

(43) 国際公開日
2008 年 8 月 28 日 (28.08.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/102850 A1

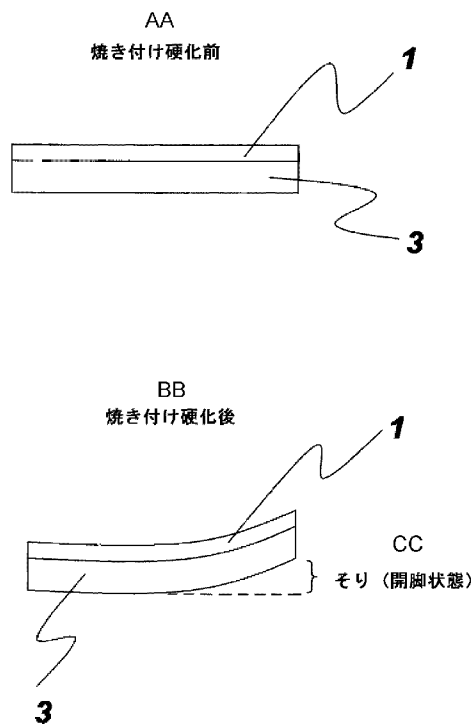
- (51) 国際特許分類:
B05D 1/36 (2006.01) C25D 13/10 (2006.01)
C25D 13/04 (2006.01) C25D 13/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/052980
- (22) 国際出願日: 2008 年 2 月 21 日 (21.02.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-041708 2007 年 2 月 22 日 (22.02.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ペイント株式会社 (NIPPON PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5318511 大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤本 孝 (FUJIMOTO, Takashi) [JP/JP]; 〒1408675 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号 日本ペイント株式会社内 Tokyo (JP). 斎藤 宏 (SAITOU, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1408675 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号 日本ペイント株式会社内 Tokyo (JP). 新井 清志 (ARAI, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒1408675 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号 日本ペイント株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 田中 光雄, 外 (TANAKA, Mitsuo et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP ビル青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,

[続葉有]

(54) Title: CURED ELECTRODEPOSITION COATING FILM PRODUCTION METHOD AND MULTI-LAYERED COATING FILM PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 硬化電着塗膜形成方法および複層塗膜形成方法

[図1]



AA...BEFORE BURNING/CURING
BB...AFTER BURNING/CURING
CC...WARPAGE (STRADDLING STATE)

(57) Abstract: Disclosed is a coating film production method which can produce a coating film having a small internal stress and less deformation. Specifically disclosed is a method for producing a cured electrocoat film, which comprises the steps of: immersing a material to be coated in a cationic electrocoat composition to produce an uncured electrocoat film; and burning/curing the electrocoat film, wherein the cationic electrocoat composition comprises a pigment-dispersed paste comprising (i) a pigment and (ii) a compound selected from the group consisting of a fatty acid, a derivative thereof, an amine compound and a mixture of two or more of them, the pigment (i) comprises a black pigment and therefore the cationic electrocoat composition has a black color, the cationic electrocoat composition has a solid content of 3 to 25 parts by weight relative to 100 parts by weight of the electrocoat composition, and the finished cured electrocoat film has an internal stress of 0.05 to 1.50 kg/mm².

(57) 要約: 本発明は、内部応力が低く歪みの少ない塗膜を形成することができる塗膜形成方法を提供する。本発明は、カチオン電着塗料組成物中に被塗物を浸漬して未硬化の電着塗装する工程、および、得られた電着塗膜を焼き付け硬化させる工程、を包含する、硬化電着塗膜形成方法であって; このカチオン電着塗料組成

物は (i) 顔料、および (ii) 脂肪酸、脂肪酸の誘導体、アミン化合物およびそれらの 1 種または 2 種以上の混合物からなる群から選択される化合物、を含む顔料分散ペーストを含むカチオ

[続葉有]



DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

ン電着塗料組成物であり；この（i）顔料は黒色系顔料を含み、カチオン電着塗料組成物は黒色の色相を有し、カチオン電着塗料組成物の固形分濃度は、電着塗料組成物100重量部に対して3～25重量部であり、および；得られる硬化電着塗膜の内部応力が0.05～1.50kg/mm²である、硬化電着塗膜形成方法を提供する。

明 細 書

硬化電着塗膜形成方法および複層塗膜形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、内部応力が低く歪みの少ない塗膜を形成することができる、硬化電着塗膜形成方法および複層塗膜形成方法に関する。

背景技術

[0002] カチオン電着塗装は、カチオン電着塗料組成物中に被塗物を陰極として浸漬させ、電圧を印加することにより行われる塗装方法である。この方法は、複雑な形状を有する被塗物であっても細部にまで塗装を施すことができ、自動的かつ連続的に塗装することができるので、特に自動車車体等の大型で複雑な形状を有する被塗物の下塗り塗装方法として広く実用化されている。さらに電着塗装は、被塗物に高い防食性を与えることができ、被塗物の保護効果にも優れている。カチオン電着塗料組成物は、一般に、アミン変性エポキシ樹脂およびブロックポリイソシアネート硬化剤を含有する塗料組成物である。

[0003] 上記のようなカチオン電着塗装によって得られた電着塗膜は、焼き付け工程における加熱によって硬化電着塗膜となる。これは、ブロックポリイソシアネート硬化剤のブロック剤が加熱により解離して遊離のイソシアネート基が再生され、そしてこのイソシアネート基がアミン変性エポキシ樹脂等と反応することによる。

[0004] このように電着塗膜の加熱硬化時には、ブロック剤の解離が生じる。そのため、硬化電着塗膜は、少なくとも解離したブロック剤分は体積が収縮することとなる。一方、電着塗装される被塗物は、焼き付け工程において体積収縮は生じない。このため硬化電着塗膜においては、被塗物と接する部分は体積収縮する一方で塗膜の動きが抑制されることとなり、これにより硬化塗膜全体において歪みが生じることとなる。このような塗膜内の歪みは、一般に、塗膜の内部応力と呼ばれる。

[0005] 一方、電着塗装方法には、カチオン電着塗装の他に、アニオン電着塗装も含まれる。このアニオン電着塗装は、アニオン電着塗料組成物中に被塗物を陽極として浸漬させ、電圧を印加することにより行われる塗装方法である。この方法は、アルミニウ

ムやステンレスといった金属類に対して自動的かつ連続的に塗装することができるので、アルミサッシ等の塗装において実用化されている。この電着塗装は被塗物に高い耐候性を与えることができ、被塗物の保護効果にも優れている。アニオン電着塗料組成物は、一般にアクリル樹脂およびメラミン硬化剤またはブロックポリイソシアネート硬化剤を含有する塗料組成物である。

- [0006] 上記のようなアニオン電着塗装によって得られた電着塗膜は、カチオン電着同様、加熱硬化時にメラミン硬化剤あるいはブロックポリイソシアネート硬化剤のブロック剤が加熱により解離する。したがって、アニオン電着塗装においてもまた、解離したブロック剤分塗膜の体積が収縮し、内部応力が発生することになる。
- [0007] 内部応力が高い塗膜は、塗膜全体の歪みが大きい状態にあり、これにより塗膜と被塗物との密着性は低くなる。そのため、外部からの衝撃によって塗膜の剥がれが生じ易く、さらに、耐食性、耐湿性等も劣るという不具合がある。
- [0008] 特開平6-340831号公報(特許文献1)には、鋼材及びアルミニウム材が混用される被塗物に、アルカリ土類金属、亜鉛からなる金属のケイ酸塩、ホウ酸塩、クロム酸塩、モリブデン酸塩及びタングステン酸塩並びにタングステン酸から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有し、且つ得られる塗膜の内部応力が $10\sim 50\text{kgf/cm}^2$ (乾燥膜厚 $20\mu\text{m}$ にて)となるカチオン電着塗料を塗装することを特徴とするカチオン電着塗装方法が記載されている(請求項1)。しかしながらこの方法は、鋼材及びアルミニウム材が混用される被塗物を塗装対象としている点、そしてこの方法で用いられるカチオン電着塗料組成物には特定の無機化合物が含まれる点において、本願発明とは異なる。
- [0009] 特開2000-290542号公報(特許文献2)には、カチオン電荷を有する樹脂およびブロックイソシアネートを含むブロックイソシアネート硬化型カチオン電着塗料組成物であって、珪酸ビスマス(A)、珪モリブデン酸ビスマス(B)、水酸化ビスマス(C)、およびジルコニウム化合物(D)からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有し、かつ鉛化合物および錫化合物を含有しないことを特徴とするカチオン電着塗料組成物が記載されている(請求項1)。そして請求項5には、カチオン電着塗料組成物を塗布し硬化した硬化物からなる、内部応力が $0.5\sim 5\text{MPa}$ である塗膜が記載

されている。この発明において塗膜の内部応力を上記範囲とする方法は明記されていないが第0062段落の記載からは有機亜鉛化合物および／または亜酸化銅を用いることによって達成されたと判断できる。一方、本願発明はこのような有機亜鉛化合物、亜酸化銅を必須成分とするものではない。

- [0010] 特開2005-247892号公報(特許文献3)には、(a)脂肪酸、脂肪酸の誘導体、アミン化合物およびそれらの1種または2種以上の混合物からなる群から選択される顔料沈降防止剤、および(b)顔料を含有する電着塗料組成物が記載されている。しかしながらこの発明は、内部応力について全く触れておらず、また塗料組成物の沈降安定性に優れることに関する記載のみである点において本願発明とは異なる。

特許文献1:特開平6-340831号公報

特許文献2:特開2000-290542号公報

特許文献3:特開2005-247892号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、内部応力が低く歪みの少ない塗膜を形成することができる塗膜形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明は、

カチオン電着塗料組成物中に被塗物を浸漬して未硬化の電着塗装する工程、および

得られた電着塗膜を焼き付け硬化させる工程、
を包含する、硬化電着塗膜形成方法であって、

このカチオン電着塗料組成物は、

(i)顔料、および

(ii)脂肪酸、脂肪酸の誘導体、アミン化合物およびそれらの1種または2種以上の混合物からなる群から選択される化合物、

を含む顔料分散ペーストを含むカチオン電着塗料組成物であり、

この(i)顔料は黒色系顔料を含み、このカチオン電着塗料組成物は黒色の色相を有し、カチオン電着塗料組成物の固形分濃度は、電着塗料組成物100重量部に対して3～25重量部であり、および

得られる硬化電着塗膜の内部応力が $0.05 \sim 1.50 \text{ kg/mm}^2$ である、
硬化電着塗膜形成方法、を提供するものであり、これにより上記目的が達成される。

[0013] 本発明はまた、
カチオン電着塗料組成物中に被塗物を浸漬して未硬化の電着塗装する工程、および

得られた電着塗膜を焼き付け硬化させる工程、
を包含する、硬化電着塗膜形成方法であって、

このカチオン電着塗料組成物は、

(i)顔料、および

(ii)脂肪酸、脂肪酸の誘導体、アミン化合物およびそれらの1種または2種以上の混合物からなる群から選択される化合物、

を含む顔料分散ペーストを含むカチオン電着塗料組成物であり、

この(i)顔料は黒色系顔料および白色系顔料を含み、このカチオン電着塗料組成物は灰色の色相を有し、カチオン電着塗料組成物の固形分濃度は、電着塗料組成物100重量部に対して3～25重量部であり、および

得られる硬化電着塗膜の内部応力が $0.05 \sim 0.30 \text{ kg/mm}^2$ である、
硬化電着塗膜形成方法、も提供する。

[0014] 本発明はさらに、

アニオン電着塗料組成物中に被塗物を浸漬して未硬化の電着塗装をする工程、
および

得られた電着塗膜を焼き付け硬化させる工程、
を包含する、硬化電着塗膜形成方法であって、

このアニオン電着塗料組成物は、

(i)顔料、および

(ii)脂肪酸、脂肪酸の誘導体、アミン化合物およびそれらの1種または2種以上の混

合物からなる群から選択される化合物、

を含む顔料分散ペーストを含むアニオン電着塗料組成物であり、

この(i)顔料は白色系顔料および必要に応じた着色系顔料を含み、このアニオン電着塗料は白色の色相を有し、アニオン電着塗料組成物の固形分濃度は、電着塗料組成物100重量部に対して3～25重量部であり、および

得られる硬化電着塗膜の内部応力が、 $0.05 \sim 4.00 \text{ kg/mm}^2$ である、
硬化電着塗膜形成方法、も提供する。

[0015] 脂肪酸の誘導体が、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド化合物、あるいは脂肪酸エステルまたは脂肪酸アミド化合物のエチレンオキサイド開環付加物であるのが好ましい。

[0016] また上記脂肪酸が炭素数4～22であるのが好ましい。

[0017] また、上記アミン化合物が窒素原子に炭素数4～22のアルキル基が結合するのが好ましい。

[0018] 上記化合物(ii)が、顔料100重量部に対して0.1～30重量部の量で含まれるのが好ましい。

[0019] また、上記電着塗料組成物の固形分濃度が、電着塗料組成物100重量部に対し3～10重量部であるのがより好ましい。

[0020] 本発明はさらに、上記硬化電着塗膜形成方法から形成される硬化電着塗膜も提供する。

[0021] 本発明はさらに、カチオン電着塗装する工程の前に、化成処理剤を用いて化成処理膜を形成する工程をさらに包含する、複層塗膜形成方法であって、

この化成処理剤は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選択される少なくとも一種(A)、フッ素(B)、密着性および耐食性付与剤(C)を含有する化成処理剤であり、

この密着性および耐食性付与剤(C)は、下記(a)～(h)：

亜鉛、マンガン、及び、コバルトイオンからなる群より選択される少なくとも一種の金属イオン(a)、

アルカリ土類金属イオン(b)、

13族元素の金属イオン(c)、

銅イオン(d)、
ケイ素含有化合物(e)、
ポリアミン水溶性樹脂(f)、
アミノ基を有する水溶性エポキシ化合物(g)、並びに、
シランカップリング剤および／またはその加水分解物(h)：
からなる群より選択される少なくとも1種を含む、
複層塗膜形成方法、も提供する。

発明の効果

[0022] 本発明の方法により、内部応力が低く歪みの少ない硬化電着塗膜を形成することができる。電着塗料組成物を用いる塗装においては、焼き付け硬化時に体積収縮が生じる。しかしながら本発明の方法においては、この体積収縮の影響を低減することができ、これにより、内部応力が低く歪みの少ない硬化電着塗膜を形成することが可能となっている。本発明によって形成される硬化電着塗膜は、被塗物との密着性が高く、そのため外部からの衝撃による塗膜の剥がれが生じ難く、さらに、耐食性、耐湿性等も優れるという利点を有している。

[0023] また本発明においては、特定の化成処理剤を用いて被塗物を処理した後に電着塗装を行うことによって、複層塗膜を形成することもできる。こうして形成された複層塗膜は、被塗物と塗膜との密着性により優れており、衝撃による塗膜の剥がれがより生じ難く、耐食性、耐湿性等もより優れるという利点を有している。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]テストストリップのそり具合(開脚状態)についての概略説明図である。

符号の説明

[0025] 1…塗膜、3…被塗物。

発明を実施するための最良の形態

[0026] カチオン電着塗料組成物

本発明で用いられるカチオン電着塗料組成物は、アミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤とを含むバインダー樹脂、触媒を含有し、さらに(i)顔料お

