

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5558653号
(P5558653)

(45) 発行日 平成26年7月23日 (2014. 7. 23)

(24) 登録日 平成26年6月13日 (2014. 6. 13)

(51) Int. Cl.	F 1
C09D 163/00 (2006.01)	C09D 163/00
C09D 133/14 (2006.01)	C09D 133/14
C09D 133/00 (2006.01)	C09D 133/00
C09D 175/00 (2006.01)	C09D 175/00
C09D 5/44 (2006.01)	C09D 5/44
	A
	請求項の数 3 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-334222 (P2006-334222)	(73) 特許権者	000192844 神東塗料株式会社
(22) 出願日	平成18年12月12日 (2006. 12. 12)		兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号
(65) 公開番号	特開2008-144070 (P2008-144070A)	(72) 発明者	板野 展昭
(43) 公開日	平成20年6月26日 (2008. 6. 26)		兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号
審査請求日	平成20年7月2日 (2008. 7. 2)		神東塗料株式会社内
		(72) 発明者	廣田 勝亮
			兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号
			神東塗料株式会社内
		審査官	服部 美美
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン性電着塗料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

構成成分として (A) エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂、エポキシ基不含アクリル樹脂、またはポリウレタン樹脂にアミノ基を導入し、このアミノ基を酸でカチオン化することによって得られるカチオン基を有する樹脂、あるいは任意の組み合わせと割合でこれらを混合して得られるカチオン基を有する樹脂 (基剤樹脂)、(B) ブロック化ポリイソシアネート (硬化剤) および (C) 体質顔料であるカオリン、着色顔料、防錆顔料からなる顔料混合物を必須成分とする電着塗料において、石山式嵩比容積測定法によって測定した見掛け比重が $0.05 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ であるカオリンを全顔料混合物中で $25 \sim 80$ 重量% 含有し、塗料全固形分中の顔料混合物の量が $10 \sim 35$ 重量% であることを特徴とするカチオン性電着塗料組成物。

10

【請求項2】

体質顔料であるカオリンの、石山式嵩比容積測定法によって測定した見掛け比重が $0.05 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ である、請求項1に記載のカチオン性電着塗料組成物。

【請求項3】

体質顔料であるカオリンの量が全顔料混合物中 $35 \sim 80$ 重量% で、塗料固形分中の顔料混合物の量が $10 \sim 30$ 重量% である請求項2に記載のカチオン性電着塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、塗料浴液を一定期間攪拌停止して静置した後、再攪拌して電着塗装を行う際、容易に再分散され塗料浴槽にほとんど沈降物が残存しない、塗料安定性に優れた新規なカチオン性電着塗料組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電着塗装は、自動車、電気器具等、袋部構造を有する部材に対し、エアースプレー塗装や静電スプレー塗装と比較して、付き回り性に優れまた環境汚染も少ないことから、プライマー塗装、ワンコート塗装等広く実用化されるに至っている。しかしながら、最近では省エネルギー、環境対応をより積極的に進めるため、電着塗装を休止する場合は塗料浴液の攪拌を極力停止して対応するという要求が高まっている。電着塗料は粘度が極めて低いため、電着塗料に要求される特性を維持しつつ、顔料沈降をいかに抑制するか、あるいは沈降した顔料をいかに容易に再分散させるかということが最大の課題である。

10

【0003】

上記の問題点を解決するために提案された従来技術としては、下記が挙げられるがいずれもいまだ不十分である。

すなわち、特許文献1においては、電着塗料中の固形分に対する顔料灰分が3～10%と極めて低い値に設定されており、従来の電着塗料に比べて塗膜の隠蔽性が劣るという問題点がある。また電着塗料中の固形分も5～12%と低く、塗料の付き回り性が低下し、塗料使用量が増加するという課題を有している。特許文献2においては、使用される顔料が、カーボンブラックあるいは有機顔料に限定されており、特にカオリン、クレー等で代表される無機の体質顔料を含んでいないため、カチオン電着塗料の重要な特性のひとつである耐油ハジキ性が不十分である。

