

明 細 書

発明の名称： 水性塗料組成物および塗膜形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、水性塗料組成物および塗膜形成方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、エポキシ樹脂とポリアミン化合物とを含む溶剤型塗料が防食塗料として用いられている。しかしながら、近年、環境保護の観点から、溶剤系塗料から水性塗料へ転換することが社会的に求められている。このような水性塗料としては、例えば、水溶性ポリアミン樹脂に各種顔料、添加剤を配合したものを主剤とし、さらに、エポキシ樹脂エマルジョンとグリシジル基およびアルコキシシリル基を含有するアクリルシリコン樹脂エマルジョンとを含む水性塗料が挙げられる（特許文献1）。

[0003] ところが、エポキシ樹脂とポリアミン化合物との硬化反応を利用する場合、当該硬化反応は低温（例えば、5℃以下）では進行しにくいので、低温時において実用的な性能を発揮する塗膜を形成することが困難である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平11-166153号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は上記従来の課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、低温硬化性に優れ、かつ、防食性に優れる塗膜を形成し得る水性塗料組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の水性塗料組成物は、分子内に1つ以上の第1アミノ基および／または第2アミノ基を有する水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）と、分子内に1つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（B）と、アルコキシ

シラン化合物（C）とを含む水性塗料組成物であって、該水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）のアミノ基と該化合物（B）の（メタ）アクリロイル基との当量比（（メタ）アクリロイル基／アミノ基）が、0.7～2.5であり、該アルコキシシラン化合物（C）の含有量が、該水性塗料組成物の固形分中、0.2質量％～5質量％である。

好ましい実施形態においては、上記水性塗料組成物が2液型水性塗料組成物であり、主剤塗料液が上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）を含み、硬化剤が上記化合物（B）およびアルコキシシラン化合物（C）を含む。

好ましい実施形態においては、上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）が水分散型である。

好ましい実施形態においては、上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）のアミノ基の当量が100～3000である。

好ましい実施形態においては、上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）が、エポキシ樹脂をアミン変性して得られ、該エポキシ樹脂のエポキシ当量が180～3800である。

好ましい実施形態においては、本発明の水性塗料組成物は、上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）として、エポキシ当量が400～1500であるエポキシ樹脂（a1）をアミン変性して得られる水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A1）と、エポキシ当量が2000～3200であるエポキシ樹脂（a2）をアミン変性して得られる水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A2）とを含む。

好ましい実施形態においては、上記エポキシ樹脂（a1）と上記エポキシ樹脂（a2）との質量比a1／a2が、8／2～2／8である。

好ましい実施形態においては、上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）が、エポキシ系ポリアミン樹脂のアミノ基を酸で中和して得られ、該中和の際の中和率が10％～70％である。

好ましい実施形態においては、上記化合物（B）の25℃における粘度が3000mPa・s以下である。

好ましい実施形態においては、本発明の水性塗料組成物は、顔料をさらに含み、該顔料の顔料体積濃度が20%～50%である。

本発明の別の局面によれば、塗膜形成方法が提供される。この塗膜形成方法は、上記水性塗料組成物を塗装して塗膜を形成する。

好ましい実施形態においては、本発明の塗膜形成方法は、さらに上塗り塗料を塗装して上塗り層を形成する。

発明の効果

- [0007] 本発明の水性塗料組成物は、分子内に1つ以上の第1アミノ基および／または第2アミノ基を有する水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）、分子内に1つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（B）およびアルコキシシラン化合物（C）を含むことにより、優れた低温硬化性を示し、かつ、防食性に優れる塗膜を形成することができる。

発明を実施するための形態

- [0008] A. 水性塗料組成物の概要

本発明の水性塗料組成物は、分子内に1つ以上の第1アミノ基および／または第2アミノ基を有する水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）、分子内に1つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（B）およびアルコキシシラン化合物（C）を含む。本発明の水性塗料組成物は、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とを混合することにより、これら化合物の硬化反応を進行させて、塗膜を形成することができる。水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とは、低温下（例えば、5℃）でも硬化反応し得るので、本発明の水性塗料組成物は低温硬化性に優れる。また、本発明の水性塗料組成物は、アルコキシシラン化合物（C）を含むことにより、基材との付着性に優れる塗膜を形成することができる。このような優れた付着性は、低温下で塗膜を形成させた場合であっても、得ることができる。

- [0009] 本発明の水性塗料組成物は、好ましくは、主剤塗料液および硬化剤からなる2液型水性塗料組成物である。好ましくは、当該主剤塗料液は上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）を含み、当該硬化剤は上記化合物（B）およ

び上記アルコキシシラン化合物（C）を含む。本発明の水性塗料組成物を2液型水性塗料組成物として用いることにより、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とについて両者が互いに高い反応性を示す組み合わせを選択することができるので、低温硬化性に優れる水性塗料組成物を得ることができる。

[0010] 本発明の水性塗料組成物は、上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）と上記化合物（B）とを混合する前に、（1）化合物（B）を有機溶剤で希釈する、（2）化合物（B）に乳化剤を混合させる、または化合物（B）を分散剤、乳化剤もしくは水性樹脂により乳化もしくは分散させる、あるいは（3）化合物（B）を水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）とは異なる樹脂の分散体中に分散させる等の処理を行ってもよい。このような処理を行えば、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とを特殊な混合装置を使用することなく混合でき、分散性に優れた水性塗料組成物を得ることができる。その結果、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とを相互に効率よく反応させることができる。また、上記（2）の化合物（B）に乳化剤を混合させる、または化合物（B）を分散剤、乳化剤もしくは水性樹脂により乳化もしくは分散させるという処理を行えば、化合物（B）を非危険物として取り扱うことができる。

[0011] 上記化合物（B）を有機溶剤で希釈する際の有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノブチエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

[0012] 上記化合物（B）に乳化剤を混合させる、または化合物（B）を分散剤、乳化剤もしくは水性樹脂により乳化もしくは分散させる際の乳化剤としては、例えば、ノニオン系乳化剤、アニオン系乳化剤等が用いられる。ノニオン系乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。アニオン系乳化剤として

は、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルサクシネートスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸エステル塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩等が挙げられる。上記分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸ソーダ塩、スチレンマレイン酸共重合体のハーフエステルのアンモニウム塩等が挙げられる。上記水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸エステルのソーダ塩等が挙げられる。

[0013] 上記化合物（B）を水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）とは異なる樹脂の分散体中に分散させる際の分散体としては、例えば、アクリル樹脂のエマルジョンおよびディスパージョン、ウレタン樹脂のエマルジョンおよびディスパージョン等が挙げられる。

[0014] 上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）の固形分としての含有量は、水性塗料組成物の全固形分量に対して、好ましくは5質量%～95質量%であり、さらに好ましくは10質量%～90質量%である。

[0015] 上記化合物（B）の含有量は、水性塗料組成物の全固形分量に対して、好ましくは2質量%～30質量%であり、さらに好ましくは5質量%～25質量%である。

[0016] 上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）のアミノ基と上記化合物（B）の（メタ）アクリロイル基との当量比（（メタ）アクリロイル基／アミノ基）は、0.7～2.5であり、好ましくは0.8～2.0である。当該当量比が0.7未満の場合、水性塗料組成物の低温硬化性が低下するおそれがある。2.5を超える場合、得られる塗膜の付着性が低下するおそれがある。

[0017] 上記アルコキシシラン化合物（C）の含有量は、水性塗料組成物の全固形分量に対して、0.2質量%～5質量%であり、好ましくは0.3質量%～3質量%であり、さらに好ましくは0.5質量%～2質量%である。アルコキシシラン化合物（C）の含有量がこのような範囲であれば、基材との付着性に優れ、その結果、優れた防食性を示す塗膜を形成し得る水性塗料組成物を得ることができる。なお、アルコキシシラン化合物（C）の含有量を5質

