）－ベンゾイックアシッドの46．2部及びメラミンの100．8部と、92％ホルムアルデヒドの260．9部及びメチルアルコールの256部とを仕込んで、撹拌しながら昇温し、70℃で、更に、3時間、反応させた　ジメチルエタノールアミンによって、pHを8．0に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、メチルアルコール及び水を、減圧下（80mm水銀柱）で、不揮発分が97％となるまで留去せしめたのち、イオン交換水の100部及びエチレングリコールモノブチルエーテルの60部で希釈した。

かくして、不揮発分（測定条件＝108℃／2時間）が60．3％、淡黄色の、目的樹脂溶液を得た。この樹脂溶液の、ガードナー粘度はR

で、かつ、色数は１以下であった。以下、これをアミノ樹脂（Ａ－１０）と略記する。

（製造例１４）［アミノ樹脂（Ａ－１１）の調製例］

水追い出し式冷却管、撹拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの１１５．５部と、ベンゾグアナミンの９３．５部と、「コーエイホルミットＩＢ」［広栄化学工業（株）製の、ヘミホルマール溶液の商品名であって、ホルムアルデヒド／イソブチルアルコール／水＝４／５／１（重量部比）なる組成のもの］の３７５部と、イソブチルアルコールの２５６．５部とを仕込んで、撹拌しながら９０℃まで昇温し、更に、１時間、同温度で反応させた後、沸騰状態で脱水しながら、４時間、反応させた。

ジメチルエタノールアミンによって、ｐＨを８．０に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、イソブチルアルコール及び水を、減圧下（８０ｍｍ水銀柱）で、不揮発分が７０％となるまで留去せしめたのち、イオン交換水の２５部及びエチレングリコールモノブチルエーテルの２５部で希釈した。

かくして、不揮発分（測定条件＝１０８℃／２時間）が６０．６％なる、淡黄色の、目的樹脂溶液を得た。この樹脂溶液の、ガードナー粘度はＷで、かつ、色数は１以下であった。以下、これをアミノ樹脂（Ａ－１１）と略記する。

（製造例１５）［アミノ樹脂（Ａ－１２）の調製例］

冷却管、撹拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックア

シッドの６９．３部及びベンゾグアナミン１３０．９部と、９２％ホルムアルデヒドの２２８．３部及びメチルアルコールの３２０部とを仕込み、ジメチルエタノールアミンによって、ｐＨを６．５に調整せしめ、攪拌しながら加熱をして、反応温度を９０℃まで昇温し、同温度に到達後１０分にして、反応溶液は均一となった

７０℃で、４時間、エーテル化反応を行なった　その後、ジメチルエタノールアミンによって、ｐＨを８．０に調整せしめ、減圧下（８０ｍｍ水銀柱）で、不揮発分が９８％となるまで、メチルアルコール、ホルムアルデヒド及び水を溜去した

次いで、イオン交換水の９０部及びエチレングリコールモノブチルエーテルの１００部で希釈し、不揮発分（測定条件＝１０８℃／２時間）が６０．７％、ガードナー粘度がＵ－Ｖで、かつ、色数が１以下なる、目的とする樹脂の溶液を得た　以下、これをアミノ樹脂（Ａ－１２）と略記する。

（比較製造例５）（ｎ－ブチル化メラミン樹脂ｘ－５の調製例）

水追い出し式冷却管、攪拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、メラミンの１２６部、「コーエイホルミットＮＢ」の３００部及びｎ－ブチルアルコールの２９４部を仕込んで、５０％燐酸によって、ｐＨを６．０に調整せしめ、攪拌しながら、９０℃まで昇温した　９０℃に到達してから、１０分を経過して、反応溶液は均一となった　更に、１時間、同温度で、反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、６時間、反応させた。未反応ホルムアルデヒド、ｎ－ブチルアルコール及び水を、減圧下（８０ｍｍ水銀柱）で、不揮発分が７０％となるまで留去した。

エチレングリコールモノブチルエーテルの２５部で希釈し、不揮発分

（測定条件＝１０８℃／２時間）が６４．４％、ガードナー粘度がＶで、かつ、色数が１以下の目的樹脂溶液を得た。以下、これをｎ－ブチル化メラミン樹脂（ｘ－５）と略記する。

（比較製造例６）（メチル化メラミン樹脂（ｘ－６）の調製例）

冷却管、撹拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、メラミンの１２６部と、９２％ホルムアルデヒドの２２８．３部及びメチルアルコールの２５６部とを仕込み、５Ｎ－水酸化ナトリウムによって、ｐＨを１０．０に調整せしめ、撹拌しながら、７０℃まで昇温し、該温度で２時間、維持して、メチロール化反応を行なってから、５０％硫酸によって、ｐＨを３．０に調整せしめ、７０℃で、４時間、エーテル化反応を行なった。その後、５Ｎ－水酸化ナトリウムにより、ｐＨを７．０に調整し、未反応ホルムアルデヒド、メチルアルコール及び水を、減圧下（８０ｍｍ水銀柱）で、不揮発分が９８％となるまで溜去した。

しかるのち、エチレングリコールモノブチルエーテルの５０部で希釈し、次いで、析出した塩類を濾別し、更に、イオン交換水の７０部で希釈して、不揮発分（測定条件＝１０８℃／２時間）が６０．１％、ガードナー粘度がＧ－Ｈで、かつ、色数が１以下のメチル化メラミン樹脂を得た。以下、これをメチル化メラミン樹脂（ｘ－６）と略記する。

