

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年3月30日(30.03.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/051901 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/02 (2006.01) C09D 5/44 (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/078113
- (22) 国際出願日: 2016年9月23日(23.09.2016)
- (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 2015-188732 2015年9月25日(25.09.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社(NIPPON PAINT AUTOMOTIVE COATINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 宮前 治広(MIYAMAE, Nobuhiro); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP). 太田 達夫(OHTA, Tatsuo); 〒5731153 大阪府枚方市招提大谷2丁目14番1号 日本ペイント・オートモーティブコーティングス株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号梅

田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所
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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: カチオン電着塗料組成物の調製方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a method for preparing a cationic electrodeposition coating composition that has excellent anti-rust performance in an edge section. The present invention provides a method for preparing a cationic electrodeposition coating composition that includes a step in which a resin emulsion (i) and a pigment dispersion paste are mixed. The resin emulsion (i) contains an aminated resin (A) and a block isocyanate curing agent (B). The pigment dispersion paste contains a metal compound (C), a pigment dispersion resin (D), and a pigment (E). The metal compound (C) is at least one of a metal oxide and a metal hydroxide containing at least one substance selected from the group consisting of La, Nd, Y, Pr, Yb, and Ce as a metal element. The pigment dispersion paste is prepared by a step in which the metal compound (C) and the pigment dispersion resin (D) are mixed and the mixture obtained thereby is mixed with the pigment dispersion resin (D) and the pigment (E).

(57) 要約: 本発明は、エッジ部防錆性能に優れたカチオン電着塗料組成物の調製方法を提供することを課題とする。本発明は、樹脂エマルジョン(i)および顔料分散ペーストを混合する工程を包含する、カチオン電着塗料組成物の調製方法であって、上記樹脂エマルジョン(i)は、アミン化樹脂(A)およびブロックイソシアネート硬化剤(B)を含み、上記顔料分散ペーストは、金属化合物(C)、顔料分散樹脂(D)および顔料(E)を含み、上記金属化合物(C)は、金属元素として、La、Nd、Y、Pr、YbおよびCeからなる群から選択される1種またはそれ以上を含む、金属酸化物および金属水酸化物の少なくとも1種であり、上記顔料分散ペーストは、上記金属化合物(C)と、上記顔料分散樹脂(D)を混合し、得られた混合物と、上記顔料分散樹脂(D)と、上記顔料(E)とを混合する工程によって調製される、カチオン電着塗料組成物の調製方法を提供する。

WO 2017/051901 A1

明 細 書

発明の名称： カチオン電着塗料組成物の調製方法

技術分野

[0001] 本発明は、エッジ部防錆性能に優れたカチオン電着塗料組成物の調製方法を提供する。

背景技術

[0002] 金属基材などの被塗物の表面には、種々の役割を持つ複数の塗膜を形成して、被塗物を保護すると同時に美しい外観を付与している。一般に、被塗物に防食性を付与する塗膜としては、電着塗装により形成される電着塗膜が広く用いられている。電着塗装は、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、特に自動車車体など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。このような電着塗装として、カチオン電着塗料組成物を用いる電着塗装が広く用いられている。

[0003] 塗膜は、被塗物の防食性付与が求められることに加えて、その表面状態の良好さも求められる。塗膜の表面状態を向上させる手段として、塗膜形成時に塗膜のレベリング性を向上させる方法がある。例えば、加熱などの硬化時に熱フローによって塗膜をレベリングさせ、塗膜の表面状態を向上させることができる。一方、被塗物がエッジ部を有する場合は、このエッジ部の塗装は電着塗装を用いる場合であっても困難である。さらに、このレベリング作用そして熱フローによって加熱硬化時にエッジ部から塗膜が流れてしまうことがあり、これによって防錆性が劣ることとなる。そのため、エッジ部を有する被塗物の塗装においては、エッジ部の防錆性を向上させる手段が求められている。

[0004] エッジ部の防錆性を向上させる方法として、例えば電着塗膜加熱硬化時の熱フローによる電着塗膜の流れを抑制することにより、エッジ部の膜厚を確保し、これにより防錆性を向上させる手法が挙げられる。この手法において

は、加熱硬化時の熱フローによる塗膜の流れを抑制するために、電着塗料組成物中に増粘剤を添加するなどの手法によって、電着塗料組成物の粘度を高めるなどの手法がとられる。しかしながら、電着塗料組成物に増粘剤を添加することによって、塗膜のレベリング性が劣ることとなり、エッジ部以外の平坦部などの表面状態が劣ることとなる。このため、被塗物のエッジ部の防錆性の向上と、塗膜の表面状態の向上（塗膜平滑性の向上）との両立は、一般に困難である。

[0005] 特開2010-144104号公報（特許文献1）には、（a）アミン濃度1.0mol/kg以上のアミン変性エポキシ樹脂、（b）ブロックイソシアネート化合物、（c）陽イオン交換された非晶質シリカ微粒子を必須成分とする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。このカチオン電着塗料組成物は、被塗物に対するエッジカバー性と平滑性に優れた塗膜を形成することができると記載されている（[0001]段落など）。この特許文献1には、（c）成分に由来する構造粘性挙動の発現によって、エッジカバー性を高めることができることが記載されている（[0029]段落など）。一方で、（c）成分は粒状物であるため、電着塗料組成物において凝集し、得られる塗膜の平滑性が劣ることとなるおそれがある。例えば[0032]段落などには、（c）成分の量が多いと平滑性が悪化することが記載されている。

