世界知的所有権機関
国際事務局

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6 C04B 41/63, C09D 133/26, 5/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/07960 (43) 国際公開日 2000年2月17日(17.02.00)

(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04231
(22) 国際出願日 1999年8月5日(05.08.99)
(30) 優先権データ
特願平10/221921 1998年8月5日(05.08.98) JP
特願平10/344557 1998年12月3日(03.12.98) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.)[JP/JP]
〒661-0964 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
稲田祐一(INADA, Yuuichi)[JP/JP]
埜村峰之(NOMURA, Mineyuki)[JP/JP]
〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡4-13-12
関西ペイント株式会社 平塚寮 Kanagawa, (JP)
野本一夫(NOMOTO, Kazuo)[JP/JP]
〒232-0026 神奈川県横浜市南区二葉町2丁目18-3-804号
Kanagawa, (JP)
篠原政明(SHINOHARA, Masaaki)[JP/JP]
〒254-0906 神奈川県平塚市公所409-15 Kanagawa, (JP)
山中裕恵(YAMANAKA, Hiroe)[JP/JP]
〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡4-13-22
関西ペイント株式会社 平塚クラブ Kanagawa, (JP)
(74) 代理人
弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.)
〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1
北浜TNKビル Osaka, (JP)

(81) 指定国 JP, US

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: **WATER-BASED SEALER FOR INORGANIC POROUS SUBSTRATE AND METHOD OF IN-LINE COATING**

(54)発明の名称 無機系多孔質基材用水性シーラー及びインライン塗装法

$$CH_2=C(R^1)CONHR^2OR^3 \quad (1)$$

(57) **Abstract**

A water-based sealer for an inorganic porous substrate, characterized by containing a vinyl copolymer which contains as monomer units (A) 0.1 to 60 wt.% units derived from an amide monomer represented by general formula (1) wherein R^1 represents hydrogen or methyl; R^2 represents a C_{1-4} divalent hydrocarbon group; and R^3 represents hydrogen or C_{1-4} alkyl and has an acid value of 10 to 160 mgKOH/g; and a method of in-line coating for the substrate in which the water-based sealer is used as an in-line sealer. The water-based sealer can form a coating film excellent in blocking resistance, etc.

(57)要約

本発明は、（Ａ）モノマー成分として、一般式

$$CH_2=C(R^1)CONHR^2OR^3 \quad (1)$$

（式中、R^1は水素原子又はメチル基を、R^2は炭素数１～４の２価炭化水素基を、R^3は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を、それぞれ示す。）で表されるアミド系モノマーを０．１～６０重量％含有し、且つ酸価が１０～１６０mgKOH/gのビニル系共重合体を含有することを特徴とする無機系多孔質基材用水性シーラー、並びに当該上記水性シーラーをインラインシーラーとして用いる該基材のインライン塗装法を提供する。本発明の水性シーラーは、耐ブロッキング性等に優れた塗膜を形成できる。

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
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
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
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
DM ドミニカ
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
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
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
IN インド
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 北朝鮮
KR 韓国
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
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
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 ノールウェー
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
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
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 トーゴー
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・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 ユーゴースラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明　細　書

無機系多孔質基材用水性シーラー及びインライン塗装法

技　術　分　野

本発明は、新規な無機系多孔質基材用水性シーラー及びこれを用いたインライン塗装法に関する。

背　景　技　術

近年、建物の外壁材等として、セメント、コンクリート、モルタル等の無機系材料を板状等に成形後、必要に応じて一次養生してなる無機系多孔質基材に、インラインシーラー塗布、乾燥、オートクレーブ養生、必要に応じて切削加工、プレヒート、セカンドシーラー塗装又は上塗り塗装をし、次いで乾燥して得られるセカンドシーラー塗装板又は上塗り塗装板が使用されている。

上記インラインシーラーには、耐凍害性、耐候性、耐エフロレッセンス性、基材とセカンドシーラー塗膜又は上塗り塗膜との付着性、防黴性等の性能に優れることが要求される。

従来、水性のインラインシーラーとしてフミン酸水溶液、シラン変性アクリル系ポリマーエマルション、塩化ビニル系樹脂エマルション等が使用されていた（特開平８－１８８６９４号、特開平９－７５８４２号）。

しかしながら、フミン酸水溶液やシラン変性アクリル系ポリマーエマルションにはセカンドシーラー塗膜や上塗り塗膜との付着性が劣るといった欠点があった。

また、塩化ビニル系樹脂エマルションにはオートクレーブ養生の際に基材同士が互いに付着してブロッキングするために取り扱いが困難となる等の欠点があった。即ち、無機系多孔質基材の表面にインラインシーラーを塗布、乾燥後、オートクレーブ養生を行う塗装工程において、塩化ビニル系樹脂エマルションを該インラインシーラーとして使用した場合は、無機系多孔質基材への浸透が十分でないことや、オートクレーブ処理した際に該基材内部から溶出したアルカリ性物質により塗膜が加水分解することに起因して、該基材の耐ブロッキング性が低下するという欠点があり、更にセカンドシーラー又は上塗り塗料を塗装した塗膜の耐水性等の性能が劣るといった欠点があった。

