

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 1 日(01.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/190364 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 179/02 (2006.01) C09D 163/00 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065496
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 25 日(25.05.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-106403 2015 年 5 月 26 日(26.05.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ペイント株式会社(NIPPON PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408677 東京都品川区南品川 4 丁目 7 番 1 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 雲林院 崇宏(UJII, Takahiro); 〒5728501 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内 Osaka (JP). 山下 聡一朗(YAMASHITA, Soichiro); 〒5728501 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
— 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

(54) Title: AIR-DRYING WATER-BASED PAINT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 自然乾燥型水性塗料組成物

(57) Abstract: Provided is a two-pack, air-drying water-based paint composition comprising a first agent and a second agent. The first agent includes a water-based epoxy-amine resin (A) that has, in the molecules thereof, at least one amino group selected from the group consisting of primary amino groups and secondary amino groups and has an amine equivalent weight of 500-2000. The second agent includes an epoxy resin emulsion (B). Also provided is the water-based epoxy-amine resin (A) that can be used in the paint composition.

(57) 要約: 第 1 剤と第 2 剤とからなる 2 液型の自然乾燥型水性塗料組成物であって、第 1 剤は、第 1 級アミノ基及び第 2 級アミノ基からなる群より選択される 1 以上のアミノ基を分子内に有し、アミン当量が 500 ~ 2000 である水性エポキシ系アミン樹脂 (A) を含み、第 2 剤は、エポキシ樹脂エマルション (B) を含む自然乾燥型水性塗料組成物、及びこれに用いることのできる水性エポキシ系アミン樹脂 (A) が提供される。



WO 2016/190364 A1

明 細 書

発明の名称：自然乾燥型水性塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化型の水性塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 硬化型の塗料組成物は様々な用途の塗料に適用されており、その代表例は、被塗物に防食（防錆）塗膜を付与するための防食塗料である。従来、防食塗料としては、エポキシ樹脂を含む主剤とポリアミン系硬化剤とからなる２液型の有機溶剤系塗料が主に使用されてきた。しかしながら環境負荷低減の観点から、有機溶剤系塗料から水性塗料への転換が強く求められており、このような背景の下、近年では、各種の水性塗料が開発され、上市されるようになっている。

[0003] 例えば特許第５２４６９７７号明細書（特許文献１）には、エポキシ樹脂エマルジョンを含む主剤とアミン樹脂エマルジョンを含む硬化剤とからなる水性エポキシ樹脂下塗り塗料が開示されている。硬化剤に含まれるアミン樹脂エマルジョンは、アミノ基にエポキシ基が付加したエポキシアダクトタイプの変性ポリアミン樹脂が水性媒体中で分散してなる乳濁液である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特許第５２４６９７７号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 例えば水性塗料を屋外で塗装する場合、完全に硬化する前の塗膜が降雨に晒されることがある。このため、水性塗料には「完全硬化前耐水性」が求められる。「完全硬化前耐水性」とは、硬化初期段階の塗膜、具体的には完全硬化はしていないがベタツキがない程度には硬化している塗膜の耐水性をいう。完全硬化前耐水性に劣る場合、塗装後の塗膜が完全に硬化する前に降雨

等に晒されると、ワレやフクレを生じることがある。塗膜にワレやフクレが生じると、塗膜形成によって被塗物に付与されるべき性能（例えば防食塗膜であれば防食性）が低下してしまう。特許文献１に記載の水性エポキシ樹脂下塗り塗料は、この完全硬化前耐水性において改善の余地があった。

[0006] そこで本発明は、完全硬化前耐水性に優れる塗膜を形成することのできる硬化型の水性塗料組成物の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下に示される自然乾燥型水性塗料組成物、及びこれに用いることのできる水性エポキシ系アミン樹脂を提供する。

[0008] 〔１〕 第１剤と第２剤とからなる２液型の自然乾燥型水性塗料組成物であって、

前記第１剤は、第１級アミノ基及び第２級アミノ基からなる群より選択される１以上のアミノ基を分子内に有し、アミン当量が５００～２０００である水性エポキシ系アミン樹脂（Ａ）を含み、

前記第２剤は、エポキシ樹脂エマルジョン（Ｂ）を含む、自然乾燥型水性塗料組成物。

[0009] 〔２〕 前記水性エポキシ系アミン樹脂（Ａ）が水分散型である、〔１〕に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[0010] 〔３〕 前記水性エポキシ系アミン樹脂（Ａ）は、エポキシ樹脂をアミン変性して得られ、

前記エポキシ樹脂のエポキシ当量が７００～３８００である、〔１〕又は〔２〕に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[0011] 〔４〕 前記水性エポキシ系アミン樹脂（Ａ）は、アミン当量が５００～１３００である水性エポキシ系アミン樹脂（Ａ１）と、アミン当量が１４００～２０００である水性エポキシ系アミン樹脂（Ａ２）とを含む、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[0012] 〔５〕 前記水性エポキシ系アミン樹脂（Ａ１）と前記水性エポキシ系アミン樹脂（Ａ２）との質量比が８／２～２／８である、〔４〕に記載の自然

乾燥型水性塗料組成物。

[0013] 〔 6 〕 前記水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、エポキシ系アミン樹脂のアミノ基を酸で中和して得られるものである、〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[0014] 〔 7 〕 前記中和における中和率が 20～60%である、〔 6 〕に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[0015] 〔 8 〕 前記エポキシ樹脂エマルション（B）は、エポキシ当量が 150～1200であるビスフェノール A 型エポキシ樹脂のエマルションである、〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[0016] 〔 9 〕 前記第 1 剤及び前記第 2 剤の少なくとも一方は、非硬化性樹脂のエマルション（C）をさらに含む、〔 1 〕～〔 8 〕のいずれかに記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[0017] 〔 10 〕 前記非硬化性樹脂のエマルション（C）は、重合性不飽和結合を有する単量体の乳化重合物である、〔 9 〕に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[0018] 〔 11 〕 前記重合性不飽和結合を有する単量体は、エチレン及び酢酸ビニルを含む、〔 10 〕に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[0019] 〔 12 〕 前記第 1 剤及び前記第 2 剤の少なくとも一方は、アルコキシシラン化合物（D）をさらに含む、〔 1 〕～〔 11 〕のいずれかに記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[0020] 〔 13 〕 第 1 級アミノ基及び第 2 級アミノ基からなる群より選択される 1 以上のアミノ基を分子内に有し、アミン当量が 500～2000である水性エポキシ系アミン樹脂（A）。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、完全硬化前耐水性に優れる塗膜を形成することのできる硬化型の水性塗料組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明に係る水性塗料組成物は、水性エポキシ系アミン樹脂（A）を含む

第1剤と、エポキシ樹脂エマルション（B）を含む第2剤とからなる2液型の硬化性自然乾燥型塗料組成物である。本発明に係る水性塗料組成物は、第1剤と第2剤とを混合することによって生じる水性エポキシ系アミン樹脂（A）とエポキシ樹脂エマルション（B）との硬化反応によって硬化塗膜を形成することができる。本発明に係る水性塗料組成物は、防食塗料（重防食塗料を含む。）などとして好適に用いることができる。

[0023] <水性エポキシ系アミン樹脂（A）>

第1剤に含まれる水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、第1級アミノ基及び第2級アミノ基からなる群より選択される1以上のアミノ基を分子内に有し、アミン当量が500～2000の水性エポキシ系アミン樹脂である。本明細書において「水性」とは、「水溶性」又は「水分散型」を意味する。本発明に係る水性塗料組成物は、水性エポキシ系アミン樹脂（A）を2種以上含んでいてもよい。