よび(ii)脂肪酸、脂肪酸の誘導体、アミン化合物およびそれらの1種または2種以上の混合物からなる群から選択される化合物、を含む顔料分散ペーストを含むことを特徴とする。なお本明細書中、「脂肪酸」と「脂肪酸の誘導体」をまとめて「脂肪酸類」と記載することもある。

[0027] アミン変性エポキシ樹脂

アミン変性エポキシ樹脂は、電着塗料組成物において一般に使用されるアミンで変性されたエポキシ樹脂を特に制限なく用いることができる。アミン変性エポキシ樹脂として、当業者に公知のアミン変性エポキシ樹脂および市販のエポキシ樹脂をアミン変性したものなどを使用することができる。

[0028] 好ましいアミン変性エポキシ樹脂は、樹脂骨格中のオキシラン環を有機アミン化合物で変性して得られるアミン変性エポキシ樹脂である。一般に、アミン変性エポキシ樹脂は、出発原料樹脂分子内のオキシラン環を1級アミン、2級アミンあるいは3級アミンおよび／またはその酸塩等のアミン類との反応によって開環して製造される。出発原料樹脂の典型例は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等の多環式フェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるポリフェノールポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などである。また他の出発原料樹脂の例として、特開平5-306327号公報に記載され公知であるオキサゾリドン環含有エポキシ樹脂を挙げることができる。この特開平5-306327号は、優先権主張出願である米国特許第5276072号の基礎出願であり、そしてこの米国特許第5276072号を出典明示により本明細書の一部とする。これらのエポキシ樹脂は、ジイソシアネート化合物、またはジイソシアネート化合物のNCO基をメタノール、エタノール等の低級アルコールでブロックして得られたビスウレタン化合物と、エピクロルヒドリンとの反応によって得られるものである。

[0029] 上記出発原料樹脂は、必要に応じて、アミン類によるオキシラン環の開環反応の前に、2官能性のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ビスフェノール類、2塩基性カルボン酸等により鎖延長して用いることができる。

[0030] また、アミン類によるオキシラン環の開環反応の前に、分子量またはアミン当量の調節、熱フロー性の改良等を目的として、一部のオキシラン環に対して2-エチルヘキ

サノール、ノニルフェノール、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテルなどのモノヒドロキシ化合物を付加して用いることもできる。

[0031] オキシラン環を開環し、アミノ基を導入する際に使用することができるアミン類の例としては、ブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミンなどの1級アミン、2級アミンまたは3級アミンおよび／もしくはその酸塩を挙げることができる。また、アミノエチルエタノールアミンメチルイソブチルケチミンなどのケチミンブロック1級アミノ基含有2級アミン、ジエチレントリアミンジケチミンも使用することができる。これらのアミン類は、全てのオキシラン環を開環させるために、オキシラン環に対して少なくとも当量で反応させる必要がある。

[0032] 上記アミン変性エポキシ樹脂の数平均分子量は1,500～5,000の範囲であるのが好ましく、1,600～3,000の範囲であるのがより好ましい。数平均分子量が1,500未満の場合は、硬化形成塗膜の耐溶剤性および耐食性等の物性が劣ることがある。また5,000を超える場合は、樹脂溶液の粘度制御が難しく合成が困難となるおそれがあり、さらに得られた樹脂の乳化分散等の操作上ハンドリングが困難となることがある。さらに高粘度であるがゆえに加熱、硬化時のフロー性が悪く、塗膜外観を損ねる場合がある。

[0033] 上記アミン変性エポキシ樹脂は、ヒドロキシル価が50～250mmol/100gの範囲となるように分子設計することが好ましい。ヒドロキシル価が50mmol/100g未満では塗腹の硬化不良を招き、反対に250mmol/100gを超えると硬化後に塗膜中に過剰の水酸基が残存し、その結果、耐水性が低下することがある。

[0034] また、上記アミン変性エポキシ樹脂は、アミン価が40～150mmol/100gの範囲となるように分子設計することが好ましい。アミン価が40mmol/100g未満では下記で詳説する酸処理による水媒体中での乳化分散不良を招き、反対に150mmol/100gを超えると硬化後に塗膜中に過剰のアミノ基が残存し、その結果、耐水性が低下することがある。

[0035] ブロックポリイソシアネート硬化剤

カチオン電着塗料組成物には、ポリイソシアネートをブロック剤でブロックして得られるブロックポリイソシアネート硬化剤が含まれる。ここでポリイソシアネートとは、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物をいう。ポリイソシアネートとしては、例えば、脂肪族系、脂環式系、芳香族系および芳香族-脂肪族系等のうちのいずれのものであってもよい。

[0036] ポリイソシアネートの具体例には、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、p-フェニレンジイソシアネート、及びナフタレンジイソシアネート等のような芳香族ジイソシアネート;ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2, 2, 4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、及びリンジイソシアネート等のような炭素数3~12の脂肪族ジイソシアネート;1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート(CDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアネート、及び1, 3-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン(水添XDI)、水添TDI、2, 5-もしくは2, 6-ビス(イソシアナートメチル)-ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン(ノルボルナンジイソシアネートとも称される。)等のような炭素数5~18の脂環式ジイソシアネート;キシリレンジイソシアネート(XDI)、及びテトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMIXDI)等のような芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート;これらのジイソシアネートの変性物(ウレタン化物、カーボジイミド、ウレトジオン、ウレトイミン、ビュレット及び/又はイソシアヌレート変性物);等があげられる。これらは、単独で用いてもよく、または2種以上を併用してもよい。

[0037] ポリイソシアネートをエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどの多価アルコールとNCO/OH比2以上で反応させて得られる付加体ないしプレポリマーもブロックポリイソシアネート硬化剤として使用してよい。

[0038] 脂肪族ポリイソシアネート又は脂環式ポリイソシアネートの好ましい具体例には、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添TDI、水添MDI、水添XDI、IPDI、ノルボルナンジイソシアネート、それらの二量体(ビュレット)、三量体(イソシアヌレート)等が挙げら

れる。

[0039] ブロック剤は、ポリイソシアネート基に付加し、常温では安定であるが解離温度以上に加熱すると遊離のイソシアネート基を再生し得るものである。

[0040] ブロック剤としては、低温硬化(160℃以下)を望む場合には、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタムおよび β -プロピオラクタムなどのラクタム系ブロック剤、及びホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサノオキシムなどのオキシム系ブロック剤を使用するのが良い。

[0041] 顔料分散ペースト

本発明で用いられるカチオン電着塗料組成物は顔料を含む。一般に顔料を電着塗料の成分として用いる場合、顔料を顔料分散樹脂と呼ばれる樹脂と共に予め高濃度で水性媒体に分散させてペースト状にする。顔料は粉体状であるため、電着塗料組成物で用いる低濃度均一状態に一工程で分散させるのは困難だからである。このようなペーストを顔料分散ペーストという。顔料分散ペーストには、一般に、顔料および顔料分散樹脂が含まれる。そして本発明においては、顔料分散ペーストにさらに、(ii)脂肪酸、脂肪酸の誘導体、アミン化合物およびそれらの1種または2種以上の混合物からなる群から選択される化合物、が含まれることを特徴とする。

[0042] 顔料(i)

本発明のカチオン電着塗料組成物は、一般的に用いられる顔料を含有する。顔料として、無機顔料、有機顔料、カーボンブラック、またはそれらの組合せを含有させる。無機顔料として、例えば、酸化チタン、酸化鉄、焼成顔料及びベンガラのような着色顔料、カオリン、タルク、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、マイカ、クレー及びシリカのような体質顔料、リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウム、亜リン酸亜鉛、シアン化亜鉛、酸化亜鉛、トリポリリン酸アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸カルシウム及びリンモリブデン酸アルミニウム、リンモリブデン酸アルミニウム亜鉛のような防錆顔料等が挙げられる。有機顔料の例としては、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、モノアゾイエロー、ジスアゾイエロー、ベンズイミダゾロンイエロー、キナクリドンレッド、モノアゾレッド、ポリ

アズレッド、またはペリレンレッド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また、2種以上を併用して用いてもよい。

[0043] 本発明で用いられるカチオン電着塗料組成物が黒色の色相を有する場合は、顔料として、カーボンブラック、黒色酸化鉄、黒色焼成顔料などの黒色系顔料が用いられる。これらの黒色系顔料に加えて、上記体質顔料および防錆顔料等を併用してもよい。なお本明細書において「黒色の色相を有する」カチオン電着塗料組成物とは、カチオン電着塗料組成物を用いて得られる塗膜が、マンセル表色系の明度1～2である塗料組成物をいう。なおマンセル表色系は、JIS Z 8721(3属性による色の表示方法)として規格化されている。マンセル表色系の明度は理論的には0～10の段階に分けられ、ここで値が小さいほど、明度が低く(より黒色である)、値が高いほど明度が高い(より白色である)ことを示す。

[0044] また本発明で用いられるカチオン電着塗料組成物が灰色の色相を有する場合は、顔料として、カーボンブラック、黒色酸化鉄、黒色焼成顔料などの黒色系顔料、および酸化チタン、酸化亜鉛などの白色系顔料が用いられる。これらの黒色系顔料および白色系顔料に加えて、上記体質顔料および防錆顔料等を併用してもよい。なお本明細書において「灰色の色相を有する」カチオン電着塗料組成物とは、カチオン電着塗料組成物を用いて得られる塗膜が、マンセル表色系の明度3以上である塗料組成物をいう。

[0045] 本発明におけるカチオン電着塗料組成物においては、黒色系顔料および／または白色系顔料に加えて、カオリン、タルク、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、マイカ、クレー及びシリカなどの体質顔料を併用してもよい。これらの体質顔料を用いることによって、ハジキ防止、耐チップング性、塗膜硬度、耐食性、付着性等を向上させることができ、さらに防錆性も向上させた塗膜物性・性能に優れる電着塗膜を得ることができる。また、例えばリン酸アルミニウムまたはモリブデン酸カルシウムなどの防錆顔料を併用してもよく、これらの防錆顔料を用いることによって、塗膜の防錆性を向上させた塗膜物性に優れる電着塗膜を得ることができるカチオン電着塗料組成物を製造することができる。

[0046] 顔料は、一般に、カチオン電着塗料組成物の全固形分に対して下限1重量%、上

限60重量%を占める量でカチオン電着塗料組成物に含有される。上記上限は30重量%であるのが好ましい。

[0047] 化合物(ii)

本発明のカチオン電着塗料組成物は、脂肪酸、脂肪酸の誘導体(両方あわせて脂肪酸類と呼ぶ。)、アミン化合物およびそれらの1種または2種以上の混合物からなる群から選択される化合物(ii)を含有する。本発明においては、化合物(ii)を電着塗料組成物に加えることによって、電着塗膜の焼き付け硬化時に生じる体積収縮に由来する内部応力を低減することができる。これにより、硬化電着塗膜の歪みを小さくすることができ、塗膜と被塗物との密着性を向上させることができる。

[0048] 脂肪酸類とは、上記の通り、脂肪酸またはその誘導体である。脂肪酸として、例えば、直鎖飽和脂肪酸、分岐飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸が含まれる。また脂肪酸の誘導体として、例えば、上記脂肪酸を、アルコール、多価アルコール(グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール等)で変性した脂肪酸エステル、エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドで変性した脂肪酸エチレンオキサイド付加物または脂肪酸プロピレンオキサイド付加物、アミン化合物で変性した脂肪酸アミド化合物、および多官能脂肪酸が含まれる。これらの脂肪酸エステルまたは脂肪酸アミド化合物には、エチレンオキサイドが開環付加したもの(エチレンオキサイド開環付加物)も含まれる。これらの脂肪酸類は、分子の骨格中に不飽和結合、エーテル結合、エステル結合等の化学結合、水酸基、アミノ基、カルボニル基等の官能基、酸素、窒素、イオウ、ハロゲンなどのヘテロ原子を含んでいてもよい。また多官能カルボン酸なども、脂肪酸誘導体に含まれる。脂肪酸の誘導体として、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド化合物およびこれらのエチレンオキサイド開環付加物を用いるのがより好ましい。

[0049] 本発明で使用される脂肪酸類において、好ましくは炭素数4~22の脂肪酸およびその誘導体であり、より好ましくは炭素数7~20の脂肪酸およびその誘導体である。

[0050] 具体的な脂肪酸類として、例えば以下の化合物が挙げられる:

(1)直鎖飽和脂肪酸

アラキジン酸、トリコサン酸、ベヘニン酸、ヘンエイコサン酸、エイコサン酸、ノナデカン酸、ステアリン酸、ヘプタデカン酸、パルミチン酸、ペンタデカン酸、ミリスチン酸、ト

リデカン酸、ラウリン酸、カプリン酸、カプリル酸、オクタン酸、ヘプタン酸、ヘキサン酸、吉草酸、酪酸等、花王社製精製ステアリン酸(450V、550V、700V)等；

(2) 分岐飽和脂肪酸

イソステアリン酸、メチルテトラデカン酸、メチルヘプタデカン酸、メチルオクタデカン酸、イソ吉草酸等；

(3) 不飽和脂肪酸

オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、エライジン酸、パルミトレイン酸、アラキドン酸、ウンデセン酸、ソルビン酸、クロトン酸等；

(4) 多官能カルボン酸

スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、フタル酸、ドデカン二酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラブロムフタル酸、テトラクロルフタル酸、3-tert-ブチルアジピン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等；

(5) ヘテロ原子含有脂肪酸

ヘキシロキシ酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、サリチル酸、安息香酸、p-ブトキシ安息香酸、N-アセチルグリシン、N-アセチル-β-アラニン、チオクト酸等；

(6) 脂肪酸エステル(アルコールエステル系)

ライオン社製カデナックス(GS-90,SO-80C)、花王社製レオドール(SP-L10、SP-P10、SP-S10V,SP-S30V、AS-10、AO-10、AO-15V)、花王社製レオドールスーパーSP-L10、花王社製エマゾール(L-10(F)、P-10(F)、S-10V、O-10V)等；

(7) 脂肪酸エステル(エチレングリコール、ポリエチレングリコールエステル系)

ライオン社製リオノン(DT-600S,DEH-40)、旭電化工業社製アデカエストール(OEG-102,OEG-106)等；

(8) 脂肪酸メチルエステル(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド付加系)

ライオン社製レオファット(LA-110M-95,OC-0503M)、花王社製エマノーン(1112,3199,3299,4110,CH-25、CH-40、CH-60(K)、CH-80)等

(9) 脂肪酸エチレンオキサイド付加物

ライオン社製エソファット(O/15,O/20,60/15)、旭電化工業社製アデカエストール(T

L-144, TL-161, TL-162, S-60, S-80, T-81, T-82)、花王社製レオドール (TW-L120, TW-L106, TW-P120, TW-S120V, TW-S106, TW-S320V, TW-O120V, TW-O106V, TW-O320V, TW-IS399C, 430, 440, 460)、花王社製レオドールスーパー TW-L120等;

(10) 脂肪酸エステル (グリセリンエステル系)

花王社製エキセル T-95, VS-95, O-95R, 200, 300, 122V, P-40S)、花王社製レオドール (MS-50, MS-60, MO-60, MS165V) 等

(11) 脂肪酸アミド化合物である飽和脂肪酸モノアミド化合物

ラウリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、カプロン酸アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド等;

