

(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
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/146748 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 157/04 (2006.01) C09D 133/26 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058088
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 18 日(18.03.2015)
- (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 2014-066297 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014) JP
特願 2014-147117 2014 年 7 月 17 日(17.07.2014) 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: 川上 晋也(KAWAKAMI, Shinya); 〒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). 神野 修輔(JINNO, Nobusuke); 〒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: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号梅
- 田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 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))

(54) Title: ROOM TEMPERATURE-CURABLE AQUEOUS COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 常温硬化型水性塗料組成物

(57) Abstract: The present invention relates to a room temperature-curable aqueous coating composition improved in adhesion, and especially secondary adhesion, to a foundation coating film. The present invention provides a room temperature-curable aqueous coating composition that contains (A) an aqueous emulsion obtained by subjecting a monomer mixture that contains (a) diacetone (meth)acrylamide and (b) an unsaturated monomer able to be copolymerized with the component (a), with the quantity of component (a) being 4-40 mass % of the overall mass of monomers, to emulsion polymerization in the presence of a chain transfer agent, (B) hydrazine and/or a hydrazine derivative and (C) an aqueous urethane polymer, wherein the content of the hydrazine and/or hydrazine derivative (B) is a quantity whereby the equivalent quantity of hydrazino groups in the hydrazine and/or hydrazine derivative (B) is 2 equivalents or less relative to 1 equivalent of the diacetone (meth)acrylamide (a) used to polymerize the aqueous emulsion (A).

(57) 要約: 本発明は、下地塗膜に対する付着性、特に 2 次付着性が改善された、常温硬化型水性塗料組成物に関する。本発明は、(a) ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、および(b)上記成分(a)と共重合しうる不飽和モノマー、を含有し、成分(a)の量がモノマー総質量に対して4~40質量%であるモノマー混合物を連鎖移動剤の存在下に乳化重合して得られた水性エマルジョン(A)、ヒドラジンおよび/またはヒドラジド誘導体(B)、および水性ウレタンポリマー(C)、を含有する、常温硬化型水性塗料組成物であって、上記ヒドラジンおよび/またはヒドラジド誘導体(B)の含有量は、上記水性エマルジョン(A)の重合に用いられるダイアセトン(メタ)アクリルアミド(a)1当量に対して、ヒドラジンおよび/またはヒドラジド誘導体(B)が有するヒドラジノ基の当量が2当量以下となる量である、常温硬化型水性塗料組成物、を提供する。

WO 2015/146748 A1

明 細 書

発明の名称： 常温硬化型水性塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、常温硬化型水性塗料組成物、特に２次付着性が向上した常温硬化型水性塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 建築、屋外建造物などを塗装するにあたっては、従来から主に溶剤型塗料組成物が使用されていた。溶剤型塗料組成物は、造膜時に溶剤が揮散するため、衛生面または公害などの問題がある。そのため、近年、溶剤型塗料組成物から水性塗料組成物への移行が目立っている。ところで、建築、屋外建造物などの屋外塗装用途においては、塗膜が劣化した場合、その劣化した塗膜の上に塗料組成物を直接上塗りすることも多い。そのため、屋外塗装用の塗料組成物においては、種々の表面および種々の塗膜に対する付着性が重要となる。

[0003] 特開平４－２４９５８７号公報（特許文献１）には、ダイアセトンアクリルアミドあるいはダイアセトンメタクリルアミドを用いたアクリルポリマーのエマルションをジヒドラジド硬化剤で硬化する水性常乾架橋型塗料用樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開平４－２４９５８７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、下地塗膜に対する付着性、特に２次付着性が改善された常温硬化型水性塗料組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は前記の問題点を解決すべき鋭意検討した結果、塗膜の透水性を

適切な範囲に調節することにより、過酷な耐水試験を行なっても塗膜フクレが発生せず、貯蔵安定性と両立できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[1]

即ち、本発明は、

(a) ダイアセトン (メタ) アクリルアミド、および

(b) 上記成分 (a) と共重合しうる不飽和モノマー、

を含有し、成分 (a) の量がモノマー総質量に対して 4 ～ 40 質量%であるモノマー混合物を連鎖移動剤の存在下に乳化重合して得られた水性エマルション (A)、

ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体 (B)、および

水性ウレタンポリマー (C)、

を含有する、常温硬化型水性塗料組成物であって、

上記ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体 (B) の含有量は、上記水性エマルション (A) の重合に用いられるダイアセトン (メタ) アクリルアミド (a) 1 当量に対して、ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体 (B) が有するヒドラジノ基の当量が 2 当量以下となる量である、

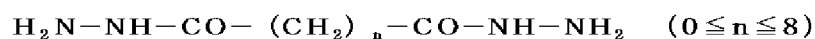
常温硬化型水性塗料組成物、

を提供する。

[2]

上記ヒドラジド誘導体は、好ましくは、化学式：

[化1]



で表されるジヒドラジド化合物である。

[3]

本発明では、上記連鎖移動剤の量は、上記モノマー混合物 (成分 (a) および成分 (b) の合計) ／連鎖移動剤の質量の比で、100／0.1 ～ 100／3.0 の範囲内が好適である。

[4]

また、本発明では、上記水性ウレタンポリマー（C）の含有量は、水性ウレタンポリマー（C）の不揮発分質量／水性エマルジョン（A）の不揮発分質量の比で、 $1/100 \sim 50/100$ の範囲内であるのが好適である。

[5]

また、本発明では、上記連鎖移動剤は、ラウリルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、チオグリコール酸-2-エチルヘキシル、2-メチル-5-t-ブチルチオフェノール、四臭化炭素、 α -メチルスチレンダイマーからなる群から選択される1種またはそれ以上であるのが好適である。

発明の効果

[0007] 本発明により得られる常温硬化型水性塗料組成物は、下地塗膜に対して非常に優れた付着性、特に2次付着性を示す。本発明では、（a）ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、および（b）上記成分（a）と共重合しうる不飽和モノマーを含有するモノマー混合物を連鎖移動剤の存在下に乳化重合することによって、得られる塗膜の透水性が適切な範囲に調節され、それにより塗膜フクレを防止することができ、付着性が大きく改善され、2次付着性が良くなった。

[0008] 本発明における「2次付着性」は、下地塗膜上に、水性塗料組成物を塗装した後、数日間水没し、その後剥離試験を行った際の付着性を意味する。実施例に2次付着性の測定方法について記載する。尚、下地塗膜は、さび止めなどのシーラーまたは劣化した旧塗膜のいずれであってもよい。また、これらの下地塗膜の形成に用いられた塗料組成物は、水性塗料組成物であってもよく、溶剤型塗料組成物であってもよい。

発明を実施するための形態

[0009] 最初に、本発明に至った経緯を説明する。上記特許文献1に記載されるような常温硬化型塗料組成物は、常温で架橋することから、貯蔵時に架橋が進行しないように、貯蔵安定性を良くする必要がある。その一方で、貯蔵安定

性が良すぎると、架橋性が不足して、塗膜性能が不足することとなるという問題がある。

[0010] 上記特許文献 1 に記載される塗料組成物は、貯蔵安定性が良く、優れた塗膜を提供する。特許文献 1 においては、下地塗膜に対する耐水フクレについて言及している。しかしながら、この特許文献 1 における耐水フクレ性能は、没水 24 時間後の外観評価である。この特許文献 1 に記載の塗料組成物の付着性に関して、より過酷な耐水付着試験を行なった場合、塗膜フクレが発生し、塗膜の付着性（即ち、2 次付着性）が十分ではないことが判明した。このように、塗膜が厳しい環境に曝される場合、塗膜の架橋性をコントロールするのみによって、貯蔵安定性と耐水性の両立を図ることは、困難であることが判明した。