発明の開示

本発明の目的は、上記従来技術の諸欠点が解消された新規な無機系多孔質基材用水性シーラー及びインライン塗装法を提供することにある。

本発明の他の目的は、インラインシーラーに要求される前記性能を十分に満足すると共に、耐ブロッキング性、

耐水性等に優れた新規な無機系多孔質基材用水性シーラー及びインライン塗装法を提供することにある。

本発明の更に他の目的及び特徴は、以下の記載により明らかにされるであろう。

本発明は、（Ａ）モノマー成分として、一般式



（１）

（式中、R^1は水素原子又はメチル基を、R^2は炭素数１～４の２価炭化水素基を、R^3は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を、それぞれ示す。）で表されるアミド系モノマー（ａ）を０．１～６０重量％含有し、且つ酸価が１０～１６０mgKOH/gのビニル系共重合体を含有することを特徴とする無機系多孔質基材用水性シーラーを提供するものである。

また、本発明は、無機系多孔質基材表面にインラインシーラーを塗布、乾燥後、オートクレーブ養生する塗装工程において、該インラインシーラーが、上記水性シーラーであることを特徴とする該基材のインライン塗装法をも提供するものである。

本発明者は、前記従来技術の欠点を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、水性シーラーとして上記特定のアミド系モノマーをラジカル重合させてなる重合体を基体樹脂

成分として含有する水性シーラーを使用することにより、目的を達成できることを見出した。本発明は、かかる新知見に基づいて、完成されたものである。

本発明の水性シーラーにおいては、モノマー成分として上記一般式（１）で表されるアミド系モノマー（ａ）を０．１～６０重量％含有し、且つその酸価が１０～１６０mgKOH/gであるビニル系共重合体（Ａ）を、基体樹脂として含有することを必須とする。

上記アミド系モノマー（ａ）において、一般式（１）で表されるR^{2}の炭素数１～４の２価炭化水素基としては、例えば、CH_2、C_2H_4、C_3H_6、C_4H_8基等が包含される。また、R^{3}の炭素数１～４のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、iso－プロピル基、ｎ－ブチル基、iso－ブチル基、tert－ブチル基等が包含される。一般式（１）において、R^{2}としてはCH_2又はC_2H_4が好ましく、又R^{3}としてはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基等が好ましい。

アミド系モノマー（ａ）の好ましいものとしては、例えば、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、Ｎ－ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－ｎ－ブトキシメチルメタクリルアミド等が挙げられる。

アミド系モノマー（ａ）の配合割合は、共重合体（Ａ）を構成するモノマー成分として０．１～６０重量％、好ましくは１～４０重量％である。アミド系モノマー（ａ）の配合割合が０．１重量％を下回るとオートクレーブ養生工程において無機系多孔質基材が互いに付着して剥がれ難くなる（即ち、耐ブロッキング性が低下する）といった重大な欠点が生じ、一方６０重量％を上回ると耐水性等が低下する。

共重合体（Ａ）の酸価は、１０～１６０mgKOH/g、好ましくは３０～１２０mgKOH/gの範囲である。酸価が１０mgKOH/gを下回ると、水性化することが困難になり、又得られるシーラーの貯蔵安定性や無機系多孔質基材に対する浸透性が劣り、一方酸価が１６０mgKOH/gを越えると塗膜の耐水性、耐エフロレッセンス性等が低下するといった欠点がある。

共重合体（Ａ）の酸価は、通常、カルボキシル基含有不飽和モノマー（ｂ）をアミド系モノマー（ａ）と共重合することにより付与することができる。該モノマー（ｂ）の配合割合は、付与すべき酸価に応じて適宜決定すれば良いが、通常、共重合体（Ａ）を構成するモノマー成分として２～２０重量％程度、好ましくは５～１５重量％の範囲である。モノマー（ｂ）としては、例えば、

（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられる。

共重合体（Ａ）において、上記したモノマー（ａ）及び（ｂ）以外のモノマー成分として、モノマー（ａ）及び（ｂ）との合計量が１００重量％になる量のその他の不飽和モノマー（ｃ）を使用することができる。

上記その他の不飽和モノマー（ｃ）としては、例えば、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、アクロレイン、ホルミルスチロール、（メタ）アクリルアミドピバリンアルデヒド、ダイアセトン（メタ）アクリレート、アセトニル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートアセチルアセテート、ビニルアルキルケトン等のカルボニル基含有不飽和モノマー；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（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、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）

アクリレート等の（メタ）アクリル酸のアルキル又はシクロアルキルエステルモノマー；メトキシブチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシブチル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリプロポキシ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のアルコキシアルキルエステルモノマー；スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニルモノマー；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、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、（ポリ）アルキレングリコールモノアクリレート及びこれらのモノマーとラクトン（例えば、ε－カプロラクトン等）との付加物等の水酸基含有不飽和モノマー；ベンジル（メタ）アクリレート等の芳香族アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル；ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（メトキシエトキシ）シラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、２－スチリルエチルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリアセトキシシシラン、

γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリヒドロキシシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルヒドロキシシラン等のヒドロキシシラン基及び／又は加水分解性シラン基含有ビニル系モノマー等が挙げられる。