（比較製造例７）（イソブチル化ベンゾグアナミン樹脂（ｘ－７）の調製例）

水追い出し式冷却管、撹拌装置及び温度計を備えた４つ口フラスコに、ベンゾグアナミンの１８７部と、「コーエイホルミットＩＢ」の３７５部と、イソブチルアルコールの２５６．５部とを仕込んで、５０％燐酸によって、ｐＨを６．０に調整せしめてから、撹拌しながら９０℃まで

昇温し、更に、１時間、同温度で、反応させてから、沸騰状態で脱水しながら、６時間、反応を行なった。

未反応ホルムアルデヒド、イソブチルアルコール及び水を、減圧下（８０ｍｍ水銀柱）で、不揮発分が７０％となるまで留去し、エチレングリコールモノブチルエーテルの３１部で希釈し、析出した塩類を濾別して、不揮発分が６６．０％（測定条件＝１０８℃／２時間）、ガードナー粘度がＷ－Ｘ、かつ、色数が１以下のイソブチルエーテル化されたベンゾグアナミン樹脂を得た。以下、これをイソブチル化ベンゾグアナミン樹脂（ｘ－７）と略記する。

（比較製造例８）（メチル化ベンゾグアナミン樹脂（ｘ－８）の調製例）

撹拌機、温度計、還流冷却器及び窒素ガス導入管を備えた反応容器に、メチルアルコールの３２０部、８０％パラホルムアルデヒドの２６２．５部及びベンゾグアナミンの１８７部を仕込んでから、５Ｎ－水酸化ナトリウムで以て、ｐＨを１０．０に調整せしめて、７０℃にまで昇温した。この温度で、２時間、メチロール化反応を行なってから、５０％硫酸で、ｐＨを３．０に調整せしめ、７０℃で、４時間、エーテル化反応を行なった。

５Ｎ－水酸化ナトリウムで、ｐＨを７．０に調整し、未反応ホルムアルデヒド、メチルアルコール及び水を、減圧下（８０ｍｍ水銀柱）で、不揮発分が９８％となるまで溜去した。エチレングリコールモノブチルエーテルの１４０部により希釈し、析出した塩類を濾別して、不揮発分（測定条件＝１０８℃／２時間）が６５．５％、ガードナー粘度がＸ－Ｙ、かつ、色数が１以下のメチルエーテル化されたベンゾグアナミン樹脂を得た。以下、これをメチル化ベンゾグアナミン樹脂（ｘ－８）と略

記する。

（製造例１６）［樹脂水性分散体（Ｂ－３）の調製例］

アクリル酸ｎ－ブチル（以後、ｎ－ＢＡと略記する。）の１５６部と、メタクリル酸メチル（以後、ＭＭＡと略記する。）の１３５部と、アクリル酸（以後、ＡＡと略記する。）の９部とからなる、ラジカル重合性不飽和単量体混合液を調製し、この混合液を、「ハイテノールＮ－０８」［第一工業製薬（株）製の、アニオン性界面活性剤の商品名］の６部を用いて、イオン交換水の７５部中に乳化せしめるということによって、プレ・エマルションを調製した。

冷却管、温度計及び攪拌装置を備えた１リットル反応容器に、イオン交換水の３５４部を仕込み、窒素ガスを送入しつつ、攪拌しながら、反応容器内を８０℃にまで昇温した。昇温後は、前記プレ・エマルションと、過硫酸ナトリウムの１．５部をイオン交換水の３０部に溶解せしめたものとを、各別に、３時間を要して、反応容器内に滴下した。滴下中、反応容器内温度は８０℃に保持しつつ、攪拌を続けた。滴下終了後、更に２時間、攪拌しつつ、８０℃に保持したのちに冷却して、内容物を取り出した。

かくして、不揮発分（測定条件＝１０８℃／１．５時間）が４０．２％で、Ｂ型粘度計による粘度（以下同様）が１５ミリ・パスカル・秒（ｍＰａ・ｓ）で、ｐＨが２．２なる、目的とする樹脂水性分散体を得た。以下、これを樹脂水性分散体（Ｂ－３）と略記する。

（製造例１７及び１８）［樹脂水性分散体（Ｂ－４）の調製例］

次の表５に従い、原料を使用した他は、製造例１６と同様にして、樹脂水性分散体（Ｂ－４）と（Ｂ－５）を調製した。

尚、表中の各数値は、いずれも、重量部数を意味し、表中のＮ－０８は「ハイテノールＮ－０８」、ＨＳ－１０は「アクアロンＨＳ－１０、第一工業製薬（株）製のアニオン性反応性界面活性剤の商品名］、ＭＡＡはメタクリル酸、２－ＨＥＭＡはメタクリル酸２－ヒドロキシエチル、ｉ－ＢＭＡＭはＮ－イソブトキシメチルアクリルアミドの略記である

表５

	製造例		
	１６ （Ｂ－３）	１７ （Ｂ－４）	１８ （Ｂ－５）
Ｎ－０８	６		
ＨＳ－１０		６	６
ｎ－ＢＡ	１５６	１２６	１５０
ＭＭＡ	１３５	７５	９０
ＡＡ	９	９	
ＭＡＡ			３０
２－ＨＥＭＡ		９０	
ｉ－ＢＭＡＭ			３０
不揮発分（％）	４０．２	４０．０	４０．３
粘度（ｍＰａ・ｓ）	１５	２２	４０
ｐＨ	２．２	２．２	１．７