[0011] 本発明では、常温硬化型水性塗料組成物において、特に 2 次付着性を改善することを目的として、種々の検討を行った。そして、特定の水性エマルション（A）、ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体（B）、そして水性ウレタンポリマー（C）を組み合わせる用いることなどによって、特に 2 次付着性を改善することができることを見だし、本発明を完成するに至った。以下、本発明の常温硬化型水性塗料組成物について詳述する。

[0012] 常温硬化型水性塗料組成物

本発明の常温硬化型水性塗料組成物は、水性エマルション（A）（以下、成分（A）と記載することもある）、ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体（B）（以下、成分（B）と記載することもある）、および水性ウレタンポリマー（C）（以下、成分（C）と記載することもある）を含む。

[0013] 成分（A）

本発明で用いられる水性エマルション（A）は、（a）ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、および（b）上記成分（a）と共重合しうる不飽和モノマー、を含有し、成分（a）の量がモノマー総質量に対して 4～40 質量％であるモノマー混合物を、連鎖移動剤の存在下に乳化重合して得られた、水性エマルションである。

- [0014] 本明細書中において、ダイアセトン（メタ）アクリルアミドの表記は、ダイアセトンアクリルアミドまたはダイアセトンメタクリルアミドのいずれか一方、またはこれらの組合せを意味する。これらの化合物は、日本化成株式会社などから市販されている。
- [0015] 上記ダイアセトン（メタ）アクリルアミド（a）と共重合しうる不飽和モノマー（b）は、共重合可能なモノマーであれば特に限定されない。このような不飽和モノマー（b）として、例えば、水酸基含有不飽和モノマー、酸基含有不飽和モノマー、アクリルエステル系モノマー、その他の不飽和モノマーを挙げることができる。
- [0016] 上記水酸基含有不飽和モノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、プラクセルFM-1（ダイセル化学工業株式会社製の ϵ -カプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート）、ポリエチレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレートまたはモノメタクリレートなどのアルコール類を挙げることができる。
- [0017] 上記酸性基含有不飽和モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸などのカルボン酸類を挙げることができる。
- [0018] 上記アクリルエステル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸またはメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、エチルヘキシル、シクロヘキシル、ラウリルなどのエステルを挙げることができる。
- [0019] 上記その他の不飽和モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ブタジエン、イソプレンなどの不飽和炭化水素；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドなどのアミド類；ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレートまたはメタクリレートなどのポリオキシアルキレン誘導体；ジビ

ニルベンゼン、アリルメタクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、などの炭素－炭素不飽和結合を1分子中に2つ以上有するもの；を挙げることができる。

[0020] 不飽和モノマーを乳化重合させる際に用いられる乳化剤、開始剤は、塗料組成物の分野において通常用いられる、任意の適切な乳化剤、開始剤を使用することができる。

[0021] 上記ダイアセトン（メタ）アクリルアミド（a）は、調製に用いられるモノマー総質量に対して4～40質量%となる量で用いる。この量は4.5～18.0質量%であるのが好ましい。本発明においては、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド（a）を上記質量範囲で用いることによって、塗膜の透水性が確保され、2次付着性が向上する。ダイアセトン（メタ）アクリルアミド（a）の量が4質量%より少ないと、連鎖移動剤を使用しても塗膜の透水性が低下するため、2次付着性が低下する。ダイアセトン（メタ）アクリルアミド（a）の量が40質量%より多いと、透水性が高くなりすぎ、上塗り自体の吸水量が高く塗膜自体の強度が損なわれ、結果として2次付着不良になる。塗装によって得られた塗膜を水中に浸漬すると、塗膜から水溶性の成分が溶出し、劣化した塗膜とその上に塗装した塗膜の界面に溜まる。その水溶性の成分の濃度が高くなると、浸透圧により水を塗膜表面から界面に押し込み、そして塗膜界面の水圧が一定以上になると接着力に打ち克って塗膜フクレが発生する。本発明においては、塗膜の透水性を適切な範囲まで高くすることによって、塗膜界面の水圧上昇が抑制され、これによって、塗膜フクレの発生を防ぐことが可能となった。その一方で、透水性が高くなりすぎると、上述のように塗膜の強度が損なわれる不具合が生じる。すなわち本発明においては、塗膜の透水性を適切な範囲に調節することによって、塗膜フクレの発生を防ぎ、2次付着性を向上させていることを特徴とする。

[0022] 上記成分（a）と共重合可能な不飽和モノマー（b）は、モノマー混合物

において、上記成分（a）以外のもの全てであるので、両方（成分（a）と成分（b）の両方）を併せて100質量%になればよい。

[0023] 本発明では、モノマー混合物（上記成分（a）および成分（b））を連鎖移動剤の存在下に乳化重合する。連鎖移動剤は、具体的には、ラウリルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン；チオグリコール酸-2-エチルヘキシル、2-メチル-5-t-ブチルチオフェノール、四臭化炭素、 α -メチルスチレンダイマーなどを挙げることができる。

[0024] 上記モノマー混合物（成分（a）および成分（b）の合計）と連鎖移動剤との質量比は、上記モノマー混合物の質量／連鎖移動剤の質量の比で本発明の効果を損なわない範囲で100／0以外の任意の値を取ることができ、好ましくは100／0.1～100／3.0である。上記モノマー混合物の質量／連鎖移動剤の質量の比が上記範囲内であることによって、塗膜の耐水フクレと2次付着性が良好となる。

[0025] 上記エマルジョン重合により水性エマルジョン（A）を得る。水性エマルジョンの樹脂粒子の体積平均粒子径は、本発明の効果を損なわない範囲で任意の適切な体積平均粒子径を採用し得る。樹脂粒子の体積平均粒子径は、好ましくは0.01～10 μ m、より好ましくは0.05～1 μ mである。樹脂粒子の体積平均粒子径は、レーザー光散乱法などによって測定することができる。

[0026] また、上記水性エマルジョン（A）は安定性向上のためにpH調整することが望ましい。調整後のpHは6～10であるのが好ましく、7～9であるのがより好ましい。上記水性エマルジョン（A）のpH調整は、塩基性化合物を用いて行うのが好ましい。pH調整に使用される塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどのアミン類、および、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金

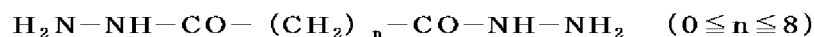
属水酸化物などを挙げることができる。

[0027] 成分（B）

本発明の水性塗料組成物は、ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体（B）を含む。なお本明細書中において「ヒドラジノ基」とは、ヒドラジノ基およびヒドラジド基の両方を意味するものとする。上記ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体（B）は硬化剤として作用する。例えば、水性エマルジョン（A）に含まれる、成分（a）に由来するアセチル基と、ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体（B）が有するヒドラジノ基とが反応して、架橋が生じ、硬化する。

[0028] 上記ヒドラジド誘導体は、下記の化学式：

[化2]



で表されるジヒドラジド化合物であるのが好ましい。式中、 n は0～8であり、好ましくは1～6であり、より好ましくは2～4であり、さらに好ましくは4である。 n が9以上の場合、親水性が低下し、水に溶解することが困難となる。

[0029] 成分（B）として、上記化学式で表されるジヒドラジド化合物を用いるのがより好ましく、上記化学式で表されるジヒドラジド化合物であって、 n が2～4である化合物を用いるのがさらに好ましい。