量%より多くしても、さらなる付着性の向上はなく、むしろ塗膜の硬化性（特に低温硬化性）が低下するおそれがある。

[0018] 本発明の水性塗料組成物は、さらに、顔料を含んでいてもよい。顔料を含ませることにより、水性塗料組成物の粘性を高め、1回の塗装で得られる膜厚を厚くすることができる。その結果、塗装回数を減らすことができるので、塗装作業性に優れ、かつ、十分な防食性を示す塗膜を形成し得る水性塗料組成物を得ることができる。

[0019] 上記顔料の具体例としては、沈降性硫酸バリウム、クレー、タルク、マイカ等の体質顔料；二酸化チタン、カーボンブラック等の着色顔料；リン酸亜鉛等の防錆顔料等が挙げられる。

[0020] 上記顔料の水性塗料組成物中の顔料体積濃度は、好ましくは20%～50%であり、さらに好ましくは25%～45%であり、特に好ましくは30%～40%である。顔料体積濃度が20%未満の場合、顔料を含有させることの効果が十分に得られないおそれがあり、50%より大きい場合、塗膜外観が低下するおそれがある。顔料体積濃度は、顔料の配合質量および塗料中の各成分の比重から計算により求めることができる。

[0021] 本発明の水性塗料組成物は、水、溶剤、添加剤などを配合しても良い。溶剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のグリコール系溶剤；キシレン、ソルベッソ100、ソルベッソ150、ソルベッソ200等の芳香族系溶剤；ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤；2，2，4-トリメチルー1，3-ペンタンジオールモノイソブチレート（チッソ社製、商品名「CS-12」）、2，2，4-トリメチルー1，3-ペンタンジオールジイソブチレート（チッソ社製、商品名「CS-16」）、ジエチルアジペート、ジイソブチルアジペート等のエステル系溶剤等が挙げられる。添加剤の具体例としては、

分散剤、粘性調整剤、硬化触媒、表面調整剤、消泡剤、可塑剤、造膜助剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が挙げられる。本発明の水性塗料組成物を2液型水性塗料組成物として用いる場合、水、溶剤および／または添加剤は、主剤塗料液と硬化剤とを混合する前の主剤塗料液または硬化剤に加えてもよく、主剤塗料液と硬化剤とを混合した後に加えてもよい。水、溶剤および／または添加剤を主剤塗料液、硬化剤のいずれに加えるかは、その期待される機能および性質に応じて決定され得る。

[0022] B. 水性エポキシ系ポリアミン樹脂 (A)

本発明の水性塗料組成物は、分子内に1つ以上の第1アミノ基および／または第2アミノ基を有する水性エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) を含む。なお、本明細書において「水性」とは、「水溶性」および「水分散型」を含む概念である。

[0023] 好ましくは、上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) は水分散型である。水分散型の水性エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) を用いれば、耐水性に優れた塗膜を形成し得る水性塗料組成物を得ることができる。また、水性エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) が水分散型であれば、上記化合物 (B) と容易に混合可能であり、かつ、水性エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) と化合物 (B) との急激な反応の進行を抑制して、反応性を適度に調整して、可使時間の長い水性塗料組成物を得ることができる。より詳細には、水性エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) が水分散型であれば、塗装前の水性塗料組成物は、水性エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) と化合物 (B) とが接触しにくいので、常温下でも反応が進みにくく保存性および塗布性が良好である。一方、塗装後は、分散媒 (例えば、水) が揮発し、水性エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) と化合物 (B) とが接触しやすくなり、低温下においても硬化反応が進行し、塗膜を形成することができる。

[0024] 上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) は、例えば、エポキシ樹脂をアミン変性して得ることができる。また、エポキシ樹脂をアミン変性して得られたエポキシ系ポリアミン樹脂が水性ではない場合は、例えば、当該エポキ

シ系ポリアミン樹脂のアミノ基を酸で中和することにより水性化して水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）を得ることができる。

[0025] 上記エポキシ樹脂は、任意の適切なものが使用され得る。好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂またはビスフェノールF型エポキシ樹脂であり、特に好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂である。

[0026] 上記エポキシ樹脂のエポキシ当量は、所望の塗膜物性に応じて決定し得る。好ましくは180～3800であり、さらに好ましくは400～3200であり、特に好ましくは700～3200である。エポキシ樹脂のエポキシ当量がこのような範囲であれば、耐水性、防食性、耐水付着性に優れる塗膜を得ることができる。上記エポキシ樹脂のエポキシ当量が180未満の場合、得られる塗膜の初期耐降雨性が低くなるおそれがある。また、3800を超える場合、エポキシ系ポリアミン樹脂が水に分散せずに相分離を起こし、塗料組成物を水性化できないおそれがあり、また、十分な耐水付着性を有する水性塗料組成物が得られないおそれがある。なお、エポキシ樹脂のエポキシ当量は、JISK7236にしたがって求めることができる。また、本明細書において「初期耐降雨性」とは、塗膜の硬化初期段階、具体的には完全に硬化していないがベタツキはない塗膜が形成されている段階における耐水性を意味する。初期耐降雨性が劣る場合、塗布後の塗膜が完全に硬化する前に降雨に晒されると、塗膜にワレ、フクレが発生するおそれがある。初期耐降雨性の高い塗膜を形成し得る水性塗料組成物は、塗布後、塗膜が完全に硬化する前に、降雨に晒される可能性のある屋外の被塗物への適用に特に有効である。

[0027] 1つの実施形態においては、上記エポキシ樹脂は、エポキシ当量が400～1500のエポキシ樹脂（a1）である。このようなエポキシ樹脂（a1）をアミン変性して得られた水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A1）を用いれば、耐水付着性に優れる塗膜を形成し得る水性塗料組成物を得ることができる。上記エポキシ樹脂（a1）のエポキシ当量は、さらに好ましくは600～1400であり、特に好ましくは800～1300である。

- [0028] 別の実施形態においては、上記エポキシ樹脂は、エポキシ当量が2000～3200のエポキシ樹脂（a2）である。このようなエポキシ樹脂（a2）をアミン変性して得られた水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A2）を用いれば、初期耐降雨性に優れる塗膜を形成し得る水性塗料組成物を得ることができる。上記エポキシ樹脂（a2）のエポキシ当量は、さらに好ましくは2200～3000である。
- [0029] 上記エポキシ樹脂は、2種以上のエポキシ樹脂を併用してもよい。
- [0030] 上記エポキシ樹脂としては、エポキシ基と反応し得る活性水素含有化合物とエポキシ基との反応を利用して鎖延長して、分子量を増加させたり、変性させたものが用いられ得る。上記活性水素含有化合物としては、例えば、ダイマー酸、ジアミン、ポリエーテルポリオールなどの2官能性の化合物が挙げられる。
- [0031] 上記エポキシ樹脂としては、アミン変性させる前に、脂肪酸を付加させたものが用いられ得る。この付加により、樹脂中に柔らかい成分を導入したり、エポキシ基の数を減らすことにより、アミン変性させる部位を減らして、反応性を低下させたりすることができる。
- [0032] 上記エポキシ系ポリアミン樹脂は、上記エポキシ樹脂を任意の適切な変性方法により変性して得ることができる。上記変性方法としては、例えば、第1アミノ基含有ポリアミンをエポキシ樹脂に付加する方法、ケチミン化したアミノ基含有化合物をエポキシ樹脂に付加する方法が挙げられる。このようにして得られたエポキシ系ポリアミン樹脂は、分子内に1つ以上の第1アミノ基および／または第2アミノ基、ならびに2級水酸基を有している。上記エポキシ系ポリアミン樹脂は、当該エポキシ系ポリアミン樹脂の第1アミノ基、第2アミノ基および／または水酸基の一部にエポキシ基、酸無水物基、酸ハロゲン基、イソシアネート基等の官能基を有する化合物を反応させて得られる樹脂であってもよい。使用する水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）の一部として、このような官能基を有する化合物を反応させたエポキシ系ポリアミン樹脂の水酸化物を含有させることにより、得られる塗膜の物性を調

