



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C09D 163/00, 5/00	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/14905 (43) 国際公開日 1994年7月7日 (07.07.94)		
<table border="0"><tr><td data-bbox="129 427 790 1234"> (21) 国際出願番号 PCT/JP93/01844 (22) 国際出願日 1993年12月21日 (21. 12. 93) (30) 優先権データ 特願平4/342642 1992年12月22日 (22. 12. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 森園賢一 (MORIZONO, Kenichi) [JP/JP] 原田 平 (HARADA, Taira) [JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka) 〒160 東京都新宿区四谷四丁目3番地極楽ビル 大島特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL) . 添付公開書類 国際調査報告書 </td><td data-bbox="790 427 1458 1234"></td></tr></table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01844 (22) 国際出願日 1993年12月21日 (21. 12. 93) (30) 優先権データ 特願平4/342642 1992年12月22日 (22. 12. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 森園賢一 (MORIZONO, Kenichi) [JP/JP] 原田 平 (HARADA, Taira) [JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka) 〒160 東京都新宿区四谷四丁目3番地極楽ビル 大島特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL) . 添付公開書類 国際調査報告書	
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01844 (22) 国際出願日 1993年12月21日 (21. 12. 93) (30) 優先権データ 特願平4/342642 1992年12月22日 (22. 12. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 森園賢一 (MORIZONO, Kenichi) [JP/JP] 原田 平 (HARADA, Taira) [JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka) 〒160 東京都新宿区四谷四丁目3番地極楽ビル 大島特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT, NL) . 添付公開書類 国際調査報告書				
(54) Title : WATER-BASE COATING RESIN COMPOSITION AND WATER-BASE COATING COMPOSITION (54) 発明の名称 水性塗料用樹脂組成物および水性塗料組成物 (57) Abstract A water-base coating resin composition substantially comprising a mixture of: (1) a reaction product (C) between an aromatic polyol resin (A-1) and a carboxylated acrylic resin (B), (2) an aromatic epoxy resin (D), and (3) another aromatic polyol resin (A-2), wherein the ratio of component (A-1) to component B by weight satisfies the relationship of the formula (I): $85/15 \leq (A-1)/(B) \leq 15/85$, and the proportions of components (C), (D) and (A-2) satisfy the relationship of the formulae (II): $1 \leq (D) + (A-2) \leq 80$ and (III): $1 \leq (D) \leq 80$, the total weight of them being 100. A water-base coating composition is prepared by dispersing the above resin composition in an aqueous medium without using any organic solvent. The obtained coating composition is excellent in long-term stability and gives a coating film which is excellent in retorting resistance, adhesion to metal, processability and chemical resistance and can be cured at a comparatively low temperature.				

(57) 要約

本発明は、

(1) 芳香族系ポリオール樹脂 (A-1) とカルボキシル基含有アクリル系樹脂 (B) との反応生成物 (C)、

(2) 芳香族系エポキシ樹脂 (D)

および

(3) 芳香族系ポリオール樹脂 (A-2)

より実質的になる樹脂混合物であって、A-1成分/B成分の割合は重量で下記式 (I) を満足し、C成分、D成分およびA-2成分の割合は、これらの合計を100 (重量) としたとき、下記式 (II) および (III) を満足することを特徴とする水性塗料用樹脂組成物である。

$$85/15 \leq (A-1) / (B) \leq 15/85 \dots\dots (I)$$

$$1 \leq (D) + (A-2) \leq 80 \dots\dots\dots (II)$$

$$1 \leq (D) \leq 80 \dots\dots\dots (III)$$

本発明の前記樹脂組成物は、水性媒体に分散させることによって、有機溶媒を使用しない水性塗料組成物が形成される。この水性塗料組成物は、経時安定性に優れ、得られた塗膜は耐レトルト性、金属に対する密着性、加工性、耐薬品性に優れており、比較的低温で塗膜を硬化させることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	DE ドイツ	KR 大韓民国	PL ポーランド
AU オーストラリア	DK デンマーク	KZ カザフスタン	PT ポルトガル
BB パルバドス	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	RO ルーマニア
BE ベルギー	FI フィンランド	LK スリランカ	RU ロシア連邦
BF ブルキナ・ファソ	FR フランス	LU ルクセンブルグ	SD スーダン
BG ブルガリア	GA ガボン	LV ラトヴィア	SE スウェーデン
BJ ベナン	GB イギリス	MC モナコ	SI スロヴェニア
BR ブラジル	GE ジョージア	MD モルドバ	SK スロヴァキア共和国
BY ベラルーシ	GN ギニア	MG マダガスカル	SN セネガル
CA カナダ	GR ギリシャ	ML マリ	TD チャード
CF 中央アフリカ共和国	HU ハンガリー	MN モンゴル	TG トーゴ
CG コンゴ	IE アイルランド	MR モーリタニア	TJ タジキスタン
CH スイス	IT イタリア	MW マラウイ	TT トリニダード・トバゴ
CI コート・ジボアール	JP 日本	NE ニジェール	UA ウクライナ
CM カメルーン	KE ケニア	NL オランダ	US 米国
CN 中国	KG キルギスタン	NO ノルウェー	UZ ウズベキスタン共和国
CS チェコスロヴァキア	KP 朝鮮民主主義人民共和国	NZ ニュー・ジーランド	VN ヴィエトナム
CZ チェコ共和国			

明細書

1. 発明の名称

水性塗料用樹脂組成物および水性塗料組成物

5 2. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、芳香族系ポリオール樹脂および芳香族系エポキシ樹脂を主成分とする水性塗料用樹脂組成物並びに水性塗料組成物に関するものであって、より詳しくは、金属用の塗料組成物として、とくに缶内面用塗料、PCM塗料として優れた塗膜を形成しうる水性塗料用樹脂組成物並びに水性塗料組成物に関する。