20

【0004】

さらに特許文献3においては、顔料沈降防止剤として、脂肪酸、脂肪酸の誘導体、アミン化合物等の低分子化合物を併用するため、電着塗料の性能に対して悪影響を及ぼす。このためその使用量に限界がある。特許文献4においては、セルロース複合体を併用して、一定時間攪拌停止をした後の塗料の再分散性を改良する技術であるが、明細書に記載のとおり24時間の攪拌停止に対応するものであり、少なくとも3日程度の長期間にわたって攪拌を停止できる技術ではない。

【特許文献1】特開2004-231989号公報（特許請求の範囲）

30

【特許文献2】特開2004-307800号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開2005-247892号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】特開2006-111699号公報（実施例）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は電着塗料の各種の要求性能、例えば防食性、耐水性、素地密着性、平滑性、上塗り適正、塗装作業性等の特性を損なうことなく、長期間の攪拌停止においても、再攪拌を行うと短時間で容易に再分散して組成の均一な塗料浴液が再形成され、電着浴槽の底部にほとんど沈降物が残らない、カチオン電着塗料組成物を提供するものである。本発明において攪拌停止が可能な期間は少なくとも3日間を可能にするものであり、毎週土曜、日曜の休みは確実に攪拌停止が可能である。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、具体的には、構成成分として、(A)エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂、エポキシ基不含アクリル樹脂、またはポリウレタン樹脂にアミノ基を導入し、このアミノ基を酸でカチオン化することによって得られるカチオン基を有する樹脂、あるいは任意の組み合わせと割合でこれらを混合して得られるカチオン基を有する樹脂（基剤樹脂）、(B)ブロック化ポリイソシ

50

アネート（硬化剤）および（C）体質顔料であるカオリン、着色顔料、防錆顔料からなる顔料混合物を必須成分とする電着塗料において、見掛け比重が $0.05 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$ であるカオリンを全顔料混合物中で $25 \sim 80$ 重量%含有し、塗料全固形分中の顔料混合物の量が $10 \sim 35$ 重量%であることを特徴とするカチオン性電着塗料組成物に関する。

【発明の効果】

【0007】

本発明の電着塗料を適用することにより、各種の要求性能、例えば防食性、耐水性、素地密着性、平滑性、上塗り適正、塗装作業性等の特性を損なうことなく、少なくとも3日間の攪拌停止後においても、再攪拌を行うと短時間で容易に再分散して組成の均一な塗料浴液が再形成され、攪拌停止前と同等の性能を実現することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下に、本発明のカチオン電着塗料組成物について詳細に説明する。

[カチオン基を有する樹脂（基剤樹脂）]

本発明の（A）エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂、エポキシ基不含アクリル樹脂、またはポリウレタン樹脂にアミノ基を導入し、このアミノ基を酸でカチオン化することによって得られるカチオン基を有する樹脂、あるいは任意の組み合わせと割合でこれらを混合して得られるカチオン基を有する樹脂（基剤樹脂）において、導入されるアミノ基の量は特に限定はないが、通常樹脂（固形分） 1000 g 当たり $0.5 \sim 3$ 当量が適当である。特に好ましいカチオン基を有する樹脂はエポキシ樹脂およびアクリル樹脂である。

20

【0009】

エポキシ樹脂については、好ましくは平均して1分子当たり2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であり、その分子量は $200 \sim 7000$ 、特に $300 \sim 4000$ が好ましい。具体的に例示すると、一つには1分子中に2個のフェノール性水酸基を有するポリフェノールのグリシジルエーテル、あるいはその重縮合物であり、好ましいポリフェノールとしては、レゾルシン、ハイドロキノン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン（通称ビスフェノールA）、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等を挙げることができる。またその他としては、1分子中に2個のアルコール性水酸基を有するジオールのグリシジルエーテル、あるいはその重縮合物であり、好ましいジオールとしては、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、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール等の低分子ジオール、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グリコール等のオリゴマージオールを挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、上記エポキシ樹脂の混合物も可能である。

30

【0010】

好適な分子量を得るためには、連結剤を用いて上記エポキシ樹脂を高分子量化する。好ましい連結剤には、上記のポリフェノールあるいはジオールがあり、さらには1分子中に2個のカルボキシル基を有するジカルボン酸、例えばアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸、カルボキシル基含有のブタジエン重合体あるいはブタジエン/アクリロニトリル共重合体等を挙げることができる。またアミンとしては、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、モノエタノールアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン等の1級アミン、あるいはヘキサメチレンジアミン等のジアミンの、各アミノ基を2級化したジアミン挙げることができる。またポリイソシアネートによる鎖長延長も可能である。

