



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 5 C09D 163/00, 201/02, 5/44</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 93/15157</p> <p>(43) 国際公開日 1993年8月5日 (05.08.1993)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP93/00102 (22) 国際出願日 1993年1月28日(28. 01. 93)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平4/40594 1992年1月31日(31. 01. 92) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP] 〒661 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 藤林俊生(FUJIBAYASHI, Toshio) [JP/JP] 長岡治朗(NAGAOKA, Haruo) [JP/JP] 〒254 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 小田島平吉, 外(ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許), JP, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), PT (欧州特許), SE (欧州特許), US.</p>		<p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR WATER-BASE COATING MATERIAL</p> <p>(54) 発明の名称 水性塗料用樹脂組成物</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A resin composition for water-base coating material, which contains a resin having hydroxyl and cationic groups and a kind of epoxy resin of novolac substituted phenol type as principal components, has excellent bath stability and low-temperature curability, and is particularly useful in cationic electrodeposition coating.</p>		

(57) 要約

水酸基およびカチオン性基を有する樹脂と、或る種のノボラック置換フェノール型エポキシ樹脂とを主成分として含有する水性塗料用樹脂組成物。この組成物は優れた浴安定性や低温硬化性を有しており、特にカチオン電着塗料において有用である。

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ハンフレット第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	FR	フランス	MW	マラウイ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	NL	オランダ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BE	ベルギー	GN	ギニア	NZ	ニュージーランド
BF	ブルキナファソ	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	PT	ポルトガル
BJ	ベナン	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
BR	ブラジル	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CA	カナダ	JP	日本	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SK	スロヴァキア共和国
CH	スイス	KZ	カザフスタン	SN	セネガル
CI	コートジボワール	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソヴィエト連邦
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TD	チャード
CS	チェコスロヴァキア	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
CZ	チェッコ共和国	MC	モナコ	UA	ウクライナ
DE	ドイツ	MG	マダガスカル	US	米国
DK	デンマーク	ML	マリ	VN	ヴェトナム
FI	フィンランド	MN	モンゴル		
ES	スペイン	MR	モーリタニア		

明 細 書

水性塗料用樹脂組成物

技術分野

5 本発明は特にカチオン電着塗料において有用な水性塗料用樹脂組成物に関する。

背景技術

従来、アミン付加エポキシ樹脂などのポリアミン樹脂とブロックポリ
10 イソシアネート化合物とを主成分とするカチオン電着塗料用樹脂組成物
が、防食性などがすぐれているため多く用いられている。しかしながら、
該組成物には次に列挙するような種々の欠点を有しており、その解決が
強く望まれている。

① 硬化開始温度が170℃以上で高すぎる。

② 高温加熱するとブロックポリイソシアネート化合物が熱分解して、
15 ヤニやススが生成し、しかも上塗り塗膜に黄変、ブリードおよび硬化阻
害が生じ、かつ耐候性も著しく低下し、白化しやすい。

③ 硬化開始温度を低くするために、触媒として有機錫化合物を添加
すると、排気燃焼触媒を被毒させることがある。

また、このような欠点をもつ硬化剤を用いない自己架橋性の電着塗料
20 用樹脂も知られており、例えば、特公昭49-23807号公報（GB
-A-1327071）、特公昭49-31736号公報（GB-A-
1306101、GB-A-1306102）、特開昭47-1343
2号公報（US-A-3975346）、特開昭48-69896号公
報（US-A-3937679）などにおいて提案されている。これら

はいずれも電着塗料の浴安定性と塗膜の硬化性が両立しないという欠点を有している。例えば、最も一般的なグリシジルエーテルタイプのエポキシ化合物、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテルおよびノボラックフェノールポリグリシジルエーテルなどは硬化性はすぐれているが、浴安定性が劣る。

また、特開平2-255874号公報（EP-A-356970）には、脂環式骨格および／または有橋脂環式骨格含有エポキシ樹脂を硬化剤とする組成物が提案されており、この組成物によれば、所期の目的はほぼ達成されるが、低温でかつ短時間の焼き付けにおける塗膜性能においてははまだ十分とはいえない。

そこで本発明者らは、ブロックポリイソシアネート化合物や有機錫化合物など用いることなく、上記の如き欠点を解消した、特にカチオン電着塗料に有用な水性塗料用樹脂組成物を開発することを主たる目的としてさらに研究を行なった。

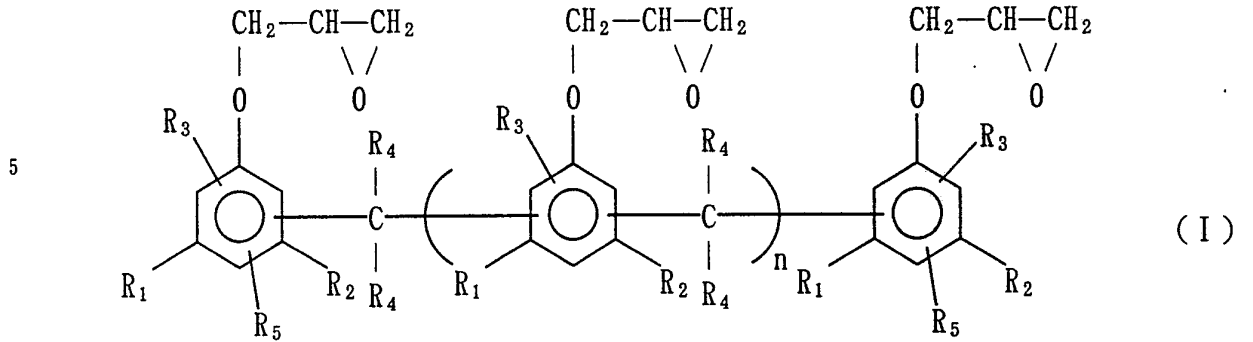
その結果、特定のノボラック置換フェノール型エポキシ樹脂を硬化剤として用いると、電着塗料浴中での酸や水酸基との反応が抑制されて貯蔵安定性が向上し、しかも脂環式骨格および／または有橋脂環式骨格含有エポキシ樹脂を硬化剤とするものと比較して、低温硬化性がすぐれていることを見出し、本発明を完成するに至った。また、本発明によれば、ブロックポリイソシアネート化合物や有機錫化合物など用いる必要がなく、これらを使用したことによって発生する前記の如き欠点をすべて解消することができる。

発明の開示

かくして本発明は、

(A) 水酸基およびカチオン性基を有する樹脂と、

(B) 下記一般式 (I)



式中、

R_1 および R_2 は水素原子、炭素数 1～8 個のアルキル基、芳香族基
 10 およびハロゲン原子から選ばれる同一または異なる基であり、

R_3 は炭素数 1～10 個のアルキル基、芳香族基、アリル基および
 ハロゲン原子から選ばれる同一または異なる基であり、

R_4 は水素原子および炭素数 1～4 個のアルキル基から選ばれる同
 一または異なる基であり、

15 R_5 は水素原子、炭素数 1～10 個のアルキル基、芳香族基、アリ
 ル基およびハロゲン原子から選ばれる同一または異なる基であり、

n は 0～38 の整数であり、そして、式中のベンゼン環の少なくと
 も一部はナフタレン環に置換されていてもよい、

で示されるノボラック置換フェノール型エポキシ樹脂

20 を主成分として含有する水性塗料用樹脂組成物を提供するものである。

さらに本発明は、上記本発明の水性塗料用樹脂組成物を含有するカチ
 オン電着塗料、および該カチオン電着塗料を用いて塗装された塗装製品
 を提供するものである。

本発明の水性塗料用樹脂組成物を含有するカチオン電着塗料を電着塗

装することにより形成される塗膜は、約250℃以下の温度で硬化させることができる。また、該組成物に、有機鉛化合物、有機ジルコニウム化合物、有機コバルト化合物、有機アルミニウム化合物、有機銅化合物、有機亜鉛化合物、有機鉄化合物、有機ビスマス化合物および有機ニッケル化合物から選ばれる1種または2種以上の有機金属系硬化触媒（C）を加えると、約70～160℃という低温加熱で硬化させることができる。これらの硬化反応は、エポキシ樹脂（B）のエポキシ基が開環して、樹脂（A）の水酸基（好ましくは第1級水酸基）とエーテル化反応し、さらにエポキシ樹脂（B）のエポキシ基同志が反応してエーテル結合形成して架橋結合することにより進行するものと思われる。

本発明の水性塗料用樹脂組成物は、以下に述べる如き技術的効果を奏するものである。

① 錫触媒を用いなくても、160℃以下の温度で塗膜が硬化するので、錫触媒を用いることによって生じる前記の如き欠陥を除去することができる。

② ブロックイソシアネート化合物を使用する必要がないので、これらを用いた場合に生じる前記した種々の欠点を除去することができる。

③ 熱分解による体積収縮がなく、良好な塗面平滑性を示す。

④ 架橋結合中にウレタン結合または芳香族尿素結合が形成されることがないので耐候性を損なうことがない。

⑤ 塗膜の防食性ならびに硬化性がすぐれている。

⑥ 電着浴の安定性がすぐれている。

以下、本発明の水性塗料用樹脂組成物を構成する各成分についてさらに詳細に説明する。

(A) 成分：1分子中に水酸基およびカチオン性基を有する樹脂

該樹脂は、後述する(B)成分中のエポキシ基と反応しうる水酸基と、安定な水分散物を形成するのに必要なカチオン性基とを有するものであり、具体的には次に例示するものが挙げられる。

5 ① ポリエポキシ樹脂とカチオン化剤とを反応せしめて得られる生成物。

② ポリカルボン酸とポリアミンとの重縮合物(米国特許第2450940号明細書参照)を酸でプロトン化したもの。

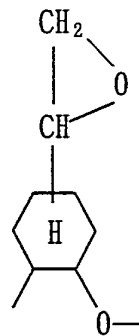
10 ③ ポリオールとモノまたはポリアミンとの重付加物を酸でプロトン化したものに、さらにポリイソシアネート化合物を加えてなる組成物。

④ 水酸基およびアミノ基含有アクリル系またはビニル系樹脂を酸でプロトン化したもの(特公昭45-12395号公報、特公昭45-12396号公報参照)。

15 ⑤ ポリカルボン酸樹脂とアルキレンイミンとの付加物を酸でプロトン化したもの(米国特許3403088号明細書参照)。

これらの樹脂の詳細および製造法については、たとえば、特公昭45-12395号公報、特公昭45-12396号公報、特公昭49-23087号公報、米国特許第2450940号明細書、米国特許第3403088号明細書、米国特許第3891529号明細書、米国特許第3963663号明細書などに記載されているので、ここではこれらの引用をもって詳細な説明に代える。