従来技術とその問題点

有機溶剤を用いる溶剤系塗料の場合、有機溶剤の使用は、省資源、省エネルギーおよび環境保全の点から、従来より使用を規制する方向にある。このため、水系の溶剤を用いる塗料への移行が望まれている。

特に、金属表面を塗装する缶用塗料、PCM塗料（プレコートメタル塗料）や防食塗料の場合、水系の溶剤を用いる塗料への移行は、エポキシ樹脂塗料を中心に検討され、そのためのエポキシ樹脂の水溶性化に関して種々の方法が提案されている。

例えば、特開昭53-1228号公報および特開昭53-1285号公報には、エポキシ樹脂の存在下で、ベンゾイルパーオキサイド等のラジカル開始剤を用い、カルボキシル基含有モノマーを含むアクリル系モノマーを重合し、エポキシ樹脂の脂肪族炭化水素部位よりグラフト化を行い、得られたポリマーを、アンモニア、アミン等の塩基性化合物を用いて水中に分散させる方法が開示されている。

しかしながら、上記方法によれば、安定性の高いエマルジョンを得るためにグラフト率を高める必要があり、製造時に、高価で且つ爆発の危険の高いベンゾイルパーオキサイド等のラジカル開始剤を、大量に使用しなければならないという欠点があった。

この解決法として、特開昭 5 5 - 3 4 8 1 号公報には、カルボキシル基含有ビニールポリマーをアミン系エステル化触媒の存在下で、エポキシ樹脂のエポキシ基とエステル化を行い、カルボキシル基含有
5 有ビニールポリマー変性された実質上エポキシ基を有しないエポキシ樹脂を得て、これを塩基で中和して水中に分散させる方法が開示されている。

しかしながら、上記方法によれば、エポキシ樹脂のエポキシ基を実質的に完全に消費するまで反応させたものであるので、樹脂の高
10 分子量化ないしは、高架橋化が避けられない。特に、缶用塗料は塗膜の硬度とともに加工に耐え得る可撓性が劣り、塗膜の加工性に問題がある。

また、これらの組成物を缶内面用塗料に使用する場合、主成分のエポキシ樹脂やアクリル系樹脂に起因する低分子量化合物が缶内容
15 物に溶出し、食品衛生面における問題点を有していた。さらには、このような低分子量化合物の溶出を防止するためには、塗膜の完全硬化が必要であり、そのため、高温で焼付けを行う必要があり、焼付に多量のエネルギーを要し、焼付スピードも遅くなることが問題であった。

20 本発明者らは、上記従来技術の欠点を認識し、これを解決し得る水性塗料として、芳香族系ポリオール樹脂 (A) と、カルボキシル基含有アクリル系樹脂 (B) との反応生成物 (C) のアンモニウム塩、および／またはアミン塩で、成分 (A) と成分 (B) が固形分換算の重量比で (A) / (B) = 9 5 ないし 5 / 9 5 である水性塗
25 料用組成物を発明し先に提案した (特開平 4 - 2 8 5 6 3 6 号公報)。

発明が解決しようとする課題

そこで本発明者らは、前記発明の水性塗料の優れた諸性質を維持しつつ、さらに耐薬品性、加工性などの特性が改良された水性塗料を開発すべく研究を行った。

かくして本発明の第 1 の目的は、経時安定性に優れた塗膜を形成

する金属塗料の水性塗料用樹脂組成物を提供することにある。

本発明の第2の目的は、金属板面上で塗膜を低温で硬化することが可能な水性塗料用樹脂組成物を提供することにある。

- 5 本発明の第3の目的は、塗膜形成後低分子量成分の含有量が少なく且つ硬化塗膜は金属素地との密着性に優れている水性塗料用樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、耐薬品性および加工性に優れた塗膜を形成する水性塗料用樹脂組成物を提供することにある。

- 10 本発明のさらに他の目的はレトルト処理に対して優れた安定性を有する塗膜を形成する水性塗料用樹脂組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、前記した優れた諸性質を有する塗膜を形成するための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

- 15 本発明者らの研究によれば、前記本発明の目的は、

(1) 芳香族系ポリオール樹脂 (A-1) とカルボキシル基含有アクリル系樹脂 (B) との反応生成物 (C)、

(2) 芳香族系エポキシ樹脂 (D)

および

- 20 (3) 芳香族系ポリオール樹脂 (A-2)

より実質的になる樹脂混合物であって、A-1成分/B成分の割合は重量で下記式(I)を満足し、D成分およびA-2成分の割合は、樹脂混合物を100(重量)としたとき、下記式(II)および(III)を満足することを特徴とする水性塗料用樹脂組成物が提供される。

- 25 $85/15 \leq (A-1)/(B) \leq 15/85 \dots\dots (I)$

$$1 \leq (D) + (A-2) \leq 80 \dots\dots\dots (II)$$

$$1 \leq (D) \leq 80 \dots\dots\dots (III)$$

さらに本発明によれば、前記水性塗料用樹脂組成物および水性媒体とよりなる水性塗料組成物が提供される。

以下本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明の水性塗料用樹脂組成物は、樹脂成分としてC成分およびD成分を必須成分とし、必要によりさらに(A-2)成分よりなる樹脂組成物である。これら各成分のそれぞれについて先ず説明する。

- 5 C成分は、芳香族系ポリオール樹脂(A-1)とカルボキシル基含有アクリル系樹脂(B成分)との反応生成物である。ここで芳香族系ポリオール樹脂(A-1)は、本発明の樹脂組成物中に必要により配合される芳香族系ポリオール樹脂(A-2)と実質的に同じ範ちゅうから選ばれるものであり、(A-1)成分と(A-2)成分とは同一であってよくまた異なってもよい。従って本発明において(A-1)成分および(A-2)成分は、まとめてA成分とし称すことがある。