[0006] 特開平5-239386号公報（特許文献2）には、ランタン化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする電着塗料用組成物が記載されている。この特許文献2に記載される電着塗料用組成物においては、ランタン化合物は、基本的に顔料ペースト中に含まれる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2010-144104号公報

特許文献2：特開平5-239386号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 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、エッジ部防錆性能に優れ、かつ優れた塗膜外観を有する硬化塗膜を形成することができる電着塗料組成物の調製方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 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]

樹脂エマルション（i）および顔料分散ペーストを混合する工程を包含する、カチオン電着塗料組成物の調製方法であって、

上記樹脂エマルション（i）は、アミン化樹脂（A）およびブロックイソシアネート硬化剤（B）を含み、

上記顔料分散ペーストは、金属化合物（C）、顔料分散樹脂（D）および顔料（E）；を含み、

上記金属化合物（C）は、金属元素として、La、Nd、Y、Pr、YbおよびCeからなる群から選択される1種またはそれ以上を含む、金属酸化物および金属水酸化物の少なくとも1種であり、

上記顔料分散ペーストは、
上記金属化合物（C）と、上記顔料分散樹脂（D）を混合し、得られた混合物と、上記顔料分散樹脂（D）と、上記顔料（E）とを混合する工程によって調製される、
カチオン電着塗料組成物の調製方法。

[2]

樹脂エマルション（i）および顔料分散ペーストを混合する工程を包含する、カチオン電着塗料組成物の調製方法であって、

上記樹脂エマルション（i）は、アミン化樹脂（A）およびブロックイソシアネート硬化剤（B）を含み、

上記顔料分散ペーストは、金属化合物（C）、顔料分散樹脂（D）、封鎖剤（G）および顔料（E）；を含み、

上記金属化合物（C）は、金属元素として、L a、N d、Y、P r、Y b およびC e からなる群から選択される１種またはそれ以上を含む、金属酸化物および金属水酸化物の少なくとも１種であり、

上記封鎖剤（G）は、水酸基価１５０～６５０mg KOH/g およびアミン価３０～１９０mg KOH/g であるアミン変性エポキシ樹脂（G－１）および多価酸（G－２）からなる群から選択される１種またはそれ以上を含み、および

上記顔料分散ペーストは、
上記金属化合物（C）と、上記顔料分散樹脂（D）と、封鎖剤（G）とを混合し、得られた混合物と、上記顔料分散樹脂（D）と、上記顔料（E）とを混合する工程によって調製される、
カチオン電着塗料組成物の調製方法。

[3]

樹脂エマルジョン（i）および顔料分散ペーストを混合する工程を包含する、カチオン電着塗料組成物の調製方法であって、

上記樹脂エマルジョン（i）は、アミン化樹脂（A）およびブロックイソシアネート硬化剤（B）を含み、

上記顔料分散ペーストは、金属化合物（C）、顔料分散樹脂（D）、有機酸（F）、封鎖剤（G）および顔料（E）；を含み、

上記金属化合物（C）は、金属元素として、L a、N d、Y、P r、Y b およびC e からなる群から選択される１種またはそれ以上を含む、金属酸化物および金属水酸化物の少なくとも１種であり、

上記有機酸（F）は、ヒドロキシモノカルボン酸およびスルホン酸からなる群から選択される１種またはそれ以上の化合物であり、

上記封鎖剤（G）は、水酸基価１５０～６５０mg KOH/g およびアミン価３０～１９０mg KOH/g であるアミン変性エポキシ樹脂（G－１）および多価酸（G－２）からなる群から選択される１種またはそれ以上を含み、および

上記顔料分散ペーストは、
上記金属化合物（C）と、上記有機酸（F）とを混合し、得られた混合物と、
上記顔料分散樹脂（D）と、上記封鎖剤（G）とを混合し、次いで上記顔料（E）を混合する工程によって調製される、
カチオン電着塗料組成物の調製方法。

[4]

上記多価酸（G-2）は、2またはそれ以上のカルボン酸基を有する化合物およびリン酸基を有する化合物からなる群から選択される1種またはそれ以上である、上記[2]または[3]の調製方法。

[5]

上記多価酸（G-2）は、酒石酸、クエン酸、リン酸、縮合リン酸、リンゴ酸およびポリアクリル酸からなる群から選ばれる1種またはそれ以上である、上記[2]～[4]いずれかの調製方法。

[6]

上記金属化合物（C）における金属のモル数と、上記有機酸（F）のモル数との比率は、（C）：（F）＝1：0.3～1：2.7の範囲内である、上記[3]の調製方法。

[7]

上記有機酸（F）は、乳酸、ジメチロールプロピオン酸およびメタンスルホン酸からなる群から選択される1種またはそれ以上である、上記[3]または[6]の調製方法。

[8]

上記金属化合物（C）に含まれる金属元素はLaである、上記調製方法。

[9]

上記金属化合物（C）の量は、電着塗料組成物中に含まれる樹脂エマルション（i）の固形分に対して、金属元素換算で0.01～2質量%である、上記調製方法。

[10]

上記顔料分散ペーストに含まれる、顔料（E）および顔料分散樹脂（D）の比率は、固形分質量比として、顔料（E）／顔料分散樹脂（D）＝1／0.1～1／1.5の範囲内である、上記調製方法。

[11]

上記顔料（E）の混合においてさらにビスマス化合物（H）を混合する、上記調製方法。

[12]