本発明において、好適な(A)成分は、下記構造式(II)



(II)

5
10
で示されるエポキシ基含有官能基を1分子中に少なくとも3個有するエポキシ樹脂(A-1)、第1級水酸基を1分子中に少なくとも1個有するアミン化合物(A-2)およびフェノール性水酸基を1分子中に少なくとも1個有するフェノール化合物(A-3)を反応させて得られる樹脂である。

以下、上記好適な樹脂の製造に使用される(A-1)、(A-2)および(A-3)成分についてさらに説明する。

(A-1)成分: 上記構造式(II)で示されるエポキシ基含有官能基を1分子中に少なくとも3個有するエポキシ樹脂

15
該(A-1)成分としては、例えば、特開昭60-170620号公報、特開昭62-135467号公報、特開昭60-166675号公報、特開昭60-161973号公報などに記載されているそれ自体既知のものを使用することができる。

20
さらに、該(A-1)成分には、上記構造式(II)の末端に重合開始成分の残基、つまり活性水素含有有機化合物残基が結合しているものも包含され、その前駆体である活性水素含有有機化合物としては、例えば、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。このうち、アルコール類としては、1価アルコールならびに2価以上の多価アルコールのいずれであってもよく、具体的に

はメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族1価アルコール；ベンジルアルコールのような芳香族1価アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコール等が例示される。

フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、カテコール、ビロガロール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が挙げられる。

カルボン酸類としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物油の脂肪酸；フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ドデカン二酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等を例示することができ、また、乳酸、クエン酸、オキシカプロン酸等の水酸基とカルボキシル基を共に有する化合物も使用することができる。

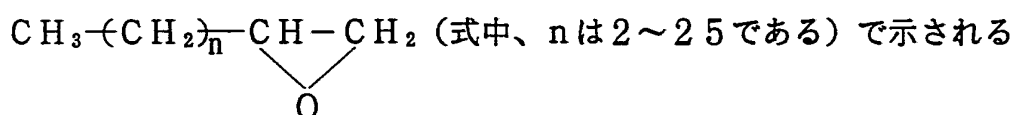
さらにその他、活性水素を有する化合物として、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルの部分加水分解物、デンプン、セルロース、セルロ

ースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アリルポリオール樹脂、スチレン-アリルアルコール共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂等も使用することができる。また、活性水素を有する化合物は、活性水素と共にその骨格中に不飽和二重結合を有していてもよく、さらに該不飽和二重結合がエポキシ化された構造のものであってもさしつかえない。

(A-1) 成分は、例えば、上記活性水素含有有機化合物を開始剤とし、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドを単独で、またはこれと他のエポキシ基含有化合物との併存下において、それぞれに含まれるエポキシ基による開環(共)重合を行なわしめてポリエーテル樹脂を形成せしめ、次いで該樹脂中の側鎖に存在する4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドに基づくビニル基を過酸類やヒドロパーオキサイド類などの酸化剤でエポキシ化し、前記構造式(II)で示される官能基を形成することによって得ることができる。

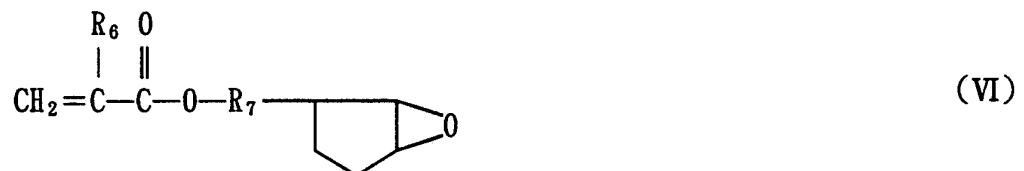
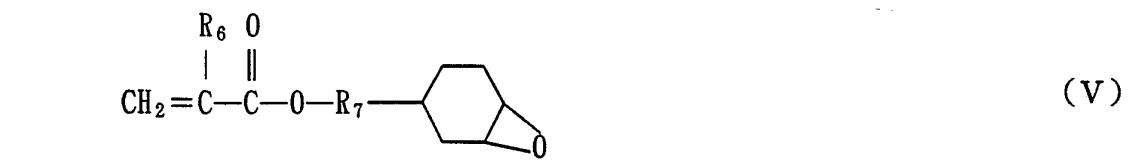
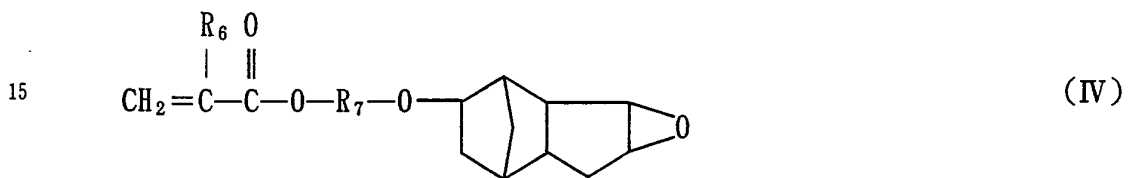
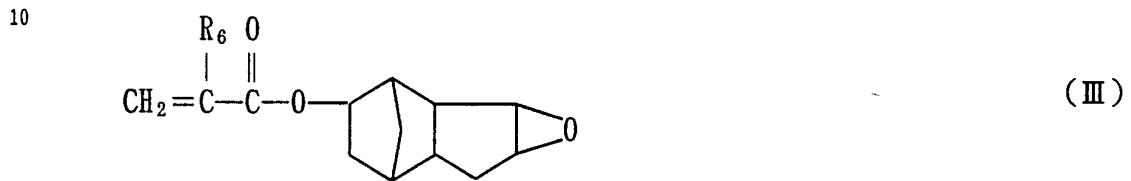
4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドは例えば、ブタジエンの2量化反応によって得られるビニルシクロヘキセンを過酢酸によって部分エポキシ化することによって得ることができる。

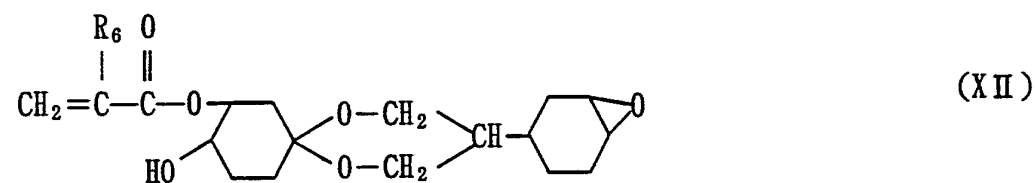
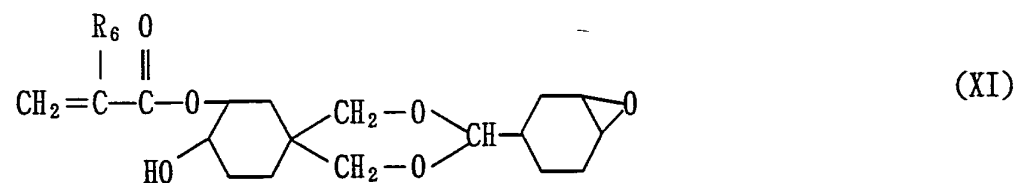
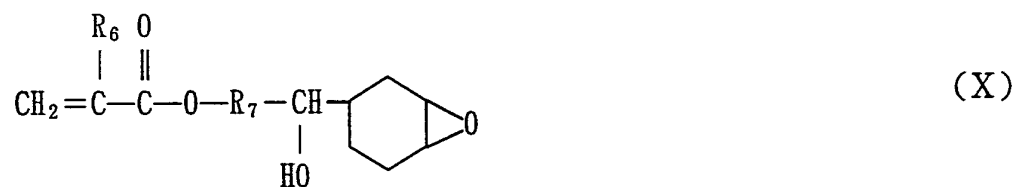
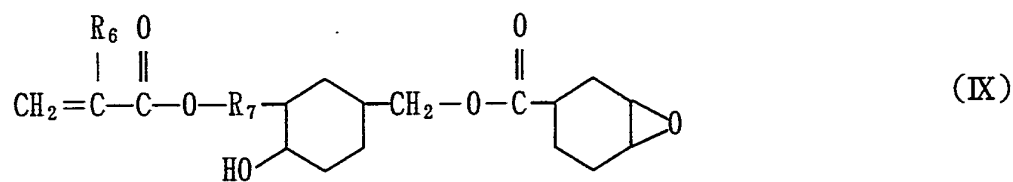
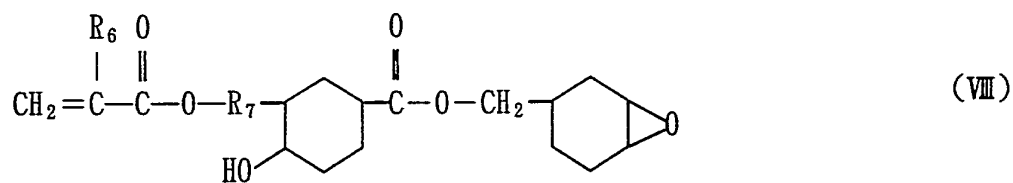
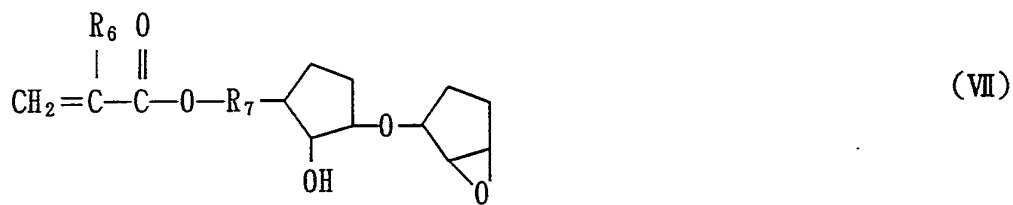
共重合せしめうる他のエポキシ基含有化合物としては、エポキシ基を有する化合物であれば特に制限はないが、製造上、1分子中に1個のエポキシ基を有する化合物が好ましく、具体的には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、などの

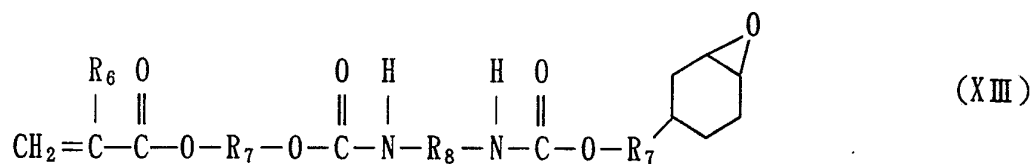


α -オレフィンエポキシサイド；スチレンオキシサイド等の不飽和化合物の
 酸化物；アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエ
 ーテル、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェ
 ニルグリシジルエーテル等の水酸基を有する化合物のグリシジルエーテ
 ル；脂肪酸のような有機酸のグリシジルエステル；などを挙げることが
 できる。