（実施例９）

アミノ樹脂（Ａ－７）の４９．８部、樹脂水性分散体（Ｂ－３）の４９．８部と、イオン交換水の２５．３部と、パラトルエンスルホン酸の０．１部とを混合せしめるということによって、不揮発分（測定条件＝１０８℃／２時間）が４０％なる、水性樹脂組成物を調製した。尚、

（A－7）と（B－3）の固形分比は、4：6である。

（実施例10～16）

アミノ樹脂（A）と、樹脂水性分散体（B）との樹脂固形分重量比が、それぞれ、表6及び表7に示すような配合比率となるようにした以外は、実施例9と同様にして、各種の水性樹脂組成物を調製した。なお、それぞれの水性樹脂組成物の不揮発分濃度の調整は、イオン交換水を添加するというようにして行なった。尚、表6中の各数値は、いずれも、樹脂固形分の重量部を意味する。

表６

	実施例			
	９	１０	１１	１２
樹脂水性分散体（B－３）	６			５
樹脂水性分散体（B－４）		７		
樹脂水性分散体（B－５）			８	
アミノ樹脂（A－７）	４			
アミノ樹脂（A－８）		３		
アミノ樹脂（A－９）			２	
アミノ樹脂（A－１０）				５

表７

	実施例			
	１３	１４	１５	１６
樹脂水性分散体（Ｂ－４）	８	６		
樹脂水性分散体（Ｂ－５）			６	７
アミノ樹脂（Ａ－１０）	２			
アミノ樹脂（Ａ－１１）		４		
アミノ樹脂（Ａ－１２）			４	３

（比較例７～１４）

アミノ樹脂（ｘ）と、樹脂水性分散体（Ｂ）との樹脂固形分重量比が、それぞれ、表８及び表９に示す配合比率となるようにした以外は、実施例９と同様にして、対照用の、各種の水性樹脂組成物を調製した。なお、各種の水性樹脂組成物の不揮発分濃度の調整は、イオン交換水を添加するというようにして行なった。また、表中の各数値は、いずれも、樹脂固形分の重量部を意味する。

表８

	比較例			
	７	８	９	１０
樹脂水性分散体（Ｂ－３）	７	７		
樹脂水性分散体（Ｂ－４）			６	７
ｎ－ブチル化メラミン樹脂（ｘ－５）	３			
メチル化メラミン樹脂（ｘ－６）		３	４	３

表９

	比較例			
	１１	１２	１３	１４
樹脂水性分散体（Ｂ－３）			８	７
樹脂水性分散体（Ｂ－５）	８	６		
メチル化メラミン樹脂（ｘ－６）	２			
イソブチル化ベンゾグアナミン樹脂（ｘ－７）		４	２	
メチル化ベンゾグアナミン樹脂（ｘ－８）				３

実施例９～１６、及び比較例７～１４で得られた、それぞれの水性樹脂組成物について、下記の評価法に従って、水性樹脂組成物の性状並びに塗膜諸性能の試験を行なった。各試験法は、次の通りである。

（１）混和性

アミノ樹脂と樹脂水性分散体とを混和せしめて、それぞれの水性樹脂組成物を調製した際に、均一に混合されているか否かの判定を、目視によって評価判定した。また、水性樹脂組成物の調製の直後から、粘度が急激に上昇して、１日後以内に凝固したものについては、以下の各試験に供することが不可能であった。

（２）貯蔵安定性

各々の水性樹脂組成物を、温度４０℃で、３０日間、貯蔵した後の、水性樹脂組成物の外観、並びに粘度の変化等を観察することにより、貯蔵安定性を評価した。

（３）塗膜性能の試験

［テスト・パネルの作製］

各々の水性樹脂組成物を、厚さが０．２３ｍｍなるブリキ板上に、乾燥後の膜厚が５～７マイクロ・メートル（μｍ）となるバーコーターにより塗布し、１８０℃、１０分間で加熱乾燥した。得られた塗板を、テスト・パネルとして、以下の試験に供した。

（４）耐水性

各テスト・パネルを沸騰水中に、３０分間、浸漬した後、塗膜の状態を目視により評価した。

（５）耐溶剤性

アセトン・ラビング試験（荷重１ｋｇ×往復２００回）により、溶解されずに残っている、塗膜の残り具合を、目視によって評価した。

（６）耐レトルト性

高圧スチームにより１３０℃にまで昇温したオートクレーブ中に、各テスト・パネルを、３０分間放置した後、塗膜状態を目視によって評価した。

（７）鉛筆硬度

ＪＩＳ　Ｋ－５４００に準拠して、下記の①～③の方法により、評価した

①　室温でのテスト・パネルの鉛筆引っかき値を測定し、評価した。

②　前述した耐レトルト性試験後のテスト・パネル、即ち、高圧スチームで１３０℃にまで昇温したオートクレーブ中に、３０分間放置したテスト・パネルの室温での鉛筆引っかき値を測定し、評価した

③　テスト・パネルを８０℃の湯中に浸漬した状態での鉛筆引っかき値を測定し、評価した

［諸性能の評価判定の基準］

なお、評価判定の基準は、次の通りである

１：優秀

２：良好

３：やや良好

４：可　（実用域の限界）

５：やや不良

６：不良

７：劣悪

それらの結果を、まとめて、表１０と表１１に示す。尚、表１１中の＊印は、アミノ樹脂と樹脂水性分散体とが相互に混和せず、評価不能であったことを示す。

表１０

	実施例							
	９	１０	１１	１２	１３	１４	１５	１６
混和性	1	1	1	1	1	1	1	1
貯蔵安定性	1	1	1	1	1	1	1	1
耐水性	2	1	2	1	2	1	1	1
耐溶剤性	2	1	1	1	2	1	1	1
耐レトルト性	2	1	2	3	2	1	1	1
鉛筆硬度	2	1	2	1	2	1	1	1