上記金属化合物（C）の混合においてさらにビスマス化合物（H）を混合する、上記調製方法。

発明の効果

[0010] 本発明の電着塗料組成物の調製方法を用いて得られた電着塗料組成物を電着塗装することによって、エッジ部防錆性能に優れ、かつ優れた塗膜外観を有する硬化塗膜を形成することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の電着塗料組成物の調製方法は、いずれも、金属元素としてLa、Nd、Y、Pr、YbおよびCeからなる群から選択される1種またはそれ以上を含む、金属酸化物および金属水酸化物の少なくとも1種である、金属化合物（C）を含む顔料分散ペーストを調製する工程を包含する。そして本発明の調製方法は、金属化合物（C）を含む顔料分散ペーストを特定の工程によって調製することによって、顔料分散ペーストを含む電着塗料組成物が、良好なエッジ部防錆性能、塗膜外観および塗装性を提供することを特徴とする。

[0012] 樹脂エマルション（i）

本発明の調製方法によって得られる電着塗料組成物は、アミン化樹脂（A）およびブロックイソシアネート硬化剤（B）を含む樹脂エマルション（i）を含む。樹脂エマルション（i）は、必要に応じて他の成分をさらに含んでもよい。

[0013] アミン化樹脂（A）

アミン化樹脂（A）は電着塗膜を構成する塗膜形成樹脂である。アミン化樹脂（A）として、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カチオン変性エポキシ樹脂が好ましい。一般にカチオ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／またはその酸塩などのアミン類との反応によって開環して調製される。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など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号公報に記載の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イソシアネート基をメタノール、エタノールなど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調製することができる。

[0014] 上記出発原料樹脂は、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塩基性カルボン酸などにより鎖延長して用いることができる。特にビスフェノール類は、アミン類によるオキシラン環の開環反応時に用いて、鎖延長してもよい。

[0015] また同じく、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、熱フロー性の改良などを目的として、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、オクチル酸などのモノカルボン酸化合物を付加して用いることもできる。

[0016] オキシラン環を開環し、アミノ基を導入する際に使用し得るアミン類の例

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、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。

[0017] アミン化樹脂(A)の数平均分子量は、1,000～5,000であるのが好ましい。数平均分子量が1,000以上であることにより、得られる硬化電着塗膜の耐溶剤性および耐食性などの物性が良好となる。一方で、数平均分子量が5,000以下であることにより、アミン化樹脂の粘度調整が容易となって円滑な合成が可能となり、また、得られたアミン化樹脂(A)の乳化分散の取扱いが容易になる。アミン化樹脂(A)の数平均分子量は1,600～3,200の範囲であるのがより好ましい。

[0018] 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。

[0019] アミン化樹脂(A)のアミン価は、20～100mg KOH/gの範囲内であるのが好ましい。アミン化樹脂(A)のアミン価が20mg KOH/g以上であることにより、電着塗料組成物中におけるアミン化樹脂(A)の乳化分散安定性が良好となる。一方で、アミン価が100mg KOH/g以下であることにより、硬化電着塗膜中のアミノ基の量が適正となり、塗膜の耐水性を低下させるおそれがない。アミン化樹脂(A)のアミン価は、20～80mg KOH/gの範囲内であるのがより好ましい。

[0020] アミン化樹脂(A)の水酸基価は、50～400mg KOH/gの範囲内であるのが好ましい。水酸基価が50mg KOH/g以上であることにより

、硬化電着塗膜において硬化が良好となる。一方で、水酸基価が400 mg KOH/g以下であることにより、硬化電着塗膜中に残存する水酸基の量が適正となり、塗膜の耐水性を低下させるおそれがない。アミン化樹脂（A）の水酸基価は、100～300 mg KOH/gの範囲内であるのがより好ましい。

[0021] 本発明の電着塗料組成物において、数平均分子量が1,000～5,000であり、アミン価が20～100 mg KOH/gであり、かつ、水酸基価が50～400 mg KOH/gであるアミン化樹脂（A）を用いることによって、被塗物に優れた耐食性を付与することができるという利点がある。

[0022] なおアミン化樹脂（A）としては、必要に応じて、アミン価および／または水酸基価の異なるアミン化樹脂を併用してもよい。2種以上の異なるアミン価、水酸基価のアミン化樹脂を併用する場合は、使用するアミン化樹脂の質量比に基づいて算出する平均アミン価および平均水酸基価が、上記の数値範囲であるのが好ましい。また、併用するアミン化樹脂（A）としては、アミン価が20～50 mg KOH/gであり、かつ、水酸基価が50～300 mg KOH/gであるアミン化樹脂と、アミン価が50～200 mg KOH/gであり、かつ、水酸基価が200～500 mg KOH/gであるアミン化樹脂との併用が好ましい。このような組み合わせを用いると、エマルションのコア部がより疎水となりシェル部が親水となるため優れた耐食性を付与することができるという利点がある。

[0023] なおアミン化樹脂（A）は、必要に応じて、アミノ基含有アクリル樹脂、アミノ基含有ポリエステル樹脂などを含んでもよい。

[0024] ブロックイソシアネート硬化剤（B）

ブロックイソシアネート硬化剤（B）（以下、単に「硬化剤（B）」といふことがある）も電着塗膜を構成する塗膜形成樹脂である。ブロックイソシアネート硬化剤（B）は、ポリイソシアネートを、ブロック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。