[0030] 本発明の水性塗料組成物中に含まれるヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体（B）の量は、水性塗料組成物中に含まれる水性エマルジョン（A）の重合において用いられるダイアセトン（メタ）アクリルアミド（a）1当量に対して、ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体（B）が有するヒドラジノ基の当量が2当量以下となる量である。

例えば、成分（B）がヒドラジンを含む場合は、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド（a）1当量に対して、ヒドラジンが2当量以下となる量で用いられる。

また例えば、成分（B）が上記ジヒドラジド化合物を含む場合は、ダイア

セトン（メタ）アクリルアミド（a）1当量に対して、上記ジヒドラジド化合物が有するヒドラジノ基（ヒドラジド基）の当量が2当量以下となる量、つまり、上記ジヒドラジド化合物が1当量以下となる量、で用いられる。

ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体（B）の含有量は、水性エマルジョン（A）の重合において用いられるダイアセトン（メタ）アクリルアミド（a）1当量に対して、ヒドラジノ基が1.2当量以下となる量であるのがより好ましく、ヒドラジノ基が0.05～1当量となる量であるのがさらに好ましい。なおここで「以下」とは、0を含まない概念であって、微量でも含まれていることを意味する。

ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体（B）の含有量が、ヒドラジノ基の当量として2.0当量より多い場合は、含有量に伴った性能の向上が見られず、さらには低温初期耐水性が低下する。なおヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体（B）の含有量が、ヒドラジノ基の当量として0.05～1当量となる量である場合は、低温初期耐水性が極めて良好となる。ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体（B）が含まれないと、塗膜の耐水フクレおよび2次付着性が低下する。

[0031] 成分（C）

本発明の水性塗料組成物は、水性ウレタンポリマー（C）を含む。この水性ウレタンポリマー（C）は、ウレタン基の凝集力により、成分（A）の成膜を促進し、塗膜の強度を向上させる。

[0032] 本発明における水性ウレタンポリマー（C）は、ポリオール化合物（C-1）、分子内に活性水素基と親水基を有する化合物（C-2）、および、有機ポリイソシアネート（C-3）、そして、必要により鎖伸長剤および重合停止剤を用いて調製されるポリマーであり、これを水中に溶解または分散することにより得られるものである。

[0033] ポリオール化合物（C-1）としては、水酸基を2つ以上含有しているものであれば特に限定されない。ポリオール化合物（C-1）として、例えば、

エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの多価アルコール；

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどのポリエーテルポリオール；

アジピン酸、セバシン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸などのジカルボン酸とエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコールから得られるポリエステルポリオール類；

ポリカプロラクトンポリオール；ポリブタジエンポリオール；ポリカーボネートポリオール；ポリチオエーテルポリオール；などが挙げられる。上記ポリオール化合物は単独で用いてもよく、または2種類以上併用してもよい。

- [0034] 分子内に活性水素基と親水基を有する化合物（C-2）としては、活性水素とアニオン基〔アニオン基またはアニオン形成性基（塩基と反応してアニオン基を形成するものであり、この場合にはウレタン化反応前、途中または後に塩基で中和することによってアニオン基に変える）〕を含有する化合物として公知のもの（例えば、特公昭42-24192号公報明細書および特公昭55-41607号公報明細書に記載のもの、具体例としては α , α -ジメチロールプロピオン酸、 α , α -ジメチロール酪酸など）；
- 分子内に活性水素とカチオン基（上記と同様に、カチオン形成性基も含む）を有する化合物として公知のもの（たとえば特公昭43-9076号公報明細書に記載のもの）；および、
- 分子内に活性水素とノニオン性の親水基を有する化合物として公知のもの（例えば、特公昭48-41718号公報に記載のもの、具体的には、ポリエチレングリコール、アルキルアルコールアルキレンオキシド付加物など。但し上記化合物（C-1）に含まれる化合物は、化合物（C-2）には含まれない。）；

などが挙げられる。

[0035] 有機ポリイソシアネート（C-3）としては、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものであれば特に限定されない。有機ポリイソシアネート（C-3）として、例えば、

1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシル-2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシル-2, 6-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネート）メチルシクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類；

2, 4-トルイレンジイソシアネート、2, 6-トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 5'-ナフテンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ジフェニルメチルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類；

リジンエステルトリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4, 4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネートなどのトリイソシアネート類；

などが挙げられる。

また、これらのポリイソシアネート化合物のダイマー、トリマー（イソシアヌレート結合）であってもよく、また、アミンと反応させてビウレットとして用いてもよい。更に、これらのポリイソシアネート化合物と、ポリオー

ルを反応させたウレタン結合を有するポリイソシアネートも用いることができる。

[0036] 有機ポリイソシアネート（C-3）として、脂肪族ジイソシアネートを用いるのがより好ましい。脂肪族ジイソシアネートを用いて水性ウレタンポリマー（C）を調製することによって、得られる塗膜の透水性を適切な範囲に調節することができ、また良好な低温初期耐水性を得ることができるという利点がある。

[0037] 上記成分（C-1）～（C-3）の量は、調製する水性ウレタンポリマー（C）の設計に応じて任意に変更することができる。成分（C-1）～（C-3）の量として、例えば（C-1）が30～75質量部、より好ましくは35～70質量部、（C-2）が3～30質量部、より好ましくは3～20質量部、（C-3）が3～50質量部、より好ましくは20～50質量部となる量が挙げられる。

[0038] 水性ウレタンポリマー（C）の調製時に必要により添加することができる鎖伸長剤としては、活性水素基を2つ以上含有していれば特に限定されないが、例えば、低分子ポリオール、ポリアミン、水が挙げられる。

[0039] 上記低分子ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、3-メチルペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオールおよびトリメチロールプロパンなどが挙げられる。

[0040] 上記ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドラジン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミンなどが挙げられる。

[0041] また、重合停止剤としては、分子内に活性水素を1個有する化合物、またはモノイソシアネート化合物が挙げられる。

[0042] 上記分子内に活性水素を1個有する化合物としては、例えば、モノアルコール（例えば、メタノール、ブタノール、オクタノールなどのアルキルアルコール、アルキルアルコールアルキレンオキサイド付加物など）または、モ

ノアミン（例えば、ブチルアミン、ジブチルアミンなどのアルキルアミンなど）が挙げられる。

[0043] 上記モノイソシアネート化合物としては、例えば、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ラウリルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、トリレンイソシアネートなどが挙げられる。

[0044] 水性ウレタンポリマー（C）を製造するにあたっての反応方法は、各成分を一度に反応させるワンショット法、または、各成分を段階的に反応させる多段法のいずれの方法でもよい。多段法として、例えば、活性水素含有化合物の一部（例えば、高分子ポリオール）とポリイソシアネートを反応させてNCO末端プレポリマーを形成し、次いで活性水素含有化合物の残部を反応させて製造する方法などが挙げられる。水性ウレタンポリマー（C）の合成反応は通常40～140℃、好ましくは60～120℃で行われる。反応を促進させるため、ウレタン化反応において一般的に用いられる、ジブチルスズラウレート、オクチル酸スズなどのスズ系の触媒、または、トリエチレンジアミンなどのアミン系の触媒を使用してもよい。また上記反応は、イソシアネートに不活性な有機溶剤（例えば、アセトン、トルエン、ジメチルホルムアミドなど）の中で行ってもよく、反応の途中または反応後に、上記のような有機溶剤を加えてもよい。