40

50

特に好ましい高分子量化は、上記ポリフェノールのグリシジルエーテルあるいは上記ジールのグリシジルエーテルを、上記ポリフェノールで連結反応する方法であり、反応温度は70～180が適当である。

【0011】

エポキシ基含有アクリル樹脂については、エポキシ基含有不飽和モノマーと、アクリルモノマーおよび必要に応じてアクリルモノマー以外の不飽和モノマーを、重合開始剤の存在下で共重合して得られる。エポキシ基含有不飽和モノマーとしては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等がある。またアクリルモノマーとしては、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-(*n*-ブトキシメチル)-アクリルアミド等、またアクリルモノマー以外の不飽和モノマーとしては、スチレン、*n*-メチルスチレン、ビニルトルエン、シクロヘキシルビニルエーテル、アクリロニトリル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0012】

上記エポキシ樹脂あるいはエポキシ基含有アクリル樹脂のエポキシ基を、アミノ化するアミノ化剤については、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、モノエタノールアミン、*n*-プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、ジエチルアミン、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、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン等あるいはこれらの混合物を挙げることができる。これらの中で水酸基を有するアルカノールアミン類が特に好ましい。また1級アミノ基をあらかじめケトンと反応させてブロック化後、残りの活性水素とエポキシ基と反応させてもよい。アミノ化の具体的な方法としては、溶剤中または溶剤なしの溶融体中で行うことができ、反応温度は40～150が適当である。

【0013】

エポキシ基不含アクリル樹脂については、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジアリルアミン等のアミノ基含有不飽和モノマーと上記アクリルモノマーおよび必要に応じてアクリルモノマー以外の不飽和モノマーを、重合開始剤の存在下で共重合して得られる。

【0014】

ポリウレタン樹脂については、1分子当たり2個のイソシアネート基を有するジイソシアネートと1分子当たり2個の水酸基を有するジオールを反応させ、末端イソシアネート基に3級アミノ基を有するアミノアルコール等を反応させた樹脂、あるいは末端のイソシアネート基にグリシドール等を反応させたポリウレタン樹脂のエポキシ基を、既述の方法によりアミノ化して得られる。

【0015】

[ブロック化ポリイソシアネート(硬化剤)]

本発明における(B)ブロック化ポリイソシアネート(硬化剤)は、ポリイソシアネートとブロック剤との反応物であり、ポリイソシアネートとしては、芳香族あるいは脂肪族(脂環式を含む)のポリイソシアネートであり、例示すると、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネートおよびこれらの混合物、*p*-フェレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,3あるいは1,4-ビス-(イソシアネートメチル)-シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4

10

20

30

40

50

、4'-ジイソシアネート、ビス-(イソシアネートメチル)-ノルボルナン、3あるいは4-イソシアネートメチル-1-メチルシクロヘキシルイソシアネート、m-あるいはp-キシリレンジイソシアネート、m-あるいはp-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、さらには上記イソシアネートのビュレット変性体あるいはイソシアヌレート変性体、あるいは上記イソシアネートのイソシアネート基の一部を、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジオール等の低分子ジオール、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グリコール、ポリラクトンジオール等のオリゴマージオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオールで連結したポリイソシアネートあるいはこれらの混合物を挙げることができる。

10

【0016】

ブロック剤としては、メタノール、エタノール、n-ブタノール、2-エチルヘキサノール等の脂肪族アルコール化合物、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルルエーテル等のセロソルブ系化合物、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のカルビトール系化合物、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム化合物、 γ -カプロラクタム等のラクタム化合物、フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール系化合物、アセト酢酸エチルエステル、マロン酸ジエチルエステル等の活性メチレン基含有化合物を挙げることができる。

20

【0017】

ポリイソシアネートとブロック剤との反応は、溶剤中あるいは溶剤なしの溶融体中で実施することができる。反応に使用する溶剤としては、ポリイソシアネートと反応しない溶剤、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素を例示することができる。反応温度については特に限定はないが、好ましくは30~150である。