これらのその他のモノマー（ｃ）は１種又は２種以上混合して使用することができる。その他のモノマー（ｃ）の配合割合は、通常、共重合体（Ａ）を構成するモノマー成分として２０～９７．９重量％、好ましくは４５～９４重量％の範囲である。

共重合体（Ａ）は、溶液重合法によって製造することが好ましい。具体的には、例えば、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤等の親水性有機溶剤を含む媒体中で上記モノマー（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）であるラジカル重合性モノマーを、ラジカル重合開始剤（例えば、アゾ系開始剤、パーオキサイド系開始剤等）の存在下で約５０～１４０℃の温度で約４～１０時間反応を行うことにより製造することができる。

共重合体（Ａ）は、数平均分子量約１，０００～１００，０００、特に２，０００～２０，０００の範囲であるのが好ましい。数平均分子量が約１，０００未満になると耐水性等が低下し、一方１００，０００を越えると

基材への浸透性が劣り、そのために耐ブロッキング性が低下するので好ましくない。

本発明の水性シーラーは、例えば、上記共重合体（Ａ）の有機溶剤溶液に中和剤を配合して、該共重合体中のカルボキシル基の一部又は全部を、中和することにより、水溶性又は水分散性の重合体とし、これを水で希釈して製造することが好ましい。中和当量は、該カルボキシル基に対して約０．４～１．８当量、好ましくは約０．５～１．２当量の範囲が望ましい。

中和剤としては、例えば、アンモニア；エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、２－アミノプロパノール、３－アミノプロパノール等の第１級アミン；ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ－ｎ－プロパノールアミン、ジ－iso－プロパノールアミン、Ｎ－メチルエタノールアミン、Ｎ－エチルエタノールアミン等の第２級アミン；ジメチルエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール等の第３級アミン；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機水酸化物等が挙げられる。

本発明の水性シーラーにおいては、共重合体（Ａ）に、

必要に応じて、例えば、アミノ樹脂（Ｂ１）、ポリオキサゾリン化合物（Ｂ２）、ポリアジリジン化合物（Ｂ３）、ポリヒドラジド化合物（Ｂ４）等の架橋剤（Ｂ）を配合することができる。該架橋剤（Ｂ）を配合することにより、架橋剤（アミノ樹脂等）自体による自己架橋反応又は／及び架橋剤（Ｂ）の有する官能基と共重合体（Ａ）が有する官能基との架橋反応により、架橋塗膜を形成させることができる。

共重合体（Ａ）／架橋剤（Ｂ）の具体的な組合せとしては、例えば、共重合体（Ａ）／アミノ樹脂（Ｂ１）、水酸基及び／又はカルボキシル基含有共重合体（Ａ１）／アミノ樹脂（Ｂ１）、該共重合体（Ａ１）／ポリオキサゾリン化合物（Ｂ２）、該共重合体（Ａ１）／ポリアジリジン化合物（Ｂ３）、カルボニル基含有共重合体（Ａ２）／ポリヒドラジド化合物（Ｂ４）等が挙げられる。

また、共重合体（Ａ）のモノマーとして前記ヒドロキシシラン基及び／又は加水分解性シラン基含有ビニル系モノマーを共重合させた場合には、上記架橋剤を併用しなくても、ヒドロキシシラン基及び／又は加水分解性シラン基の加水分解縮合反応により架橋塗膜を形成することができる。

該共重合体（Ａ１）は、共重合体（Ａ）においてモノマー成分として前記その他のモノマー（ｃ）の一部として水酸基含有不飽和モノマーを使用することにより、調製できる。水酸基含有不飽和モノマーを使用する場合には、共重合体を構成するモノマー成分として、通常、０．１～２０重量％、好ましくは１～１５重量％の範囲で使用することが望ましい。

該共重合体（Ａ２）は、共重合体（Ａ）においてモノマー成分として前記その他のモノマー（ｃ）の一部としてカルボニル基含有不飽和モノマーを使用することにより、調製できる。該モノマーを使用する場合には、共重合体を構成するモノマー成分として、通常、０．１～２０重量％、好ましくは１～１５重量％の範囲で使用することが望ましい。

また、共重合体中にヒドロキシシラン基及び／又は加水分解性シラン基を導入する場合には、共重合体（Ａ）においてモノマー成分として前記その他のモノマー（ｃ）の一部としてヒドロキシシラン基及び／又は加水分解性シラン基含有ビニル系モノマーを使用することにより、調製できる。該モノマーを使用する場合には、共重合体を構成するモノマー成分として、通常、０．１～２０重量％、好ましくは１～１５重量％の範囲で使用すること

が望ましい。

上記した水酸基含有不飽和モノマー、カルボニル基含有不飽和モノマー、ヒドロキシシラン基及び／又は加水分解性シラン基含有ビニル系モノマーは１種又は２種以上混合して使用することができる。

前記架橋剤（Ｂ）としては、次のものを例示できる。

アミノ樹脂（Ｂ１）としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等のアミノ成分とアルデヒド類との反応によって得られるメチロール化アミノ樹脂が挙げられる。上記アルデヒド類としては、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、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