整することができる。

- [0033] 上記第1アミノ基含有ポリアミンをエポキシ樹脂に付加する方法とは、すなわち上記第1アミノ基含有ポリアミンの第1アミノ基とエポキシ樹脂のエポキシ基とを反応させて第2アミノ基を形成させ、その結果、第2アミノ基を有する上記エポキシ系ポリアミン樹脂を生成させる方法である。
- [0034] 上記第1アミノ基含有ポリアミンとしては、例えば、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジブチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく組み合わせて用いてもよい。
- [0035] 上記ケチミン化したアミノ基含有化合物をエポキシ樹脂に付加する方法とは、すなわち上記ケチミン化したアミノ基含有化合物とエポキシ樹脂とを反応させた後、ケチミン基を加水分解することにより、第1アミノ基を形成させ、その結果、第1アミノ基を有する上記エポキシ系ポリアミン樹脂を生成させる方法である。なお、上記ケチミン化したアミノ基含有化合物とエポキシ樹脂とを反応させる際には、ジエタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジエチルアミン等の2級アミンを併存させてもよい。
- [0036] 上記ケチミン化したアミノ基含有化合物は、第1アミノ基含有化合物とケトンとを反応させて得ることができる。上記第1アミノ基含有化合物としては、例えば、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジブチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の第1アミノ基含有ポリアミン；アミノエチルエタノールアミン、メチルアミノプロピルアミン、エチルアミノエチルアミン等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく組み合わせて用いてもよい。上記ケトンとしては、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。
- [0037] 上記エポキシ系ポリアミン樹脂は、所望の塗膜物性に応じて、アミノ基と反応する官能基を有する化合物を反応させて、さらに変性させて用いてもよい。アミノ基と反応する官能基としては、例えば、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、イソシアネート基、酸無水物基等が挙げられる。

[0038] 上記エポキシ系ポリアミン樹脂が有するアミノ基の量は、所望の水性塗料組成物の特性または塗膜物性に応じて、任意の適切なアミノ基の量を採用し得る。アミノ基の量は、アミノ基の当量として、好ましくは100～3000であり、さらに好ましくは500～2000であり、特に好ましくは800～2000である。アミノ基の当量がこのような範囲であれば、エポキシ系ポリアミン樹脂が水性を示し、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）を得ることができる。当該水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）を用いれば、低温硬化性に優れる塗膜を得ることができる。エポキシ系ポリアミン樹脂のアミノ基の当量が、100未満の場合、得られる塗膜の耐水性が低くなるおそれがある。また、3000を超える場合、エポキシ系ポリアミン樹脂が水に分散せずに相分離を起こし、塗料組成物を水性化できないおそれがある。なお、本明細書において、「アミノ基の当量」とは、エポキシ系ポリアミン樹脂が第1アミノ基を有する場合（エポキシ系ポリアミン樹脂が第1アミノ基および第2アミノ基を有する場合も含む）、第1アミノ基1個あたりの樹脂固形分の分子量で示され、エポキシ系ポリアミン樹脂が第1アミノ基を有しない場合、第2アミノ基の1個あたりの樹脂固形分の分子量で示される。エポキシ系ポリアミン樹脂のアミノ基の当量は、原料配合量から求めることができる。

[0039] 上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）は、例えば、上記エポキシ系ポリアミン樹脂（すなわち、アミン変成されたエポキシ樹脂）のアミノ基を酸で中和することにより水性化して得ることもできる。酸の種類および中和率（水性化前のエポキシ系ポリアミン樹脂のアミノ基に対する中和率）は、所望とする水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）の状態（水溶性～水分散型）に応じて、任意の適切な酸の種類および中和率を採用し得る。上記酸としては、例えば、酢酸、ギ酸、乳酸、リン酸等が挙げられる。中和率（水性化前のエポキシ系ポリアミン樹脂のアミノ基に対する中和率）は、好ましくは10%～100%であり、さらに好ましくは10%～70%であり、特に好ましくは15%～50%である。当該中和率が、10%未満の場合、樹脂が水

に分散せずに相分離を起こし、塗料組成物を水性化できないおそれがある。
また、当該中和率を70%以下に調整すれば、水分散型の水性エポキシ系ポリ
アミン樹脂（A）を得ることができる。

[0040] 上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）の分子量（数平均）は、所望の
水性塗料組成物の特性または塗膜物性に応じて、任意の適切な分子量を採用
し得る。好ましくは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）
を用いた標準ポリスチレン換算で500～20000であり、さらに好まし
くは1000～10000である。水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）の
分子量がこのような範囲であれば、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）と
上記化合物（B）とを容易に混合させることができるので、効率的に反応さ
せることができる。また、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）の分子量が
このような範囲であれば、防食性、耐水性、付着性に優れる塗膜を得ること
ができる。

[0041] 本発明の水性塗料組成物は、2種以上の上記水性エポキシ系ポリアミン樹
脂（A）を含んでいてもよい。

[0042] 本発明の水性塗料組成物は、好ましくは、水性エポキシ系ポリアミン樹脂
（A）として、上記のエポキシ当量が400～1500であるエポキシ樹脂
（a1）をアミン変成して得られる水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A1）
と、上記のエポキシ当量が2000～3200であるエポキシ樹脂（a2）
をアミン変性して得られる水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A2）とを含む
。上記エポキシ当量が400～1500であるエポキシ樹脂（a1）と上記
エポキシ当量が2000～3200であるエポキシ樹脂（a2）との質量比
 $a1/a2$ は、好ましくは $8/2 \sim 2/8$ であり、さらに好ましくは $7/3 \sim 3/7$
である。このような範囲であれば、初期耐降雨性および耐水付着性
に優れる塗膜を形成し得る水性塗料組成物を得ることができる。

[0043] 上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）の分子量およびアミノ基の量に
より、水性塗料組成物の特性または塗膜物性を制御することができる。

[0044] C. 化合物（B）

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

[0045] 上記化合物（Ｂ）の分子量は、好ましくは１５０以上２０００以下であり、さらに好ましくは２００以上１７００以下、特に好ましくは２５０以上１３００以下である。化合物（Ｂ）の分子量が、このような範囲であれば、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（Ａ）と化合物（Ｂ）とを特殊な混合装置を使用することなく、容易に混合でき、分散性に優れた水性塗料組成物を得ることができる。その結果、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（Ａ）と化合物（Ｂ）とを相互に効率よく反応させることができ、硬化性に優れた水性塗料組成物を得ることができる。なお、上記化合物（Ｂ）の分子量は、化学式から算出することができる。

[0046] 上記化合物（Ｂ）の有する（メタ）アクリロイル基の数は、１以上であり、好ましくは、２～４である。化合物（Ｂ）の有する（メタ）アクリロイル基の数は、所望の塗膜物性に応じて、決定され得る。

[0047] 上記化合物（Ｂ）の２５℃における粘度は、好ましくは３０００ｍＰａ・ｓ以下であり、さらに好ましくは５０ｍＰａ・ｓ～３０００ｍＰａ・ｓであり、特に好ましくは５０ｍＰａ・ｓ～２２００ｍＰａ・ｓであり、最も好ましくは５０ｍＰａ・ｓ～１１００ｍＰａ・ｓである。化合物（Ｂ）の粘度がこのような範囲であれば、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（Ａ）と化合物（Ｂ）とを特殊な混合装置を使用することなく、容易に混合でき、分散性に優れた水性塗料組成物を得ることができる。その結果、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（Ａ）と化合物（Ｂ）とを相互に効率よく反応させることができ、硬化性に優れた水性塗料組成物を得ることができる。

[0048] 上記化合物（Ｂ）としては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、１，３－ブチレングリコールジアクリレート、１，３－ブチレングリコール

ジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジメタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタアクリレート、グリセロールアクロキシジメタアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタンジメタアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパンジアクリレート、1, 1, 1-トリスヒドロキシメチルプロパンジメタアクリレート等の多価アルコールの重合性不飽和モノカルボン酸エステル化合物；グリシジルアクリレートやグリシジルメタアクリレートとアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸との反応物等のエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体とカルボキシ基含有エチレン性不飽和基単量体との付加物；エチレンジアミンジアクリレート等の多価アミンの重合性不飽和モノカルボン酸アミド化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよく組み合わせて用いてもよい。

[0049] 上記化合物（B）が、上記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）と容易に混合可能である（両者が反応し得る）ことが好ましいことは上述のとおりである。さらに好ましくは、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とは、容易に混合可能である（両者が反応し得る）範囲内において、不均一な状態で用いられる。特に好ましくは、化合物（B）と水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）とは、互いに異なる相状態にて用いられる。このよう

な状態であれば、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）との急激な反応の進行を抑制して、反応性を適度に調整することができる。より詳細には、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とが不均一な状態であれば、塗装前の水性塗料組成物は、これらの両成分が接触しにくいので、常温下でも反応が進みにくく保存性および塗布性が良好である。一方、塗装後は、分散媒（例えば、水）が揮発し、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とが接触しやすくなり、低温下においても硬化反応が進行し、塗膜を形成することができる。例えば、化合物（B）が水溶性化合物でありかつ水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）が水分散型樹脂である場合、化合物（B）が自己乳化性を有するかまたは分散剤によって水分散体化されている場合、および化合物（B）が水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）により乳化または分散されている場合等が挙げられる。なお、上記化合物（B）が、「非水溶性」、「水溶性」または「自己乳化性」のいずれであるかの判断は、室温下において、化合物（B）5 gを100 gの水に加え、これを攪拌し（例えば、3分間）、静置した後（例えば、5分後）の状態を目視して行うことができる。静置後に、沈殿が生じていれば「非水溶性」、沈殿がなく透明であれば「水溶性」、沈殿がなく濁りがあれば「自己乳化性」と判断することができる。また、これと同様の操作を分散剤併存下で行い、沈殿がなく濁りがあれば「水分散体化されている」と判断することができる。

[0050] 上記化合物（B）は、例えば、ポリエチレンオキシドによって変性されている場合、そのエチレンオキシド付加モル数を増やすことで、親水性を高めて水溶性または自己乳化性の化合物とすることができる。

[0051] 上記水溶性の化合物（B）としては、例えば、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート（EO30mol）、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（EO20mol）、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（EO30mol）、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（EO35mol）、エトキシ化グリセリントリアクリレ

化合物(B)としては、例えば、ホリエチレンポリマー#2009リコー
ルジアクリレート(E04m。I)、エトキシ化ビニールAジアクリ
レート(E03m。I)、エトキシ化ビニールAジアクリレート(E
04m。I)、ジロホキシ化ビスフェノールAジアクリレート(P03m。
I)、1，10-デカメチオールジアクリレート、トリシクロデカメタ
ノールジアクリレート、エトキシ化2-メチル-1，3-ジオキサオールジ
アクリレート(E02m。I)、ネオペンチルグリコールジアクリレート、
1，6-ヘキサメチオールジアクリレート、1，9-ノナメチオールジアク
リレート、ジジオレフィングリコールジアクリレート(P02m。I)、トリ
ジオレフィングリコールジアクリレート(P03m。I)、ホリオレフィング
リコール#400ジアクリレート(P07m。I)、ホリオレフィングリコ
ール#700ジアクリレート(P012m。I)、エトキシ化トリメチロー
ルジオレフィンジアクリレート(E03m。I)、エトキシ化トリメチロー
ルジオレフィンジアクリレート(E09m。I)、トリメチロールパソトリ

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

[0054] 上記化合物（B）は、複数の種類の化合物（B）を組み合わせて、これらの混合物として用いることができる。このように、特性の異なる化合物（B）を組み合わせて用いることによって、水性塗料組成物および得られる塗膜

の物性制御を行うことができる。例えば、（メタ）アクリロイル基を2個有する化合物（B）と3個有する化合物（B）とを混合することによって、硬化性を制御することができる。また、水溶性の化合物（B）と非水溶性の化合物（B）との混合物を用いれば、水溶性の化合物（B）により、容易に非水溶性の化合物（B）を反応系へ導入することができる。また、得られる塗料は低温硬化性に優れる。非水溶性の化合物（B）としては、例えば、プロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート（PO4mol）等の完全に水溶化しない化合物が挙げられる。水溶性の化合物（B）と非水溶性の化合物（B）との混合比率（水溶性／非水溶性）は、好ましくは1／9～9／1であり、さらに好ましくは2／8～8／2である。

[0055] D. アルコキシシラン化合物（C）

本発明の水性塗料組成物は、アルコキシシラン化合物（C）を含む。アルコキシシラン化合物（C）を含んでいれば、基材との付着性に優れる塗膜を得ることができる。本発明の水性塗料組成物により形成される塗膜は、低温下で形成される場合においても、基材との付着性に優れる。このように基材との付着性に優れる本発明の水性塗料組成物により形成される塗膜は優れた防食性を示す。

[0056] 上記アルコキシシラン化合物（C）は、有機物に対して反応性または親和性を示す官能基と、無機物に対して反応性または親和性を示す官能基とを有する。したがって、本発明の水性塗料組成物は上記アルコキシシラン化合物（C）を含むことにより、形成された塗膜（有機物）と基材（無機物）との付着性を向上させることができる。有機物に対して反応性または親和性を示す官能基としては、例えば、ビニル基、エポキシ基、メタクリル基、アミノ基、メルカプト基等が挙げられる。一方、無機物に対して反応性または親和性を示す官能基としては、加水分解され得る官能基が好ましく、例えば、メトキシシラン基、エトキシシラン基、プロポキシシラン基等が挙げられる。

[0057] 上記アルコキシシラン化合物（C）は、一部が加水分解および／または加水分解脱水縮合してよく、その具体例としては、 γ -グリシドキシプロ

ピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロポキシトリメトキシシラン等の γ -グリシドキシアルキルトリアルコキシシラン； γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリプロポキシシラン等の γ -アミノプロピルトリアルコキシシラン；N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリプロポキシシラン等のN-フェニル- γ -アミノアルキルトリアルコキシシランなどが挙げられる。なかでも好ましくは、 γ -グリシドキシアルキルトリアルコキシシラン、 γ -アミノプロピルトリアルコキシシラン、N-フェニル- γ -アミノアルキルトリアルコキシシランであり、さらに好ましくは γ -グリシドキシアルキルトリアルコキシシラン、 γ -アミノプロピルトリアルコキシシランであり、特に好ましくは γ -グリシドキシアルキルトリアルコキシシランである。これらは、単独で用いてもよく組み合わせて用いてもよい。

[0058] E. 塗膜形成方法

本発明の水性塗料組成物は、船舶の内外板部分、および海水または淡水における水中構造物に適用され得る。具体的には、デッキ、ハッチコーミング、上構部、外舷部、エンジンルーム、居住区内、カーホールド等の船舶内外板部分；配管材料等の海水または淡水の水中構造物を被塗物（基材）として適用され得る。基材の材質としては、例えば、鉄系、亜鉛系、アルミニウム系等の金属素材を挙げることができる。

[0059] 本発明の水性塗料組成物の塗装方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。塗装方法としては、例えば、エアレス塗装、エアスプレー、刷毛塗り、コテ塗り、ローラー塗装などが挙げられる。なかでも好ましくは、エアレス塗装である。エアレス塗装により塗装すれば、厚みの厚い塗膜を得ることができる。また、複数回（例えば、2～3回）塗装して、塗膜を形成してもよい。複数回塗装すれば、厚みの厚い塗膜を外観よく形成させることができる。