[0024] 上記所定の水性エポキシ系アミン樹脂（A）をエポキシ樹脂エマルション（B）と組み合わせて用いる本発明に係る水性塗料組成物によれば、完全硬化前耐水性に優れる塗膜を形成することができる。本明細書において「完全硬化前耐水性」とは、硬化初期段階の塗膜、具体的には完全硬化はしていないがベタツキがない程度には硬化している塗膜の耐水性をいう。完全硬化前耐水性に劣る場合、塗装後の塗膜が完全に硬化する前に降雨等に晒されると、ワレやフクレを生じることがある。塗膜にワレやフクレが生じると、塗膜形成によって被塗物に付与されるべき性能（例えば防食塗膜であれば防食性）が低下してしまう。完全硬化前耐水性に優れる塗膜を形成し得る本発明に係る水性塗料組成物は、塗装後、塗膜が完全に硬化する前に降雨に晒される可能性のある屋外の被塗物への適用に特に有効である。

[0025] また本発明に係る水性塗料組成物によれば、得られる完全硬化塗膜（本明細書では、完全硬化前耐水性が評価される塗膜と区別するために、完全又はほぼ完全に硬化した塗膜を指す用語として「完全硬化塗膜」を用いる。）の可撓性（靱性）、ひいては耐衝撃性を高め得る。さらに本発明に係る水性塗

料組成物によれば、得られる完全硬化塗膜の旧塗膜や被塗物の素地表面等の下地に対する付着性（密着性）を高め得る。旧塗膜や被塗物の素地表面等の下地に対する付着性の向上は、塗膜の防食性を向上させる。本明細書において「旧塗膜」とは、被塗物に過去に形成され、使用に供された古い塗膜をいい、本発明に係る水性塗料組成物から形成された塗膜であってもよいし、これ以外の塗料組成物から形成された塗膜であってもよい。旧塗膜に対する付着性が良好な水性塗料組成物は、旧塗膜を含む被塗物の表面に新たに塗膜を形成する場合や、旧塗膜を含む被塗物の表面に補修塗装を施す場合に有用である。

[0026] 水性エポキシ系アミン樹脂（A）とエポキシ樹脂エマルション（B）中のエポキシ樹脂との硬化反応により架橋構造を形成することができるよう、水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、第1級アミノ基及び第2級アミノ基からなる群より選択されるアミノ基を、好ましくは2以上有する。当該アミノ基の数は、3以上、さらには4以上であってもよい。

[0027] 水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、完全硬化前耐水性及び完全硬化塗膜の耐水性の観点から、好ましくは水分散型である。また、水性エポキシ系アミン樹脂（A）が水分散型であると、エポキシ樹脂エマルション（B）との均一混合が容易になり、かつ、水性エポキシ系アミン樹脂（A）とエポキシ樹脂エマルション（B）中のエポキシ樹脂との急激な反応の進行が抑制されて適度な反応性を得ることができる。その結果、可使時間の長い水性塗料組成物を得ることができる。より具体的には、水性エポキシ系アミン樹脂（A）が水分散型であると、塗装前の水性塗料組成物は、第1剤と第2剤との混合後においても水性エポキシ系アミン樹脂（A）とエポキシ樹脂エマルション（B）中のエポキシ樹脂とが接触しにくいので、反応が進みにくく保存性及び塗工性が良好である。一方、塗装後は、分散媒（例えば、水）が揮発し、水性エポキシ系アミン樹脂（A）とエポキシ樹脂エマルション（B）中のエポキシ樹脂とが接触しやすくなるので、常温（25℃若しくはその近傍）又はそれ以下の温度においても硬化反応が進行し、塗膜を形成することがで

きる。

[0028] 水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、アミン当量（アミノ基の当量）が500～2000であり、好ましくは600～1900、より好ましくは800～1800である。本発明に係る水性塗料組成物は、アミン当量が異なる水性エポキシ系アミン樹脂（A）を2種以上含んでいてもよい。アミン当量が上記範囲である水性エポキシ系アミン樹脂（A）を用いることにより、塗膜に優れた完全硬化前耐水性を付与することができる。またアミン当量が上記範囲である水性エポキシ系アミン樹脂（A）を用いることは、完全硬化塗膜の耐衝撃性及び／又は旧塗膜や被塗物の素地表面等の下地に対する付着性を高めるうえでも有利である。アミン当量が500未満であると、得られる塗膜は完全硬化前耐水性に劣り、また、完全硬化塗膜の耐水性にも劣る傾向にある。アミン当量が2000を超える場合、エポキシ系アミン樹脂と水とが相分離を起こして水性エポキシ系アミン樹脂（A）が得られないおそれがある。水性エポキシ系アミン樹脂（A）のアミン当量の調整により、水性塗料組成物の特性や塗膜物性を制御することもできる。

[0029] 本明細書において「アミン当量」とは、水性エポキシ系アミン樹脂（A）が第1級アミノ基を有する場合（エポキシ系アミン樹脂（A）が第1級アミノ基及び第2級アミノ基を有する場合を含む。）、第1級アミノ基1個あたりの水性エポキシ系アミン樹脂（A）の分子量（樹脂固形分換算）を意味し、水性エポキシ系アミン樹脂（A）が第1級アミノ基を有しない場合、第2級アミノ基の1個あたりの水性エポキシ系アミン樹脂（A）の分子量（樹脂固形分換算）を意味する。水性エポキシ系アミン樹脂（A）のアミン当量は、原料配合量から求めることができる。

[0030] 水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、例えば、エポキシ樹脂（以下、水性エポキシ系アミン樹脂（A）を形成するエポキシ樹脂を「第1エポキシ樹脂」ともいう。）をアミン変性して得られるもの（すなわち、アミン化エポキシ樹脂）であることができる。この第1エポキシ樹脂をアミン変性して得られる水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、好ましくは、第1級アミノ基及び

第2級アミノ基からなる群より選択されるアミノ基を2以上有する水性エポキシ系ポリアミン樹脂である。本明細書において「エポキシ樹脂」とは、エポキシ基（例えばグリシジル基）を分子内に1個以上有する化合物をいう。第1エポキシ樹脂が有するエポキシ基の数は、好ましくは2以上であり、より好ましくは2である。第1エポキシ樹脂の具体例は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂を含み、好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂である。第1エポキシ樹脂として2種以上のエポキシ樹脂を組み合わせ用いてもよい。水性エポキシ系アミン樹脂（A）のアミン当量は、その分子量や、アミン変性により導入される第1級アミノ基及び／又は第2級アミノ基の量の調整によって制御することができる。

[0031] 第1エポキシ樹脂は、エポキシ基と反応し得る活性水素含有化合物とエポキシ基との反応を利用した鎖延長によって分子量を増加させたり、変性させたりしたものであってもよい。活性水素含有化合物としては、例えば、ダイマー酸、ジアミン、ポリエーテルポリオールなどの2官能性の化合物が挙げられる。また、第1エポキシ樹脂は、脂肪酸を付加させたものであってもよい。脂肪酸の付加により、樹脂中に柔らかい成分を導入することが可能になるので、これにより完全硬化塗膜の可撓性、ひいては耐衝撃性を向上させ得る。また脂肪酸の付加によってアミン変性させる部位（エポキシ基の数）を減らすことにより、第1エポキシ樹脂の反応性を調整（低下）させることもできる。

[0032] 第1エポキシ樹脂のエポキシ当量は、好ましくは700～3800であり、より好ましくは800～3600であり、さらに好ましくは800～3500である。第1エポキシ樹脂のエポキシ当量が上記範囲であると、塗膜の完全硬化前耐水性、完全硬化塗膜の耐水性、防食性を高めるうえで有利である。第1エポキシ樹脂のエポキシ当量が700未満の場合、得られる塗膜の完全硬化前耐水性が低くなる傾向がある。第1エポキシ樹脂のエポキシ当量が3800を超える場合、エポキシ系アミン樹脂と水とが相分離を起こして水性エポキシ系アミン樹脂（A）が得られないおそれがある。エポキシ樹脂