[0045] 本発明における水性ウレタンポリマー（C）は、必要に応じて、ウレタンポリマーが有する親水性基の種類に応じた公知の方法（例えば、アニオン形成性基の場合は、塩基で中和してアニオン基を形成する方法、カチオン形成性基の場合は4級化剤でカチオン基を形成する方法、または、酸または塩基で中和する方法など）で処理した後、水中に溶解および／または分散させることにより、水性ウレタンポリマーとして調製される。

[0046] 上記の水中に溶解および／または分散させる工程は特に限定されず、上記反応後でも多段法の途中の段階でもよい。例えば、NCO末端プレポリマーの段階で水中に溶解するときは、水および／またはポリアミンで鎖伸長しな

がら水中に溶解することにより水性ウレタンポリマー（C）が得られる。

[0047] また、イソシアネートに不活性な有機溶剤を使用した場合、水中に溶解した後に脱溶剤処理を行ってもよい。

[0048] 上記水性ウレタンポリマー（C）の量は、水性ウレタンポリマー（C）の不揮発分／水性エマルジョン（A）の不揮発分との質量比で、本発明の効果を損なわない範囲で0／100以外の任意の値を取ることができ、好ましくは1／100～50／100である。水性ウレタンポリマー（C）の不揮発分／水性エマルジョン（A）の不揮発分との質量比が上記範囲であることによって、塗膜の耐水フクレおよび2次付着性が良好となる。

[0049] その他の成分

本発明における水性塗料組成物は、上記成分（A）～（C）に加えて、必要に応じた他の成分を含んでもよい。他の成分として、例えば、顔料、意匠材料（砂、珪砂、カラーサンド、ビーズ、カラーチップ、鋳物チップ、ガラスチップ、木質チップおよびカラービーズなど）、その他の水性樹脂、造膜助剤、表面調整剤、防腐剤、防かび剤、消泡剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、pH調整剤などが挙げられる。

[0050] 顔料としては、特に限定されず、例えば、アゾキレート系顔料、不溶性アゾ系顔料、縮合アゾ系顔料、モノアゾ系顔料、ジスアゾ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジゴ系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ナフトール系顔料、ピラゾロン系顔料、アントラキノ系顔料、アンソラピリミジン系顔料、金属錯体顔料などの有機系着色顔料；黄鉛、黄色酸化鉄、酸化クロム、モリブデートオレンジ、ベンガラ、チタンイエロー、亜鉛華、カーボンブラック、二酸化チタン、コバルトグリーン、フタロシアニングリーン、群青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、コバルトバイオレットなどの無機系着色顔料；マイカ顔料（二酸化チタン被覆マイカ、着色マイカ、金属メッキマイカなど）；グラファイト顔料、アルミナフレーク顔料、金属チタ

ンフレーク、ステンレスフレーク、板状酸化鉄、フタロシアニンフレーク、金属メッキガラスフレークなどの偏平顔料（着色偏平顔料、有色偏平顔料も含まれる）；酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、珪酸マグネシウム、クレー、タルク、シリカ、焼成カオリンなどの体質顔料；などを挙げることができる。

[0051] 水性塗料組成物が顔料を含む場合は、水性塗料組成物の固形分に対する顔料質量濃度（PWC）が5～70質量%の範囲内であることが好ましい。上記PWCが5質量%未満であると、顔料を用いることに対する下地隠蔽性の向上効果が十分に得られないおそれがある。また、上記PWCが70質量%を超えると、耐候性が低下するおそれがある。顔料質量濃度（PWC）は20～45質量%であることがより好ましい。

[0052] 水性塗料組成物の調製法としては特に限定されず、上述した各成分を、攪拌機などにより攪拌することによって調製することができる。水性塗料組成物中に顔料または意匠材料が含まれる場合は、分散性に優れた顔料または意匠材料を用いる場合は、これらを加えて攪拌機により混合することによって、水性塗料組成物を調製することができる。他の方法として、顔料および／または意匠材料を、水、界面活性剤または分散剤を含むビヒクルに、サンドグラインドミルなどを用いて予め分散させ、この分散物を加えることによって、水性塗料組成物を調製することができる。

[0053] 本発明の常温硬化型水性塗料組成物は、その塗装方法および乾燥条件については特に限定されず、当業者において通常用いられる塗装方法（例えば、刷毛塗り塗装、スプレー塗装、ローラー塗装など）および乾燥条件を用いることができる。また、本発明の塗料組成物は、種々の塗装用途に利用することができる。塗装用途として、特に、常温乾燥から強制乾燥条件において塗膜が形成される塗装用途において、優れた性能を発揮する。ここで常温乾燥とは、例えば10～50℃、好ましくは15～40℃での乾燥を意味する。また、強制乾燥とは、通常80℃程度の加熱を意味するものであるが、例えば、150℃程度までの加熱であってもよい。なお、本明細書における「常

温硬化型」とは、上記常温乾燥下において、硬化塗膜を形成する性能を有することを意味する。

[0054] 本発明の水性塗料組成物を塗装する被塗物としては特に限定されず、例えば、鉄、ステンレスなど、およびその表面処理物などの金属基材、石膏類などのセメント基材、ポリエステル類、アクリル類などのプラスチック系基材などを挙げることができる。また、これらの基材からなる建材、構造物などの建築用各種被塗物、自動車車体、部品などの自動車工業用各種被塗物、電化製品、電子部品などの工業用分野の各種被塗物を挙げることができる。また、本発明の水性塗料組成物は上記の各被塗物の改装時にも塗装することができる。

[0055] 本発明の水性塗料組成物を用いた、各被塗物の塗装面の改装方法において、上記水性塗料組成物を塗装する前に、下塗り塗料組成物を塗装することなしに行うことができる。なお、汚れまたは錆が特にひどい場合などには、下塗り塗料組成物を塗装した後に、上記水性塗料組成物を塗装することができる。被塗物面としては、例えば、車両部の内壁面、住宅、事務所などの一般建築用内壁、外壁面および天井部分である。また、鉄面としては、例えば、マンションまたは工場の鉄扉、手すりなど、または、遊具、電柱などの一般建築用内部および外部鉄面である。

実施例

[0056] 本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明する。本発明はこれら実施例に限定されるものと解してはならない。実施例中、部および%は、特に指示しない限り、質量に基づく。

[0057] 樹脂エマルションの調製

製造例 1

滴下ロート、還流冷却器、攪拌装置および温度計付きガラス製反応容器に、脱イオン水 50.50 部および反応性乳化剤として乳化剤（ベレックス S S-H；花王株式会社製）1.50 部を入れ、内容物温度を 85℃とした。その中にメタクリル酸 2.78、スチレン 13.90 部、アクリル酸 2 エチ

ルヘキシル 28.07 部、ブチルメタクリレート 28.07 部、メタクリル酸メチル 23.17 部、ダイアセトンアクリルアミド（以下、「D A A M」と呼ぶことがある。）4.01 部、ドデシルメルカプタン 1.20 部、乳化剤（ベレックス S S - H；花王株式会社製）4.00 部、および脱イオン水 51.40 部からなるプレ乳化液と、重合開始剤として過硫酸アンモニウム 5.0% 水溶液 10 部を滴下ロートより 2 時間かけて一定速度で滴下し、反応させた。反応温度は 85℃を保った。滴下終了後 3 時間同温度に保った後 30℃に冷却後取り出し、不揮発分 49%の樹脂エマルションを得た。