- A成分としての芳香族系ポリオール樹脂[前述したおり(A-1)成分および(A-2)成分を意味する]は、数平均分子量が350
15 ~40,000、好ましくは1,000~10,000の範囲のものが適当であり、また1分子中に1級水酸基が平均して0.01~4.0個、好ましくは0.2~3.0個含有し、2級水酸基が平均して2.0個以上、好ましくは4.0~30.0個含有しているのが望ましく、さらに分子中にエポキシ基を実質的に含有しないものが有利である。

- 20 前記A成分の芳香族系ポリオール樹脂は、芳香族系エポキシ樹脂のエポキシ基を末端封止剤で変成することによって得られたものである。この原料となる芳香族系エポキシ樹脂は、樹脂骨格に芳香族炭化水素骨格を有するものであれば特に限定されないが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂および
25 ノボラック型エポキシ樹脂等が好ましく例示される。

これらの原料となる芳香族系エポキシ樹脂は、通常、1分子中に平均1.1ないし2.0個のエポキシ基を有し、数平均分子量が、700以上、好ましくは、1400以上のものである。

この芳香族系エポキシ樹脂の変性に用いられる封止剤は、芳香族系エポキシ樹脂のエポキシ基を封止するもので、フェノール類、カ

ルボン酸類、第1級アミン類、第2級アミン類、メルカプタン類、アルコール類および水等がある。

- これらの封止剤は、反応性の水素原子を有するものであるが、これらに限定されるものではなく、アルキルハライド、グリニヤール試薬、アルキルリチウム等の求該試剤などの反応性の水素原子を有しない封止剤も容易に利用できる。封止剤の具体例を示すと、フェノール類としては、例えばビスフェノールA、アルキルモノフェノール、レゾルシノール等が挙げられる。
- 10 カルボン酸類としては、例えばモノカルボン酸化合物として、安息香酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸等の他に、ヒマシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、トール油脂肪酸、亜麻仁油脂肪酸および綿実油脂肪酸などの動植物油脂肪酸が挙げられ、多価カルボン酸化合物として、グルタル酸、マレイン酸、アジピン
- 15 酸、コハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、グリコール酸および酒石酸等が挙げられる。

- また、第1級アミンおよび第2級アミンとしては、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのヒドロキシルアミン等の他に、プロピルアミン、エチルアミン、ジプロピルアミンおよびジエ
- 20 チルアミンなどのアルキルアミン等が挙げられる。

- 芳香族系エポキシ樹脂の分子量を増大することが必要な場合には、封止剤としてフェノール類、特にビスフェノールAを使用するのが有用である。原料のエポキシ樹脂のエポキシ基の濃度に対して、過剰量のビスフェノールAを用いることにより、分子量の増大とエポ
- 25 キシ樹脂のエポキシ基の封止が可能となる。

また、分子量を増大することが必要でない場合は、モノカルボン酸化合物、第1級第2級アミンを使用するのが、エポキシ基との反応性が高いので有用である。

用いる封止剤は、1種のみではなく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

封止剤の種類および量は、芳香族系ポリオール樹脂〔A成分〕の分子量、1級水酸基の量、2級水酸基の量およびエポキシ基の量に影響を与えるので、これらの量が前記範囲を満足するように、適宜
5 選択することが肝要である。特にA成分中にエポキシ基が実質的に存在しない場合には、このA成分とB成分との反応において、エポキシ基とカルボキシル基との過剰反応によるゲル化を制御することが可能であり、またA成分中の1級水酸基の量が前記範囲の場合にも過剰なエステル化反応に基づく網目構造を有したマイクロゲル体
10 の発生を抑制できるので好ましいことである。

本発明におけるC成分は、前記したとおり前記A成分である芳香族系ポリオール樹脂と、B成分であるカルボキシル基含有アクリル系樹脂との反応生成物である。このB成分は、数平均分子量が300
0～60,000、好ましくは400～20,000の範囲のものが
15 望ましく、その樹脂は固形分換算で25～450、好ましくは200～350の酸価を有しているものが有利である。B成分の数平均分子量が前記範囲のものは、塗膜の架橋密度が適当で且つ加工性に優れ、また芳香族系ポリオール樹脂との反応の際ゲル化を起すこともない。

20 B成分のカルボキシル基含有アクリル系樹脂は、(1)カルボキシル基含有ビニルモノマー、(2)芳香族系ビニルモノマー、(3) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のアルキルエステル、ヒドロキシアアルキルエステルおよびN-ヒドロキシアアルキルアミドから成る群より選ばれる少なくとも1種類のモノマーの重合によって得
25 ることができる。モノマーは前記B成分の重合度および酸価を満足するように前記の中から選択し組合せて使用される。重合は有機溶媒中で、アゾビスイソブチロニトリルあるいはベンゾイルパーオキサイドなどの通常のラジカル重合開始剤を用いて60℃ないし170℃の温度で行なわれる。

前記B成分の重合に使用されるモノマーの具体例を以下説明する。

(1) カルボキシ基含有ビニルモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸およびフマル酸などが挙げられる。

5 (2) 芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレンおよびクロルスチレン等のスチレン系モノマーが挙げられる。

(3) α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のアルキルエステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸
10 イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *n*-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸 *n*-ヘキシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 *n*-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシルおよびアクリル酸ジエチル
アミノエチル酸の炭素数 1 ~ 12 のアルキルエステル
15 類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 *n*-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸 *n*-ヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸 *n*-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸グリシジル等のメタク
20 リル酸の炭素数 1 ~ 12 のアルキルエステル類が挙げられる。

また、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチルおよび
メタクリル酸ヒドロキシプロピル等のヒドロキシアルキル（炭素数
25 1 ~ 5）エステルが挙げられる。

さらに、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の *N*-ヒドロキシアルキルアミドとしては、例えば、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミドおよび *N*-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等の *N*-置換（メタ）アクリル系モノマー等が挙げられる。