(12) 脂肪酸アミド化合物である不飽和脂肪酸モノアミド

オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、パルミチン酸アミド、ベヘン酸アミド、ブラシジン酸アミド、エシル酸アミド、リノール酸アミド、リノレン酸アミド、米糖脂肪酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド等、これらの工業製品として、例えば、花王社製カオーワックス (EB-G, EB-P, EB-FF, 85-P, 220, 230-2)、花王社製脂肪酸アマイド S, T, O-N, E)、旭電化工業社製アデカソール YA などが含まれる;

(13) 脂肪酸アミド化合物である飽和脂肪酸ビスアミド類

メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N, N'-ジステアリルセバシン酸アミド、メチレンビスパルミチン酸アミド、エチレンビスパルミチン酸アミド、メチレンビスベヘン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサエチレンビスパルミチン酸アミド等;

(14) 脂肪酸アミド化合物である不飽和脂肪酸ビスアミド類

エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイ

ルアジピン酸アミド、N, N'－ジオレイルセバシン酸アミド等；

(15) 脂肪酸アミド化合物である置換アミド類

N－ステアリルステアリン酸アミド、N－オレイルオレイン酸アミド、N－ステアリルオレイン酸アミド、N－オレイルステアリン酸アミド、N－ステアリルエルカ酸アミド、N－オレイルパルミチン酸アミド等；

(16) 脂肪酸アミド化合物である芳香族ビスアミド類

メチロールステアリン酸アミド類；メチロールベヘン酸アミド等のメチロールアミド類、N, N'－ジステアリルイソフタル酸アミド、メタキシリレンビスステアリン酸アミド等；

(17) 脂肪酸アミド化合物である分岐型アミド類

N, N'－2－ヒドロキシエチルステアリン酸アミド、N, N'－エチレンビスオレイン酸アミド、N, N'－キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'－ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'－ジオレイルセバシン酸アミド、N, N'－ジステアリルイソフタル酸アミド等；

(18) 脂肪酸アミド化合物であるアルカノールアミド類

ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、ミリスチン酸モノエタノールアミド、オレイン酸モノエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸モノプロパノールアミド、ラウリン酸モノプロパノールアミド、ミリスチン酸モノプロパノールアミド、オレイン酸モノプロパノールアミド、ポリオキシアルキレンアルカノールアミドなど、工業製品としてライオン社製アーマイド(O,HT)、ライオン社製アーモスリップ(CP,E,E-Y)など；

等が挙げられるが、これらに限るものではない。

- [0051] アミン化合物とは、窒素原子に炭素数4以上のアルキル鎖が結合したアミン化合物であるのが好ましい。窒素原子に結合するアルキル鎖は1つであってもよく、または2以上のアルキル鎖が結合していてもよい。これらのアミン化合物として、1級、2級および3級アミンの何れを用いてもよい。これらのアミン化合物はその骨格中に複数個のアミノ基を有していてもよく、また、骨格自体がエチレンオキサイド等で変性されていてもよい。本発明で使用するアミン化合物は、好ましくはアルキル鎖の炭素数4～22であり、より好ましくはアルキル鎖の炭素数7～20である。

[0052] 具体的なアミン化合物として、例えば以下のものが挙げられる：

(1) 1級アミン化合物

(1-1) 脂肪族モノ及びポリアミン化合物

n-ブチルアミン、アミルアミン、n-ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、ノニルアミン、ラウリルアミン、テトラデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、2,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,8-オクタメチレンジアミン等の脂肪族1級アミン化合物類、

(1-2) 脂環族モノ及びポリアミン化合物

シクロヘキシルアミン、1,3-及び1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-及び1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチル-1-アミノシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、1-メチル-2,4-ジアミノシクロヘキサン、1-メチル-2,6-ジアミノシクロヘキサン等の脂環族1級アミン化合物類、

(1-3) 芳香族モノ及びポリアミン化合物

アニリン、メタ及びパラトルイジン、ナフチルアミン、1,3-及び1,4-フェニレンジアミン、1-メチル-2,4-ジアミノベンゼン、1-メチル-2,6-ジアミノベンゼン、2,4-及び4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノビフェニル、1,5-及び2,6-ナフタレンジアミン等の芳香族1級アミン化合物類、

(1-4) アラルキルモノ及びポリアミン化合物

1,3-及び1,4-ビス(アミノメチル)ベンゼン、1,5-及び2,6-ビス(アミノメチル)ナフタレン等のアラルキル1級アミン化合物類、

これらの工業製品として、ライオン社製アーミンCD, OD, TD, HT, 8D, 12D, 14D, 16D, 18D)、花王社製ファーミン(CS, 08D, 20D, 80, 86T, O, T)等が挙げられる；

(2) 2級アミン化合物

ジ-n-ブチルアミン、ジイソアミルアミン、ジベンジルアミン、メチルジエチルエチレンジアミン、メチルアニリン、ピペリジン、1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン、6-メトキシ-1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン、モルホリン、N-メチル-グルカミン、グルコサミン、t-ブチルアミン等の2級アミン、

これらの工業製品として、花王社製ファーミン(D86)等が挙げられる；

(3) 3級アミン化合物

トリ(n-ブチル)アミン、テトラメチルエチレンジアミン、1-メチルピペリジン、1-メチルピロリジン、4-ジメチルアミノピリジン、トリエチレンジアミン、ビスジメチルアミノエチルエーテル、トリイソプロパノールアミン等の3級アミン、

これらの工業製品として、ライオン社製アーミン(DMMCD,DMTD,DMMHTD,DM12D,DM14D,DM16D,DM18D,DM22D, M2HT, M2O,M210D)、花王社製ファーマン(DM24C,DM0898,DM1098,DM2098,DM2465,DM2463,DM2458,DM4098,DM4662, DM6098, DM6875,DM8680,DM8098,DM2285,M2-2095,T-08)等が挙げられる;

(4) アルカノールアミン

花王社製アミノール(PK-02S,L-02)等;

(5) 変性アミン

(5-1) アルキルアミンエチレンオキサイド付加物

ライオン社製エソミン(C/12,C/15,C/25,T/12,T/15,T/25,S/15,S/25,O/12,O/17,O/20,HT/12, HT/14, HT/17)、ライオン社製エソマイド(HT/15,HT/60,O/15)、旭電化工業社製アデカソール(CO,COA,CMA,YA-6)、花王社製アミート(105,320);
等が挙げられるが、これらに限るものではない。

[0053] これらの脂肪酸類とアミン化合物はいずれか一種または二種以上を組み合わせても良い。

[0054] 脂肪酸類またはアミン化合物を加えることによって硬化電着塗膜の内部応力が低くなる作用機構は明確ではないが、本発明における電着塗料組成物中において、例えば脂肪酸が顔料に対して単分子膜のような構造または2分子膜のような構造の配置をとると考えられる。そしてこの構造配置が、電着塗膜の焼き付け硬化時における体積収縮を緩和し、そのため硬化電着塗膜の内部応力を低減されることが考えられる。本発明において使用される脂肪酸類またはアミン化合物は、顔料に対して分子膜のような構造に配置する能力が高く、そのため効果的に内部応力を低減できると考えられる。

[0055] 顔料分散ペーストの調製

顔料分散ペーストは、(i) 顔料、(ii) 脂肪酸、脂肪酸の誘導体、アミン化合物および

それらの1種または2種以上の混合物からなる群から選択される化合物、そして顔料分散樹脂を、水性媒体中に分散させることによって調製することができる。

[0056] 顔料分散ペーストの調製に用いることができる顔料分散樹脂としては、例えば4級アンモニウム基、1級アミノ基および／または3級スルホニウム基を有する変性エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0057] 4級アンモニウム基を有する変性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂に3級アミンと中和酸との混合物を反応させることによって調製することができる。調製に用いられるエポキシ樹脂は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、エポキシ当量が180～1000であるのが好ましい。また3級アミンとしては、炭素数1～6のものが好ましい。3級アミンは水酸基を有していてもよい。

[0058] エポキシ樹脂が水酸基を有する場合は、ハーフブロックイソシアネートと水酸基とを反応させてブロックイソシアネート基を導入した、ウレタン変性エポキシ樹脂であつてもよい。ハーフブロックイソシアネートは、ポリイソシアネートを部分的にブロックすることにより調製される。ポリイソシアネートとしては、上述のポリイソシアネートを用いることができる。ハーフブロックイソシアネートの調製に用いるブロック化剤としては、4～20個の炭素原子を有する低級脂肪族アルキルモノアルコールが挙げられる。エポキシ樹脂とハーフブロックイソシアネートとの反応は、好ましくは140℃で約1時間保つことにより行われる。

[0059] 3級アミンと混合して用いられる中和酸としては、特に制限はなく、具体的には、塩酸、硝酸、リン酸、蟻酸、酢酸、乳酸のような無機酸または有機酸などである。このようにして得られる3級アミンの中和酸塩とエポキシ樹脂との反応は常法により行うことができる。例えば、エチレングリコールモノブチルエーテルなどの溶剤に上記エポキシ樹脂を溶解させ、得られた溶液を60～100℃まで加熱し、ここへ3級アミンの中和酸塩を滴下して、酸価が1となるまで反応混合物を60～100℃に保持して行われる。

[0060] 1級アミノ基を有する変性エポキシ樹脂は、上記のエポキシ樹脂と、そして1級アミノ基と2級アミノ基とを有するポリアミンと、を用いることによって調製できる。なおポリアミ

ンは、1級アミノ基を予めケチミン化しておく。ケチミン化ポリアミンとエポキシ樹脂とを反応させ、反応後、ケチミンブロックをはずして、1級アミノ基を再生し、これを中和することにより1級アミンのアンモニウム塩が生成する。用いることができるポリアミン化合物の例としては、ジエチレントリアミン、アミノエチルエタノールアミン、アミノエチルピペラジンなどが挙げられる。これらのポリアミンをアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトンと反応させ、ケチミン化ポリアミンとする。ケチミン化ポリアミンとエポキシ樹脂との反応は、例えば80～150℃で0.5～6時間反応させることができる。

[0061] このように得られた4級アンモニウム基または1級アミノ基を有する変性エポキシ樹脂を、各々顔料分散用樹脂として用いてもよいし、またこれらの樹脂を適当な割合で混合して用いてもよい。

[0062] 更に、上記の4級アンモニウム基または1級アミノ基を有する変性エポキシ樹脂又はこれらの混合物に、3級スルホニウム基を有する変性エポキシ樹脂を加えたものを顔料分散に用いてもよい。3級スルホニウム基を有する変性エポキシ樹脂は、3級アミンの代わりにスルフィドを用いる他は、4級アンモニウム基を有する変性エポキシ樹脂の調製と同様にして調製することができる。なお顔料分散性の点からは、4級アンモニウム基を有する樹脂を顔料分散に用いるのが好ましい。

[0063] このようにして得られた顔料分散用樹脂と、顔料(i)と、化合物(ii)とを水性媒体中に分散させることによって、顔料分散ペーストを調製することができる。顔料(i) 100重量部に対して、顔料分散樹脂は固形分重量で20～40重量部用いるのが好ましい。また化合物(ii)は、顔料(i) 100重量部に対して0.1～30重量部用いるのが好ましい。

[0064] 顔料分散用樹脂、顔料(i)、および化合物(ii)を所定量混合した後、その混合物中の顔料の粒径が所定の均一な粒径となるまで、ボールミルやサンドグランドミル等の通常の分散装置を用いて分散させることにより、顔料分散ペーストを得ることができる。なおカチオン電着塗料組成物が下記の硬化触媒を含む場合、この顔料分散ペーストを作成する際に加えてもよい。

[0065] 他の成分

硬化触媒

本発明のカチオン電着塗料組成物では、硬化触媒を加えて、ブロックポリイソシアネート硬化剤のブロック剤の解離を促進させることができる。本発明で使用する硬化触媒としては、硬化剤のブロック剤の解離を促進させるものであれば特に限定されないが、代表的な触媒としては、錫触媒が挙げられる。錫触媒としては、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、モノブチル錫オキサイドおよびそれらの混合物等の固体触媒、ジブチル錫ジラウレート等の液状錫触媒、およびそれらの混合物などが挙げられる。

[0066] 上記硬化触媒は、電着塗料中の樹脂固形分に対し0.5～10質量%、好ましくは1～5質量%の量で配合する。

[0067] カチオン性アクリル樹脂

本発明のカチオン電着塗料組成物では、必要に応じてカチオン性アクリル樹脂を含んでもよい。カチオン性アクリル樹脂を含めることによって、無機顔料の含有量が少ない場合に生じる油ハジキ性の低下を防止することができるからである。カチオン性アクリル樹脂は、分子内に複数のオキシラン環を含んでいるアクリル共重合体とアミンとの開環付加反応によって調製することができる。このようなアクリル重合体は、(i)グリシジル(メタ)アクリレートと、(ii)ヒドロキシル基含有アクリルモノマー、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、プラクセルFAおよびFMシリーズとして知られる2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとカプロラクトンとの付加反応生成物と、(iii)その他のアクリル系および／または非アクリル系モノマーを共重合することによって得られる。その他のアクリル系および非アクリル系モノマーの例は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、スチレン、ビニルケトン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニルなどである。

[0068] このオキシ環含有アクリル樹脂は、エポキシ樹脂のオキシラン環をアミンで開環して

カチオン性基を導入するのと同様に、そのオキシラン環の全部を1級アミン、2級アミンまたは3級アミン酸塩との反応によって開環し、カチオン性アクリル樹脂とすることができる。

[0069] 他の方法として、アミノ基を有するアクリルモノマーを他のモノマーと共重合することによって直接カチオン性アクリル樹脂をつくることができる。この場合は、先にオキシラン環含有アクリル樹脂の製造に用いたグリシジル(メタ)アクリレートの代わりにN,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジ-*t*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基含有アクリルモノマーを使用し、これをヒドロキシル基含有アクリルモノマーおよび他のアクリル系および／または非アクリル系モノマーと共重合することによってカチオン性アクリル樹脂が直接得られる。

[0070] カチオン性アクリル樹脂は、重合体の数平均分子量が1,000～20,000、好ましくは2,000～10,000、より好ましくは5,000～10,000の範囲内になるように常法によって前記モノマーを共重合することによって得られる。

[0071] カチオン性アクリル樹脂を用いる場合の配合量は、電着塗料中の樹脂固形分100重量部に対し10～100重量部であるのが好ましい。

[0072] カチオン電着塗料組成物

本発明のカチオン電着塗料組成物は、アミン変性エポキシ樹脂およびブロックポリイソシアネート硬化剤を水性媒体中に分散させたもの(カチオン性メインエマルション)、顔料分散ペースト、脱イオン水、そして必要に応じたカチオン性アクリル樹脂およびブロックポリイソシアネート硬化剤を水性媒体中に分散させたもの(サブエマルション)を所定の割合で混合することによって調製することができる。

[0073] 水性媒体としてはイオン交換水、純水などを用いることができる。水性媒体は、必要に応じて少量のアルコール類などを含んでいてもよい。そして水性媒体にはアミン変性エポキシ樹脂の分散性を向上させるために中和剤を含有させる。中和剤は塩酸、硝酸、リン酸、ギ酸、酢酸、乳酸のような無機酸または有機酸である。その量は少なくとも20%、好ましくは30～60%の中和率を達成する量である。

[0074] ブロックポリイソシアネート硬化剤の量は、硬化時にアミン変性エポキシ樹脂中の1級、2級又は／及び3級アミノ基、水酸基等の活性水素含有官能基と反応して良好

