

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6177172号
(P6177172)

(45) 発行日 平成29年8月9日 (2017.8.9)

(24) 登録日 平成29年7月21日 (2017.7.21)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 9 D 201/00 (2006.01)

C O 9 D 201/00

C O 9 D 5/44 (2006.01)

C O 9 D 5/44

B

C O 9 D 5/02 (2006.01)

C O 9 D 5/02

請求項の数 9 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2014-61242 (P2014-61242)
 (22) 出願日 平成26年3月25日 (2014.3.25)
 (65) 公開番号 特開2015-183105 (P2015-183105A)
 (43) 公開日 平成27年10月22日 (2015.10.22)
 審査請求日 平成29年1月6日 (2017.1.6)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 300075348
 日本ペイント・インダストリアルコーティ
 ングス株式会社
 東京都品川区南品川4丁目1番15号
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100156122
 弁理士 佐藤 剛
 (74) 代理人 100126789
 弁理士 後藤 裕子
 (72) 発明者 石川 隆士
 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日
 本ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アニオン電着塗料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

乳化重合樹脂を含むアニオン電着塗料組成物の調製方法であって、下記工程：カルボキシ基含有樹脂乳化剤（A）の一部および硬化剤（B）を、水系溶媒中で混合することによって、硬化剤（B）の水分散液を調製する工程、重合性単量体（C）および残りのカルボキシ基含有樹脂乳化剤（A）を、水系溶媒中で混合することによって、重合性単量体（C）の乳化液を調製する工程、前記重合性単量体（C）の乳化液、および重合開始剤を、前記硬化剤（B）の水分散液へ滴下して、乳化重合を行う工程、得られた乳化重合樹脂を水性媒体中に分散させてアニオン電着塗料組成物を調製する工程、を包含し、前記乳化重合工程において使用する各成分の質量比率は、カルボキシ基含有樹脂乳化剤（A）20～50質量%、硬化剤（B）20～50質量%および重合性単量体（C）20～40質量%である、アニオン電着塗料組成物の調製方法。

【請求項 2】

前記カルボキシ基含有樹脂乳化剤（A）が、数平均分子量5000～50000である、請求項1記載のアニオン電着塗料組成物の調製方法。

【請求項 3】

10

20

前記カルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）が、酸価 20 ～ 150 mg KOH / g である、請求項 1 または 2 記載のアニオン電着塗料組成物の調製方法。

【請求項 4】

前記アニオン電着塗料組成物の樹脂固形分に対する、前記乳化重合樹脂の樹脂固形分比率は、80 ～ 100 質量％である、請求項 1 ～ 3 いずれかに記載のアニオン電着塗料組成物の調製方法。

【請求項 5】

前記カルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）は、カルボキシ基および水酸基を有するアクリル樹脂である、請求項 1 ～ 4 いずれかに記載のアニオン電着塗料組成物の調製方法。

【請求項 6】

前記硬化剤（Ｂ）は、メラミン樹脂硬化剤およびブロックイソシアネート硬化剤からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 5 いずれかに記載のアニオン電着塗料組成物の調製方法。

【請求項 7】

前記重合性単量体（Ｃ）は、アルコキシシリル基含有重合性単量体を、重合性単量体 100 質量部に対して 0.5 ～ 10 質量部含む、請求項 1 ～ 6 いずれかに記載のアニオン電着塗料組成物の調製方法。

【請求項 8】

硬化剤（Ｂ）の水分散液の調製において、硬化剤（Ｂ）と混合するカルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）の量は、硬化剤（Ｂ）100 質量部に対して、固形分量として 71.6 ～ 95.4 質量部であり、

前記重合性単量体（Ｃ）の乳化液の調製において、重合性単量体（Ｃ）と混合するカルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）の量は、重合性単量体（Ｃ）100 質量部に対して、固形分量として 12.5 ～ 22.6 質量部である、

請求項 1 ～ 7 いずれかに記載のアニオン電着塗料組成物の製造方法。

【請求項 9】

前記硬化剤（Ｂ）の水分散液の調製において、前記カルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）の一部および硬化剤（Ｂ）を、30 ～ 100 で 10 分～ 5 時間で攪拌する、

請求項 1 ～ 8 いずれかに記載のアニオン電着塗料組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、良好な塗膜外観および耐候性を有する硬化電着塗膜を形成することができるアニオン電着塗料組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

電着塗装は、電着塗料組成物中に被塗物を浸漬させ、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、各種被塗物の下塗り塗装方法として広く用いられている。電着塗料組成物として、カチオン電着塗料組成物およびアニオン電着塗料組成物の 2 種類がある。カチオン電着塗料組成物は一般に、より優れた防錆性および耐食性を有する。一方で、例えばアルミニウムなどの電着塗装においては、より優れた耐候性が必要とされる観点などから、アニオン電着塗料組成物が広く用いられる。

【0003】

アニオン電着塗料組成物は水性塗料組成物であるため、一般的な溶剤型塗料組成物と比較して環境への負荷は少ない。しかしながら近年の環境保護意識の高まりにより、水性塗料組成物であっても、さらなる VOC（揮発性有機化合物）の排出量の抑制が求められている。アニオン電着塗料組成物において VOC 排出量抑制を達成する手段の 1 つとして、乳化重合樹脂を用いる手段が考えられる。乳化重合樹脂は一般に、溶液重合法などによっ

10

20

30

40

50

て得られる樹脂と比べて、有機溶媒含有量が少ないという利点がある。しかしながら、アニオン電着塗料組成物において、乳化重合樹脂を塗膜形成樹脂の主成分として用いると、得られる硬化電着塗膜の塗膜外観が悪化する不具合がある。これは、乳化重合樹脂が多量含まれることによって、電着塗装時において過剰の電流が流れることが原因と考えられる。そのためアニオン電着塗料組成物においては、乳化重合樹脂は添加剤として用いられるにとどまっており、乳化重合樹脂を塗膜形成樹脂の主成分として用いた例はこれまでなかった。