また、このメチロール化アミノ樹脂を適当なアルコールによってエーテル化したものも使用できる。エーテル化に用いられるアルコールの例としては、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、iso－プロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、iso－ブチルアルコール、２－エチルブタノール、２－エチルヘキサノール等が挙げられる。

また、アミノ樹脂（Ｂ１）としては、メラミン樹脂が好ましく、更にメラミン樹脂のメチロール基の一部又は

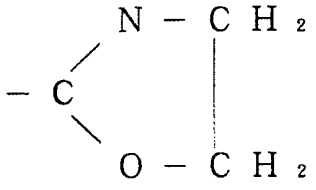
全部を、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の低級アルコールでエーテル化して水溶性にした低分子量アルコキシメラミン樹脂がより好ましい。具体的には、例えばトリアジン核１個当り、メチロール基が平均３個以上メチルエーテル化されたメラミンやそのメトキシ基の一部を炭素数２個以上のアルコールで置換したメラミン樹脂であって、且つ平均縮合度約２以下で１核体の割合が約５０重量％以上であるメラミン樹脂が好ましい。

上記低分子量アルコキシメラミン樹脂の市販品（商品名）としては、例えば、「サイメル３０３」、「サイメル３２５」、「サイメル３２７」、「サイメル３５０」、「サイメル３７０」（以上、三井東圧化学（株）製）、「ニカラックＭＳ１７」、「ニカラックＭＳ１５」（以上、三和ケミカル（株）製）、「レジミン７４１」（モンサント社製）、「スミマールＭ－５５」、「スミマールＭ３０Ｗ」（以上、住友化学（株）製）等のメチルエーテル化メラミン、「サイメル２０２」、「サイメル２３５」、「サイメル２３８」、「サイメル２５４」、「サイメル２７２」、「サイメル１１３０」（以上、三井化学（株）製）、「ニカラックＭＸ－４８５」、「ニカラックＭＸ－４８７」（以上、三和ケミカル（株）製）、

「レジミン７５５」（モンサント社製）等のメチルエーテル・ブチルエーテル混合エーテル化メラミン等を挙げることができる。

アミノ樹脂を使用する際の配合割合（固形分換算）は、共重合体（Ａ）の固形分１００重量部に対して約５～５０重量部、特に約７～４０重量部の範囲である。

ポリオキサゾリン化合物（Ｂ２）としては、一般式



（２）

で表されるオキサゾリン基を１分子中に平均１．５個以上有する化合物である。ポリオキサゾリン化合物は、該オキサゾリン基を、１分子中に平均２～５０個有することが好ましい。

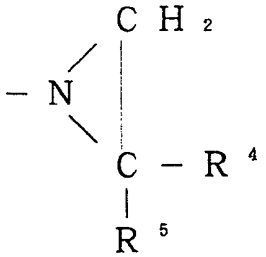
また、オキサゾリン基が結合する残基としては、脂肪族基、芳香族基、脂環族基及びこれらの基のいずれかが組合わさった基である。該オキサゾリン基が結合する残基としては、低分子化合物であっても、又高分子化合物であっても構わないが、特にスチレンポリマー、スチレン－アクリレート系共重合体が好ましい。

上記ポリオキサゾリン化合物（Ｂ２）としては、特に限定されないが、市販品（商品名）として、例えば、

「エポクロスＫ－２０２０Ｅ」（日本触媒（株）製、オキサゾリン当量５５０、ガラス転移温度０℃、固形分４０重量％）、「エポクロスＫ－２０３０Ｅ」（日本触媒（株）製、オキサゾリン当量５５０、ガラス転移温度５０℃、固形分４０重量％）、「エポクロスＷＳ－５００」（日本触媒（株）製、オキサゾリン当量２２０、ガラス転移温度０℃、固形分４０重量％）等の水分散化物が挙げられる。

ポリオキサゾリン化合物（Ｂ２）を使用する際の配合割合（固形分換算）は、共重合体（Ａ）の固形分１００重量部に対して、約１～３０重量部、特に約２～２０重量部の範囲が好ましい。

ポリアジリジン化合物（Ｂ３）としては、一般式



（３）

（式中、R^4及びR^5は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を示す。）で表されるアジリジン基を１分子中に平均１．５個以上有する化合物である。ポリアジリジン化合物は、該アジリジン基を、１分子中に平均２～５０個有することが好ましい。

また、アジリジン基が結合する残基としては、酸素、硫黄、窒素等の如きヘテロ原子を含んでいても良い、脂肪族基、芳香族基、脂環族基及びこれらの基のいずれかが組合わさった基である。該アジリジン基が結合する残基としては、低分子化合物であっても、高分子化合物であっても構わない。

ポリアジリジン化合物（Ｂ３）としては、例えば、Ｎ，Ｎ´－ヘキサメチレン－１、６－ビス（１－アジリジンカルボキシアミド）、Ｎ，Ｎ´－ジフェニルメタン－４，４´－ビス（１－アジリジンカルボキシアミド）、トリメチロールプロパン－トリ－β－アジリジニルプロピオネート）、Ｎ，Ｎ´－トルエン－２，４－ビス（１－アジリジンカルボキシアミド）、トリエチレンメラミン、トリメチロールプロパン－トリ（β－メチルアジリジン）プロピオネート、ビスイソフタロイル－１，２－メチルアジリジン、トリ－１－アジリジニルフォスフィンオキサイド、トリス－１，２－メチルアジリジンフォスフィンオキサイド等が包含される。また、水分散系のアジリジン化合物の市販品（商品名）としては、例えば「ＳＵ－１２５Ｆ」（明成化学工業（株）製）、「ＤＺ－２２Ｅ」（日本触媒（株）製）等が挙げられる。