な硬化塗膜を与えるのに十分でなければならず、一般にアミン変性エポキシ樹脂のブロックポリイソシアネート硬化剤に対する重量比で表して一般に90/10～50/50、好ましくは80/20～65/35の範囲である。アミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤とを含むバインダー樹脂は、一般に、電着塗料組成物の全固形分の25～85重量%、好ましくは40～70重量%を占める量で電着塗料組成物に含有される。

[0075] 電着塗料は、水混和性有機溶剤、界面活性剤、酸化防止剤、および紫外線吸収剤などの常用の塗料用添加剤を含むことができる。

[0076] 本発明の硬化電着塗膜形成方法においては、固形分濃度が電着塗料組成物100重量部に対して3～25重量部であるカチオン電着塗料組成物を用いる。このような固形分濃度を有するカチオン電着塗料組成物を用いる場合において、化合物(ii)が含まれることによって、硬化電着塗膜の内部応力が低く歪みの少ない硬化電着塗膜を形成することが可能となり、これにより被塗物との密着性などに優れた硬化電着塗膜が得られることとなる。

[0077] なお、カチオン電着塗料組成物の固形分濃度は、電着塗料組成物100重量部に対して3～10重量部ほどであってもよい。このようなカチオン電着塗料組成物は一般に、低固形分型カチオン電着塗料組成物と言われる。このような低固形分型カチオン電着塗料組成物は、沈降物を生じないか沈降物が少ないという利点がある。電着塗装に用いられる電着浴は、自動車車体などの大型被塗物を浸漬させることができるほどの大掛かりな設備であるので、循環や攪拌にかかるエネルギー、それにかかわる設備、またその設備の維持にかかる費用は膨大なものとなる。そのような循環、攪拌そしてこれらの装置を減らしたり、不要にすることは電着塗装における省エネルギーに多大な貢献をする。そのために電着塗料組成物が沈降物を生じないか、沈降物の少ないものであることが求められている。この場合において、低固形分型カチオン電着塗料組成物を用いることによって、電着槽における循環、攪拌そしてこれらの装置を減らしたり、不要にすることが可能となる。特に、灰色の色相を有する電着塗料組成物において、このような低固形分型カチオン電着塗料組成物を用いるのがより好ましい。

[0078] 硬化電着塗膜形成方法

本発明の電着塗料組成物は当業者に周知の方法で被塗物に電着塗装され、硬化塗膜を形成する。このカチオン電着塗料組成物を用いて電着塗装を行う場合の被塗物は、予め、化成処理等の表面処理が施されているのが好ましい。被塗物としては、例えば冷延鋼板、熱延鋼板、ステンレス、電気亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、亜鉛－アルミニウム合金系めっき鋼板、亜鉛－鉄合金系めっき鋼板、亜鉛－マグネシウム合金系めっき鋼板、亜鉛－アルミニウム－マグネシウム合金系めっき鋼板、アルミニウム系めっき鋼板、アルミニウム－シリコン合金系めっき鋼板、錫系めっき鋼板、鉛－錫合金系めっき鋼板、クロム系めっき鋼板などの鋼材、さらにこれらの鋼板に化成処理を施した鋼材、などが挙げられる。

[0079] 電着塗装においては、カチオン電着塗料組成物に被塗物を陰極として浸漬し、次いで陽極との間に電圧を印加し、被膜を析出させることによって、未硬化の電着塗膜が形成される。電圧を印加する時間は、電着条件によって異なるが、一般には、2～4分とすることができる。

[0080] 電着塗膜の膜厚は、乾燥膜厚で5～25 μm であるのが好ましく、20 μm 程であるのがさらに好ましい。膜厚が5 μm 未満である場合は防錆性が不充分となるおそれがあり、また25 μm を超えると塗料の浪費につながるおそれがある。

[0081] 上述のようにして得られる電着塗膜を、電着過程の終了後、そのまま又は水洗した後、120～260℃、好ましくは140～220℃で、10～30分間焼付けることによって硬化電着塗膜が形成される。

[0082] 本発明において用いられるカチオン電着塗料組成物から得られる塗膜が黒色の色相を有する場合は、得られる硬化電着塗膜の内部応力が0.05～1.50kg/mm²であることを条件とする。硬化電着塗膜の内部応力が1.50kg/mm²を超える場合は、被塗物と硬化電着塗膜との密着性が低くなり、衝撃による塗膜の剥がれが生じやすくなる。さらに耐食性、耐湿性にも劣ることとなる。

[0083] 本発明においては、化合物(ii)を含む顔料分散ペーストを用いて電着塗料組成物を調製することによって、硬化電着塗膜の内部応力を上記範囲とすることが可能となった。なお硬化電着塗膜の内部応力は、ストレスアナライザー等の分析機器を用い

て測定することができる。

[0084] 本発明において用いられるカチオン電着塗料組成物から得られる塗膜が灰色の色相を有する場合は、得られる硬化電着塗膜の内部応力が $0.05 \sim 0.30 \text{ kg/mm}^2$ であるのが好ましい。灰色電着塗料組成物において硬化電着塗膜の内部応力が 0.30 kg/mm^2 を超える場合は、被塗物と硬化電着塗膜との密着性が低くなるおそれがある。

[0085] なお、灰色の色相を有するカチオン電着塗料組成物の内部応力が、黒色の色相を有するカチオン電着塗料組成物の内部応力よりも低い理由として、酸化チタンなどの白色系顔料は、いわゆるハードパーティクルと呼ばれる高硬度の物質であるため、塗膜中における解離したブロック剤に由来する空間を充填する働きをし、これにより塗膜の収縮を抑制する効果があるためと考えられる。

[0086] アニオン電着塗料組成物

本発明の方法で用いられる電着塗料組成物はアニオン電着塗料組成物であってもよい。以下、アニオン性の場合について、説明する。

[0087] 本発明のアニオン電着塗料組成物は、カチオン電着塗料組成物のカチオン性の樹脂類をアニオン性に置き換えることにより、形成することができる。以下、カチオン性電着塗料組成物と違う部分のみ説明を加える。

[0088] アニオン性樹脂

アニオン電着塗料組成物では、カチオン性樹脂の代わりにアニオン性樹脂を用いる。本発明で用いるアニオン性樹脂として、電着塗料の分野では周知のカルボキシル基および場合によりさらに水酸基を有する樹脂を用いることができる。アニオン性樹脂として、例えば、カルボキシル基を有するアクリル樹脂またはカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂を用いるのが好ましく、カルボキシル基および水酸基を有するアクリル樹脂またはカルボキシル基および水酸基を有するポリウレタン樹脂を用いるのが特に好ましい。塗膜の耐候性、平滑性に優れるからである。

[0089] 上記のカルボキシル基及び水酸基を有するアクリル樹脂としては、例えば、カルボキシル基含有不飽和単量体、水酸基含有アクリル系単量体、さらに必要に応じてその他の重合性単量体を用い、これらの単量体をラジカル重合させてなる共重合体が

使用できる。

[0090] カルボキシル基含有不飽和単量体は、1分子中にカルボキシル基と重合性不飽和結合をそれぞれ少なくとも1個有する化合物であり、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、カプロラクトン変性カルボキシル基含有(メタ)アクリル系単量体などがあげられる。

[0091] 水酸基含有アクリル系単量体は、1分子中に水酸基と重合性不飽和結合をそれぞれ少なくとも1個有する化合物であり、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート; (ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの(ポリ)アルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート; これらの水酸基含有アクリル系単量体と、 β -プロピオラクトン、ジメチルプロピオラクトン、ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -カプリロラクトン、 γ -ラウロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトンなどのラクトン類化合物との反応物などがあげられ、市販品としては、プラクセルFM1(ダイセル化学社製、商品名、カプロラクトン変性(メタ)アクリル酸ヒドロキシエステル類)、プラクセルFM2(同左)、プラクセルFM3(同左)、プラクセルFA1(同左)、プラクセルFA2(同左)、プラクセルFA3(同左)などがあげられる。

[0092] その他の重合性単量体は、上記のカルボキシル基含有不飽和単量体及び水酸基含有アクリル系単量体以外であって、1分子中に重合性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物であり、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)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどの(メタ)アクリル酸の $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル又はシクロアルキルエステル; スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族重合性単量体; (メタ)アクリル酸アミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリアミド、N-メチロール(メタ)アクリアミドなどの(メタ)アクリルアミド及びその誘導体; (メタ)アクリロニトリル化合物類; γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどのアルコキシシ

リル基含有重合性単量体などがあげられる。

[0093] これらの単量体の配合割合として、カルボキシル基含有不飽和単量体を、単量体の合計重量に対して3～30重量%、特に4～20重量%の範囲内で用いることが好ましい。水酸基含有アクリル系単量体を、単量体の合計重量に対して3～40重量%、特に5～30重量%の範囲内で用いることが好ましい。

[0094] これらの単量体をラジカル共重合反応させる方法は従来から既知の溶液重合方法などを採用することができる。

[0095] カルボキシル基及び水酸基を有するポリウレタン樹脂としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、ポリオール類及びジヒドロキシカルボン酸を、水酸基過剰の当量比で、ワンショット法又は多段法によりウレタン化反応させることにより得られるものがあげられる。

[0096] ポリイソシアネート化合物は、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物であり、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジンイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキレンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネートなどが好適に使用される。

[0097] ポリオール類は、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、アルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど)及び／又は複素環式エーテル(テトラヒドロフラン)を重合又は共重合(ブロック又はランダム)させて得られるポリエーテルジオール、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンープロピレン(ブロック又はランダム)グリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、ポリオクタメチレンエーテルグリコールなど；ジカルボン酸(アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸など)とグリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサンなど)とを縮重合させて得られるポリエステルジオール、例えば、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレン

アジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリエチレンーブチレンアジペート、ポリネオペンチルーヘキシルアジペートなど；ポリラクトンジオール、例えば、ポリカプロラクトンジオール、ポリ3-メチルバレロラクトンジオールなど；ポリカーボネートジオール；これらから選ばれる2種以上からなる混合物などがあげられる。これらのポリオール類一般に500以上、好ましくは500～5000、より好ましくは1000～3000の範囲内の数平均分子量を有することができる。

[0098] また、ポリオール類として、1分子中に2個以上の水酸基を有し、かつ数平均分子量が500未満の低分子量のポリオールも使用することができる。具体的には、上記のポリエステルジオールの原料としてあげたグリコール及びそのアルキレンオキシド低モル付加物(分子量500未満)；3価アルコール、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなど及びそのアルキレンオキシド低モル付加物(分子量500未満)；これらから選ばれた2種以上からなる混合物などがあげられる。

[0099] 数平均分子量が500以上のポリオール類と数平均分子量が500未満の低分子量のポリオール類とを併用する系において、これら両ポリオールの構成比率は、両ポリオールの合計量を基準にして、前者は80～99.9重量%、特に90～99.5重量%、後者は20～0.1重量%、特に10～0.5重量%の範囲内にあることが好ましい。

[0100] ジヒドロキシカルボン酸は、1分子中に2個の水酸基と1個のカルボキシル基を有する化合物であり、例えば、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロールブタン酸などがあげられる。

[0101] 以上に述べたポリイソシアネート化合物、ポリオール類及びジヒドロキシカルボン酸によるウレタン化反応はそれ自体既知の方法で行なうことができる。

[0102] 硬化剤

アニオン電着塗料組成物において、アニオン性樹脂に対する硬化剤として、例えばメラミン樹脂、ブロックポリイソシアネートなどが挙げられる。

[0103] メラミン樹脂としては、メラミンにホルムアルデヒドなどを反応させてなるメチロールメラミンのメチロール基の一部もしくは全部が $C_1 \sim C_{10}$ のモノアルコールから選ばれた1種もしくは2種以上のアルコールで変性されたエーテル化メラミン樹脂を使用することができる。また、メラミン樹脂中にはイミノ基、メチロール基、その他の官能基が含まれ

ていても差支えない。

[0104] ブロックポリイソシアネートは、前記のカチオン電着塗料組成物で例示したブロックポリイソシアネート硬化剤を使用することができる。

[0105] (i) 顔料および(ii) 化合物

アニオン電着塗料組成物において用いられる(i) 顔料および(ii) 化合物は、カチオン電着塗料組成物の場合と同様である。なお、本発明で用いられるアニオン電着塗料組成物が白色の色相を有する場合は、顔料として酸化チタン、酸化亜鉛などの白色系が用いられる。これらに加えて、少量の黄色系着色顔料や青系、赤系等の着色顔料を用いてもよい。またさらに、カチオン電着塗料組成物と同様、上記体質顔料および防錆顔料等を併用してもよい。

[0106] アニオン性顔料分散ペースト

電着塗料に顔料を含有させる場合、顔料の分散容易性の観点から、顔料を予め顔料分散ペーストの形態に調製するのが好ましい。アニオン性顔料分散ペーストは、顔料をアニオン性顔料分散樹脂に分散させて調製することができる。顔料として、前記のカチオン電着塗料組成物で例示した顔料を使用することができる。

[0107] アニオン性顔料分散樹脂として例えば、アクリル酸エステル、アクリル酸およびアゾニトリル化合物を有する変性アクリル樹脂を用いることができる。水性媒体として上記の水性媒体、例えばイオン交換水などを用いる。

[0108] アニオン性顔料分散ペーストは、上記のアニオン性顔料分散樹脂と顔料と中和剤を加え、これを分散させるか溶解させることにより調製することができる。

[0109] 一般に、アニオン性顔料分散ペーストは、固形分35～70重量%、好ましくは40～65重量%に調製される。

[0110] アニオン性顔料分散ペーストは、アニオン性顔料分散樹脂、および顔料、必要に応じてトリエチルアミンなどの中和剤および水性媒体を、混合した後、その混合物中の顔料の粒径が所定の均一な粒径となるまで、ボールミルやサンドグランドミル等の通常の分散装置を用いて分散させて得ることができる。

[0111] アニオン電着塗料組成物の調製

本発明のアニオン電着塗料組成物は、上に述べたアニオン性樹脂、アニオン性顔

料分散ペーストを水性媒体中に分散させることによって調製される。また、通常、水性媒体にはアニオン性樹脂を中和して分散性を向上させるために中和塩基(アミンまたはアルカリ化合物)を含有させる。この中和塩基として用いるアミンは具体的には炭素数が3以下の低い分子量のものであり、前述の化合物(ii)とは異なるものである。このような炭素数であると、顔料との相互作用よりも樹脂との相互作用が大きくなるので、化合物(ii)としての効果は無くなる。中和塩基の例としては、アンモニア;ジエチルアミン、エチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、イソプロパノールアミン、エチルアミノエチルアミン、ヒドロキシエチルアミン、ジエチレントリアミンなどの有機アミン;水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物などの塩基性化合物である。水性媒体は水か、水と上記の有機溶剤との混合物である。水としてイオン交換水を用いるのが好ましい。

[0112] 本発明のアニオン性電着塗料組成物の調製において、化合物(ii)は、何れの分散・混合段階においても加えることができる。化合物(ii)は、好ましくは、上記のアニオン性顔料分散ペーストに加えられ、その後、アニオン性メインエマルジョン等の他の成分と混合される。なお、脂肪酸またはアミン化合物の配合量は、カチオン電着塗料組成物の場合と同じである。