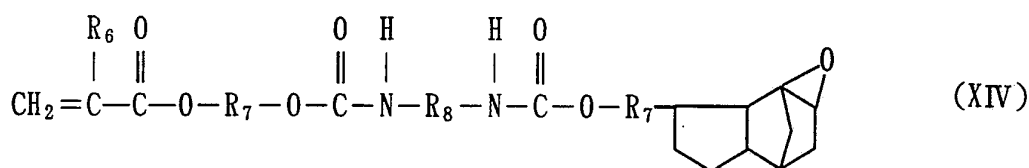
さらに、使用しうる他のエポキシ基含有化合物には、不飽和結合を有
 する脂環式オキシラン基含有ビニル単量体が包含され、具体的には以下
 に例示するものが挙げられる。







5



上記各式中、

10

R₆は水素原子又はメチル基を表わし、

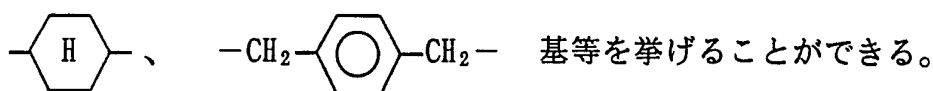
R₇は炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基を表わし、

R₈は炭素数1～10の2価の炭化水素基を表わす。

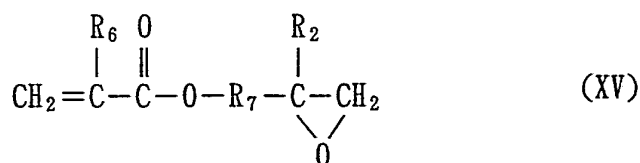
15

上記において、R₇によって表わされる炭素数1～6の2価の脂肪族飽和炭化水素基としては、直鎖状又は分枝状のアルキレン基、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基等を挙げることができる。また、R₈によって表わされる炭素数1～10の2価の炭化水素基としては、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ポリメチレン、フェニレン、

20

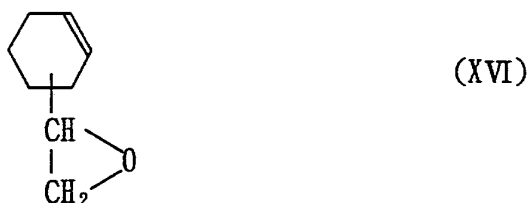


さらに、下記一般式



式中、R₆及びR₇は前記と同義である、

5 示される化合物、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートやビニルシクロヘキサンの部分エポキシ化により一部副生する下記式



10 で表わされるような脂環式不飽和基を有する化合物なども、他のエポキシ基含有化合物として使用することができる。さらにまた、4-ビニルシクロヘプテン（ビニルノルボルネン）なども使用できる。

15 4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイド単独でまたは他のエポキシ基含有化合物の併存下でのエポキシ基の開環（共）重合反応は、活性水素含有有機化合物の存在下で、しかも触媒を用いて行うことが好ましく、使用しうる触媒としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ピペラジン等のアミン類；ピリジン類、イミダゾール類等の有機塩基類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類；硫酸、塩酸等の無機酸類；ナトリウムメチレート等のアルカリ金属アルコラート類；KOH、NaOH等のアルカリ類；BF₃ZnCl₂、AlCl₃、SnCl₄等のルイス酸又はそのコンプレックス類；トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物などを挙げる事ができる。

20

これらの触媒は反応物に対して0.001~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲内で使用することができる。開環(共)重合反応温度は一般に-70℃~200℃、好ましくは-30℃~100℃とすることができる。反応は溶媒を用いて行なうことができ、溶媒としては活性水素を有していない通常の有機溶媒を使用することが好ましい。

このようにして得られるポリエーテル樹脂(開環(共)重合体)の側鎖に含まれるビニル基をエポキシ化することによって前記構造式(I I)で示される官能基を形成せしめることができ、(A-1)成分が得られる。エポキシ化は過酸類、ヒドロパーオキシド類等を用いて行なうことができる。過酸類としては、例えば過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、トルフルオロ過酢酸等を、そしてヒドロパーオキシド類としては、例えば過酸化水素、tert-ブチルパーオキシド、クメンパーオキシド等を用いることができる。エポキシ化反応は必要に応じて触媒を用いて行なうことができる。

4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド単位中のビニル基がエポキシ化されることによって、上記構造式(I I)で示される官能基が生成する。このエポキシ化反応において、他のエポキシ基含有化合物として前記脂環式オキシラン基含有化合物などが併存すると、該化合物に含まれるビニル基もエポキシ化されることもあるが、これは前記構造式(I I)とは異なる。エポキシ化反応の際の溶媒使用の有無や反応温度は、用いる装置や原料物性に応じて適宜調整することができる。

かかる(A-1)成分としては市販品も使用可能であり、例えばEHPE3150(ダイセル化学工業(株)製商品名)があげられる。これは、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシドの開環重合体中のビニ

ル基をエポキシ化したもので、重合度は平均4～15である。

構造式(I I)で表わされるエポキシ基含有官能基の量は、(A-1)成分の1分子中3個以上有しておればよいが、好ましくはエポキシ当量で140～1000、より好ましくは170～300の範囲内である。

5 (A-2)成分：第1級水酸基を1分子中に少なくとも1個有する第1級もしくは第2級アミン化合物

この成分は上記(A-1)成分と反応して(A-1)成分に第1級水酸基と塩基性基とを導入するのに役立つ。

10 該(A-2)成分のアミノ基と(A-1)成分中の構造式(I I)で示されるエポキシ基含有官能基中のエポキシ基との反応によって生成するカチオン性樹脂中の第1級水酸基および塩基性基は、従来のビスフェノールA型エポキシ樹脂との反応によって生成する前記のものとは比べて、部分中和、高pHにおいても水分散性およびつきまわり性が著しくすぐれており、しかも形成される塗膜の硬化性や防食性などが低下することが全くない。

15 (A-2)成分としては、次に例示する化合物が挙げられる。

① モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノブタノールアミンなどの第1級アルカノールアミン。

20 ② N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジ-nまたはiso-プロパノールアミン、ジブタノールアミンなどの第2級アルカノールアミン。

③ 上記第1級アルカノールアミンと α, β -不飽和カルボニル化合物との付加物(第2級アルカノールアミン)。例えば、モノエタノールアミンとN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドとの付加物、

キシエチルプロピレンジアミン、N-ヒドロキシエチルブチレンジアミン、N-ヒドロキシエチルペンチレンジアミン、N-ヒドロキシエチルヘキシレンジアミン、などが挙げられる。また、該モノカルボン酸としては、例えば、椰子油脂肪酸、ひまし油脂肪酸、こめぬか油脂肪酸、大豆油脂肪酸、トール油脂肪酸、脱水ひまし油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、あまに油脂肪酸、桐油脂肪酸などの混合脂肪酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウチン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレイン酸、エレオステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ベヘニン酸などが挙げられる。

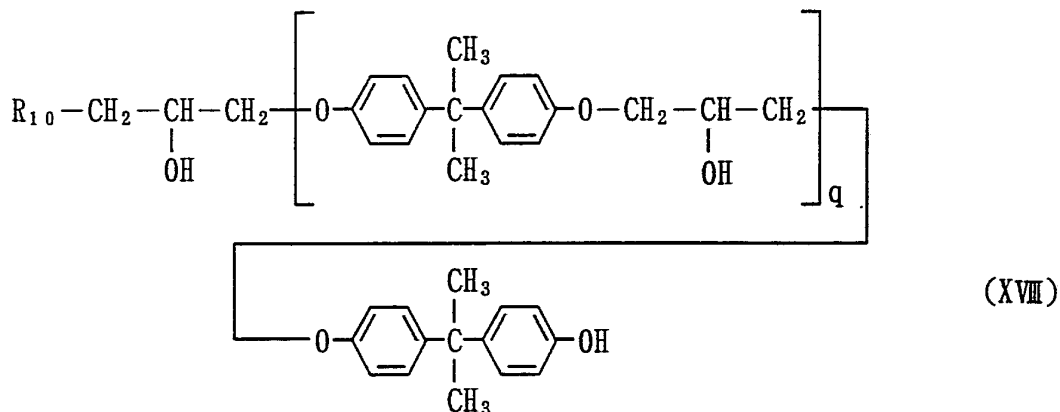
一般式 (XVII) で示されるアミン化合物を得るための上記ジアミンとモノカルボン酸との反応は、例えば、該両成分をほぼ等モル比で混合し、トルエンやメチルイソブチルケトンなどの有機溶媒を用いて規定量の反応生成水を除去し、減圧法などで残存有機溶媒を除去することによって得ることができる。かくして得られるアミン化合物のアミン価 (第2級アミン) は一般に88~350、特に120~230の範囲内にあるのが適しており、水酸基価 (第1級水酸基) は一般に44~350、特に60~230の範囲内にあるのが好ましい。

上記 (A-2) 成分としての①~⑥の化合物において、②、③および⑥の第2級アルカノールアミンが好ましい。とくに、一般式 (XVII) で示されるヒドロキシエチルアミノエチル脂肪酸アミドとジエタノールアミンとを併用すると塗面の平滑性および耐蝕性が向上するので好ましく、その際の両成分の比率は、該両成分の合計重量にもとずいて、前者は30~80重量%、後者は20~70重量%の範囲内にあるのが適している。

(A-3) 成分：フェノール性水酸基を1分子中に少なくとも1個有するフェノール化合物

該フェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2,2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,2,2-エタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等の多価フェノール化合物が挙げられる。さらに、フェノール、ノニルフェノール、 α -又は β -ナフトール、p-tert-オクチルフェノール、o-又はp-フェニルフェノール等のモノフェノール化合物も使用することができる。

防食性のよりすぐれた塗膜を形成するためには、(A-3)成分として、特に、ビスフェノールA [ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン] ビスフェノールF [ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-メタン] 等のビスフェノール化合物から誘導されるビスフェノール樹脂を用いることが好ましい。該ビスフェノール樹脂のうち特に、数平均分子量が少なくとも200、好適には約800~約3,000の範囲内にあり、しかも1分子あたり平均して2個以下、好ましくは0.8~1.2個のフェノール性水酸基を含有する下記一般式(XVIII)で代表的に示されるものが適している。