[0025] 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;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、ウレトニミン、ビューレットおよび/またはイソシアヌレート変性物など);が挙げられる。

[0026] ブロック剤の例としては、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。

[0027] ブロックイソシアネート硬化剤(B)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。

[0028] ブロックイソシアネート硬化剤(B)は、脂肪族ジイソシアネートをブロック剤でブロック化することによって調製された硬化剤と、芳香族ジイソシアネートをブロック剤でブロック化することによって調製された硬化剤とを

併用することが好ましい。

[0029] ブロックイソシアネート硬化剤（B）は、アミン化樹脂（A）の1級アミンと優先的に反応し、さらに水酸基と反応して硬化する。

硬化剤としては、メラミン樹脂またはフェノール樹脂などの有機硬化剤、シランカップリング剤、金属硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の硬化剤を、ブロックイソシアネート硬化剤（B）と併用してもよい。

[0030] 樹脂エマルジョン（i）の調製

樹脂エマルジョン（i）は、アミン化樹脂（A）およびブロックイソシアネート硬化剤（B）それぞれを、有機溶媒中に溶解させて、溶液を調製し、これらの溶液を混合した後、中和酸を用いて中和することにより、調製することができる。中和酸として、例えば、メタンスルホン酸、スルファミン酸、乳酸、ジメチロールプロピオン酸、ギ酸、酢酸などの有機酸が挙げられる。本発明においては、アミン化樹脂（A）および硬化剤（B）を含む樹脂エマルジョンを、ギ酸、酢酸および乳酸からなる群から選択される1種またはそれ以上の酸によって中和するのがより好ましい。

[0031] 硬化剤（B）の含有量は、硬化時にアミン化樹脂（A）中の、1級アミノ基、2級アミノ基または水酸基など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な量が必要とされる。好ましい硬化剤（B）の含有量は、アミン化樹脂（A）と硬化剤（B）との固形分質量比（アミン化樹脂（A）／硬化剤（B））で表して90／10～50／50、より好ましくは80／20～65／35の範囲である。アミン化樹脂（A）と硬化剤（B）との固形分質量比の調整により、造膜時の塗膜（析出膜）の流動性および硬化速度が改良され、塗装外観が向上する。

[0032] 樹脂エマルジョン（i）の固形分量は、通常、樹脂エマルジョン（i）全量に対して25～50質量%、特に35～45質量%であるのが好ましい。ここで「樹脂エマルジョンの固形分」とは、樹脂エマルジョン中に含まれる成分であって、溶媒の除去によっても固形となって残存する成分全ての質量を意味する。具体的には、樹脂エマルジョン（i）中に含まれる、アミン化

樹脂（Ａ）、硬化剤（Ｂ）および必要に応じて添加される他の固形成分の質量の総量を意味する。

[0033] 中和酸は、アミン化樹脂（Ａ）が有するアミノ基の当量に対する中和酸の当量比率として、１０～１００％となる量で用いるのがより好ましく、２０～７０％となる量で用いるのがさらに好ましい。本明細書において、アミン化樹脂（Ａ）が有するアミノ基の当量に対する中和酸の当量比率を、中和率とする。中和率が１０％以上であることにより、水への親和性が確保され、水分散性が良好となる。

[0034] 顔料分散ペースト

本発明の電着塗料組成物の調製方法は、顔料分散ペーストの調製工程として以下の３態様を包含する。

態様例 1

顔料分散ペーストは、金属化合物（Ｃ）、顔料分散樹脂（Ｄ）および顔料（Ｅ）；を含み、

上記金属化合物（Ｃ）は、金属元素として、Ｌａ、Ｎｄ、Ｙ、Ｐｒ、ＹｂおよびＣｅからなる群から選択される１種またはそれ以上を含む、金属酸化物および金属水酸化物の少なくとも１種であり、

上記顔料分散ペーストは、
上記金属化合物（Ｃ）と、上記顔料分散樹脂（Ｄ）を混合し、得られた混合物と、上記顔料分散樹脂（Ｄ）と、上記顔料（Ｅ）とを混合する工程によって調製される、態様。

態様例 2

顔料分散ペーストは、金属化合物（Ｃ）、顔料分散樹脂（Ｄ）、封鎖剤（Ｇ）および顔料（Ｅ）；を含み、

上記金属化合物（Ｃ）は、金属元素として、Ｌａ、Ｎｄ、Ｙ、Ｐｒ、ＹｂおよびＣｅからなる群から選択される１種またはそれ以上を含む、金属酸化物および金属水酸化物の少なくとも１種であり、

上記封鎖剤（Ｇ）は、水酸基価１５０～６５０ｍｇＫＯＨ／ｇおよびアミ

ン価30～190mg KOH/gであるアミン変性エポキシ樹脂（G-1）および多価酸（G-2）からなる群から選択される1種またはそれ以上を含み、および

上記顔料分散ペーストは、
上記金属化合物（C）と、上記顔料分散樹脂（D）と、封鎖剤（G）とを混合し、得られた混合物と、上記顔料分散樹脂（D）と、上記顔料（E）とを混合する工程によって調製される、態様。

態様例3

顔料分散ペーストは、金属化合物（C）、顔料分散樹脂（D）、有機酸（F）、封鎖剤（G）および顔料（E）；を含み、

上記金属化合物（C）は、金属元素として、La、Nd、Y、Pr、YbおよびCeからなる群から選択される1種またはそれ以上を含む、金属酸化物および金属水酸化物の少なくとも1種であり、