[0113] 硬化剤の量は、アニオン性樹脂と硬化剤との固形分重量比(アニオン性樹脂/硬化剤)で表して一般に90/10~50/50、好ましくは80/20~50/50の範囲である。中和塩基の量は、アニオン性樹脂のアニオン性基の少なくとも30%、好ましくは50~120%を中和するのに足りる量である。

[0114] 本発明の硬化電着塗膜形成方法においては、固形分濃度が電着塗料組成物100重量部に対して3~25重量部であるアニオン電着塗料組成物を用いる。このような固形分濃度を有するアニオン電着塗料組成物を用いる場合において、化合物(ii)が含まれることによって、硬化電着塗膜の内部応力が低く歪みの少ない硬化電着塗膜を形成することが可能となり、これにより被塗物との密着性などに優れた硬化電着塗膜が得られることとなる。

[0115] なお、アニオン電着塗料組成物の固形分濃度は、電着塗料組成物100重量部に対して3~10重量部ほどであってもよい。このようなアニオン電着塗料組成物は一般

に、低固形分型アニオン電着塗料組成物と言われる。このような低固形分型アニオン電着塗料組成物は、沈降物を生じないか沈降物の少ない電着塗料組成物である。アニオン電着塗装においても、電着塗装に用いられる電着浴は、アルミサッシなどの大型被塗物を浸漬させることができるほどの大掛かりな設備であるので、循環や攪拌にかかるエネルギー、それにかかわる設備、またその設備の維持にかかる費用は膨大なものとなる。そのような循環、攪拌そしてこれらの装置を減らしたり、不要にすることは電着塗装における省エネルギーに多大な貢献をする。そのために電着塗料組成物が沈降物を生じないか、沈降物の少ないものであることが求められている。この場合において、低固形分型アニオン電着塗料組成物を用いることによって、電着槽における循環、攪拌そしてこれらの装置を減らしたり、不要にすることが可能となる。特に、白色の色相を有する電着塗料組成物において、このような低固形分型アニオン電着塗料組成物を用いるのがより好ましい。

[0116] 硬化電着塗膜形成方法

本発明の電着塗料組成物は当業者に周知の方法で被塗物に電着塗装され、硬化塗膜を形成する。アニオン電着塗料組成物の電着塗装は、被塗物を陽極として陰極との間に、通常1～400Vの電圧を印加して行なう。電着塗装時、塗料組成物の浴液温度は10～45℃、好ましくは15～30℃に、pHは6.0～9.0、好ましくは7.0～8.0に調節される。

[0117] 電着過程は、アニオン電着塗料組成物に被塗物を浸漬する過程、及び、上記被塗物を陽極として陰極との間に電圧を印加し、被膜を析出させる過程、から構成される。また、電圧を印加する時間は、電着条件によって異なるが、一般には、30秒～5分とすることができる。電着過程の終了後、そのまま又は水洗した後、100～200℃、好ましくは120～180℃で、10～60分間焼き付けることにより硬化塗膜が得られる。

[0118] 得られる膜厚は硬化塗膜で5～30 μm 、特に7～20 μm の範囲内にあることが好ましい。

[0119] 本発明において用いられるアニオン電着塗料組成物から得られる塗膜が白色の色相を有する場合は、得られる硬化電着塗膜の内部応力が0.05～4.00kg/mm²であることを条件とする。硬化電着塗膜の内部応力が4.00kg/mm²を超える場合は

、被塗物と硬化電着塗膜との密着性が低くなり、衝撃による塗膜の剥がれが生じやすくなる。さらに耐食性、耐湿性にも劣ることとなる。本発明においては、化合物(ii)を含む顔料分散ペーストを用いて電着塗料組成物を調製することによって、硬化電着塗膜の内部応力を上記範囲とすることが可能となった。なお、アニオン電着塗料組成物を用いる場合において硬化電着塗膜の内部応力の値の上限が高い理由として、アニオン電着塗料組成物中に含まれるアニオン性樹脂が、カチオン電着塗料組成物中に含まれるアミン変性エポキシ樹脂と比較して被塗物との密着性能が高いためと考えられる。

[0120] 複層塗膜形成方法

本発明において、特にカチオン電着塗料組成物を用いて電着塗装を行う前に、化成処理剤を用いて、被塗物に化成処理膜を形成するのがより好ましい。本発明により電着塗装される被塗物に予め化成処理膜を形成することによって、得られる硬化電着塗膜との被塗物との密着性をさらに向上させることができる。

[0121] 本発明で用いることができる化成処理剤は、

ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選択される少なくとも一種(A)、フッ素(B)、密着性および耐食性付与剤(C)を含有する化成処理剤であって、

密着性および耐食性付与剤(C)は、下記(a)～(h)：

亜鉛、マンガン、及び、コバルトイオンからなる群より選択される少なくとも一種の金属イオン(a)、

アルカリ土類金属イオン(b)、

13族元素の金属イオン(c)、

銅イオン(d)、

ケイ素含有化合物(e)、

ポリアミン水溶性樹脂(f)、

アミノ基を有する水溶性エポキシ化合物(g)、並びに、

シランカップリング剤および／またはその加水分解物(h)：

からなる群より選択される少なくとも1種を含む、

化成処理剤、である。この化成処理剤は、リン酸イオンや、有害な重金属イオンを実

質的に含有しないという特徴を有する。

[0122] ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選択される少なくとも一種(A)

上記化成処理剤に含まれるジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選択される少なくとも一種(A)は、化成処理膜形成成分である。ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選択される少なくとも一種(A)を含む化成処理膜が被塗物に形成されることにより、被塗物の耐食性や耐磨耗性を向上させ、更に、次に形成される塗膜との密着性を高めることができる。

[0123] 上記ジルコニウムの供給源としては特に限定されず、例えば、 K_2ZrF_6 等のアルカリ金属フルオロジルコネート； $(NH_4)_2ZrF_6$ 等のフルオロジルコネート； H_2ZrF_6 等のフルオロジルコネート酸等の可溶性フルオロジルコネート等；フッ化ジルコニウム；酸化ジルコニウム等を挙げることができる。

[0124] 上記チタンの供給源としては特に限定されず、例えば、アルカリ金属フルオロチタネート、 $(NH_4)_2TiF_6$ 等のフルオロチタネート； H_2TiF_6 等のフルオロチタネート酸等の可溶性フルオロチタネート等；フッ化チタン；酸化チタン等を挙げることができる。

[0125] 上記ハフニウムの供給源としては特に限定されず、例えば、 H_2HfF_6 等のフルオロハフネート酸；フッ化ハフニウム等を挙げることができる。上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選択される少なくとも一種(A)の供給源としては、皮膜形成能が高いことから ZrF_6^{2-} 、 TiF_6^{2-} 、 HfF_6^{2-} からなる群より選択される少なくとも一種を有する化合物が好ましい。

[0126] 上記化成処理剤に含まれる、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選択される少なくとも一種(A)の含有量は、金属換算で下限20ppm、上限10000ppmの範囲であることが好ましい。上記下限未満であると得られる化成処理膜の性能が不十分であり、上記上限を超えると、それ以上の効果は望めず経済的に不利である。上記下限は50ppmがより好ましく、上記上限は2000ppmがより好ましい。

[0127] フッ素(B)

上記化成処理剤に含まれるフッ素(B)は、被塗物のエッチング剤としての役割を果たすものである。上記フッ素の供給源としては特に限定されず、例えば、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化ホウ素酸、フッ化水素アンモニウム、フッ化ナトリウム、

フッ化水素ナトリウム等のフッ化物を挙げることができる。また、錯フッ化物としては、例えば、ヘキサフルオロケイ酸塩が挙げられ、その具体例としてケイフッ化水素酸、ケイフッ化水素酸亜鉛、ケイフッ化水素酸マンガン、ケイフッ化水素酸マグネシウム、ケイフッ化水素酸ニッケル、ケイフッ化水素酸鉄、ケイフッ化水素酸カルシウム等を挙げることができる。

[0128] 密着性および耐食性付与剤(C)

本発明において用いることができる化成処理剤は、さらに、密着性および耐食性付与剤(C)を含有する。本発明において密着性および耐食性付与剤(C)とは、下記(a)～(h)からなる群より選択される少なくとも一種を含有するものである。密着性および耐食性付与剤(C)を配合することにより、化成処理膜の安定性及び塗膜密着性を改善し、従来のジルコニウム化合物からなる表面処理剤による処理が不適であった鉄系基材に対しても良好な化成処理膜を形成することができる。

[0129] 上記亜鉛イオン、マンガンイオン、及び、コバルトイオンからなる群より選択される少なくとも一種の金属イオン(a)は、それぞれ2価又は3価の価数を有する金属イオンである。上記イオンのなかでも、亜鉛イオンが好ましい。上記化成処理剤における含有量は、下限1ppm、上限5000ppmの範囲内であることが好ましい。1ppm未満であると、得られる化成処理膜の耐食性が低下して好ましくない。5000ppmを超えると、それ以上の効果の向上はみられず経済的に不利であり、塗装後密着性が低下するおそれがある。上記下限は、20ppmがより好ましく、上記上限は、2000ppmがより好ましい。

[0130] 上記アルカリ土類金属イオン(b)としては特に限定されず、例えば、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、ストロンチウムイオン等を挙げることができるが、なかでも、マグネシウムイオンが好ましい。上記アルカリ土類金属イオンの含有量は、下限1ppm、上限5000ppmの範囲内であることが好ましい。1ppm未満であると、得られる化成処理膜の耐食性が低下して好ましくない。5000ppmを超えると、それ以上の効果の向上はみられず経済的に不利であり、塗装後密着性が低下するおそれがある。上記下限は、20ppmがより好ましく、上記上限は、2000ppmがより好ましい。

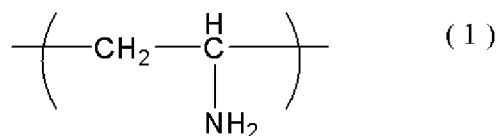
- [0131] 上記13族元素の金属イオン(c)としては、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、インジウムイオンを挙げることができるが、なかでもアルミニウムイオンが好ましい。上記周期律表13族元素の金属イオンの含有量は、下限1ppm、上限5000ppmの範囲内であることが好ましい。1ppm未満であると、得られる化成処理膜の耐食性が低下して好ましくない。5000ppmを超えると、それ以上の効果の向上はみられず経済的に不利であり、塗装後密着性が低下する場合もある。上記下限は、5ppmがより好ましく、上記上限は、2000ppmがより好ましい。
- [0132] 上記銅イオン(d)の含有量は、下限0.5ppm、上限100ppmの範囲内であることが好ましい。0.5ppm未満であると、得られる化成処理膜の耐食性が低下して好ましくない。100ppmを超えると、亜鉛系基材及びアルミニウム系基材に対して負の作用をもたらすおそれがある。上記下限は、2ppmがより好ましく、上記上限は、50ppmがより好ましい。上記銅イオンは、特に、被塗物表面に置換めつきすることにより化成処理膜を安定化する効果が高いため、他の成分と比較して少量で高い効果を得ることができる。と推測される。
- [0133] 上記(a)、(b)、(c)及び(d)の各成分の供給源としては特に限定されず、例えば、硝酸化物、硫酸化物、又は、フッ化物等として化成処理剤に配合することができる。なかでも、化成反応に悪影響を与えないため、硝酸化物が好ましい。
- [0134] 上記ケイ素含有化合物(e)としては特に限定されず、例えば、水分散性シリカ等のシリカ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム等の水溶性ケイ酸塩化合物、ケイ酸エステル類、ジエチルシリケート等のアルキルシリケート類等を挙げることができる。なかでも、化成処理膜のバリアー性を高める効果があることからシリカが好ましく、化成処理剤中での分散性が高いことから水分散性シリカがより好ましい。上記水分散性シリカとしては特に限定されず、例えば、ナトリウム等の不純物が少ない、球状シリカ、鎖状シリカ、アルミ修飾シリカ等を挙げることができる。上記球状シリカとしては特に限定されず、例えば、「スノーテックスN」、「スノーテックスO」、「スノーテックスOX」、「スノーテックスUP」、「スノーテックスXS」、「スノーテックスAK」、「スノーテックスOUP」、「スノーテックスC」、「スノーテックスOL」(いずれも日産化学工業株式会社製)等のコロイダルシリカや、「アエロジル」(日本アエロジル株式会社製)等のヒュー

ムドシリカ等を挙げることができる。上記鎖状シリカとしては特に限定されず、例えば、「スノーテックスPS-M」、「スノーテックスPS-MO」、「スノーテックスPS-SO」(いずれも日産化学工業株式会社製)等のシリカゾル等を挙げることができる。上記アルミ修飾シリカとしては、「アデライトAT-20A」(旭電化工業株式会社製)等の市販のシリカゾル等を挙げることができる。上記ケイ素含有化合物は、単独で用いるものであってもよいが、上述した(a)～(d)の金属イオンと組み合わせて使用したときによりすぐれた効果を発揮する。

[0135] 上記ケイ素含有化合物(e)の含有量は、ケイ素成分として、下限1ppm、上限5000ppmの範囲内であることが好ましい。1ppm未満であると、得られる化成処理膜の耐食性が低下して好ましくない。5000ppmを超えると、それ以上の効果の向上はみられず経済的に不利であり、塗装後密着性が低下するおそれがある。上記下限は、5ppmがより好ましく、上記上限は、2000ppmがより好ましい。なお、上記(a)～(e)の密着性付与成分は、同時に耐食性を付与する効果もあると考えられる。

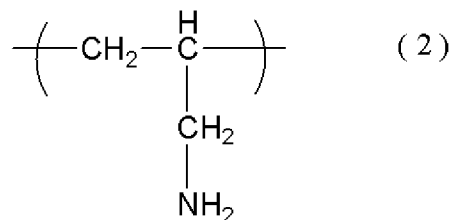
[0136] 上記ポリアミン水溶性樹脂(f)は、下記式(1)

[0137] [化1]



[0138] および／または、下記式(2)

[0139] [化2]

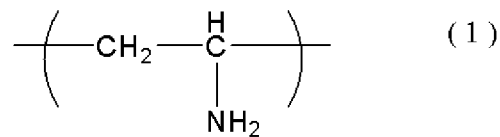


[0140] で表される構成単位を、樹脂骨格の少なくとも一部として有する樹脂である。上記樹脂からなる化成処理膜は、上記樹脂に含まれるアミノ基の作用により、被塗物及び塗膜との密着性が高くなる化成処理膜を形成することができると考えられる。上記水溶性樹脂(f)の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法によって製造す

ることができる。

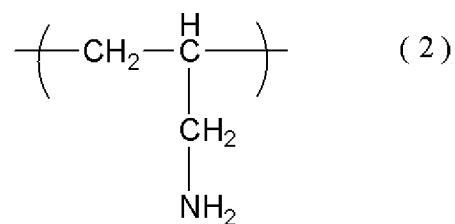
[0141] 上記水溶性樹脂(f)は、下記式(1)

[0142] [化3]



[0143] で表される構成単位のみからなる重合体であるポリビニルアミン樹脂、及び／又は、下記式(2)

[0144] [化4]