- [0060] 本発明の水性塗料組成物を塗装する際の塗膜の厚さは、乾燥塗膜で、好ましくは $50\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $50\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ である。乾燥塗膜の厚さが $250\mu\text{m}$ より厚い場合、塗膜形成時にタレ発生などの不具合が生じるおそれがある。
- [0061] 本発明の水性塗料組成物の乾燥方法としては、任意の適切な乾燥方法が採用され得る。好ましくは、自然乾燥または加熱乾燥である。自然乾燥の場合、乾燥時間は、好ましくは24時間以上、さらに好ましくは1週間以上である。
- [0062] 本発明の水性塗料組成物により塗膜を形成した後、当該塗膜上に、さらに上塗り塗料を塗装して上塗り層を形成してもよい。本発明によれば、このような複層塗膜形成方法を提供することができる。上塗り層を形成すれば、防食性および外観の向上した塗膜を得ることができる。
- [0063] 上記上塗り塗料としては、任意の適切な塗料が採用され得る。上塗り塗料としては、例えば、エポキシ／アミン系塗料、2液型ウレタン硬化系塗料、1液型ウレタン硬化系塗料、カルボジイミド硬化剤を含む塗料等が挙げられる。上記上塗り塗料は、溶剤型であってもよく、水性であってもよい。好ましくは、水性である。上記上塗り塗料が水性であれば、塗膜形成時に環境負荷を低減することができる。
- [0064] 上記上塗り層の厚さは、塗料の種類および塗装の目的に応じて、任意の適切な厚さに設定され得る。代表的には、乾燥塗膜の膜厚で、 $10\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ である。
- [0065] 上記水性塗料組成物により形成された塗膜と、上記上塗り層との間に中塗り層を形成してもよい。中塗り層は、上記水性塗料組成物により形成された塗膜上に中塗り塗料を塗装して形成することができる。中塗り層を形成すれば、防食性がさらに向上した塗膜を得ることができる。
- [0066] 上記中塗り塗料としては、任意の適切な塗料が採用され得る。中塗り塗料としては、例えば、エポキシ／アミン系塗料、2液型ウレタン硬化系塗料、1液型ウレタン硬化系塗料等が挙げられる。上記中塗り塗料は、溶剤型であ

ってもよく、水性であってもよい。好ましくは、水性である。上記中塗り塗料が水性であれば、塗膜形成時に環境負荷を低減することができる。

[0067] 上記中塗り層の厚さは、塗料の種類および塗装の目的に応じて、任意の適切な厚さに設定され得る。代表的には、乾燥塗膜の膜厚で、 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ である。

[0068] 上記水性塗料組成物により塗膜を形成させる前に、基材上に下塗り塗料を塗装して下塗り層を形成してもよい。下塗り層を形成すれば、防食性の向上した塗膜を得ることができる。

[0069] 上記下塗り塗料としては、任意の適切な塗料が採用され得る。下塗り塗料としては、例えば、有機または無機のジンクリッチ塗料が挙げられる。上記下塗り塗料は、溶剤型であってもよく、水性であってもよい。好ましくは、水性である。上記下塗り塗料が水性であれば、塗膜形成時に環境負荷を低減することができる。

[0070] 上記下塗り層の厚さは、塗料の種類および塗装の目的に応じて、任意の適切な厚さに設定され得る。代表的には、乾燥塗膜の膜厚で、 $20\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ である。

[0071] 上記上塗り塗料、中塗り塗料および下塗り塗料は、顔料、添加剤等を配合してもよい。顔料および添加剤としては、例えば、上記A項で説明した顔料および添加剤が挙げられる。添加される顔料および添加剤の数、種類および量は、目的に応じて適切に選択され得る。

[0072] 上記上塗り塗料、中塗り塗料および下塗り塗料の塗装方法および乾燥方法は、用いる塗料の種類に応じて、任意の適切な方法が採用され得る。上塗り塗料、中塗り塗料および下塗り塗料の塗装方法および乾燥方法としては、例えば、上記で説明した水性塗料組成物の塗装方法および乾燥方法と同様の方法が挙げられる。

実施例

[0073] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例には限定されない。なお、特に明記しない限り、実施例における部およ

び％は質量基準である。

[0074] 製造例 1] 水性エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) 1 の作製

攪拌機、冷却器、窒素導入管および温度計を備えた反応槽に、ビスフェノール A とエポクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量 188 g / 当量の原料樹脂 70.2 部、ビスフェノール A 26.9 部、ダイマール酸 10.8 部、メチルイソブチルケトン (以下「MIBK」という) 190 部を仕込み、ベンジルジメチルアミン 1 部存在下、エポキシ当量 107.9 g / 当量になるまで 17°C で反応させてエポキシ樹脂を得た。その後、アミノエチルエタノールアミンのケチミン化合物 (73 質量 % MIBK 溶液) 25.5 部を加え、117°C で 1 時間反応させた。その後、MIBK で不揮発分 75 % になるまで希釈し、アミノ基の当量 118.4 のエポキシ系ポリアミン樹脂を得た。

ここに、酢酸を加え、中和率 35.0 % (樹脂のアミノ基に対する中和率) となるようにし、イオン交換水を加えて希釈した。その後、固形分が 40 質量 % となるまで減圧下で MIBK および水の混合物を除去し、乳白色の水溶性 (水分散型) エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) 1 (比重 (固形分) 1.2 g / cm³) を調製した。

[0075] 製造例 2] 水性エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) 1 1 の製造

攪拌機、冷却器、窒素導入管および温度計を備えた反応槽に、ビスフェノール A とエポクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量 188 g / 当量の原料樹脂 74.2 部、ビスフェノール A 33.6 部、MIBK 190 部を仕込み、ベンジルジメチルアミン 1 部存在下、エポキシ当量 107.9 g / 当量になるまで 117°C で反応させてエポキシ樹脂を得た。その後、ジエチレントリアミンのケチミン化合物 (73 質量 % MIBK 溶液) 35.0 部を加え、117°C で 1 時間反応させた。その後、イオン交換水 27 部、ネオデカノ酸グリシジルエステル (ヘキシオン・スペシヤルタイマー・ケミカルズ社製、商品名「カージュラ E10-P」) 18.8 部を仕込み、100°C で 2 時間反応させた。その後、MIBK で不揮発分 75 % になるまで希釈し、アミノ基の当量 109.3 のエポキシ系ポリアミン樹脂を得た。

ここに、酢酸を加え、中和率 35.0%（樹脂のアミノ基に対する中和率）となるようにし、イオン交換水を加え希釈した。その後、固形分が 40 質量%となるまで減圧下で MIBK および水の混合物を除去し、乳白色の水性（水分散型）エポキシ系ポリアミン樹脂（A）I I（比重（固形分）1.2 g/cm³）を調製した。

[0076] [製造例 3] 水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）I I I の製造

攪拌機、冷却器、窒素導入管および温度計を備えた反応槽に、ビスフェノール A とエピクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量 188 g/当量の原料樹脂 525 部、ビスフェノール A 205 部、MIBK 110 部を仕込み、ベンジルジメチルアミン 1 部存在下、エポキシ当量 730 g/当量になるまで 117℃で反応させてエポキシ樹脂を得た。その後、ジエチレントリアミンのケチミン化合物（73 質量% MIBK 溶液）350 部を加え、117℃で 1 時間反応させた。その後、イオン交換水 27 部、ネオデカン酸グリシジルエステル（ヘキシオン・スペシャルティー・ケミカルズ社製、商品名「カージュラ E10-P」）188 部を仕込み、100℃で 2 時間反応させた。その後、MIBK で不揮発分 75% になるまで希釈し、アミノ基の当量 810 のエポキシ系ポリアミン樹脂を得た。