のエポキシ当量は、J I S K 7 2 3 6に従って求めることができる。

[0033] 第1エポキシ樹脂をアミン変性するための方法の具体例は、1)第1級アミノ基含有ポリアミンを第1エポキシ樹脂に付加させる方法、2)ケチミン化したアミノ基含有化合物を第1エポキシ樹脂に付加させる方法を含む。これらの方法によって得られるエポキシ系アミン樹脂(アミン化エポキシ樹脂)は、分子内に1以上の第1級アミノ基及び/又は第2級アミノ基、ならびに第2級水酸基を有するエポキシ系ポリアミン樹脂である。このエポキシ系ポリアミン樹脂が有する第1級アミノ基、第2級アミノ基及び/又は水酸基の一部にエポキシ基、酸無水物基、酸ハロゲン基、イソシアネート基、(メタ)アクリロイル基等の官能基を有する化合物を反応させることによってさらに変性した樹脂を水性エポキシ系アミン樹脂(A)として用いてもよい。かかる水性エポキシ系アミン樹脂(A)を使用又は併用することにより、得られる塗膜の物性を調整することができる。本明細書において「(メタ)アクリロイル」とは、メタクリロイル及びアクリロイルの少なくともいずれか一方を意味する。

[0034] 上記1)の方法は、より具体的には、第1級アミノ基含有ポリアミンの第1級アミノ基と第1エポキシ樹脂のエポキシ基とを反応させて第2級アミノ基を形成させ、その結果、第2級アミノ基を有する上記ポリアミン樹脂を生成させる方法である。第1級アミノ基含有ポリアミンとしては、例えば、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジブチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が挙げられる。第1級アミノ基含有ポリアミンは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0035] 上記2)の方法は、より具体的には、ケチミン化したアミノ基含有化合物と第1エポキシ樹脂とを反応させた後、ケチミン基を加水分解することにより、第1級アミノ基を形成させ、その結果、第1級アミノ基を有する上記ポリアミン樹脂を生成させる方法である。なお、ケチミン化したアミノ基含有化合物と第1エポキシ樹脂とを反応させる際には、ジエタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジエチルアミン等の第2級アミンを併存させてもよ

い。

[0036] ケチミン化したアミノ基含有化合物は、第1級アミノ基含有化合物とケトンとを反応させて得ることができる。第1級アミノ基含有化合物としては、例えば、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジブチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の第1級アミノ基含有ポリアミン；アミノエチルエタノールアミン、メチルアミノプロピルアミン、エチルアミノエチルアミン等が挙げられる。第1級アミノ基含有化合物は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。ケトンとしては、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

[0037] 上述のように水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、第1級アミノ基及び第2級アミノ基からなる群より選択されるアミノ基を、好ましくは2以上有する。水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、例えば、一方の末端に上記アミノ基を1以上（例えば2以上）有するとともに、他方の末端に上記アミノ基を1以上（例えば2以上）有する。

[0038] 水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、エポキシ樹脂をアミン変性して得られるエポキシ系アミン樹脂（好ましくはエポキシ系ポリアミン樹脂）のアミノ基を酸で中和して得られるものであってもよい。このような酸による中和は、例えば、エポキシ樹脂をアミン変性して得られるエポキシ系アミン樹脂が水性でない場合において、これを水性化する場合などに適用することができる。

[0039] 酸の種類及び中和率は、所望とする水性エポキシ系アミン樹脂（A）の状態（水溶性～水分散型）に応じて、任意の適切な酸の種類及び中和率を採用し得る。上記酸としては、例えば、酢酸、ギ酸、乳酸、リン酸等が挙げられる。「中和率」とは、エポキシ系アミン樹脂が有するアミノ基の全モル数に対する酸で中和されるアミノ基のモル数の割合を百分率で示したものである。中和率は、好ましくは20～60%であり、より好ましくは20～55%である。中和率を上記範囲とすることにより、水性、とりわけ水分散型の水性エポキシ系アミン樹脂（A）が得られやすくなる。

- [0040] 水性エポキシ系アミン樹脂（A）の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算で、好ましくは1000～20000であり、より好ましくは1500～10000である。水性エポキシ系アミン樹脂（A）の数平均分子量が上記範囲であると、水性エポキシ系アミン樹脂（A）とエポキシ樹脂エマルション（B）との均一混合が容易になるので、硬化度、ひいては強度が均一な塗膜を得ることができる。また、水性エポキシ系アミン樹脂（A）の数平均分子量が上記範囲であることは、塗膜の完全硬化前耐水性、完全硬化塗膜の耐衝撃性、耐水性、防食性、旧塗膜や被塗物の素地表面等の下地に対する付着性を高めるうえでも有利である。水性エポキシ系アミン樹脂（A）の分子量の調整により、水性塗料組成物の特性や塗膜物性を制御することもできる。
- [0041] 水性塗料組成物の硬化性や、塗膜の完全硬化前耐水性、完全硬化塗膜の耐衝撃性、耐水性、防食性などの観点から、水性エポキシ系アミン樹脂（A）の固形分としての含有量は、水性塗料組成物の全固形分中、好ましくは5～95質量%であり、より好ましくは10～90質量%（例えば10～50質量%）である。
- [0042] 水性エポキシ系アミン樹脂（A）のアミノ基とエポキシ樹脂エマルション（B）中のエポキシ樹脂（以下、エポキシ樹脂エマルション（B）中のエポキシ樹脂を「第2エポキシ樹脂」ともいう。）のエポキシ基との当量比（エポキシ基／アミノ基）は、好ましくは0.5～2.0であり、より好ましくは0.6～1.7である。当該当量比が0.5未満の場合、水性塗料組成物の硬化性が低下するおそれがある。当該当量比が2.0を超える場合、得られる塗膜の旧塗膜や被塗物の素地表面等の下地に対する付着性や、完全硬化前耐水性が低下するおそれがある。
- [0043] 上述のように水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、アミン当量が異なる水性エポキシ系アミン樹脂（A）を2種以上含んでもよい。アミン当量が異なる水性エポキシ系アミン樹脂（A）を2種以上用いる場合の好適な一例は、水性エポキシ系アミン樹脂（A）がアミン当量が500～1300であ

る水性エポキシ系アミン樹脂（A1）と、アミン当量が1400～2000である水性エポキシ系アミン樹脂（A2）とを含む場合である。水性エポキシ系アミン樹脂（A1）と水性エポキシ系アミン樹脂（A2）とを併用することにより、塗膜の完全硬化前耐水性をより高めることが可能となる。

[0044] 塗膜の完全硬化前耐水性の観点から、水性エポキシ系アミン樹脂（A1）のアミン当量は、好ましくは600～1300、より好ましくは800～1300（例えば1000～1300）であり、水性エポキシ系アミン樹脂（A2）のアミン当量は、好ましくは1400～1800、より好ましくは1400～1700である。

[0045] 塗膜の完全硬化前耐水性の観点から、水性エポキシ系アミン樹脂（A1）と水性エポキシ系アミン樹脂（A2）との含有量比は、質量比で8/2～2/8であることが好ましく、7/3～3/7であることがより好ましい。

[0046] なお本発明は、第1級アミノ基及び第2級アミノ基からなる群より選択される1以上のアミノ基を分子内に有し、アミン当量が500～2000である水性エポキシ系アミン樹脂（A）それ自体をも提供する。本発明に係る水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、水性エポキシ系アミン樹脂（A）に属する水性エポキシ系アミン樹脂を2種以上含んでもよい。2種以上含む場合の具体例は、例えば上記水性エポキシ系アミン樹脂（A1）と上記水性エポキシ系アミン樹脂（A2）とを含む場合のように、アミン当量が異なる水性エポキシ系アミン樹脂（A）を2種以上含む場合である。