上記有機酸（F）は、ヒドロキシモノカルボン酸およびスルホン酸からなる群から選択される1種またはそれ以上の化合物であり、

上記封鎖剤（G）は、水酸基価150～650mg KOH/gおよびアミン価30～190mg KOH/gであるアミン変性エポキシ樹脂（G-1）および多価酸（G-2）からなる群から選択される1種またはそれ以上を含み、および

上記顔料分散ペーストは、
上記金属化合物（C）と、上記有機酸（F）とを混合し、得られた混合物と、上記顔料分散樹脂（D）と、上記封鎖剤（G）とを混合し、次いで上記顔料（E）を混合する工程によって調製される、態様。

以下、顔料分散ペーストに含まれる各成分について詳述する。

[0035] 金属化合物（C）

顔料分散ペーストの調製において用いられる金属化合物（C）は、金属元素として、La、Nd、Y、Pr、YbおよびCeからなる群から選択される1種またはそれ以上を含む金属酸化物および／または金属水酸化物である

、希土類化合物である。金属化合物（C）に含まれる金属元素は、La、Nd、Y、Ybからなる群から選択される1種またはそれ以上であるのが好ましく、Laであるのがさらに好ましい。本発明における電着塗料組成物は、上記金属化合物（C）が含まれることによって、優れたエッジ部防錆性能が得られることとなる。そして本発明は、顔料分散ペーストに対して、上記金属化合物（C）を安定に、かつ、良好なエッジ部防錆性能が発現できるように分散させる方法を提供することを特徴とする。

[0036] 金属化合物（C）の含有量は、電着塗料組成物中に含まれる樹脂エマルション（i）の固形分に対して、金属元素換算で0.01～2質量%となる量であるのが好ましく、0.05～1.5質量%となる量であるのがより好ましく、0.20～1質量%となる量であるのがさらに好ましい。樹脂エマルション（i）の固形分に対する、金属化合物（C）の含有量比率が上記範囲に満たない場合は、十分なエッジ部防錆性能が得られないおそれがある。また、金属化合物（C）の含有量比率が上記範囲を超える場合は、金属化合物（C）の溶解性および均一分散性が低下し、樹脂エマルションおよび電着塗料組成物の保存安定性が低下するおそれがあり、また、得られる硬化電着塗膜の塗膜外観（色むら）が低下するおそれがある。

[0037] 本明細書中において「樹脂エマルションの固形分」とは、樹脂エマルション（i）中に含まれる成分であって、溶媒の除去によっても固形となって残存する成分全ての質量を意味する。具体的には、樹脂エマルションに含まれる、アミン化樹脂（A）、ブロックイソシアネート硬化剤（B）および必要に応じて添加される他の固形成分の質量の総量を意味する。

[0038] 「金属元素換算」とは、金属化合物の含有量に金属元素換算係数（金属化合物量を金属元素量に換算するための係数であり、具体的には、金属化合物中の金属元素の原子量を、金属化合物の分子量で除算した値を意味する。）を積算することにより、目的の金属元素量を求めることである。例えば、金属化合物（C）の金属が酸化ランタン（ La_2O_3 、分子量325.8）である場合、酸化ランタンを0.1質量%含む電着塗料組成物における、ランタ

ンの金属元素換算含有量は、 $0.1 \text{ 質量}\% \times (277.8 \div 325.8)$ の計算により $0.0853 \text{ 質量}\%$ と算出される。

[0039] 金属化合物 (C) は粉体形態であるのが好ましく、その平均粒子径は $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。本明細書中、平均粒子径は体積平均粒子径 D_{50} であり、レーザードップラー式粒度分析計 (日機装社製、「マイクロトラック UPA150」) を用いて、分散体を信号レベルが適性になるようイオン交換水で希釈して測定した値をいう。

[0040] 顔料分散樹脂 (D)

顔料分散樹脂 (D) は、顔料を分散させるための樹脂であり、水性媒体中に分散されて使用される。顔料分散樹脂として、4級アンモニウム基、3級スルホニウム基および1級アミン基から選択される少なくとも1種またはそれ以上を有する変性エポキシ樹脂などの、カチオン基を有する顔料分散樹脂を用いることができる。水性溶媒としてはイオン交換水または少量のアルコール類を含む水などを用いる。

[0041] 顔料分散樹脂 (D) として、水酸基価が $20 \sim 120 \text{ mg KOH/g}$ であるアミン変性エポキシ樹脂が好ましく用いられる。水酸基価が $20 \sim 120 \text{ mg KOH/g}$ であるアミン変性エポキシ樹脂は、例えば、水酸基を有するエポキシ樹脂の水酸基に対して、ハーフブロックイソシアネートを反応させて、ブロックイソシアネート基を導入することによって、調製することができる。

[0042] 上記エポキシ樹脂としては、一般的にはポリエポキシドが用いられる。このエポキシドは、1分子中に平均2個以上の1, 2-エポキシ基を有する。このようなポリエポキシドの有用な例として、上述のエポキシ樹脂が挙げられる。

[0043] エポキシ樹脂と反応させるために用いられる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ブロック剤との反応は、必要に応じた硬化触媒 (例え

ばスズ系触媒など)の存在の下で、攪拌下、ブロック剤を滴下しながら40～50℃に冷却することにより行うことが好ましい。

[0044] 上記のポリイソシアネートは、1分子中に平均で2個以上のイソシアネート基を有するものであれば特に限定されない。具体的な例としては、上記ブロックイソシアネート硬化剤の調製で用いることができるポリイソシアネートを用いることができる。

