

(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
2010年4月1日(01.04.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/035641 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/02 (2006.01) *C09D 133/14* (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) *C09D 163/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/065807
- (22) 国際出願日: 2009年9月10日(10.09.2009)
- (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 2008-250337 2008年9月29日(29.09.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ペイント株式会社(NIPPON PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5318511 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 庄 克彦 (SHO, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒5728501 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内 Osaka (JP). 今村 宗夫 (IMAMURA, Munao) [JP/JP]; 〒5728501 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内 Osaka (JP). 雲林院 崇宏 (UJII, Takahiro) [JP/JP]; 〒5728501 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 粕井 孝文 (MOMII, Takafumi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満6丁目1番2号 千代田ビル別館7階 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: AQUEOUS COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水性塗料組成物

(57) Abstract: An aqueous coating composition having excellent low-temperature curability. The aqueous coating composition contains a water-soluble or water-dispersed polyamine resin (A) having one or more first amine groups and/or second amine groups in each molecule, and a compound (B) having one or more (meth)acryloyl groups in each molecule. The polyamide resin (A) has an amine equivalent weight of 100-3000, and the compound (B) has a viscosity at 25°C of not more than 3000 mPa·s.

(57) 要約: 低温硬化性に優れる水性塗料組成物を提供すること。分子内に1つ以上の第1アミン基および/または第2アミン基を有する水溶性または水分散型のポリアミン樹脂(A)と、分子内に1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(B)とを含み、該ポリアミン樹脂(A)のアミン当量が1000~3000であり、該化合物(B)の25°Cにおける粘度が3000 mPa・s以下である。



WO 2010/035641 A1

明 細 書

発明の名称：水性塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、水性塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境保護の観点から、溶剤系塗料から水性塗料へ転換することが社会的に求められている。このような水性塗料としては、例えば、エポキシ樹脂とポリアミン化合物とを含む２液型水性塗料組成物が挙げられる（特許文献１）。このような水性塗料組成物は、常温以上の温度では十分な硬化性を示し、正常な塗膜を形成し得る。しかし、低温下（例えば、５℃前後）では硬化性に劣るので、低温地（例えば、冬期の屋外）で使用する場合は、本来の十分な塗膜性能を発揮し難いという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開平１１－１６６１５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は上記従来の課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、低温硬化性に優れる水性塗料組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の水性塗料組成物は、分子内に１つ以上の第１アミン基および/または第２アミン基を有する水溶性または水分散型のポリアミン樹脂（Ａ）と、分子内に１つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（Ｂ）とを含み、該ポリアミン樹脂（Ａ）のアミン当量が１００～３０００であり、該化合物（Ｂ）の２５℃における粘度が３０００ｍＰａ・ｓ以下である。

[0006] 好ましい実施形態においては、上記水性塗料組成物が２液型水性塗料組成

物であり、主剤塗料液が上記ポリアミン樹脂（A）を含み、硬化剤が上記化合物（B）を含む。

[0007] 好ましい実施形態においては、上記ポリアミン樹脂（A）が、アクリル系ポリアミン樹脂またはエポキシ系ポリアミン樹脂である。

[0008] 好ましい実施形態においては、上記化合物（B）の分子量が150以上2000以下である。

[0009] 好ましい実施形態においては、上記化合物（B）が水溶性化合物であり、かつ上記ポリアミン樹脂（A）が水分散型樹脂である。

[0010] 好ましい実施形態においては、上記化合物（B）が、自己乳化性化合物である。

[0011] 好ましい実施形態においては、上記化合物（B）が、上記ポリアミン樹脂（A）により乳化または分散されている。

[0012] 好ましい実施形態においては、上記化合物（B）が、水溶性化合物および非水溶性化合物の混合物である。

[0013] 好ましい実施形態においては、上記化合物（B）が、乳化物である。

[0014] 好ましい実施形態においては、上記硬化剤が、乳化剤をさらに含む。

発明の効果

[0015] 本発明の水性塗料組成物は、分子内に1つ以上の第1アミン基および/または第2アミン基を有する水溶性または水分散型のポリアミン樹脂（A）と、分子内に1つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（B）とを含むことにより、優れた低温硬化性を示す。すなわち、上記ポリアミン樹脂（A）および上記化合物（B）を用いれば、これらが互いに高い反応性を示し低温下においても反応が進むので、低温下での硬化性に優れた水性塗料組成物を得ることができる。さらに、上記ポリアミン樹脂（A）と上記化合物（B）との反応により得られる生成物は、上記ポリアミン樹脂（A）が上記化合物（B）により架橋した構造を有し得るので、塗膜性能に優れた水性塗料組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0016] A. 水性塗料組成物の概要

本発明の水性塗料組成物は、分子内に1つ以上の第1アミン基および/または第2アミン基を有する水溶性または水分散型のポリアミン樹脂（A）と、分子内に1つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（B）とを含み、ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）との反応により硬化し、塗膜を得ることができる。

[0017] 本発明の水性塗料組成物は、好ましくは、主剤塗料液および硬化剤からなる2液型水性塗料組成物であり、当該主剤塗料液は上記ポリアミン樹脂（A）を含み、当該硬化剤は上記化合物（B）を含む。上記ポリアミン樹脂（A）および上記化合物（B）を2液型水性塗料組成物として用いることにより、ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とについて両者が互いに高い反応性を示す組み合わせを選択することができるので、低温硬化性に優れる水性塗料組成物を得ることができる。