[0047] 本発明に係る水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、2液型硬化性の水性塗料組成物の一方の剤（第1剤）又はこれに含有される成分として好適に用いることができる。2液型の水性塗料組成物の他方の剤（第2剤）は、水性エポキシ系アミン樹脂（A）のアミノ基と反応し得る官能基を分子内に1以上（好ましくは2以上）有する化合物又はこれを含むものである。第2剤は、塗膜の完全硬化前耐水性、完全硬化塗膜の耐衝撃性及び旧塗膜や被塗物の素地表面等の下地に対する付着性の観点から、望ましくは後述するエポキシ樹脂エマルジョン（B）であるが、（メタ）アクリロイル基を分子内に1

以上有する化合物等の他の化合物を第2剤に用いても、本発明に係る水性エポキシ系アミン樹脂（A）を使用する場合には完全硬化前耐水性に優れる塗膜を形成し得る。

[0048] <エポキシ樹脂エマルション（B）>

第2剤に含まれるエポキシ樹脂エマルション（B）は、水などの水性媒体中に第2エポキシ樹脂を分散させてなるエポキシ樹脂乳濁液（乳化エポキシ樹脂）である。エポキシ樹脂エマルション（B）は、強制乳化したものであってもよいし、自己乳化型であってもよい。エポキシ樹脂エマルション（B）として市販品を用いることもできる。

[0049] 第2エポキシ樹脂は、好ましくは分子内にエポキシ基を2以上有する化合物であり、このようなものとして、多価アルコール又は多価フェノールとハロヒドリンとを反応させて得られるものを挙げることができる。かかる第2エポキシ樹脂の具体例は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリグリコール型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、エポキシ化油、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルを含む。第2エポキシ樹脂として2種以上のエポキシ樹脂を組み合わせ用いてもよい。

[0050] 中でも、塗膜の完全硬化前耐水性、完全硬化塗膜の防食性、耐衝撃性、旧塗膜や被塗物の素地表面等の下地に対する付着性の観点から、第2エポキシ樹脂には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましく用いられる。より好ましくは、第2エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を含む。

[0051] 第2エポキシ樹脂のエポキシ当量は、好ましくは150～1200であり、より好ましくは150～1000である。第2エポキシ樹脂のエポキシ当量が上記範囲であると、塗膜の完全硬化前耐水性、完全硬化塗膜の耐水性、防食性などを高めるうえで有利である。第2エポキシ樹脂のエポキシ当量の調整により、水性塗料組成物の特性や塗膜物性を制御することもできる。エ

ポキシ樹脂エマルジョン（B）は、好ましくはエポキシ当量が150～1200であり、より好ましくは150～1000であるビスフェノールA型エポキシ樹脂を含む第2エポキシ樹脂のエマルジョンである。

[0052] 第2エポキシ樹脂の数平均分子量は、GPCを用いた標準ポリスチレン換算で、好ましくは300～3000であり、より好ましくは300～2500である。第2エポキシ樹脂の数平均分子量が上記範囲であることは、塗膜の完全硬化前耐水性、完全硬化塗膜の耐衝撃性、耐水性、防食性、旧塗膜や被塗物の素地表面等の下地に対する付着性を高めるうえで有利である。第2エポキシ樹脂の分子量の調整により、水性塗料組成物の特性や塗膜物性を制御することもできる。

[0053] 強制乳化してなるエポキシ樹脂エマルジョン（B）は、第2エポキシ樹脂を乳化剤とともに水などの水性媒体中で攪拌し乳化させることによって得ることができる。乳化剤の具体例は、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル系ノニオン界面活性剤、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ポリエーテル類、該ノニオン界面活性剤及び該ポリエーテル類の少なくとも一方とジイソシアネート化合物との付加物を含む。乳化剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0054] 自己乳化型の第2エポキシ樹脂を用いたエポキシ樹脂エマルジョン（B）は、上述のエポキシ樹脂に親水性部位を導入してなる樹脂を水などの水性媒体中に乳化させることによって得ることができる。親水性部位としては、水酸基やカルボキシル基を有する側鎖、非イオン性のポリアルキレンオキサイド骨格等が挙げられる。

[0055] エポキシ樹脂エマルジョン（B）は、pH調整剤を含有することができる。pH調整剤としては無機酸や有機酸を用いることができる。無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等が挙げられる。有機酸としては、ギ酸、酢酸等が挙げられる。pH調整剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0056] 中でも、リン酸等を用いることが好ましい。リン酸等を用い、エポキシ樹脂

脂エマルション（Ｂ）のｐＨを好ましくは５未満、より好ましくは４．５未満とすることにより、塗膜の防食性を高めることができる。これは、被塗物の表面に不動態皮膜が形成されることによるものと考えられる。

[0057] 水性塗料組成物の硬化性や、塗膜の完全硬化前耐水性、完全硬化塗膜の耐衝撃性、耐水性、防食性などの観点から、エポキシ樹脂エマルション（Ｂ）の固形分としての含有量は、水性塗料組成物の全固形分中、好ましくは３～５０質量％であり、より好ましくは５～４０質量％（例えば５～３０質量％）である。

[0058] <非硬化性樹脂のエマルション（Ｃ）>

本発明に係る水性塗料組成物は、非硬化性樹脂のエマルション（Ｃ）をさらに含むことができる。非硬化性樹脂のエマルション（Ｃ）は、第１剤に含まれていてもよいし、第２剤に含まれていてもよい。非硬化性樹脂のエマルション（Ｃ）は、第１剤と第２剤とを混合する前の第１剤又は第２剤に加えてもよいし、第１剤と第２剤とを混合した後に加えてもよい。非硬化性樹脂のエマルション（Ｃ）を含有させることにより、下地、とりわけ旧塗膜に対する付着性をさらに向上させることができる。下地に対する付着性の向上は、塗膜の防食性を向上させる。また、非硬化性樹脂のエマルション（Ｃ）を含有させることにより、完全硬化塗膜の可撓性、ひいては耐衝撃性を高め得る。非硬化性樹脂のエマルション（Ｃ）は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0059] 本明細書において「非硬化性樹脂」とは、水性エポキシ系アミン樹脂（Ａ）が有するアミノ基及びエポキシ樹脂エマルション（Ｂ）中の第２エポキシ樹脂が有するエポキシ基と硬化反応し得る硬化性官能基を有しない熱可塑性樹脂をいう。硬化性官能基としては、例えばアミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、（メタ）アクリロイル基等を挙げることができる。

[0060] 非硬化性樹脂のエマルション（Ｃ）は、例えば、硬化性官能基を有さず、重合性不飽和結合（不飽和二重結合）を有する単量体の１種又は２種以上を、乳化剤及びラジカル重合開始剤の存在下に乳化重合させた乳化重合物であ

ることができる。当該単量体は通常、重合性不飽和結合を分子内に1個有するものである。当該単量体としては、例えば、次の単官能ビニル系化合物を用いることができる。

[0061] エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン等のオレフィン系化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリロニトリル、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリル系化合物；スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル系化合物。乳化重合に供される単量体は、1種のみであってもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0062] 中でも、下地に対する付着性及び塗膜の耐衝撃性の観点から、非硬化性樹脂のエマルジョン（C）は、エチレン及び酢酸ビニルをモノマー単位とする共重合体、すなわちエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）のエマルジョンであることが好ましい。下地に対する付着性及び塗膜の耐衝撃性の観点から、EVAにおけるエチレン比率は、5～50質量%であることが好ましく、5～40質量%（例えば10～30質量%）であることがより好ましい。従って、EVAにおける酢酸ビニル比率は、50～95質量%であることが好ましく、60～95質量%（例えば70～90質量%）であることがより好ましい。非硬化性樹脂のエマルジョン（C）における固形分濃度は、例えば20～60質量%である。

[0063] 下地に対する付着性及び塗膜の耐衝撃性の観点から、非硬化性樹脂のエマルジョン（C）の固形分としての含有量は、水性塗料組成物の全固形分中、好ましくは2～40質量%であり、より好ましくは3～30質量%（例えば

