

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類⁴ C09D 3/58, 5/00, B05D 3/00 B05D 7/24</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 88/ 05455</p> <p>(43) 国際公開日 1988年7月28日 (28.07.88)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP88/00064 (22) 国際出願日 1988年1月27日 (27. 01. 88) (31) 優先権主張番号 特願昭 62-15146 特願昭 62-15147 特願昭 62-69176 特願昭 62-109727 (32) 優先日 1987年1月27日 (27. 01. 87) 1987年1月27日 (27. 01. 87) 1987年3月25日 (25. 03. 87) 1987年5月7日 (07. 05. 87) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋製罐株式会社 (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区内幸町1丁目3番1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) 小島舜治 (KOJIMA, Shunji)(JP/JP) 〒239 神奈川県横浜須賀野市ハイランド4-22-16 Kanagawa, (JP) 渡辺芳樹 (WATANABE, Yoshiki)(JP/JP) 〒240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区法泉2-8-17 Kanagawa, (JP)</p>	<p>後藤弘明 (GOTO, Hiroaki)(JP/JP) 〒140 東京都品川区南大井6-4-6-521 Tokyo, (JP) 森賀俊典 (MORIGA, Toshinori)(JP/JP) 〒221 神奈川県横浜市神奈川区大口仲町179 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 鈴木都男, 外(SUZUKI, Ikuo et al.) 〒105 東京都港区愛宕1丁目6番7号 愛宕山弁護士ビル806号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DK, SE, US. 添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: EMULSION TYPE WATER PAINT, PROCESS FOR ITS PRODUCTION, AND PROCESS FOR APPLYING SAME (54) 発明の名称 乳化型水性塗料及びその製法並びにその塗装方法 (57) Abstract An O/W water paint having excellent dispersibility and stability is prepared according to a phase conversion process comprising adding ammonia or an amine and water to a solution of an epoxy resin, a hardener resin, and an acrylic resin in an organic solvent or to a molten mixture of these resins to neutralize the acrylic resin. In view of adhesion of a coat to metal and workability, branched alkylamines or heterocyclic amines are suitable as the neutralizing amine. In applying this paint, steam optionally containing fine water droplets is preferably applied to a wet coat prior to drying.</p>		

(57) 要約

エポキシ樹脂、硬化剤樹脂及びアクリル樹脂を含む有機溶媒溶液或いは熔融混合物にアンモニア又はアミンを水と共に添加し、アクリル樹脂を中和する転相法により、分散性及び安定性に優れたO/W型の水性塗料が得られる。金属に対する塗膜密着性及び加工性の点で、中和用アミンとしては、分岐鎖アルキルアミン又は複素環アミンが適している。この塗料の塗布に際しては、湿潤塗膜の乾燥に先立って、これに水蒸気又は微細水滴含有水蒸気を作用させるのがよい。

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	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TC	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

明 細 書

乳化型水性塗料及びその製法並びにその塗装方法

技術分野

本発明は乳化型水性塗料及びその製法に関するもので、より詳細には塗料樹脂溶液に配合したアクリル系樹脂の界面活性作用を利用し、相転換乳化法により製造された水性塗料及びその製法に関する。本発明は更にこの塗料を用いる塗料方法にも関する。

従来技術

従来、缶詰用缶の製造に際し、金属の内容物への溶出を防止し、また金属の腐食を防止するため、各種の塗料で金属素材や、缶自体に塗装することが行われている。未塗装の金属素材を用いた絞りしごき缶の場合は勿論のこと、塗装金属素材を用いた絞り缶や、スリーピース缶でも、製缶工程で入る塗膜のキズを補正塗りし、またトップコートを形成させるために、缶胴や缶蓋に各種塗料をスプレー塗装し焼付けることが行われている。

金属基体への密着性、耐腐食性、フレーバー特性及び塗膜加工性の点では、エポキシ樹脂と硬化剤樹脂との組合せから成る塗料や、ビニル系塗料が優れたものである。これらの塗料は有機溶媒溶液の形で塗布すると良い性能が発現されるが、スプレー塗装に際して、作業環境中に溶剤が揮散し、大気汚染や環境衛生上の問題を生じる。

これらの欠点を解消するために水性塗料、即ち水性分

散体塗料の開発も既に行われている。このような水性塗料の第一のタイプのもは、塗料樹脂を何等かの手段で微粒化し、界面活性剤や水溶性乃至親水性樹脂を分散剤として水中に分散したものである。（例えば特公昭44-18076号公報）。第二のタイプのもは、エポキシ樹脂のように官能基を有する塗料樹脂を、アクリル樹脂のようにカルボキシル基を有する樹脂と反応させることにより変性し、この変性樹脂をアンモニア又はアミン類で中和することによって、水性媒体中に自己乳化させたものである（例えば特開昭59-213718号公報）。

しかしながら、前者のタイプの水性塗料は、塗料樹脂分の分散粒径が概して粗大であったり、不揃いである傾向があると共に、水性塗料が分散安定性に乏しく、得られる塗膜の性能も溶剤タイプの塗料に比して劣っている。

また、後者のタイプの塗料は、分散性等については前者のタイプの塗料に比して優れているとしても、塗料樹脂組成に大きい制約を受け、例えばエポキシ樹脂系塗料の場合、樹脂硬化剤の含有量を十分に大きくとることが困難なため、塗膜の硬化を十分に行うことができず、そのため塗膜の硬さ、緻密さ、腐食成分に対するバリアー性等を満足すべきレベルに迄向上させ得ないという問題を生じる。

従来、上記水性塗料を用いて良好な塗膜を形成させるための塗装方法も多く提案されている。

例えば、特開昭52-133342号公報には、被塗物上にス
ラリー状塗料を塗装後加熱乾燥するまでの間、100℃以
下でしかも樹脂粒子の熔融しない温度であって相対湿度
が80%以上かつ風速が0.3m/sec以下の雰囲気内に該被
5 塗物を保持することによって造膜する過程のクラック発
生を防止することが記載されている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、乳化された樹脂粒子を含有する水性塗
料をロールコーター等の手段で金属基体表面に塗布した
10 場合、塗装面にリブ等が発生し、このリブ等の凹凸模様
が乾燥焼付後の塗膜に残留して塗装面の平滑性が失われ
るといふ欠点がある。

即ち、有機溶媒溶液型の塗料の場合は、樹脂溶液が流
動性を有しているので塗装後から焼付迄の間（一般にセ
15 ッティングと呼ぶ）に湿潤塗膜の平滑化が生じるのである
が、分散型の水性塗料の場合、塗料樹脂が分散粒子の形
で存在すること、分散媒が表面張力及び粘度の高い水で
あること及び表面では水分の蒸発がかなり迅速に進行し
ていること等に原因してこのような平滑化（レベリン
20 グ）が生じ難いものと認められる。

しかして、分散型水性塗料を用いる塗装方法の場合、
塗装時に生じるリブのような凹凸模様を緩和して、その
平滑性を向上させるための有効な手段は未だ知られてい
ない。

発明の概要

従って、本発明の目的は、従来の水性塗料における上記問題点が解消された水性塗料及びその新規製造方法を提供するにある。

5. 本発明の他の目的は、任意の組成の塗料樹脂溶液に適用でき、この塗料樹脂に配合したアクリル系樹脂の界面活性作用を利用し、相転換乳化法により製造された水性塗料及びその製造方法を提供するにある。

10 本発明の他の目的は、樹脂分が微細でしかも均一な分散粒径に制御されており、しかも分散安定性に優れた水性塗料及びその製法を提供するにある。

15 本発明の更に他の目的は、分散型水性塗料の塗装時に形成される湿潤塗膜表面のリブ等の凹凸模様を、塗膜の乾燥乃至焼付に先立って解消し、平滑性及び外観性に優れた塗膜を形成させる方法を提供するにある。

20 本発明によれば、エポキシ樹脂成分とこれに対する硬化剤樹脂成分とを含有する塗膜形成成分としての熱硬化性樹脂と、高分子分散剤としてのカルボキシル基含有アクリル系樹脂とから成り、該アクリル系樹脂中のカルボキシル基はアンモニウム塩又はアミン塩の形で且つ塗料樹脂成分基準で2乃至30の酸価となる量で存在し、且つ少なくとも熱硬化性樹脂はO/Wエマルジョンの形で存在することを特徴とする乳化型水性塗料が提供される。

25 本発明によればまた、エポキシ樹脂成分とこれに対す

る硬化剤樹脂成分とを含有する塗膜形成成分としての熱硬化性樹脂と、高分子分散剤としてのカルボキシル基含有アクリル系樹脂とから成り、該アクリル系樹脂中のカルボキシル基は分岐鎖アルキル基を有するアルキルアミン類及び複素環アミンから成る群より選択された少なくとも1種のアミン塩の形で且つ塗料樹脂成分基準で2乃至30の酸価となる量で存在し、且つ少なくとも熱硬化性樹脂はO/W型エマルジョンの形で存在することを特徴とする罐用水性塗料が提供される。

10 本発明の他の態様によれば、塗料用樹脂と塗料用樹脂
当り3乃至30重量%の酸価が35乃至350の範囲にあ
るアクリル系樹脂とを含有する有機溶媒溶液を製造し、
該溶液中にアンモニア又はアミンと水とを混合し、前記
アクリル系樹脂中のカルボキシル基をアンモニウム塩又
15 はアミン塩に転化すると共に、溶液中の樹脂分をO/W
型エマルジョンに自己乳化させることを特徴とする乳化
型水性塗料の製法が提案される。

本発明の別の態様によれば、塗料用樹脂及び、塗料用
樹脂当り3乃至30重量%の酸価が35乃至350の範囲
20 内にあるアクリル系樹脂、或いは更に有機溶媒を含む組
成物を溶融し、この溶融物中にアンモニア又はアミンと
水とを混合して混練し、前記アクリル系樹脂中のカルボ
キシル基をアンモニウム塩又はアミン塩に転化すると共
に、樹脂分をO/W型エマルジョンに自己乳化させるこ
25 とを特徴とする乳化型水性塗料の製法が提供される。

本発明によれば更に、乳化された樹脂粒子を含有する水性塗料を金属基体表面に塗布し、形成される湿潤塗膜の乾燥乃至焼付に先立って、該湿潤塗膜表面を水蒸気又は凝縮微細水滴を含む水蒸気と接触させ、湿潤塗膜表面の樹脂粒子を流動させて、塗膜表面を平滑化させることを特徴とする水性塗料を用いる塗装方法が提供される。