式中、 q は平均して 0～7 の整数であり、

R_{10} は活性水素含有化合物の残基である。

10 上記式中の R_{10} の前駆体である活性水素含有化合物としては、例えば、
第 2 級アミンのようなアミン類；フェニルフェノール、ノニルフェノール
のようなフェノール類；脂肪酸のような有機酸；チオール類；アルキ
ルアルコール、セロソルブ、ブチルセロソルブ、カービトールのような
アルコール類；無機酸等の化合物があげられ、このうち、最も好ましい
15 のは第 1 級水酸基を有する第 2 級アミンであるジアルカノールアミン；
ノニルフェノール、フェニルフェノール、フェノール、ヒドロキノ
ンモノメチルエーテルなどのフェノール類；ステアリン酸、オレイン酸、
大豆油脂肪酸などの高級脂肪酸；酢酸、ギ酸、ヒドロキシ酢酸などの有
機酸；などである。

20 (A-3) 成分としての上記式 (XVIII) では、その各末端に R_{10} - 及
び $-OH$ がそれぞれ結合した形で示されているが、両末端が R_{10} - 又は
 $-OH$ のいずれか一方だけであるものが混合して存在してもさしつかえ
ない。

(A-3) 成分は、例えば、分子量が 200 以上、好適には 380～

2,000の範囲内のビスフェノールAジグリシジルエーテル型のポリ
エポキシド約1モルと、分子量が少なくとも200、好適には200～
2,000の範囲内のビスフェノールA型のポリフェノール約1モルと、
5 活性水素を有する化合物、例えば第2級ジアルカノールアミン約1モル
とを必要であれば触媒や溶媒の存在下で30～300℃、好適には70
～180℃の温度で反応させることによっても得られる。これらのモル
比は単なる例示であって、これらに制限されるものではなく、任意に選
択することができる。

また、(A-3)成分には、ダイマージオール、エチレングリコール、
10 プロピレングリコールおよびブチレングリコールなどのポリオール類；
ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレング
リコールなどのポリエーテルポリオール類；ポリカプロラク톤のよう
なポリエステルポリオール類；ポリカルボン酸類；ポリイソシアネート
類；モノイソシアネート類；エチレンオキサイド、プロピレンオキサ
15 ド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等の不飽和化合物の酸化
物；アリルグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジ
ルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、メチルグリシジ
ルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル
等の水酸基を有する化合物のグリシジルエーテル；脂肪酸のような有機
20 酸のグリシジルエステル；脂環式オキシラン含有化合物等を反応させて
導入してもよく、更に δ -4-カプロラクトン、アクリルモノマーなど
をグラフト重合させたものも含まれる。

(A-1)成分と(A-2)成分と(A-3)成分との反応は、通常
の任意の方法で行なうことができ、その反応順序もまた特に制限される

ものではない。反応は一般に50℃～300℃、好ましくは70℃～200℃の範囲内の温度で行なうことができ、例えば(A-1)成分と(A-3)成分とを反応させたのち、(A-2)成分を反応させることもできる。

5 更に上記フェノール性水酸基を有する化合物(A-3)の原料であるポリエポキシド及びポリフェノールを、(A-1)成分と(A-2)成分と共に反応させることにより化合物(A-3)の製造工程を省くこともできる。

また(A-3)成分を過剰に配合し、(A-1)成分と(A-2)成分の一部を反応させた後、(A-3)成分の未反応物を他のポリエポキシドと反応させることも可能である。

これら(A-1)、(A-2)、(A-3)各成分の配合比は任意に決め得る。

(A-1)成分は本発明のカチオン電着塗料用樹脂中に微量含まれるだけでその水分散性やつきまわり性を著しく改良することができる。従つて、(A-1)成分の使用量は(A-1)～(A-3)成分の合計量に基いて0.5～95重量%、好ましくは3～75重量%、特に好ましくは5～50重量%の範囲内とすることができる。

また、本発明の(A)成分におけるカチオン性基の含有量は、上記樹脂(A)を水に安定に分散し得る範囲内であつ少ない量が望ましく、アミン価がKOH(mg/g固形分)換算数で一般に3～200、特に5～180の範囲内が好ましい。しかし、カチオン性基が3以下の場合であつても、界面活性剤などを使用して水性分散化して使用することも可能である。しかしこの場合には、水分散化物のpHが4～9、好ましく

は6～7の範囲内になるようにカチオン性基を調整するのが望ましい。

さらに、構造式(Ⅱ)のエポキシ基含有官能基と(A-2)成分との反応によって形成される、樹脂(A)中の第1級水酸基の含有量は、硬化性官能基との反応性の点から、該第1級水酸基による水酸基価で一般
5 に10～1,000、特に50～700の範囲内にあることが好ましい。

(A-3)成分はビスフェノール骨格を付与して高防食性が得られるという理由から、(A-1)～(A-3)成分の合計量に基づいて95重量%以下、好ましくは20～90重量%の範囲内で配合することが好ましい。

10 (A-1)～(A-3)成分の反応において、該(A-2)成分以外のカチオン化剤を必要に応じて任意に併用してもさしつかえなく、このような他のカチオン化剤としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、*n*-又は*i s o*-プロピルアミンなどの第1級アミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミンなどの第2級アミン；エチレン
15 ジアミン、ジエチレントリアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミンなどのポリアミンなどがあげられ、更にアンモニア、ヒドラジン、*N*-ヒドロキシエチルイミダゾリン化合物などとも併用することができる。これらのカチオン化剤は(A-1)成分と反応後に、
20 第3級アミノ基を形成していることが好ましい。

さらに、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、*N,N*-ジメチルエタノールアミン、*N*-メチルジエタノールアミン、*N,N'*-ジエチルエタノールアミン、*N*-エチルジエタノールアミンなどの第3級アミンなども使用でき、これらは酸で予めプロトン化し、エポキシ基と反

応させて第4級塩にすることができる。

また、アミノ化合物以外に、ジエチルスルフィド、ジフェニルスルフィド、テトラメチレンスルフィド、チオジエタノールなどのスルフィド類とホウ酸、炭酸、有機モノカルボン酸などとの塩をエポキシ基と反応
5 させて第3級スルホニウム塩としたものを他のカチオン化剤として用いてもよい。

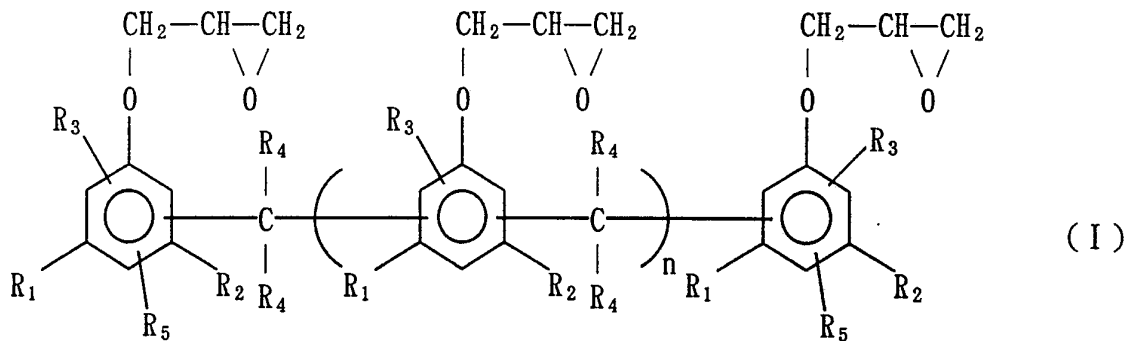
更に、トリエチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類と上記の如き酸との塩をエポキシ基と反応させて、第4級ホスホニウム塩
10 として併用することもできる。

本発明では、(A-2)成分を用いて樹脂(A)中にカチオン性基を導入することは必要であるが、(A-2)成分以外の上記他のカチオン化剤の使用は任意である。

以上に述べた(A)成分は水分散性に優れており、それ自身水分散し
15 得ないもしくは困難な有機物質や無機物質に(A)成分を混合すると容易に水分散し得る特性を有する。このため、上記組成物を従来のカチオン電着塗料の水分散性等の改良のために一部添加使用することも可能である。

本発明における上記水酸基含有カチオン性樹脂(A)を含有するカチ
20 オン電着塗料の電着塗膜は以下に述べる(B)成分の存在下で加熱することにより硬化させることができる。

(B)成分：下記一般式(I)で示されるノボラック置換フェノール型エポキシ樹脂



式中、

R_1 および R_2 は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、芳香族基およびハロゲン原子から選ばれる同一または異なる基であり、

10 R_3 は炭素数1～10のアルキル基、芳香族基、アリル基およびハロゲン原子から選ばれる同一または異なる基であり、

R_4 は水素原子および炭素数1～4のアルカリ基から選ばれる同一または異なる基であり、

R_5 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、芳香族基、アリル基およびハロゲン原子から選ばれる同一または異なる基であり、

15 n は0～38の整数であり、そして

式中のベンゼン環の少なくとも一部はナフタレン環に置換されていてもよい。

上記一般式(I)において、 R_1 および R_2 の具体例を示すと、例えば水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基、塩素原子、臭素原子、よう素原子などが挙げられる。好ましくは、水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子であり、さらに好ましくは水素原子、メチル基、臭素原子である。

20

また、 R_3 の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 t ert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、フェニル基、

ベンジル基、プロペニル基、塩素原子、臭素原子、よう素原子などが挙げられ、このうちメチル基、tert-ブチル基、ノニル基、フェニル基、プロペニル基、塩素原子、臭素原子などが好ましく、なかでもメチル基、tert-ブチル基、フェニル基、臭素原子などが特に好ましい。

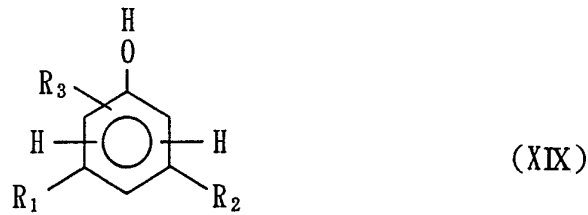
5 R₄の具体例には、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられ、このうち水素原子が好ましい。

R₅は、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、フェニル基、ベンジル基、プロペニル基、塩素原子、臭素原子、よう素原子などが挙げられ、
10 このうちメチル基、tert-ブチル基、ノニル基、フェニル基、プロペニル基、塩素原子、臭素原子などが好ましく、なかでもメチル基、tert-ブチル基、フェニル基、臭素原子などが特に好ましい。