[0018] 上記ポリアミン樹脂（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量に対して、好ましくは5～95重量%であり、さらに好ましくは10～90重量%である。

[0019] 上記化合物（B）の含有量は、水性塗料組成物の全固形分量に対して、好ましくは2～40重量%であり、さらに好ましくは5～30重量%である。

[0020] 上記ポリアミン樹脂（A）が有するアミン基の個数と上記化合物（B）が有する（メタ）アクリロイル基の個数の比（アミン基：アクリロイル基）は、好ましくは1：0.5～1：1.5であり、さらに好ましくは1：0.75～1：1.25であり、特に好ましくは1：0.9～1：1.1である。なお、本明細書において「アミン基の個数」とは、ポリアミン樹脂（A）が、分子内に第1アミン基を有する場合（第1アミン基および第2アミン基を有する場合も含む）は第1アミン基の個数（すなわち、第2アミン基の個数は含まない）を意味し、分子内に第2アミン基のみを有する場合は第2アミン基の個数を意味する。

[0021] 本発明の水性塗料組成物は、必要に応じて、顔料、溶剤、添加剤などを配

合しても良い。顔料としては、例えば、酸化チタン、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、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、タルク等の体質顔料が挙げられる。溶剤としては、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（ＣＳ－１２）、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（ＣＳ－１６）、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が挙げられる。添加剤としては、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、酸化防止剤等が挙げられる。

[0022] B. ポリアミン樹脂（Ａ）

本発明の水性塗料組成物に用いられるポリアミン樹脂（Ａ）は、１つ以上の第１アミン基および/または第２アミン基を有し、かつ水溶性または水分散型の樹脂であれば任意の適切な樹脂が採用され得る。このような樹脂としては、例えば、脂肪族ポリアミン樹脂、芳香族ポリアミン樹脂、脂環族ポリアミン樹脂が挙げられる。

[0023] ポリアミン樹脂（Ａ）が有するアミン基の量は、アミン当量として１００～３０００であり、さらに好ましくは５００～２０００であり、特に好ましくは８００～１５００である。ポリアミン樹脂（Ａ）のアミン当量がこのような範囲であれば、ポリアミン樹脂（Ａ）は水溶性または水分散性を有し、低温硬化性に優れる塗膜を得ることができる。上記アミン当量は、ポリアミン樹脂（Ａ）が第１アミンを有する場合、第１アミン基１個あたりの樹脂固

形分の分子量で示され、ポリアミン樹脂（Ａ）が第１アミン基を有しない場合、第２アミン基の１個あたりの樹脂固形分の分子量で示される。ポリアミン樹脂（Ａ）のアミン当量は、原料配合量から求めることができる。

[0024] 上記ポリアミン樹脂（Ａ）の分子量（数平均）は、所望の塗膜物性に応じて、任意の適切な分子量を採用し得る。好ましくは、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５００～２００００であり、さらに好ましくは１０００～３０００である。ポリアミン樹脂（Ａ）の分子量がこのような範囲であれば、ポリアミン樹脂（Ａ）と上記化合物（Ｂ）とを容易に混合させることができるので、効率的に反応させることができる。また、ポリアミン樹脂（Ａ）の分子量がこのような範囲であれば、防食性、耐水性、付着性に優れる塗膜を得ることができる。

[0025] 上記ポリアミン樹脂（Ａ）のガラス転移温度は、所望の塗膜物性に応じて、任意の適切なガラス転移温度を採用し得る。好ましくは－５０～１００℃、さらに好ましくは０～５０℃である。

[0026] 上記ポリアミン樹脂（Ａ）は、アミン基を酸で中和することにより、水性化したものを用いることができる。酸の種類および中和率（水性化前のポリアミン樹脂のアミン基に対する中和率）は、所望とするポリアミン樹脂（Ａ）の状態（水溶性～水分散体）に応じて、任意の適切な酸の種類およ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（水性化前のポリアミン樹脂のアミン基に対する中和率）は、好ましくは１０～７０％であり、さらに好ましくは、１５～５０％である。

[0027] 上記ポリアミン樹脂（Ａ）は、好ましくはエポキシ樹脂をアミン変性したエポキシ系ポリアミン樹脂またはアクリル樹脂をアミン変性したアクリル系ポリアミン樹脂であり、なかでも好ましくはエポキシ系ポリアミン樹脂である。エポキシ系ポリアミン樹脂であれば、より防食性能にすぐれる水性塗料組成物を得ることができるからである。すなわち、ポリアミン樹脂（Ａ）としてのエポキシ系ポリアミン樹脂および上記化合物（Ｂ）を用いることによ

り、エポキシ樹脂－ポリアミン化合物からなる従来のエポキシ樹脂塗料組成物と同等以上の優れた防食性能を発揮する塗膜を、低温下においても形成することができる水性塗料組成物を得ることができる。

[0028] 上記エポキシ系ポリアミン樹脂およびアクリル系ポリアミン樹脂は、任意の適切な変性方法により得られ得る。上記変性方法としては、例えば、第1アミン基含有ポリアミンをエポキシ樹脂またはアクリル樹脂に付加する方法、ケチミン化したアミン基含有化合物をエポキシ樹脂またはアクリル樹脂に付加する方法が挙げられる。このようにして得られたポリアミン樹脂（A）は、分子内に1つ以上の第1アミン基および/または第2アミン基、ならびに2級水酸基を有している。上記ポリアミン樹脂は、当該ポリアミン樹脂（A）の第1アミン基、第2アミン基および/または水酸基の一部にエポキシ基、酸無水物基、酸ハロゲン基、イソシアネート基等の官能基を有する化合物を反応させて得られる樹脂であってもよい。使用するポリアミン樹脂の一部として、このような官能基を反応させたポリアミン樹脂を含有させることにより、得られる塗膜の物性を調整することができる。