前記した B 成分の樹脂を得るためのモノマーとして、カルボキシ

ル基含有ビニルモノマーの割合が、全モノマー中少なくとも25重量%、好ましくは25～75重量%の範囲であるのが望ましい。カルボキシル基含有モノマーの割合が前記範囲の場合は、本発明の組成物の水性媒体中における分散安定性が良く、塗装した場合の塗膜の耐溶剤性に優れ、しかも缶内面に塗膜を形成させた場合フレーバー性も良好である。また共重合体の製造時における粘度も適切な樹脂の製造が容易であり、本発明の樹脂組成物からの塗膜は、耐水性に優れ、特に缶内面に塗膜を形成させた場合、レトルト処理後に塗膜に白化が発生することもない。

前記A成分とB成分との反応によってC成分が製造される。この反応は溶媒中でアンモニア或いはアミン類の如き塩基触媒またはテトラアルコキシチタン、四塩化錫、四塩化チタンなどの如きルイス酸触媒の存在下または不存在下に100～200℃、好ましくは120～170℃の範囲の温度で実施するのが好ましい。使用する溶剤としては、例えばトルエン、キシレン、ジブチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ヘキシルセロソルブ、ジエチルカルビトールおよびジブチルカルビトールなどが挙げられる。

本発明におけるC成分を製造するためのA成分とB成分とは、芳香族系ポリオール樹脂（A成分）中の1級水酸基と、カルボキシル基含有アクリル系樹脂（B成分）中のカルボキシル基とのエステル化反応が主反応となるように選択することが望ましく、そのため反応は比較的高温で行なうことが有利である。反応温度が前記範囲の場合、反応時間が実用的範囲内で反応が進行し、A成分中の2級水酸基とB成分中のカルボキシル基との副反応が進行してゲル化が起ることも少なくなる。

A成分とB成分との反応の進行は、酸価の減少の測定およびゲルパーミネーションクロマトグラフィによる分子量分布を測定することにより所望の範囲に制御することができる。

反応生成物（C成分）中のA成分とB成分の固形分比は重量で85／15ないし15／85の範囲であり、好ましくは、80／20ないし40／60の範囲から選ばれる。

- 5 本発明の水性塗料用樹脂組成物を形成するD成分は芳香族系エポキシ樹脂であり、この樹脂は数平均分子量が350～40,000、好ましくは700～20,000特に好ましくは1,400～10,000の範囲のものが好適である。またD成分は通常1分子中平均して1.1～2.0のエポキシ基を含有するのが好ましい。
- 10 D成分の樹脂は、芳香族炭化水素骨格を有するエポキシ樹脂であればよいが、具体例としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、およびノボラック型エポキシ樹脂等が例示される。

- 本発明の水性塗料用樹脂組成物は、C成分（A-1成分とB成分との反応生成物）とD成分と必須成分とし、必要によりさらにA成分（A-2成分）が配合される。そしてC成分におけるA-1成分とB成分との割合は重量で下記式（I）を満足する範囲であり、好ましくは下記式（I'）を満足する範囲である。

$$85/15 \leq (A-1)/(B) \leq 15/85 \dots\dots (I)$$

- 20 $80/20 \leq (A-1)/(B) \leq 40/60 \dots\dots (I')$

また本発明の樹脂組成物は、各樹脂の合計重量を100としたとき、D成分とA-2成分との合計重量は下記式（II）、好ましくは下記式（II'）を満足する範囲である。

$$1 \leq (D) + (A-2) \leq 80 \dots\dots (II)$$

- 25 $30 \leq (D) + (A-2) \leq 70 \dots\dots (II')$

一方D成分は下記式（III）、好ましくは下記式（III'）を満足する範囲である。

$$1 \leq (D) \leq 80 \dots\dots (III)$$

$$20 \leq (D) \leq 70 \dots\dots (III')$$

さらにC成分は、前記式（II）から換算されるが下記式（IV）、

好ましくは下記式 (IV') を満足する範囲である。

$$20 \leq (C) \leq 99 \dots\dots (IV)$$

$$30 \leq (C) \leq 70 \dots\dots (IV')$$

- 5 (A-2) 成分は、使用しないでもよいが通常下記式 (V)、好ましくは下記式 (V') の範囲である。

$$0 \leq (A-2) \leq 50 \dots\dots (V)$$

$$0 \leq (A-2) \leq 30 \dots\dots (V')$$

- 本発明の樹脂組成物においては、前記したように C 成分に対して、
- 10 芳香族系エポキシ樹脂 (D 成分) および必要により芳香族系ポリオール樹脂 (A-2) を添加混合することにより、カルボキシル基含有アクリル系樹脂 (B 成分) の全樹脂量に対する割合を減少させることができ、そのため硬化後の遊離のカルボキシル基が減少しゲル分率が高くなる。これらのことにより樹脂組成物から形成された塗
- 15 膜は耐水性、耐薬品性に優れボイルなどのレトルト処理後の塗膜の白化が抑えられるなど物性が向上する。

- 本発明の樹脂組成物中の過剰のカルボキシル基が存在する場合には、過剰のカルボキシル基は、アンモニアもしくはアミン類を用いて、アンモニウム塩またはアミン塩とするのが好ましい。望ましくは
- 20 は最終組成物の pH が 5 ないし 11 となる量のアンモニアもしくはアミン類を加えるのが有利である。

- その際、用いるアミン類としては、例えばエチルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン等のアルキルアミン類、2-ジメチルアミノエタノール、
- 25 ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、ジメチルアミノメチルプロパノール等のアルコールアミン類、モルホリン等が使用される。またエチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の多価アミンも使用できる。

本発明の樹脂組成物は、これを水性媒体中に加えて分散せしめて水性塗料組成物として用いる。ここで、水性媒体とは少なくとも 1

0重量%が水である、水単独もしくは水と親水性有機溶剤との混合物を意味する。親水性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、
5 *sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、イソブタノール、3-
メチル-3-メトキシブタノール等のアルキルアルコール類、メ
チルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチル
セロソルブ、ヘキシルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカ
ルビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエ
10 チレングリコール、ヘキシレングリコール等のエーテルアルコール
類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等
のエーテルエステル類、その他ジオキサン、ジメチルホルムアミド、
ダイアセトンアルコール等が使用される。