そして、繰返し単位nは0~38、特に3~25が好ましい。nが38を越えると粘度が高くなり、塗面の平滑性が低下する傾向があるので
15 好ましくない。

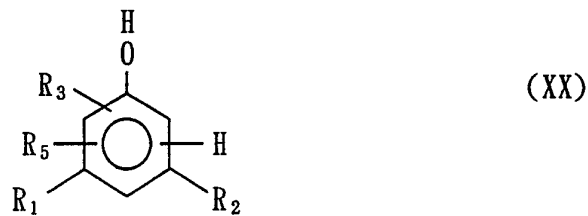
(B)成分は、一般に、蒸気圧浸透法で測定した数平均分子量が約400~約8000、特に1000~3000の範囲内にあり、またエポキシ当量は180~2000、特に180~500の範囲内にあることが特に好ましい。

20 (B)成分は(A)成分の硬化剤として有用であり、例えば、下記一般式(XIX)



5 式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は前記一般式(I)におけると同義である、
 で示される2官能性フェノール化合物と一般式 R_4CHO で示される
 アルデヒド化合物または一般式 R_4COR_4 で示されるケトン化合物〔式
 中、 R_4 は前記一般式(I)におけると同義である〕とを縮重合するこ
 とにより得られるノボラック置換フェノール樹脂に、エピハロヒドリン
 10 を反応させてグリシジルエーテル基を導入することによって得られる。

また、上記反応において、下記一般式(XX)



15

 式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_5 は前記一般式(I)におけると同義
 である、
 で示される1官能性フェノール化合物を末端処理剤として併用すること
 もできる。

20 一般式(XIX)で示される2官能性フェノール化合物は、前記一般式
 R_4CHO で示されるアルデヒド化合物または一般式 R_4COR_4 で示
 されるケトン化合物と重縮合反応しうる活性水素(水酸基は該当しない)
 を1個のベンゼン核に2個有する化合物であり、具体的には、例えば、
 P-プロペニルフェノール、O-ベンジルフェノール、6-n-アミル

—n—クレゾール、O—クレゾール、P—クレゾール、O—エチルフェ
ノール、O—フェニルフェノール、P—フェニルフェノール、P—t—
ペンチルフェノール、P—t—ブチルフェノール、O—クロルフェノ
ール、4—クロルフェノール、3,5—キシレノール、O—アリルフェノ
ール、ノニルフェノール、O—ブロムフェノール、P—クミルフェノ
ール、 α —ナフトール、 β —ナフトールなどが挙げられる。

また、一般式 (XX) で示される 1 官能性フェノール化合物は、上記一
般式 (XIX) で示される 2 官能性フェノール化合物で説明したと同様の
活性水素を 1 個のベンゼン核に 1 個有する化合物であり、例えば 2—t
erte—ブチル—4—メチルフェノール、2,4—キシレノール、2,6
—キシレノール、2,4—ジクロルフェノール、2,4—ジブロムフェ
ノール、ジクロルキシレノール、ジブロムキシレノール、2,4,5—トリ
クロルフェノール、6—フェニル—2—クロルフェノールなどが挙げら
れる。

一般式 R_4CHO で示されるアルデヒド化合物としては、例えばホル
ムアルデヒドおよびアセトアルデヒドなどが挙げられ、また、一般式
 R_4COR_4 で示されるケトン化合物としては例えば、アセトン、メチ
ルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。

(B) 成分におけるノボラック置換フェノール樹脂は、上記の 2 官能
性フェノール化合物およびアルデヒド化合物またはケトン化合物、さら
に必要に応じて 1 官能性フェノール化合物を縮重合することにより得る
ことができる。また、1 官能性フェノール化合物とアルデヒド化合物ま
たはケトン化合物とを縮重合することによりジフェノール化合物を得る
ことができる。それらの製造法としては、通常のノボラック置換フェノ

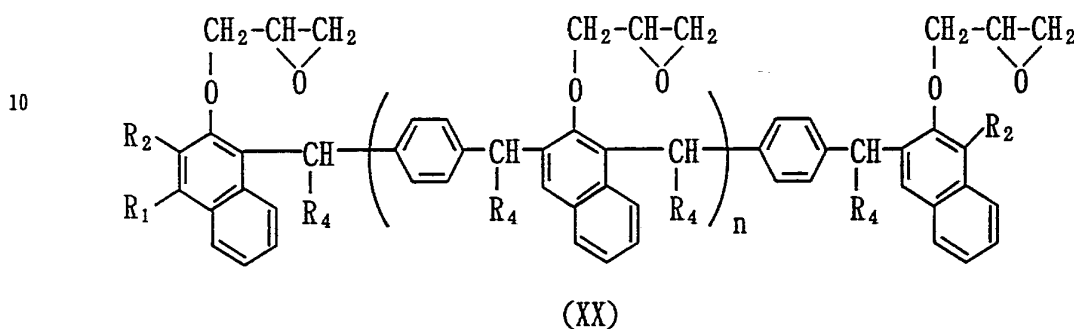
ール樹脂の製造法を適用することができ、例えば、回分式、または例えば特開昭51-130498号公報などに記載されている如き連続法を採用することができる。例えば、該各成分の配合比率を前記一般式 (I) における n が 0~38 の範囲内でかつ目的とする値になるように調整し、
5 塩酸、磷酸、硫酸などの無機酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸および酢酸亜鉛などの金属塩などを触媒として用いて縮重合せしめることができる。

(B) 成分は、上記ノボラック置換フェノール樹脂をエピハロヒドリンなどでグリシジルエーテル化することによって得ることができる。このグリシジルエーテル化は、たとえば、該ノボラック置換フェノール樹脂をエピハロヒドリンに溶解し、この溶液にアルカリ金属水酸化物水溶液を連続的に添加し、その反応系の水および未反応のエピハロヒドリンを蒸留除去することによって行うことができる。この蒸留除去した液からエピハロヒドリンを分離し再使用することができる。この反応は、例
10 えば、ジオキサン、ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒の存在下で行うことが好ましい。

本発明で用いる (B) 成分中のグリシジル (エポキシ) 基の一部は、活性水素含有化合物で変性してもよい。このような活性水素含有化合物としては、塩基性基をもたないもの、例えば、ビスフェノールA、ビス
20 フェノールF、フェニルフェノール、ノニルフェノール、フェノールなどのフェノール類；ダイマー酸、ステアリン酸、オレイン酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸などの脂肪酸；酢酸、ぎ酸、ヒドロキシ酢酸などの有機酸；アルキルアルコール、セロソルブ、カービトールなどのアルコール類が挙げられ、特にフェノール類、脂肪酸類、アルコール類が好

ましい。この変性をすみやかに行なうために、硼ふっ化亜鉛、テトラメ
チルアンモニウムクロリドなどを触媒として用いることが好ましい。変
性の程度は数平均分子量からもとめた分子1モルに対し、活性水素含有
基1～3モル程度が好ましい。変性後の（B）成分のエポキシ当量は
5 200～2000、特に200～500の範囲内が好ましい。

また、前記一般式（I）において、ベンゼン核の一部がナフタレン環
に置換されている（B）成分の例としては、例えば下記一般式（XX）を
有する樹脂があげられる。



15 式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 および n は一般式（I）におけると同義であ
る。

このような（B）成分の中には、すでに市販されているものもあり、
例えばE

20 P I C R O N N - 6 9 5（大日本インキ（株）製造）、E C O N -
1 0 2 0、E C O N - 1 0 4 S（日本化薬（株）製造）、E S C N -
1 9 5 X H H（住友化学工業（株）製造）などの商品名で知られている
クレゾールノボラックフェノールのポリグリシジルエーテル；B R E N
- S（日本化薬（株）製造）などの商品名で知られているブロム変性ノ
ボラックフェノールのポリグリシジルエーテル；E S N - 1 9 5（新日
鉄化学（株）製造）などの商品名で知られているナフタレン型エポキシ

樹脂；E S M B - 2 6 0（住友化学工業（株）製造）などの商品名で知られている長鎖アルキル変性ノボラックフェノールのポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。クレゾールノボラックフェノールのポリグリシジルエーテルのような2官能性フェノール単独系を原料物質としたノボラック置換フェノールポリグリシジルエーテルは、エポキシ基濃度を調整するために、フェノール類、脂肪酸類、アルコール類などで変性してもよい。

水性塗料用樹脂組成物

本発明の水性塗料用樹脂組成物は、上記（A）成分中の塩基性基の一部もしくは全部を酸成分で中和し、（B）成分と混合し、水中に溶解もしくは分散することによって得られる。この中和は、該両成分の混合前または混合後のいずれの段階で行なってもよい。中和に用いる酸成分としては、例えばギ酸、酢酸、乳酸、酪酸、プロピオン酸などがあげられる。該水性塗料用樹脂組成物において、（A）成分と（B）成分との混合比率は、目的に応じて任意に選択することができるが、該両成分の固形分重量にもとずいて、（A）成分／（B）成分の比が一般に30／70～90／10、特に50／50～80／20の範囲内にあることが好ましい。

本発明の水性塗料用樹脂組成物において、上記（A）成分と（B）成分との架橋硬化反応を低温でかつすみやかに行わしめるためには、鉛、ジルコニウム、コバルト、アルミニウム、マンガン、銅、亜鉛、鉄、ビスマス及びニッケルから選ばれる金属を含有する有機金属化合物の1種または2種以上からなる有機金属系硬化触媒〔（C）成分〕を配合することが好ましい。

(C) 成分において使用する有機金属化合物としては、例えば、上記金属を含有する有機キレート化合物や有機エステル化合物等があげられる。

上記の有機キレート化合物としては、例えば、ジルコニウムアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、アルミニウムアセチルアセトナート、マンガンアセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナートなどのアセチルアセトン系キレート化合物； β -ヒドロキシアミノ構造を有する化合物と酸化鉛(II)とのキレート化反応生成物などがあげられる。また、上記の有機エステル化合物としては、例えば、2-エチルヘキサン鉛、セカノイツク鉛、ナフチツクス鉛、オクチツクス鉛、安息香酸鉛、酢酸鉛、乳酸鉛、ギ酸鉛、グリコール酸鉛などの有機鉛化合物；オクチツクスジルコニウム、酢酸ジルコニウム、ギ酸ジルコニウムなどの有機ジルコニウム化合物；オクチツクスコバルト、酢酸コバルト、ギ酸コバルトなどの有機コバルト化合物；酢酸マンガン、ギ酸マンガンなどの有機マンガン化合物；オクチツクス銅、酢酸銅、ギ酸銅などの有機銅化合物；オクチツクス亜鉛、酢酸亜鉛、ギ酸亜鉛などの有機亜鉛化合物；オクチツクスビスマスなどの有機ビスマス化合物；酢酸ニッケル、ギ酸ニッケルなどの有機ニッケル化合物などがあげられる。