[0029] 上記第1アミン基含有ポリアミンをエポキシ樹脂またはアクリル樹脂に付加する方法とは、すなわち上記第1アミン基含有ポリアミンの第1アミン基とエポキシ樹脂またはアクリル樹脂の反応基（例えば、エポキシ基）とを反応させて第2アミン基を形成させ、その結果、第2アミン基を有する上記エポキシ系ポリアミン樹脂または上記アクリル系ポリアミン樹脂を生成させる方法である。

[0030] 上記ケチミン化したアミン基含有化合物をエポキシ樹脂またはアクリル樹脂に付加する方法とは、すなわち上記ケチミン化したアミン基含有化合物とエポキシ樹脂またはアクリル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アミン基を形成させ、その結果、第1アミン基を有する上記エポキシ系ポリアミン樹脂または上記アクリル系ポリアミン樹脂を生成させる方法である。なお、上記ケチミン化したアミン基含有化合物とエポキシ樹脂またはアクリル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2級アミンを併存させてもよい。

[0031] 上記エポキシ樹脂は、任意の適切なものが使用され得る。好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂またはビスフェノールF型エポキシ樹脂であり、特に好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂である。

[0032] 上記エポキシ樹脂のエポキシ当量は、所望の塗膜物性に応じて決定し得る。好ましくは180~2000、さらに好ましくは400~1500である。エポキシ樹脂のエポキシ当量がこのような範囲であれば、耐水性、防食性、付着性に優れる塗膜を得ることができる。

[0033] 上記エポキシ樹脂は、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て鎖延長して、分子量を増加させたり、変性させることができる。上記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。

[0034] 上記エポキシ樹脂は、用途に応じて、アミン変性させる前に、脂肪酸を付加させてエポキシ基の数を減らすことにより、アミン変性させる部位を減らして、反応性を低下させて用いてもよい。

[0035] 上記アクリル樹脂は、任意の適切なものが使用され得る。好ましくはエポキシ基および/またはグリシジル基を有するラジカル重合性モノマーを含むモノマー組成物を共重合して得られるアクリル樹脂である。上記エポキシ基および/またはグリシジル基を有するラジカル重合性モノマーとしては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート等が挙げられる。

[0036] 上記第1アミン基含有ポリアミンとしては、例えば、ジエレントリアミン、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。これらは、単独で用いてもよく組み合わせて用いてもよい。

[0037] 上記ケチミン化したアミン基含有化合物は、第1アミン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。上記第1アミン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アミン基含有ポリアミン；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。これらは、単独で用いてもよく組み合わせて用いてもよい。上記ケトンとしては、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。

[0038] C. 化合物（B）

本発明の水性塗料組成物に用いられる化合物（B）は、分子内に1以上の（メタ）アクリロイル基を有する。

[0039] 上記化合物（B）の分子量は、好ましくは150以上2000以下であり、さらに好ましくは200以上1700以下、特に好ましくは250以上1300以下である。化合物（B）の分子量が、このような範囲であれば、ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とを特殊な混合装置を使用することなく、容易に混合でき、分散性に優れた塗料組成物を得ることができる。その結果、ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とが相互に効率よく反応させることができ、硬化性に優れた水性塗料組成物を得ることができる。なお、上記化合物（B）の分子量は、化学式から算出することができる。

[0040] 上記化合物（B）の有する（メタ）アクリロイル基の数は、1以上であり、好ましくは、2～4である。化合物（B）の有する（メタ）アクリロイル基の数は、所望の塗膜物性に応じて、決定され得る。

[0041] 上記化合物（B）の25℃における粘度は、3000mPa・s以下であり、好ましくは50mPa・s以上3000mPa・s以下であり、さらに好ましくは50mPa・s以上2200mPa・s以下であり、特に好ましくは50mPa・s以上1100mPa・s以下である。化合物（B）の粘度がこのような範囲であれば、ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とを特殊な混合装置を使用することなく、容易に混合でき、分散性に優れた塗料組

成物を得ることができる。その結果、ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とを相互に効率よく反応させることができ、硬化性に優れる水性塗料組成物を得ることができる。

[0042] 上記化合物（B）としては、例えば、多価アルコールの重合性不飽和モノカルボン酸エステル化合物（例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパンtria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、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジメタアクリレート、ペンタエリスリトールtriaアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタアクリレート、グリセロールアクロキシジメタアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタンジメタアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタントriaアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパンジアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパンジメタアクリレートなど）、エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体とカルボキシル基含有エチレン性不飽和基単量体との付加物（例えば、グリシジルアクリレートやグリシジルメタアクリレートとアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸との反応物など）、多価アミンの重合性不飽和

モノカルボン酸アミド化合物（例えば、エチレンジアミンジアクリレートなど）が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく組み合わせて用いてもよい。