【 0 0 0 4 】

特開 2 0 0 5 - 3 0 7 1 6 1 号公報（特許文献 1）には、水及び乳化剤の存在下で、重合性不飽和単量体を用いて多段階で乳化重合して製造される乳化重合体であって、該重合性不飽和単量体としてアルコキシシリル基含有重合性不飽和単量体を多段で使用される全単量体質量に対して 1 ～ 4 0 質量％の割合で含むコア／シェル型エマルション（A）、アクリル樹脂（B）、硬化剤（C）を含有するアニオン電着塗料組成物について記載されている。このアニオン電着塗料組成物においては、コア／シェル型エマルション（A）1 ～ 4 0 質量％、好ましくは 5 ～ 2 0 質量％、アクリル樹脂（B）2 0 ～ 7 0 質量％、好ましくは 3 0 ～ 6 0 質量％、硬化剤（C）が 2 0 ～ 6 0 質量％、好ましくは 3 0 ～ 5 0 質量％の範囲内であるのが好ましいと記載されている（[0 0 3 9] 段落）。このように、アニオン電着塗料組成物において、エマルションを用いた事例はあるものの、添加剤としての使用にとどまっており、塗膜形成樹脂の主成分として用いられるまでには至っていない。

【 0 0 0 5 】

ところでアルミサッシの塗装においては、光沢値が低い硬化電着塗膜が得られる、いわゆる艶消しアニオン電着塗料組成物が広く用いられている。艶消しアニオン電着塗料組成物においては一般に、アルコキシシリル基を有するビニル重合体を用いて調製した樹脂が用いられている（例えば上記特許文献 1 および特開 2 0 0 2 - 1 8 8 0 4 4 号公報（特許文献 2）を参照）。一方で、アルコキシシリル基を有するビニル重合体を用いて調製した樹脂を含む艶消しアニオン電着塗料組成物においては、得られる硬化電着塗膜の光沢値が、塗装条件に依存して大きく変動してしまい、光沢値の制御が困難であるという問題がある。この問題を解決する手法として、乳化重合樹脂を用いる検討も行われている。しかしながら、乳化重合樹脂を用いることによって、得られる硬化電着塗膜の塗膜外観が悪化する不具合が生じるため、実用化には至っていない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 5 - 3 0 7 1 6 1 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 2 - 1 8 8 0 4 4 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は上記従来の課題を解決するものであり、その目的とするところは、良好な塗膜外観および耐候性を有する硬化電着塗膜を形成することができるアニオン電着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 】

【 0 0 0 8 】

上記課題を解決するため、本発明は下記態様を提供する。

[1]

乳化重合樹脂を含むアニオン電着塗料組成物であって、

上記乳化重合樹脂は、カルボキシ基含有樹脂乳化剤（A）および硬化剤（B）を含む水系溶媒中で、重合性単量体（C）を乳化重合して得られる乳化重合樹脂であり、

上記乳化重合樹脂における各成分の質量比率は、カルボキシ基含有樹脂乳化剤（A）2 0 ～ 5 0 質量％、硬化剤（B）2 0 ～ 5 0 質量％および重合性単量体（C）2 0 ～ 4 0 質

10

20

30

40

50

量%である、

アニオン電着塗料組成物。

[2]

上記カルボキシ基含有樹脂乳化剤 (A) が、数平均分子量 5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 である、アニオン電着塗料組成物。

[3]

上記カルボキシ基含有樹脂乳化剤 (A) が、酸価 2 0 ~ 1 5 0 m g K O H / g である、アニオン電着塗料組成物。

[4]

上記アニオン電着塗料組成物の樹脂固形分に対する、上記乳化重合樹脂の樹脂固形分比率は、8 0 ~ 1 0 0 質量%である、アニオン電着塗料組成物。

10

[5]

上記カルボキシ基含有樹脂乳化剤 (A) は、カルボキシ基および水酸基を有するアクリル樹脂である、アニオン電着塗料組成物。

[6]

上記硬化剤 (B) は、メラミン樹脂硬化剤およびブロックイソシアネート硬化剤からなる群から選択される少なくとも 1 種である、アニオン電着塗料組成物。

[7]

上記重合性単量体 (C) は、アルコキシシリル基含有重合性単量体を、重合性単量体 1 0 0 質量部に対して 0 . 5 ~ 1 0 質量部含む、アニオン電着塗料組成物。

20

[8]

乳化重合樹脂を含むアニオン電着塗料組成物の調製方法であって、

上記乳化重合樹脂は、カルボキシ基含有樹脂乳化剤 (A) および硬化剤 (B) を含む水系溶媒中で、重合性単量体 (C) を乳化重合して得られる乳化重合樹脂であり、

上記乳化重合樹脂における各成分の質量比率は、カルボキシ基含有樹脂乳化剤 (A) 2 0 ~ 5 0 質量%、硬化剤 (B) 2 0 ~ 5 0 質量%および重合性単量体 (C) 2 0 ~ 4 0 質量%である、

アニオン電着塗料組成物の調製方法。

[9]

上記乳化重合樹脂は、硬化剤 (B) およびカルボキシ基含有樹脂乳化剤 (A) の一部を含む水分散液に、重合性単量体 (C) およびカルボキシ基含有樹脂乳化剤 (A) の残りを含む乳化液を加えて乳化重合して得られる、乳化重合樹脂である、上記調製方法。

30

[1 0]

上記アニオン電着塗料組成物の樹脂固形分に対する、上記乳化重合樹脂の樹脂固形分比率は、8 0 ~ 1 0 0 質量%である、上記調製方法。

[1 1]

上記調製方法によって調製されたアニオン電着塗料組成物。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明のアニオン電着塗料組成物は、乳化重合樹脂を塗膜形成樹脂の主成分として含むことを特徴とする。本発明のアニオン電着塗料組成物においては、乳化重合樹脂を塗膜形成樹脂として用いる場合であっても、良好な塗膜外観を有する硬化電着塗膜を得ることができる。本発明においては、乳化重合によって調製された樹脂を塗膜形成樹脂の主成分として用いる。そのため、塗膜形成樹脂の分子量を例えばより高分子量に設計することなどを、容易に行うことができる。これによって、例えば硬化電着塗膜の光沢値を容易に調整することができる。さらに本発明のアニオン電着塗料組成物を用いて得られる硬化電着塗膜は、優れた耐候性を有するという特徴がある。本発明のアニオン電着塗料組成物はまた、乳化重合樹脂を塗膜形成樹脂の主成分として含むことから、揮発性有機化合物の含有量が少なく、環境保護の点においても有用性が高い。