これらの(C)成分は、上記(A)成分にあらかじめ混合分散させておくか、(A)成分と(B)成分との混合と同時に配合することもできる。また、後記の顔料分散時に共分散してもよい。(C)成分の添加量は、目的に応じて任意に選択することができるが、一般には、(A)成分と(B)成分との合計固形分重量にもとづいて10重量%以下、特に、0.2~5.0重量%の範囲内が好ましい。

本発明の水性塗料用樹脂組成物は、水を溶媒もしくは分散媒とする水性塗料の塗膜形成主要成分もしくは補助成分として使用することが可能であるが、特に好ましくは、カチオン電着塗料の塗膜形成主要成分もしくは補助成分として使用することができる。それによって前記した技術的効果を得ることができる。

本発明の水性塗料用樹脂組成物からのカチオン電着塗料の調製はそれ自体既知の方法で行なうことができる。例えば該樹脂組成物を前記の如く酸成分で中和し、水で希釈し所望の濃度に調整することにより行なうことができる。

本発明の水性塗料用樹脂組成物およびカチオン電着塗料には、必要に応じて各種顔料を配合することができ、具体的には、カーボンブラック、チタン白、鉛白、酸化鉛、ベンガラのような着色無機顔料；クレー、タルクのような体質顔料；クロム酸ストロンチウム、クロム酸鉛、塩基性クロム酸鉛、鉛丹、ケイ酸鉛、塩基性ケイ酸鉛、リン酸鉛、塩基性リン酸鉛、トリポリリン酸鉛、ケイクロム酸鉛、黄鉛、シアナミド鉛、鉛酸カルシウム、亜酸化鉛、硫酸鉛、塩基性硫酸鉛などの防食無機顔料などが挙げられる。さらに、分散剤、はじき防止剤なども添加することができる。

本発明の水性塗料用樹脂組成物を含有するカチオン電着塗料を用いる電着塗装法は特に制限されるものではなく、通常の下条件下で行うことができる。例えば、浴濃度（固形分濃度）を5～40重量%、好ましくは10～25重量%、pHを5～8、好ましくは5.5～7の範囲内に調整し、そして、浴温度20～35℃、好ましくは25～30℃で、電流密度0.005～2A/cm²、好ましくは0.01～1A/cm²、電圧

10～500V、好ましくは100～300V、通電時間0.5～10分間、好ましくは2～4分間で行うことが好ましい。電着塗装膜厚は厳密に制限されるものではないが、一般には、硬化塗膜にもとずいて3～200 μ の範囲内が適している。塗装後、電着浴から被塗物を引上げ、
5 水洗してから、必要に応じて風乾し、70～250 $^{\circ}$ C、好ましくは120～160 $^{\circ}$ Cの範囲の内の温度で加熱硬化させることが好ましい。

実施例

次に、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。
数値に付した%および部は、特にことわらない限り「重量」にもとづく。

10 I. 製造例

(I-1) (A) 成分の調製に使用する (A-2) 成分の製造

(A-2-1) :

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび還流冷却器を備え付けたフラスコに、トール油脂肪酸288部、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン
15 104部およびトルエン80部を加え、混合攪拌しながら徐々に加熱昇温し、縮合水18部を分離除去した後、残存するトルエンも減圧除去して、第1級水酸基を有するアミン化合物(A-2-1)を得た。アミン価は149、凝固点50 $^{\circ}$ C、水酸基価149であった。

(A-2-2) :

20 攪拌機、温度計、滴下ロートおよび還流冷却器を備え付けたフラスコに、モノエタノールアミン39部を仕込み、60 $^{\circ}$ Cに保ちながら、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド100部を滴下し、60 $^{\circ}$ Cで5時間反応させることによりアミン化合物(A-2-2)を得た。

(I-2) (A) 成分の製造

(A-i) :

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび還流冷却器を備え付けたフラスコ
に、EHPE-3150〔エポキシ当量180、ダイセル化学工業(株)
製、商品名、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの開環重合体
5 中のビニル基をエポキシ化したもので、重合度は平均5~25である；

(A-1)成分〕900部、エチレングリコールモノブチルエーテル
200部、ジエタノールアミン〔(A-2)成分〕315部およびアミ
ン化合物(A-2-1)370部を仕込み、混合攪拌しながら、徐々に
加熱溶解し、140℃で反応させ、エポキシ当量が1585になったこ
10 とを確認後、ビスフェノールA〔(A-3)成分〕2052部を配合し、
150℃で5時間反応させ、エポキシ基残量が0であることを確認した。

その後、ジエタノールアミン〔(A-2)成分〕420部、エポキシ
当量190のビスフェノールAジグリシジルエーテル〔(A-3)成分〕
4370部、アミン化合物(A-2-1)740部およびエチレングリ
15 コールモノブチルエーテル2092部を加え、150℃で5時間反応さ
せ、エポキシ基残量が0であることを確認し、固形分含有率80%、ア
ミン価61および第1級水酸基当量540の樹脂(A-i)を得た。

(A-ii) :

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび還流冷却器を備え付けたフラスコ
20 に、EHPE-3150〔エポキシ当量180、ダイセル化学工業(株)
製、商品名；(A-1)成分〕900部、エチレングリコールモノブチ
ルエーテル200部、ジエタノールアミン〔(A-2)成分〕420部
およびビスフェノールA〔(A-3)成分〕2052部を仕込み、混合
攪拌しながら徐々に加熱し、140℃で反応させ、エポキシ基残量が0

であることを確認した。

その後、ジエタノールアミン [(A-2) 成分] 630部、エポキシ当量190のビスフェノールAジグリシジルエーテル [(A-3) 成分] 3990部、エポキシ当量380のポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル [(A-3) 成分] 760部およびエチレングリコールモノブチルエーテル1988部を加え、150℃で5時間反応させエポキシ残基量が0であることを確認し、固形分80%、アミン価64、第1級水酸基当量438の樹脂 (A-ii) を得た。

(A-iii) :

10 攪拌機、温度計、滴下ロートおよび還流冷却器を備え付けたフラスコに、ジエタノールアミン21部、エポキシ当量190のビスフェノールAジグリシジルエーテル950部、エポキシ当量340のポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル340部およびビスフェノールA456部を仕込み、混合攪拌しながら徐々に加熱し、120℃で反応させ、
15 エポキシ当量が980であることを確認したのち、エチレングリコールモノブチルエーテル492部を加え、100℃に保ちながらジエタノールアミン158部およびアミン化合物 (A-2-2) 43部を配合し、粘度上昇が止まるまで反応させ、固形分含有率80%、アミン価57、第1級水酸基当量532の樹脂 (A-iii) を得た。

20 (I-3) (B) 成分の製造

(B-1) :

攪拌機、温度計および還流冷却器を取付けたフラスコに、E P I C L O N N-695 (大日本インキ (株) 製、エポキシ当量213、 $n=7$) 1917部、エチレングリコールモノブチルエーテル590部、ノ

ニルフェノール（活性水素含有化合物）440部およびテトラメチルアンモニウムクロリド0.2部を仕込み、エポキシ当量が350になるまで150℃で反応させ樹脂（B-1）を得た。

（B-2）：

5 攪拌機、温度計および還流冷却器を取付けたフラスコに、EPICLON N-695（大日本インキ（株）製、エポキシ当量213、 $n=7$ ）1917部、エチレングリコールモノブチルエーテル620部、トール油脂肪酸（活性水素含有化合物）560部およびテトラメチルアンモニウムクロリド0.2部を仕込み、エポキシ当量が370になるまで
10 150℃で反応させ樹脂（B-2）を得た。

（B-3）：

攪拌機、温度計および還流冷却器を取付けたフラスコに、EPICLON N-695（大日本インキ（株）製、エポキシ当量213、 $n=7$ ）100部、エチレングリコールモノブチルエーテル25部を仕込み、
15 加熱溶解し樹脂（B-3）を得た。

（B-iv）：

攪拌機、温度計および還流冷却器を取付けたフラスコに、BRENS（日本化薬（株）製、エポキシ当量280、 $n=2$ ）100部、エチレングリコールモノブチルエーテル25部を仕込み、加熱溶解し樹脂
20 （B-4）を得た。

（B-5）：

攪拌機、温度計および還流冷却器を取付けたフラスコに、ESMB-260（住友化学（株）製、エポキシ当量260）100部、エチレングリコールモノブチルエーテル25部を仕込み、加熱溶解し樹脂（B-

v) を得た。

(B-6) :

5 攪拌機、温度計および還流冷却器を取付けたフラスコに、E S N-195 (新日鉄化学 (株) 製、エポキシ当量 290) 100 部、エチレングリコールモノブチルエーテル 25 部を仕込み、加熱溶解し樹脂 (B-6) を得た。

(B-7) :

10 攪拌機、温度計および還流冷却器を取付けたフラスコに、2,6-キシレノール (1 官能性フェノール化合物) 122 部、O-クレゾール (2 官能性フェノール化合物) 54 部、7.6% フォルムアルデヒド水溶液 28 部および p-トルエンスルホン酸 4 部を 100°C に昇温し還流下で 4 時間反応させた後トルエン 300 部および 10% NaOH 水溶液 8.4 部を添加し攪拌後分液したトルエン層を減圧濃縮し 2,6-キシレノール、O-クレゾール共縮合ノボラック 164 部を得た。

15 ついでエピクロルヒドリン 750 部を添加し、100°C に昇温後 50% NaOH 水溶液 120 部を 5 時間で滴下し、系中の水はエピクロルヒドリンと共沸させて除去した。反応終了後過剰のエピクロルヒドリンを減圧除去し生成物をトルエン 300 部に溶解し副生成物の塩を分離除去後、トルエンを減圧除去し 2,6-キシレノール、O-クレゾール共縮
20 合ノボラックグリシジルエーテル樹脂 200 部を得た。このもののエポキシ当量は 210 であった。

攪拌機、温度計および還流冷却器を取付けたフラスコに、合成した 2,6-キシレノール、O-クレゾール共縮合ノボラックエポキシ 100 部、エチレングリコールモノブチルエーテル 25 部を仕込み、加熱溶

解し樹脂 (B-7) を得た。

(B-8) : (比較用)

5 攪拌機、温度計および還流冷却器を取り付けたフラスコに、EHPE
-3150 (ダイセル化学 (株) 製、エポキシ当量180、数平均分子
量約900) 100部、エチレングリコールモノブチルエーテル25部
を仕込み、加熱溶解し樹脂 (B-8) を得た。

(B-9) : (比較用)

10 攪拌機、温度計および還流冷却器を取り付けたフラスコに、DEN-
438 (ダウケミカル (株) 製、エポキシ当量180、 $n=2$ 、一般式
(I) における R_3 および R_5 が共に水素原子である) 100部、エチレ
ングリコールモノブチルエーテル25部を仕込み、加熱溶解し樹脂 (B
-9) を得た。