ポリアジリジン化合物（Ｂ３）を使用する際の配合割

合（固形分換算）は、共重合体（Ａ）の固形分１００重量部に対して約１～３０重量部、特に約２～２０重量部の範囲が好ましい。

ポリヒドラジド化合物（Ｂ４）は、カルボニル基と反応して架橋構造を生じるヒドラジド基（－ＣＯ－ＮＨ－NH_2）を１分子中に２個以上有する化合物である。ポリヒドラジド化合物は、該ヒドラジド基を、１分子中に２～５個有することが好ましい。

ポリヒドラジド化合物（Ｂ４）の代表的な具体例としては、例えば、カルボジヒドラジド等のジヒドラジド、蓚酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、エイコ酸二酸ジヒドラジド等の炭素数２～４０の脂肪族カルボン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、ピロメリット酸ジヒドラジド、ピロメリット酸トリヒドラジド、ピロメリット酸テトラヒドラジド等の芳香族ポリヒドラジド、及びマレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等のモノオレフィン性不飽和ジヒドラジド、ビスセミカルバジド、ポリアクリル酸ポリヒドラジド、１，３－ビス（ヒドラジドカルボエチル）－５

－イソプロピルヒダントイン等のその他のポリヒドラジド等が挙げられる。

ポリヒドラジド化合物（Ｂ４）を使用する際の配合割合は、前記共重合体（Ａ２）の有するカルボニル基に対して０．０５～２当量、好ましくは０．１～１当量の範囲である。ポリヒドラジド化合物（Ｂ４）が０．０５当量を下回るとシーラー塗膜の耐エフロレッセンス性、耐ブロッキング性等が低下し、一方２当量を上回ると耐水性等が低下する。

本発明の水性シーラーには、必要に応じて、コロイダルシリカを配合することができる。コロイダルシリカを配合することにより、シーラー塗膜の耐ブロッキング性をより向上せしめることができる。該コロイダルシリカとしては、SiO_2を基本単位とする水中分散体であり、粒子径が４～１００nmのものが好ましい。該コロイダルシリカは、水分散液のＰＨが約７．１以上のものを好適に使用できる。具体的な市販品（商品名）としては、例えば、「スノーテックス２０」、「スノーテックスＣ」、「スノーテックスＮ」（以上、日産化学工業（株）製）等が挙げられる。

該コロイダルシリカの配合割合は、共重合体（Ａ）の固形分１００重量部に対して固形分換算で０～４００重

量部、好ましくは０～１００重量部の範囲である。

また、本発明の水性シーラーには、更に必要に応じて、着色顔料、体質顔料、充填剤、硬化触媒、流動性調整剤、消泡剤、有機溶剤等を配合することができる。

本発明の水性シーラーは、水溶性又は水分散性であり、その固形分含量は、通常、１０～６０重量％程度、好ましくは２０～５０重量％程度である。また、本発明組成物は、水を媒体とするが、その流動性をさらに向上させるために、必要に応じて、親水性溶剤を適宜併用することができる。親水性溶剤としては、例えば、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、tert－ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール、ジエチレングリコール、メチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メトキシプロパノール、ブチルセロソルブ等を挙げることができる。

かくして得られる本発明の水性シーラーは、セメント、コンクリート、モルタル等の無機系材料からなる無機系多孔質基材上に、常法により塗布されて、耐凍害性、耐候性、耐エフロレッセンス性、付着性、耐ブロッキング性、防黴性等に優れた塗膜を形成できる。

本発明の水性シーラーは、特に、インライン塗装工程におけるインラインシーラーとして、好適に使用できる。

即ち、本発明のインライン塗装法は、無機系多孔質基材表面に、インラインシーラーを塗布、乾燥後、オートクレーブ養生する塗装工程において、該インラインシーラーが、本発明の水性シーラーであることを特徴とするものである。

上記オートクレーブ養生後は、必要に応じて切削加工、プレヒート、セカンドシーラー塗装又は上塗り塗装、次いで乾燥することにより、セカンドシーラー塗装板又は上塗り塗装板として出荷される。

無機系多孔質基材は、セメント、コンクリート、モルタル、珪酸カルシウム等の無機系材料を主成分とする成形体であり、具体例としては、セメント板、石綿セメント板、木片セメント板、パルプセメント板、軽量気泡コンクリート板、スレート板、珪酸カルシウム板等の建築材料、構造材料、土木材料、又は工業材料として使用されているものを挙げることができる。該基材は、必要に応じて、一次養生して、使用することができる。一次養生は、例えば、加熱された水蒸気中に一定時間放置することにより行われる。