【0018】

本発明のカチオン基を有する樹脂(基剤樹脂)とブロック化ポリイソシアネート(硬化剤)の含有割合は、固形分重量比で90~40/10~60であり、好ましくは85~40/15~60、より好ましくは、80~55/20~45である。

30

【0019】

[見掛け比重が0.05~0.25g/cm³である体質顔料]

本発明の体質顔料とは、塗料分野で一般的に用いられる体質顔料のことで、無機顔料であり比較的透明性で屈折率の低い顔料を指している。その果たす役割としては、塗料の補強、増量効果、塗装作業性の改良、被塗物の目地止め等の特性付与が目的である。本発明において当該目的を達成するためにはカオリンが好適である。

【0020】

一方見掛け比重とは、顔料粉末自身およびその空隙、顔料粉末同士の間隙を含む一定容積の占める重さを表しており、従って物質そのもので特定される空隙、間隙を加味しない真比重とは異なっている。上述の空隙、間隙の割合が大きく見掛け比重の値が小さい顔料は嵩が大きい顔料である。本発明はこの嵩高い体質顔料を使用することが特徴であり、見掛け比重が0.05~0.25g/cm³である体質顔料を使用する。見掛け比重の測定は後述する石山式嵩比容積測定法で行う。

40

【0021】

本発明は見掛け比重が0.05~0.25g/cm³である体質顔料を全顔料中25~80重量%を含有し、塗料全固形分中の顔料量が10~35重量%であることを特徴としている。さらに好ましい範囲は、体質顔料の見掛け比重が0.05~0.2g/cm³であり、また全顔料中の体質顔料は35~80重量%で、全固形分中の顔料量が10~30

50

重量%ある。このことにより攪拌停止が可能な期間について、少なくとも3日間を達成することができる。嵩比重について 0.25 g/cm^3 より大きい場合は顔料沈降量が多くなり、攪拌を一時停止した後の再開後の再分散性も低下する。そういった意味で嵩比重は小さい方が有利であるが、小さすぎると取扱いに不便であり、下限値としては 0.05 g/cm^3 の体質顔料が適当である。

【0022】

体質顔料の使用範囲について、25重量%より少ない場合は当然のことながら、攪拌停止可能な期間が短くなり従来技術と差がなくなり耐油ハジキ性が低下する。また80重量%より多い場合は体質顔料以外の顔料の使用量が減少し不具合が生じる。例えば着色顔料が不足する場合は、塗膜の隠蔽性が低下し目指す色相が十分発揮できない。また防錆顔料が不足する場合は、カチオン電着塗料の特徴である防錆性が十分発揮できない。塗料固形分中の顔料量が10重量%より低い場合は、塗膜の隠蔽性が低下し耐油ハジキ性も低下する。逆に顔料量が35重量%より高い場合は、攪拌を停止した場合顔料の沈降量が増加し攪拌開始後の再分散性も低下する。

10

【0023】

本発明に使用可能な体質顔料としてのカオリンは、J. M. Huber Corporation製のPOLYGLOSS90(0.19 g/cm^3)である。なお上記()内の数字は石山式嵩比容積測定法により測定した見掛け比重の値である。

【0024】

[石山式嵩比容積測定法]

試料10gを正確に100ml程度の目盛り付き容器に秤量し、蓋をした後高さ45mmのところから1回/2秒の速さで500回落下させてその容積(acm^3)を読み取り、下記式より見掛け比重を求める。

$$\text{見掛け比重}(\text{g/cm}^3) = 10 \text{ g} / \text{acm}^3$$

20

【0025】

本発明のカチオン性電着塗料組成物には、さらに必要に応じて本発明の体質顔料以外に着色顔料、防錆顔料等を併用することができる。例えば、チタンホワイト、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料、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、亜リン酸アルミニウム、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、リンモリブデン酸亜鉛、リンモリブデン酸アルミニウム、水酸化ビスマス等の防錆顔料が挙げられる。