[0058] 製造例 2 ～ 1.4

モノマー組成を下記表 2 に記載のように変更したこと以外は、上記製造例 1 と同様にして、樹脂エマルションを調製した。

[0059] 製造例 1.5

特許文献 1（特開平 4 - 249587 号公報）の [0012] 段落に記載の製造例 1 の水性エマルション A を作成した。

2 リットルの 4 つ口フラスコに脱イオン水 242 部、Newcol 707SF（第一工業製薬製、固形分 30%）2.4 部を加え、窒素置換後、80℃に保った。下記組成のプレエマルションを滴下する直前に 0.7 部の過硫酸アンモニウムを加え、プレエマルションを 3 時間にわたって滴下した。

[表1]

脱イオン水	352 質量部
ダイアセトンアクリルアミド	67 質量部
アクリル酸	3.2 質量部
スチレン	118.2 質量部
メチルメタクリレート	120 質量部
2-エチルヘキシルアクリレート	120 質量部
n-ブチルアクリレート	243 質量部
Newcol 707 SF	64.5 質量部
過硫酸アンモニウム	1.3 質量部

滴下終了後 30 分より、30 分間 0.7 部の過硫酸アンモニウムを 7 部の脱イオン水に溶かした溶液を滴下し、さらに 2 時間 80℃に保ってエマルション A を得た。

[0060] [表2]

	製造例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
脱イオン水	50.50	50.50	50.50	50.50	50.50	50.50	50.50	50.50	50.50	50.50	50.50	50.50	50.50	50.50
ペレックスSS-H	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
メタクリル酸	2.78	2.78	2.60	2.53	2.11	1.77	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.78	2.83	1.40
ステレン	13.90	13.90	12.98	12.64	10.55	8.87	12.00	11.99	12.00	11.99	12.00	13.90	14.13	7.00
アクリル酸2エチルヘキシル	28.07	27.80	25.95	25.29	21.10	17.74	24.00	23.97	24.00	23.97	24.00	27.80	28.25	14.00
ブチルメタクリレート	28.07	27.80	25.95	25.29	21.10	17.74	24.00	23.97	24.00	23.97	24.00	27.80	28.25	14.00
メタクリル酸メチル	23.17	23.17	21.63	21.07	17.58	14.78	20.00	19.98	20.00	19.98	20.00	23.17	23.54	11.67
ダイアセトンアクリルアミド	4.01	4.54	10.90	13.18	27.56	39.11	17.60	17.69	17.60	17.70	17.80	4.54	3.01	51.92
ドデシルメルカプタン	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	0.12	3.00	0.05	4.50	0.00	0.00	1.20	1.20
脱イオン水	51.40	51.40	51.40	51.40	51.40	51.40	50.30	53.50	50.20	54.90	50.20	50.20	51.40	51.40
ペレックスSS-H	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
脱イオン水	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50
過硫酸アンモニウム	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
合計	218.60	218.60	218.60	218.60	218.60	218.60	216.42	222.50	216.25	225.40	216.20	216.20	218.60	218.60
不揮発分合計	107.20	107.20	107.20	107.20	107.20	107.20	106.12	109.00	106.05	110.50	106.00	106.00	107.20	107.20
モノマー合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
不揮発分(NV)	49.0%	49.0%	49.0%	49.0%	49.0%	49.0%	49.0%	49.0%	49.0%	49.0%	49.0%	49.0%	49.0%	49.0%

[0061] 水性ウレタンポリマーの製造製造例A

温度計および攪拌機を付けた密閉反応槽に、ポリエチレンアジペートジオール（数平均分子量2000）162.0部、ジメチロールプロピオン酸47.6部、n-ブタノール13.8部、イソホロンジイソシアネート（IPDI）176.0部、アセトン400.0部を仕込み、反応系を窒素ガスで置換したのち、攪拌下80℃で7時間反応してNCO%含有量2.68%のNCO末端ウレタンプレポリマーのアセトン溶液を得た。得られたアセトン溶液を30℃に冷却してトリエチルアミン35.9部を加えた。つぎに水895.0部を、得られたアセトン溶液に加え、減圧下50～60℃でアセトン除去し、固形分30.0%の水性ウレタンポリマー1300.0部を得た。

[0062] 製造例B

温度計および攪拌機を付けた密閉反応槽に、ポリプロピレングリコール（数平均分子量2000、PP-2000、三洋化成工業製）246.7部、1,4-ブタンジオールを15.1部、ジメチロールプロピオン酸17.9部

、IPDI 123.0部、アセトン400部を仕込み、反応系を窒素ガスで置換したのち、攪拌下80℃で7時間反応してNCO%含有量1.67%のNCO末端ウレタンプレポリマーを得た。得られたアセトン溶液を30℃に冷却してトリエチルアミン13.5部を加えた。つぎに水692.0部を、得られたアセトン溶液に加え、減圧下50～60℃でアセトンを除去し、固形分30.0%の水性ウレタンポリマー1000.0部を得た。

[0063] 製造例C

温度計および攪拌機を付けた密閉反応槽に、ポリカプロラクトンジオール（数平均分子量2000）246.7部、1,4-ブタンジオールを7.4部、トリメチロールプロパン5.1部、ジメチロールプロピオン酸17.9部、IPDI 123.0部、アセトン400部を仕込み、反応系を窒素ガスで置換したのち、攪拌下80℃で7時間反応してNCO%含有量1.67%のNCO末端ウレタンプレポリマーを得た。得られたアセトン溶液を30℃に冷却してトリエチルアミン13.5部を加えた。つぎに水685.0部を、得られたアセトン溶液に加え、減圧下50～60℃でアセトンを除去し、固形分30.0%の水性ウレタンポリマー970.0部を得た。

[0064] 製造例D

温度計および攪拌機を付けた密閉反応槽に、ポリエチレングリコール（PEG）6000（分子量6000）を240部、2-オクチルー1-ドデカノールのエチレンオキサイド（EO）20モル付加物を99部仕込み、減圧下（10mmHg以下）にて90から100℃で3時間脱水し、系の水分量を0.03%とした。次いで、80℃に冷却しヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）を14.8部を加え窒素気流下80～90℃にて2時間反応させ、イソシアネート含量が0%であることを確認し、次に水825部を加えて均一混合後冷却し、固形分30.0%の水性ウレタンポリマー1150.0部を得た。

[0065] 実施例1

顔料分散剤としてDISPER BKY190（ビッケミー社製）3部

、白色塗料用の顔料として酸化チタン（商品名：T I P A Q U E チタン C R - 9 5、石原産業社製）20部、脱イオン水4部からなるチタン白分散ペーストに、上記製造例1で得られた樹脂エマルジョン（不揮発分（N V）49%）を52部、製造例Aで得られた水性ウレタンポリマー（不揮発分30%）を17部、増膜助剤としてトクソルベント（昭栄化学製石油系混合溶剤）を3.1部、防腐剤としてバイオカット A F - 4 0（日本曹達社製）を0.05部、防汚剤としてベストサイド201（日本曹達社製）を0.03部、pH調整剤として25%アンモニア水を0.1部、増粘剤としてプライマル A S E - 6 0（ローム・アンド・ハース社製）を2部、架橋剤としてアジピン酸ジヒドラジド7.5%水溶液を3部、消泡剤としてB Y K - 0 2 4（ビックケミー社製）を0.2部混合して水性塗料組成物を得た。

[0066] 得られた水性塗料組成物を用いて、以下に示す評価試験を行った。塗料組成物の組成および評価試験結果を下記表に示す。

[0067] 下地塗膜の作成

下地塗膜製造例1

基材として磨き鋼板を用い、その上に錆止め塗料組成物として、弱溶剤2液型塗料組成物（日本ペイント社製ハイボンファインプライマーII）をエアスプレーで乾燥膜厚50 μ mに塗装し、1日乾燥し、下地塗膜製造例1を得た。