本発明塗装方法においては、水蒸気と接触時に湿潤塗膜を50℃以上で100℃よりも低い温度に保持することが望ましく、このために、湿潤塗膜表面に高温の水蒸気を塗膜温度が50℃以上で100℃よりも低い温度となるように吹付ける。

また本発明の他の態様では、上記樹脂粒子の流動化のため、湿潤塗膜表面を水蒸気と接触させながら、金属基体を高周波誘導加熱し、これにより塗膜温度を50℃以上で100℃よりも低い温度に保持する。

図面の簡単な説明

第1図は、樹脂溶液100部当りのアミン水の添加量に対する見掛け粘度の相対値を示すものである。

発明の好適態様

本発明においては、塗料用樹脂とカルボキシル基含有アクリル系樹脂と分子レベルで互いに均密に混合した組成物を先ず形成させる。このために、塗料用樹脂とカルボキシル基含有アクリル系樹脂とを含有する有機溶媒溶液又は熔融混合物を調製する。この際、用いるアクリル系樹脂の酸価を35乃至350、特に70乃至330の範囲

とすること及びこのアクリル系樹脂を塗料用樹脂当り 3 乃至 30 重量%、特に 5 乃至 25 重量%の量で用いることが重要である。

即ちアクリル系樹脂の酸価が上記範囲よりも低い場合には、後述する中和工程及び相転換乳化工程で、塗料樹脂分を粒径が微細で且つ均齊な O/W（水中油）型分散粒子に乳化させることが困難となり、また分散粒子の乳化安定性も低下する傾向がある。また、アクリル系樹脂の酸価が上記範囲よりも高い場合には、アクリル系樹脂が後の工程で塗料樹脂分から分離して水相に移行する傾向があり、このために微細で均齊な粒径への乳化が困難となり且つ分散液の安定剤もかえって低下するようになり、更に形成される塗膜は湿度に敏感となりやすいという欠点をも生じる。本発明によれば、アクリル系樹脂の酸価を上記範囲内に選ぶことにより、均一且つ微細な粒径への塗料樹脂分の乳化と乳化樹脂の分散安定性の向上が可能となり、且つ形成される塗膜を耐湿性、耐水性等に優れたものとすることができる。

また、アクリル系樹脂の配合量が上記範囲よりも少ない場合には、中和工程及び相転換工程で、水相と油相（樹脂相）との界面に十分なカルボン酸塩の基を形成させることができず、やはり均一且つ微細な粒径への塗料樹脂分の乳化が困難となり、水性分散体の分散安定性も低下することになる。一方、アクリル系樹脂分の配合量を上記範囲よりも多くすることは、塗料樹脂分中に多量の

アクリル系樹脂が混入されることによる塗膜物性への影響があることから、その配合量は上記範囲とすべきである。

本発明によれば、塗料用樹脂とアクリル系樹脂とを含有する有機溶媒溶液又は溶融物を水中油型、即ちO/W型エマルジョンとする。このO/W型エマルジョンの分散樹脂粒子においては、塗料用樹脂とアクリル系樹脂とはブレンド乃至相溶した状態にはあるが、アクリル系樹脂に形成されるカルボン酸のアンモニウム塩又はアミン塩の基は、分散樹脂粒子の表面、即ち水との界面に指向しているものと思われる。

このようなエマルジョンの形成は、塗料用樹脂とアクリル系樹脂とを含有する有機溶媒溶液又は溶融物に、アンモニア又はアミンと水とを混合し或いは混練し、アクリル系樹脂中のカルボキシル基をアンモニウム塩又はアミン塩に転化させると共に、溶液中の樹脂分をO/W型エマルジョンに自己乳化させる相転換法により形成される。この場合、アンモニア又はアミンは水と別個に系に供給できるのは勿論であるが、一般にはアンモニア又はアミンは水溶液の形で水と一緒に系に供給するのがよい。

本発明の第一の態様において、用いる溶液中の有機溶媒が水混和性有機溶媒である場合には、この溶媒は分散媒たる水相中に移行するが、溶液中の有機溶媒が水非混和性の有機溶媒である場合には、この有機溶媒は分散相

たる樹脂分中に含有されて存在するが、分散相中に含まれる有機溶媒の除去は、後述する周知の手段で容易に行われる。

塗料用樹脂及びアクリル系樹脂を含有する有機溶媒溶液にアンモニア水又はアミン水を添加すると、添付図第1図に示す通り、添加の初期においては系の粘度が上昇するが、添加を続けていくと系の粘度が徐々に低下しはじめる。この段階で添加を中断して系全体を攪拌により均質化し、再びアンモニア水又はアミン水の添加を続けると所定量のアンモニア水又はアミン水の添加で系の粘度は急激に低下する。樹脂溶液にアンモニア水又はアミン水を添加した初期においては、水相は分散相の形で存在するが、前述した系の粘度が急激に低下した段階では水相が連続（分散媒）相及び樹脂分が分散相となったO/W型乳化液が安定に生成するのである。本発明は、このような塗料用樹脂－アクリル系樹脂溶液の相転換乳化法によれば、分散樹脂の粒径が微細且つ均齊で、しかも分散安定性に優れた自己乳化型水性塗料が得られるという知見に基づくものである。勿論、アンモニア水又はアミン水の添加は、系の粘度が急激に低下した段階で終了してもよいし、更にアンモニア水又はアミン水を添加して、系全体の均質化と所定濃度への稀釈とを行ってもよいことは当然である。

本発明の他の態様において、塗料用樹脂及びアクリル系樹脂の溶融物にアンモニア水又はアミン水を添加しつ

つ混練を続けていくと、添加の初期或いは混練の初期には、樹脂溶融物が連続相及び水相が分散相の形で存在するが、水の添加量の増大或いは混練の続行と共に、樹脂溶融物が分散粒子相及び水が連続相となったO/W型エマルジョンへの相転換を生じる。この相転換は、驚くべきことに、わずか樹脂分当り10重量%という少量の水の添加でも生じることがわかった。このように少量の水の添加でO/W型エマルジョンへの転相が生じるのは、塗料用樹脂とアクリル系樹脂との溶融物を使用し、溶融混練下にアンモニア水又はアミン水を配合するという本発明方法によって始めて可能となったものであり、従来法に全く認められない新規な特徴である。

これは、樹脂溶融物へアンモニア水又はアミン水を添加することにより、溶融物の水相との接触界面には、アクリル系樹脂カルボン酸のアンモニウム塩又はアミン塩の基が生成するが、溶融混練条件では水の表面張力がかなり低下していると共に、混練時の剪断力で水が薄層の形に引き伸されること、及び樹脂溶融物が前述したアンモニウム塩又はアミン塩の基を界面側とした状態でその表面張力によって微粒子化することによるものと思われる。

塗料用樹脂－アクリル系樹脂の溶融物の融点乃至軟化点が高く、或いはその溶融粘度が高い場合には、その融点乃至軟化点を低下させ且つその溶融粘度を低下させる目的で、樹脂の溶融に際して有機溶剤を配合することが

できる。しかしながら、この場合にも使用する溶剤は上記目的で用いるものであるから、通常の溶液の場合に比して少量でよいものであり、また水性分散体への転相も樹脂溶液を原料とする場合に比して少量の水の添加で転相そのものは生ずることが理解されるべきである。このように、本発明によれば溶融物の相転換乳化法により分散樹脂の粒径が微細且つ均斉で、しかも分散安定性に優れた自己乳化型水性塗料が得られるものである。勿論、アンモニア水又はアミン水の添加は、転相が生じた段階で終了してもよいし、更にアンモニア水又はアミン水を添加して、系全体の均質化と所定濃度への稀釈とを行ってもよいことは当然である。

本発明において、アクリル系樹脂としては、酸価が上述した範囲内にある限り任意のアクリル系樹脂を用いることができる。このアクリル系樹脂は、上述した酸価のカルボキシル基を樹脂中に与えるエチレン系不飽和カルボン酸又はその無水物と、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと、所望によりこれらと共重合可能な他のエチレン系不飽和単量体との共重合体から成る。エチレン系不飽和カルボン酸又はその無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等である。

アクリル酸やメタクリル酸のエステルとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチ

ル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクタールなどがある。ただし、上記の(メタ)アクリル酸とはアクリル酸もしくはメタアクリル酸を示す。

これらの単量体と共に共重合される他の共単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げる事ができる。

用いるアクリル系樹脂はフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、一般に10,000乃至200,000、特に20,000乃至150,000の範囲内の分子量を有していることが望ましい。アクリル共重合体の適当な組合せの例は、(1)メタクリル酸メチル/アクリル酸2-エチルヘキシル/アクリル酸、(2)スチレン/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/メタクリル酸、(3)スチレン/アクリル酸エチル/メタクリル酸、(4)メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/アクリル酸等である。

これらのアクリル系樹脂は、これらの単量体を有機溶媒中、アゾビスイソブチロニトリル類や過酸化物の存在下で重合させることにより容易に得られる。

一方、塗料用樹脂としては、有機溶媒に可溶であるという条件を満足する範囲内で任意の熱硬化性樹脂或いは熱可塑性樹脂の少なくとも1種、例えば、フェノール-

ホルムアルデヒド樹脂、フラン-ホルムアルデヒド樹脂、キシレン-ホルムアルデヒド樹脂、ケトン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、熱硬化型アクリル樹脂、シリコーン樹脂、油性樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体部分ケン化物、塩化ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-マレイン酸-酢酸ビニル共重合体、アクリル重合体、飽和ポリエステル樹脂等が使用される。これらの樹脂塗料は単独でも2種以上の組合せでも使用される。

製缶用塗料として特に適した塗料用の樹脂の例としては、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂に対する硬化剤樹脂との組合せが挙げられる。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA等のビスフェノール類とエピハロヒドリンとの重縮合により得られたビスフェノール型エポキシ樹脂が好適であり、そのエポキシ当量は一般に400乃至20,000、特に1,000乃至5,000の範囲に、また、数平均分子量は1,000乃至20,000、特に2,000乃至13,000の範囲にあるのが好ましい。