30

【0026】

本発明の体質顔料を所定量使用することにより、攪拌を停止した場合でも、顔料沈降を抑制し、またある程度沈降した場合でも、再攪拌により容易に再分散が可能な電着塗料を得ることができるが、顔料沈降を防止する助剤、沈降した顔料の再分散性を高める助剤等を併用しさらに効果を高めることができる。このような助剤を例示すると、セルロース系化合物、粘弾性調整剤、顔料分散剤等であり、具体的には旭化成ケミカルズ(株)製のセオラスRC-N30、RC-N81、RC-591、セオラスクリームFP-03、サン

40

ノブコ(株)製のSNシックナー601、SNシックナー612、SNシックナー621N、SNシックナー623N、BYK Chemie社製のBYK-420、BYK-425、EFKA ADDITIVES B.V.社製のEFKA4500、EFKA4530、EFKA4550等が挙げられる。

【0027】

[顔料分散ペーストの調製]

顔料分散については通常の方法が用いられる。すなわち顔料分散樹脂として3級アミノ基を含有するエポキシ樹脂あるいはアクリル樹脂、4級アンモニウム塩基を含有するエポキシ樹脂等を使用し、必要により水、中和用の酸、親水性溶剤を併用して、本発明の体質顔料およびその他の顔料を、既存の分散機により分散して顔料分散ペーストを得る。

50

【 0 0 2 8 】

[電着塗料組成物の調製]

カチオン基を有する基剤樹脂、硬化剤としてのブロック化ポリイソシアネート、中和剤としてのリン酸、トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、蟻酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、クエン酸、リンゴ酸、スルファミン酸等を水性媒体中に分散させて得られる水分散樹脂組成物、上記の顔料ペースト、および必要により溶剤を混合し、水で濃度調製を行い電着塗料組成物を得る方法が一般的であるが、カチオン基を有する基剤樹脂、ブロック化ポリイソシアネート、顔料ペースト、中和剤の全てをあらかじめ混合した後、水性媒体中に分散させて電着塗料組成物を得る方法もある。電着塗料の固形分は20%前後に調整し塗装に供せられる。好ましい中和剤量は塗料PHが5~8程度に調整されるように決定される。また必要により消泡剤、ハジキ防止剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、硬化触媒等の一般的な塗料用添加剤を含むことができる。

10

【 0 0 2 9 】

[電着塗装方法]

本発明の電着塗料組成物は周知の方法で被塗物に塗装される。被塗物については、あらかじめリン酸亜鉛処理等の表面処理が施された導体が好ましいが、処理が施されていないものであっても特に問題はない。被塗物を陰極に接続し、塗料温度15~35℃、負荷電圧100~400V、通電時間30秒~5分で電着塗装を行い、塗装後焼付け炉中で100~200℃、10~40分間焼付けて硬化塗膜を得る。塗膜厚については特に制限はないが10~40μmが適当である。

20

【 実施例 1 】

【 0 0 3 0 】

次に、本発明について実施例を挙げ更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお下記における配合量等の数字は特別な記載のない限り、重量部、重量%を表す。

【 0 0 3 1 】

[基剤樹脂の製造]

製造例 1

攪拌器、温度計、冷却管を備えた反応容器にグリシエールPP-300P(三洋化成(株)製のポリプロピレングリコール系のエポキシ樹脂)600部、エポトートYD-128(東都化成(株)製のビスフェノールA系の液状エポキシ樹脂)1122部、ビスフェノールA684部、トリブチルアミン1部を仕込み、攪拌、加熱を行って150℃まで昇温した。150℃で6時間保持した後、プロピレングリコールモノメチルエーテル1121部を徐々に仕込み100℃まで冷却した。その後ジエタノールアミン210部を仕込み100℃で2時間保温してエポキシ系基剤樹脂A1を得た。固形分は70%であった。

30

【 0 0 3 2 】

製造例 2

攪拌器、温度計、冷却管を備えた反応容器にエポトートYD-014(東都化成(株)製のビスフェノールA系の固形エポキシ樹脂)1900部、プロピレングリコールモノメチルエーテル904部を仕込み、攪拌、加熱を行って90℃まで昇温した。次いで同温度を保持しながらジエタノールアミン210部を仕込み、2時間保温してエポキシ系基剤樹脂A2を得た。固形分は70%であった。