樹脂組成物／水性媒体の割合は重量%で、5／95～50／50、
15 好ましくは10／90～40／60の範囲が好適である。

本発明の水性塗料用樹脂組成物は、顔料を加えて水性塗料として
用いることができる。顔料は公知の各種顔料が用いられる。本発明
の樹脂組成物には、水性塗料としての前記特性を損なわない限り
において、必要に応じて、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、
20 メチロール化ベンゾグアナミン樹脂、メチロール化尿素樹脂などの
水性アミノプラスチック樹脂、およびフェノール樹脂等の硬化剤ある
いは塗装性を改良するための界面活性剤、消泡剤などを添加して塗料
として用いることができる。

本発明の水性塗料を塗装される基材としては、未処理鋼板、亜鉛
25 鉄板、ブリキ板などの金属板が適しており、塗装方法としては、エ
アスプレー、エアレススプレー、静電スプレーなどのスプレー塗装
が好ましいが、浸漬塗装、ロールコーター塗装、電着塗装なども可
能である。また焼付条件は、好ましくは温度約150℃ないし24
0℃で約2ないし30分の範囲から選ぶことができる。

本発明によれば、有機溶剤を使用しない、水性の塗料用樹脂組成

- 物が提供され、この組成物を含有する水性塗料は、経時安定性にすぐれるとともに、得られる塗膜が、耐レトルト性、金属に対する密着性、加工性、耐薬品性にすぐれ、比較的低温で塗膜を硬化させる
- 5 ことができるという利点を有している。

実施例

- 以下、本発明の実施例および比較例により説明する。なお、実施例および比較例中「部」「%」は、それぞれ「重量部」「重量%」を示す。また、各実施例および比較例を通じて、塗料あるいは塗装
- 10 板の評価は、特記する場合を除き、以下の方法または基準に従って行った。

(1) 塗装板の作成

- 水性塗料に、レゾール樹脂を固形分重量比で水性塗料樹脂：レゾール樹脂＝95：5の割合で添加混合し、ワニスを調製する。これを
- 15 No.30のバーコーダーを用いて、厚さ0.3mmのブリキ板（JIS G 3303）上に塗布し、200℃で5分間焼付けて硬化させた。塗膜の厚さは、約6ないし10μmとした。

(2) 耐レトルト性

- この塗装板の一部を125℃×30分間のボイル処理して、レトルト処理による塗膜の白化の有無を調査した。同様にボイル処理後の塗膜の密着性も評価した。
- 20

(3) 密着性

- 塗膜面に、ナイフで約1mmの巾で、縦、横それぞれ11本の切れ目を基盤目に入れる。24mm幅のセロハン粘着テープを、この
- 25 塗膜面に密着させ、強く剥離した時の基盤目部の未剥離数を分子に表す。別に基盤目を入れない塗膜も同様に評価した。

(4) 加工性

- マンドレル試験器により、塗装板を2つ折りにし、さらに、必要に応じて板を1枚または2枚はさみ（それぞれ0T、1T、2Tと表示する）、手動式プレス成形機で、15Kg/cm²の圧力でさら

に折り曲げ、折り曲げた部分を広げて粘着テープ（セロハンテープ）を密着させ、強く剥離した時の塗膜の残存状態により以下の点数で評価した。

- 5 0点…… 0%残存
 1点…… 20%残存
 2点…… 40%残存
 2点…… 60%残存
 4点…… 80%残存
 10 5点…… 100%残存

（5）耐食性

塗膜面にナイフを使用して×印の切り目を入れた試験片を、1%食塩水中で125℃×1時間浸漬処理を行い、×印近傍の腐食の程度を判定する。

- 15 異常のないもの ……◎
 わずかに腐食のみられるもの……○
 かなり腐食のみられるもの ……△
 全体に腐食のみられるもの ……×

（6）ゲル分率

- 20 得られた処理板を塗膜の重量に対して1500倍量のMEK（メチルエチルケトン）に浸漬し、80℃×60分間環流させ、そのゲル分率を測定した。

MEK抽出によるゲル分率（%）

$$25 \quad \quad \quad \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_0} \times 100$$

W_0 : 未塗装ブリキ板の重量

W_1 : 塗装焼付後のブリキ板の重量

W_2 : MEK抽出し、80℃30分間乾燥後のブリキ塗装板の重量

< 実施例 1 >

(i) 芳香族ポリオール樹脂溶液の調製

- 窒素ガス置換した四ツ口フラスコにビスフェノール A 型エポキシ樹脂（数平均分子量約 3 2 0 0、エポキシ当量約 2 7 0 0）1 0 0 0 部、キシレン 2 0 0 部を仕込み、徐々に加熱して内温を 1 2 0 °C まで上げ、1 時間攪拌し完全に溶解させた後、さらに 1 3 0 °C まで徐々に加熱する。1 3 0 °C に到達した後安息香酸 4 5 . 2 部、トリエチルアミン 3 . 8 部を添加し、さらに 6 時間反応させ、酸価が 1 以上
- 10 になった後、減圧下でキシレンを除去し、冷却したところ、エポキシ当量 5 0 0 0 0 以上の芳香族系ポリオール樹脂を得た。数平均分子量 3 5 0 0、1 分子中のエポキシ基は、平均 0 . 0 7 個以下、1 級水酸基は、平均約 0 . 5 個であった。

(i i) カルボキシル基含有アクリル樹脂の調製

- 窒素ガスで置換した四ツ口フラスコにエチレングリコールモノブチルエーテル 5 0 0 部を仕込み、1 5 0 °C ないし 1 6 0 °C に加熱し、その温度を保ちつつ、スチレン 1 2 0 部、アクリル酸エチル 7 0 部、メタクリル酸 3 0 0 部を混合した均一溶液を、2 時間かけて四ツ口フラスコに滴下し、滴下終了後さらにその温度で 4 時間かきまぜた
- 20 後、キシレン 2 0 0 0 部に反応液を添加し、室温で冷却した。