40

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 1 0 】

乳化重合樹脂

本発明のアニオン電着塗料組成物は、乳化重合樹脂を含む。そしてこの乳化重合樹脂は、カルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）および硬化剤（Ｂ）を含む水系溶媒中で、重合性単量体（Ｃ）を乳化重合することによって得られる乳化重合樹脂である。ここで、乳化重合樹脂における各成分の質量比率は、カルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）２０～５０質量％、硬化剤（Ｂ）２０～５０質量％および重合性単量体（Ｃ）２０～４０質量％であり、カルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）および硬化剤（Ｂ）、重合性単量体（Ｃ）の固形分の合計が１００質量％となるよう用いられる。本発明のアニオン電着塗料組成物においては、乳化重合によって得られた乳化重合樹脂を、アニオン電着塗料組成物の塗膜形成樹脂の主成分として用いることが可能となったことを大きな特徴の１つとしている。

10

【 0 0 1 1 】

なお本明細書において塗膜形成樹脂とは、電着塗装後の加熱硬化工程によって反応して、硬化樹脂塗膜を形成する樹脂成分をいう。具体的には、乳化重合樹脂および必要に応じた他の塗膜形成樹脂を意味する。また本明細書中において「樹脂固形分量」とは、アニオン電着塗料組成物中に含まれる塗膜形成樹脂全ての固形分質量を意味する。具体的には、アニオン電着塗料組成物中に含まれる、乳化重合樹脂および必要に応じた他の塗膜形成樹脂の固形分質量の総量を意味する。

【 0 0 1 2 】

カルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）

20

本発明において、カルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）は、乳化重合樹脂の調製において乳化剤として用いられる。つまり本発明において、乳化重合樹脂の調製において用いられる乳化剤は、実質的にカルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）である。カルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）として、例えば、カルボキシ基を有するアクリル樹脂、カルボキシ基を有するポリウレタン樹脂、カルボキシ基を有するポリエステル樹脂などが挙げられる。これらの樹脂はさらに水酸基を有するのがより好ましい。

【 0 0 1 3 】

カルボキシ基を有するアクリル樹脂としては、例えば、カルボキシ基含有不飽和単量体、必要に応じた水酸基含有アクリル系単量体、および必要に応じたその他の重合性単量体を用いて、これらの単量体をラジカル重合させて得られるアクリル樹脂が挙げられる。

30

【 0 0 1 4 】

カルボキシ基含有不飽和単量体は、１分子中にカルボキシ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基含有（メタ）アクリル系単量体などが挙げられる。

【 0 0 1 5 】

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；ならびに、これらの水酸基含有アクリル系単量体と、
- 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、
- バレロラクトン、
- カプロラクトン、
- カプリロラクトン、
- ラウリロラクトン、
- カプロラクトン、
- 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挙げられる。このような反応物として市販品を用いてもよく、例えば、ブラクセル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）、ブラクセルＦＭ２（同左）、ブラクセルＦＭ３（同左）、ブラクセルＦＡ１（同左）、ブラクセルＦＡ２（同左）、ブラクセルＦＡ３（同左）などが挙げられる。

40

【 0 0 1 6 】

50

その他の重合性単量体は、上記のカルボキシ基含有不飽和単量体およ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2-エチルヘキシル、(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 $C_{1} \sim C_{18}$ のアルキルまた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)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミドおよびその誘導体；(メタ)アクリロニトリル化合物類；などが挙げられる。

10

【0017】

これらの単量体の配合割合として、カルボキシ基含有不飽和単量体を、単量体の合計質量に対して3~30質量%、特に4~20質量%の範囲内で用いるのが好ましい。水酸基含有アクリル系単量体を、単量体の合計質量に対して3~40質量%、特に5~30質量%の範囲内で用いるのが好ましい。その他の重合性単量体を、単量体の合計質量に対して30~80質量%、特に50~80質量%の範囲内で用いるのが好ましい。

【0018】

これらの単量体をラジカル共重合反応させる方法として、当業者において通常用いられる溶液重合方法などを用いることができる。

【0019】

20

こうして得られる、カルボキシ基および水酸基を有するアクリル樹脂は、カルボキシ基含有樹脂乳化剤(A)としてより好ましく用いることができる。

【0020】

カルボキシ基および必要に応じた水酸基を有するポリウレタン樹脂として、例えば、ポリイソシアネート化合物、ポリオール類およびジヒドロキシカルボン酸を、カルボキシ基過剰の当量比で、ワンショット法または多段法によりウレタン化反応させることによって得られるポリウレタン樹脂が挙げられる。

【0021】

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、リジンジ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レンジイソシアネート、メチルシクロヘキシル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。

30

【0022】

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)および/または複素環式エーテル(テトラヒドロフラン)を重合または共重合(ブロックまたはランダム)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-プロピレン(ブロックまたはランダム)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-ブチレンアジペート、ポリネオペンチル-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挙げられる。これら

40

50

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。

【0023】

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およ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およ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挙げられる。

【0024】

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挙げられる。

【0025】

上記ポリイソシアネート化合物、ポリオール類およびジヒドロキシカルボン酸によるウレタン化反応は、当業者において通常用いられる方法で行なうことができる。

【0026】

カルボキシ基および必要に応じた水酸基を有するポリエステル樹脂は、例えば、多価アルコールと多塩基酸とを、カルボキシ基過剰の当量比で縮合反応することによって調製することができる。また、多価アルコールおよび多塩基酸に加えて、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、桐油、サフラワー油、大豆油、アマニ油、トール油、ヤシ油など、およびそれらの脂肪酸のうち 1 種、または 2 種以上の混合物である油成分を、上記多塩基酸および多価アルコールに加えて反応させて得られるアルキド樹脂などを用いることもできる。

【0027】

上記多価アルコールの例として、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコールなどのジオール類、およびトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの三価以上のポリオール類、並びに、2, 2 - ジメチロールプロピオン酸、2, 2 - ジメチロールブタン酸、2, 2 - ジメチロールペンタン酸、2, 2 - ジメチロールヘキサン酸、2, 2 - ジメチロールオクタン酸などの多価ヒドロキシカルボン酸を挙げることができる。

【0028】

上記多塩基酸の例として、例えば、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水トリメリット酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸などの芳香族多価カルボン酸および酸無水物；ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、1, 4 - および 1, 3 - シクロヘキサジカルボン酸などの脂環族多価カルボン酸および無水物；無水マレイン酸、フマル酸、無水コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸などの脂肪族多価カルボン酸および無水物などの多塩基酸およびそれらの無水物などを挙げることができる。必要に応じて安息香酸または t - ブチル安息香酸などの一塩基酸を併用してもよい。

【0029】

ポリエステル樹脂を調製する際には、反応成分として、更に、1 価アルコール、カーギュラ E（商品名：シエル化学製）などのモノエポキシ化合物、および ϵ - カプロラクトン等のラクトン類を併用してもよい。