40

【 0 0 3 3 】

製造例 3

攪拌器、温度計、冷却管を備えた反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテル145部、エチレングリコールモノブチルエーテル145部、イソプロパノール110部を仕込み、攪拌、加熱を行って105℃まで昇温した。昇温後還流下にブチルアクリレート450部、メチルメタクリレート100部、スチレン150部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート200部、ジメチアミノプロピルアクリルアミド100部、アゾビスイソブチロニトリル30部の混合液を2時間かけて滴下した後4時間保温してアクリル系基剤

50

樹脂 A 3 を得た。固形分は 70 % であった。

【 0034 】

[顔料分散樹脂の製造]

製造例 4

攪拌器、温度計、冷却管を備えた反応容器にメチルイソブチルケトン 292 部、スミジュール T - 80 (住化バイエルウレタン(株)製のトリレンジイソシアネート)を 835 部仕込み、50 以下で 2 - エチルヘキサノール 686 部を 1 時間かけて滴下し、その後 3 時間保温して反応中間体を得た。

攪拌器、温度計、冷却管を備えた別の反応容器にエポトート YD - 014 (東都化成(株)製のビスフェノール A 系の固形エポキシ樹脂) 3039 部、メチルイソブチルケトン 1303 部を仕込み 95 まで昇温し、上記中間体を仕込んで 95 で 5 時間反応させた。その後エチレングリコールモノブチルエーテル 1040 部を仕込み、減圧下 90 前後でメチルイソブチルケトンを留去した。その後エチレングリコールモノブチルエーテル 1565 部を仕込み、ジメチルエタノールアミン 409 部と 50 % 乳酸 579 部の混合物を仕込んで 80 で 3 時間反応させて、4 級アンモニウム塩型の顔料分散樹脂 D 1 を得た。固形分は 60 % であった。

10

【 0035 】

製造例 5

攪拌器、温度計、冷却管を備えた反応容器にエポトート YD - 128 (東都化成(株)製のビスフェノール A 系の液状エポキシ樹脂) 748 部、エポトート YD 011 (東都化成(株)製のビスフェノール A 系の固形エポキシ樹脂) 1900 部、プロピレングリコールモノメチルエーテル 1392 部を仕込み、攪拌、加熱を行って 100 まで昇温した。次いでジエチルアミノプロピルアミン 390 部、ジエタノールアミン 210 部を仕込み、100 で 2 時間保温して 3 級アミン型の分散樹脂 D 2 を得た。固形分は 70 % であった。

20

【 0036 】

[ブロック化ポリイソシアネート(硬化剤)の製造]

製造例 6

攪拌器、温度計、冷却管を備えた反応容器にイソホロン 133 部、トルエン 150 部、VESTANAT T - 1890 / 100 (デグサ AG 社製イソホレンジイソシアネートのヌレート体) 333 部、コロネート HX (日本ポリウレタン(株)社製ヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート体) 300 部を仕込み 60 まで昇温した。次いで 60 を保持しながらメチルエチルケトンオキシム 261 部を 1 時間で滴下し、さらに 60 で 2 時間保温した。最後にプロピレングリコールモノメチルエーテル 100 部を仕込んで固形分 75 % のブロック化ポリイソシアネート B 1 を得た。

30

【 0037 】

[水分散樹脂液の調製]

表 1、2 の配合により、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、88 % 蟻酸、脱イオン水の混合液中に、基剤樹脂、硬化剤の混合物をよく攪拌しながら徐々に仕込みそれぞれの水分散樹脂液を得た。

【 0038 】

[顔料ペーストの調整]

表 1、2 の配合により、顔料分散樹脂、88 % 蟻酸、脱イオン水、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、錫触媒、顔料をディゾルバーで十分攪拌した後、横型サンドミルを用いて粒ゲージ粒度が 10 μm 以下になるまで分散し、それぞれの顔料ペーストを得た。

40

【 0039 】

[電着塗料の調製]

上記水分散樹脂液および顔料ペーストを表 1、2 のとおり配合して、それぞれ実施例および比較例の電着塗料を得た。

[塗装試験板の作製および試験結果]

50

上記で得られた電着塗料を用いてカーボン電極を陽極としリン酸亜鉛処理板（日本テストパネル（株）製のPB-L3080、0.8×70×150mm）を陰極とし、焼き付け後の膜厚が20μmとなる条件で電着塗装を行い、150℃で25分間焼き付けを行った。電着塗料の性状および塗膜性能試験結果を表3、4に示す。