ここに、酢酸を加え、中和率 20.0%（樹脂のアミノ基に対する中和率）となるようにし、イオン交換水を加え希釈した。その後、固形分が 40 質量%となるまで減圧下で MIBK および水の混合物を除去し、乳白色の水性（水分散型）エポキシ系ポリアミン樹脂（A）I I I（比重（固形分）1.2 g/cm³）を調製した。

[0077] [製造例 4] 水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）I V の製造

攪拌機、冷却器、窒素導入管および温度計を備えた反応槽に、ビスフェノール A とエピクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量 188 g/当量の原料樹脂 1940 部、ビスフェノール A 1060 部、MIBK 550 部を仕込み、ベンジルジメチルアミン 8 部存在下、エポキシ当量 3000 g/当量になるまで 117℃で反応させてエポキシ樹脂を得た。その後、ジエチレン

トリアミンのケチミン化合物（73質量%MIBK溶液）350部を加え、117℃で1時間反応させた。その後、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル（以下、「DPnB」という）1060部を仕込み、100℃で2時間反応させた。その後、MIBKで不揮発分75%になるまで希釈し、アミノ基の当量1550のエポキシ系ポリアミン樹脂を得た。

ここに、酢酸を加え、中和率40.0%（樹脂のアミノ基に対する中和率）となるようにし、イオン交換水を加え希釈した。その後、固形分が40質量%となるまで減圧下でMIBKおよび水の混合物を除去し、乳白色の水性（水分散型）エポキシ系ポリアミン樹脂（A）IV（比重（固形分）1.2 g/cm³）を調製した。

[0078] [製造例5～7] 水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）V～VIIの製造

中和率を下記表1に示す中和率とした以外は、製造例2と同様にして、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）V～VIIを調整した。水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）V～VIIの比重（固形分）は、1.2 g/cm³であった。

[0079] [製造例8] 水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）VIIIの製造

攪拌機、冷却器、窒素導入管および温度計を備えた反応槽に、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量188 g/当量の原料樹脂1440部、ビスフェノールA 760部、MIBK 388部を仕込み、ベンジルジメチルアミン3部存在下、エポキシ当量2200 g/当量になるまで117℃で反応させてエポキシ樹脂を得た。その後、ジエチレントリアミンのケチミン化合物（73質量%MIBK溶液）350部を加え、117℃で1時間反応させた。次いで、100℃でさらに2時間反応させた後、MIBKで不揮発分75%になるまで希釈し、アミノ基の当量1150のエポキシ系ポリアミン樹脂を得た。

ここに、酢酸を加え、中和率40.0%（樹脂のアミノ基に対する中和率）となるようにし、イオン交換水を加え希釈した。その後、固形分が40質量%となるまで減圧下でMIBKおよび水の混合物を除去し、乳白色の水性

(水分散型) エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) V I I I (比重 (固形分) 1.2 g / cm³) を調製した。

[0080] [表1]

		製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8
水性エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) No.		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
配合量 (部)									
エ ポ キ シ 系 ポ リ ア ミ ン 樹 脂	原料樹脂量	702	742	525	1940	742	742	742	1440
	ビスフェノールA	269	336	205	1060	336	336	336	760
	ダイマー酸	108	—	—	—	—	—	—	—
	MIBK	190	190	110	550	190	190	190	388
	ベンジルジメチルアミン	1	1	1	8	1	1	1	3
	アミノエチルエタノールアミンのケチミン化合物	255	—	—	—	—	—	—	—
	ジエチレントリアミンのケチミン化合物	—	350	350	350	350	350	350	350
	イオン交換水	—	27	27	—	27	27	27	—
	ネオデカン酸グリシジルエステル	—	188	188	—	188	188	188	—
	DPnB	—	—	—	1060	—	—	—	—
中和率 (%)		35	35	20	40	100	65	20	40
固形分 (質量%)		40	40	40	40	40	40	40	40
エポキシ樹脂のエポキシ当量		1079	1079	730	3000	1079	1079	1079	2200
水性エポキシ系ポリアミン樹脂のアミノ基当量		1184	1093	810	1550	1093	1093	1093	1150
状態		水分散	水分散	水分散	水分散	水溶性	水分散	水分散	水分散
外観		乳白色	乳白色	乳白色	乳白色	透明	乳白色	乳白色	乳白色

[0081] [製造例 9] エポキシ系ポリアミン樹脂の製造

中和率を 5 % とした以外は、製造例 2 と同様にして、エポキシ系ポリアミン樹脂を調整した。エポキシ系ポリアミン樹脂は、水性化されずに水中で相分離した。

[0082] [製造例 10] エポキシ系ポリアミン樹脂の製造

攪拌機、冷却器、窒素導入管および温度計を備えた反応槽に、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとから合成したエポキシ当量 188 g / 当量の原料樹脂 2560 部、ビスフェノールA 1439 部、MIBK 706 部を仕込み、ベンジルジメチルアミン 5 部存在下、エポキシ当量 4000 g / 当量になるまで 117℃で反応させてエポキシ樹脂を得た。その後、ジエチレントリアミンのケチミン化合物 (73 質量% MIBK 溶液) 350 部を加え、117℃で 1 時間反応させた。次いで、100℃でさらに 2 時間反応させた

後、MIBKで不揮発分75%になるまで希釈し、アミノ基の当量2050のエポキシ系ポリアミン樹脂を得た。

ここに、酢酸を加え、中和率40.0%（樹脂のアミノ基に対する中和率）となるようにし、イオン交換水を加え希釈した。その後、固形分が40質量%となるまで減圧下でMIBKおよび水の混合物を除去し、エポキシ系ポリアミン樹脂を調製した。エポキシ系ポリアミン樹脂は、水性化されずに水中で相分離した。

[0083] [実施例1]

（主剤塗料液の製造）

水110部に、タルク（富士タルク工業社製、商品名「タルクSP42」、比重： 2.7 g/cm^3 ）89.5部、炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製、商品名「N重炭」、比重： 2.7 g/cm^3 ）89.5部、酸化チタン（デュポン社製、商品名「TIPUR R706」、比重： 4.3 g/cm^3 ）172部、防錆顔料（東邦顔料社製、商品名「EXPERT NP1055C」、比重 2.3 g/cm^3 ）25部、消泡剤（サンプノコ社製、商品名「SNデフォーマー154」、比重： 1.0 g/cm^3 ）4部および顔料分散剤（ビックケミー社製、商品名「BYK-190」、比重： 1.0 g/cm^3 ）32部を加えて、ディスパーで30分間攪拌することによって、顔料分散ペーストを製造した。この顔料ペースト500部に対し、製造例1で得た水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）1400部、DPnB24部および会合型増粘剤（アデカ社製、商品名「アデカノールUH-420」）1部を加えて混合し、主剤塗料液Iを得た。

（硬化剤の製造）

水40部、DPnB10部および化合物（B）としてポリエチレングリコール#400ジメタクリレート（EO9mol）（粘度（25℃）： $58\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、分子量：508、官能基数：2、アクリロイル基当量：254）50部を混合し、ホモジナイザーで10分間攪拌して、硬化剤Iを得た。なお、硬化剤I中の固形分の比重は 1.2 g/cm^3 であった。

(水性塗料組成物の製造)

上記硬化剤 I 40 部にアルコキシシラン化合物 (C) としてエポキシシランカップリング剤 (3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン; 信越化学工業社製、商品名「KBM-403」) 4.8 部を加えた後、当該硬化剤と上記主剤塗料液 I 500 部とを均一になるように混合して、水性塗料組成物 1 を得た。

[0084] [実施例 2 ~ 22]

主剤塗料液 I、硬化剤 I およびアルコキシシラン化合物 (C) の種類および配合量について、表 2 または表 3 に示すとおりとした以外は、実施例 1 と同様にして水性塗料組成物を得た。

なお、主剤塗料液 I I ~ V I I I は、水性エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) I に代えて、表 4 に示す水性エポキシ系ポリアミン樹脂 (A) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして得た。