水性シーラーの使用時の固形分は、通常、１～４０重量％、好ましくは３～２０重量％の濃度とされる。固形分が１重量％未満になると塗装膜厚を確保するために塗

装回数が多くなるので塗装作業性が低下し、一方４０重量％を越えると基材に対する浸透性が劣るため耐ブロッキング性が低下するので、いずれも好ましくない。

水性シーラーの塗布量（固形分換算）は、通常、０．１～３０g/m^2、好ましくは０．５～２０g/m^{2}の範囲である。塗布量が０．１g/m^{2}未満になると耐エフロレッセンス性が低下し、一方３０g/m^{2}を越えると耐ブロッキング性等が低下するので、いずれも好ましくない。

水性シーラーの塗装方法は、特に制限なしに従来から公知の塗装方法、例えば、ローラー塗装、刷毛塗り、スプレー塗装、浸漬塗装、フローコーター（カーテンフローコーター等）等の方法で行うことができる。

水性シーラーの乾燥は、例えば、基材が一次養生等により加熱されている場合には、その一次養生による基材の余熱（通常約６０℃）により乾燥を行うことが好ましい。また、基材が余熱されていない場合には、基材の種類によって異なるが、通常、約２０～２００℃、約３秒～６０分間の範囲で加熱乾燥を行うことが好ましい。該乾燥において、特に基材の余熱による乾燥は、基材が暖まった状態でシーラーが塗装されるため基材に対する浸透性が優れるので架橋が基材内部にまで行き渡るので耐水性、耐エフロレッセンス性、耐ブロッキング性等の性

能が優れるといった利点がある。

オートクレーブ養生は、特に制限なしに、無機系多孔質基材で採用されている条件で行うことができる。通常は、約１００～２５０℃、約３～１５kgf/cm^2、約１～２４時間、水蒸気存在下で行われる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより一層具体的に説明する。

実施例１

温度計、攪拌機、冷却器及び滴下ロートを備えた３００ｃｃの４つ口フラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテル１００ｇを入れ、８０～９０℃に昇温させ、このものにメチルメタクリレート３０ｇ、Ｎ－ブチルアクリレート３０ｇ、スチレン１３ｇ、Ｎ－ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド１０ｇ、２－ヒドロキシエチルアクリレート１０ｇ、アクリル酸７ｇ及びアゾビスイソブチロニトリル１ｇの混合物を３時間にわたり滴下した。その後、同温度で１時間熟成した後、アゾビスイソブチロニトリル１ｇを追加触媒として配合し、更に２時間熟成して、固形分５０重量％の共重合体有機溶剤溶液を得た。この共重合体の酸価は５６mgKOH/g、数平均分子量は約６，０００であった。

次いで、該溶液に中和剤のトリエチルアミンを、上記共重合体中のカルボキシル基に対して0．９当量配合し攪拌混合した後、固形分が約１０重量％になるまで脱イオン水を徐々に滴下混合攪拌して、本発明の水性シーラーを製造した。

実施例２～９の製造例

表１に記載のモノマー組成で、実施例１と同様にして、本発明の水性シーラーを製造した。尚、実施例５～９においては、表１に示す架橋剤又は添加剤を配合した。

比較例１

表１に記載のモノマー組成で、実施例１と同様にして、比較用の水性シーラーを製造した。

表１に、実施例及び比較例で得られた各水性シーラーのモノマー組成、架橋剤及び添加剤の配合割合を示す。

表 1

	実施例									比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
モノマー組成											
メチルメタクリレート	33	38	23	28	33	33	33	3	33	43	18
N－ブチルアクリレート	40	40	0	40	40	40	40	40	40	40	0
N-n-ﾌﾞﾄｷｼﾒﾁﾙｱｸﾘﾙｱﾐﾄﾞ	10	5	60	10	10	10	10	10	10	0	65
アクリル酸	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙｱｸﾘﾚｰﾄ	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
γ-ﾒﾀｸﾘﾛｷｼﾌﾟﾛﾋﾟﾙﾄﾘﾒﾄｷｼｼﾗﾝ				5							
ﾀﾞｲｱｾﾄﾝｱｸﾘﾙｱﾐﾄﾞ								30			
架橋剤											
「スミマールM３０－W」					20						
「ＤＺ－２２Ｅ」						50					
「ｴﾎﾟｸﾛｽK-2030E」							10				
アジピン酸ジヒドラジド								0.5			
添加剤											
「スノーテックスN」									50		

表１において、アジピン酸ジヒドラジドの配合割合の数値は、実施例８の共重合体の有するカルボニル基に対する当量を示す。これ以外の配合割合の数値は、全てｇを示す。

また、表１における架橋剤及び添加剤は、次のものを示す。

「スミマールＭ３０Ｗ」：住友化学（株）製、商品名、メチルエーテル化メラミン樹脂、

「ＤＺ－２２Ｅ」：日本触媒（株）製、商品名、ポリ

アジリジン化合物、

「エポクロスＫ－２０３０Ｅ」：日本触媒（株）製、商品名、ポリオキサゾリン化合物、

「スノーテックス」：日産化学（株）製、商品名、コロイダルシリカ。

次に、表１の各水性シーラーについて、下記試験方法に従って、性能試験を行った。

耐エフロレッセンス性：セメント／弁柄／水＝１００／４／３５の重量比で調合したものを平板状に成形して３０分間放置して得たセメント板の表面に、水性シーラーを塗布量が５０g/m^{2}になるようにスプレー塗装し、３日間放置乾燥した後、オートクレーブ養生（１６０～１７０℃、約８～９kgf/cm^2、約６時間、水蒸気存在下）を行った後、シーラーの塗膜を観察した。