[0145] で表される構成単位のみからなる重合体であるポリアリルアミン樹脂、が特に好ましい。上記ポリビニルアミン樹脂及びポリアリルアミン樹脂は、特に、密着性を向上する効果に優れているという利点を有する。上記ポリビニルアミン樹脂としては特に限定されず、PVAM-0595B(三菱化学株式会社製)等の市販のポリビニルアミン樹脂を使用することができる。上記ポリアリルアミン樹脂としては特に限定されず、例えば、PAA-01、PAA-10C、PAA-H-10C、PAA-D11HCl(いずれも日東紡株式会社製)等の市販のポリアリルアミン樹脂を使用することができる。また、ポリビニルアミン樹脂とポリアリルアミン樹脂とを併用して使用するものであってもよい。

[0146] 上記ポリアミン水溶性樹脂(f)は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記ポリビニルアミン樹脂及び／又はポリアリルアミン樹脂のアミノ基の一部をアセチル化する等の方法によって修飾したもの、アミノ基の一部又は全部が酸により中和されたもの、溶解性に影響を与えない範囲で架橋剤によって架橋したもの等も使用することができる。

[0147] 上記ポリアミン水溶性樹脂(f)は、樹脂100g当たり、下限0.01モル、上限2.3モ

ルの範囲内のアミノ基を有することが好ましい。0.01モル未満であると、十分な効果が得られず好ましくない。2.3モルを超えると、目的とする効果が得られないおそれがある。上記下限は、0.1モルがより好ましい。

[0148] 本発明にかかる化成処理剤における上記ポリアミン水溶性樹脂(f)の含有量は、固形分で下限5ppm、上限5000ppmの範囲内であることが好ましい。5ppm未満であると、十分な塗膜密着性を有する化成処理膜が得られず好ましくない。5000ppmを超えると、皮膜形成を阻害するおそれがある。上記下限は、10ppmがより好ましく、上記上限は、500ppmがより好ましい。

[0149] 上記ポリアミン水溶性樹脂(f)は、数平均分子量が下限500、上限500000の範囲内であることが好ましい。500未満であると、十分な塗膜密着性を有する化成処理膜が得られず好ましくない。500000を超えると、皮膜形成を阻害するおそれがある。上記下限は、5000がより好ましく、上記上限は、70000がより好ましい。

[0150] 上記アミノ基を有する水溶性エポキシ化合物(g)としては、必要量を化成処理剤中に溶解できる程度の溶解性を有するものであれば、特に限定されない。上記アミノ基としては特に限定されず、例えば、 $-\text{NH}_2$ 基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノヒドロキシアミノ基、ジヒドロキシアミノ基、その他1級～3級のアミンを有する化合物等を挙げることができる。

[0151] 上記アミノ基を有する水溶性エポキシ化合物(g)は、エポキシ樹脂を骨格とするものであってよい。上記エポキシ樹脂としては特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加型エポキシ樹脂、ビスフェノールFプロピレンオキサイド付加型エポキシ樹脂等を挙げることができる。なかでも、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノールFエピクロルヒドリン型エポキシ樹脂が好ましい。

[0152] 上記骨格を形成するエポキシ樹脂にアミノ基を導入する反応としては特に限定されるものではなく、溶媒中でエポキシ樹脂とアミン化合物とを混合する方法等を挙げることができる。

[0153] 上記化成処理剤は、上記アミノ基を有する水溶性エポキシ化合物(g)を固形分で、

下限が20ppm、上限5000ppmの範囲内で含有することが好ましい。20ppm未満であると、得られる化成処理膜中において、適正な塗装後性能が得られないおそれがあり、5000ppmを超えると、効率的に化成処理膜が形成されないおそれがある。より好ましい下限は50ppm、より好ましい上限は1000ppmである。

[0154] 上記アミノ基を有する水溶性エポキシ化合物(g)は、更に、イソシアネート基を有するものであることが好ましい。上記イソシアネート基を有することによって、エポキシ化合物との間に架橋反応を生じ、これによって皮膜の物性が向上する点で好ましい。上記イソシアネート基は、ブロック剤でブロックされたブロックイソシアネート基であることが好ましい。ブロックされていることによって、化成処理剤中に安定に配合することができる。

[0155] 上記ブロックイソシアネート基は、イソシアネート基の一部がブロックされたポリイソシアネート化合物をエポキシ化合物と反応させることによってエポキシ化合物中に導入することができる。上記ポリイソシアネートとしては特に限定されず、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(3量体を含む)、テトラメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)等の脂環族ポリイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等を挙げることができる。

[0156] 上記ブロック剤としては特に限定されず、例えば、n-ブタノール、n-ヘキシルアルコール、2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、フェノールカルビノール、メチルフェニルカルビノール等の一価のアルキル(又は芳香族)アルコール類;エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル等のセロソルブ類;フェノール、パラ-tert-ブチルフェノール、クレゾール等のフェノール類;ジメチルケトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、メチルアミルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類;ε-カプロラクタム、γ-ブチロラクタムに代表されるラクタム類等を挙げることができる。オキシム類及びラクタム類のブロック剤は低温で解離するため、樹脂硬化性の観点からより好ましい。

- [0157] 上記アミノ基を有する水溶性エポキシ化合物(g)としては、アデカレジンEM-0436シリーズ、アデカレジンEM-0436Fシリーズ、アデカレジンEM0718シリーズ(いずれも旭電化工業社製)等の市販の製品を使用することもできる。
- [0158] 上記アミノ基を有する水溶性エポキシ化合物(g)は、更にリン元素を有するものであってもよい。上記リン元素は、リン酸エステル基として上記アミノ基を有する水溶性エポキシ化合物中に含まれることが好ましい。上記リン酸エステル基は、部分的にアルキル化されたものであってもよい。上記リン酸エステル基は、上記エポキシ基とリン酸化合物との反応によってエポキシ化合物に導入することができる。
- [0159] 上記シランカップリング剤、及び／又は、その加水分解物(h)を化成処理剤に配合することによって、得られる化成処理膜と被塗物が水素結合的に吸着し、安定性及び密着性が向上すると考えられる。
- [0160] 上記シランカップリング剤としては特に限定されず、例えば、信越化学工業、日本ユニカー、チッソ、東芝シリコーン等から販売されているビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルエトキシシラン、N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。なかでも、密着性の向上において特に優れた効果を有することから、アミノ基を有するアミノシランカップリング剤を使用することがより好ましい。
- [0161] 上記シランカップリング剤の加水分解物は、従来公知の方法、例えば、上記アミノ基含有シランカップリング剤をイオン交換水に溶解し、任意の酸で酸性に調整する方

法等により製造することができる。上記シランカップリング剤の加水分解物としては、KBP-90、KBP-60、KBP-40、KBP-41、KBP-43、KBP-44、X-12-414(いずれも信越シリコン社製)等の市販の製品を使用することもできる。なかでも、密着性向上の観点から、KBP-90が好ましい。

[0162] 本発明にかかる化成処理剤における上記シランカップリング剤、及び／又は、その加水分解物(h)の含有量は、下限5ppm、上限5000ppmの範囲内であることが好ましい。5ppm未満であると、十分な密着性を有する化成処理膜が得られず好ましくない。5000ppmを超えると、皮膜形成を阻害するおそれがある。上記下限は、30ppmがより好ましく、上記上限は、2000ppmがより好ましい。

[0163] 上記(a)～(h)の各成分は、単独で使用するものであってもよいが、必要に応じて2以上の成分を併用して使用するものであってもよい。2以上の成分を同時に使用する場合、各成分毎の含有量がそれぞれ上記範囲内にあることが好ましく、各成分の合計量は、特に限定されるものではない。特に好ましい組み合わせとしては、(a)+(b)、(a)+(b)+(d)+(f)、(a)+(b)+(c)+((f)又は(g))、(a)+(b)+((e)、(f)又は(h))、(a)+(b)+(e)+((f)、(g)又は(h))を挙げることができる。

[0164] 化成反応促進剤

本発明にかかる化成処理剤は、必要に応じてさらに化成反応促進剤を含有してもよい。化成反応促進剤を含有することにより、得られる化成処理膜の膜厚が場所によって不均一になるという問題を解決することができる。従来のジルコニウム化合物からなる表面処理剤により、エッジ部を有する被塗物を処理すると、エッジ部でアノード溶解反応が選択的に生じるため、カソード反応がエッジ部近傍で起こりやすくなり、結果としてエッジ部近傍に皮膜が析出しやすくなる。一方、被塗物の平面部では、アノード溶解反応が起こりにくいため、皮膜の析出が抑制される。このため、得られる化成処理膜にムラが生じる。本発明における化成反応促進剤は、上述したような問題を解決するために使用される化合物であり、化成処理剤に配合することによって、上述したエッジ部及び平面部における化成処理反応の差を生じることなく化成処理を行うことができるようにする性質を有するものである。

[0165] 上記化成反応促進剤は、亜硝酸イオン、ニトロ基含有化合物、硫酸ヒドロキシルアミ

ン、過硫酸イオン、亜硫酸イオン、次亜硫酸イオン、過酸化物、鉄(III)イオン、クエン酸鉄化合物、臭素酸イオン、過塩素酸イオン、塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、並びに、アスコルビン酸、クエン酸、酒石酸、マロン酸、コハク酸及びそれらの塩からなる群から選択される少なくとも一種であるが、なかでも、エッチング反応を効率よく促進するため、酸化作用を有するもの又は有機酸が好ましい。これらの化成反応促進剤を化成処理剤に配合することにより、皮膜析出の偏りを調整し、被塗物のエッジ部及び平面部においてもムラのない良好な化成処理膜を得ることができる。

[0166] 上記亜硝酸イオンの供給源としては特に限定されず、例えば、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸アンモニウム等を挙げることができる。上記ニトロ基含有化合物としては特に限定されず、例えば、ニトロベンゼンスルホン酸、ニトログアニジン等を挙げることができる。上記過硫酸イオンの供給源としては特に限定されず、例えば、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等を挙げることができる。上記亜硫酸イオンの供給源としては特に限定されず、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム等を挙げることができる。上記次亜硫酸イオンの供給源としては特に限定されず、例えば、次亜硫酸ナトリウム、次亜硫酸カリウム、次亜硫酸アンモニウム等を挙げることができる。上記過酸化物としては特に限定されず、例えば、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム等を挙げることができる。

[0167] 上記鉄(III)イオンの供給源としては特に限定されず、例えば、硝酸鉄(III)、硫酸鉄(III)、塩化鉄(III)等を挙げることができる。上記クエン酸鉄化合物としては特に限定されず、例えば、クエン酸鉄アンモニウム、クエン酸鉄ナトリウム、クエン酸鉄カリウム等を挙げることができる。上記臭素酸イオンの供給源としては特に限定されず、例えば、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム、臭素酸アンモニウム等を挙げることができる。上記過塩素酸イオンの供給源としては特に限定されず、例えば、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸アンモニウム等を挙げることができる。

[0168] 上記塩素酸イオンの供給源としては特に限定されず、例えば、塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、塩素酸アンモニウム等を挙げることができる。上記亜塩素酸イオンの供給源としては特に限定されず、例えば、亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウム、亜塩素酸アンモニウム等を挙げることができる。上記アスコルビン酸及びその塩としては特

に限定されず、例えば、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸カリウム、アスコルビン酸アンモニウム等を挙げることができる。上記クエン酸及びその塩としては特に限定されず、例えば、クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸アンモニウム等を挙げることができる。上記酒石酸及びその塩としては特に限定されず、例えば、酒石酸、酒石酸アンモニウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム等を挙げることができる。上記マロン酸及びその塩としては特に限定されず、例えば、マロン酸、マロン酸アンモニウム、マロン酸カリウム、マロン酸ナトリウム等を挙げることができる。上記コハク酸及びその塩としては特に限定されず、例えば、コハク酸、コハク酸ナトリウム、コハク酸カリウム、コハク酸アンモニウム等を挙げることができる。上述した化成反応促進剤は、単独で使用するものであってもよいが、必要に応じて2以上の成分を使用するものであってもよい。

[0169] 本発明にかかる化成処理剤における上記化成反応促進剤の配合量は、下限1ppm、上限5000ppmの範囲内である。1ppm未満であると、十分な効果が得られず好ましくない。5000ppmを超えると、皮膜形成を阻害するおそれがある。上記下限は、3ppmが好ましく、5ppmがより好ましい。上記上限は、2000ppmが好ましく、1500ppmがより好ましい。

[0170] 化成処理剤の調製

化成処理剤は、上記成分(A)、(B)および(C)を水性溶媒中に混合することによって調製することができる。水性溶媒としては水道水、イオン交換水、純水などを特に制限なく用いることができる。水性溶媒は、必要に応じて少量のアルコール類などを含んでいてもよい。なお、本発明にかかる化成処理剤は、実質的にリン酸イオンを含有しないものであることが好ましい。実質的にリン酸イオンを含まないとは、リン酸イオンが化成処理剤中の成分として作用する程含まれていないことを意味する。本発明にかかる化成処理剤は、実質的にリン酸イオンを含まないことから、環境負荷の原因となるリンを実質的に使用することがなく、リン酸亜鉛処理剤を使用する場合に発生するリン酸鉄、リン酸亜鉛等のようなスラッジの発生を抑制することができる。

[0171] 本発明にかかる化成処理剤は、pHが下限1.5、上限6.5での範囲内であることが好ましい。1.5未満であると、エッチング過剰となり十分な皮膜形成ができなくなる。6

. 5を超えると、エッチングが不十分となり良好な皮膜が得られない。上記下限は、2. 0がより好ましく、上記上限は、5. 5がより好ましい。上記下限は、2. 5が更に好ましく、上記上限は、5. 0が更に好ましい。pHを調整するために、硝酸、硫酸等の酸性化合物、及び、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の塩基性化合物を使用することができる。

[0172] 化成処理膜の形成

上記化成処理剤を用いて被塗物の表面に化成処理膜を形成する方法は、特に限定されるものではなく、通常の処理条件によって化成処理剤と被塗物表面とを接触させることによって行うことができる。上記化成処理における処理温度は、下限20℃、上限70℃の範囲内であることが好ましい。上記下限は30℃であることがより好ましく、上記上限は50℃であることがより好ましい。上記化成処理における化成時間は、下限5秒、上限1200秒の範囲内であることが好ましい。上記下限は30秒がより好ましく、上記上限は120秒がより好ましい。化成処理方法としては特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法、ロールコート法等を挙げることができる。

[0173] 被塗物の表面は、化成処理を行う前に、予め脱脂処理、脱脂後水洗処理を行っておくのが好ましい。また、化成処理後には化成後水洗処理を行うのが好ましい。ここで脱脂処理は、被塗物の表面に付着している油分や汚れを除去するために行われるものであり、無リン・無窒素脱脂洗浄液等の脱脂剤により、通常30～55℃において数分間程度の浸漬処理がなされる。所望により、脱脂処理の前に、予備脱脂処理を行うことも可能である。

[0174] 脱脂後水洗処理は、脱脂処理後の脱脂剤を水洗するために、水洗水によって1回又はそれ以上スプレー処理を行うことにより行われるものである。

[0175] 化成後水洗処理は、その後の各種塗装後の密着性、耐食性等に悪影響を及ぼさないようにするために、1回又はそれ以上により行われるものである。この場合、最終の水洗は、純水で行われることが適当である。この化成後水洗処理においては、スプレー水洗又は浸漬水洗のどちらでもよく、これらの方法を組み合わせて水洗することもできる。また、本発明にかかる化成処理剤を使用する化成処理は、従来より実用化されているリン酸亜鉛系化成処理剤を用いて処理する方法において、必要となつて