(B-10) : (比較用)

15 攪拌機、温度計および還流冷却器を取り付けたフラスコに、エピコー
ト828 (シエルエポキシ (株) 、エポキシ当量190、 $n=0$ 、一般
式 (I) における R_3 および R_5 が共に水素原子である) 100部、エチ
レングリコールモノブチルエーテル25部を仕込み、加熱溶解し樹脂
(B-10) を得た。

(B-11) : (比較用)

20 攪拌機、温度計および還流冷却器を取り付けたフラスコに、ジフェニ
ルメタンジイソシアネート250部を仕込み、80℃に加熱し、2-エ
チルヘキシルアルコール130部とジエチレングリコールモノエチルエ
ーテル134部との混合物を60分間を要して滴下した後、120℃に
昇温し、IRによって遊離のNCO基の吸収がなくなったことを確認し

てから、エチレングリコールモノブチルエーテル128.5部を加えて樹脂(B-11)を得た。

(I-4) 顔料ペースト(p-1)の製造

上記各(A)成分10部にチタン白(石原産業(株)製タイペックCR93)20部、カーボン(三菱化成(株)製、MA-7)2部、トリポリリン酸アルミ(帝国化工(株)製、Kホワイト84)4部、クレー(ジークライト化学(株)製、ジークライト)24部、酢酸0.4部、脱イオン水39.6部を加えて練り合わせた後ガラスビーズ200部を加えてペイントシェーカーで分散し、粒ゲージでの粗粒子が10 μ 以下の固形分58%の顔料分散ペーストを得た。

II. 実施例および比較例

上記製造例で得られた(A)成分、(B)成分および中和剤を下記表1に示すごとく配合し、混合分散したのち、脱イオン水を加えて固形含有率30%に調整した。ついで、このエマルジョン333部に、あらかじめ各顔料ペースト75部と触媒とを混合したものを配合し、脱イオン水を加えて固形含有率20%に調整してカチオン電着塗料を得た。

なお、比較例5には、触媒としてさらにジブチルスズジラウレート(スズ含有率18%)5.6部を顔料ペーストに加えた。

これらのカチオン電着塗料を、リン酸亜鉛処理鋼板および無処理鋼板に、電着塗料浴温25 $^{\circ}$ Cおよび電圧100~250Vで3分間通電し、水洗後、170 $^{\circ}$ Cで30分間および160 $^{\circ}$ Cで10分間焼き付けて塗膜を硬化せしめた。

表 1

	(A) 成分		(B) 成分		中和剤		触媒	
	名称	配合量	名称	配合量	名称	量	名称	量
実施例	1	(A-i) 87.5	(B-1) 37.5	酢酸	1.6	オクチツク鉛	2.65	
	2	(A-ii) 87.5	(B-2) 37.5	酢酸	1.6	オクチツク鉛	2.65	
	3	(A-i) 87.5	(B-3) 37.5	酢酸	1.6	オクチツク鉛	2.65	
	4	(A-ii) 87.5	(B-4) 37.5	酢酸	1.6	オクチツク鉛	2.65	
	5	(A-i) 87.5	(B-5) 37.5	ぎ酸	1.2	オクチツク亜鉛	2.65	
	6	(A-ii) 87.5	(B-6) 37.5	ぎ酸	1.2	オクチツク鉛	2.65	
	7	(A-ii) 87.5	(B-7) 37.5	ぎ酸	1.2	オクチツク鉛	2.65	
	8	(A-i) 87.5	(B-5) 37.5	ぎ酸	1.2	ぎ酸銅	1.8	
	9	(A-i) 87.5	(B-5) 37.5	ぎ酸	1.2	ぎ酸亜鉛	1.5	
	10	(A-i) 87.5	(B-5) 37.5	ぎ酸	1.2	ぎ酸ニッケル	1.6	
	11	(A-i) 87.5	(B-5) 37.5	ぎ酸	1.2	ぎ酸コバルト	1.6	
比較例	1	(A-1) 87.5	(B-8) 37.5	ぎ酸	1.2	オクチツク鉛	2.65	
	2	(A-2) 87.5	(B-9) 37.5	ぎ酸	1.2	オクチツク鉛	2.65	
	3	(A-3) 87.5	(B-10) 37.5	ぎ酸	1.2	オクチツク鉛	2.65	
	4	(A-1) 87.5	(B-11) 37.5	ぎ酸	1.2	オクチツク鉛	2.65	
	5	(A-1) 87.5	(B-11) 37.5	ぎ酸	1.2	オクチツク鉛	2.65	
					+			
					ジブチルスズ	5.6		
					ジラウレート			

オクチツク鉛 (オクテン酸鉛) : 鉛含有率 38%

オクチツク亜鉛 (オクテン酸鉛) : 亜鉛含有率 18%

Ⅲ. 性能試験結果

得られた塗料およびそれを焼付硬化させた塗膜（硬化塗膜厚 20 μ）

について性能試験を行いその結果を表 2 に示す。

表 2

		低温 硬化 性①	浴安定性				加熱 減量 ④	光沢 保持 率⑤	耐ソルト スプレイ 性⑥	有機 スズ
			MEQ②		粒径③					
			初期	貯蔵後	初期	貯蔵後				
5 10 15	実施例 1	90	27.5	25.4	0.15	0.15	3.2	92	合格	なし
	2	91	27.7	25.0	0.12	0.12	3.6	92	合格	なし
	3	92	27.4	24.5	0.10	0.12	3.2	97	合格	なし
	4	91	27.1	23.1	0.10	0.10	3.3	92	合格	なし
	5	90	29.8	28.0	0.13	0.12	3.7	90	合格	なし
	6	91	27.9	25.0	0.14	0.12	3.5	97	合格	なし
	7	92	27.5	26.0	0.10	0.10	3.3	90	合格	なし
	8	93	33.2	30.2	0.12	0.12	3.0	90	合格	なし
	9	92	34.0	30.9	0.13	0.14	2.9	93	合格	なし
	10	90	33.8	31.0	0.14	0.13	3.1	92	合格	なし
	11	91	34.2	32.2	0.12	0.12	3.2	92	合格	なし
20	比較例 1	78	27.5	27.7	0.10	0.12	4.1	92	不合格	なし
	2	90	26.4	8.5	0.15	0.15	3.2	97	合格	なし
	3	94	27.2	5.4	0.30	0.35	3.3	90	合格	なし
	4	77	27.3	26.4	0.15	0.15	12.3	-	不合格	なし
	5	94	27.5	27.7	0.15	0.15	15.2	45	合格	なし

[試験法]

① 低温硬化性：

りん酸亜鉛処理鋼板に各カチオン電着塗料を前記した条件で塗装し、
160℃で10分間加熱して塗膜を硬化させた後（膜厚20μ）、これ
を30℃に保持したアセトンに48時間浸漬してから、浸漬前後の塗膜
重量減少率を下記式により求めたゲル分率（%）である。

ゲル分率 = [（浸漬後の塗装鋼板重量 - 未塗装鋼板重量） / （浸漬前
の塗装鋼

ゲル分率 = [（浸漬後の塗装鋼板重量 - 未塗装鋼板重量） / （浸漬前
の塗装鋼板重量 - 未塗装鋼板重量）] × 100

② MEQ（ミリ当量）：

上記表1の配合にもとずいて得られた固形分含有率30%のエマルジ
ョン（顔料ペーストを含まず）の、製造してから12時間経過後のもの
（初期）と、30℃で20日間密閉貯蔵後のものとをそれぞれ約10g
ずつ精秤し、1/10N-KOHアルコール性溶液を用いて電位差滴定
装置による滴定を行い、含有酸量を定量し、下記式にしたがつてMEQ
をもとめた。初期値に対して貯蔵後の変動のすくないものが良好である。

MEQ = [KOHアルコール性溶液滴定量(ml) × 10] / [サンプ
ル量(g) × 0.3]

③ 粒径：

上記②と同様にして得たエマルジョン（初期、貯蔵後）粒子の直径を、
コールター社製、ナノサイザーN-4を用いて測定した。

④ 加熱減量：

りん酸亜鉛処理鋼板の重量をW₀とし、この処理板に前記した条件で

硬化塗膜にもとづく膜厚が20 μ になるように上記電着塗料を電着塗装し、その塗膜を真空乾燥器で80 $^{\circ}$ Cで1時間減圧下で乾燥させた。このものの重さを W_1 とする。ついで、乾燥器で180 $^{\circ}$ Cで30分加熱して焼き付けた後の重量を W_2 とする。これらを下記式に代入して加熱減量

5 (%)をもとめた。

$$\text{加熱減量} = [(W_1 - W_2) / (W_1 - W_0)] \times 100$$

⑤ 光沢保持率：

りん酸亜鉛処理鋼板に前記した条件で硬化塗膜にもとづく膜厚が20 μ になるように上記電着塗料を電着塗装し、170 $^{\circ}$ Cで20分加熱して塗膜を硬化せしめた。この塗板をサンシャインウェザオメーター（光量は1100 KJ o u l e / m ² · h r）で200時間促進暴露し、暴露前（初期）との光沢（60度鏡面反射率）変化率（%）を調べた。光沢測定には、デジタル光沢計GM-26D型（発売元 村上色彩技術研究所）を用いた。光沢保持率（%）は次式によりもとめた。

15

$$\text{光沢保持率} = (200\text{時間暴露後の光沢測定値} / \text{暴露前の光沢測定値}) \times 100$$

⑥ 耐ソルトスプレイ性：

りん酸亜鉛処理鋼板に前記した条件で硬化塗膜にもとづく膜厚が20 μ になるように上記電着塗料を電着塗装し、160 $^{\circ}$ Cで10分加熱して塗膜を硬化せしめた。この塗板を、JIS Z2871に従って耐ソルトスプレイ性試験し（時間1000時間）、塗膜のカット（素地に達する線状切りきず）からのクリーク幅（片側）2.00mm以内、およびカット部以外の塗膜のフクレが8F（ASTM）以下のときを合格とした。

20

産業上の利用可能性

本発明の水性塗料用樹脂組成物は、電着浴中での安定性や低温硬化性に優れており、硬化剤としてブロックポリイソシアネート化合物や有機錫化合物を使用する必要がなく、特にカチオン電着塗料において有用である。