5～20質量%)である。

[0064] <アルコキシシラン化合物(D)>

本発明に係る水性塗料組成物は、アルコキシシラン化合物(D)をさらに含むことができる。アルコキシシラン化合物(D)は、第1剤に含まれていてもよいし、第2剤に含まれていてもよい。アルコキシシラン化合物(D)は、第1剤と第2剤とを混合する前の第1剤又は第2剤に加えてもよいし、第1剤と第2剤とを混合した後に加えてもよい。アルコキシシラン化合物(D)を含有させることにより、旧塗膜や被塗物の素地表面等の下地に対する付着性をさらに向上させることができる。下地に対する付着性の向上は、塗膜の防食性を向上させる。

[0065] アルコキシシラン化合物(D)は、有機物に対して反応性又は親和性を示す官能基と、無機物に対して反応性又は親和性を示す官能基とを有する。有機物に対して反応性又は親和性を示す官能基としては、例えば、ビニル基、エポキシ基、(メタ)アクリル基、アミノ基、メルカプト基等が挙げられる。一方、無機物に対して反応性又は親和性を示す官能基は、例えば、メトキシシラン基、エトキシシラン基、プロポキシシラン基等のアルコキシシラン基である。アルコキシシラン化合物(D)は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0066] アルコキシシラン化合物(D)の具体例は、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロポキシトリメトキシシラン等の γ -グリシドキシアルキルトリアルコキシシラン； γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロポキシトリメトキシシラン等の γ -メタクリロキシアルキルトリアルコキシシラン； γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリプロポキシシラン等の γ -アミノプロピルトリアルコキシシラン；N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリプロポ

キシシラン等のN-フェニル- γ -アミノアルキルトリアルコキシシランを含む。中でも好ましくは、 γ -グリシドキシアルキルトリアルコキシシラン、 γ -メタクリロキシアルキルトリアルコキシシラン、 γ -アミノプロピルトリアルコキシシラン、N-フェニル- γ -アミノアルキルトリアルコキシシランであり、より好ましくは γ -グリシドキシアルキルトリアルコキシシラン、 γ -メタクリロキシアルキルトリアルコキシシラン、 γ -アミノプロピルトリアルコキシシランであり、さらに好ましくは γ -グリシドキシアルキルトリアルコキシシラン、 γ -メタクリロキシアルキルトリアルコキシシランである。

[0067] アルコキシシラン化合物（D）は、上記アルコキシシラン化合物のアルコキシシラン基の一部が加水分解したもの、及び／又はアルコキシシラン基の一部が加水分解脱水縮合したものであってよい。

[0068] アルコキシシラン化合物（D）の含有量は、水性塗料組成物の全固形分中、好ましくは0.2～10質量%であり、より好ましくは0.5～7質量%（例えば1～6質量%）である。アルコキシシラン化合物（D）の含有量が上記範囲であることにより、下地との付着性に優れ、その結果、優れた防食性を示す塗膜を形成し得る水性塗料組成物を得ることができる。アルコキシシラン化合物（D）の含有量が過度に大きいと、塗膜の硬化性が低下するおそれがある。

[0069] <その他の配合成分（E）>

本発明に係る水性塗料組成物は、上記以外のその他の配合成分を必要に応じて含有することができる。その他の配合成分としては、顔料、添加剤、水、有機溶剤を挙げることができる。その他の配合成分は、第1剤に含まれていてもよいし、第2剤に含まれていてもよい。その他の配合成分は、第1剤と第2剤とを混合する前の第1剤又は第2剤に加えてもよいし、第1剤と第2剤とを混合した後に加えてもよい。

[0070] 顔料の具体例は、酸化チタン、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、カーボンブラック、フタロシアニンプールー、フタロシアニングリーン、アゾレッド、キナク

リドンレッド、ベンズイミダゾロンイエロー等の着色顔料；炭酸カルシウム、硫酸バリウム、カオリン、クレー、タルク、マイカ、アルミナ、ミョウバン等の体質顔料；トリポリリン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム等の防錆顔料を含む。顔料は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0071] 水性塗料組成物中の顔料体積濃度は、好ましくは２０～５０％であり、より好ましくは２５～４５％であり、さらに好ましくは３０～４０％である。顔料体積濃度が２０％未満の場合、顔料を含有させることの効果（防食性（防錆性）、塗膜強度の向上など）、が十分に得られないおそれがあり、５０％より大きい場合、塗膜外観が低下するおそれがある。なお、顔料体積濃度は、顔料の配合量及び塗料中の各成分の比重から計算により求めることができる。

[0072] 添加剤の具体例は、分散剤、粘性調整剤、硬化触媒、表面調整剤、消泡剤、可塑剤、造膜助剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤、沈降防止剤、防腐剤、反応性希釈剤、非反応性希釈剤等が挙げられる。添加剤は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0073] 溶剤の具体例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチ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ブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のグリコール系溶剤；キシレン、ソルベッソ１００、ソルベッソ１５０、ソルベッソ２００等の芳香族系溶剤；ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤；２，２，４－トリメチルー１，３－ペンタンジオールモノイソブチレート、２，２，４－トリメチルー１，３－ペンタンジオールジイソブチレート、ジエチルアジペート、ジイソブチルアジペート等のエステル系溶剤等が挙げられる。

[0074] ＜水性塗料組成物の塗装＞

本発明に係る水性塗料組成物は、第１剤と第２剤とを混合した後、被塗物

に塗装される。塗装される被塗物表面の材質は、例えば、金属（合金を含む。）、木材、プラスチック、ゴム、石材、スレート、コンクリート、モルタル、繊維、紙、ガラス、磁器、陶器、フィルム、及びこれらの複合体等であり得る。例えば、被塗物表面がスレート、コンクリート等の無機系材料からなる場合、予めその表面にシーラーが塗装されていてもよい。また、塗装される被塗物表面は旧塗膜を有していてもよい。本発明に係る水性塗料組成物は、好ましくは、金属表面若しくは旧塗膜上、又は金属表面及び旧塗膜上の双方に適用される。金属としては、例えば、鉄、銅、錫、亜鉛、アルミニウム、ステンレス等が挙げられる。

[0075] 塗装される表面が金属又は旧塗膜である被塗物としては、例えば、建築物（例えば、土木構築物）、船舶、車両（例えば、鉄道車両、大型車両）、航空機、橋梁、海上構築物、プラント、タンク（例えば、石油タンク）、パイプ、鋼管、鋳鉄管等が挙げられる。

[0076] 水性塗料組成物を被塗装物に塗布し、乾燥させることによって塗膜を形成することができる。塗布方法は、被塗装物（基材）の種類等に応じて、任意の適切な方法が採用され得る。例えば、刷毛、ローラー、エアスプレー、エアレススプレー、コテ等による塗布や浸漬等が挙げられる。

[0077] 水性塗料組成物の塗布量は、用途や被塗物の種類等にもよるが、例えば $10 \sim 350 \text{ g/m}^2$ である。乾燥塗膜の膜厚は、例えば $10 \sim 300 \mu\text{m}$ であり、 $10 \sim 250 \mu\text{m}$ 又は $15 \sim 200 \mu\text{m}$ であってもよい。水性塗料組成物を複数回塗り重ねて所望の膜厚を有する乾燥塗膜を形成してもよい。この場合、ウェット塗膜を複数層塗り重ねて形成した後、乾燥を行って所望の膜厚を有する乾燥塗膜を得てもよいし、乾燥塗膜を複数層形成することによって所望の膜厚を有する乾燥塗膜を得てもよい。

[0078] 塗膜の乾燥は、自然乾燥によって行うことができる。自然乾燥は、常温（ 25°C 若しくはその近傍）又はそれ以下の温度で行うことができる。自然乾燥の場合、完全硬化塗膜を得るための乾燥時間は、好ましくは24時間以上、より好ましくは1週間以上である。本発明に係る水性塗料組成物によれば