表１１

	比較例							
	７	８	９	１０	１１	１２	１３	１４
混和性	７	３	３	３	２	７	７	７
貯蔵安定性	＊	３	３	３	３	＊	＊	＊
耐水性	＊	６	３	４	４	＊	＊	＊
耐溶剤性	＊	６	４	５	６	＊	＊	＊
耐レトルト性	＊	６	６	６	６	＊	＊	＊
鉛筆硬度	＊	６	６	５	４	＊	＊	＊

（合成例１）〔アミノ樹脂（Ａ－１３）の調製例〕

撹拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた４つ口フラスコに、メタノールの３２０部と、９２％ホルムアルデヒドの１３０部と、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの２３１部とを仕込んで、７０℃にまで昇温した。同温度で、３時間反応を行なってから、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミンにより、ｐＨを８．０に調整したのちに、未反応のホルムアルデヒド、メタノールおよび水を、加熱減圧下に溜去せしめた。最後に、エチレングリコールモノブチルエーテルの９０部で希釈して、不揮発分（測定条件＝１０８℃／２時間）が８０．２％なる、メチルエーテル化された、淡黄色の、目的とする樹脂の溶液を得た。

この樹脂溶液の、２５℃におけるガードナー粘度（以下同様）はZ_5

－Z_6で、かつ、ガードナー法による色数（以下同様）は１であった。以下、これをアミノ樹脂（Ａ－１３）と略記する。

（合成例２）〔アミノ樹脂（Ａ－１４）の調製例〕

攪拌機、温度計、水追い出し用還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた４つ口フラスコに、イソブタノールの２８０部、「コーエイホルミット１Ｂ」［広栄化学工業（株）製の、ヘミホルマール溶液の商品名：ホルムアルデヒド／イソブタノール／水＝４／５／１（重量部比）なる組成のもの］の１８０部と、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの２３１部とを仕込んで、１時間かけて昇温し還流した。

還流状態で以て水を抜き取りながら、４時間、反応させた後、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミンにより、ｐＨを８．０に調整し、減圧下で、未反応ホルムアルデヒド、イソブタノールおよび水を溜去した。

最後に、エチレングリコールモノブチルエーテルの５５部で希釈し、不揮発分（測定条件＝１０８℃／２時間）が７５．１％なる、イソブチルエーテル化された、目的樹脂溶液を得た。この樹脂溶液の粘度はZ_8以上で、かつ、色数は１以下であった。以下、これをアミノ樹脂（Ａ－１４）と略記する。

（合成例３）〔アミノ樹脂（Ａ－１５）の調製例〕

攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの４６．２部およびベンゾグアナミン１４９．６部と、８０％パラホルムアルデヒドの１８７．５部およびメタノールの３２０部とを仕込んで、攪拌しながら加熱して行き、反応温度を７０℃

にするべく昇温し、更に、3時間、反応させた。ジメチルエタノールアミンにより、pHを8．0に調整せしめ、未反応のホルムアルデヒド、メタノールおよび水を、減圧下〔0．6マイクロ・パスカル（μPa）〕で、不揮発分が97％となるまで留去したのち、エチレングリコールモノブチルエーテルの110．0部で希釈した。

不揮発分（測定条件＝108℃／2時間）が80．5％の、メチルエーテル化された、目的樹脂溶液を得た。此の樹脂溶液の粘度はZ_5－Z_6で、かつ、色数は1以下であった。以下、これをアミノ樹脂（A－15）と略記する。

（合成例4）〔アミノ樹脂（A－16）の調製例〕

撹拌機、温度計、水追い出し式還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、イソブタノールの258部と、「コーエイホルミット1B」の225部と、2－（4，6－ジアミノ－1，3，5－トリアジン－2－イル）－ベンゾイックアシッドの92部およびベンゾグアナミンの112部とを仕込み、撹拌しながら加熱して行き、反応温度を90℃にするべく昇温し、更に、1時間、同温度において反応させ、沸騰状態で脱水しながら、更に3時間、反応を行なった。

ジメチルエタノールアミンにより、pHを8．0に調整せしめ、未反応ホルムアルデヒド、イソブタノールおよび水を、減圧下（0．6μPa）で留去したのち、エチレングリコールモノブチルエーテルの40部で希釈した。

かくして、不揮発分（測定条件＝108℃／2時間）が74．8％なる、イソブチルエーテル化された、目的とする樹脂の溶液を得た。此の樹脂溶液の粘度はZ_8以上で、かつ、色数は1以下であった。以下、これをアミノ樹脂（A－16）と略記する。

（合成例５）〔アミノ樹脂（Ａ－１７）の調製例〕

撹拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの６９．３部と、ベンゾグアナミンの１３０．９部と、９２％パラホルムアルデヒドの９７．８部と、メタノールの１６０部と、ｎ－ブタノールの３７０部と、１０％水酸化ナトリウムの０．２部とを仕込んで、７０℃にまで昇温し、更に２時間、反応を行った次いで、５０％硫酸で、ｐＨを３．０に調整し、４時間、反応を行なった

Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミンで、ｐＨを８．０に調整してから、減圧下で、ホルムアルデヒド、ｎ－ブタノール、メタノールおよび水を留去した