[0045] 上記のハーフブロックイソシアネートを調製するための適当な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。具体的には、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ヘプチルアルコールなどが挙げられる。

[0046] 上記の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。

[0047] 上記3級アミンとして、炭素数1～6のものが好ましく用いることができる。3級アミンの具体例として、例えば、ジメチルエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリー-n-ブチルアミン、ジフェネチルメチルアミン、ジメチルアニリン、N-メチルモルホリンなどが挙げられる。

[0048] さらに上記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、ギ酸、酢酸、乳酸のような無機酸または有機酸などである。中和酸は、ギ酸、酢酸および乳酸からなる群から選択される1種またはそれ以上の酸であるのがより好ましい。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。

[0049] 上記水酸基価が20～120mg KOH/gであるアミン変性エポキシ樹脂は、エポキシ当量が1000～1800であるのが好ましい。このエポキシ当量は1200～1700であるのがより好ましい。また水酸基価が20～120mg KOH/gであるアミン変性エポキシ樹脂は、数平均分子量が1500～2700であるのが好ましい。

[0050] 上記水酸基価が20～120mg KOH/gであるアミン変性エポキシ樹脂は、100g当り35～70meq（ミリグラム当量数）の4級アンモニウム基を有するのが好ましく、100g当り35～55meqの4級アンモニウム基を有するのがより好ましい。4級アンモニウム基の量が上記範囲であることによって、顔料分散性能が向上し、また、電着塗料組成物の塗装作業性が良好となる利点がある。

[0051] 顔料分散樹脂（D）の量は、顔料分散ペーストに含まれる顔料（E）および顔料分散樹脂（D）の比率（固形分質量比）として、顔料（E）／顔料分散樹脂（D）＝1／0.1～1／1.5の範囲内であるのが好ましく、顔料（E）／顔料分散樹脂（D）＝1／0.1～1／1.1の範囲内であるのがより好ましい。顔料分散樹脂（D）の量が上記範囲を超える場合は、硬化性能が劣ることとなるおそれがある。また、顔料分散樹脂（D）の量が上記範囲未満である場合は、顔料分散不良が生じるおそれがある。

[0052] 顔料（E）

顔料（E）として、電着塗料組成物において通常用いられる顔料を用いることができる。顔料として、例えば、通常使用される無機顔料および有機顔料、例えば、チタンホワイト（二酸化チタン）、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、マイカおよびクレーのような体質顔料；リン酸鉄、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウム、トリポリリン酸アルミニウム、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。

[0053] 顔料（E）は、カチオン電着塗料組成物の樹脂固形分に対して1～30質

量%となる量で用いるのが好ましい。

[0054] 有機酸（F）

本発明において、顔料分散ペーストの調製において有機酸（F）を用いるのがより好ましい。本発明において有機酸（F）を用いる場合は、上記金属化合物（C）と有機酸（F）とを予め混合し、混合物を調製する。金属化合物（C）と有機酸（F）とを予め混合することによって、金属化合物（C）の溶解性・分散性が向上し、これにより触媒活性が向上し、硬化性および耐食性に優れた塗膜を形成することができるという利点がある。

[0055] 有機酸（F）は、例えば、ヒドロキシモノカルボン酸およびスルホン酸からなる群から選択される1種またはそれ以上の化合物である。

ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、以下の化合物が挙げられる；

- ・乳酸、グリコール酸などの、全炭素原子数2～5、好ましくは2～4のモノヒドロキシモノカルボン酸、特に脂肪族モノヒドロキシモノカルボン酸；
- ・ジメチロールプロピオン酸（DMPA）、グリセリン酸などの、全炭素原子数3～7、好ましくは3～6のジヒドロキシモノカルボン酸、特に脂肪族ジヒドロキシモノカルボン酸。

スルホン酸は有機スルホン酸であり、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸などの全炭素原子数1～5、好ましくは1～3のアルカンスルホン酸が挙げられる。

[0056] 有機酸（F）として、乳酸、ジメチロールプロピオン酸およびメタンスルホン酸からなる群から選択される1種またはそれ以上を用いるのがさらに好ましい。

[0057] 有機酸（F）の使用形態は特に限定されず、例えば、固体形態、液体形態、溶媒に溶解された溶液形態（特に水溶液形態）が挙げられる。有機酸（F）は水溶液の形態で用いるのが好ましい。有機酸（F）の水溶液の調製に用いることができる溶媒として、イオン交換水、浄水、蒸留水などの水、そして水を主成分とする水性溶媒などが挙げられる。水性溶媒は、水に加えて、必要に応じた有機溶媒（例えば、アルコール、エステル、ケトンなどの、水