[0043] 上記化合物（B）が、上記ポリアミン樹脂（A）と容易に混合可能である（両者が反応し得る）必要のあることは上述のとおりである。好ましくは、ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とは、容易に混合可能である（両者が反応し得る）範囲内において、不均一な状態で用いられる。さらに好ましくは、化合物（B）とポリアミン樹脂（A）とは、互いに異なる相状態にて用いられる。このような状態であれば、ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）との急激な反応の進行を抑制することができ、反応性を適度に調整することができるので、例えば、本発明の水溶性塗料組成物を2液型塗料として使用する場合に、取り扱い性に優れる水性塗料組成物を得ることができる。このような状態の好ましい例としては、化合物（B）が水溶性化合物でありかつポリアミン樹脂（A）が水分散型樹脂である場合、化合物（B）が自己乳化性である場合、および化合物（B）がポリアミン樹脂（A）により乳化または分散され得る場合が挙げられる。なお、上記化合物（B）が、「非水溶性」、「水溶性」または「自己乳化性」のいずれであるかの判断は、室温下において、化合物（B）5gを100gの水に加え、これを攪拌し（例えば、3分間）、静置した後（例えば、5分後）の状態を目視して行うことができる。静置後に、沈殿が生じていれば「非水溶性」、沈殿がなく透明であれば「水溶性」、沈殿がなく濁りがあれば「自己乳化性」と判断することができる。

[0044] 上記化合物（B）は、例えば、ポリエチレンオキシドによって変性されている場合、そのエチレンオキシド付加モル数を増やすことで、親水性を高めて水溶性または自己乳化性の化合物とすることができる。

[0045] 上記水溶性の化合物（B）としては、例えば、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート（EO30mol）、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（EO20mol）、エトキシ化トリメチロールプロパン

トリアクリレート（EO30mol）、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（EO35mol）、エトキシ化グリセリントリアクリレート（EO20mol）、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート（EO30mol）等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく組み合わせて用いてもよい。なお、本明細書において、例えば「EO30mol」の表記は、分子中に30個のエチレンオキシドを有していることを表す。

[0046] 上記自己乳化性の化合物（B）としては、例えば、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート（EO9mol）、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート（EO14mol）、ポリエチレングリコール#1000ジアクリレート（EO23mol）、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート（EO10mol）、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート（EO20mol）、エトキシ化グリセリントリアクリレート（EO9mol）、ポリエチレングリコール#1000ジメタクリレート（EO23mol）等が挙げらる。これらは、単独で用いてもよく組み合わせて用いてもよい。

[0047] 上記ポリアミン樹脂（A）により乳化または分散され得る化合物（B）としては、例えば、ポリエチレングリコール#200グリコールジアクリレート（EO4mol）、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート（EO3mol）、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート（EO4mol）、プロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート（PO3mol）、1, 10-デカンジオールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、エトキシ化2-メチル-1, 3-プロパンジオールジアクリレート（EO2mol）、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート（PO2mol）、トリプロピレングリコールジアクリレート（PO3mol）、ポリプロピレングリコール#400ジアクリレート（PO7mol）、ポリプロピレングリコール#700ジアクリレート（PO12mol）、エトキシ化トリメチロールプロパントリ

アクリレート（EO3mol）、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（EO9mol）、トリメチロールプロパントリアクリレート、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）、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（EO4mol）、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（PO4mol）、プロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート（PO4mol）、エチレングリコールジメタクリレート（EO1mol）、ジエチレングリコールジメタクリレート（EO2mol）、トリエチレングリコールジメタクリレート（EO3mol）、テトラエチレングリコールジメタクリレート（EO4mol）、ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート（EO9mol）、ポリエチレングリコール#600ジメタクリレート（EO14mol）、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート（EO2.6mol）、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート（EO4mol）、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート（EO6mol）、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート（EO10mol）、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート（EO17mol）、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エトキシ化ポリプロピレングリコール#700ジメタクリレート（PO12mol,EO6mol）、グリセリンジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート（PO3mol）、ポリプロピレングリコール#400ジメタクリレート（PO7mol）、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリメタクリレート（EO9mol）等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく組み合わせて用いてもよい。

[0048] 上記化合物（B）は、好ましくは、水溶性化合物と非水溶性化合物とを組み合わせ、これらの混合物として用いられる。このように、水溶性化合物

と非水溶性化合物との混合物を用いれば、水溶性化合物により、容易に非水溶性化合物を反応系へ導入することができる。また、得られる塗料は低温硬化性に優れる。分子内に1つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する水溶性化合物としては、例えば、上述の水溶性の化合物（B）が挙げられる。分子内に1つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する非水溶性化合物としては、例えば、プロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート（PO4mol）等の完全に水溶化しない化合物が挙げられる。水溶性の化合物（B）と非水溶性の化合物（B）との混合比率（水溶性／非水溶性）は、好ましくは1／9～9／1であり、さらに好ましくは2／8～8／2である。

[0049] 一つの実施形態においては、上記ポリアミン樹脂（A）と上記化合物（B）とを混合させる前に、化合物（B）を有機溶剤で希釈してもよい。当該有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノブチエーテル（BC）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（BDG）等が挙げられる。このように化合物（B）をあらかじめ、有機溶剤で希釈すれば、ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とを特殊な混合装置を使用することなく混合でき、分散性に優れた塗料組成物を得ることができる。その結果、ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とを相互に効率よく反応させることができる。