、常温又はそれ以下の温度で自然乾燥させても、完全硬化前耐水性に優れる塗膜、並びに耐水性及び防食性に優れる完全硬化塗膜を形成することができる。

[0079] 本発明に係る水性塗料組成物を塗装して塗膜を形成する前及び／又は後に、別の塗膜を形成することができる。一つの実施形態においては、本発明に係る水性塗料組成物を塗装して塗膜を形成した後、当該塗膜上に上塗り塗料を塗装して上塗り層を形成する。上塗り層を形成することにより、外観、防食性及び耐水性をさらに向上させることができる。

[0080] 上塗り塗料としては、例えば、エポキシ／アミン系塗料、2液型ウレタン硬化系塗料、1液型ウレタン硬化系塗料、カルボジイミド硬化系塗料、アクリル樹脂系塗料、アルキド樹脂系塗料、シリコン樹脂系塗料等が挙げられる。上塗り塗料は、溶剤型であってもよく、水性であってもよいが、環境負荷低減の観点から、好ましくは水性である。上塗り塗料は、より好ましくは、水性2液型ウレタン硬化系塗料、水性1液型ウレタン硬化系塗料、水性シリコン樹脂系塗料、水性カルボジイミド硬化系塗料である。このような水性塗料であれば、優れた耐候性を有し、長期の美観保護が達成できる。

[0081] 上塗り層は、上塗り塗料を塗布し、乾燥させることにより形成できる。塗布方法は、上塗り塗料の種類等に応じて、任意の適切な方法が採用され得る。例えば、刷毛、ローラー、エアスプレー、エアレススプレー、コテ等による塗布や浸漬等が挙げられる。

[0082] 上塗り塗料の塗布量は、塗料の種類及び塗装の目的等にもよるが、例えば30～400 g/m²である。乾燥後の上塗り層の膜厚は、例えば10～500 μmであり、10～300 μm又は10～150 μmであってもよい。上塗り塗料からなる塗膜の乾燥は、自然乾燥、強制乾燥、焼き付け等によって行うことができる。

[0083] 本発明に係る水性塗料組成物により塗膜を形成する前に、被塗物表面に下塗り塗料を塗装して下塗り層を形成してもよい。下塗り層を形成することで防食性及び耐水性により優れ、例えば、橋梁、プラント、タンク等の高い防

食性が要求される場合にも充分に対応することができる。

[0084] 下塗り塗料としては、例えば、有機又は無機のジンクリッチ塗料が挙げられる。下塗り塗料は、溶剤型であってもよく、水性であってもよいが、環境負荷低減の観点から、好ましくは水性である。

[0085] 下塗り層の形成には、上記上塗り層と同様の方法が採用され得る。下塗り塗料の塗布量は、塗料の種類及び塗装の目的等にもよるが、例えば80～1200 g/m²である。乾燥後の下塗り層の膜厚は、例えば20～300 μmであり、20～200 μmであってもよい。下塗り塗料からなる塗膜の乾燥は、自然乾燥、強制乾燥、焼き付け等によって行うことができる。

[0086] 本発明に係る水性塗料組成物を塗布して塗膜を形成した後、当該塗膜上に中塗り塗料を塗装して中塗り層を形成してもよい。中塗り層を形成することにより、防食性及び耐水性により優れる塗膜が得られ得る。好ましくは、中塗り層の上に、上記上塗り層が形成される。

[0087] 中塗り塗料としては、例えば、エポキシ／アミン系塗料、2液型ウレタン硬化系塗料、1液型ウレタン硬化系塗料等が挙げられる。中塗り塗料は、溶剤型であってもよく、水性であってもよいが、環境負荷低減の観点から、好ましくは水性である。中塗り塗料は、より好ましくは、水性エポキシ／アミン系塗料、水性2液型ウレタン硬化系塗料である。このような水性塗料であれば、上塗り層との密着性がよく、強固な複層塗膜を形成することができる。

[0088] 中塗り層の形成には、上記上塗り層と同様の方法が採用され得る。中塗り塗料の塗布量は、塗料の種類及び塗装の目的等にもよるが、例えば20～400 g/m²である。乾燥後の中塗り層の膜厚は、例えば10～200 μmであり、10～100 μmであってもよい。

[0089] 上塗り塗料、中塗り塗料及び下塗り塗料は、それぞれ独立して、顔料、添加剤等を含有し得る。顔料及び添加剤等の具体例については、本発明に係る水性塗料組成物について上で記述した内容が引用される。

実施例

[0090] 以下、実施例及び比較例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、特に明記しない限り、実施例における部及び%は質量基準である。

[0091] 〔1〕水性塗料組成物の製造

（製造例1：水性エポキシ系アミン樹脂（A）Iの調製）

攪拌機、冷却器、窒素導入管及び温度計を備えた反応槽に、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量188g／当量の原料樹脂513部、ビスフェノールA 197部、メチルイソブチルケトン（以下、「MIBK」という。）180部を仕込み、ベンジルジメチルアミン1部の存在下、エポキシ当量が730g／当量になるまで117℃で反応させてエポキシ樹脂を得た。その後、ジエチレントリアミンのケチミン化合物（73質量%MIBK溶液）360部を加え、117℃で1時間反応させた。その後、イオン交換水27部、ネオデカン酸グリシジルエステル（ヘキシオン・スペシャルティー・ケミカルズ社製、商品名「カーギュラE10-P」）190部を仕込み、100℃で2時間反応させた。その後、MIBKで不揮発分75%になるまで希釈し、アミン当量が810のエポキシ系アミン樹脂を得た。次いでここに、上で定義した中和率が35%となるように酢酸を加えた後、イオン交換水を加えて希釈した。その後、固形分が40質量%となるまで減圧下でMIBK及び水の混合物を除去して、乳白色の水性（水分散型）エポキシ系アミン樹脂（A）Iを得た。水性エポキシ系アミン樹脂（A）Iのアミン当量は、原料配合量から算出した。

[0092] （製造例2：水性エポキシ系アミン樹脂（A）IIの調製）

攪拌機、冷却器、窒素導入管及び温度計を備えた反応槽に、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量188g／当量の原料樹脂742部、ビスフェノールA 336部、メチルイソブチルケトン（以下、「MIBK」という。）190部を仕込み、ベンジルジメチルアミン1部の存在下、エポキシ当量が1079g／当量になるまで117℃で反応させてエポキシ樹脂を得た。その後、ジエチレントリアミンのケチミン化

物（73質量%MIBK溶液）360部を加え、117℃で1時間反応させた。その後、イオン交換水27部、ネオデカン酸グリシジルエステル（ヘキシオン・スペシャルティー・ケミカルズ社製、商品名「カージュラE10ーP」）188部を仕込み、100℃で2時間反応させた。その後、MIBKで不揮発分75%になるまで希釈し、アミン当量が1095のエポキシ系アミン樹脂を得た。次いでここに、上で定義した中和率が35%となるように酢酸を加えた後、イオン交換水を加えて希釈した。その後、固形分が40質量%となるまで減圧下でMIBK及び水の混合物を除去して、乳白色の水性（水分散型）エポキシ系アミン樹脂（A）IIを得た。水性エポキシ系アミン樹脂（A）IIのアミン当量は、原料配合量から算出した。

[0093] （製造例3：水性エポキシ系アミン樹脂（A）IIIの調製）

攪拌機、冷却器、窒素導入管及び温度計を備えた反応槽に、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量188g／当量の原料樹脂1940部、ビスフェノールA 1060部、メチルイソブチルケトン（以下、「MIBK」という。）1000部を仕込み、ベンジルジメチルアミン8部の存在下、エポキシ当量が3000g／当量になるまで117℃で反応させてエポキシ樹脂を得た。その後、ジエチレントリアミンのケチミン化合物（73質量%MIBK溶液）360部を加え、117℃で1時間反応させた。その後、MIBKで不揮発分60%になるまで希釈し、アミン当量が1550のエポキシ系アミン樹脂を得た。次いでここに、上で定義した中和率が40%となるように酢酸を加えた後、イオン交換水を加えて希釈した。その後、固形分が40質量%となるまで減圧下でMIBK及び水の混合物を除去して、乳白色の水性（水分散型）エポキシ系アミン樹脂（A）IIIを得た。水性エポキシ系アミン樹脂（A）IIIのアミン当量は、原料配合量から算出した。