[0068] 低温初期耐水性試験

上記下地塗膜の上に、上記で作成した水性塗料組成物を、5℃環境下で、塗布量が120g/m²となるように刷毛で塗装し、5℃で3時間乾燥させた。作製された塗膜を5℃の水に16時間浸漬し、そして引き上げ直後に、塗膜外観について、J I S K 5 6 0 0 - 8 - 2（国際規格であるI S O 4 6 2 8 - 2 : 2 0 0 3に対応する日本工業規格）に準拠して目視評価し、発生した塗膜フクレの密度および大きさについて、それぞれ等級0～5、1～5で評価を記載した。表4および5には、密度／大きさの形で記載した。それぞれ等級2以下を良、3～5を不良と判定した。密度0の場合は塗膜フクレ

無しなので、大きさ「－」で表した。

密度

0：塗膜フクレが全く生じていない。

1：試験塗膜に対する塗膜フクレの部分の面積が、1%未満と判断される。

2：試験塗膜に対する塗膜フクレの部分の面積が、1%以上3%未満と判断される。

3：試験塗膜に対する塗膜フクレの部分の面積が、3%以上7%未満と判断される。

4：試験塗膜に対する塗膜フクレの部分の面積が、7%以上30%未満と判断される。

5：試験塗膜に対する塗膜フクレの部分の面積が、30%を超えると判断される。

大きさ

1：塗膜フクレの直径が0.5mm未満である。

2：直径0.5mm以上1mm未満の大きさの塗膜フクレが存在する。

3：直径1mm以上2mm未満の大きさの塗膜フクレが存在する。

4：直径2mm以上3mm未満の大きさの塗膜フクレが存在する。

5：直径3mm以上の大きさの塗膜フクレが存在する。

[0069] 下地塗膜製造例2～7

基材として磨き鋼板を用い、その上に錆止め塗料組成物として、弱溶剤2液型塗料組成物（日本ペイント社製ハイボンファインプライマーⅠⅠ）をエアスプレーで乾燥膜厚50μmに塗装し、1日乾燥した。次に、表3に示す各種塗料組成物を、刷毛塗りで乾燥膜厚60μmに塗装し、それぞれの下地塗膜製造例2～7を得た。

[0070] 下地塗膜製造例8～13

下地塗膜製造例2～7をそれぞれ塗装後、被塗物をJIS K5600-7-7（国際規格であるISO 11341：2004に対応する日本工業規格）に従う促進耐候性（キセノンアークランプ法）により3,000時間

劣化させた下地塗膜製造例 8 ～ 13（旧塗膜）を得た。

[0071] [表3]

下地塗膜製造例 2、8	水性ファインウレタン（水性スチレンアクリル塗料）	日本ペイント社製
下地塗膜製造例 3、9	オーデフレッシュ F 100Ⅲ（水性フッ素アクリル塗料）	日本ペイント社製
下地塗膜製造例 4、10	オーデフレッシュ S i 100Ⅱ I（水性シリコンアクリル塗料）	日本ペイント社製
下地塗膜製造例 5、11	1液ファインウレタン U 100（溶剤型酸化重合 NAD 塗料）	日本ペイント社製
下地塗膜製造例 6、12	セラ M レタン（溶剤型 2 液ウレタン塗料）	関西ペイント社製
下地塗膜製造例 7、13	エコホルスⅡ（1 液型油性塗料）	関西ペイント社製

[0072] 耐水フクレ試験

上記各下地塗膜の表面をから拭きし、その上に上記で作成した水性塗料組成物を、乾燥膜厚 60 μm になるように刷毛塗り塗装した。塗装後、23℃で湿度 50% の条件の恒温恒湿部屋で 7 日間養生した。その後、同様の環境下で没水試験を開始した。没水から 7 日後に水から引き上げた。引き上げた直後に、塗膜外観について、JIS K 5600-8-2（国際規格である ISO 4628-2：2003 に対応する日本工業規格）に準拠して目視評価し、発生した塗膜フクレの密度および大きさについて、それぞれ等級 0 ～ 5、1 ～ 5 で評価を記載した。表 4 および 5 には、密度／大きさの形で記載した。それぞれ等級 2 以下を良、3 ～ 5 を不良と判定した。密度 0 の場合は塗膜フクレ無しなので、大きさ「－」で表した。なお、発生した塗膜フクレの密度の等級（0 ～ 5）および大きさの等級（1 ～ 5）は上記と同様である。

[0073] 2 次付着試験

上記耐水フクレ試験の判定から 5 分後に、基盤目テープ剥離試験（2 次付着試験）を実施した。耐水フクレ試験を行った塗装板に対して、カッターナイフ（NT カッター S 型、A 型、またはそれ、相当品）の切り刃を 30 度に保持して、素地に達するよう 2 mm 間隔の平行線を 11 本引き、それらの平行線に直交する 2 mm 間隔の平行線を 11 本引いて、塗膜に 100 個の基盤

目を形成した。この基盤目の上に接着テープ（ニチバン社製の工業用セロハンテープ）を気泡が残らないように指先で均一に圧着させた後、接着テープの端を持ち、塗面に対して60度の角度で引っ張って、塗面からテープを剥がし、100個の基盤目の剥がれの有無などについて、下記基準により目視評価した。

0：基盤目カットの縁が完全に滑らかであり、はく離は確認されない。

1：基盤目カットの交差点においてははく離が確認されるものの、はく離部分の面積は、塗膜全体の5%未満である。

2：はく離部分の面積が、塗膜全体に対して5%以上15%未満である。

3：はく離部分の面積が、塗膜全体に対して15%以上35%未満である。

4：はく離部分の面積が、塗膜全体に対して35%以上65%未満である。

5：はく離部分の面積が、塗膜全体に対して65%以上である。

[0074] 透水試験

スレート板にシーラー（水性カチオンシーラー 日本ペイント社製）をローラーで塗装した。塗装翌日に、調製した水性塗料組成物を、乾燥膜厚が60 μm になるように刷毛塗りで塗装した。塗装後、23℃で湿度50%条件下の恒温恒湿部屋で14日養生した。その後、同様の環境下で透水試験を開始した。透水試験方法および評価基準は、JIS A 6909に記載された透水試験B法に従って実施した。具体的には、14日養生した塗装板を水平に保持し、この塗装板の上に、口径75mmの漏斗を逆さに置き、口径の周りを、シリコンシーリング材を用いて、試験板に止め付け、48時間放置した。漏斗の足の上部に、1目盛り0.05mlのメスピペット（容量5ml）を、ゴム管を用いて連結した。23℃の水を、水面の高さが試験板から250mmとなるように入れ、24時間放置した。水を入れた直後の水面のメスピペットの目盛りと、24時間放置した後の水面のメスピペットの目盛りの差を求めた。

[0075] 実施例2～19および比較例1～8

塗料組成を表4および5に記載するように変更すること以外は、実施例1

と同様に塗料組成物を調製した。その後、実施例 1 と同様にして、低温初期耐水性試験、耐水フクレ試験、2 次付着性試験および透水試験を行った。得られた結果を表 4 および 5 に示す。

[0076]

[表4]

[illegible]

[表5]