[0050] 別の実施形態においては、上記化合物（B）は乳化物である。すなわち、上記ポリアミン樹脂（A）と上記化合物（B）とを混合させる前に、化合物（B）に乳化剤を混合させてもよく、化合物（B）が分散剤、乳化剤または水性樹脂により乳化または分散されていてもよい。また、本発明の水性塗料組成物が2液型水性塗料組成物である場合、上記硬化剤に乳化剤をさらに含有させてもよい。これらの処理を行えば、ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とを特殊な混合装置を使用することなく混合でき、分散性に優れた塗料組成物を得ることができる。その結果、ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とを相互に効率よく反応させることができる。また、これらの処理を行えば、化合物（B）を非危険物として取り扱うことができる。上記乳化剤としては、例えば、ノニオン系乳化剤、アニオン系乳化剤等が用いられる。ノニ

オン系乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。アニオン系乳化剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルサクシネートスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸エステル塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩等が挙げられる。上記分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸ソーダ塩、スチレンマレイン酸共重合体のハーフエステルのアンモニウム塩等が挙げられる。上記水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸エステルのソーダ塩等が挙げられる。

[0051] さらに別の実施形態においては、上記ポリアミン樹脂（Ａ）と上記化合物（Ｂ）とを混合させる前に、化合物（Ｂ）をポリアミン樹脂（Ａ）とは異なる樹脂の分散体中に分散させてもよい。上記樹脂の分散体としては、例えば、アクリル樹脂のエマルションおよびディスパージョン、ウレタン樹脂のエマルションおよびディスパージョン等が挙げられる。このように化合物（Ｂ）をあらかじめ、樹脂の分散体中に分散させれば、ポリアミン樹脂（Ａ）と化合物（Ｂ）とを特殊な混合装置を使用することなく混合でき、分散性に優れた塗料組成物を得ることができる。その結果、ポリアミン樹脂（Ａ）と化合物（Ｂ）とを相互に効率よく反応させることができる。

[0052] D. 塗装方法

本発明の水性塗料組成物は、任意の適切な被塗物に塗装し得る。代表的には、鉄の表面である。

[0053] 本発明の水性塗料組成物の塗装方法としては、例えば、刷毛塗り、エアスプレー、エアレススプレー、ローラー塗装などが挙げられる。

[0054] 本発明の水性塗料組成物の塗布量としては、用途に応じて任意の適切な塗布量に設定し得る。一般的には、 $10 \sim 300 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

- [0055] 本発明の水性塗料組成物の乾燥方法としては、任意の適切な乾燥方法が採用され得る。好ましくは、自然乾燥または加熱乾燥である。すなわち、本発明の水性塗料組成物は、常温硬化型の塗料組成物として用いてもよく、加熱硬化型の塗料組成物として用いてもよい。自然乾燥の場合、乾燥時間は、好ましくは24時間以上、さらに好ましくは1週間以上である。

実施例

- [0056] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例には限定されない。なお、特に明記しない限り、実施例における部および%は重量基準である。また、実施例における評価項目は以下の通りである。

- [0057] (塗膜状態)

実施例および比較例で得られた塗料を25℃下で塗装および乾燥(24時間)したガラス板を目視にて、塗膜のつや、透明性、ブツ・ハジキ等の塗膜異常を評価した。

つや ○：つやの高いもの
 △：半つや程度のもの
 ×：つやのないもの

透明性 ○：全く、またはほとんど濁りのないもの
 △：やや濁りのあるもの
 ×：濁りの大きいもの

塗膜異常 ○：全く、またはほとんどブツ・ハジキのないもの
 △：少しブツ・ハジキのあるもの
 ×：全面にブツ・ハジキのあるもの

(硬化性)

実施例および比較例で得られた塗料を25℃下および5℃下でガラス板に塗装および乾燥(24時間)して塗膜を得た後、当該塗膜をそれぞれ塗装時

および乾燥時と同様の温度下において、メチルエチルケトン（MEK）を含ませたガーゼにてこすり、ガラス素地が露出するまでの往復回数を測定した。なお、表中における「>200」の表記は、200往復してもなおガラス素地が露出しなかったことを意味する。また、露出するまでの往復回数が100回以上の塗膜が合格である。

（防食性）

実施例で得られた塗料をサンドブラスト板に200 g/m²となるよう、刷毛で塗布し、20℃で7日間乾燥させることにより、試験片を得た。当該試験片に対し、JIS K 5600 7-7に定めるサイクル腐食試験を実施し、120サイクル後の塗膜状態を下記基準に基づいて確認した。

試験片の表面に対する塗膜に生じた錆面積の割合

◎：0.05%未満

○：0.05%以上0.1%未満

△：0.1%以上0.3%未満

×：0.3%以上

[0058] [製造例1] ポリアミン樹脂（エポキシ系ポリアミン樹脂）の作製

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のエポキシ樹脂702部、ビスフェノールA269部、ダイマー酸108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部存在下、エポキシ当量1270になるまで117℃で反応させた。その後、アミノエチルエタノールアミンのケチミン化合物（73質量%MIBK溶液）255部を加え、117℃で1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、数平均分子量2400、アミン当量1184のエポキシ系ポリアミン樹脂を得た。