【0030】

上記多価アルコール、多塩基酸および必要に応じた他の成分を用いた縮合反応は、当業者において通常用いられる方法で行なうことができる。

【0031】

上記カルボキシ基含有樹脂乳化剤（A）は、数平均分子量（Mn）が 5000 ~ 500

10

20

30

40

50

00であるのが好ましく、5000～30000であるのがより好ましい。Mnが5000未満である場合は、得られる塗膜の耐水性、耐薬品性が低下するおそれがある。Mnが50000を超える場合は、乳化剤として用いる際に溶液の粘度が高くなり、製造作業性が低下するおそれがある。

【0032】

なお、本明細書において、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の数平均分子量である。

【0033】

上記カルボキシ基含有樹脂乳化剤（A）は、酸価が20～150mg KOH/gであるのが好ましく、20～80mg KOH/gであるのがより好ましい。酸価が20mg KOH/g未満である場合は、カルボキシ基含有樹脂乳化剤（A）の乳化剤として用いる際における水分散性が劣ることとなるおそれがある。また酸価が150mg KOH/gを超えると、得られる塗膜の耐水性、耐薬品性が低下するおそれがある。

【0034】

また、上記カルボキシ基含有樹脂乳化剤（A）は、水酸基価が35～170mg KOH/gであるのが好ましく、50～150mg KOH/gであるのがより好ましい。

【0035】

硬化剤（B）

硬化剤として、例えばメラミン樹脂硬化剤、ブロックイソシアネート硬化剤などの、アニオン電着塗料組成物において一般的に用いられる硬化剤が挙げられる。

【0036】

メラミン樹脂硬化剤としては、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C₁～C₁₀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、メラミン樹脂硬化剤中には、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よい。

【0037】

ブロックイソシアネート硬化剤は、ポリイソシアネートを、封止剤でブロック化することによって調製することができる。

【0038】

ポリイソシアネートの例としては、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などの脂肪族ジイソシアネート、イソホロ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）などの脂環式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などの芳香族ジイソシアネートが挙げられる。

【0039】

封止剤の例としては、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などの一価のアルキル（または芳香族）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などのセロソルブ類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールフェノールなどのポリエーテル型両末端ジオール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのジオール類と、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸などのジカルボン酸類から得られるポリエステル型両末端ポリオール類；パラ-t-ブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール類；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などのオキシム類；および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が好ましく用いられる。

【0040】

ブロックイソシアネート硬化剤のブロック化率は100%であるのが好ましい。これにより、電着塗料組成物の貯蔵安定性が良好になるという利点がある。

【0041】

重合性単量体(C)

重合性単量体(C)は、水酸基含有アクリル系単量体を少なくとも含む。重合性単量体(C)は、水酸基含有アクリル系単量体に加えて、必要に応じたカルボキシ基含有不飽和単量体およびその他の重合性単量体を含んでもよい。水酸基含有アクリル系単量体、カルボキシ基含有不飽和単量体およびその他の重合性単量体は、いずれも、上述の単量体を用いることができる。

【0042】

重合性単量体(C)はさらに、アルコキシシリル基含有重合性単量体を含んでもよい。アルコキシシリル基含有重合性単量体として、例えば、
- (メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
- (メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、
- (メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
- (メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、
ビニルトリメトキシシラン、
ビニルトリエトキシシランなどが挙げられる。重合性単量体(C)にアルコキシシリル基含有重合性単量体が含まれることによって、主鎖に結合エネルギーの高いシロキサン結合が導入されることとなり、より耐候性に優れたアニオン電着塗料組成物を調製することができる。アルコキシシリル基含有重合性単量体を用いる場合は、重合性単量体(C)の合計量に対して0.5~10質量%の範囲で用いるのが好ましい。

【0043】

本発明において、重合性単量体(C)における単量体の配合割合は、
水酸基含有アクリル系単量体を、重合性単量体(C)の合計質量に対して3~40質量%、特に5~30質量%、
カルボキシ基含有不飽和単量体を、重合性単量体(C)の合計質量に対して0~30質量%、特に0~20質量%、
その他の重合性単量体を、重合性単量体(C)の合計質量に対して30~90質量%、特に50~85質量%、
アルコキシシリル基含有重合性単量体を、重合性単量体(C)の合計量に対して0~10質量%、特に0.5~10質量%、
の範囲内で用いることが好ましい。

【0044】

乳化重合樹脂の調製

本発明のアニオン電着塗料組成物に含まれる乳化重合樹脂は、カルボキシ基含有樹脂乳化剤(A)および硬化剤(B)を含む水系溶媒中で、重合性単量体(C)を乳化重合することによって調製することができる。本発明においては、アニオン電着塗料組成物に含まれる乳化重合樹脂の調製において、カルボキシ基含有樹脂乳化剤(A)を乳化剤として用いることを特徴とする。

【0045】

前記乳化重合樹脂の調製において用いる各成分の質量比率は、
カルボキシ基含有樹脂乳化剤(A)20~50質量%、好ましくは25~45質量%、
硬化剤(B)20~50質量%、好ましくは25~45質量%、および
重合性単量体(C)20~40質量%、好ましくは25~40質量%、
である。

【0046】

乳化重合樹脂の調製において、用いるカルボキシ基含有樹脂乳化剤(A)の質量%を変更することによって、得られる乳化重合樹脂の溶融粘度を容易に調節することができる。例えば、カルボキシ基含有樹脂乳化剤(A)の使用量を増やすことによって、得られる乳化重合樹脂の溶融粘度を低く設計することができる。溶融粘度が低い乳化重合樹脂を塗膜形成樹脂として用いることによって、得られる硬化電着塗膜の光沢値を高く設計すること

10

20

30

40

50

ができる。また、例えばカルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）の使用量を少なくすることによって、得られる乳化重合樹脂の溶融粘度を高く設計することができる。溶融粘度が高い乳化重合樹脂を塗膜形成樹脂として用いることによって、得られる硬化電着塗膜の光沢値を低く設計することができる。これにより艶消しアニオン電着塗料組成物を調製することができる。