エポキシ樹脂に対して反応性のある樹脂硬化剤としては、エポキシ樹脂の水酸基やオキシラン環に対して反応性を有する官能基、例えば水酸基、アミノ基、カルボキシル基等を有する樹脂；例えばレゾール型及びノ

ボラック型のフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素
-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド
樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹
脂、ポリウレタン樹脂、キシレン樹脂、エポキシエステ
5 ル樹脂、ブチラール樹脂等の1種又は2種以上の組合せ
が使用される。これらの内でもメチロール含有熱硬化性
樹脂、特にレゾール型フェノール樹脂が好適である。

本発明は、エポキシ樹脂と硬化剤樹脂との組成比が任
意の範囲内にある場合にも、この塗料樹脂を微細な分散
10 粒径に乳化分散させ得ることが顕著な特徴である。エポ
キシ樹脂と硬化剤樹脂との割合は、95:5乃至40
:60の重量比、特に90:10乃至50:50の重量
比の範囲内にあるのが一般的である。

本発明によれば、一般に溶剤型ビニル塗料やオルガノ
15 ザル型ビニル塗料と呼ばれている塗料樹脂分をも乳化型
水性塗料とすることができる。

前者の溶剤型ビニル塗料には、一般に溶剤可溶型でカ
ルボキシル基や水酸基を有する塩化ビニル共重合体(A)
と熱硬化性樹脂(B)との組合せが使用される。

20 この溶剤可溶型塩化ビニル共重合体(A)は、カルボキ
シル基及び/又は水酸基を5乃至500ミリモル/100g樹
脂、特に好適には10乃至300ミリモル/100g樹脂の濃
度で含有するのがよく、その適当な例は、塩化ビニル-
酢酸ビニル共重合体部分ケン化物、塩化ビニル-酢酸ビ
25 ニル-アクリル酸共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共

重合体部分ケン化・部分ブチラール化物、塩化ビニル-
酢酸ビニル-メタクリル酸共重合体、塩化ビニル-酢酸
ビニル-無水マレイン酸共重合体、塩化ビニル-酢酸ビ
5 ニル-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体、塩化ビ
ニル-酢酸ビニル-ヒドロキシエチルメタクリレート共
重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-アクリル酸共重合体
部分ケン化物等である。熱硬化性樹脂(B)の好適な例は
はエポキシ樹脂やエポキシ樹脂に対する硬化剤樹脂とし
て例示したものである。塩化ビニル共重合体(A)と熱硬
10 化性樹脂(B)とは99:1乃至50:50の重量比、特
に95:5乃至60:40の重量比で用いるのがよい。

オルガノゾル型塗料は、上記(A)及び(B)成分の有機
溶媒溶液に、塩化ビニル系樹脂粒子(C)を分散させたも
のである。用いる塩化ビニル系樹脂粒子(C)は、塩化ビ
15 ニル単独或いは塩化ビニルと他のビニル単量体、例えば
ブタジエン、スチレン、酢酸ビニル等の共単量体の少量
の組合せを、乳化重合或いは懸濁重合させることにより
製造され、その粒径は一般に、0.01乃至10ミクロン、
特に0.02乃至5ミクロンの範囲にある。このタイプの塗
20 料では、樹脂固形分当り(A)は5乃至50重量%、(B)
は1乃至20重量%及び(C)は5乃至50重量%の量で
存在するのがよい。

本発明方法を実施するに際しては、塗料用樹脂の有
機溶媒溶液(I)及びアクリル系樹脂の有機溶媒溶液
25 (II)を調製し、これら溶液(I)及び(II)を均密に

混合して原料溶液とする。この溶液用の有機溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；エタノール、
5 プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒等の1種又は2種以上を用いることができる。原料溶液中の樹脂分濃度は、一般に5乃至80重量%、特に20乃至70
10 重量%の範囲内にあるのがよい。この原料溶液には、それ自体公知の塗料用配合剤、例えば可塑剤、滑剤、顔料、充填剤、安定剤等を所望により配合してよい。

中和に使用するアミン類としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン等のアルキルアミン類、
15 2-ジメチルアミノエタノール、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。アンモニア及びアミン類は、アクリル樹脂のカルボキシル基に対して、少なくとも0.3化学当量、特に
20 0.7乃至1.3化学当量の量で用いるのがよい。相転換に使用する水の量は、樹脂の種類や原料溶液の濃度によっても相違するが、一般に、原料溶液当り0.5乃至2.0重量倍、特に0.7乃至1.5重量倍の水の使用が推奨され
25

る。樹脂溶液とアンモニア水又はアミン水との混合は、室温で十分であるが、所望によっては100℃程度の温度に迄加温してもよい。添加混合は、通常の攪拌機を備えた反応槽内で行うことができるが、所望によっては、ホ
5 モミキサーのような高剪断攪拌装置を使用したり、超音波振動の照射を用いることもできる。

相転換により水性分散液には、水と有機溶媒との双方が含有されている。この水性分散液を共沸減圧蒸溜に賦することにより有機溶媒を水との共沸により除去し、又
10 水性分散液の濃縮を行うことができる。有機溶媒の共沸蒸溜に際しては、外部から水を補給しながら行うことも可能なことが了解されるべきである。

本発明の第二の態様においては、塗料用樹脂とアクリル系樹脂とを含有する溶融物を調製する。この溶融物の
15 溶融粘度は一般に10乃至100,000センチポイズ、特に100乃至30,000センチポイズの範囲内にあるのが適当であり、上記範囲よりも高粘度では両者の均密且つ一様な混練が困難となる場合がある。また溶融物の温度は10
20 乃至150℃、特に20乃至120℃にあるのが適当であり、上記温度範囲よりも高い場合には、塗料樹脂成分の部分ゲル化や早期ゲル化（プレメーチュア）を生じ易くなるので好ましくない。混練温度を下げ且つ溶融粘度を下げる目的で有機溶媒を用いることができ、この場合、
有機溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化
25 水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイ

ソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；
エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール
系溶媒；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロ
ソルブ系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系
5 溶媒等の1種又は2種以上を用いることができる。有機
溶媒の使用量は、樹脂分当り30重量%以下、特に15
重量%以下とするのが適当である。一方或いは両方の樹
脂成分が有機溶媒溶液の形で混練に供給してもよいこと
は勿論である。

10 溶融混練は、ニーダー、バンバリミキサー、単軸又は
二軸の押出式混練装置を用いて行うことができる。混練
に際し、溶融物には、それ自体公知の配合制を加えるこ
とができる。中和に使用するアミン類の種類や、アンモ
ニア、アミン及び水の使用量は溶液転相法の場合と同様
15 である。

アンモニア水又はアミン水の添加は前述した溶融混練
装置内で行う。勿論、水を添加した後の溶融混練は、樹
脂類の混練と別の装置で行うことも可能である。

20 有機溶媒を併用した場合には、相転換により生成する
水性分散液には、水と有機溶媒との双方が含有されてい
る。この水性分散液を共沸減圧蒸溜に賦することによ
り、有機溶媒を水との共沸により除去し、また水性分散
液の濃縮を行うことができる。有機溶媒の共沸蒸留に際
しては、外部から水を補給しながら行うことも可能なこ
25 とが了解されるべきである。

本発明の好適態様によれば、アクリル系樹脂カルボキシル基を、分岐鎖アルキル基を有するアルキルアミン類及び複素環アミンから成る群より選択された少なくとも1種のアミンで中和する。

5 アミン塩の形のカルボキシル基を含むアクリル系樹脂を分散剤とした罐用水性塗料は金属基体との密着性や塗膜の加工性に劣る傾向があるが、この理由は、アミン類がエポキシ樹脂に対して大きな硬化速度を示すためと考えられる。

10 一般に、エポキシ樹脂の硬化は、末端エポキシ基の開環による硬化と分子鎖中の水酸基の反応による硬化との2種類があり、アミン類によるエポキシ樹脂の硬化は前者の開環による硬化である。従来、カルボキシル基の中和に最も広く使用されているジメチル-アミノエタノール等ではエポキシ樹脂のアミン類による硬化がエポキシ樹脂と硬化剤樹脂の反応による本来の硬化に先立って行なわれるため、密着性や加工性が所期のとおりには得られないものと思われる。

20 これに対して、本発明で使用する分岐鎖アルキル基を有するアルキルアミン及び複素環アミンは、エポキシ樹脂の硬化速度が小さく、従って、塗膜の硬化に対してはエポキシ樹脂成分と硬化剤樹脂成分との反応による硬化が選択的に生ずるため、所期の密着性や加工性が得られるものと思われる。

25 この理由は未だ十分明らかではないが、次の様なもの

と考えられる。アミン類の種類によるエポキシ樹脂の硬化反応速度の違いについては未だ十分に明らかにされていないが、本発明に用いる上記アミン類は、立体障害効果等によりエポキシ樹脂の硬化速度が遅くなるものと思われる。

分岐鎖アルキル基を有するアミンとしては、イソプロピルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、イソアミルアミン等の炭素数3乃至6、特に炭素数3乃至4の分岐鎖アルキルアミンが使用される。

複素環アミンとしては、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン等の1個の窒素原子を含む飽和複素環アミンが使用される。

最終水性塗料における塗料樹脂固形分の濃度は10乃至70重量%、特に20乃至60重量%の範囲にあることが望ましく、且つ水性塗料中の有機溶媒の含有量は15重量%以下、特に5重量%以下であることが望ましい。また、塗料中の樹脂分の分散安定性を向上させる目的で、任意の段階で若干量の界面活性剤や高分子分散剤を系中に添加することは許容される。

本発明による水性塗料は、塗装に適した粘度で、各種金属素材や、缶胴、缶蓋或いはその他の部材の塗布に用いることができる。この水性塗料は、通常のスプレー塗装や静電塗装に用いられるばかりではなく、ローラ塗布、ブラシ塗布、ドクターコーター、エアナイフコーター、リバースコーター等の各種コーターによる塗布作業

に用いることができる。

本発明の塗装方法は、乳化分散型の水性塗料を金属基体に塗布する際に生じるリブ等の凹凸模様を消失させて、これを平滑化させるには、単に湿潤塗膜表面の乾燥を避けるだけでなく、この表面を水蒸気又は凝縮微細水滴を含む水蒸気と接触させて表面の樹脂粒子を流動させることが重要であるとの知見に基づくものである。