【0040】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
水分分散樹脂	基剤樹脂A1	562	—	414	523	—	360
	基剤樹脂A2	—	559	—	—	484	—
	基剤樹脂A3	—	—	139	—	—	90.2
	硬化剤B1	260	265	259	247	231	215
脂液	プロピレングリコールモノアセテート	28.2	29.3	27.8	24.8	23.8	21.9
	88%蟻酸	10.6	11.1	10.5	9.01	8.63	7.95
	脱イオン水	2869	2843	2873	2801	2816	2781
顔料ペー	顔料分散樹脂D1	37.5	38.7	37.1	43.1	50.9	63.7
	顔料分散樹脂D2	32.1	33.1	31.7	36.9	43.6	54.7
	88%蟻酸	1.33	1.38	1.31	1.46	1.72	2.17
	脱イオン水	114	130	112	171	173	211
	ジエチレングリコールモノアセテート	—	—	—	11.0	12.9	16.1
	KC-100	1.21	1.22	1.20	2.68	2.49	2.32
スト	POLYGLOSS90	44.8	58.4	67.5	62.6	81.0	91.2
	ASP-200	—	—	—	—	—	—
	タビユ7R-900	—	—	—	60.8	65.9	76.9
	カーボンブラックMA-100	35.6	26.2	22.2	—	—	—
	K-WHITE#110S	1.73	1.74	1.73	2.42	2.40	2.40
	EXPERT NP-1162	1.73	1.74	1.73	2.98	2.95	2.96
塗料	体質顔料量 (%)	53	66	73	49	53	53
	固形分中顔料量 (%)	12	12	13	18	21	24
	全固形分 (%)	18	18	18	18	18	18

10

20

30

40

【0041】

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
水分散樹脂	基剤樹脂 A 1	—	389	387	502	617	—
	基剤樹脂 A 2	520	—	—	—	—	307
	基剤樹脂 A 3	—	126	—	—	—	—
	硬化剤 B 1	250	243	183	235	288	141
脂液	プロピレングリコールメタクリレート	29.3	27.8	19.2	27.1	29.5	17.2
	88% 蟻酸	10.3	10.0	6.98	9.75	10.7	5.48
	脱イオン水	2813	2846	2747	2849	2869	2681
顔料ペ ス ト	顔料分散樹脂 D 1	50.3	48.2	82.8	51.3	20.2	104
	顔料分散樹脂 D 2	43.0	41.2	71.1	44.0	17.4	88.8
	88% 蟻酸	1.79	1.70	2.80	1.70	0.77	3.50
	脱イオン水	169	146	255	146	77.0	351
	ジエチレングリコールメタクリレート	—	—	21.1	—	5.81	26.2
	KC-100	1.14	1.12	1.98	1.09	3.17	1.54
塗料	POLYGLOSS90	—	—	—	26.4	20.4	147
	ASP-200	66.6	57.5	90.0	—	—	—
	タイピュアR-900	—	—	127	—	35.6	121
	カーボンブラックMA-100	42.1	59.1	—	103	—	—
	K-WHITE#110S	1.74	1.74	2.42	1.74	2.44	2.38
	EXPERT NP-1162	1.74	1.74	2.98	1.74	3.00	2.93
塗料	体質顔料量 (%)	59	48	41	20	33	54
	固形分中顔料量 (%)	16	17	30	18	8	38
	全固形分 (%)	18	18	18	18	18	18

10

20

30

【0042】

[原料の説明]

KC-100

共同薬品(株)製 ジブチル錫オキサイド(触媒)

POLYGLOSS90

J.M.Huber Corporation製 カオリン(体質顔料)

見掛け比重 0.19 g/cm³

ASP-200

Engelhard Corporation製 カオリン(体質顔料)

見掛け比重 0.32 g/cm³

タイピュアR-900

デュポン(株)製 酸化チタン(着色顔料)

カーボンブラックMA-100

三菱化学(株)製 カーボンブラック(着色顔料)