【 0 0 4 7 】

本明細書において乳化重合樹脂の溶融粘度とは、未硬化の塗膜を形成した乳化重合樹脂が、加熱によって硬化する過程において樹脂成分の粘度が一旦下がる状態における粘度（最小溶融粘度）を意味する。本発明における乳化重合樹脂は塗膜形成樹脂であって、硬化剤を含む。そしてこの乳化重合樹脂が形成した未硬化の塗膜は、加熱によって熱フローが生じ、一旦粘度が下がることとなる。その後さらに加熱することによって、硬化反応が生じ、塗膜粘度は急上昇する。この硬化反応によって電着塗膜は硬化し、硬化電着塗膜となる。乳化重合樹脂の溶融粘度は、次のようにして測定することができる。まず、乳化重合樹脂に脱イオン水を混合して固形分 10 % に調整し、さらに pH が 8 近傍となるように調整する。得られた試料中に被塗物を浸漬して、乾燥膜厚が 7 μm となるように 150 秒間電着塗装を行い、電着塗膜を形成する。次いで水洗して余分に付着した試料を取り除き、電着塗膜表面に付着した余分な水分を取り除いた後、乾燥させることなくすぐに塗膜を取り出して、測定試料を調製する。得られた測定試料を、動的粘弾性装置を用いて、80 ~ 100 における塗膜粘度を測定することによって、最小溶融粘度を測定することができる。動的粘弾性装置として、回転型動的粘弾性測定装置である Rheosol G - 3000（株式会社ユーピーエム社製）を用いることができる。

【 0 0 4 8 】

乳化重合樹脂の調製の一例として以下の方法が挙げられる。まず、硬化剤（Ｂ）およびカルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）の一部を、水系溶媒中で混合することによって、硬化剤（Ｂ）の水分散液を調製する。この調製において、必要に応じて、有機溶媒、中和塩基などを用いてもよい。硬化剤（Ｂ）の水分散液の調製は、例えば 30 ~ 100 で、10 分 ~ 5 時間攪拌することによって行うことができる。

一方で、重合性単量体（Ｃ）および残りのカルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）を水系溶媒中で混合することによって、重合性単量体（Ｃ）の乳化液を調製する。この調製において、必要に応じて、中和塩基などを用いてもよい。

こうして調製された、硬化剤（Ｂ）の水分散液および重合性単量体（Ｃ）の乳化液を、重合開始剤の存在下で混合することによって、乳化重合を行うことができる。混合方法として、重合性単量体（Ｃ）の乳化液を、硬化剤（Ｂ）の水分散液へ、例えば 10 分 ~ 3 時間程度かけて滴下して混合するのが好ましい。この乳化重合は、例えば 30 ~ 100 で、10 分 ~ 24 時間攪拌することによって行うことができる。なおこれらの滴下時間、反応温度および反応時間などは、反応スケールに依存して適宜変更することができる。

【 0 0 4 9 】

重合開始剤として、例えば、ベンゾイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、tert - ブチルパーオキシド、ジ - tert - アミルパーオキシド、tert - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、tert - ブチルパーオキシラウレート、tert - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert - ブチルパーオキシアセテート、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（2, 4 - ジメチルバレロニトリル）、アゾビス（2 - メチルプロピオンニトリル）、アゾビス（2 - メチルブチロニトリル）、4, 4' - アゾビス（4 - シアノブタン酸）、ジメチルアゾビス（2 - メチルプロピオネート）、アゾビス〔2 - メチル - N - （2 - ヒドロキシエチル） - プロピオンアミド〕、アゾビス〔2 - メチル - N - 〔2 - （1 - ヒドロキシブチル）〕 - プロピオンアミド〕などのアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩；などが挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい

。また、上記重合開始剤に、必要に応じて、糖、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、鉄錯体などの還元剤を併用して、レドックス開始剤としてもよい。

【 0 0 5 0 】

中和塩基として、有機アミン、塩基性化合物などを用いることができる。中和塩基の具体例として、例えば、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、トリエチル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；などが挙げられる。中和塩基を用いることによって乳化重合樹脂を中和して分散性を向上させることができる。

10

【 0 0 5 1 】

必要に応じて用いることができる有機溶媒として、例えば、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；および、*n*-ブタノール、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メトキシプロパノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのアルコール類；などが挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。但しこれらの有機溶媒は、VOC排出量抑制などの観点から、必要最小量で用いるのが好ましい。

【 0 0 5 2 】

本発明のアニオン電着塗料組成物に含まれる乳化重合樹脂は、乳化重合樹脂の調製において、カルボキシ基含有樹脂乳化剤（A）を乳化剤として用いることを特徴とする。つまり本発明における乳化重合樹脂は、乳化重合において一般的に用いられる、硫酸エステル基、スルホン酸基またはリン酸基のナトリウム塩またはアンモニウム塩である乳化剤などを用いることなく調製されるという特徴がある。乳化重合樹脂の調製において、カルボキシ基含有樹脂乳化剤（A）を用いることによって、乳化重合樹脂をアニオン電着塗料組成物の塗膜形成樹脂として用いる場合においても、電着塗装時における電流密度を好適な範囲に設計することができる。これにより、得られる塗膜外観の悪化を防止することができるという利点がある。

20

【 0 0 5 3 】

本発明のアニオン電着塗料組成物は、上記乳化重合樹脂を塗膜形成樹脂の主成分として用いることを特徴とする。そのため、アニオン電着塗料組成物に含まれる樹脂固形分に対する上記乳化重合樹脂の樹脂固形分比率は、80～100質量％であるのが好ましく、90～100質量％であるのがさらに好ましい。

30

【 0 0 5 4 】

他の塗膜形成樹脂

本発明のアニオン電着塗料組成物は、上記乳化重合樹脂以外にも、必要に応じた他の塗膜形成樹脂を含んでもよい。他の塗膜形成樹脂として、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ブタジエン系樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂などが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

但し本発明のアニオン電着塗料組成物は、上記乳化重合樹脂を塗膜形成樹脂の主成分として用いることを特徴とする。そのため、上記乳化重合樹脂以外の他の塗膜形成樹脂の含有量は、アニオン電着塗料組成物中に含まれる樹脂固形分に対して20質量％未満であるのが好ましく、10質量％未満であるのがより好ましい。

40

【 0 0 5 6 】

顔料

本発明のアニオン電着塗料組成物は、顔料を含んでもよい。顔料として、例えば、無機顔料、有機顔料などが挙げられる。無機顔料として、例えば、酸化チタン、酸化鉄、焼成顔料、カーボンブラックおよ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、クレーおよびシリカのような体質顔料、リン酸亜

50

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およ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などが挙げられる。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エロー、キナクリドンレッド、モノアゾレッド、ボリアゾレッド、またはベリレンレッドなどが挙げられる。これらの顔料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。