分散水性塗料の塗装表面における樹脂粒子の流動（フロー） possible の程度は、樹脂粒子の周囲に存在する媒体水の量と、媒体水の粘度乃至表面張力の程度とに依存する。

水性塗料の塗装表面では、媒体たる水は極めて、蒸発し易い状態となっており、塗膜表面から水分の蒸発が生じて、樹脂粒子相互の凝集乃至合着が生じ、塗装表面の樹脂粒子を流動させることが著しく困難な状態となっている。

本発明の塗装方法においては、湿潤塗膜表面を水蒸気又は微細な凝集水滴を含む水蒸気（所謂湯気がこれに相当する）と接触させると、凝集した粒子間或は凝集傾向にある粒子間に微量の水分が補給されるとともに、蒸気の凝縮に伴なう潜熱も表面層に放出され、媒体水の粘度乃至表面張力も低下し、塗膜表面の樹脂粒子の流動が容易に生じて塗膜表面に存在するリブ等の凹凸模様が消失して、塗膜表面の平滑性が向上するようになる。

本発明においては塗装表面を湯気と接触させて塗膜の

平滑化処理を行うのが最も好ましい。というのは、湯気の中には、水蒸気の他に極めて微細な粒径の水滴が含有されており、従って比較的短時間の接触で塗膜表面に流動化に十分な量の水分を補給し得るからである。

5 この場合、塗膜温度が50℃以上でしかも100℃よりも低い温度となるように加熱を行えば、塗膜の平滑性が一層向上する。即ち、塗膜全体の温度が50℃以上であると、塗膜全体が室温である場合に比して樹脂粒子の流動性が一層向上するようになる。一方塗膜の温度が100
10 ℃以上となると、塗膜の沸騰により、塗膜中に発泡等の塗膜欠陥が生じるようになる。塗膜温度は55乃至98℃、特に70乃至96℃の範囲にあることが望ましい。

 本発明の別の好適態様は、湿潤塗膜表面に、高温の水蒸気を、塗膜温度が50℃以上で100℃よりも低い温度
15 に到達し、且つ湿潤塗膜表面で実質上水蒸気の凝縮が生じないように吹付ける。塗膜表面に水蒸気を吹付けることにより、塗膜表面からの水分の補給が行われると共に、熱容量の大きい水蒸気からの顕熱により短時間の内に塗膜が所定の温度に加熱され、塗膜表面樹脂粒子のフ
20 ローを生じて、塗膜表面の平滑化が行われるようになる。

 本発明の更に別の態様では、湿潤塗膜表面を水蒸気と接触させながら、金属基体を高周波誘導加熱し、これにより塗膜温度を50℃以上で100℃よりも低い温度に保持するようにする。この態様においても、塗膜表面を水
25

蒸気表面と接触させることにより、塗膜表面からの水分の補給が行われるが、塗膜の加熱は、金属基体を高周波誘導加熱することにより行われる。高周波誘導加熱は、金属を極めて単時間の内、例えば0.1秒以内に加熱することが特徴であり、しかも塗膜は基本側から加熱されるため、水分の蒸発を防ぎながら、樹脂粒子のフローを生じせしめて塗膜表面の平滑化を十分に行うことができる。

金属基体としては、ブリキ、ティンフリースチール(TFS)、ニッケルメッキ鋼板、ニッケルスズメッキ鋼板等の表面処理鋼板や、アルミニウム板のような缶胴又は缶蓋形成用の素材や、これらの素材を用いて製造した絞りしごき缶、絞り缶、接着缶、溶接缶、缶蓋、イー
5
10
15

塗装は、素材に対しては、ロールコーター、バーコーター、エアナイフコーター等のそれ自体公知の任意のコーターを用いて塗布することができるが、本発明は、水性塗料の場合塗膜表面にリブを発生し易いロールコーターを用いた場合にも、形成される塗膜表面を平滑化し得ることが顕著な利点である。また、缶や缶蓋等の成形体の場合には、スプレー塗布、ローラ塗布等の手段で塗装を行うことができる。塗膜の厚みは、特に制限はないが、一般に乾燥焼付した状態で1乃至20 μm 、特に2
20
25

湿潤塗膜の平滑化処理は、前述した第一の態様に従

い、湯気が充満している帯域に塗装物品を搬入して、湿潤塗膜を湯気と接触させることにより容易に行われる。また水分供給と塗膜加熱とに水蒸気を用いる場合には、実質上閉ざされた処理室内に塗装物品を供給すると共に、この処理室内に水蒸気を充満させることにより行われ、この処理は連続式にもバッチ式にも行うことができる。水蒸気の温度は一般に80乃至200℃、特に100乃至150℃の範囲内にあることが好ましい。水蒸気は、処理室外で製造して供給ラインを通して処理室内に導入してもよいし、処理室内で水を蒸発させてその場で製造してもよい。また、前述した更に別の態様に従い、水分補給に水蒸気を使用し、塗膜加熱に高周波誘導コイルを使用する場合には、塗装物品の搬送路に高周波誘導コイルを配置し、この搬送路を覆うようにフード等を設け、このフード内に水蒸気を供給して、塗膜表面が水蒸気と接触するようにする。

湿潤塗膜の加熱には、所望により、赤外線加熱、マイクロ波加熱、発熱体から金属基体を通しての伝導加熱等を用い得ることは勿論である。

これら何れの場合にも、湿潤塗膜から水滴が滴下するような状態での水蒸気と塗膜との接触は避けるべきである。

平滑化された湿潤塗膜の乾燥及び焼付は、乳化樹脂粒子の造膜温度以上の温度で行われる。用いる温度及び時間は、樹脂の種類や要求される硬化の程度にも依存する

が、一般に150乃至250℃で2乃至20分間の焼付条件から適当な条件を選ぶのがよい。

本発明によれば、塗料樹脂とアクリル系樹脂とを有機溶媒に溶解するか、或いはこれらを熔融混練し、これに
5 相転換乳化法を適用することにより、少ない水の使用量で任意の樹脂組成のものを乳化型水性塗料にすることができた。この水性塗料では、樹脂分が微細でしかも均質な分散粒径となって分散され、分散安定剤も良好であった。また、該アクリル系樹脂中のカルボキシル基を、分
10 岐鎖アルキル基を有するアルキルアミン類及び複素環アミンから成る群より選択された少なくとも1種のアミンで中和することにより、金属基体との密着性や塗膜の加工性にすぐれた罐用乳化型水性塗料を提供することができる。

15 更に本発明の塗装方法によれば、分散型水性塗料の塗装時に形成される湿潤塗膜表面のリブ等の凹凸模様を、塗膜の乾燥乃至焼付に先立って、塗料粒子の流動を十分に行わせることによって解消し、最終塗装製品の平滑性及び外観特性を顕著に向上させることができた。

20 実施例

実施例中、部は特に断らない限り、重量部で表示する。また、各実施例及び比較例を通じて、塗料あるいは塗装板の評価は、特記する場合を除き、以下の要領で行なった。

25 (1) 塗料の経時安定性

供試する乳化型水性塗料100ml を内容量100ml のガラス製広口ビンに入れて密栓し、50℃の恒温槽中に1ヶ月間保存した後開封して調査し、液面に皮張りの有無、乳化型水性塗料の粘度、樹脂粒子の平均粒径を調査し、
5 保存前と比較した。

(2) 塗装性

供試する乳化型水性塗料をロールコーターを用いて電解クロム酸処理鋼板（以下TFS と呼ぶ）に塗装し、210℃で10分間焼付けて硬化させた。塗膜厚さは約5 μ mとした。この塗装板の塗装面の凹凸を表面粗度計で計測し、リブの周期と高低差を求めた。また、表面粗度計で計測してリブの周期が判定し難いものについては目視判定により表面状態を評価した。
10

(3) 塗装板の作製、密着性、レトルト白化

上記の塗装板を5mm巾に切断し、ナイロン系の接着剤を用いて200℃に加熱されたホットプレスで2分間押圧することにより接着した。T-ピールにより剥離強度を測定し、接着直後の初期剥離強度と、90℃の温水中に1週間浸漬した後の経時剥離強度を求めた。また、この
15 塗装板の一部を125℃30分のレトルト処理に賦して、レトルト処理による塗膜の白化の有無を調査した。
20

(4) 実缶評価

一部の乳化型水性塗料については、供試水性塗料をロールコーターでTFSの片面に塗装し、210℃で10分間
25 焼付・乾燥した後、他の片面も同様に塗装・焼付して両

面塗装板を準備した。塗膜厚さはそれぞれ約 $4 \mu\text{m}$ とした。この塗装板とナイロン系の接着剤を用いて202 ダイヤの接着缶胴（両端部はネックイン加工されて200 ダイヤになっている）を作製し、天蓋を二重巻締めした後、

5 コーヒー飲料やコンソメスープなどを充填して底蓋を二重巻締めし、缶詰とした。この缶詰を 120°C で90分間レトルト殺菌処理し、冷却・風乾後、倉庫に保存した。6ヶ月保存後に開缶して、塗膜の白化や内面腐食などの異常の有無を調査した。

10 また、一部の乳化型水性塗料については、上記の両面塗装板を200 ダイヤの缶蓋に成形し、溶剤型塗料を用いて製造された接着缶胴の一端に二重巻締めし、内容物を充填した後、同じ蓋を他の一端に二重巻締めして缶詰とした。この缶詰を上記の缶詰と同様にレトルト処理して

15 6ヶ月保存した後、開缶して缶蓋の塗膜の白化や内面腐食、密着性の低下などの異常の有無を調査した。なお、この場合には、密着性は試験する面にセロファンテープを貼付け、これを剥離する時に塗膜が基材から剥離する面積の多少で評価した。

20 実施例 1

数平均分子量約3,750、エポキシ当量約3,000のビスフェノールA型エポキシ樹脂800部をブチルセロソルブ800部に溶解した溶液を準備し、ビスフェノールAとパラクレゾール、及びホルムアルデヒドよりアンモニア触

25 媒を用いて誘導されたレゾール型フェノール樹脂（ビス

フェノール A / バラクレゾール = 80 / 20、数平均分子量
650) 200 部をキシレンとメチルイソブチルケトン、シク
ロヘキサノンの混合溶媒 (キシレン / メチルイソブチル
ケトン / シクロヘキサノン = 1 / 1 / 1) 400 部に溶解
5 した溶液を作製して前記のエポキシ樹脂溶液と混合し
た。