評価基準は、次の通りである。Ａは塗膜の白化が全くないことを、Ｂは塗膜が若干白化するが実用上問題がないことを、Ｃは塗膜が白化したことを、Ｄは塗膜の白化が著しいことを、それぞれ示す。

耐ブロッキング性：２枚のスレート板に水性シーラーを塗布量が５０g/m^{2}になるようにスプレー塗装し、１００℃で５分間乾燥を行った後、各スレート板の塗装面同士を合わせて、荷重が４００g/cm^{2}になるように加圧を行

い、このものを１７０℃で１時間加熱した後、室温に冷却し２枚のスレート板間の剥がれ易さを調べた。

評価基準は、次の通りである。Ａは塗装面が全く付着しないことを、Ｂは塗装面が若干付着しているが軽い力で剥離できることを、Ｃは強い力をかけないと塗装面が剥離できないことを、Ｄは塗装面の剥離が困難なことを、それぞれ示す。

耐水性：水性シーラーをスレート板の表面に塗布量が５０g/m^{2}になるようにスプレー塗装し、３日間放置乾燥した後、オートクレーブ養生（１６０～１７０℃、約８～９kgf/cm^2、約６時間、水蒸気存在下）を行い、次いで上塗り塗料（「アレスアクアグロス」、関西ペイント（株）製、商品名、水性アクリル系樹脂エマルション塗料）を乾燥膜厚が約３０μmになるようにスプレー塗装し、１００℃で２０分間乾燥を行って試験用上塗り塗装板を作成した。この塗装板を上水に２０℃で３０日間浸漬した後、上塗り塗膜のワレ、剥がれ、フクレ等の塗膜異常の有無を観察した。

評価基準は、次の通りである。Ａは異常なしを、Ｂは塗膜に僅かにフクレが認められることを、Ｃは塗膜にフクレが認められることを、Ｄは塗膜にワレ、剥がれが認められることを、それぞれ示す。

耐アルカリ性：上記耐水性試験と同様にして調製した試験用上塗り塗装板をこの試験に使用した。この塗装板を水酸化カルシウムの飽和水溶液に２０℃で３０日間浸漬した後、上塗り塗膜のワレ、剥がれ、フクレ等の塗膜異常の有無を観察した。

評価基準は、次の通りである。Ａは異常なしを、Ｂは塗膜に僅かにフクレが認められることを、Ｃは塗膜にフクレが認められることを、Ｄは塗膜にワレ、剥がれが認められることを、それぞれ示す。

性能試験の結果を、表２に示す。

表　2

試験項目	実施例									比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
耐エフロレッセンス性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	A
耐ブロッキング性	B	B	B	A	A	A	A	A	A	C	A
耐水性	B	B	B	A	A	A	A	A	A	C	C
耐アルカリ性	B	B	B	A	A	A	A	A	A	C	C

上記表２より、本発明の水性シーラーを無機系多孔質基材に塗装した塗膜は耐エフロレッセンス性及び耐ブロッキング性に優れ、又更に上塗り塗料を塗装した塗膜は耐水性及び耐アルカリ性に優れた効果を発揮することが判る。

本発明の水性シーラーによれば、インラインシーラー

に要求される前記性能を十分に満足すると共に、耐ブロッキング性、耐水性等に優れた新規な無機系多孔質基材用水性シーラー及びインライン塗装法が提供されるという顕著な効果が奏される。

本発明の水性シーラーは、特に、親水性が比較的大きな塩基性の特定のアミド系モノマーをモノマー成分とする共重合体を使用しているので、シーラーの安定性が良く、且つ無機系多孔質基材への浸透性が優れ、更にこのモノマーに基づくメチロール基又はアルコキシ基がオートクレーブ等の加熱により自己架橋反応又は架橋剤と架橋反応するので、耐ブロッキング性に優れた塗膜が形成できるものと考えられる。また、同様の理由から、更に上塗り塗料等を塗装した塗膜は、耐水性等の塗膜性能に優れるといった顕著な効果を発揮するものと考えられる。

請　求　の　範　囲

1．（Ａ）モノマー成分として、一般式

$$CH_2=C(R^1)CONHR^2OR^3 \quad (1)$$

（式中、R^1は水素原子又はメチル基を、R^2は炭素数１～４の２価炭化水素基を、R^3は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を、それぞれ示す。）で表されるアミド系モノマー（ａ）を０．１～６０重量％含有し、且つ酸価が１０～１６０mgKOH/gのビニル系共重合体を含有することを特徴とする無機系多孔質基材用水性シーラー。