硬化剤 I I ~ I X は、表 5 に示す化合物 (B)、配合比および混合方法により、実施例 1 の硬化剤の製造方法に準じて、化合物 (B) を含む硬化剤 I I ~ I X を得た。なお、硬化剤 I I、I V、V、V I I I、I X における乳化剤は、ノニオン系乳化剤 (日本乳化剤社製、商品名「ニューコール 740」) を用いた。各実施例で用いた化合物 (B) の 25℃ における粘度、分子量、官能基数、アクリロイル基当量および特性 (自己乳化性、非水溶性、水溶性) を表 5 に示す。化合物 (B) の特性は、室温下において、化合物 (B) 5 g を 100 g の水に加えて 3 分間攪拌し、静置した後の状態を目視で観察して、沈殿が生じていれば「非水溶性」、沈殿がなく透明であれば「水溶性」、沈殿がなく濁りがあれば「自己乳化性」と判断した。なお、硬化剤 I I ~ I X 中の固形分の比重はいずれも 1.2 g/cm³ であった。

アルコキシシラン化合物 (C) としてのアミノシランカップリング剤は、N-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製、商品名「KBM-603」) を用いた。

[0085] [比較例 1 ~ 3]

硬化剤 I 40 部に代えて、硬化剤 I I を表 3 に示す配合量で用い、エポキシシランカップリング剤の配合量 4.8 部を表 3 に示す配合量とした以外は、実施例 1 と同様にして水性塗料組成物を得た。

[0086] [表2]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
主剤塗料液	No.	配合量(部)											
	I	500		500		500		500		500			
	II		500		500		500		500		500		350
	III											500	
	IV												150
	V												
	VI												
	VII												
硬化剤	No.	配合量(部)											
	I	40											
	II		20										
	III			10									
	IV				85							75	
	V					45					60		
	VI						65						
	VII							40					
アルコキシシラン化合物(C)	No.	配合量(部)											
	エポキシシランカップリング剤 アミノシランカップリング剤	4.8	4.8	4.6	5.1	4.8	5.0	4.8	4.9	4.6	4.9	5.0	4.7
エポキシ当量が400～1500であるエポキシ樹脂(a1)とエポキシ当量が2000～3200であるエポキシ樹脂(a2)との質量比 a1/a2		10/0	10/0	10/0	10/0	10/0	10/0	10/0	10/0	10/0	10/0	10/0	7/3
水性エポキシ系ポリアミン樹脂(A)の(アミノ基と化合物(B)の(メタ)アクリロイル基との当量比((メタ)アクリロイル基/アミノ基)		1.1	1.3	0.7	1.9	1.5	1.1	1.3	1.5	0.9	1.8	1.2	1.1
水性塗料組成物の固形分中のアルコキシシラン化合物(C)の含有割合(%)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
顔料体積濃度(%)		41	42	43	36	41	39	41	40	42	40	39	42
低温硬化性		A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
鉛筆硬度		HB	H	2B	2H	H	HB	HB	H	HB	2H	HB	HB
初期耐降雨性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	AA
防食性評価A	グリットブラスト鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	ショッププライマー鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	アルミニウム鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	亜鉛メッキ鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
防食性評価B	グリットブラスト鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	ショッププライマー鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	アルミニウム鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	亜鉛メッキ鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
上塗り性評価	油性系塗料上塗り	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	ウレタン系塗料上塗り	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	エポキシ系塗料上塗り	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	水性エポキシ系塗料上塗り	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
水性ウレタン系塗料上塗り		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0087]

[表3]

		実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	比較例 1	比較例 2	比較例 3
主剤塗料液	No.	配合量(部)												
	I											500	500	500
	II	150												
	III													
	IV	350	500	250					250	250	250			
	V							500						
	VI			250	200	500			250	250	250			
	VII						500							
硬化剤	No.	配合量(部)												
	I													
	II											20	20	9
	III													
	IV													
	V													
	VI													
	VII													
アルコキシシラン化合物(C)	No.	配合量(部)												
	エポキシシランカップリング剤	4.7	4.7	4.7	5.0	4.7	4.7	4.7	0.7	18.0		0.0	20	4.6
エポキシ当量が400～1500であるエポキシ樹脂(a1)とエポキシ当量が2000～3200であるエポキシ樹脂(a2)との質量比 a1/a2		3/7	0/10	5/5	4/6	10/0	10/0	10/0	5/5	5/5	5/5	10/0	10/0	10/0
水性エポキシ系ポリアミン樹脂(A)の(メタ)アクリロイル基との当量比((メタ)アクリロイル基/アミノ基)		1.5	1.7	1.0	1.9	1.4	1.4	1.4	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	0.5
水性塗料組成物の固形分中のアルコキシシラン化合物(C)の含有割合(%)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.2	4.9	1.5	0.0	6.3	1.5
顔料体積濃度(%)		42	42	41	39	41	41	41	42	40	41	43	40	43
低温硬化性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D
鉛筆硬度		H	2H	HB	2H	H	H	H	HB	HB	HB	HB	6B	6B
初期耐降雨性		AA	AA	AA	AA	A	A	A	AA	AA	AA	A	A	C
防食性評価A	グリットブラスト鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C
	ショットブライマー鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C
	アルミニウム鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C
	亜鉛メッキ鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C
防食性評価B	グリットブラスト鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C
	ショットブライマー鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C
	アルミニウム鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C
	亜鉛メッキ鋼板	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C
上塗り性評価	油性系塗料上塗り	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
	ウレタン系塗料上塗り	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	B
	エポキシ系塗料上塗り	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	B
	水性エポキシ系塗料上塗り	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	水性ウレタン系塗料上塗り	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0088] [表4]

主剤塗料液	水性エポキシ系ポリアミン樹脂(A)		
		エポキシ樹脂の エポキシ当量	水性エポキシ系 ポリアミン樹脂の アミノ基当量
I	I (製造例1)	1079	1184
II	II (製造例2)	1079	1093
III	III (製造例3)	730	810
IV	IV (製造例4)	3000	1550
V	V (製造例5)	1079	1093
VI	VI (製造例6)	1079	1093
VII	VII (製造例7)	1079	1093
VIII	VIII (製造例8)	2200	1150

[0089] [表5]

硬化剤 No.		I	II	III	IV	V	
化合物 B	種類	ポリエチレングリコール#400シメタクリレート (EO9mol)	ペンタエリスリトールアクリレート	トリメチロールプロパンアクリレート	プロホキシ化ビスフェノールAシアクリレート (PO04mol)	エトキシ化ビスフェノールAシアクリレート (EO04mol)	プロトキシ化トリメチロールプロパンアクリレート (PO03mol)
	粘度 (mPa・s)	58	700	95	2200	1100	85
	分子量	508	298	296	568	512	470
	官能基数	2	3	3	2	2	3
	アクリロイル基当量	254	99	99	284	256	157
	特性	自己乳化性	非水溶性	非水溶性	非水溶性	非水溶性	非水溶性
	配合量 (部)	50	50	50	50	25	25
DPnB (部)		10	10	50	10	10	
水 (部)		40	35	—	35	35	
乳化剤 (部)		—	5	—	5	5	
混合方法		ホモジナイザー	ホモジナイザー	ディスペンサー	ホモジナイザー	ホモジナイザー	

硬化剤 No.		VI	VII	VIII	IX
化合物 B	種類	エトキシ化ビスフェノールAシアクリレート (EO10mol)	エトキシ化グリセリントリアクリレート (EO09mol)	エトキシ化ビスフェノールAシアクリレート (EO04mol)	プロトキシ化トリメチロールプロパンアクリレート (PO03mol)
	粘度 (mPa・s)	620	95	1100	85
	分子量	776	650	512	470
	官能基数	2	3	2	3
	アクリロイル基当量	388	217	256	157
	特性	自己乳化性	非水溶性	非水溶性	非水溶性
	配合量 (部)	50	50	50	50
DPnB (部)		10	50	10	10
水 (部)		40	—	35	35
乳化剤 (部)		—	—	5	5
混合方法		ホモジナイザー	ディスペンサー	ホモジナイザー	ホモジナイザー