一方で、エチルアクリレート 200 部、メチルメタクリ
レート 200 部、メタクリル酸 400 部、スチレン 200 部と
tert- ブチルヒドロパーオキサイド 10 部の混合物を準
10 備し、攪拌機、温度計、滴下漏斗、還流冷却管および不
活性ガス導入口を備えたフラスコにエチルセロソルブ
500 部と前記の混合物 250 部を仕込み、窒素気流下で攪
拌しながら 90℃ に昇温した後、同温度で保持されたフ
ラスコ中へ前記のモノマー混合物の残量を 3 時間にわた
15 って滴下して共重合せしめ、更に、tert- ブチルヒドロ
パーオキサイド 1 部を添加して同温度で 3 時間攪拌を継
続した後エチルセロソルブ 500 部を添加して冷却し、反
応を完結させた。得られたアクリル系樹脂の重量平均分
子量は約 12 万、酸価は 124、樹脂溶液の固形分は 50
20 % であった。

次に、脱イオン水 250 部に中和剤としてジメチルアミ
ノエタノールを溶解したアミン水を準備し、前記のエポ
キシ樹脂とフェノール樹脂の混合溶液の 160 部に上記の
アクリル系樹脂溶液 20 部を添加して攪拌し均一に混合
25 せしめた後、激しく攪拌しながら上記のアミン水を徐々

に滴下した。ジメチルアミノエタノールの添加量は、使用したアクリル系樹脂中のカルボキシル基当り2当量とした（以下、特記しない場合はアミン類の添加量はこれに準ずる）。アミン水の添加の初期には系の粘度が上昇して白色のクリーム状となるが、アミン水の添加が進むと系の粘度は徐々に低下しはじめる。この段階でアミン水の添加を中断して攪拌を続け、全体が均一に分散した状態となった後でアミン水の添加を再開したところ、系の粘度は急激に低下した。攪拌下でアミン水の滴下を続行したところ、全量の滴下が終了した後には安定なO/W型のエマルジョンが形成された。このエマルジョンを、ロータリーエバポレーターで濃縮し、水100部と有機溶剤120部を回収して固形分40%の乳化型水性塗料（塗料1）とした。

更に、中和剤として表1に示した10種のアミン類を、夫々使用する他は塗料1の製法に準じて10種の乳化型水性塗料（塗料2～11）を作製した。得られた乳化型水性塗料の樹脂粒子の平均粒径を表1に併記した。

これらの乳化型水性塗料（塗料1～11）の経時安定性を調査したところ、いずれの乳化型水性塗料も液面に皮張りは生じていなかった。また、いずれの乳化型水性塗料も、粘度、樹脂粒子の平均粒径ともに保存前と比較して変化していなかった。更に、密着性、レトルト白化とコンソメスープを充填して缶胴としての実缶評価を行ない、その結果を表1に併記した。

比較例 1

実施例 1 のエポキシ樹脂溶液とフェノール樹脂溶液の混合溶液 220 部と実施例 1 のアクリル系樹脂の溶液 20 部を均一に攪拌・混合した後、実施例 1 のアミン水 260 部と共にボールミル中に投入して、室温で 24 時間処理したが、得られた混合物をガラス容器に移して静置すると二層に分離し、安定なエマルジョンとはならなかった。

比較例 2

10 実施例 1 で作製したエポキシ樹脂溶液とフェノール樹脂溶液の混合溶液（有機溶剤型塗料）の密着性を評価し、以下の結果を得た。

初期剥離強度：5.2Kg/5mm巾

経時剥離強度：3.8Kg/5mm巾

15 実施例 2

エチルアクリレート 15 部、メチルメタクリレート 15 部、メタクリル酸 40 部、スチレン 30 部と tert-ブチルヒドロパーオキシド 1 部の混合物を準備し、実施例 1 に示した方法に準じてアクリル系樹脂を合成した。得られたアクリル系樹脂の重量平均分子量は約 13 万、酸価は 124、樹脂溶液の固形分は約 50% であった。このアクリル系樹脂の溶液を、脱イオン水 500 部を激しく攪拌している中へ徐々に投入して固形分を析出させ、得られた固形のアクリル系樹脂を更に真空乾燥した。また、実施例 1 のエポキシ樹脂 80 重量部と、実施

例 1 のレゾール型フェノール樹脂 20 重量部、ヘキシルセロソルブ 12 部、及び、脱イオン水 150 部にジメチルアミノエタノールを溶解したアミン水を準備した。本実施例に於ては中和剤として使用するアミン類の添加量は
5 アクリル系樹脂中のカルボキシル基当り 1 当量とした。

80℃に保持されたニーダー中へ前記のエポキシ樹脂とフェノール樹脂の全量と上記の固形のアクリル系樹脂 10 部を添加して混合せしめ、更に、ヘキシルセロソルブの全量を加えて混合し、均一な濃厚溶液となった後、
10 80℃に保温された上記のアミン水を徐々に滴下した。アミン水の添加により、系は白色のクリーム状となり、アミン水の添加が進むと系の粘度は急激に低下した。アミン水の滴下を続行したところ、全量の滴下が終了した後には安定な O/W 型のエマルジョンが形成された。こ
15 のエマルジョン（塗料 12）は樹脂粒子の平均粒径は 0.60 μm であり、塗料当り 4.3% の有機溶剤を含有している。

更に、中和剤として表 2 に示した 10 種のアミン類を、夫々使用する他は塗料 12 の製法に準じて 10 種の
20 乳化型水性塗料（塗料 13 ~ 22）を作製した。得られた乳化型水性塗料の樹脂粒子の平均粒径を表 2 に併記した。

これらの乳化型水性塗料の経時安定性を調査したところ、いずれの塗料も液面に皮張りは生じていなかった。
25 また、いずれの塗料も、粘度、樹脂粒子の平均粒径とも

に保存前と比較して変化していなかった。更に、密着性、レトルト白化とコーヒー飲料を充填して缶胴としての実缶評価を行ない、その結果を表2に併記した。

実施例3

5 表3に示したような分子量とエポキシ当量を有する6種のエポキシ樹脂を準備し、実施例1で使用したものと同一のフェノール樹脂溶液とアクリル系樹脂溶液、及び

10 モルホリンを用いて、実施例1の方法に準じて6種の乳化型水性塗料（塗料23～28）を作製した。

これら6種の乳化型水性塗料をTFSの両面に塗装し、200ダイヤの缶蓋に成形して評価した。結果を表3に示す。

実施例4

15 表4に示す4種の硬化剤樹脂と、実施例1のエポキシ樹脂、アクリル系樹脂、及びSec-ブチルアミンを用いて、実施例1に示した方法に準じて4種の乳化型水性塗料（塗料29～32）を作製した。

これら乳化型水性塗料をTFSの両面に塗装し、200ダイヤの缶蓋に成形して評価した。結果を表4に示す。

20 実施例5

実施例1のエポキシ樹脂とフェノール樹脂、アクリル系樹脂およびモルホリンを用いて、表5に示す比率でエポキシ樹脂とフェノール樹脂を配合し、実施例1に示した方法に準じて6種の乳化型水性塗料（塗料33～

25 38）を作製した。

これら 6 種の乳化型水性塗料を用いて缶蓋を製造し、その性能を評価した結果を表 5 に示す。

実施例 6

5 実施例 1 のエポキシ樹脂、フェノール樹脂、及び、表 6 に示したような酸価を有する 8 種のアクリル系樹脂とモルホリンを用い、表 6 に示したような量のアクリル系樹脂を添加する以外は実施例 1 に準じて 8 種の乳化型水性塗料（塗料 39～46）を作製した。

10 これらの乳化型水性塗料の安定性と、これを用いて製造した缶蓋の性能を評価した結果を表 6 に示す。

実施例 7

15 実施例 1 のエポキシ樹脂、フェノール樹脂、及び、表 7 に示したような酸価を有する 3 種のアクリル系樹脂とモルホリンを用い、表 7 に示したような量のアクリル系樹脂を添加する以外は実施例 1 に準じて 8 種の乳化型水性塗料（塗料 47～54）を作製した。

これらの乳化型水性塗料の安定性と、これを用いて製造した缶蓋の性能を評価した結果を表 7 に示す。

実施例 8

20 実施例 1 のエポキシ樹脂、フェノール樹脂、及び、表 8 に示したような酸価を有する 4 種のアクリル系樹脂とモルホリンを用い、表 8 に示したような量のアクリル系樹脂を添加する以外は実施例 1 に準じて 8 種の乳化型水性塗料（塗料 55～62）を作製した。

25 これらの乳化型水性塗料の安定性と、これを用いて製

造した缶蓋の性能を評価した結果を表8に示す。

実施例9

実施例1のエポキシ樹脂85部をエチルセロソルブ
80部に溶解し、エリア・ホルムアルデヒド樹脂15部
5 をブタノールとブチルセロソルブの混合溶剤（ブタノール／ブチルセロソルブ＝1／1）15部に溶解した溶液と混合し、更に、実施例1のアクリル系樹脂の溶液を20部加えて、均一になるまで攪拌・混合した。この溶液を、中和剤としてアンモニアを用いて実施例1に示した方法によりO/W型のエマルジョンとし、更に脱溶剤して乳化型水性塗料（塗料63）とした。

この乳化型水性塗料は樹脂粒子の平均粒径が約0.63
μmであり、50℃で1ヶ月保存しても沈降せず、また、皮張りや著しい粘度の変化も生じなかった。

15 実施例10

塩化ビニルと酢酸ビニル、ビニルアルコールの共重合樹脂（Union Carbide社製のビニライトVMGH、塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコール＝91／3／6、重合度約500）の100部をメチルイソブチルケトンとトルエンの混合溶剤（メチルイソブチルケトン／トルエン＝1／1）の200部に溶解し、実施例1のアクリル系樹脂の溶液を20部添加して攪拌・混合した。この溶液を中和剤としてモルホリンを用いて実施例1に示した方法によりO/W型のエマルジョンとし、更に脱溶剤して乳化
20 型水性塗料（塗料64）とした。