いる表面調整処理を行わなくてもよい、より少ない工程で被塗物に化成処理膜を形成することが可能となる。

[0176] 本発明にかかる化成処理剤を使用する化成処理においては、上記化成後水洗処理の後における乾燥工程は必ずしも必要ではない。乾燥工程を行わず化成処理膜がウェットな状態のまま、塗装を行っても得られる性能に影響は与えない。また、乾燥工程を行う場合は、冷風乾燥、熱風乾燥等を行うことが好ましい。熱風乾燥を行う場合、有機分の分解を防ぐためにも、300℃以下が好ましい。

[0177] 本発明にかかる化成処理剤は、従来のジルコニウム等からなる化成処理剤での前処理が不適であった鉄系基材に対しても、十分な塗膜密着性を付与することができる点で好ましく、このため、特に少なくとも一部に鉄系基材を含む被処理物の処理にも使用することができる点で優れた性質を有するものである。

[0178] 本発明にかかる化成処理剤により得られる化成処理膜は、皮膜量が化成処理剤に含まれる金属の合計量とエポキシ化合物に含まれる炭素量との合計量で下限0.1mg/m²、上限500mg/m²の範囲内であることが好ましい。0.1mg/m²未満であると、均一な化成処理膜が得られず好ましくない。500mg/m²を超えると、経済的に不利である。上記下限は、5mg/m²がより好ましく、上記上限は、200mg/m²がより好ましい。

[0179] なお、リン酸イオン、有害な重金属イオンなどを含有しない化成処理剤として、例えば、従来から用いられていた、密着性および耐食性付与剤を含有しないジルコニウム含有化成処理剤が挙げられる。このようなジルコニウム含有化成処理剤を用いて被塗物を処理する場合は、化成処理剤中に溶出した金属イオンが ZrF_6^{2-} のフッ素イオンを引き抜き、または、界面pHの上昇により、ジルコニウムの水酸化物又は酸化物が生成され、このジルコニウムの水酸化物又は酸化物が被塗物表面に析出すると考えられる。

[0180] ところがこのようなジルコニウム含有化成処理剤を用いる場合は、化成処理膜の厚みムラの発生や、特に鉄系基材においては十分な密着性が得られない等の問題がある。このような皮膜の厚みムラの不具合は、被塗物のエッジ部及び平面部等のように形状の違う部位における皮膜析出量が異なることに由来する。

[0181] また、化成処理方法として汎用されているリン酸亜鉛処理に代えて、密着性および耐食性付与剤を含有しないジルコニウム含有化成処理剤により被処理物を処理する場合は、特に鉄系基材においては十分な塗膜密着性が得られない等の不具合がある。本発明にかかる化成処理剤を用いることによって、上記のような問題は解決され、そして皮膜のムラを引き起こさず、鉄系基材に対しても十分な安定性及び塗膜密着性を有する化成処理膜を形成することができる。

[0182] 本発明にかかる化成処理剤は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選択される少なくとも一種を皮膜形成成分として含有する化成処理剤である。この化成処理剤を用いることによって、被塗物上に析出する皮膜量の偏りによる化成処理膜のムラを抑えることができ、これにより良好な性能を有する化成処理膜を得ることができる。更に、本発明にかかる化成処理剤は、化成処理膜の安定性を改善することで、従来ジルコニウム等からなる化成処理剤での前処理が不適であった鉄系基材に対しても塗膜密着性に優れた化成処理膜を形成することができる。

[0183] 上記化成処理剤はさらに、リン酸イオンを実質的に含まないため、環境に対する負荷が少なく、スラッジ(汚泥)も発生しないという利点も有している。さらに、上記化成処理剤を使用する化成処理は、表面調整工程を必要としないため、より少ない工程で被塗物の化成処理を行うことができる。本発明によって硬化電着塗膜形成を形成する前に、上記化成処理剤を用いて被塗物に化成処理膜を形成して、化成処理膜および硬化電着塗膜からなる複層塗膜を形成することによって、上記利点に加えて、被塗物密着性および耐食性等に優れた塗膜を得ることができる。

実施例

[0184] 以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。実施例中、「部」および「%」は、ことわりのない限り、重量基準による。

[0185] 製造例1 カチオン性樹脂の調製

攪拌装置、冷却管、窒素導入管および温度計を備え付けた反応容器に、エピコート1001(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量475のビスフェノールA型エポキシ樹脂)99.8部、エピコート1004(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量950のビスフェノールA型エポキシ樹脂)850.2部、ノニルフェノール55部、メチルイソブチル

ケトン(MIBK)193.3部およびベンジルジメチルアミン4.5gを加え、140℃で4時間反応し、エポキシ当量1175を有する樹脂を得た。ここにエチレングリコールn-ヘキシルエーテル69.1部、2-アミノエチルエタノールアミンのMIBKケチミン化物のMIBK溶液(固形分78重量%)35.4部、N-メチルエタノールアミン26.5部およびジエタノールアミン37.1部を加えた。これを120℃で2時間反応させ、目的とする樹脂を得た。

[0186] 製造例2 カチオン性アクリル樹脂の調製

攪拌装置、冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えたフラスコに、スチレン50.7部、メチルメタクリレート10.0部、n-ブチルアクリレート20.1部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10.2部、グリシジルメタクリレート9.2部、およびt-ブチルパーオクトエート4.0部の混合物を滴下ロートから3時間かけて滴下した。滴下終了後115℃で約1時間保持し、t-ブチルパーオクトエート0.5部を滴下し、115℃で約30分間保持し、固形分65%の樹脂溶液を得た。数平均分子量(Mn)5000の樹脂溶液を得た。冷却後これへN-メチルエタノールアミン5.1部を加え、窒素雰囲気下120℃で2時間反応させ固形分約66%のカチオン性アクリル樹脂溶液を得た。

[0187] 製造例3 ブロックポリイソシアネート硬化剤の調製

還流冷却器、攪拌機、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた5つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート三量体(コロネートEH)199.1部とメチルイソブチルケトン31.6部を仕込み、窒素雰囲気下40℃に加熱保持した。これへジブチル錫ジラウレート0.2部を加え、さらにメチルエチルケトオキシム87.0部を滴下ロートより2時間かけて滴下し、滴下終了後、IRスペクトルによりイソシアネート基のピークが消失するまで70℃で反応させた。反応終了後、メチルイソブチルケトン38.1部およびブタノール1.6部を加え冷却し、固形分80%のブロックポリイソシアネート架橋剤を得た。

[0188] 製造例4 エポキシ樹脂系顔料分散樹脂の調製

エピコート828 382部、ビスフェノールA118部を反応容器に入れ、窒素雰囲気下150~160℃へ加熱した。反応混合物を150~160℃でエポキシ当量が500に達するまで反応させた。次いで、反応混合物を140~145℃に冷却後、2-エチルヘキサノールハーフブロック化トルエンジイソシアネート203部を加えた。反応混合物

を140～145℃に約1時間保ち、次いで、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル209部を加えた。次に、反応混合物を90℃以下に冷却し、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)プロパン-2-オール272部、ジメチロールプロピオン酸134部、脱イオン水144部を加えた。この混合物を約8の酸価が得られるまで65～75℃で反応させて顔料分散用樹脂を得た。これを冷却し、30%の固形分量になるまで脱イオン水で希釈し、顔料分散用ワニスを得た。

[0189] 製造例5 カチオン性メインエマルションの調製

製造例1のカチオン性樹脂と製造例3のポリイソシアネート架橋剤を固形分として70:30の割合で混合し、中和率40%となるように酢酸を加え、脱イオン水中に混合してゆっくり希釈し、ついで不揮発分が37質量%になるようにメチルイソブチルケトン及び脱イオン水を除去し、カチオン性メインエマルションを得た。

[0190] 製造例6 カチオン性アクリル樹脂エマルションの調製

上記製造例5と同様に、製造例2のカチオン性アクリル樹脂と製造例3の架橋剤を固形分として70:30の割合で含む不揮発分33%のエマルションを作成した。

[0191] 製造例7 顔料分散ペースト(黒色)の調製

下記配合量のものを分散することによりカチオン性顔料分散ペーストを調製した。

[0192] [表1]

表1 顔料分散ペースト	
カーボンブラック	9 重量部
カオリンクレー	20 重量部
エポキシ樹脂系顔料分散樹脂	63 重量部
ジブチルスズオキサイド	1 重量部
ヘプタン酸 (脂肪酸類)	1 重量部
脱イオン水	6 重量部

[0193] 上記表中、カーボンブラック:三菱化学株式会社製、MA-100である。

[0194] 製造例8 顔料分散ペースト(灰色)の調製

下記配合量のものを分散することによりカチオン性顔料分散ペーストを調製した。

[0195] [表2]

表 2 顔料分散ペースト

カーボンブラック	1 重量部
酸化チタン	2 3 重量部
カオリンクレー	5 重量部
エポキシ樹脂系顔料分散樹脂	6 3 重量部
ジブチルスズオキサイド	1 重量部
ヘプタン酸（脂肪酸類）	1 重量部
脱イオン水	6 重量部

[0196] 上記表中、カーボンブラック：三菱化学株式会社製、MA-100、酸化チタン：石原産業株式会社製、タイペークCR-97である。

[0197] 比較製造例1 顔料分散ペースト(黒色)の調製

下記配合量のものを分散することによりカチオン性顔料分散ペーストを調製した。

[0198] [表3]

表 3 顔料分散ペースト

カーボンブラック	9 重量部
カオリンクレー	2 0 重量部
エポキシ樹脂系顔料分散樹脂	6 3 重量部
ジブチルスズオキサイド	1 重量部
脱イオン水	7 重量部

[0199] 上記表中、カーボンブラック：三菱化学株式会社製、MA-100である。

[0200] 比較製造例2 顔料分散ペースト(灰色)の調製

下記配合量のものを分散することによりカチオン性顔料分散ペーストを調製した。

[0201] [表4]

表 4 顔料分散ペースト

カーボンブラック	1 重量部
酸化チタン	2 3 重量部
カオリンクレー	5 重量部
エポキシ樹脂系顔料分散樹脂	6 3 重量部
ジブチルスズオキサイド	1 重量部
脱イオン水	7 重量部

[0202] 上記表中、カーボンブラック：三菱化学株式会社製、MA-100、酸化チタン：石原産業株式会社製、タイペークCR-97である。

[0203] 製造例9 化成処理剤の調製

ジルコンフッ化水素酸、およびアミノ基含有シランカップリング剤(h)であるKBM-603(N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン:有効濃度100%:信越化学工業株式会社製)を使用して化成処理剤を調製した。これらを、ジルコニウム濃度100ppm、アミノ基含有シランカップリング剤濃度100ppmとなるように、イオン交換水に加えて混合し、次いで水酸化ナトリウムを用いてpH4に調整することによって、化成処理剤を得た。

[0204] 実施例1

製造例5のカチオン性メインエマルジョン10.8重量部、製造例6のカチオン性アクリル樹脂エマルジョン0.5重量部、製造例8の顔料分散ペースト1.9重量部、および脱イオン水86.8重量部を混合して、灰色の色相を有するカチオン電着塗料組成物を得た。得られたカチオン電着塗料組成物の固形分は5重量%であった。

[0205] 得られたカチオン電着塗料組成物を用いて、脱脂処理およびリン酸亜鉛処理した冷延鋼板に、硬化電着塗膜の膜厚が $20\mu\text{m}$ となるように電着塗装した。水洗した後、 140°C で20分間焼き付け、硬化電着塗膜を得た。

[0206] 実施例2

製造例5のカチオン性メインエマルジョン32.4重量部、製造例6のカチオン性アクリル樹脂エマルジョン1.6重量部、製造例8の顔料分散ペースト5.6重量部、および脱イオン水60.4重量部を混合して、灰色の色相を有するカチオン電着塗料組成物を得た。得られたカチオン電着塗料組成物の固形分は15重量%であった。

[0207] 得られたカチオン電着塗料組成物を用いて、実施例1と同様に塗装を行い、硬化電着塗膜を得た。

[0208] 実施例3

製造例5のカチオン性メインエマルジョン29.6重量部、製造例6のカチオン性アクリル樹脂エマルジョン3.7重量部、製造例8の顔料分散ペースト10.8重量部、および脱イオン水55.8重量部を混合して、黒色の色相を有するカチオン電着塗料組成物を得た。得られたカチオン電着塗料組成物の固形分は15重量%であった。

[0209] 得られたカチオン電着塗料組成物を用いて、実施例1と同様に塗装を行い、硬化

電着塗膜を得た。

[0210] 実施例4

脱脂処理した冷延鋼板を、製造例9の化成処理剤(温度40℃)中に60秒間浸漬処理して化成処理膜を形成した。化成処理膜の皮膜量は、40mg/m²であった。なお皮膜量は、水洗処理後の冷延鋼板を電気乾燥炉において、80℃で5分間乾燥したうえで「XRF1700」(島津製作所製蛍光X線分析装置)を用いて、化成処理剤に含まれる金属の合計量として分析した。得られた被塗物を、次いで水道水で30秒間スプレー処理し、更にイオン交換水で10秒間スプレー処理した。

[0211] その後、乾燥工程を経ることなく電着塗装を行った。電着塗装においては、実施例1において調製したカチオン電着塗料組成物を用いた。実施例1と同様に電着塗装を行い、硬化電着塗膜を形成し、複層塗膜を得た。

[0212] 比較例1

比較製造例2の顔料分散ペースト1.9重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、灰色の色相を有するカチオン電着塗料組成物を調製した。得られたカチオン電着塗料組成物の塗料固形分は5重量%であった。

[0213] 得られたカチオン電着塗料組成物を用いて、実施例1と同様に塗装を行い、硬化電着塗膜を得た。

[0214] 比較例2

比較製造例2の顔料分散ペースト5.6重量部を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、灰色の色相を有するカチオン電着塗料組成物を調製した。得られたカチオン電着塗料組成物の塗料固形分は15重量%であった。

[0215] 得られたカチオン電着塗料組成物を用いて、実施例1と同様に塗装を行い、硬化電着塗膜を得た。

[0216] 比較例3

比較製造例1の顔料分散ペースト10.8重量部を用いたこと以外は、実施例3と同様にして、黒色の色相を有するカチオン電着塗料組成物を調製した。得られたカチオン電着塗料組成物の塗料固形分は15重量%であった。

[0217] 得られたカチオン電着塗料組成物を用いて、実施例1と同様に塗装を行い、硬化

電着塗膜を得た。

[0218] 上記実施例および比較例において、以下の評価試験を行った。

[0219] 塗膜の内部応力の測定

被塗物としてBe-Cuテストストリップを用いること以外は上記実施例および比較例と同様にして、テストストリップの片側に塗膜を形成した。焼き付け硬化した後、デボジット・ストレス・アナライザー(エレクトロケミカル社製)を用いて、テストストリップに生じたそり(開脚状態)を測定した。なお、テストストリップのそり(開脚状態)についての概略説明図を図1に示す。そり(開脚状態)の数値(mm)を「U」とし、下記式より塗膜の内部応力を算出した。得られた結果を表5に示す。

[0220] $S = 53.0 \times \{(U \times K) / (T \times D)\}$ (単位: kg/mm^2)

S:内部応力

K:テストストリップ補正係数

T:塗膜の膜厚(mm)