[0059] [製造例2] エポキシ系ポリアミン樹脂の乳化

製造例1で得たエポキシ系ポリアミン樹脂に、酢酸を加え、中和率20.0%（樹脂のアミン基に対する中和率）となるようにし、イオン交換水を加

え希釈した。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、エマルションIを調製した。

[0060] [製造例3] ポリアミン樹脂（アクリル系ポリアミン樹脂）の作製

攪拌機、冷却器、窒素導入管、温度計及び滴下ロートを備えた反応槽に、MIBK670部を仕込み110℃に昇温した。この反応槽に、滴下ロートを用い、スチレン540部、アクリル酸n-ブチル400部、グリシジルメタアクリレート140部、MIBK100部及びt-ブチルパーオクトエート20部とからなる溶液を3時間かけて滴下した。滴下終了後30分間にわたり110℃で保持した後、t-ブチルパーオクトエート2部とMIBK50部とからなる溶液を30分間で滴下した。この滴下終了後、さらに1時間、110℃にて反応を継続させ、エポキシ基を含む不揮発分60%のアクリル樹脂ワニスを得た。得られたワニス1920部に、アミノエチルエタノールアミンのケチミン化合物（73質量%MIBK溶液）255部を加え、117℃で1時間反応させ、数平均分子量10000、アミン当量1184のアクリル系ポリアミン樹脂を得た。

[0061] [製造例4] アクリル系ポリアミン樹脂の乳化

製造例3で得たアクリル系ポリアミン樹脂に、酢酸を加え、中和率20.0%（樹脂のアミン基に対する中和率）となるようにし、イオン交換水を加え希釈した。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、エマルションIIを調製した。

[0062] [製造例5] ポリアミン樹脂（エポキシ系ポリアミン樹脂）の作製

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のエポキシ樹脂742部、ビスフェノールA336部、MIBK190部を仕込み、ベンジルジメチルアミン1部存在下、エポキシ当量1270になるまで117℃で反応させた。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）350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（カーデュラ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、数平均分子量2600、アミン当量947のエポキシ系ポリアミン樹脂を得た。

[0063] [製造例6] エポキシ系ポリアミン樹脂の乳化

製造例5で得たエポキシ系ポリアミン樹脂に、酢酸を加え、中和率20.0%（樹脂のカチオン性基に対する中和率）となるようにし、イオン交換水を加え希釈した。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、エマルションIIIを調製した。

[0064] [実施例1]

ポリアミン樹脂(A)として製造例2で得られたエマルションI2960部に、ディスパーで攪拌しながら、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル(DPNB)118部を加えた後、さらに、ディスパー攪拌しながら、化合物(B)としてエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート(EO20mol)(新中村化学社製 商品名「AT-20E」)392部を加え、10分間攪拌し、クリヤー塗料を得た。得られた塗料を25℃および5℃の環境下で、6milのアプリケーターにてガラス板に塗装し、塗装時と同じ環境下で24時間乾燥させて塗膜を得た。その後、得られた塗膜の塗膜状態および硬化性を評価した。結果を表2に示す。

[0065] [実施例2~10]

化合物(B)をエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート(EO20mol)392部に代えて、表1に示す化合物(B)を表2に示す含有量で用いた以外は、実施例1と同様にして、塗膜を得た。その後、得られた塗膜の塗膜状態および硬化性を評価した。結果を表2に示す。

[0066] [実施例11]

ポリアミン樹脂(A)をエマルションIに代えて、製造例4で得られたエマルションIIを用いた以外は、実施例10と同様にして、塗膜を得た。その後、得られた塗膜の塗膜状態および硬化性を評価した。結果を表2に示す。

[0067] [実施例 1 2]

イオン交換水 159 部、ニューコール 740（日本乳化剤社製、ノニオン系乳化剤）16 部をディスパーにて攪拌し、均一に溶解させ乳化剤水溶液を調整した。その後、化合物（B）であるエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（EO3mol）143 部を加え、ディスパーにて 10 分攪拌し粗分散させた。さらに超音波ホモジナイザーにて平均粒子径 350 nm になるまで分散し、化合物（B）の乳化物を得た。

ポリアミン樹脂（A）として製造例 6 で得られたエマルション I I I 2367 部に、ディスパーで攪拌しながら、ジプロピレングリコール n-ブチルエーテル（DPnB）118 部を加えた後、さらに、ディスパー攪拌しながら、先に得られた化合物（B）の乳化物 318 部（化合物（B）の含有量 143 部）を加え、10 分間攪拌し、クリヤー塗料を得た。得られた塗料については、実施例 1 と同様にして、塗膜を得た。その後、得られた塗膜の塗膜状態および硬化性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0068]

[表1]

化合物(B) No.	化合物(B)	分子量	粘度 (mPa・s)	官能基数	アクリロイル基 当量	特性※
1	エトキシ化トリメチロールプロパンジアクリレート (EO20mol)	1176	350	3	392	水溶性
2	エトキシ化グリセリントリアクリレート(EO20mol)	1130	190	3	377	水溶性
3	ポリエチレングリコール#400 ジアクリレート(EO9mol)	508	58	2	254	自己乳化性
4	エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート(EO10mol)	776	620	2	388	自己乳化性
5	エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート(EO20mol)	1200	700	2	600	自己乳化性
6	エトキシ化グリセリントリアクリレート(EO9mol)	650	95	3	217	自己乳化性
7	エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート(EO4mol)	512	1100	2	256	ポリアミン樹脂(A)により 乳化・分散され得る
8	トリメチロールプロパンジアクリレート	296	95	3	99	ポリアミン樹脂(A)により 乳化・分散され得る
9	ペンタエリスリトールジアクリレート	298	700	3	99	ポリアミン樹脂(A)により 乳化・分散され得る
10	プロポキシ化ビスフェノール A ジアクリレート(PO4mol)	568	2200	2	284	非水溶性
11	エトキシ化トリメチロールプロパンジアクリレート(EO3mol)	428	60	3	143	非水溶性