エチレングリコールモノブチルエーテルの４７．０部で希釈し、析出した塩類を濾別し、不揮発分が７５．３％で、粘度がZ_7－Z_8で、かつ、色数が１以下のメチル・ブチル混合エーテル化された、目的樹脂溶液を得た　以下、これをアミノ樹脂（Ａ－１７）と略記する

（合成例６）〔アミノ樹脂（Ａ－１８）の調製例〕

撹拌機、温度計、水追い出し用還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、２－（４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン－２－イル）－ベンゾイックアシッドの６９．３部およびメラミン８８．２部と、「ホルミットＮＢ」［大日本インキ化学工業（株）製の、ヘミホルマール溶液の商品名：ホルムアルデヒド／ｎ－ブタノール／水＝４／５／１（重量部比）なる組成のもの］の３００．０部およびｎ－ブタノールの１４６部とを仕込み、ジメチルエタノールアミンにより、ｐＨ

を６．５に調整せしめ、攪拌しながら加熱して、反応温度を９０℃まで昇温し、更に、１時間、同温度において反応を継続せしめてから、還流状態で脱水しながら、３時間、反応を行なった。

ジメチルエタノールアミンにより、ｐＨを８．０に調整せしめ、減圧下で、ｎ－ブタノール、ホルムアルデヒドおよび水を溜去した。

エチレングリコールモノブチルエーテルの４７．０部で希釈せしめ、不揮発分が７５．１％で、粘度がZ_4-Z_5で、かつ、色数が１以下のブチルエーテル化された目的樹脂溶液を得た。以下、これをアミノ樹脂（Ａ－１８）と略記する。

（合成例７）（対照用のブチル化メラミン樹脂（ｘ－７）の調製例）

攪拌機、温度計、水追い出し用還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、メラミンの１２６部と、「コーエイホルミットＮＢ」［広栄化学工業（株）製の、ヘミホルマール溶液の商品名：ホルムアルデヒド／ｎ－ブタノール／水＝４／５／１（重量部比）なる組成のもの］の３７５部と、ｎ－ブタノールの２５７部、蟻酸の０．５部を仕込んで、攪拌しながら加熱して行き、還流状態と為した。更に、還流状態で水を抜き取りながら、４時間、反応させたのち、減圧下でｎ－ブタノールを溜去した。

最後に、エチレングリコールモノブチルエーテルの１４０．０部で希釈し、不揮発分が７４．７％で、粘度がＹ－Ｚで、かつ、色数が１以下の目的樹脂溶液を得た。以下、これをブチル化メラミン樹脂（ｘ－７）と略記する。

（合成例８）（対照用のブチル化ベンゾグアナミン樹脂（ｘ－８）の調製例）

撹拌機、温度計、水追い出し式還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた４つ口フラスコに、ベンゾグアナミン１８７の部と、「ホルミットＮＢ」の２２５部と、ｎ－ブタノールの１８４部とを仕込んで、５０％燐酸により、ｐＨを６．０に調整せしめ、撹拌しながら、９０℃まで昇温し、更に、１時間、同温度において反応を継続した。更に沸騰状態で脱水しながら、６時間、反応を行なって、未反応ホルムアルデヒド、ｎ－ブタノールおよび水を、減圧下（０．６μＰａ）で留去した。

エチレングリコールモノブチルエーテルの４０．０部で希釈し、不揮発分が７５．１％で、粘度が$Z-Z_1$で、かつ、色数が１以下なる、目的樹脂溶液を得た。以下、これをブチル化ベンゾグアナミン樹脂（ｘ－８）と略記する。

（合成例９）（対照用のメチル化ベンゾグアナミン樹脂（ｘ－９）の調製例）

撹拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた反応容器に、メタノールの３２０．０部と、８０％パラホルムアルデヒドの１８７．５部と、ベンゾグアナミンの１８７．０部とを仕込んでから、１０％水酸化ナトリウムで、ｐＨを１０．０に調整し、７０℃まで昇温した。

この温度で、１時間、メチロール化反応を行なったのちに、３０℃にまで降温して、３６％塩酸で、ｐＨを３．０に調整し、更に、７０℃、４時間、エーテル化反応を行なった。５０％水酸化ナトリウムで、ｐＨを７．０に調整せしめてから、減圧下で、メタノール、ホルムアルデヒドおよび水を溜去せしめた。

最後に、エチレングリコールモノブチルエーテルの１２４．０部により希釈し、析出した塩類を濾別し、不揮発分が８０．６％、粘度がZ_2

－Z_3で、かつ、色数が１以下のメチルエーテル化されたベンゾグアナミン樹脂を得た。以下、これをメチル化ベンゾグアナミン樹脂（x－9）と略記する。

（合成例１０）〔水性樹脂（Ｂ－６）の調製例〕

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管および滴下層を備えた反応容器に、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルの４５０部を仕込んで、１２０℃にまで昇温した。此の温度で、滴下槽から、アクリル酸の２４．０部、イソブトキシメチルアクリルアミドの７５．０部、スチレンの７５．０部、アクリル酸エチルの６６．０部およびアクリル酸ｎ－ブチルの６０．０部と、アゾビスイソブチロニトリルの１２．０部とからなる混合物を、４時間に亘って連続滴下した。滴下終了から１時間後に、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイドの３．０部を添加し、さらに、２時間、反応させた。得られた樹脂溶液から、減圧下で、３８０．０部の溶剤を溜去したのち、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミンの３０．０部で中和した。