2．ビニル系共重合体（Ａ）が、モノマー成分として、更にカルボキシル基含有不飽和モノマー（ｂ）を２～２０重量％含有している請求項１に記載の水性シーラー。

3．ビニル系共重合体（Ａ）が、モノマー成分として、更にその他のモノマー（ｃ）を２０～９７．９重量％含有している請求項２に記載の水性シーラー。

4．ビニル系共重合体（Ａ）が、該共重合体中のカルボ

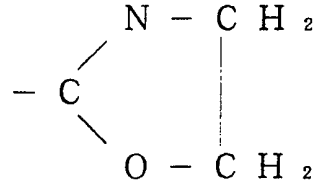
キシル基に対して約０．４～１．８当量の中和剤で中和、水性化してなるものである請求項２に記載の水性シーラー。

５．ビニル系共重合体（Ａ）に、アミノ樹脂（Ｂ１）、ポリオキサゾリン化合物（Ｂ２）、ポリアジリジン化合物（Ｂ３）及びポリヒドラジド化合物（Ｂ４）から選ばれる少なくとも１種の架橋剤（Ｂ）を配合してなる請求項１に記載の水性シーラー。

６．アミノ樹脂（Ｂ１）が、メラミン樹脂である請求項５に記載の水性シーラー。

７．アミノ樹脂（Ｂ１）を、ビニル系共重合体（Ａ）の固形分１００重量部に対して約５～５０重量部含有する請求項５に記載の水性シーラー。

８．ポリオキサゾリン化合物（Ｂ２）が、一般式



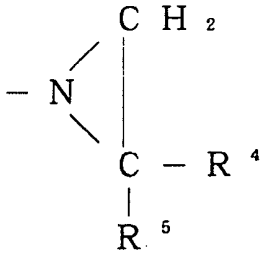
（２）

で表されるオキサゾリン基を１分子中に平均１．５個

以上有する化合物である請求項５に記載の水性シーラー。

９．ポリオキサゾリン化合物（Ｂ２）を、ビニル系共重合体（Ａ）の固形分１００重量部に対して約１～３０重量部含有する請求項５に記載の水性シーラー。

１０．ポリアジリジン化合物（Ｂ３）が、一般式



（３）

（式中、R^4及びR^5は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を示す。）で表されるアジリジン基を１分子中に平均１．５個以上有する化合物である請求項５に記載の水性シーラー。

１１．ポリアジリジン化合物（Ｂ３）を、ビニル系共重合体（Ａ）の固形分１００重量部に対して約１～３０重量部含有する請求項５に記載の水性シーラー。

１２．ポリヒドラジド化合物（Ｂ４）が、１分子中にヒ

ドラジド基を２個以上有する化合物である請求項５に記載の水性シーラー。

１３．ポリヒドラジド化合物（Ｂ４）を、カルボニル基含有ビニル系共重合体（Ａ２）の有するカルボニル基に対して０．０５～２当量となる範囲で含有する請求項５に記載の水性シーラー。

１４．無機系多孔質基材表面にインラインシーラーを塗布、乾燥後、オートクレーブ養生する塗装工程において、該インラインシーラーが、請求項１に記載の水性シーラーであることを特徴とする該基材のインライン塗装法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/04231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] C04B41/63 C09D133/26 C09D5/00

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] C04B41/63 C09D133/26 C09D5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
DIALOG(WPI/L) C04B41/63 AND ACRYLAMIDE
ECLA C04B41/48K10

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP,02-233572,A(BASF A.G.), 17 September, 1990(17.09.90) & DE,3901073,A	1-14
A	JP,04-338182,A (BASF A.G.), 25 November, 1992 (25.11.92) & DE,40414663,A	1-14
A	JP,06-001680,A(Kanebo. NSC Ltd.), 11 January, 1994 (11.01.94), Claim 1, Par. No. 16(Family: none)	1-14
A	JP,08-295832,A(Showa Highpolymer Co., Ltd.), 12 November, 1996 (12.11.96), Claim 1, (Family: none)	1-14

☐ 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	Date of mailing of the international search report
08 November, 1999 (08.11.99)	16 November, 1999 (16.11.99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９９／０４２３１

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．ｃｌ[6]　C04B41／63　C09D133／26　C09D5／00

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]　C04B41／63　C09D133／26　C09D5／00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-1999
日本国登録実用新案公報	1994-1999
日本国実用新案登録公報	1996-1999

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）
ＤＩＡＬＯＧ（ＷＰＩ／Ｌ）C04B41／63　ＡＮＤ　ＡＣＲＹＬＡＭＩＤＥ
ＥＣＬＡ　Ｃ０４Ｂ４１／４８Ｋ１０

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
A	JP, 02-233572, A (ビーエーエスエフ・アクチェンゲゼルシャフト) 17.09月.1990 (17.0.90) & DE, 3901073, A	1-14
A	JP, 04-338182, A (ビーエーエスエフ・アクチェンゲゼルシャフト) 25.11月.1992 (25.11.92) & DE, 40414663, A	1-14
A	JP, 06-001680, A(カネボウ・エヌエスシー株式会社) 11.01月.1994 (11.01.94) 請求項1、段落16 (ファミリーなし)	1-14
A	JP, 08-295832, A (昭和高分子株式会社) 12.11月.1996 (12.11.96) 請求項1 (ファミリーなし)	1-14

☐ 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 08.11.99	国際調査報告の発送日 16.11.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員） 鈴木紀子　4T　2102 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　3463

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）