			実用例						比較例									
			14	15	16	17	18	19	1	2	3	4	5	6	7	8		
分散配合	水	水道水	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	
	分散剤	DISPER BYK-190	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	
	減化剤	TIPAGUE CR-95	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	
溶剤配合	メイン樹脂	製造例1																
		製造例2															52.00	
		製造例3																
		製造例4	52.00	52.00				52.00	52.00					52.00	52.00			
		製造例5																
		製造例6																
		製造例7																
		製造例8																
		製造例9			52.00													
		製造例10					52.00											
		製造例11							52.00									
		製造例12								52.00								
		製造例13									52.00							
		製造例14										52.00						
		製造例15											52.00					
	水性ウレタンポリマー	製造例A	3.00	34.00	17.00	17.00	0.80	60.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00
		製造例B																
		製造例C																
		製造例D																
		造膜助剤	トクソル	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10
		防滴剤	バイナカット AF-40	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
		防汚剤	ベストサイト 201	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
		pH調整剤	25%アンモニア水	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
		増粘剤	ブラマルASE-60	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
		架橋剤	ヒドランジ(7.5%水溶液)															
	アジピン酸ジヒドランジド(7.5%水溶液)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	17.00		
	コハク酸ジヒドランジド(7.5%水溶液)																	
	消泡剤	BYK-024	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
配合量の合計			80.48	121.48	104.48	104.48	88.28	147.48	104.48	104.48	104.48	104.48	101.48	87.48	87.48	104.48		
ワレナシポリマー(C)ノラ性エマルジョン(A)加不溶成分重量比			0.04	0.40	0.20	0.20	0.01	0.71	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.00	0.20	0.20		
造膜試験 (ml)			2.0	2.0	1.7	2.2	2.5	1.7	0.2	0.3	0.3	5以上	5以上	5以上	0.3	2.5		
耐水フクレ (JIS K5600-8 -2.密度 /大きさ)	さび止め	下地塗膜製造例1	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	4/-	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	
		下地塗膜製造例2	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	3/4	3/3	0/-	2/2	0/-	0/-	0/-	0/-	
		下地塗膜製造例3	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	6/-	3/4	3/4	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	
	塗膜(水性)	下地塗膜製造例4	0/-	0/-	0/-	1/1	0/-	2/1	0/-	2/4	2/4	0/-	3/2	0/-	0/-	0/-	0/-	
		下地塗膜製造例5	0/-	0/-	0/-	0/-	2/1	1/2	3/2	3/4	3/4	3/3	3/2	2/2	3/3	0/-	0/-	
		下地塗膜製造例6	0/-	0/-	0/-	1/1	0/-	0/-	3/3	3/4	3/4	3/3	2/2	2/2	3/3	0/-	0/-	
	塗膜(溶剤)	下地塗膜製造例7	0/-	0/-	0/-	2/1	0/-	1/2	3/4	3/5	3/5	4/3	3/2	2/3	4/3	0/-	0/-	
		下地塗膜製造例8	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	2/1	0/-	3/4	3/3	0/-	3/2	0/-	0/-	0/-	0/-	
		下地塗膜製造例9	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	0/-	3/4	3/4	2/2	2/2	0/-	2/2	0/-	0/-	
	防曇膜(水性)	下地塗膜製造例10	0/-	0/-	0/-	1/1	0/-	2/1	0/-	3/4	3/4	2/3	3/2	0/-	2/3	0/-	0/-	
		下地塗膜製造例11	0/-	0/-	1/1	1/1	0/-	2/1	3/2	3/4	3/4	3/2	2/2	2/2	3/2	0/-	0/-	
		下地塗膜製造例12	0/-	0/-	2/1	0/-	0/-	0/-	3/4	4/4	3/4	3/3	3/2	3/2	3/3	0/-	0/-	
	防曇膜(溶剤)	下地塗膜製造例13	0/-	0/-	0/-	1/2	2/2	1/2	3/2	4/5	4/5	2/4	3/2	3/2	2/4	0/-	0/-	
		さび止め	下地塗膜製造例1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	1	0		
		塗膜(水性)	下地塗膜製造例2	0	0	0	0	0	0	0	3	3	1	3	0	1	0	
	下地塗膜製造例3		0	0	0	0	0	0	0	4	4	1	4	1	1	0		
	下地塗膜製造例4		0	0	0	0	0	0	0	3	3	2	4	0	2	0		
	塗膜(溶剤)	下地塗膜製造例5	0	0	0	0	0	0	3	4	4	3	5	1	3	0		
下地塗膜製造例6		0	0	1	0	0	0	3	4	4	4	5	3	4	0			
下地塗膜製造例7		0	0	1	0	0	0	4	5	4	4	5	4	4	0			
防曇膜(水性)	下地塗膜製造例8	0	0	0	0	0	1	1	4	4	1	4	1	1	0			
	下地塗膜製造例9	0	0	0	0	0	1	1	4	4	1	4	1	1	0			
	下地塗膜製造例10	0	0	1	1	1	1	1	4	4	3	4	1	3	0			
防曇膜(溶剤)	下地塗膜製造例11	0	0	1	1	1	1	4	5	5	4	5	1	4	0			
	下地塗膜製造例12	0	0	1	1	1	0	4	5	5	4	5	4	4	0			
	下地塗膜製造例13	0	0	1	1	1	1	4	5	5	4	5	4	4	0			
低濃切羽耐水性			1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	0/-	0/-	1/2	3/3	1/1	1/1	4/3		

[0078] 上記実施例から明らかなように、請求項 1 に記載の塗料組成物は、低温初期耐水性、耐水フクレおよび 2 次付着性が優れている。

[0079] 比較例 1 および 2 は、成分 (A) の調製において連鎖移動剤を用いていない例である。この比較例では、透水性が低くなり、下地によっては耐水フクレおよび 2 次付着性が悪くなっている。

比較例 3 は、D A A M の含有量がモノマーの総質量に対して 4 質量%以下の例である。この比較例では、透水性が低く、耐水フクレおよび 2 次付着性のいずれも下地がさび止め（下地製造例 1）の場合を除いて良くない。

比較例 4 は、D A A M の量がモノマーの総質量に対して 40 質量%より多い例である。この比較例では、透水性の値が非常に高く、耐水フクレおよび 2 次付着性が良くない。

比較例 5 は、架橋剤であるヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体（B）を含まない例である。この比較例では、低温初期耐水性、耐水フクレおよび 2 次付着性のいずれも良くない。

比較例 6 は、成分 (C) の水性ウレタンポリマーを含まない例である。この比較例では、下地塗膜の種類によっては、耐水フクレおよび 2 次付着性が良くない。

比較例 7 は、特許文献 1 記載の水性エマルション A を用いた例である。この水性エマルション A は、連鎖移動剤を用いることなく調製されている。この比較例では、下地によっては耐水フクレおよび 2 次付着性が悪くなっている。

比較例 8 は、ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体（B）の含有量が、水性エマルション（A）の重合に用いられるダイアセトン（メタ）アクリルアミド（a）1 当量に対して、ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体（B）が有するヒドラジノ基の当量が 2 当量よりも多い例である。この比較例では、低温初期耐水性が悪くなっている。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明は、下地に対する付着性に優れた常温硬化型水性塗料組成物を提供する。本発明の塗料組成物は、特に、下地塗膜に直接塗装した場合でも、長期の降雨に曝されるなどの高湿度条件であっても、下地塗膜との付着性（2

次付着性で評価する付着性)が保たれる。

請求の範囲

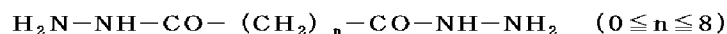
[請求項1]