D:析出物の密度

[0221] カチオン電着塗料組成物の色相

実施例および比較例により得られた硬化電着塗膜のマンセル表色系の明度を、「ミノルタ分光測色計CM-2002」(商品名、ミノルタ社製)の色差計を用いて測定した。

[0222] 塩水噴霧試験

JIS Z-2371に準じて、240時間耐塩水噴霧試験を行った。噴霧試験を行った試験片のクロスカット部分においてテープ剥離を行い、生じた剥離幅(mm)を測定した。この剥離幅が小さいほど、耐食性に優れる塗膜であるといえることができる。

[0223] [表5]

表 5

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
色 相	目視判断	灰色	灰色	黒色	灰色	灰色	灰色	黒色
	マンセル表色系 の明度	5.6	5.6	2.1	5.6	5.3	5.3	2.1
内部応力 (kg/mm^2)		0.17	0.17	1.43	0.16	0.36	0.82	1.60
塩水噴霧試験 (mm)		0.5	0.8	1.2	0.3	1.4	1.6	1.7

[0224] 製造例10アニオン性顔料分散用樹脂の調製

攪拌装置、冷却管、窒素導入管、温度調整機に連結した温度計を整備した2Lの反応容器にイソプロピルアルコール700重量部を仕込み、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。反応容器に、メタクリル酸メチル210重量部、アクリル酸ブチル196重量部、スチレン140重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル84重量部、アクリル酸70重量部、アゾビスジメチルバレロニトリル7重量部の混合溶液を3時間かけて等速滴下し、その後、2時間80℃で保持することにより、固形分50%、酸価78mgKOH/g、水酸基価52mgKOH/g、重量平均分子量28000の顔料分散用アクリル共重合体樹脂(アニオン性顔料分散用樹脂)を得た。

[0225] 製造例11アニオン性顔料分散ペーストの調製

製造例10のアニオン性顔料分散用樹脂(固形分50%、分子量28000、酸価78、水酸基価52)100部、酸化チタン(タイペークCR-95、石原産業(株)製)120部を加え、さらにトリエチルアミン5部、脱イオン水115部を加えて、固形分50%のアニオン性顔料分散ペーストを得た。

[0226] 製造例12アクリル共重合体樹脂の調製

攪拌装置、冷却管、窒素導入管、温度調整機に連結した温度計を装備した2Lの反応容器にイソプロピルアルコール700部を仕込み、窒素雰囲気下で80℃に加熱し、メタクリル酸メチル(MMA)322部、アクリル酸ブチル(nBA)140部、スチレン(St)105部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEMA)84部、アクリル酸(AA)49部、アゾビスジメチルバレロニトリル7部の混合溶液を3時間で等速滴下し、その後、2時間80℃で保持することにより、酸価55mgKOH/g、水酸基価52mgKOH/g、重量平均分子量30000のアクリル共重合体樹脂を得た。

[0227] 実施例5

製造例12のアクリル共重合体樹脂313部、硬化剤としてメラミン樹脂であるサイメル285-100(サイテック社製)86部、トリエチルアミン11部を混合攪拌しながら、製造

例11のアニオン性顔料分散ペーストに対して、含まれる顔料に対して2重量%となる量のヘプタン酸を加えたもの255部を加えて混合攪拌し、さらにイオン交換水3035部を加えて、アニオン性電着塗料組成物を調製した。得られたアニオン電着塗料組成物の固形分は10重量%であった。

- [0228] 得られたアニオン電着塗料組成物を、6063Sアルミニウム合金版にアルマイト処理（アルマイト皮膜厚 $9\mu\text{m}$ ）および封孔処理（ 85°C の熱水に3分浸漬）を施したシルバー色の基材に、塗装電圧150～250Vの直流電圧を3分間印加して所定膜厚になるように電着塗装した。その後、 180°C にて30分間焼付け、乾燥を行い、硬化電着塗膜を得た。得られた硬化電着塗膜について、上記と同様に内部応力を測定した。さらに、JIS H 8681に準じて240時間のCASS試験を行った後、レイティングナンバ図表に基づき評価した。これらの評価結果を表6に示す。なおレイティングナンバとは、塩水噴射試験やキヤス試験など耐食性加速試験後のさびなどの発生状態を評価する方法の一つであり、試験面に占める腐食面積率(%)又は色彩、大きさ及び個数によってレイティングされた標準写真から求められる。この評価において、錆などの発生が全くない状態を「10」と評価している。

[0229] 比較例4

製造例11のアニオン性顔料分散ペーストに、ヘプタン酸を加えなかったこと以外は、実施例5と同様にして、アニオン性電着塗料組成物を調製し、塗膜形成および評価を行った。評価結果を表6に示す。

[0230] [表6]

表 6

		実施例 5	比較例 4
色 相	目視判断	白色	白色
	マunsell表色系の明度	9.2	9.1
内部応力 (kg/mm^2)		3.2	5.2
C A S S 試験後 レイティングナンバ		10	9.0

- [0231] 表5および表6に示されるとおり、本願発明の方法によって、黒色および灰色の両方のカチオン電着塗料組成物、および白色のアニオン電着塗料組成物において得られる塗膜の内部応力を低減できることが確認された。さらに、本発明によって、内部

応力の低下に伴い塩水噴霧試験後の剥離幅低減、CASS試験後のレイティングナ
ンバの向上等、耐食性の向上などの効果が得られることが確認された。

産業上の利用可能性

- [0232] 本発明の方法により、内部応力が低く歪みの少ない硬化電着塗膜を形成することが
できる。そして本発明によって形成される硬化電着塗膜は、被塗物との密着性が
高く、そのため外部からの衝撃による塗膜の剥がれが生じ難く、さらに、耐食性、耐湿
性等优点を有している。
- [0233] さらに本発明においては、特定の化成処理剤を用いて被塗物を処理した後に電着
塗装を行うことによって、複層塗膜を形成することもできる。こうして形成された複層塗
膜は、被塗物と塗膜との密着性により優れており、衝撃による塗膜の剥がれがより生
じ難く、耐食性、耐湿性等优点を有している。この化成処理剤は環
境に悪影響を及ぼす有害な重金属イオンを含んでおらず、環境に対する負荷が低
減されている。この化成処理剤はさらに、化成処理工程においてスラッジが発生する
こともない。そのため、処理がより簡便に行われるという利点も有している。本発明の
方法によって、塗膜密着性等に優れた塗膜を、環境に悪影響を与えることなくより簡
便に形成することができる。

請求の範囲

- [1] カチオン電着塗料組成物中に被塗物を浸漬して未硬化の電着塗装する工程、および
得られた電着塗膜を焼き付け硬化させる工程、
を包含する、硬化電着塗膜形成方法であって、
該カチオン電着塗料組成物は、
(i)顔料、および
(ii)脂肪酸、脂肪酸の誘導体、アミン化合物およびそれらの1種または2種以上の混合物からなる群から選択される化合物、
を含む顔料分散ペーストを含むカチオン電着塗料組成物であり、
該(i)顔料は黒色系顔料を含み、該カチオン電着塗料組成物は黒色の色相を有し、
カチオン電着塗料組成物の固形分濃度は、電着塗料組成物100重量部に対して
3～25重量部であり、および
得られる硬化電着塗膜の内部応力が $0.05 \sim 1.50 \text{ kg/mm}^2$ である、
硬化電着塗膜形成方法。
- [2] カチオン電着塗料組成物中に被塗物を浸漬して未硬化の電着塗装する工程、および
得られた電着塗膜を焼き付け硬化させる工程、
を包含する、硬化電着塗膜形成方法であって、
該カチオン電着塗料組成物は、
(i)顔料、および
(ii)脂肪酸、脂肪酸の誘導体、アミン化合物およびそれらの1種または2種以上の混合物からなる群から選択される化合物、
を含む顔料分散ペーストを含むカチオン電着塗料組成物であり、
該(i)顔料は黒色系顔料および白色系顔料を含み、該カチオン電着塗料組成物は
灰色の色相を有し、カチオン電着塗料組成物の固形分濃度は、電着塗料組成物100重量部に対して3～25重量部であり、および
得られる硬化電着塗膜の内部応力が $0.05 \sim 0.30 \text{ kg/mm}^2$ である、

硬化電着塗膜形成方法。

- [3] アニオン電着塗料組成物中に被塗物を浸漬して未硬化の電着塗装をする工程、および

得られた電着塗膜を焼き付け硬化させる工程、
を包含する、硬化電着塗膜形成方法であって、

該アニオン電着塗料組成物は、

(i) 顔料、および

(ii) 脂肪酸、脂肪酸の誘導体、アミン化合物およびそれらの1種または2種以上の混合物からなる群から選択される化合物、

を含む顔料分散ペーストを含むアニオン電着塗料組成物であり、

該(i)顔料は白色系顔料および必要に応じた着色系顔料を含み、該アニオン電着塗料は白色の色相を有し、アニオン電着塗料組成物の固形分濃度は、電着塗料組成物100重量部に対し3～25重量部であり、および

得られる硬化電着塗膜の内部応力が、 $0.05 \sim 4.00 \text{ kg/mm}^2$ である、
硬化電着塗膜形成方法。

- [4] 脂肪酸の誘導体が、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド化合物、あるいは脂肪酸エステルまたは脂肪酸アミド化合物のエチレンオキサイド開環付加物である、請求項1～3いずれかに記載の硬化電着塗膜形成方法。

- [5] 前記脂肪酸が炭素数4～22である、請求項4記載の硬化電着塗膜形成方法。

- [6] 前記アミン化合物が窒素原子に炭素数4～22のアルキル基が結合する、請求項1～3いずれかに記載の硬化電着塗膜形成方法。

- [7] 前記化合物(ii)が、顔料100重量部に対して0.1～30重量部の量で含まれる、請求項1～3いずれかに記載の硬化電着塗膜形成方法。

- [8] 前記電着塗料組成物の固形分濃度が、電着塗料組成物100重量部に対して3～10重量部である、請求項1～3いずれかに記載の硬化電着塗膜形成方法。

- [9] 請求項1～8いずれかに記載の硬化電着塗膜形成方法から形成される、硬化電着塗膜。

- [10] 請求項1または2記載の電着塗装する工程の前に、化成処理剤を用いて化成処理

膜を形成する工程をさらに包含する、複層塗膜形成方法であって、

該化成処理剤は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選択される少なくとも一種(A)、フッ素(B)、密着性および耐食性付与剤(C)を含有する化成処理剤であり、

該密着性および耐食性付与剤(C)は、下記(a)～(h)：

亜鉛、マンガン、及び、コバルトイオンからなる群より選択される少なくとも一種の金属イオン(a)、

アルカリ土類金属イオン(b)、

13族元素の金属イオン(c)、

銅イオン(d)、

ケイ素含有化合物(e)、

ポリアミン水溶性樹脂(f)、

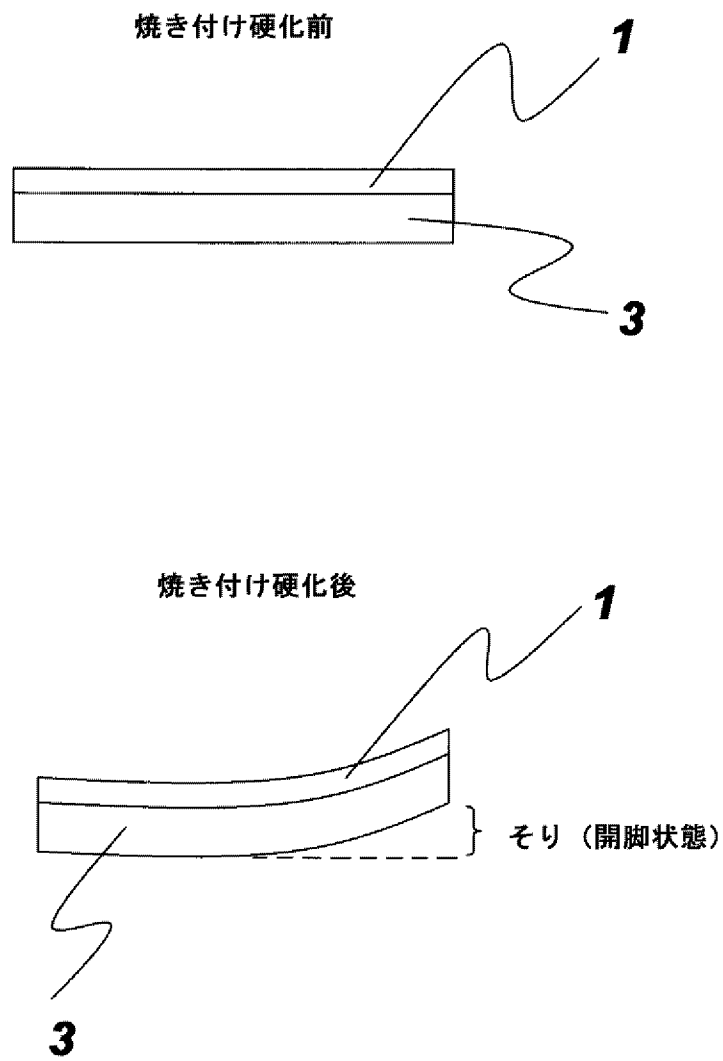
アミノ基を有する水溶性エポキシ化合物(g)、並びに、

シランカップリング剤および／またはその加水分解物(h)：

からなる群より選択される少なくとも1種を含む、

複層塗膜形成方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/052980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05D1/36(2006.01)i, C25D13/04(2006.01)i, C25D13/10(2006.01)i, C25D13/20(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B05D1/36, C25D13/04, C25D13/10, C25D13/20

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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.
E, A	JP 2007-75791 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 29 March, 2007 (29.03.07), Claims; Par. Nos. [0009] to [0011] & US 2007-77437 A1 & EP 1764161 A1	1-10
A	JP 2006-199948 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 03 August, 2006 (03.08.06), Claims; Par. Nos. [0046] to [0050] (Family: none)	1-10
A	JP 2005-247892 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 15 September, 2005 (15.09.05), Claims; Par. Nos. [0012] to [0017]; examples 1 to 17 (Family: none)	1-10

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 April, 2008 (30.04.08)Date of mailing of the international search report
13 May, 2008 (13.05.08)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/052980

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-290542 A (NOF Corp.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims; Par. Nos. [0022] to [0032], [0043]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 6-340831 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 13 December, 1994 (13.12.94), Claims; Par. Nos. [0024] to [0025]; examples (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B05D1/36(2006.01)i, C25D13/04(2006.01)i, C25D13/10(2006.01)i, C25D13/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B05D1/36, C25D13/04, C25D13/10, C25D13/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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
E, A	JP 2007-75791 A（日本ペイント株式会社）2007.03.29, 特許請求の範囲、【0009】～【0011】 & US 2007-77437 A1 & EP 1764161 A1	1-10
A	JP 2006-199948 A（日本ペイント株式会社）2006.08.03, 特許請求の範囲、【0046】～【0050】（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2005-247892 A（日本ペイント株式会社）2005.09.15, 特許請求の範囲、【0012】～【0017】、実施例1～17（フ	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 4 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

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）

加藤 浩

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4 S

9 0 5 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
	ファミリーなし)	
A	JP 2000-290542 A (日本油脂株式会社) 2000. 10. 17, 特許請求の範囲、【0022】～【0032】、【0043】、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 6-340831 A (関西ペイント株式会社) 1994. 12. 13, 特許請求の範囲、【0024】～【0025】、実施例 (ファミリーなし)	1-10