この乳化型水性塗料は樹脂粒子の平均粒径が約0.75 μm であり、50℃で1ヶ月保存しても沈降せず、また、皮張りや著しい粘度の変化も生じなかった。

実施例 1 1

5 実施例 1 のエポキシ樹脂溶液とフェノール樹脂溶液の混合溶液220部、実施例 1 のアクリル系樹脂の溶液10部、及び、オレイン酸5部を均一に攪拌・混合した後、中和剤としてイソプロピルアミンを用いて実施例 1 に示した方法に従ってO/W型のエマルジョンを得、更に脱
10 溶剤して乳化型水性塗料（塗料65）とした。

この乳化型水性塗料は樹脂粒子の平均粒径が約0.55 μm であり、50℃で1ヶ月保存しても沈降せず、また、皮張りや著しい粘度の変化も生じなかった。

実施例 1 2

15 実施例 1 のエポキシ樹脂溶液とフェノール樹脂溶液、及び、アクリル系樹脂溶液の混合溶液をロータリーエバポレーターを用いて80℃で濃縮し、固形分60%、70%、80%の溶液を調製した。更に、実施例 1 のエポキシ樹脂溶液とフェノール樹脂溶液、及び、アクリル
20 系樹脂溶液の混合溶液にエチルセロソルブを添加することにより希釈して、固形分10%、20%、30%の溶液を調製した。これらの溶液を、中和剤としてモルホリンを用いて実施例 1 に示した方法に従ってO/W型のエマルジョンとし、更に脱溶剤して乳化型水性塗料（塗料
25 66～71）とした。

固形分濃度 80% の溶液から作製した乳化型水性塗料は、樹脂粒子の平均粒径が $3.05 \mu\text{m}$ と大きく、50℃で1ヶ月の保存で粒子の一部が沈降する傾向が認められたが、その他の乳化型水性塗料は樹脂粒子の平均粒径が十分に小さく、50℃で1ヶ月保存しても沈降せず、また、皮張りや著しい粘度の変化も生じなかった。

実施例 1 3

実施例 1 に示したものと同一エポキシ樹脂溶液とフェノール樹脂溶液の混合溶液を準備し、この混合溶液 220 部に対して表 9 で示す量の、実施例 1 で作製したアクリル樹脂の溶液を添加して攪拌・混合し、6種の塗料用樹脂の溶液を作製した。

一方、脱イオン水にモルホリンを溶解したアミン水を準備し、実施例 1 に示した方法に従って、O/W型のエマルジョンに相転換させ、脱溶剤して6種の乳化型水性塗料（塗料 72～77）を作製した。表 9 には得られた乳化型水性塗料の樹脂粒子の平均粒径も併せて示した。

また、実施例 1 に示した方法に従って、得られた乳化型水性塗料の性能を評価したものを表 9 に併記した。

20 実施例 1 4

実施例 1 に示したものと同一エポキシ樹脂とフェノール樹脂、及び、実施例 2 に示したものと同一アクリル系樹脂を準備し、エポキシ樹脂 80 部とフェノール樹脂 20 部に対して、表 10 で示す量のアクリル樹脂と 12 部のヘキシルセロソルブを添加して 80℃に保持された

ニーダーに投入して混合し、6種の塗料用樹脂の濃厚溶液とした。

一方、脱イオン水にモルホリンを溶解したアミン水を準備し、実施例2に示した方法に従って、O/W型のエマルジョンに相転換させ、6種の乳化型水性塗料（塗料78～83）を作製した。表10には得られた乳化型水性塗料の樹脂粒子の平均粒径も併せて示した。また、実施例2に示した方法に従って、得られた乳化型水性塗料の性能を評価したものを表10に併記した。

10 実施例15

実施例1の塗料1と実施例2の塗料12を、夫々、ロールコーターを用いて、板厚0.23mmのぶりき板に塗布し、塗装直後に塗装面に130℃に設定された蒸気釜より導かれた水蒸気を5秒間にわたって吹付けた。赤外線放射温度計で測定した結果、湿潤塗膜の温度は56℃に達していた。その後、塗装板を200℃に設定された熱風型乾燥器中に10分間保持して乾燥し、塗膜を硬化させた。乾燥後の塗膜厚は平均で約5μmであった。

これらの塗装板の塗装面の凹凸を表面粗度計で計測することを試みたが、リブと思われる凹凸は計測されなかった。また、目視判定では、塗装面は通常の溶剤型塗料の塗装面と同様に平滑であり、外観上問題とならない程度のものであった。

比較例3

25 実施例15で使用したのと同じ塗料を、実施例15

と同様にぶりき板に塗装し、水蒸気を吹付けることなく、200℃に設定された熱風型乾燥器中に10分間保持して乾燥し、塗膜を硬化させた。乾燥後の塗膜厚は平均で約5μmであった。

- 5 この塗装板の塗装面の凹凸を表面粗度計で計測した結果、リブはいずれの塗料を塗装したのものでも1cm当り17本であり、リブの高低差は約1.5μmであった。また、目視判定では、リブの発生が著しく、外観が不良であった。

10 実施例16

 実施例15で使用したのと同じ水性塗料（塗料1）を、実施例15と同様にぶりき板に塗装し、塗装直後に塗装面を沸騰している釜から出る湯気に2秒間接触させた。赤外線放射温度計で測定した結果、湿潤塗膜の温度
15 は63℃に達していた。その後、塗装板を200℃に設定された熱風型乾燥器中に10分間保持して乾燥し、塗膜を硬化させた。乾燥後の塗膜厚は平均で約5μmであった。

 この塗装板の塗装面の凹凸を表面粗度計で計測した結果、リブは1cm当り15本であり、リブの高低差は約
20 0.3μmであった。また、目視判定では、塗装面は比較的平滑であり、外観上問題とならない程度のものであった。

 実施例17

25 ロールコーターの塗装板の出口側に、塗装面にシャ

ワー状に水蒸気を吹付けられるようにした配管を設け、
130℃に設定された蒸気釜より導かれた水蒸気を吹付け
ながら、実施例15で使用したのと同じ水性塗料（塗
料12）をぶりき板に塗装した。赤外線放射温度計で測
5 定した結果、湿潤塗膜の温度は51℃に達していた。そ
の後、塗装板を200℃に設定された熱風型乾燥器中に
10分間保持して乾燥し、塗膜を硬化させた。乾燥後の
塗膜厚は平均で約7μmであった。

この塗装板の塗装面の凹凸を表面粗度計で計測するこ
10 とを試みたが、リブと思われる凹凸は計測されなかつ
た。また、目視判定では、塗装面は通常の溶剤型塗料の
塗装面と同様に平滑であり、外観上問題とならない程度
のものであった。

実施例18

15 実施例15で使用したのと同じ水性塗料（塗料1）
を50重量部と、アクリル系樹脂をアミン水に溶解した
水溶性塗料50重量部を混合した水性塗料を準備した。
この水性塗料は固形分が約40%、有機溶剤含有量が約
2%のものであった。

20 ロールコーターの出口側に、下方に水蒸気導入口を、
また、上方に開閉式に塗装板取り出し口を備えた箱を設
置し、水蒸気導入口から125℃に設定された蒸気釜よ
り導かれた水蒸気を導入して箱内の雰囲気は80℃で
95%RH以上に調整した後、蒸気の水蒸気塗料を0.22mm厚
25 のTFSに塗装し、塗装直後に前記の箱内に導入した。箱

内では水蒸気は塗装板の非塗装面に吹付けられた。4秒
間箱内に保持して塗膜の温度が65℃に達したところ
で、塗装板を箱から取り出し、200℃に設定された熱風
型乾燥器中に10分間保持して乾燥し、塗膜を硬化させ
5 た。乾燥後の塗膜厚は平均で約5μmであった。

この塗装板の塗装面の凹凸を表面粗度計で計測した結
果、リブは1cm当り11本であり、リブの高低差は約
0.3μmであった。また、目視判定では、塗装面は通常
の溶剤型塗料の塗装面と同様に平滑であり、外観上問題
10 とならない程度のものであった。

実施例19

エポキシ樹脂とアクリル系樹脂をエステル化反応させ
て得たエポキシ・アクリレート樹脂の溶液にユリア樹脂
の溶液を添加し、攪拌下でアンモニア水を添加すること
15 によりO/W型のエマルジョンを作製し、脱溶剤して水
性塗料を得た。この水性塗料は樹脂粒子の平均粒径が
0.22μm、固形分が40%、有機溶剤含有量が3%のも
のであった。

ロールコーターの出口側に、下方に高周波誘導加熱コ
イルをまた、上方に開閉式に塗装板取り出し口を備えた
20 箱を設置し、125℃に設定された蒸気釜より導かれた水
蒸気を導入して箱内の雰囲気気を40℃で95%RH以上に
調整した後、上記の塗料を0.22mm厚のTFSに塗装し、塗
装直後に前記の箱内に導入するとともに、高周波誘導加
25 熱により基板を加熱した。加熱時間はいずれも0.5秒と

したが、電源電圧を調整することにより到達温度を調整した。表 1 1 に、この時の塗膜の到達温度を示す。高周波誘導加熱終了後、すぐに塗装板を取り出し、200℃に設定された熱風型乾燥器中に10分間保持して乾燥し、
5 塗膜を硬化させた。乾燥後の塗膜厚は平均で約8μmであった。

この塗装板の塗装面の凹凸を表面粗度計で計測した結果と、目視判定の結果を表 1 1 に併記した。

実施例 2 0

10 ロールコーターの出口側に、下方にホットプレート
を、また、上方に開閉式に塗装板取り出し口を備えた箱
を設置し、125℃に設定された蒸気釜より導かれた水蒸
気を導入して箱内の雰囲気をも60℃で90%RHに調整し
た後、実施例 1 5 で使用したのと同じ水性塗料（塗料
15 1）を0.22mm厚のTFSに塗装し、塗装直後に前記の箱内
に導入して、ホットプレート上に載せた。2秒間ホット
プレート上に静置後すぐに塗装板を取り出し、200℃に
設定された熱風型乾燥器中に10分間保持して乾燥し、
塗膜を硬化させた。乾燥後の塗膜厚は平均で約10μm
20 であった。ホットプレートの設定温度と取り出し時の塗
膜の温度を表 1 2 に示す。