溶性または水混和性有機溶媒など）を含んでもよい。

[0058] 本発明において、有機酸（F）を用いる場合における、金属化合物（C）における金属のモル数と、前記有機酸（F）のモル数との比率は、（C）：（F）＝1：0.3～1：2.7の範囲内であるのがより好ましい。本発明における金属化合物（C）に含まれる金属元素は、La、Nd、Y、Pr、YbおよびCeからなる群から選択される1種またはそれ以上の金属元素であり、全て3価の陽イオンとなる希土類元素である。そして、上記有機酸（F）である、ヒドロキシモノカルボン酸およびスルホン酸からなる群から選択される1種またはそれ以上の化合物は、いずれも1価の酸である。そのため、上記金属元素のモル数と有機酸（F）のモル数との比率が、（C）：（F）＝1：0.3～1：2.7の範囲内である場合は、金属元素による陽イオンの総価数（つまり、金属元素のモル数×3）に対して、有機酸（F）による陰イオンの総価数（有機酸（F）のモル数）が満たない状態である。上記比率で金属化合物（C）、そして有機酸（F）を用いることによって、エッジ部防錆性能に優れ、かつ優れた塗膜外観を有する硬化塗膜を提供する、電着塗料組成物を調製することができる。

[0059] 本発明の好ましい態様において、顔料分散ペーストが、金属化合物（C）と、有機酸（F）とを上記モル数比率で含むことによって、得られる硬化電着塗膜の塗膜外観を悪化させることなく、より優れたエッジ部防錆性能が得られることとなるという利点がある。このメカニズムの詳細は必ずしも明らかではなく、理論に拘束されるものではないが、成分（C）の金属元素による陽イオンの総価数（つまり、金属元素のモル数×3）に対して、有機酸（F）による陰イオンの総価数（有機酸（F）のモル数）が満たない状態であることによって、上記金属化合物（C）そして有機酸（F）が電着塗料組成物に含まれる場合であっても、電着塗料組成物の電導度が適切な範囲に保たれるためと考えられる。これにより、得られる硬化電着塗膜の塗膜外観を悪化させることなく、被塗物、特にエッジ部に対して、成分（C）が、防錆性能を十分確保することができる程度に析出し、これにより、優れたエッジ

部防錆性能を得ることができると考えられる。これに対して、例えば成分（C）の金属塩化合物（例えば硝酸ランタンなど）を用いる場合は、電着塗料組成物中において金属塩化合物が電離することによって、電着塗料組成物の電導度が上昇することとなる。これにより、電着塗装時においてガスピンホールなどの塗膜不具合が発生しやすくなり、得られる硬化電着塗膜の塗膜外観が悪化することとなる。

[0060] 上記モル数の比率は、 $(C) : (F) = 1 : 0.5 \sim 1 : 2.4$ の範囲内であるのがより好ましく、 $(C) : (F) = 1 : 0.9 \sim 1 : 2.1$ の範囲内であるのがさらに好ましい。上記モル数の比率において、有機酸（D）の含有量のモル比が0.3未満である場合は、金属化合物（C）が十分に溶解せず、エッジ部防錆性能が劣ることとなる。さらに電着塗料組成物および顔料分散ペーストの保存安定性が低下する。一方で、有機酸（F）の含有量のモル比が2.7を超える場合は、得られる電着塗料組成物の電導度が高くなり、電着塗装時においてガスピンホール発生などの塗膜外観不良が生じるおそれがある。

[0061] 封鎖剤（G）

本発明の好ましい1態様においては、顔料分散ペーストの調製において封鎖剤（G）が用いられる。封鎖剤（G）は、水酸基価150～650mg KOH/gおよびアミン価30～190mg KOH/gであるアミン変性エポキシ樹脂（G-1）および多価酸（G-2）からなる群から選択される1種またはそれ以上を含む。封鎖剤（G）として、上記（G-1）、（G-2）のいずれか一方を用いてもよく、併用してもよい。本発明においては、封鎖剤（G）として上記（G-1）および（G-2）を併用するのが好ましい。

[0062] アミン変性エポキシ樹脂（G-1）

水酸基価150～650mg KOH/gおよびアミン価30～190mg KOH/gであるアミン変性エポキシ樹脂（G-1）は、エポキシ樹脂骨格中のオキシラン環に対して、アミン化合物を反応して変性することによって調製することができる。上記アミン変性エポキシ樹脂（G-1）は、上述し

たアミン化樹脂（A）のアミン変性エポキシ樹脂と同様にして調製することができる。上記アミン変性エポキシ樹脂（G-1）として、アミン化樹脂（A）におけるアミン変性エポキシ樹脂をそのまま用いてもよい。本発明において、上記アミン変性エポキシ樹脂（G-1）およびアミン化樹脂（A）のアミン変性エポキシ樹脂として、同一の樹脂を用いてもよく、また異なる樹脂を用いてもよい。

[0063] 水酸基価150～650 mg KOH/g およびアミン価30～190 mg KOH/g であるアミン変性エポキシ樹脂（G-1）の調製において、エポキシ樹脂のオキシラン環と反応させるアミンは、2級アミンが50～95質量%、ブロックされた1級アミンを有する2級アミンが0～30質量%、1級アミンが0～20質量%であるのが好ましい。

[0064] アミン変性エポキシ樹脂（G-1）において、水酸基価が150～650 mg KOH/g であり、かつ、アミン価30～190 mg KOH/g であることによって、封鎖性能が良好に発揮され、得られる顔料分散ペーストの分散安定性が向上し、塗料安定性およびエッジ部防錆性に優れた電着塗料組成物が得られる利点がある。