次いで、水の２１０．０部で希釈し、不揮発分５０．７％、有機溶剤含有量（アミンを含む）１５％で、かつ、樹脂溶液の酸価が２６．２ｍｇＫＯＨ／ｇのアクリル樹脂の水溶液を得た。以下、これをアクリル樹脂（Ｂ－６）と略記する。

（合成例１１）〔水性樹脂（Ｂ－７）の調製例〕

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管および滴下層を備えた反応容器に、ｎ－ブタノールの４５０部を仕込んで、１１０℃にまで昇温し、此の温度で滴下槽から、メタクリル酸の１０５部、スチレンの１０５部およびアクリル酸エチルの９０部と、過酸価ベンゾイルの６部と

からなる混合物を、4時間に亘って連続滴下した。滴下終了から1時間後に、過酸価ベンゾイルの3部を添加して、さらに、2時間、反応を続行した。得られたアクリル樹脂溶液は、不揮発分が39.8%、樹脂溶液の酸価が90.9mgKOH/gであった。

引き続いて、攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管および滴下層を備えた反応容器に、得られたアクリル樹脂溶液の150部と、「エピクロン 7050」[大日本インキ化学工業(株)製の、エポキシ樹脂の商品名]の140部とを仕込んで、60℃にまで昇温したのちに、N,N-ジメチルエタノールアミンの10部を加え、更に昇温して還流状態と為して、2時間、保持した。

次いで、N,N-ジメチルエタノールアミンの5部、水の300部およびエチレングリコールモノブチルエーテルの15部からなる混合物を、20分間に亘って滴下して、転相乳化させ、更に、70℃で8時間、攪拌した。n-ブタノールを、加熱減圧下で、過剰の水と共に溜去し、不揮発分が38.2%、有機溶剤含有量(アミンを含む)6%で、かつ、樹脂溶液の酸価が23.7mgKOH/gのアクリル樹脂変性のエポキシ樹脂溶液を得た。以下、これをアクリル変性エポキシ樹脂(B-7)と略記する。

(実施例17)

合成例1で得たアミノ樹脂(A-13)の20.0部と、合成例10で得られたアクリル樹脂(B-6)の47.3部と、エチレングリコールモノブチルエーテルの1.8部と、水の30.7部と、「Nacure 3525」[King Industries社製の、ドデシルベンゼンスルホン酸のアミン塩の商品名]の0.2部とを混合せしめるということによって、不揮発分が40%で、かつ、有機溶剤含有量(アミ

ンを含む）が１３％なるクリヤー塗料を調製した

また、予め、アクリル樹脂（Ｂ－６）の３５．５部に対して、「タイペーク　ＣＲ－９３」［石原産業（株）製の、酸化チタンの商品名］の３０．０部となるような配合比率において、三本ロールにより練肉せしめるということによって得られた分散ペーストの４．６部と、アミノ樹脂（Ａ－１３）の１５．０部と、エチレングリコールモノブチルエーテルの２８．３部と、「Ｎａｃｕｒｅ　３５２５」の０．２部とを混合せしめるということによって、不揮発分が６０％で、かつ、有機溶剤量が１３％なるホワイト塗料を調製した

（実施例１８～２４）

実施例１７と同様にして、アミノ樹脂（Ａ）と、水性樹脂（Ｂ）であるアクリル樹脂（Ｂ－６）、又はアクリル変性エポキシ樹脂（Ｂ－７）との固形分重量比を、表１２に示すような配合比率となるようにして、各種の塗料を調製した

尚、表中の各数値は、いずれも、重量部を意味する

表１２

	実施例							
	１７	１８	１９	２０	２１	２２	２３	２４
アクリル樹脂（Ｂ－６）	6	7	5	7	7		6	7
アクリル変性エポキシ樹脂（Ｂ－７）						5		
アミノ樹脂（Ａ－13）	4							
アミノ樹脂（Ａ－14）		3	5					
アミノ樹脂（Ａ－15）				3				
アミノ樹脂（Ａ－16）					3	5		
アミノ樹脂（Ａ－17）							4	
アミノ樹脂（Ａ－18）								3

（比較例１５～１８）

アミノ樹脂（Ｘ）と、アクリル樹脂（Ｂ－６）との固形分重量比が、表１３に示すような配合割合となるように変更した以外は、実施例１７と同様にして、対照用の、各種の塗料を調製した。

（比較例１９）

エチレングリコールモノブチルエーテルと水の量を変更することで、塗料の有機溶剤含有量（アミンを含む）を２３％となるように変更した

以外は、実施例１７と同様にして、塗料を調製した。比較例１５～１９の配合比を表１３に示す。尚、表中の各数値は、いずれも、重量部数を意味する。

表１３

	比較例				
	１５	１６	１７	１８	１９
アクリル樹脂（Ｂ－６）	7	7	5	6	6
ブチル化メラミン樹脂（ｘ－７）	3				
ブチル化ベンゾグアナミン樹脂（ｘ－８）		3	5		
メチル化ベンゾグアナミン樹脂（ｘ－９）				4	4

実施例１７～２４、及び比較例１５～１９で得られた、それぞれの塗料について、塗料溶液性状および塗膜諸性能の試験を行ない、諸性能の評価を行なった。

尚、各試験及び評価方法は、次の通りである。

（１）塗料溶液の透明性

クリヤー塗料溶液の透明性を、目視により評価した。

（２）塗料の貯蔵安定性

クリヤー塗料、及びホワイト塗料を４０℃、３０日間、貯蔵した後の塗料の状態ならびに粘度の変化により、貯蔵安定性を評価した。

（３）ヤニ発生量の試験

クリヤー塗料を厚さが0．23mmなるブリキ板上に、乾燥後の膜厚が8～10マイクロ・メートル（μm）となるようなバーコーターにより塗布し、排気口に冷却器を備えたオーブン中で、180℃、10分間、加熱乾燥した。その際、冷却器に付着したヤニ成分を採取し、その採取量でヤニ発生量を評価した。