【0057】

顔料が含まれる場合は、アニオン電着塗料組成物の全固形分に対して上限60質量%の範囲内であるのが好ましい。上記上限は30質量%であるのが好ましい。

【0058】

アニオン性顔料分散ペースト

アニオン電着塗料組成物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。

【0059】

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などを用いて調製される変性アクリル樹脂を用いることができる。

【0060】

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、必要に応じた中和塩基および水性媒体を、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イ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。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、トリエチル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。

【0061】

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

【0062】

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、上記乳化重合樹脂を含む塗膜形成樹脂、および必要に応じた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。水性媒体は、水、または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。ここで、必要に応じて上記中和塩基を用いてもよい。

【0063】

中和塩基の量は、乳化重合樹脂などの塗膜形成樹脂が有するアニオン性基（カルボキシ基）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用いるのが好ましい。また中和塩基を用いて、アニオン電着塗料組成物のpHの調節を行ってもよい。アニオン電着塗料組成物のpHは6.0～9.0であるのが好ましく、7.0～8.5であるのがより好ましい。

【0064】

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℃に調節される。

【0065】

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、および、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、そのまままたは水洗した後、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。

【0066】

得られる膜厚は硬化塗膜で5～20 μm 、特に7～12 μm の範囲内にあることが好ましい。

【0067】

本発明のアニオン電着塗料組成物は、乳化重合樹脂を塗膜形成樹脂の主成分として含む。そして本発明のアニオン電着塗料組成物においては、特定の乳化重合樹脂を用いることによって、乳化重合樹脂をアニオン電着塗料組成物の塗膜形成樹脂の主成分として用いることが可能となったことを大きな特徴の1つとしている。本発明のアニオン電着塗料組成物においては、乳化重合樹脂を塗膜形成樹脂として用いる場合であっても、良好な塗膜外観を有する硬化電着塗膜を得ることができる。

【0068】

また、乳化重合によって調製された樹脂を塗膜形成樹脂の主成分として用いることによって、塗膜形成樹脂の設計自由度が向上するという利点がある。乳化重合法は、溶液重合法と比較して、粘度の著しい上昇などの不具合を伴うことなく、より高分子量の樹脂を調製することができる。そのため、塗膜形成樹脂の分子量を例えばより高分子量に設計することなどを、容易に行うことができる。これによって、例えば硬化電着塗膜の光沢値を容易に調整することができる。さらに本発明のアニオン電着塗料組成物を用いて得られる硬化電着塗膜は、優れた耐候性を有するという特徴がある。

【実施例】

【0069】

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、質量基準による。

【0070】

調製例1 カルボキシ基含有樹脂乳化剤(A)の調製

滴下ロート、還流冷却器、攪拌装置および温度計付きガラス製反応容器に、イソプロピルアルコール28.5部、ブチルセロソルブ10部を仕込み80 に加熱し、アクリル酸4部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート12部、メチルメタクリレート18部、エチルアクリレート6部、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド10部、アゾビスイソブチロニトリル1.5部を3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに4時間反応させて、カルボキシ基含有樹脂乳化剤(A)(固形分53質量%)を得た。

得られた樹脂乳化剤(A)は、数平均分子量13,800、酸価56 mg KOH / g、水酸基価43 mg KOH / gであった。

【0071】

数平均分子量の測定は、JIS K 0124-83に記載の方法に準じ、ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定したクロマトグラムから標準ポリスチレンの分子量を基準にして算出した。ゲルパーミエーションクロマトグラフは、「Waters 2695」(Waters社製)を使用した。カラムとしては、「TSK gel G-4000HXL」、「TSK gel G-3000HXL」、「TSK gel G-2500HXL」、「TSK gel G-2000HXL」(いずれも東ソー(株)社製、商品名)の4本を用い、移動相; N,N-ジメチルホルムアミド、測定温度; 40、流速; 1 ml / 分、検出器; RIの条件で行ったものである。

【0072】

製造例2 ブロックイソシアネート硬化剤の製造

ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)1680部およびメチルイソブチルケトン(MIBK)732部を反応容器に仕込み、これを60 まで加熱した。ここに、トリメ

10

20

30

40

50

チオールプロパン 3 4 6 部を M E K オキシム 1 0 6 7 部に溶解させたものを 6 0 で 2 時間かけて滴下した。さらに 7 5 で 4 時間加熱した後、I R スペクトルの測定において、イソシアネート基に基づく吸収が消失したことを確認し、放冷後、M I B K 2 7 部を加えて固形分が 7 8 % のブロックイソシアネート硬化剤を得た。

【 0 0 7 3 】

調製例 3 - 1 乳化重合樹脂 (1) の調製

滴下ロート、還流冷却器、攪拌装置および温度計付きガラス製反応容器に、カルボキシ基含有樹脂乳化剤 (A) を 1 3 5 部と硬化剤 (B) としてメラミン (商品名 C - 2 3 5 、三井サイテック製) を 1 0 0 部入れ、8 5 で 1 時間反応させた。その中にブタノール 2 8 部、トリエチルアミン 6 部を入れ、脱イオン水 3 3 0 部を 3 0 分かけて一定速度で滴下し、メラミン水分散体を得た。

10

他の容器で、メチルメタクリレート 4 0 部、スチレン 1 0 部、2 - エチルヘキシルメタクリレート 7 部、n - ブチルアクリレート 9 部、n - ブチルメタクリレート 1 6 部および 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 1 6 部、アクリル酸 2 部からなる重合性単量体 (C - 1)、そしてカルボキシ基含有樹脂乳化剤 (A) 2 4 部、トリエチルアミン 1 部、脱イオン水 1 1 1 部からなるプレ乳化液を調製した。

調製したプレ乳化液と、過硫酸アンモニウム 1 . 2 5 % 水溶液 3 5 部 (重合開始剤) とを、滴下ロートより 7 5 分かけて一定速度で滴下し、反応させた。反応温度は 7 0 を保った。

滴下終了後 1 時間同温度に保った後、3 0 に冷却し、その後取出し、不揮発分 3 0 % の乳化重合樹脂 (1) を得た。

20

【 0 0 7 4 】

調製例 3 - 2 乳化重合樹脂 (2) の調製

重合性単量体 (C - 1) の代わりに、下記表 1 に示す重合性単量体 (C - 2) を用いたこと以外は、調製例 3 - 1 と同様に調製して、乳化重合樹脂 (2) を得た。