その後、析出した樹脂をデカンテーションにより回収し、さらに減圧下 1 5 0 °C で 6 時間乾燥させ、数平均分子量約 1 0 0 0、カルボン酸単位 5 2 %、酸価 3 2 0 のカルボキシル基含有アクリル系樹脂を得た。

25 (i i) 水性塗料用樹脂組成物の調製

窒素ガスで置換した四ツ口フラスコに、先に製造した芳香族系ポリオール樹脂 5 0 0 部、先に製造したカルボキシル基含有アクリル系樹脂 5 0 0 部、エチレングリコールモノブチルエーテル 1 2 5 0 部、及びチタンテトラブトキシドモノマー 1 7 g を仕込み、徐々に加熱して 1 6 5 °C まで内温を上げ、その後、その温度で 6 時間反応

させた後、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（数平均分子量 3 2 0 0、エポキシ当量 2 7 0 0）1 5 0 0 部および n - ブチルアルコール 1 2 5 0 部を加えて、溶解した後 1 0 0 °C で冷却した。次に、これに 2 - ジメチルアミノエタノール 2 5 4 部を添加した後、その温度で 3 0 分間攪拌した。さらに、イオン交換水 4 7 4 6 部を徐々に添加し、分散機を用いて攪拌したところ、固形分 2 5 %、粘度 2 5 0 c p c、粒径 0 . 3 μ m の乳白色の分散体を得た。得られた分散体は、5 0 °C で 6 カ月間保存したが異常は認められなかった。固形分中の、成分（A - 1）と成分（B）の比は、1 : 1 であった。また成分（C）と成分（D）の比は、2 : 3 であった。

< 実施例 2 >

水性塗料用組成物の調製

窒素ガスで置換した四ツ口フラスコに、実施例 1 で製造した芳香族系ポリオール樹脂 1 0 0 0 部、実施例 1 で製造したカルボキシル基含有アクリル系樹脂 5 0 0 部とエチレングリコールモノブチルエーテル 1 2 5 0 部、およびチタントトラプトキシモノマー 1 7 g を仕込み、徐々に加熱して 1 6 5 °C まで内温を上げ、その後その温度で 6 時間反応させた後、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（数平均分子量 3 2 0 0、エポキシ当量 2 7 0 0）1 0 0 0 部および n - ブチルアルコール 1 2 5 0 部を加えて、溶解した後、1 0 0 °C まで冷却した。次に 2 - ジメチルアミノエタノール 2 5 4 部を添加した後、その温度で 3 0 分間攪拌した。さらにイオン交換水 6 6 5 0 部は徐々に添加し、分散機を用いて攪拌したところ、固形分 2 1 %、粘度 6 0 c p s、粒径 0 . 4 μ m の乳白色の分散体を得た。得られた分散体は、5 0 °C で 6 カ月間保存したが異常は認められなかった。固形分中の、成分（A - 1）と成分（B）の比は 2 : 1 であった。また成分（C）と成分（D）の比は、3 : 2 であった。

< 比較例 1 >

実施例 1 で得られた芳香族系ポリオール樹脂とカルボキシル基含

有アクリル系樹脂およびビスフェノール A 型エポキシ樹脂とを用い、これを混合したのみで、反応させなかった以外は、実施例 1 と同様に
5 コール、2-ジメチルアミノエタノールおよびイオン交換水を加えたところ、水分散体を得られなかった。

<比較例 2>

実施例 1 で製造された芳香族系ポリオール樹脂 2000 部と、カルボキシル基含有アクリル系樹脂 500 部を用い、ビスフェノール A
10 型エポキシ樹脂を使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、エチレンジグリコールモノブチルエーテル、n-ブチルアルコール、2-ジメチルアミノエタノールおよびイオン交換水を加え水性塗料組成物を調製し、固形分 21%、粘度 10 c p s、粒径 $0.2 \mu m$ の乳白色の分散体を得た。得られた分散体は、50℃で6カ月間保存
15 したが、異常は認められなかった。固形分中の、成分 (A-1) と成分 (B) の比は、4:1であった。また成分 (D) は、0であった。

<実施例 3>

芳香族系ポリオール樹脂溶液の調製

20 窒素ガス置換した四ツ口フラスコにビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (数平均分子量約 3200、エポキシ当量 2700) 1000 部、キシレン 200 部を仕込み、徐々に加熱して内温を 120℃まで上げ、1時間攪拌し、完全に溶解させた後、さらに 130℃まで徐々に加熱した。130℃到達後、ヒマシ油脂肪酸 (中和価 182) 1
25 14 部、ジメチルアミノエタノール 2.7 部を添加し、さらに 8 時間反応させ、酸価が 1 以下になった後、減圧下でキシレンを除去し冷却したところエポキシ当量 50000 以上の芳香族系ポリオール樹脂を得た。数平均分子量 4000、1 分子中のエポキシ基は、平均 0.07 個以下、1 級水酸基は、平均約 0.5 個であった。

カルボキシル基含有アクリル系樹脂の調製

- 窒素ガスで置換した四ツ口フラスコにエチレングリコールモノブチルエーテル 500 部を仕込み、150 ないし 160℃に加熱し、その温度を保ちつつ、スチレン 120 部、アクリル酸エチル 70 部、
- 5 およびメタクリル酸 300 部を混合した均一溶液を 2 時間かけて四ツ口フラスコに徐々に滴下し、滴下終了後、さらにその温度で 4 時間かきまぜた後、キシレン 2000 部に反応液を添加し、室温まで冷却した。さらに析出した樹脂をデカンテーションにより回収し、キシレン 1000 部を加えて樹脂を洗浄した。この操作を 2 回繰り
- 10 返し、デカンテーションにより回収した樹脂を減圧下 150℃で 6 時間乾燥させ、数平均分子量約 1000、カルボン酸単位 52%、酸価 320 のカルボキシル基含有アクリル系樹脂を得た。