（4）塗膜外観

クリヤー塗料を厚さが0．23mmのブリキ板上に、乾燥後の膜厚が5～7μmとなるようなバーコーターにより、各別に塗布し、180℃、10分間で加熱乾燥し、得られたテスト・パネルの透明性を評価した。次いで、該テスト・パネルを、以下に記述する、種々の試験に供した。

また、それぞれのホワイト塗料を厚さが0．23mmのブリキ板上に、乾燥後の膜厚が10～15μmとなるようなバーコーターを用いて塗布し、200℃、1分間で加熱乾燥した。次いで、作製したテスト・パネルの塗膜光沢を評価した。更に、各々のクリヤー塗料を、上記の場合と同様の膜厚となるようにこれに重ねて塗布し、200℃、2分間で加熱乾燥を行ない、種々のテスト・パネルを作製し、種々の試験に供した。

（5）耐水性試験

テスト・パネルを沸騰水中に30分間浸漬した後の塗膜の状態を目視により評価した。

（6）耐レトルト性試験

高圧スチームで130℃に昇温したオートクレーブ中に、テスト・パネルを、30分間放置したのちの、塗膜の状態を目視により評価した。

（7）鉛筆硬度

ＪＩＳ　Ｋ－５４００に準拠して、次のようにして、評価した。

即ち、テスト・パネルの室温での鉛筆引っかき値を測定して、評価した。

また、前述した耐レトルト性試験後のテスト・パネル、即ち、高圧スチームで１３０℃に昇温したオートクレーブ中に、３０分間放置したのちのテスト・パネルの室温での鉛筆引っかき値、ならびに８０℃の湯中に浸漬した状態での鉛筆引っかき値を測定し、鉛筆硬度を評価をした。

（８）加工性

ＪＩＳ　Ｋ－５４００に準拠して、デュポン衝撃試験（荷重＝５００ｇ、撃芯＝１／２インチ）ならびにエリクセン試験（６．０ｍｍ）を行なった。

各テスト・パネルについて、それぞれ、上述した通りのデュポン衝撃試験、及びエリクセン試験を行ない、塗膜表面の割れを観察することにより、評価した。

前述した耐レトルト性試験後のテスト・パネル、即ち、高圧スチームで１３０℃に昇温したオートクレーブ中に、３０分間放置した後のテスト・パネルを用いて、デュポン衝撃試験及びエリクセン試験を行ない、塗膜表面の割れを観察することにより、評価をした。

なお、表中の評価判定の基準は、次の通りである。

１：優秀

２：良好

３：やや良好

４：可（実用域の限界）

５：やや不良

6：不良

7：劣悪

これらの結果を、まとめて、表１４と表１５に示す

表１４

	実施例							
	１７	１８	１９	２０	２１	２２	２３	２４
塗料溶液の透明性（クリヤー塗料）	1	1	1	2	1	1	1	2
塗料の貯蔵安定性	1	1	1	2	1	1	1	2
ヤニ発生量	2	1	2	1	1	2	1	3
塗膜外観	1	1	1	1	1	1	1	1
耐水性	1	1	1	1	1	1	1	1
耐レトルト性	3	2	1	1	1	1	2	2
鉛筆硬度	2	2	1	2	2	1	1	2
加工性	2	1	1	1	1	1	2	2

表１５

	比較例				
	１５	１６	１７	１８	１９
塗料溶液の透明性（クリヤー塗料）	7	7	7	6	1
塗料の貯蔵安定性	7	7	7	6	1
ヤニ発生量	6	4	5	5	5
塗膜外観	2	2	2	2	2
耐水性	2	2	2	2	2
耐レトルト性	3	3	2	4	4
鉛筆硬度	3	3	2	3	3
加工性	3	2	2	3	3

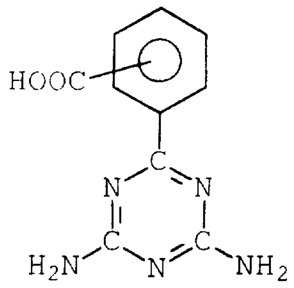
産業上の利用可能性

本発明は、優れた水性、即ち、水溶性もしくは水分散性を有し、塗料の有機溶剤含有量の低減化が可能であると共に、疎水性アミノ樹脂と同等の、優れた硬化性、耐水性、加工性、耐熱性、硬度を有し、且つ、乾燥炉のヤニの低減化が可能な、アミノ樹脂含有の水性樹脂組成物、及び該水性樹脂組成物からなる水性塗料を提供することができる。

請求の範囲

1．ベンゾグアナミンのフェニル基に少なくとも1個のカルボキシル基を有する、化学式1で示されるアミノ化合物（a）から得られるアミノ樹脂（A）と、該アミノ樹脂（A）と反応性の官能基を有する水性樹脂（B）とを含有する水性樹脂組成物。

（化学式1）



2．アミノ樹脂（A）が、アミノ化合物（a）と、アルデヒド化合物（b）とを付加縮合せしめ、1価アルコール化合物（c）でエーテル化反応せしめて得られるアミノ樹脂であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の水性樹脂組成物。