※化合物(B) 5gを100gの水に加え、これを攪拌、静置した後、目視により外観を確認し、沈殿が生じていれば「非水溶性」、
沈殿がなく透明であれば「水溶性」、沈殿がなく濁りがあれば「自己乳化性」とした。

[0069]

[表2]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
化合物(B) No.			1	2	3	4	5	6
塗料 組成	ポリアミン樹脂 (A) (部)	エマルション I	2960	2960	2960	2960	2960	2960
		エマルション II	—	—	—	—	—	—
	DPnB(部)		118	118	118	118	118	118
	化合物(B)(部)		392	377	254	388	600	217
塗膜 状態	つや		○	○	○	○	○	○
	透明性		○	○	○	○	○	○
	ブツ・ハジキ		○	○	○	○	○	○
硬化 性	25℃		>200	>200	120	150	150	>200
	5℃		150	150	100	100	100	200

			実施例7	実施例8	実施例9	実施例10		実施例11		実施例12
化合物(B) No.			7	8	9	2	10	2	10	11
塗料 組成	ポリアミン樹脂 (A) (部)	エマルション I	2960	2960	2960	2960		—		—
		エマルション II	—	—	—	—		2960		—
		エマルション III	—	—	—	—		—		2367
	DPnB(部)		118	118	118	118		118		118
	化合物(B)(部)		256	99	99	189	133	189	133	143 (318) [※]
塗膜 状態	つや		○	○	○	○		○		○
	透明性		○	○	△	○		○		○
	ブツ・ハジキ		○	○	○	○		○		○
硬化 性	25℃		150	150	>200	>200		>200		>200
	5℃		130	110	130	>200		>200		>200

※括弧内は乳化物としての量

[0070] [実施例 13]

水道水100部、DISPERBYK-190（ビックケミー社製 顔料分散剤）34部、BYK-019（ビックケミー社製 消泡剤）2部、炭酸カルシウム170部、酸化チタン185部、カルシウム系防錆顔料2部からなる顔料分散組成物を、ディスパーにて30分間分散した。次いで、ポリアミン樹脂（A）として製造例2で得られたエマルションI450部、DPn

B 1 8 部、アデカノールUH-420（アデカ社製 会合型増粘剤）10部を加えて混合し、主剤塗料液とした。さらに、ディスパーで攪拌しながら、化合物（B）としてプロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート（PO4mol）41部をDPnB41部に溶解させたものを加え、10分間攪拌し、エナメル塗料を得た。得られた塗料を25℃および5℃の環境下で、6m i lのアプリケーターにてガラス板に塗装し、塗装時と同じ環境下で24時間乾燥させて塗膜を得た。その後、得られた塗膜の塗膜状態、硬化性および防食性を評価した。結果を表3に示す。

[0071] [実施例14]

プロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート（PO4mol）41部に代えて、エトキシ化グリセリントリアクリレート（EO9mol）（新中村化学社製 商品名「A-GLY-9E」、化合物（B）No. 6）33部を用いた以外は、実施例13と同様にして、塗膜を得た。その後、得られた塗膜の塗膜状態、硬化性および防食性を評価した。結果を表3に示す。

[0072] [実施例15]

ポリアミン樹脂（A）として製造例2で得られたエマルションI450部に代えて、製造例4で得られたエマルションII450部を用いた以外は、実施例13と同様にして、塗膜を得た。その後、得られた塗膜の塗膜状態、硬化性および防食性を評価した。結果を表3に示す。

[0073] ポリアミン樹脂（A）として製造例2で得られたエマルションI450部に代えて、製造例6で得られたエマルションIII450部を用いたこと、および化合物（B）として、プロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート（PO4mol）41部をDPnB41部に溶解させたものに代えて、実施例12で製造したエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（EO3mol）の乳化物61部を用いたこと以外は、実施例13と同様にして、塗膜を得た。その後、得られた塗膜の塗膜状態、硬化性および防食性を評価した。結果を表3に示す。

[0074]

[表3]

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
化合物(B) No.		10	6	10	11
塗料組成	主剤塗料液 (部)	971	971	971	971
	主剤に含まれる エマルション	エマルション I	エマルション I	エマルション II	エマルション III
	化合物(B) (部)	41 (82)*	33	41 (82)*	27 (61)*
硬化性	25°C	>200	>200	>200	>200
	5°C	120	150	120	150
防食性		◎	○	△	◎

※括弧内は溶液または乳化物としての量

[0075] [比較例 1]

化合物 (B) を用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして、塗膜を得た。その後、得られた塗膜の塗膜状態および硬化性を評価した。結果を表 4 に示す。

[0076] [比較例 2]

化合物 (B) に代えて、分子量 4 2 0 0、粘度 3 0, 0 0 0 m P a ・ s、官能基数 2 のウレタンアクリレート (U A - W 2 新中村化学工業社製) 2 1 0 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、塗膜を得た。その後、得られた塗膜の塗膜状態および硬化性を評価した。結果を表 4 に示す。

[0077] [比較例 3]

化合物 (B) に代えて、分子量 5 6 2、粘度 6 6 0 0 m P a ・ s、官能基数 6 のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 9 4 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、塗膜を得た。その後、得られた塗膜の塗膜状態および硬化性を評価した。結果を表 4 に示す。

[0078] [比較例 4]