水性塗料用組成物の調製

- 実施例 1 と同様にして、上記の方法で調製した芳香族系ポリオール樹脂とカルボキシル基含有アクリル系樹脂を用いて、水性塗料用
- 15 組成物を調製したところ、固形分 25%、粘度 220 c p c、粒径 0.3 μ m の乳白色の分散対が得られた。得られた分散体は、50℃で 6 ヶ月保存したが、異常は認められなかった。固形分中の、成分 (A-1) と成分 (B) の比は、1:1 であった。また成分 (C)
- 20 と成分 (D) の比は、2:3 であった。

<実施例 4>

- 実施例 3 で製造した芳香族系ポリオール樹脂を使用した以外は、実施例 2 と同様にして水性塗料用組成物を調製し、固形分 21%、粘度 50 c p c、粒径 0.2 μ m の乳白色の分散体を得た。得られた
- 25 分散体は、50℃で 6 カ月間保存したが、異常は認められなかった。固形分中の、成分 (A-1) と成分 (B) の比は 2:1 であった。また成分 (C) と成分 (D) の比は、3:2 であった。

<比較例 3>

実施例 3 で得られた芳香族系ポリオール樹脂とカルボキシル基含有アクリル系樹脂およびビスフェノール A 型エポキシ樹脂とを用い、

これを混合したのみで、反応させなかった以外は、実施例 3 と同様に
にして、エチレングリコールモノブチルエーテル、n-ブチルアル
コール、2-ジメチルアミノエタノールおよびイオン交換水を加え
5 たが、水分散体は得られなかった。

以上実施例 1 ～ 4 および比較例 1 ～ 3 における耐レトルト性、加
工性、耐食性、密着性、ゲル分率および耐 M E K 性の結果をまとめ
て下記表 1 に示す

表 1

	焼付条件 °C×min	膜厚 μm	耐熱レトリット性			加工性			耐食性	密着性 (基盤目) /100	ゲル分率	耐MEK性
			白化	密着性	基盤目	0 T	1 T	2 T				
実施例1	200×5	6	なし	100	異常なし	1	1	3	◎	100	93.7	100以上
実施例2	200×5	7	なし	100	異常なし	0	1	2	◎	100	87.0	80
実施例3	200×5	6	なし	100	異常なし	2	1	3	◎	100	94.4	100以上
実施例4	200×5	7	なし	100	異常なし	0	1	2	◎	100	90.1	85
比較例2	200×5	6	なし	100	異常なし	0	1	1	×	100	69	4

< 実施例 5 >

窒素ガスで置換した四ツ口フラスコに、実施例 3 で製造した芳香族系ポリオール樹脂 1 2 5 部、実施例 1 で製造したカルボキシ基含有アクリル系樹脂 3 7 5 部とエチレングリコールモノブチルエーテル 1 2 5 0 部およびチタンテトラブトキシドモノマー 0.7 g を仕込み、徐々に加熱して 1 6 5 °C まで内温を上げ、その後その温度で 6 時間反応させた後、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（数平均分子量 3 2 0 0、エポキシ当量 2 7 0 0）2 0 0 0 部および n-ブチルアルコール 1 2 5 0 部を加えて、溶解した後、1 0 0 °C まで冷却した。次に 2-ジメチルアミンエタノール 1 9 1 部を添加した後、その温度で 3 0 分間攪拌した。さらにイオン交換水 6 6 5 0 部を徐々に添加し、分散機を用いて攪拌したところ、固形分 2 1 %、粘度 5 0 c p s、粒径 0.3 μm の乳白色の分散体を得た。得られた分散体は、5 0 °C で 6 ヶ月間保存したが異常は認められなかった。固形分中の成分（A-1）と成分（B）の比は 1 : 3 であった。また成分（C）と成分（D）の比は 1 : 4 であった。

< 実施例 6 >

窒素ガスで置換した四ツ口フラスコに、実施例 3 で製造した芳香族系ポリオール樹脂 3 7 5 部、実施例 1 で製造したカルボキシ基含有アクリル系樹脂 3 7 5 部とエチレングリコールモノブチルエーテル 1 2 5 0 部およびチタンテトラブトキシドモノマー 1.1 g を仕込み、徐々に加熱して 1 6 5 °C まで内温を上げ、その後その温度で 6 時間反応させた後、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（数平均分子量 3 2 0 0、エポキシ当量 2 7 0 0）1 7 5 0 部および n-ブチルアルコール 1 2 5 0 部を加えて、溶解した後、1 0 0 °C まで冷却した。次に、2-ジメチルアミンエタノール 1 9 1 部を添加した後、その温度で 3 0 分間攪拌した。さらに、イオン交換水 6 6 5 0 部を徐々に添加し、分散機を用いて攪拌したところ、固形分 2 1 %、粘度 4 0 c p s、粒径 0.3 μm の乳白色の分散体を得た。得られた分

散体は、50℃で6ヶ月間保存したが異常は認められなかった。固形分中の成分(A-1)と成分(B)の比は1:1であった。また成分(C)と成分(D)の比は3:7であった。

5 <実施例7>

窒素ガスで置換した四ツ口フラスコに、実施例3で製造した芳香族系ポリオール樹脂500部、実施例1で製造したカルボキシル基含有アクリル系樹脂500部とエチレングリコールモノブチルエーテル1250部およびチタンテトラブトキシドモノマー1.4gを仕込み、徐々に加熱して165℃まで内温を上げ、その後その温度で6時間反応させた後、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(数平均分子量3200、エポキシ当量2700)1000部実施例3で製造した芳香族系ポリオール樹脂500部およびn-ブチルアルコール1250部を加えて、溶解した後、100℃まで冷却した。次に2-ジメチルアミノエタノール254部を添加した後、その温度で30分間攪拌した。さらにイオン交換水6650部を徐々に添加し、分散機を用いて攪拌したところ、固形分21%、粘度60cps、粒径0.3μmの乳白色の分散体を得た。得られた分散体は50℃で6ヶ月間保存したが異常は認められなかった。固形分中の成分(A-1)と成分(B)の比は1:1であった。また成分(C)と成分(D)と成分(A-2)の比は、2:2:1であった。