【 0 0 7 5 】

調製例 3 - 3 乳化重合樹脂 (3) の調製

硬化剤 (B) として、メラミン 1 0 0 部の代わりに、製造例 2 で得られたブロックイソシアネート硬化剤 1 2 8 部を用いたこと以外は、調製例 3 - 1 と同様に調製して、乳化重合樹脂 (3) を得た。

30

【 0 0 7 6 】

調製例 3 - 4 乳化重合樹脂 (4) の調製

滴下ロート、還流冷却器、攪拌装置および温度計付きガラス製反応容器に、カルボキシ基含有樹脂乳化剤 (A) を 1 8 0 部と硬化剤 (B) としてメラミン (商品名 C - 2 3 5 、三井サイテック製) を 1 0 0 部入れ、8 5 で 1 時間反応させた。その中にブタノール 2 8 部、トリエチルアミン 8 部を入れ、脱イオン水 3 0 0 部を 3 0 分かけて一定速度で滴下し、メラミン水分散体を得た。

他の容器で、メチルメタクリレート 3 0 部、スチレン 7 部、2 - エチルヘキシルメタクリレート 5 部、n - ブチルアクリレート 7 部、n - ブチルメタクリレート 1 2 部および 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 1 2 部、アクリル酸 2 部からなる重合性単量体 (C - 1)、そしてカルボキシ基含有樹脂乳化剤 (A) 3 2 部、トリエチルアミン 1 部、脱イオン水 1 1 1 部からなるプレ乳化液を調製した。

40

調製したプレ乳化液と、過硫酸アンモニウム 1 . 2 5 % 水溶液 3 5 部 (重合開始剤) とを、滴下ロートより 7 5 分かけて一定速度で滴下し、反応させた。反応温度は 7 0 を保った。

滴下終了後 1 時間同温度に保った後、3 0 に冷却し、その後取出し、不揮発分 3 0 % の乳化重合樹脂 (4) を得た。

【 0 0 7 7 】

【表 1】

重合性単量体 (C)	(C-1)	(C-2)
スチレン	10.0	10.0
メチルメタクリレート	40.0	40.0
n-ブチルアクリレート	9.0	9.0
n-ブチルメタクリレート	16.0	16.0
2-エチルヘキシルメタクリレート	7.0	7.0
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	16.0	16.0
アクリル酸	2.0	2.0
KBM-503	0.0	2.0

10

* KBM-503 : 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越シリコン社)

【0078】

調製例 3-5 乳化重合樹脂 (5) の調製

滴下ロート、還流冷却器、攪拌装置および温度計付きガラス製反応容器に、脱イオン水 80 部と硫酸アンモニウム系反応性乳化剤 (商品名ラテムル PD-104、花王製) 1 部とを仕込み、70℃まで昇温した。その中に、メチルメタクリレート 40 部、スチレン 10 部、2-エチルヘキシルメタクリレート 7 部、n-ブチルアクリレート 9 部、n-ブチルメタクリレート 16 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 16 部、アクリル酸 2 部、硫酸アンモニウム系反応性乳化剤 24 部、脱イオン水 111 部からなるプレ乳化液と、重合開始剤として過硫酸アンモニウム 1.25% 水溶液 35 部を滴下ロートより 120 分かけて一定速度で滴下し、反応させた。反応温度は 70℃を保った。滴下終了後 1 時間同温度に保った後、30℃に冷却し、その後取出し、不揮発分 30% の乳化重合樹脂 (5) を得た。

20

【0079】

調製例 3-6 乳化重合樹脂 (6) の調製

滴下ロート、還流冷却器、攪拌装置および温度計付きガラス製反応容器に、脱イオン水 80 部と硫酸アンモニウム系反応性乳化剤 (商品名ラテムル PD-104、花王製) 3 部とを仕込み、70℃まで昇温した。その中に、メチルメタクリレート 40 部、スチレン 10 部、2-エチルヘキシルメタクリレート 7 部、n-ブチルアクリレート 9 部、n-ブチルメタクリレート 16 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 16 部、アクリル酸 2 部、硫酸アンモニウム系反応性乳化剤 24 部、脱イオン水 100 部からなるプレ乳化液と、重合開始剤として過硫酸アンモニウム 1.25% 水溶液 35 部を滴下ロートより 120 分かけて一定速度で滴下し、反応させた。反応温度は 70℃を保った。滴下終了後 1 時間同温度に保った後、30℃に冷却し、その後取出し、不揮発分 30% の乳化重合樹脂 (6) を得た。

30

【0080】

実施例 1

製造例 3-1 で得られた乳化重合樹脂 (1) 33 部に、脱イオン水 67 部を混合し、トリエチルアミンを pH 8.0 になるまで加えて、アニオン電着塗料組成物 (固形分 10%) を調製した。

40

得られたアニオン電着塗料組成物中に、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 μm) および封孔処理 (80℃の熱水に 3 分浸漬) を施したシルバー色の基材を浸漬し、塗装電圧 80 ~ 200 V の直流電圧を 2.5 分間印加して、硬化膜厚が 7 μm になるように電着塗装した。その後、180℃にて 30 分間焼付けて、硬化電着塗膜を有する塗装板を得た。

【0081】

実施例 2 ~ 4

50

乳化重合樹脂（１）の代わりに、乳化重合樹脂（２）～（４）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして、アニオン電着塗料組成物を調製した。

得られた電着塗料組成物を用いて、実施例１と同様に電着塗装を行い、硬化電着塗膜を有する塗装板を得た。

【００８２】

比較例１

乳化重合樹脂（５）５２５部および硬化剤（Ｂ）であるメラミン（商品名Ｃ－２３５、三井サイテック製）１００部を入れ、トリエチルアミンをｐＨ８．０になるまで加えて、均一になるまで混合し、脱イオン水を徐々に加えて、固形分１０％のアニオン電着塗料組成物を調製した。

得られた電着塗料組成物を用いて、実施例１と同様に電着塗装を行い、硬化電着塗膜を有する塗装板を得た。

【００８３】

比較例２

乳化重合樹脂（５）の代わりに、乳化重合樹脂（６）を用いたこと以外は、比較例１と同様にして、アニオン電着塗料組成物を調製した。

得られた電着塗料組成物を用いて、実施例１と同様に電着塗装を行い、硬化電着塗膜を有する塗装板を得た。

【００８４】

比較例３

ガラス製容器に、調製例１で調製したカルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）を３５０部と硬化剤（Ｂ）としてメラミン（商品名Ｃ－２３５、三井サイテック製）を１００部入れ、さらにトリエチルアミンをｐＨが８．０になるまで加え、均一になるまで混合し、脱イオン水を徐々に加えて、固形分１０％のアニオン電着塗料組成物を調製した。