[0090] <評価>

上記で得られた水性塗料組成物を下記の方法で評価した。結果を表2および3に示す。

(低温硬化性)

上記で得られた水性塗料組成物を、20cm×30cmのグリットブラスト鋼板に、乾燥塗膜の膜厚が100μmとなるようにアプリケーションを用いて塗装し、その後5℃で相対湿度50%の雰囲気下で16時間放置して塗膜の形成された試験板を得た。

得られた塗膜に対して、体重65kgの作業員が、塗膜面を上から安全靴

のかかとで30秒間踏みつけた後の塗膜の状態を、以下の評価基準にもとづき目視にて評価した。

- A : 剥がれがない
- B : 剥がれがほとんどない
- C : 小部分の剥がれが生じる
- D : 大部分の剥がれが生じる

(鉛筆硬度)

上記低温硬化性の評価と同様にして試験板を得た。試験板上に形成された塗膜の鉛筆硬度をJISK5600-5-4に準拠して測定した。

(初期耐降雨性)

上記で得られた水性塗料組成物を、磨き鋼板に刷毛を用いて、塗布量200g/m²で塗装した後、5℃環境下で24時間乾燥させて試験板を得た。試験板を5℃の水中に浸漬し、24時間経過後に引き上げ、5℃で24時間静置した後、塗膜外観を目視観察し、下記基準に基づき評価した。

- AA : 外観の異常が認められない
- A : 多少の艶・色の変化は認められるが、ワレ・フクレ跡は認められない
- C : ワレ・フクレ跡が認められる

(防食性評価A)

7cm×15cmのグリットブラスト鋼板、亜鉛メッキ鋼板、アルミニウム鋼板およびショッププライマー鋼板の各々に、乾燥膜厚が100μmとなるように上記で得られた水性塗料組成物をスプレー塗装し、20℃で7日間放置して試験板を得た。この試験板をJISK5600-7-1の塩水噴霧試験装置で200時間試験した。

その後、試験片の上の塗膜を貫通して各鋼板にまで達するX状の切傷をカッターナイフで付け、その上にセロハン粘着テープを貼り付けて引き剥がし、各鋼板と塗膜との付着性について、上記低温硬化性と同じ評価基準にもとづき評価した。

(防食性評価B)

J I S K 5 6 0 0 - 7 - 1 の塩水噴霧試験装置で200時間試験する代わりに40℃の水に336時間浸漬したこと以外は上記防食性評価Aと同様にして、各鋼板と塗膜との付着性を評価した。

(上塗り性評価)

7cm×15cmのショットブラスト鋼板に、乾燥膜厚が95～105μmとなるように上記で得られた水性塗料組成物をスプレー塗装し、20℃で7日間放置した後、7日間屋外で暴露した。

このようにして塗膜の形成された鋼板を5枚準備した。準備した鋼板それぞれに、油性系塗料（日本ペイントマリン社製、商品名「CRマリンフィニッシュ」）、溶剤型ウレタン系塗料（日本ペイントマリン社製、商品名「ポリウレマイティーラックM」）、溶剤型エポキシ系塗料（日本ペイントマリン社製、商品名「エポキシフィニッシュM」）、水性エポキシ系塗料（日本ペイントマリン社製、商品名「オーデマリンPF」）または水性ウレタン系塗料（日本ペイント社製、商品名「オーデウレトップ」）を、いずれも乾燥膜厚が35～45μmとなるようにスプレー塗装し、20℃で7日間放置して試験板を得た。

上記のようにして試験板を得た以外は、上記防食性評価Aと同様にして、各鋼板と上記で得られた水性塗料組成物により形成された塗膜との付着性を評価した。

[0091] 実施例1～22の結果より明らかなように、本発明の水性塗料組成物は、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）および化合物（B）を含むことにより、低温硬化性に優れる。また、実施例1～21と比較例1とを比較すれば明らかなように、本発明の水性塗料組成物は、アルコキシシラン化合物（C）を含むことにより、より防食性に優れた塗膜を形成することができる。

[0092] また、実施例1～22と比較例3とを比較すれば明らかなように、アルコキシシラン化合物（C）の含有割合が特定の範囲にある場合に、優れた低温硬化性および防食性が得られる。さらに、実施例1～21と比較例2とを比

較すれば明らかなように、水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）と化合物（B）とのと当量比が特定の範囲にある場合に、優れた低温硬化性および防食性が得られる。

- [0093] さらに、実施例 12～16 および 20～22 の結果より明らかなように、エポキシ当量が 2000～3200 であるエポキシ樹脂（a1）を用いて得られた水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）を含む水性塗料組成物は、初期耐降雨性に顕著に優れる塗膜を形成することができる。

産業上の利用可能性

- [0094] 本発明の水性塗料組成物は、防食塗料として、船舶の内外板部分、および海水または淡水における水中構造物に好適に適用され得る。具体的には、デッキ、ハッチコーミング、上構部、外舷部、エンジンルーム、居住区内、カーホールド等の船舶内外板部分；配管材料等の海水または淡水の水中構造等に好適に利用され得る。

請求の範囲

- [請求項1] 分子内に1つ以上の第1アミノ基および／または第2アミノ基を有する水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）と、
- 分子内に1つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（B）と、
- アルコキシシラン化合物（C）とを含む水性塗料組成物であって、
- 該水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）のアミノ基と該化合物（B）の（メタ）アクリロイル基との当量比（（メタ）アクリロイル基／アミノ基）が、0.7～2.5であり、
- 該アルコキシシラン化合物（C）の含有量が、該水性塗料組成物の固形分中、0.2質量％～5質量％である、
- 水性塗料組成物。
- [請求項2] 前記水性塗料組成物が2液型水性塗料組成物であり、
- 主剤塗料液が前記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）を含み、硬化剤が前記化合物（B）およびアルコキシシラン化合物（C）を含む、請求項1に記載の水性塗料組成物。
- [請求項3] 前記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）が水分散型である、請求項1または2に記載の水性塗料組成物。
- [請求項4] 前記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）のアミノ基の当量が100～3000である、請求項1から3のいずれかに記載の水性塗料組成物。
- [請求項5] 前記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）が、エポキシ樹脂をアミン変性して得られ、該エポキシ樹脂のエポキシ当量が180～3800である、請求項1から4のいずれかに記載の水性塗料組成物。
- [請求項6] 前記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）として、エポキシ当量が400～1500であるエポキシ樹脂（a1）をアミン変性して得られる水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A1）と、エポキシ当量が2000～3200であるエポキシ樹脂（a2）をアミン変性して得られ

る水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A 2）とを含む、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の水性塗料組成物。

[請求項7] 前記エポキシ樹脂（a 1）と前記エポキシ樹脂（a 2）との質量比 $a 1 / a 2$ が、 $8 / 2 \sim 2 / 8$ である、請求項 6 に記載の水性塗料組成物。

[請求項8] 前記水性エポキシ系ポリアミン樹脂（A）が、エポキシ系ポリアミン樹脂のアミノ基を酸で中和して得られ、該中和の際の中和率が 10 %～70 %である、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の水性塗料組成物。

[請求項9] 前記化合物（B）の 25℃における粘度が 3000 mPa・s 以下である、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の水性塗料組成物。

[請求項10] 顔料をさらに含み、該顔料の顔料体積濃度が 20 %～50 %である、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の水性塗料組成物。

[請求項11] 基材表面に、請求項 1 から 10 のいずれかに記載の水性塗料組成物を塗装して塗膜を形成する、塗膜形成方法。

[請求項12] 前記塗膜上に、さらに上塗り塗料を塗装して上塗り層を形成する、請求項 11 に記載の塗膜形成方法。