3．アミノ樹脂（A）が、アミノ化合物（a）と、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミン、アセトグアナミン、フタログアナミン及びスピログアナミンよりなる群から選ばれる1種以上の化合物とを用いて得られるアミノ樹脂であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の水性樹脂組成物。

4．アミノ樹脂（A）が、アミノ化合物（a）と、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、ステログアナミン、アセトグアナミン、フタログアナミン及びスピログアナミンよりなる群

から選ばれる１種以上の化合物と、アルデヒド化合物（ｂ）とを付加縮合せしめ、１価アルコール化合物（ｃ）でエーテル化反応せしめて得られるアミノ樹脂であることを特徴とする請求の範囲第１項に記載の水性樹脂組成物。

５．１０～８０重量部のアミノ樹脂（Ａ）と、２０～９０重量部の水性樹脂（Ｂ）とを含有することを特徴とする、請求の範囲第１～４項のいずれか一つに記載の水性樹脂組成物。

６．アミノ樹脂（Ａ）と反応性の官能基を有する水性樹脂（Ｂ）が、活性水素基を有する水性樹脂であることを特徴とする、請求の範囲第１～５項のいずれか一つに記載の水性樹脂組成物。

７．水性樹脂（Ｂ）が、水酸基とカルボキシル基とを有する水性樹脂であることを特徴とする、請求の範囲第６項に記載の水性樹脂組成物。

８．水性樹脂（Ｂ）が、Ｎ－アルコキシアルキル置換アミド基とカルボキシル基とを有する水性樹脂（Ｂ）であることを特徴とする、請求の範囲第６項に記載の水性樹脂組成物。

９．水性樹脂（Ｂ）が、乳化重合により得られた水性分散体であることを特徴とする、請求の範囲第６項に記載の水性樹脂組成物。

１０．水性樹脂（Ｂ）が、アミノ樹脂（Ａ）と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体を含むラジカル重合性不飽和単量体を乳化重合することにより得られるものであることを特徴とする、請求の範

囲第９項に記載の水性樹脂組成物。

１１．アミノ樹脂（Ａ）と反応し得る官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体が、Ｎ－アルコキシアルキル置換アミド基、Ｎ－アルコキシアルキル基、Ｎ－メチロール基、カルボキシル基、又は水酸基を有するものであることを特徴とする、請求の範囲第１０項に記載の水性樹脂組成物

１２．請求の範囲第１～１１項のいずれか一つに記載の水性樹脂組成物を必須成分として含有する水性塗料

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP97/03182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl[6] C08L101/00, C08L61/26, C08L61/30, C09D201/00, C09D161/26, C09D161/30

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[6] C08L101/00, C08L61/26, C08L61/30, C09D201/00, C09D161/26, C09D161/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997
Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996 - 1997

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

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-176249, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), July 9, 1996 (09. 07. 96), Claim; page 4, right column, lines 20 to 33 (Family: none)	1 - 12
Y	JP, 6-256708, A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), September 13, 1994 (13. 09. 94), Claim; page 3, right column, lines 9 to 24; page 3, right column, line 39 to page 4, left column, line 4; page 4, left column, lines 22 to 34 & DE, 4407236, A1 & GB, 2276389, A & US, 5455306, A & US, 5516834, A	1 - 12
P	JP, 9-208821, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), August 12, 1997 (12. 08. 97), Claim (Family: none)	1 - 12

☐ 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 November 20, 1997 (20. 11. 97)	Date of mailing of the international search report December 2, 1997 (02. 12. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９７／０３１８２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ^{6}　Ｃ０８Ｌ１０１／００　Ｃ０８Ｌ　６１／２６　Ｃ０８Ｌ　６１／３０
　　　　　　　Ｃ０９Ｄ２０１／００　Ｃ０９Ｄ１６１／２６　Ｃ０９Ｄ１６１／３０

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^{6}　Ｃ０８Ｌ１０１／００　Ｃ０８Ｌ　６１／２６　Ｃ０８Ｌ　６１／３０
　　　　　　　Ｃ０９Ｄ２０１／００　Ｃ０９Ｄ１６１／２６　Ｃ０９Ｄ１６１／３０

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	１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－１９９７年
日本国実用新案掲載公報	１９９６－１９９７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－１９９７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）

ＣＡＳ　ＯＮＬＩＮＥ

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
Ｙ	ＪＰ，８－１７６２４９，Ａ（大日本インキ化学工業株式会社）９．７月．１９９６（０９．０７．９６）特許請求の範囲，第４頁，右欄，第２０－３３行（ファミリーなし）	１－１２
Ｙ	ＪＰ，６－２５６７０８，Ａ（東亞合成化学工業株式会社）１３．９月．１９９４（１３．０９．９４）特許請求の範囲，第３頁，右欄，第９－２４行，第３頁，右欄，第３９行－第４頁，左欄，第４行，第４頁，左欄，第２２－３４行&ＤＥ，４４０７２３６，Ａ１&ＧＢ，２２７６３８９，Ａ&ＵＳ，５４５５３０６，Ａ&ＵＳ，５５１６８３４，Ａ	１－１２
Ｐ	ＪＰ，９－２０８８２１，Ａ（大日本インキ化学工業株式会社）１２．８月．１９９７（１２．０８．９７）特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－１２

☐ 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」先行文献ではあるが、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	国際調査報告の発送日
２０．１１．９７	02.12.97

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	天野　宏樹　印 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５８	４Ｊ	９２７２

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９２年７月）