この塗装板の塗装面の凹凸を表面粗度計で計測した結果と、目視判定の結果を表 1 2 に併記した。

表 1

塗料 No	中和剤	樹脂粒子の 平均粒径 (μm)	初期剥離 強 (Kg/5mm)	経時剥離 強 (Kg/5mm)	白 化	実 告 評 価
1	ジメチルアミノエタノール	0.60	6.9	3.9	白化せず	密着性低下傾向、加工部に点状腐食
2	アンモニア	0.78	6.9	3.8	〃	〃
3	イソプロピルアミン	0.57	7.0	4.8	〃	異常なし
4	sec-ブリアルミン	0.63	6.8	4.5	〃	〃
5	tert-ブリアルミン	0.82	6.9	4.7	〃	〃
6	イソアミルアミン	0.55	7.1	4.7	〃	〃
7	モルホリン	0.65	7.1	4.6	〃	〃
8	ピロリジン	0.76	7.2	4.8	〃	〃
9	n-プロピルアミン	0.69	6.8	2.5	〃	密着性低下傾向、塗膜下腐食あり
10	n-ブチルアミン	0.84	6.8	3.1	〃	密着性低下傾向、加工部に点状腐食
11	トリエチルアミン	0.72	7.1	2.4	〃	密着性低下傾向、塗膜下腐食あり

表 2

塗料 No	中和剤	樹脂粒子の 平均粒径 (μm)	初期剥離 強 (Kg/5mm)	経時剥離 強 (Kg/5mm)	白 化	実 在 評 価
12	ジメチルアミノエタノール	0.83	6.9	3.9	白化せず	密着性低下傾向、加工部に点状腐食
13	アンモニア	0.78	6.9	3.8	〃	〃
14	イソプロピルアミン	0.85	7.1	4.5	〃	異常なし
15	sec-ブチルアミン	0.91	7.0	4.7	〃	〃
16	tert-ブチルアミン	0.78	7.1	4.7	〃	〃
17	イソミルアミン	0.69	6.7	4.9	〃	〃
18	モルホリン	0.83	6.9	4.6	〃	〃
19	ピロリジン	0.89	7.0	4.8	〃	〃
20	n-プロピルアミン	0.88	6.6	2.2	〃	密着性低下傾向、塗膜下腐食あり
21	n-ブチルアミン	0.85	7.1	2.6	〃	密着性低下傾向、加工部に点状腐食
22	ジエチルアミン	0.92	6.7	2.0	〃	〃

表 3

塗料 No	エポキシ樹脂の 数平均分子量	エポキシ当量	缶蓋での評価
23	1.5	2.56	加工部にわずかに点状腐食あり
24	2.5	0.88	異常なし
25	5	0.73	〃
26	10	0.55	〃
27	25	0.21	〃
28	30	0.20	塗膜にわずかな白化傾向有り

表 4

塗料No	硬化剤樹脂	缶蓋での評価
29	レゾール型フェノール樹脂、 分子量約300	異常なし
30	レゾール型フェノール樹脂、 分子量約1,000	〃
31	尿素樹脂	〃
32	メラミン樹脂	わずかに白化

表 5

塗料 No	エポキシ樹脂／フェノール樹脂	缶蓋での評価
33	98/2	缶内面の塗料が わずかに白化
34	95/5	異常なし
35	75/25	〃
36	55/45	〃
37	40/60	〃
38	30/70	缶内面の加工部 に点状腐食有り

表 6

塗料 No	アクリル系 樹脂の酸価	添加量 (%)	塗料用樹脂 当りの酸価	塗料の安定性	缶蓋での評価
39	20	28	5.6	沈降傾向有り	塗装ムラ部分に 点状腐食有り
40	35	22	7.7	良 好	異常なし
41	70	12	8.4	〃	〃
42	150	7	10.5	〃	〃
43	250	6	15.0	〃	〃
44	330	5	16.5	〃	〃
45	350	5	17.5	〃	〃
46	400	5	20.0	沈降傾向有り	塗装ムラ部分に 点状腐食有り

表 7

塗料 No	アクリル系 樹脂の酸価	添加量 (%)	塗料用樹脂 当りの酸価	塗料の安定性	缶蓋での評価
47	300	2	6	沈降傾向有り	塗装ムラ部分に 点状腐食有り
48	〃	3	9	良 好	異常なし
49	〃	5	15	〃	〃
50	100	10	10	〃	〃
51	〃	20	20	〃	〃
52	〃	30	30	〃	蓋内面塗膜やや 白 化
53	80	25	19	〃	異常なし
54	〃	35	27	沈降傾向有り	塗装ムラ部分に 点状腐食有り

表 8

塗料 No	アクリル系 樹脂の酸価	添加量 (%)	塗料用樹脂 当りの酸価	塗料の安定性	缶蓋での評価
55	60	3	1.8	沈降傾向有り	塗装ムラ部分に 点状腐食有り
56	70	3	2.1	良 好	異常なし
57	100	3	3.0	〃	〃
58	〃	5	5.0	〃	〃
59	200	4.5	9.0	〃	〃
60	〃	10	20.0	〃	〃
61	〃	15	30.0	〃	〃
62	〃	17	34.0	沈降傾向有り	塗装ムラ部分に 点状腐食有り

表 9

乳 化 型 水性塗料	アクリル系 樹脂溶液の 添加量 (部)	樹脂粒子の 平均粒径 (μm)	初期剥離 強 (Kg/5mm)	経時剥離 強 (Kg/5mm)	白 レトルト 化	缶内面の 腐 食	ロールコ ーターで の塗装性	樹脂粒子の 沈 降 傾 向
72	3	2.76	7.3	4.8	無 し	点状腐食	塗装困難	一部沈降
73	5	0.92	7.2	4.9	”	無 し	問題なし	沈降せず
74	10	0.74	7.0	5.1	”	”	”	”
75	20	0.61	7.1	5.0	”	”	”	”
76	50	0.22	6.9	4.5	”	”	”	”
77	60	0.20	7.0	3.6	有 り	”	”	”

表 10

乳化型 水性塗料	アクリル系 樹脂溶液の 添加量 (部)	樹脂粒子の 平均粒径 (μm)	初期剥離 強 (Kg/5mm)	経時剥離 強 (Kg/5mm)	白 化	缶内腐 蝕	ローラーで の塗装性	樹脂粒子の 沈降傾向
78	1.5	2.56	7.1	4.9	無 し	点状腐食	塗装困難	一部沈降
79	2.5	0.88	7.0	4.7	〃	無 し	問題なし	沈降せず
80	5	0.73	6.8	5.0	〃	〃	〃	〃
81	10	0.55	7.3	5.1	〃	〃	〃	〃
82	25	0.21	7.1	4.6	〃	〃	〃	〃
83	30	0.20	7.2	3.4	有 り	〃	〃	〃

表 1 1

条件	塗膜の温度 (°C)	リップの本数 (本/cm)	リップの高低差 (μm)	目視判定による塗装面の外観
1	40	18	0.7	リップやや多い。外観許容可。
2	50	17	0.4	わずかにリップの痕跡有り。
3	70	18	0.3	良好
4	90	—	計測不能	〃
5	98	—	〃	〃
6	105	—	〃	塗膜に発泡有り

表 1 2

条件	ホットプレートの設定温度 (°C)	塗膜の温度 (°C)	リップの本数 (本/cm)	リップの高低差 (μm)	目視判定による塗装面の外観
7	100	55	15	0.4	良好
8	120	63	13	0.3	〃
9	150	87	—	計測不能	〃
10	180	96	—	〃	〃

請求の範囲

(1) エポキシ樹脂成分とこれに対する硬化剤樹脂成分とを含有する塗膜形成成分としての熱硬化性樹脂と、高分子分散剤としてのカルボキシル基含有アクリル系樹脂とから成り、

5 該アクリル系樹脂中のカルボキシル基はアンモニウム塩又はアミン塩の形で且つ塗料樹脂成分基準で2乃至30の酸価となる量で存在し、且つ少なくとも熱硬化性樹脂はO/W型エマルジョンの形で存在することを特徴とする乳化型水性塗料。

(2) エポキシ樹脂成分が400乃至20,000のエポキシ当量と1,000乃至20,000の数平均分子量とを有するビスフェノールA型エポキシ樹脂である請求の範囲第1項記載の水性塗料。

15 (3) 硬化剤樹脂がレゾール型フェノール樹脂又はアミノ樹脂である請求の範囲第1項記載の水性塗料。

(4) エポキシ樹脂と硬化剤樹脂とが95:5乃至40:60の重量比で含有される請求の範囲第1項記載の水性塗料。

20 (5) アクリル系樹脂の酸価が35乃至350の範囲内にあり且つ熱硬化性樹脂当り3乃至30重量%の範囲で存在する請求の範囲第1項記載の水性塗料。

(6) 熱硬化性樹脂のO/W型エマルジョンは熱硬化性樹脂とアクリル系樹脂とを含有する有機溶媒溶液に、ア
25 ミン含有水を混合することにより形成されたものである

請求の範囲第1項記載の水性塗料。

(7) 熱硬化性樹脂のO/W型エマルジョンは、熱硬化性樹脂とアクリル系樹脂とを含有する溶融物にアミン含有水を混練することにより形成されたものである請求の
5 範囲第1項記載の水性塗料。

(8) エポキシ樹脂成分とこれに対する硬化剤樹脂成分とを含有する塗膜形成成分としての熱硬化性樹脂と、高分子分散剤としてのカルボキシル基含有アクリル系樹脂とから成り、該アクリル系樹脂中のカルボキシル基は分
10 岐鎖アルキル基を有するアルキルアミン類及び複素環アミンから成る群より選択された少なくとも1種のアミン塩の形で且つ塗料樹脂成分基準で2乃至30の酸価となる量で存在し、且つ少なくとも熱硬化性樹脂はO/W型エマルジョンの形で存在することを特徴とする罐用水性
15 塗料。

(9) エポキシ樹脂成分が400乃至20,000のエポキシ当量と1,000乃至20,000の数平均分子量とを有するビスフェノールA型エポキシ樹脂である請求の範囲第8項記載の罐用水性塗料。