表 2

	焼付条件 °C×min	膜厚 μm	耐熱レトルト性			加工性			耐食性	密着性 (基盤目) ／100	ゲル分率	耐MEK性
			白化	密着性	基盤目	0 T	1 T	2 T				
				基盤目なし								
実施例5	200×5	6	なし	100	異常なし	0	1	2	◎	100	93.5	50
実施例6	200×5	6	なし	100	異常なし	1	1	2	◎	100	91.0	70
実施例7	200×5	7	なし	100	異常なし	1	1	3	◎	100	92.1	90

請 求 の 範 囲

1. (1) 芳香族系ポリオール樹脂 (A-1) とカルボキシル基含有
5 有アクリル系樹脂 (B) との反応生成物 (C)、
 (2) 芳香族系エポキシ樹脂 (D)
 および
 (3) 芳香族系ポリオール樹脂 (A-2)
より実質的になる樹脂混合物であって、A-1 成分 / B 成分の
10 割合は重量で下記式 (I) を満足し、D 成分および A-2 成分
 の割合は、樹脂混合物を 100 (重量) としたとき、下記式
 (II) および (III) を満足することを特徴とする水性塗料用樹脂組成物。
- $85 / 15 \leq (A-1) / (B) \leq 15 / 85 \dots\dots (I)$
- 15 $1 \leq (D) + (A-2) \leq 80 \dots\dots\dots (II)$
- $1 \leq (D) \leq 80 \dots\dots\dots (III)$
2. 該芳香族系ポリオール樹脂 (A-1) および (A-2) は、数平均分子量が 350 ~ 40,000 の範囲であり且つ 1 分子中に
20 1 級水酸基を平均 0.01 ~ 4.0 個有する請求項 1 記載の水性
 塗料用樹脂組成物。
3. 該芳香族系ポリオール樹脂 (A-1) および (A-2) は、分子中にエポキシ基を実質的に含有しないものである請求項 2 記載の水性塗料用樹脂組成物。
4. 該カルボキシル基含有アクリル系樹脂 (B) は、数平均分子量
25 が 300 ~ 60,000 の範囲であり且つ酸価が 25 ~ 450 の
 範囲である請求項 1 記載の水性塗料用樹脂組成物。
5. 該芳香族系エポキシ樹脂 (D) は、数平均分子量が 350 ~ 40,000 の範囲であり且つ 1 分子中にエポキシ基を平均 1.1 ~ 2.0 個有する請求項 1 記載の水性塗料用樹脂組成物。
6. 該樹脂組成物は、遊離のカルボキシル基を実質的に含有しない

請求項 1 記載の水性塗料用樹脂組成物。

7. 該樹脂組成物は、pH が 5 ～ 11 の範囲である請求項 1 記載の水性塗料用樹脂組成物。
- 5 8. A-1 成分 / B 成分の割合は重量で下記式 (I')
$$80/20 \leq (A-1) / (B) \leq 40/60 \dots\dots (I')$$

を満足する請求項 1 記載の水性塗料用樹脂組成物。

9. D 成分および A-2 成分の割合が、樹脂混合物を 100 (重量) としたとき下記式 (II') および (III') を満足する請求項 1 記載の水性塗料用樹脂組成物。
- 10
$$30 \leq (D) + (A-2) \leq 70 \dots\dots (II')$$

$$20 \leq (D) \leq 70 \dots\dots (III')$$
10. 請求項 1 記載の水性塗料用樹脂組成物および水性媒体より実質的になる水性塗料組成物。
- 15 11. 該水性塗料用樹脂組成物 / 水性媒体の割合が重量で 5 / 95 ～ 50 / 50 の範囲である請求項 10 記載の水性塗料組成物。
12. 請求項 10 記載の水性塗料組成物の金属缶塗装および PCM 塗料への使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C09D163/00, C09D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C09D163/00-163/00-163/10, C09D5/00, C08G81/02

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

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

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 1-96263 (Kansai Paint Co., Ltd.), April 14, 1989 (14. 04. 89), Claim, (Family: none)	1-12
A	JP, A, 60-215016 (Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.), October 28, 1985 (28. 10. 85), Claim & US, A, 4579888	1-12
A	JP, A, 55-3481 (Mobil Oil Corp.), January 11, 1980 (11. 01. 80), Claim & EP, A1, 6334	1-12
A	JP, A, 4-285636 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), October 9, 1992 (09. 10. 92), Claim, (Family: none)	1-12
A	JP, A, 4-293932 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), October 19, 1992 (19. 10. 92), Claim, (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 16, 1994 (16. 03. 94)

Date of mailing of the international search report

April 12, 1994 (12. 04. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁵ C09D163/00, C09D5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁵ C09D163/00-163/10, C09D5/00,
C08G81/02

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

国際調査で使っ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)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 1-96263 (関西ペイント株式会社), 14. 4月. 1989 (14. 04. 89), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, A, 60-215016 (東洋インキ製造株式会社), 28. 10月. 1985 (28. 10. 85), 特許請求の範囲 & US, A, 4579888	1-12
A	JP, A, 55-3481 (モービル・オイル・コーポレーション),	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 03. 94

国際調査報告の発送日

12.04.94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士良宏 ㊞

4 J 8 8 3 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

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 請求の範囲の番号
	11. 1月. 1980 (11. 01. 80), 特許請求の範囲 & EP, A1, 6334	
A	JP, A, 4-285636 (三井石油化学工業株式会社), 9. 10月. 1992 (09. 10. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, A, 4-293932 (三井石油化学工業株式会社), 19. 10月. 1992 (19. 10. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12