(a) ダイアセトン (メタ) アクリルアミド、および
 (b) 前記成分 (a) と共重合しうる不飽和モノマー、
 を含有し、成分 (a) の量がモノマー総質量に対して 4 ～ 40 質量%
 であるモノマー混合物を連鎖移動剤の存在下に乳化重合して得られた
 水性エマルジョン (A)、
 ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体 (B)、および
 水性ウレタンポリマー (C)、
 を含有する、常温硬化型水性塗料組成物であって、
 前記ヒドラジンおよび／またはヒドラジド誘導体 (B) の含有量は
 、前記水性エマルジョン (A) の重合に用いられるダイアセトン (メ
 タ) アクリルアミド (a) 1 当量に対して、ヒドラジンおよび／また
 はヒドラジド誘導体 (B) が有するヒドラジノ基の当量が 2 当量以下
 となる量である、
 常温硬化型水性塗料組成物。

[請求項2]

前記ヒドラジド誘導体は、下記化学式：

[化1]



で表されるジヒドラジド化合物である、請求項 1 記載の常温硬化型水
 性塗料組成物。

[請求項3]

前記連鎖移動剤の量が、前記モノマー混合物 (成分 (a) および成
 分 (b) の合計) の質量／連鎖移動剤の質量の比で、100/0.1
 ～100/3.0 の範囲内である、請求項 1 または 2 記載の常温硬化
 型水性塗料組成物。

[請求項4]

前記水性ウレタンポリマー (C) の含有量が、水性ウレタンポリマ
 ー (C) の不揮発分質量／水性エマルジョン (A) の不揮発分質量の
 比で、1/100～50/100 の範囲内である、請求項 1 ～ 3 いず

れかに記載の常温硬化型水性塗料組成物。

[請求項5]

前記連鎖移動剤は、ラウリルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、チオグリコール酸-2-エチルヘキシル、2-メチル-5-*t*-ブチルチオフェノール、四臭化炭素、 α -メチルスチレンダイマーからなる群から選択される1種またはそれ以上である、請求項1～4いずれかに記載の常温硬化型水性塗料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D157/04(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D133/26(2006.01)i,
C09D175/04(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)

C09D1/00-C09D201/10, C08L1/00-C08L101/16, C08F2/00-C08F301/00,
B05D1/00-B05D7/26

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-179102 A (Mitsubishi Yuka Badische Co., Ltd.), 20 July 1993 (20.07.1993), claims; 0008, 0011, 0021, 0029, 0034, 0038; examples (Family: none)	1-5 1-5
X Y	JP 2003-96387 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 03 April 2003 (03.04.2003), claims; 0024, 0027, 0030, 0044, 0045, 0047, 0077, 0084 & JP 2003-73613 A & JP 2003-73612 A & JP 2002-167517 A & US 2002/0128379 A1 & EP 1211293 A2	1-5 1-5

☒ 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
12 June 2015 (12.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058088

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-51559 A (Mitsubishi Yuka Badische Co., Ltd.), 02 March 1993 (02.03.1993), claims; 0006, 0013, 0014, 0023, 0025; examples (Family: none)	1-5 1-5
X Y	JP 6-256709 A (Mitsubishi Yuka Badische Co., Ltd.), 13 September 1994 (13.09.1994), claims; 0013, 0021, 0027, 0036; examples (Family: none)	1-5 1-5
X Y	JP 10-310739 A (Mitsubishi Chemical BASF Co., Ltd.), 24 November 1998 (24.11.1998), claims; 0014, 0020, 0021, 0028, 0032; examples (Family: none)	1-5 1-5
X Y	JP 8-27412 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 January 1996 (30.01.1996), claims; 0015, 0019, 0023, 0025, 0027; examples (Family: none)	1-5 1-5
X Y	JP 5-98071 A (Mitsubishi Yuka Badische Co., Ltd.), 20 April 1993 (20.04.1993), claims; 0009, 0021, 0022, 0023, 0030, 0034, 0035; examples (Family: none)	1-5 1-5
X Y	WO 2006/077738 A1 (Nippon Paint Co., Ltd.), 27 July 2006 (27.07.2006), 0028, 0032, 0040, 0042, 0078; claims & JP 2007-169449 A & CN 101094899 A & KR 2007091166 A & GB 2435602 A	1-5 1-5
Y	JP 9-95645 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 08 April 1997 (08.04.1997), claims; 0019, 0021, 0093, 0097 (Family: none)	1-5
Y	JP 5-339542 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 21 December 1993 (21.12.1993), claims; 0008, 0009 (Family: none)	1-5
Y	JP 7-11193 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 13 January 1995 (13.01.1995), claims; 0007, 0021 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D157/04(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D133/26(2006.01)i, C09D175/04(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（I P C））

Int.Cl. C09D1/00～C09D201/10, C08L1/00～C08L101/16, C08F2/00～C08F301/00, B05D1/00～B05D7/26

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	J P 5 - 1 7 9 1 0 2 A	1 ～ 5
Y	(三菱油化バーディッシュエ株式会社) 1 9 9 3 . 0 7 . 2 0 , 特許請求の範囲, 0008, 0011, 0021, 0029, 0034, 0038, 実施例 (ファミリーなし)	1 ～ 5

☒ 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

1 2 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

安 藤 達 也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

9 2 8 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	J P 2003-96387 A (関西ペイント株式会社) 2003.04.03, 特許請求の範囲, 0024, 0027, 0030, 0044, 0045, 0047, 0077, 0084, & J P 2003-73613 A & J P 2003-73612 A & J P 2002-167517 A & U S 2002/0128379 A1 & E P 1211293 A2	1~5 1~5
X Y	J P 5-51559 A (三菱油化バーディッシュエ株式会社) 1993.03.02, 特許請求の範囲, 0006, 0013, 0014, 0023, 0025, 実施例, (ファミリーなし)	1~5 1~5
X Y	J P 6-256709 A (三菱油化バーディッシュエ株式会社) 1994.09.13, 特許請求の範囲, 0013, 0021, 0027, 0036, 実施例, (ファミリーなし)	1~5 1~5
X Y	J P 10-310739 A (三菱化学ビーエーエスエフ株式会社) 1998.11.24, 特許請求の範囲, 0014, 0020, 0021, 0028, 0032, 実施例, (ファミリーなし)	1~5 1~5
X Y	J P 8-27412 A (三菱レイヨン株式会社) 1996.01.30, 特許請求の範囲, 0015, 0019, 0023, 0025, 0027, 実施例, (ファミリーなし)	1~5 1~5
X Y	J P 5-98071 A (三菱油化バーディッシュエ株式会社) 1993.04.20, 特許請求の範囲, 0009, 0021, 0022, 0023, 0030, 0034, 0035, 実施例, (ファミリーなし)	1~5 1~5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2006/077738 A1 (日本ペイント株式会社) 2006.07.27, 0028, 0032, 0040, 0042, 0078, 請求の範囲, & J P 2007-169449 A & C N 101094899 A & K R 2007091166 A & G B 2435602 A	1~5 1~5
Y	J P 9-95645 A (日本ペイント株式会社) 1997.04.08, 特許請求の範囲, 0019, 0021, 0093, 0097, (ファミリーなし)	1~5
Y	J P 5-339542 A (関西ペイント株式会社) 1993.12.21, 特許請求の範囲, 0008, 0009, (ファミリーなし)	1~5
Y	J P 7-11193 A (関西ペイント株式会社) 1995.01.13, 特許請求の範囲, 0007, 0021, (ファミリーなし)	1~5