[0094] （製造例4：水性エポキシ系アミン樹脂（A）IVの調製）

攪拌機、冷却器、窒素導入管及び温度計を備えた反応槽に、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量188g／当量の原

料樹脂 2190 部、ビスフェノール A 1210 部、メチルイソブチルケトン（以下、「MIBK」という。）1150 部を仕込み、ベンジルジメチルアミン 8 部の存在下、エポキシ当量が 3400 g / 当量になるまで 117℃で反応させてエポキシ樹脂を得た。その後、ジエチレントリアミンのケチミン化合物（73 質量% MIBK 溶液）360 部を加え、117℃で 1 時間反応させた。その後、MIBK で不揮発分 60% になるまで希釈し、アミン当量が 1750 のエポキシ系アミン樹脂を得た。次いでここに、上で定義した中和率が 45% となるように酢酸を加えた後、イオン交換水を加えて希釈した。その後、固形分が 40 質量% となるまで減圧下で MIBK 及び水の混合物を除去して、乳白色の水性（水分散型）エポキシ系アミン樹脂（A）IV を得た。水性エポキシ系アミン樹脂（A）IV のアミン当量は、原料配合量から算出した。

[0095] （製造例 5：エポキシ系アミン樹脂 V の調製）

攪拌機、冷却器、窒素導入管及び温度計を備えた反応槽に、ビスフェノール A とエピクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量 188 g / 当量の原料樹脂 2750 部、ビスフェノール A 1550 部、メチルイソブチルケトン（以下、「MIBK」という。）1800 部を仕込み、ベンジルジメチルアミン 10 部の存在下、エポキシ当量が 4300 g / 当量になるまで 117℃で反応させてエポキシ樹脂を得た。その後、ジエチレントリアミンのケチミン化合物（73 質量% MIBK 溶液）360 部を加え、117℃で 1 時間反応させた。その後、MIBK で不揮発分 60% になるまで希釈し、アミン当量が 2200 のエポキシ系アミン樹脂を得た。次いでここに、上で定義した中和率が 50% となるように酢酸を加えた後、イオン交換水を加えて希釈した。その後、固形分が 40 質量% となるまで減圧下で MIBK 及び水の混合物を除去して、エポキシ系アミン樹脂（A）V を得た。このエポキシ系アミン樹脂は、水性化されずに水中で相分離した。エポキシ系アミン樹脂 V のアミン当量は、原料配合量から算出した。

[0096] 製造例で得られた水性エポキシ系アミン樹脂（A）及びエポキシ系アミン

樹脂のアミン当量、GPCを用いた標準ポリスチレン換算による数平均分子量、及び状態、並びに水性エポキシ系アミン樹脂（A）及びエポキシ系アミン樹脂を形成するエポキシ樹脂のエポキシ当量などを表1にまとめた。

[0097] [表1]

	製造例				
	1	2	3	4	5
水性エポキシ系アミン樹脂(A)又は エポキシ系アミン樹脂 No.	I	II	III	IV	V
中和率 (%)	35	35	40	45	50
固形分 (質量%)	40	40	40	40	40
アミン当量	810	1095	1550	1750	2200
数平均分子量 (GPC)	1500	2300	6200	7000	9000
エポキシ樹脂のエポキシ当量	730	1079	3000	3400	4300
状態	水分散	水分散	水分散	水分散	相分離

（製造例6：（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含有するエマルジョンIXの調製）

水35部、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル10部、ノニオン系乳化剤〔日本乳化剤社製、商品名「ニューコール740」〕5部、及びプロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（PO3mol）〔粘度（25℃）：85mPa・s、分子量：470、官能基数：3、アクリロイル基当量：157〕50部を混合し、ホモジナイザーで10分間攪拌して、（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含有するエマルジョンIXを得た。「PO3mol」とは、分子内にプロピレンオキサイドを3個有することを意味する。

[0098] <実施例1～7、比較例1>

水80部、顔料分散剤（ビックケミー社製、商品名「Disperbyk-190」）25部、タルク75部、炭酸カルシウム40部、酸化チタン170部、リン酸系防錆顔料20部を混合し、ディスパーで30分間攪拌することによって、顔料分散ペーストを製造した。次に、表2に示される第1剤（主剤）の配合成分（表2に示される配合量）と、上記顔料分散ペースト4

10部とをディスパーを用いて混合した。その後、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルを50部、会合型増粘剤（ADEKA社製、商品名「アデカノールUH-420」）を5部加えて混合し、第1剤（主剤）を調製した。

[0099] また、表2に示される第2剤の配合成分を表2に示される配合量でディスパーを用いて混合して第2剤を調製するか、又は当該配合成分を第2剤（硬化剤）としてそのまま用いた。これにより、2液型の水性塗料組成物を得た。表2に示される配合量の単位は「質量部」である。また、表2に示される配合量は、固形分換算量ではなく、有姿量である。表2に示される配合成分の略号の詳細は下記のとおりである。

[0100] a) 水性エポキシ系アミン樹脂VI：T & K TOKA社製の「フジキュアーFXS-918-FA」（エポキシアダクトタイプの変性ポリアミン樹脂、固形分：60質量%、アミン当量：387）、

b) 非硬化性樹脂のエマルション（C）VII：昭和電工（株）製の「ポリゾールAD-18」（エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）のエマルション、固形分：56質量%、エチレン比率：20質量%）、

c) エポキシ樹脂エマルション（B）VIII：ADEKA社製の「アデカレジンEM-101-50」（ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエマルション、固形分：47質量%、エポキシ当量：500g/当量、数平均分子量：1000）、

d) アルコキシシラン化合物（D）X：EVONIK INDUSTRIES社製の「Dynasylan GLYMO」（3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、固形分：100質量%）。

[0101] [2] 水性塗料組成物の評価

得られた水性塗料組成物を下記の方法で評価した。結果を表2に示す。

[0102] （塗膜の完全硬化前耐水性）

得られた2液型の水性塗料組成物の第1剤と第2剤とをディスパーを用いて混合した後、磨き鋼板に刷毛を用いて塗布量200g/m²で塗装し、5℃

の環境下で24時間乾燥させて、完全硬化していない塗膜を有する試験板を得た。得られた試験板を直ちに5℃の水中に浸漬し、24時間経過後に引き上げ、5℃で24時間静置した後、塗膜外観を目視観察し、下記基準に基づき評価した。

AA：外観の異常が認められない、

A：多少の艶・色の変化は認められるが、ワレ・フクレ跡は認められない、

C：ワレ・フクレ跡が認められる。

[0103] (塗膜の旧塗膜に対する付着性)

基材として磨き鋼板を用い、その上に錆止め塗料として日本ペイント社製「ハイポンファインプライマーII」をエアスプレーを用いて乾燥膜厚50μmで塗装し、1日間乾燥させた。その上に日本ペイント社製「ファインウレタンU100」を刷毛を用いて乾燥膜厚60μmで塗装した。その後、JIS K 5600-7-7に従う促進耐候性（キセノンアークランプ法）により3000時間劣化させ旧塗膜を作製した。次いで、得られた2液型の水性塗料組成物の第1剤と第2剤とをディスパーを用いて混合した後、旧塗膜上に刷毛を用いて塗布量200g/m²で塗装し、23℃の環境下で168時間乾燥させて、上記水性塗料組成物から形成された塗膜を有する試験板を得た。この試験板について、JIS K 5600-5-6に準拠したクロスカット法により付着性試験を行い、下記基準に基づき評価した。