化合物 (B) に代えて、分子量 5 1 0、粘度 1 0 0, 0 0 0 m P a ・ s、アクリロイル基数 2 のビスフェノール型エポキシ樹脂 (リポキシ V R - 7 7

昭和高分子社製) 255部を用いた以外は、実施例1と同様にして、塗膜を得た。その後、得られた塗膜の塗膜状態および硬化性を評価した。結果を表4に示す。

[0079] [表4]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
塗膜状態	つや	○	○	×	×
	透明性	○	○	△	×
	ブツ・ハジキ	○	○	×	×
硬化性	25℃	20	30	50	50
	5℃	20	20	30	30

[0080] [比較例5]

アデカレジンEM-101-50 (アデカ社製水性エポキシ樹脂エマルジョン; エポキシ等量1000、固形分50%) 1000部、DPnB50部を混合し、主剤塗料液とした。

次に、硬化剤としてサンマイドWH-900 (エアープロダクツ社製 変性脂肪族ポリアミン、不揮発分60% アミン価220) 200部を主剤塗料液に加え、ディスパー攪拌により混合した。得られた塗料を25℃および5℃の環境下で、6milのアプリケーターにてガラス板に塗装し、塗装時と同じ環境下で24時間乾燥させて塗膜を得た。得られた塗膜の硬化性を評価したところ、25℃における硬化性は良好 (耐MEK>200回) であり、5℃においては全く硬化していなかった (MEKにて容易に溶けた)。

[0081] 表2および表3より明らかなように、本発明の水性塗料組成物によれば、従来の水性塗料 (比較例5) では得られなかった低温下における十分な硬化性を得ることができる。

[0082] また、実施例 1 3、1 4 および 1 6 の結果（表 3）より明らかなように、ポリアミン樹脂としてエポキシ系ポリアミン樹脂を用いれば、低温硬化性に加えて、優れた防食性を示す塗膜が得られる水性塗料組成物を得ることができる。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明の水性塗料組成物は、建設塗料、重防食塗料として、橋梁、建築物外装、床、建材等の錆止め、シーラー、プライマー等に好適に利用され得る。

請求の範囲

- [請求項1] 分子内に1つ以上の第1アミン基および/または第2アミン基を有する水溶性または水分散型のポリアミン樹脂（A）と、
分子内に1つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（B）とを含み、
該ポリアミン樹脂（A）のアミン当量が100～3000であり、
該化合物（B）の25℃における粘度が3000mPa・s以下である、
水性塗料組成物。
- [請求項2] 前記水性塗料組成物が2液型水性塗料組成物であり、
主剤塗料液が前記ポリアミン樹脂（A）を含み、硬化剤が前記化合物（B）を含む、請求項1に記載の水性塗料組成物。
- [請求項3] 前記ポリアミン樹脂（A）が、アクリル系ポリアミン樹脂またはエポキシ系ポリアミン樹脂である、請求項1または2に記載の水性塗料組成物。
- [請求項4] 前記化合物（B）の分子量が、150以上2000以下である、請求項1から3のいずれかに記載の水性塗料組成物。
- [請求項5] 前記化合物（B）が水溶性化合物であり、かつ前記ポリアミン樹脂（A）が水分散型樹脂である、請求項1から4のいずれかに記載の水性塗料組成物。
- [請求項6] 前記化合物（B）が、自己乳化性化合物である、請求項1から4のいずれかに記載の水性塗料組成物。
- [請求項7] 前記化合物（B）が、前記ポリアミン樹脂（A）により乳化または分散されている、請求項1から4のいずれかに記載の水性塗料組成物。
。
- [請求項8] 前記化合物（B）が、水溶性化合物および非水溶性化合物の混合物である、請求項1から4のいずれかに記載の水性塗料組成物。
- [請求項9] 前記化合物（B）が、乳化物である、請求項1から4のいずれかに

記載の水性塗料組成物。

[請求項10] 前記硬化剤が、乳化剤をさらに含む、請求項2から4のいずれかに記載の水性塗料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D201/02(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D133/14(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)

C09D1/00-201/10, C08L1/00-101/16

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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	US 3975251 A (SCM Corp.), 17 August 1976 (17.08.1976), the entire specification (Family: none)	1-10
A	JP 55-31889 A (PPG Industries Inc.), 06 March 1980 (06.03.1980), the entire specification & US 4198331 A & US 4256560 A & GB 2028830 A & DE 2934485 A & FR 2434843 A	1-10
A	JP 3-152168 A (Shikoku Kaken Kogyo Co., Ltd.), 28 June 1991 (28.06.1991), claims; page 2, lower right column, lines 4 to 19 (Family: none)	1-10



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
20 November, 2009 (20.11.09)

Date of mailing of the international search report
08 December, 2009 (08.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D201/02 (2006.01) i, C09D5/02 (2006.01) i, C09D133/14 (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 (I P C))

Int.Cl. C09D1/00-201/10, C08L1/00-101/16

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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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	US 3975251 A (S C M Corporation) 1976.08.17, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 55-31889 A (ピーピージー・インダストリーズ・インコーポレイ テッド) 1980.03.06, 明細書全体 & US 4198331 A & US 4256560 A & GB 2028830 A & DE 2934485 A & FR 2434843 A	1-10
A	JP 3-152168 A (四国化研工業株式会社) 1991.06.28, 特許請求の範 囲, 2 頁右下欄 4 ~ 1 9 行 (ファミリーなし)	1-10

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

2 0 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 2 . 2 0 0 9

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)

藤原 浩子

4 V

9 1 5 5

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