得られた電着塗料組成物を用いて、実施例１と同様に電着塗装を行い、硬化電着塗膜を有する塗装板を得た。

【００８５】

実施例および比較例で得られたアニオン電着塗料組成物に含まれる各成分の質量比率などを下記表に示す。

【００８６】

【表２】

	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
製造例３	３－１	３－２	３－３	３－４	３－５	３－６	－
乳化重合樹脂	(１)	(２)	(３)	(４)	(５)	(６)	－
カルボキシ基含有樹脂乳化剤(Ａ)	30	30	30	40	0	0	65
乳化剤	0	0	0	0	30	5	0
重合性単量体(Ｃ)	(Ｃ－１)	35	0	35	25	35	60
	(Ｃ－２)	0	35	0	0	0	0
硬化剤(Ｂ)	メラミン	35	35	0	35	35	35
	ブロックイソシアネート	0	0	35	0	0	0
トリエチルアミン	ｐＨ＝８．０に調整						
水	固形分１０％に調整						

* 表の配合量における数値は固形分比率を示す

【００８７】

上記実施例および比較例によって得られた塗装板を用いて、以下の評価試験を行った。結果を下記表に示す。

【００８８】

仕上がり外観評価

得られた硬化電着塗膜を、下記基準に基づき目視評価を行った。

： 攪拌跡または光沢ムラなどがない

×： 攪拌跡または光沢ムラなどがある

【 0 0 8 9 】

60度鏡面光沢度の測定

硬化電着塗膜の光沢を、J I S K - 8 7 4 1 記載の60度鏡面光沢度の規定に従い、入射各と受光角がそれぞれ60度である場合の反射率を測定して、60度鏡面光沢度の基準面の光沢度を100としたときの百分率で表した。

【 0 0 9 0 】

光沢保持率の測定

得られた塗装板に対して、J I S B 7 7 5 3 (2 0 0 7) に規定するS W O M (サンシャインカーボンアーク灯耐候性試験機) による3000時間照射を行った。照射前および照射後の硬化電着塗膜の60度鏡面光沢度を、J I S K - 8 7 4 1 に準拠して測定した。照射前の60度光沢度を100%とし、照射後の光沢度を百分率で表した(光沢保持率(%))。

【 0 0 9 1 】

耐クラック性試験

超促進耐候性試験機(S U V、岩崎電気株式会社製) を用いて、6時間照射、10秒間シャワー、2時間結露および10秒間シャワーを1サイクルとして塗装板を試験にかけ、硬化電着塗膜を下記基準に基づき目視評価した。

- ：60サイクル後においてもクラックの発生が確認されない
- ：45サイクル照射後においてもクラックの発生が確認される
- ×：30サイクル照射後においてもクラックの発生が確認される

【 0 0 9 2 】

耐擦傷性試験

段ボールに200g / c m ² の荷重をかけて、硬化電着塗膜上で、5cmストロークで50往復摩擦した。硬化電着塗膜の塗膜表面についた傷の状態を、下記基準に基づき目視評価した。

- ：傷が見えない
- ：傷は見えるが、面状に白く見えるほどではない
- ×：傷跡が白い面上に見える

【 0 0 9 3 】

引火点の測定

実施例および比較例で得られた電着塗料組成物に対して、J I S - K - 2 2 6 5 に記載のタグ密閉式引火点試験方法に準じて、引火点を評価した。ただし、測定上限を80とした。

【 0 0 9 4 】

【 表 3 】

		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
乳化重合樹脂		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	—
外観評価	仕上がり外観	○	○	○	○	×	×	○
	光沢(60度)	12	10	11	80	外観不良のため 評価不可		90
耐候性評価	光沢保持率	90%	96%	88%	86%			70%
	耐クラック性	△	○	△	△			×
耐擦傷性		○	○	○	△			×
引火点(°C)		68	67	68	55	80以上	80以上	25

【 0 0 9 5 】

実施例のアニオン電着塗料組成物を塗装して得られた硬化電着塗膜はいずれも、良好な仕上がり外観を有していた。また耐候性評価における光沢保持率も高く、耐クラック性も良好であった。

実施例4のアニオン電着塗料組成物の調製に用いた乳化重合樹脂(4) は、カルボキシ

基含有樹脂乳化剤（Ａ）をより多く用いて調製した樹脂である。そのため、樹脂の数平均分子量が低く、得られた硬化電着塗膜の光沢値が高くなっている。

【００９６】

比較例１および２はいずれも、カルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）の代わりに、硫酸アンモニウム系反応性乳化剤を用いて乳化重合して得られた樹脂を用いた例である。この乳化重合樹脂を用いて調製したアニオン電着塗料組成物で塗装して得られた硬化電着塗膜は、攪拌跡がはっきりと視認され、また光沢ムラも大きかった。これは、硫酸アンモニウム系反応性乳化剤を用いて乳化重合して得られた樹脂が、アニオン電着塗料組成物中に多量含まれるため、電着塗装時において過剰の電流が流れたためと考えられる。なお比較例１および２で得られた硬化電着塗膜の塗膜外観は非常に悪いため、他の評価試験を行うことは

10

【００９７】

比較例３は、調製例１で調製したカルボキシ基含有樹脂乳化剤（Ａ）を、乳化剤として用いるのではなく、そのまま塗膜形成樹脂として用いた例である。この例では、耐候性および耐擦傷性などの性能が、実施例のものと比較して劣っていた。また溶液重合によって得られた樹脂を塗膜形成樹脂として用いているため、有機溶媒の含有量が多く、そのため引火点が２５と低い。

【産業上の利用可能性】

【００９８】

本発明のアニオン電着塗料組成物を用いることによって、良好な塗膜外観を有する硬化電着塗膜を形成することができる。本発明のアニオン電着塗料組成物はさらに、乳化重合樹脂を塗膜形成樹脂として含むことから、揮発性有機化合物の含有量が少なく、環境保護の点においても有用性が高い。

20

フロントページの続き

(72)発明者 森 崎 千幸

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開平05-179175(JP,A)

特開昭50-161581(JP,A)

特開平04-202382(JP,A)

特開2002-212488(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00 ~ 10/00

101/00 ~ 201/10