[0104] 0：カットのふちが完全に滑らかで、どの格子の目にもハガレがない、

1：カットの交差点における塗膜の小さなハガレがあり、剥離部分の面積が5%未満である、

2：剥離部分の面積が、5%以上15%未満である、

3：剥離部分の面積が15%以上35%未満である、

4：剥離部分の面積が35%以上65%未満である、

5：剥離部分の面積が65%以上である。

[0105] (塗膜の耐衝撃性（耐おもり落下性）)

J I S K 5 6 0 0 - 5 - 3 のデュポン式に準拠し、質量 3 0 0 g 及び 5 0 0 g のおもりを用いて耐おもり落下性試験を行い、下記基準に基づき評価した。おもりの落下高さは、5 0 0 mm とした。

A : 塗膜ワレ又はハガレを生じない、

B : 塗膜ワレ又はハガレを生じる。

[0106] [表2]

			実施例							比較例
			1	2	3	4	5	6	7	1
第 1 剤	水性エポキシ系 アミン樹脂 (A)	I (アミン当量810)			81					
		II (アミン当量1095)	403			322	322	322	403	
		III (アミン当量1550)		403		81	81	81		
		IV (アミン当量1750)			322					
		VI (アミン当量387)								403
	非硬化性樹脂の エマルジョン (C)	VII					23			
第 2 剤	エポキシ樹脂 エマルジョン (B)	VIII	148	148	148	148	148	148		148
	エマルジョン	IX							55	
	アルコキシシラン 化合物 (D)	X						1.6		
評 価	完全硬化前耐水性		A	A	AA	AA	AA	AA	A	C
	旧塗膜に対する付着性		1	1	1	1	0	0	4	3
	耐衝撃性 (耐おもり落下性)	300g	A	A	A	A	A	A	A	A
		500g	A	A	A	A	A	A	B	B

請求の範囲

- [請求項1] 第1剤と第2剤とからなる2液型の自然乾燥型水性塗料組成物であって、
- 前記第1剤は、第1級アミノ基及び第2級アミノ基からなる群より選択される1以上のアミノ基を分子内に有し、アミン当量が500～2000である水性エポキシ系アミン樹脂（A）を含み、
- 前記第2剤は、エポキシ樹脂エマルション（B）を含む、自然乾燥型水性塗料組成物。
- [請求項2] 前記水性エポキシ系アミン樹脂（A）が水分散型である、請求項1に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。
- [請求項3] 前記水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、エポキシ樹脂をアミン変性して得られ、
- 前記エポキシ樹脂のエポキシ当量が700～3800である、請求項1又は2に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。
- [請求項4] 前記水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、アミン当量が500～1300である水性エポキシ系アミン樹脂（A1）と、アミン当量が1400～2000である水性エポキシ系アミン樹脂（A2）とを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。
- [請求項5] 前記水性エポキシ系アミン樹脂（A1）と前記水性エポキシ系アミン樹脂（A2）との質量比が8／2～2／8である、請求項4に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。
- [請求項6] 前記水性エポキシ系アミン樹脂（A）は、エポキシ系アミン樹脂のアミノ基を酸で中和して得られるものである、請求項1～5のいずれか1項に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。
- [請求項7] 前記中和における中和率が20～60％である、請求項6に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。
- [請求項8] 前記エポキシ樹脂エマルション（B）は、エポキシ当量が150～1200であるビスフェノールA型エポキシ樹脂のエマルションであ

る、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。
。

[請求項9] 前記第 1 剤及び前記第 2 剤の少なくとも一方は、非硬化性樹脂のエマルション (C) をさらに含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[請求項10] 前記非硬化性樹脂のエマルション (C) は、重合性不飽和結合を有する単量体の乳化重合物である、請求項 9 に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[請求項11] 前記重合性不飽和結合を有する単量体は、エチレン及び酢酸ビニルを含む、請求項 10 に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[請求項12] 前記第 1 剤及び前記第 2 剤の少なくとも一方は、アルコキシシラン化合物 (D) をさらに含む、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[請求項13] 第 1 級アミノ基及び第 2 級アミノ基からなる群より選択される 1 以上のアミノ基を分子内に有し、アミン当量が 500 ～ 2000 である水性エポキシ系アミン樹脂 (A) 。

補正された請求の範囲
[2016年10月27日(27.10.2016) 国際事務局受理]

- [請求項1] 第1剤と第2剤とからなる2液型の自然乾燥型水性塗料組成物であって、
前記第1剤は、第1級アミノ基及び第2級アミノ基からなる群より選択される1以上のアミノ基を分子内に有し、アミン当量が500～2000である水性エポキシ系アミン樹脂(A)を含み、
前記第2剤は、エポキシ樹脂エマルション(B)を含む、自然乾燥型水性塗料組成物。
- [請求項2] 前記水性エポキシ系アミン樹脂(A)が水分散型である、請求項1に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。
- [請求項3] 前記水性エポキシ系アミン樹脂(A)は、エポキシ樹脂をアミン変性して得られ、
前記エポキシ樹脂のエポキシ当量が700～3800である、請求項1又は2に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。
- [請求項4] 前記水性エポキシ系アミン樹脂(A)は、アミン当量が500～1300である水性エポキシ系アミン樹脂(A1)と、アミン当量が1400～2000である水性エポキシ系アミン樹脂(A2)とを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。
- [請求項5] 前記水性エポキシ系アミン樹脂(A1)と前記水性エポキシ系アミン樹脂(A2)との質量比が8/2～2/8である、請求項4に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。
- [請求項6] 前記水性エポキシ系アミン樹脂(A)は、エポキシ系アミン樹脂のアミノ基を酸で中和して得られるものである、請求項1～5のいずれか1項に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。
- [請求項7] 前記中和における中和率が20～60%である、請求項6に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。
- [請求項8] 前記エポキシ樹脂エマルション(B)は、エポキシ当量が150～1200であるビスフェノールA型エポキシ樹脂のエマルションであ

る、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。
。

[請求項9] 前記第 1 剤及び前記第 2 剤の少なくとも一方は、非硬化性樹脂のエマルション (C) をさらに含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[請求項10] 前記非硬化性樹脂のエマルション (C) は、重合性不飽和結合を有する単量体の乳化重合物である、請求項 9 に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[請求項11] 前記重合性不飽和結合を有する単量体は、エチレン及び酢酸ビニルを含む、請求項 10 に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[請求項12] 前記第 1 剤及び前記第 2 剤の少なくとも一方は、アルコキシシラン化合物 (D) をさらに含む、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の自然乾燥型水性塗料組成物。

[請求項13] (削除)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D179/02(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i

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)

C09D179/02, C09D5/02, C09D163/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2011/118791 A1 (Nippon Paint Co., Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), paragraphs [0005] to [0007], [0041], [0081]; claims 1 to 8 & CN 102821874 A	13 1-12
A	JP 2001-31739 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 06 February 2001 (06.02.2001), claims; paragraph [0060] (Family: none)	1-13
A	JP 2001-261784 A (Nippon NSC Ltd.), 26 September 2001 (26.09.2001), claims; paragraph [0058] (Family: none)	1-13

☐ 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 application or patent 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
19 August 2016 (19.08.16)

Date of mailing of the international search report
30 August 2016 (30.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D179/02(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i

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. C09D179/02, C09D5/02, C09D163/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

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 請求項の番号
X A	WO 2011/118791 A1（日本ペイント株式会社）2011.09.29, [0005]-[0007]、[0041]、[0081]、[請求項1]-[請求項8] & CN 102821874 A	13 1-12
A	JP 2001-31739 A（日本ペイント株式会社）2001.02.06, 【特許請求 の範囲】、【0060】（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2001-261784 A（日本エヌエスシー株式会社）2001.09.26, 【特 許請求の範囲】、【0058】（ファミリーなし）	1-13

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

19.08.2016

国際調査報告の発送日

30.08.2016

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）

村松 宏紀

4 V

4169

電話番号 03-3581-1101 内線 3483