20 (10) 硬化剤樹脂がレゾール型フェノール樹脂又はアミノ樹脂である請求の範囲第8項記載の罐用水性塗料。

(11) エポキシ樹脂と硬化剤樹脂とが95:5乃至40:60の重量比で含有される請求の範囲第8項記載の罐用水性塗料。

25 (12) アクリル系樹脂の酸価が35乃至350の範囲内に

あり且つ熱硬化性樹脂当り3乃至30重量%の範囲で存在する請求の範囲第8項記載の罐用水性塗料。

(13)熱硬化性樹脂のO/W型エマルジョンは熱硬化性樹脂とアクリル系樹脂とを含有する有機溶媒溶液に、アミン含有水を混合することにより形成されたものである請求の範囲第8項記載の罐用水性塗料。

(14)熱硬化性樹脂のO/W型エマルジョンは、熱硬化性樹脂とアクリル系樹脂とを含有する溶融物に、アミン含有水を混練することにより形成されたものである請求の範囲第8項記載の罐用水性塗料。

(15)塗料用樹脂と塗料用樹脂当り3乃至30重量%の酸価が35乃至350の範囲にあるアクリル系樹脂とを含有する有機溶媒溶液を製造し、該溶液中にアンモニア又はアミンと水とを混合し、前記アクリル系樹脂中のカルボキシル基をアンモニウム塩又はアミン塩に転化すると共に、溶液中の樹脂分をO/W型エマルジョンに自己乳化させることを特徴とする乳化型水性塗料の製法。

(16)塗料用樹脂がエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂用硬化剤樹脂とを、95:5乃至40:60の重量比で含有する樹脂組成物である請求の範囲第15項記載の製法。

(17)塗料用樹脂及び、塗料用樹脂当り3乃至30重量%の酸価が35乃至350の範囲内にあるアクリル系樹脂、或いは更に有機溶媒を含む組成物を溶融し、この溶融物中にアンモニア又はアミンと水とを混合して混練し、前記アクリル系樹脂中のカルボキシル基をアンモニ

ウム塩又はアミン塩に転化すると共に、樹脂分をO/W型エマルジョンに自己乳化させることを特徴とする乳化型水性塗料の製法。

5 (18)エポキシ樹脂成分とこれに対する硬化剤樹脂成分とを含有する塗膜形成成分としての熱硬化性樹脂と、高分子分散剤としてのカルボキシル基含有アクリル系樹脂とから成り、

該アクリル系樹脂中のカルボキシル基はアンモニウム塩又はアミン塩の形で且つ塗料樹脂成分基準で2乃至30
10 の酸価となる量で存在し、且つ少なくとも熱硬化性樹脂はO/W型エマルジョンの形で存在し水性材料を金属基体表面に塗布し、形成される湿潤塗膜の乾燥乃至焼付に先立って、該湿潤塗膜表面を水蒸気又は凝縮微細水滴を含む水蒸気と接触させ、湿潤塗膜表面の樹脂粒子を流動
15 させて、塗膜表面を平滑化させることを特徴とする水性塗料を用いる塗装方法。

(19)水蒸気と接触時に湿潤塗膜を50℃以上で100℃よりも低い温度に保持する請求の範囲第18項記載の方法。

20 (20)湿潤塗膜表面に高温の水蒸気を塗膜温度が50℃以上で100℃よりも低い温度となるように吹付けることから成る請求の範囲第18項記載の方法。

(21)湿潤塗膜表面を水蒸気と接触させながら、金属基体を高周波誘導加熱し、これにより塗膜温度を50℃以上
25 上で100℃よりも低い温度に保持する請求の範囲第18

項記載の方法。

5

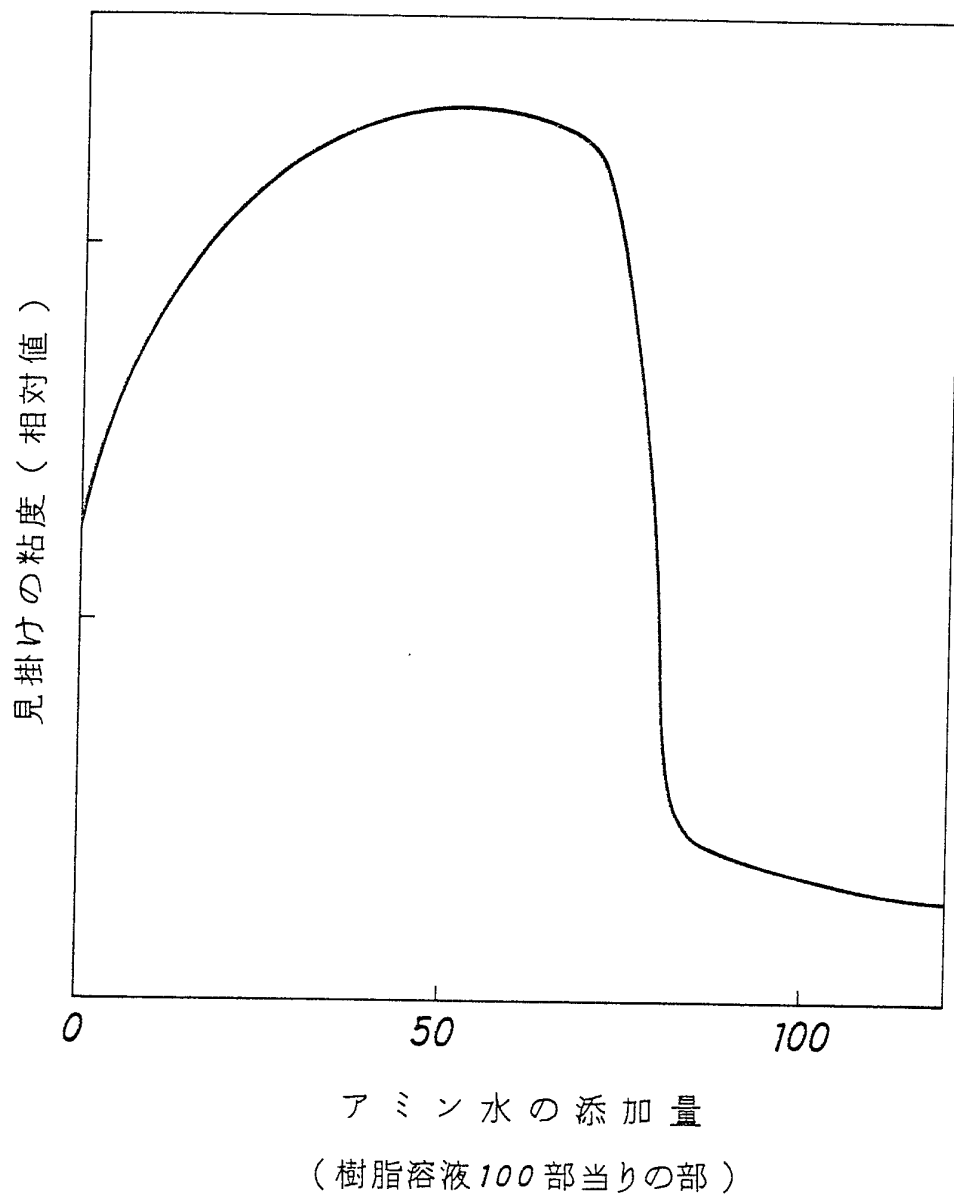
10

15

20

25

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP88/00064

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁵				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int.Cl ⁴ C09D3/58, 5/00, B05D3/00, 7/24				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System ¹	Classification Symbols			
IPC	C09D3/58, 5/00, B05D3/00, 7/24			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸				
	Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1988		
	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1988		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
A	JP, A, 59-213718 (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.) 3 December 1984 (03. 12. 84) Page 1, lower left column, line 3 to lower right column, line 12 (Family: none)	1-17		
A	JP, A, 57-149365 (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.) Page 1, lower left column, lines 3 to 16 (Family: none)	1-17		
A	JP, A, 58-103523 (Sand A.G.) 20 June 1983 (20. 06. 83) Page 1, lower left column, line 4 to page 4, upper left column, line 7 & US, A, 4,529,754 & GB, B2, 2,109,386 & DE, A1, 3,240,279 & FR, A1, 2,516,089	1-17		
X	JP, A, 60-215016 (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.) 28 October 1985 (28. 10. 85) Page 1, lower left column, line 3 to	1-17		
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report		
April 13, 1988 (13. 04. 88)		May 2, 1988 (02. 05. 88)		
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer		
Japanese Patent Office				

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A	<p>lower right column, line 17 (Family: none)</p> <p>JP, A, 52-133342 (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.) 8 November 1977 (08. 11. 77) Page 2, upper right column, line 18 to page 3, upper left column, line 7 (Family: none)</p>	18-21
---	---	-------

V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. Claim numbers _____, because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claim numbers _____ because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out¹³, specifically:

VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING¹⁴

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C 09 D 3 / 58, 5 / 00, B 05 D 3 / 00, 7 / 24		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系 : 分類記号		
IPC	C 09 D 3 / 58, 5 / 00, B 05 D 3 / 00, 7 / 24	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報	1926-1988年	
日本国公開実用新案公報	1971-1988年	
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	JP, A, 59-213718 (東洋インキ製造株式会社) 3. 12月, 1984 (03. 12. 84) 第1頁左下欄第3行-右下欄第12行 (ファミリーなし)	1-17
A	JP, A, 57-149365 (東洋インキ製造株式会社) 14. 9月, 1982 (14. 09. 82) 第1頁左下欄第3-16行 (ファミリーなし)	1-17
A	JP, A, 58-103523 (サンド・アクチェンゲゼル シャフト) 20. 6月, 1983 (20. 06. 83) 第1頁左下欄第4行-第4頁左上欄第7行 & US, A, 4,529,754 & GB, B2, 2,109,386 & DE, A1, 3,240,279 & FR, A1, 2,516,089	1-17
※ 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の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の文献		
IV. 証 証		
国際調査を完了した日	13. 04. 88	国際調査報告の発送日 02.05.88
国際調査機関	日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 小林 均
		4 J 8 0 1 6

第2ページから続く情報

(欄の続き)		
X	JP, A, 60-215016 (東洋インキ製造株式会社) 28. 10月. 1985 (28. 10. 85) 第1頁左下欄第3行-右下欄第17行 (ファミリーなし)	1-17
A	JP, A, 52-133342 (大日本塗料株式会社) 8. 11月. 1977 (08. 11. 77) 第2頁右上欄第18行-第3頁左上欄第7行 (ファミリーなし)	18-21

V. 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4a第2文の規定に従って起草されていない。

VI. 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたため、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。