5

10

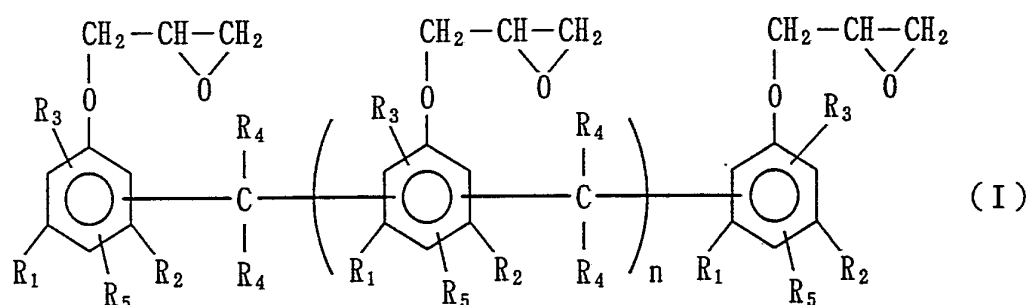
15

20

請求の範囲

1. (A) 水酸基およびカチオン性基を有する樹脂と、

(B) 下記一般式 (I)



10 式中、

R_1 および R_2 は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、芳香族基およびハロゲン原子から選ばれる同一または異なる基であり、

R_3 は炭素数1~10のアルキル基、芳香族基、アリル基およびハロゲン原子から選ばれる同一または異なる基であり、

15 R_4 は水素原子および炭素数1~4のアルキル基から選ばれる同一または異なる基であり、

R_5 は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、芳香族基、アリル基およびハロゲン原子から選ばれる同一または異なる基であり、

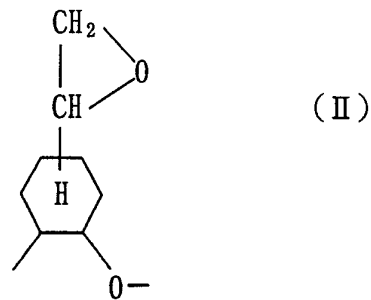
n は0~38の整数であり、そして

20 式中のベンゼン環の少なくとも一部はナフタレン環に置換されていてもよい、

で示されるノボラック置換フェノール型エポキシ樹脂

を主成分として含有することを特徴とする水性塗料用樹脂組成物。

2. 樹脂 (A) が、下記構造式 (II)



5

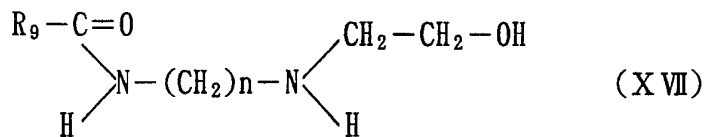
10

で示されるエポキシ基含有官能基を1分子中に少なくとも3個有するエポキシ樹脂(A-1)、第1級水酸基を1分子中に少なくとも1個有するアミン化合物(A-2)およびフェノール性水酸基を1分子中に1個有するフェノール化合物(A-3)を反応させて得られる樹脂である請求の範囲第1項記載の組成物。

3. エポキシ樹脂(A-1)が、構造式(II)のエポキシ基含有官能基をエポキシ当量で140~1000の範囲内の量で含有する請求の範囲第2項記載の組成物。

15

4. アミン化合物(A-2)が、第2級アルカノールアミン、第1級アルカノールアミンと α, β -不飽和カルボニル化合物との付加物、及び下記一般式(XVII)



20

式中、

nは1乃至6の整数であり、

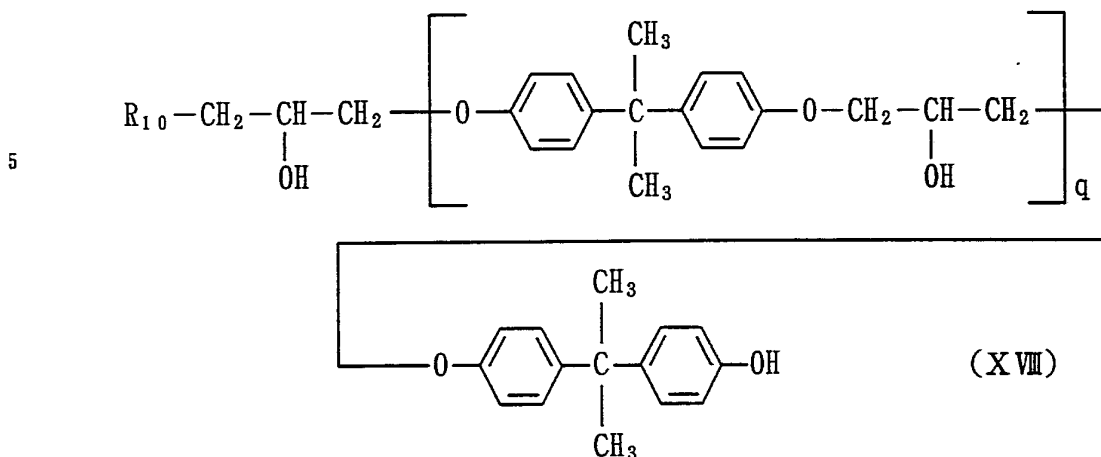
R₉は水酸基および/または重合性不飽和基を含有していてもよい

炭素数4~36の炭化水素鎖を表わす、

で示されるアミン化合物よりなる群から選ばれる請求の範囲第2項

記載の化合物。

5. フェノール化合物 (A-3) が下記一般式 (XVIII)



10 式中、

q は平均して 0 ~ 7 の整数であり、

R₁₀ は活性水素含有化合物の残基である、

で示される化合物である請求の範囲第 2 項記載の化合物。

15 6. (A-1) 成分 (A-1) ~ (A-3) 成分の合計量に基いて 0.5 ~ 95 重量% の範囲内で使用する請求の範囲第 2 項記載の組成物。

7. 樹脂 (A) が、KOH (mg / g 固形分) 換算で 3 ~ 200 の範囲内のアミン価を有する請求の範囲第 1 項記載の組成物。

8. 樹脂 (A) が、水酸基価で 10 ~ 1,000 の範囲内の第 1 級水酸基を含有する請求の範囲第 1 項記載の組成物。

20 9. 樹脂 (B) が蒸気圧浸透法で測定して約 400 ~ 約 8000 の範囲内の数平均分子量を有する請求の範囲第 1 項記載の組成物。

10. 樹脂 (B) が 180 ~ 2000 の範囲内のエポキシ当量を有する請求の範囲第 1 項記載の組成物。

11. 樹脂 (B) が、R₁ および R₂ がそれぞれ水素原子、メチル基、

塩素原子または臭素原子であり、 R_3 がメチル基、tert-ブチル基、
ノニル基、フェニル基、プロペニル基、塩素原子または臭素原子であり、
 R_4 が水素原子であり、 R_5 がメチル基、tert-ブチル基、ノニル基、
フェニル基、プロペニル基、塩素原子または臭素原子であり、そしてn
5 が3~25である一般式(I)のノボラック置換フェノール型エポキシ
樹脂である請求の範囲第1項記載の組成物。

12. 樹脂(B)が、該樹脂中のグリシジル基の一部に塩基性基をも
たない活性水素含有化合物が付加されているエポキシ当量が200~2
000の範囲内のノボラック置換フェノール型エポキシ樹脂である請求
10 の範囲第1項記載の組成物。

13. (A)及び(B)成分の固形分重量にもとづいて(A)成分/
(B)成分の比が30/70~90/10の範囲内にある請求の範囲第
1項記載の組成物。

14. 鉛、ジルコニウム、コバルト、アルミニウム、マンガン、銅、
15 亜鉛、鉄、ビスマス及びニッケルよりなる群から選ばれる金属を含有す
る有機金属化合物の少なくとも1種からなる有機金属系触媒をさらに含
有する請求の範囲第1項記載の組成物。

15. 有機金属系触媒を(A)及び(B)成分の合計固形分重量にも
とづいて10重量%以下の量で含有する請求の範囲第14項記載の組成
20 物。

16. 請求の範囲第1項記載の水性塗料用樹脂組成物を含有するカチ
オン電着塗料。

17. 請求の範囲第16項記載のカチオン電着塗料を用いて塗装され
た塗装製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C09D163/00, 201/02, 5/44

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 C09D163/00-163/10, 201/00-201/10, 5/44

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993

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.
A	JP, A, 2-265975 (Kansai Paint Co., Ltd.), October 30, 1990 (30. 10. 90), Claim & EP, A, 396912	1-17
A	JP, A, 2-255874 (Kansai Paint Co., Ltd.), October 16, 1990 (16. 10. 90), Claim & EP, A, 356970	1-17
A	JP, A, 2-069578 (BASF Lacke & Farben AG.), March 8, 1990 (08. 03. 90), Claim & EP, A, 352671	1-17
A	JP, A, 60-260664 (Vianova Kunstharz AG.), December 23, 1985 (23. 12. 85), Claim & EP, A, 158128	1-17
A	JP, A, 2-503572 (BASF Lacke & Farben AG.), October 25, 1990 (25. 10. 90), Claim & EP, A, 324950	1-17
A	JP, A, 59-36123 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),	1-15

 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
February 24, 1993 (24. 02. 93)Date of mailing of the international search report
March 9, 1993 (09. 03. 93)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00102

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	February 28, 1984 (28. 02. 84), Claim & DE, A1, 3330042 & US, A, 4468508	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C09D163/00, 201/02, 5/44		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C09D163/00-163/10, 201/00-201/10, 5/44		
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 1926-1993年 日本国公開実用新案公報 1971-1993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 請求の範囲の番号
A	JP, A, 2-265975 (関西ペイント株式会社) 30. 10月. 1990 (30. 10. 90) 特許請求の範囲 & EP, A, 396912	1-17
A	JP, A, 2-255874 (関西ペイント株式会社) 16. 10月. 1990 (16. 10. 90) 特許請求の範囲 & EP, A, 356970	1-17
A	JP, A, 2-069578 (ペー・アー・エス・エフ、ラツケ、ウント、	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> 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 24.02.93	国際調査報告の発送日 09.03.93	
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) 中島 庸子 ㊞	4 J 8 4 1 6
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
	<p>フアルペン、アクチエンゲゼルシャフト) 8, 3月, 1990 (08. 03. 90) 特許請求の範囲 & EP, A, 352671</p>	
A	<p>JP, A, 60-260664 (ヴィアノヴァ クンスト ハルツ アクチエンゲゼルシャフト) 23. 12月, 1985 (23. 12. 85) 特許請求の範囲 & EP, A, 158128</p>	1-17
A	<p>JP, A, 2-503572 (ビーエーエスエフ ラッケ ウント フアルペン アクチエンゲゼルシャフト) 25. 10月, 1990 (25. 10. 90) 特許請求の範囲 & EP, A, 324950</p>	1-17
A	<p>JP, A, 59-36123 (住友化学工業株式会社) 28. 2月, 1984 (28. 02. 84) 特許請求の範囲 & DE, A1, 3330042 & US, A, 4468508</p>	1-15