K-WHITE#110S

テイカ(株)製 防錆顔料

EXPERT NP-1162

東邦顔料工業(株)製 防錆顔料

【0043】

40

【表 3】

[試験結果]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
塗料	沈降率 (%)	3.1	3.2	3.7	5.3	5.1	6.6
	再分散率 (%)	87	88	92	85	89	83
塗	外観	○	○	○	○	○	○
	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○
膜	耐衝撃性	50cm 以上	50cm 以上	50cm 以上	50cm 以上	50cm 以上	50cm 以上
	耐塩水噴霧性 錆幅 mm	1.9mm	2.1mm	2.0mm	2.6mm	2.3mm	2.6mm
	耐油ハジキ性	○	○	○	○	○	○

10

【0044】

【表 4】

[試験結果]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
塗料	沈降率 (%)	28	21	42	31	10	50
	再分散率 (%)	61	54	43	45	75	57
塗	外観	○	○	○	○	○	○
	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○
膜	耐衝撃性	50cm 以上	50cm 以上	50cm 以上	50cm 以上	50cm 以上	50cm 以上
	耐塩水噴霧性 錆幅 mm	1.9mm	2.0mm	2.7mm	2.0mm	1.9mm	2.5mm
	耐油ハジキ性	○	○	○	△	×	○

20

30

【0045】

[試験評価方法]

(1) 沈降率、再分散率 1Lのビーカー(内径85mm)に塗料800mlを採取し4日間静置後、沈降物を残して塗料上層液を別のビーカーに移し替え沈降物の重量(a)を測定する。次いでこの沈降物に、1mの高さから移し替えた塗料上層液を落下させた後、再度塗料上層液を移し替え、1Lビーカー内に分散されずに残った沈降物の重量(b)を測定する。塗料800ml中の固形分重量を(c)として下記式から沈降率および再分散率を計算する。沈降率は値が低い方が優れ、再分散率は値が高い方が優れる。

$$\text{沈降率} = (a / c) \times 100 (\%)$$

$$\text{再分散率} = (1 - b / a) \times 100 (\%)$$

40

(2) 外観 目視で判定しワキ、ブツ等が認められないものを ○ と判定する。

(3) 耐溶剤性 塗膜をエタノール/アセトン重量比が1/1の混合液で溶剤拭きを行う

。

○ : 10回連続拭きを行い塗膜に変化なし

○ : 塗膜の艶引け、膨潤あるいは一部溶解がある

× : 塗膜が溶解して下地の露出が見られる

(4) 耐衝撃性 DuPont式 1/2インチ500gでの落下距離(cm)

(5) 耐塩水噴霧試験 JIS-Z-2731に準じて行った。電着塗装面に素地に達する傷をカッターナイフで入れ、500時間後の錆幅を評価する。

50

(6) 耐油ハジキ性 焼き付け前の電着塗膜上に内径15mm、高さ5mmの容器を設置し、その中に機械油/キシレンの重量比で1/9の混合液、および水をそれぞれ一滴ずつ入れた状態で、150℃で25分間焼き付け、塗膜上に突沸飛散した機械油によって生じるクレータの状態を目視で観察する。

○ : 塗膜表面にクレータの発生がない

△ : 塗膜表面に直径3mm以下で浅いクレータが発生する

× : 塗膜表面に直径3mmより大きく深いクレータが発生する

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明の電着塗料を適用することにより、少なくとも3日間の攪拌停止後においても、再攪拌を行うと短時間で容易に再分散して組成の均一な塗料浴液が再形成され、攪拌停止前と同等の性能を実現することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
 C 0 9 D 7/12 (2006.01) C 0 9 D 7/12

(56) 参考文献 特開2005-041951(JP,A)
 特開2005-247892(JP,A)
 特開2001-040288(JP,A)
 特開2006-169396(JP,A)
 特開2005-023303(JP,A)
 特開2004-123942(JP,A)
 特開平05-320545(JP,A)
 特開平04-018460(JP,A)
 特開2000-007960(JP,A)
 特開平06-065791(JP,A)
 特開2003-176457(JP,A)
 特開昭61-141973(JP,A)
 特開2003-114333(JP,A)
 特開2000-178480(JP,A)
 特開2006-070201(JP,A)
 特開2003-268293(JP,A)
 特開2001-226638(JP,A)
 特開平10-168352(JP,A)
 特開平07-166091(JP,A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
 C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
 B 0 5 D 1 / 0 0 - 7 / 2 6