[0065] 水酸基価150～650 mg KOH/g およびアミン価30～190 mg KOH/g であるアミン変性エポキシ樹脂（G-1）は、数平均分子量が1,000～5,000の範囲であるのが好ましい。数平均分子量が上記範囲であることにより、良好な顔料分散安定性を得ることができ、好ましい。上記アミン変性エポキシ樹脂（G-1）の数平均分子量は、2,000～3,500の範囲であるのがさらに好ましい。上記アミン変性エポキシ樹脂（G-1）の数平均分子量が1,000以上であることによって、得られる硬化電着塗膜の耐溶剤性および耐食性などの物性が良好となる。また上記アミン変性エポキシ樹脂（G-1）の数平均分子量が5,000以下であることによって、得られる顔料分散ペーストの分散性および分散安定性が良好となる。

[0066] 水酸基価150～650 mg KOH/g およびアミン価30～190 mg

KOH/gであるアミン変性エポキシ樹脂（G-1）は、樹脂固形分100gに対する塩基のミリグラム当量（MEQ（B））が50～350であるのが好ましい。アミン変性エポキシ樹脂（G-1）のMEQ（B）が上記範囲内から外れる場合、特にMEQ（B）が50未満である場合は、顔料分散ペーストの貯蔵安定性が劣ることとなるおそれがある。なお、アミン変性エポキシ樹脂（G-1）の固形分100gに対する塩基のミリグラム当量（MEQ（B））は、アミン変性エポキシ樹脂（G-1）の調製において反応させるアミン化合物の種類および量によって調整することができる。

[0067] ここでMEQ（B）とは、mg equivalent（base）の略であり、樹脂の固形分100g当たりの塩基のmg当量である。このMEQ（B）は、電着塗料組成物の固形分を約10g精秤し約50mlの溶剤（THF：テトラヒドロフラン）に溶解した後、無水酢酸7.5ml、酢酸2.5mlを加え、自動電位差滴定装置（例えば京都電子工業株式会社製、APB-410など）を用いて0.1N過塩素酸酢酸溶液で電位差滴定を行うことによって、アミン変性エポキシ樹脂（G-1）中の含塩基量を定量して測定することができる。

[0068] 本発明において、水酸基価150～650mg KOH/gおよびアミン価30～190mg KOH/gであるアミン変性エポキシ樹脂（G-1）が用いられる場合は、樹脂エマルションの状態に調製して用いられるのが好ましい。樹脂エマルションの調製方法の1態様として、上記樹脂エマルション（i）と同様にして調製する方法が挙げられる。具体的には、上記アミン変性エポキシ樹脂（G-1）および上記ブロックイソシアネート硬化剤（B）それぞれを、有機溶媒中に溶解させて、溶液を調製し、これらの溶液を混合した後、中和酸を用いて水中に分散させることにより、アミン変性エポキシ樹脂エマルションを調製することができる。樹脂エマルションの調製方法の他の1態様として、上記アミン変性エポキシ樹脂（G-1）を有機溶媒中に溶解させて溶液を調製し、中和酸を用いて水中に分散させることにより、アミン変性エポキシ樹脂エマルションを調製することができる。樹脂エマルショ

ンの調製に用いることができる中和酸として、例えば、メタンスルホン酸、スルファミン酸、乳酸、ジメチロールプロピオン酸、ギ酸、酢酸などの有機酸が挙げられる。中和酸として、ギ酸、酢酸および乳酸からなる群から選択される1種またはそれ以上の酸を用いるのがより好ましい。

[0069] 封鎖剤（G）として上記アミン変性エポキシ樹脂（G-1）を用いる場合における、顔料分散ペースト中に含まれるアミン変性エポキシ樹脂（G-1）の量は、顔料分散樹脂（D）の樹脂固形分100質量部に対して、アミン変性エポキシ樹脂（G-1）の樹脂固形分量として0.02～3質量部であるのが好ましく、0.03～1質量部であるのがより好ましく、0.06～0.4質量部であるのがさらに好ましい。アミン変性エポキシ樹脂（G-1）の量が0.02質量部未満である場合は、封鎖剤（G）としての効果が得られないおそれがある。また、アミン変性エポキシ樹脂（G-1）の量が3質量部を超える場合は、硬化性が低下するおそれがある。

[0070] 多価酸（G-2）

本明細書において「多価酸」とは、1価の酸基を2またはそれ以上有する化合物もしくは2価以上の酸基を有する化合物をいう。多価酸（G-2）は、2またはそれ以上のカルボン酸基を有する化合物およびリン酸基を有する化合物からなる群から選択される1種またはそれ以上であるのが好ましい。多価酸（G-2）の具体例として、例えば、

2またはそれ以上のカルボン酸基を有する炭素数2～6の化合物、例えば、酒石酸、ブドウ酸、クエン酸、リンゴ酸、ヒドロキシマロン酸、マロン酸、コハク酸、グルタン酸、アジピン酸など；

2またはそれ以上のカルボン酸基を有するポリマー、例えばポリアクリル酸など；

リン酸基を有する化合物、例えば、リン酸、縮合リン酸（例えば二リン酸、三リン酸、ポリリン酸、シクロリン酸など）など；
が挙げられる。

[0071] 本明細書において、縮合リン酸は、2またはそれ以上のリン酸基を有する

無機化合物を意味する。縮合リン酸は、例えば、オルトリン酸 (H_3PO_4) の脱水反応またはそれに類する反応によって調製することができる。

[0072] 多価酸 (G-2) として、酒石酸、クエン酸、リン酸、縮合リン酸、リンゴ酸およびポリアクリル酸からなる群から選ばれる 1 種またはそれ以上であるのが好ましく、酒石酸、クエン酸およびリンゴ酸からなる群から選ばれる 1 種またはそれ以上であるのがさらに好ましい。

[0073] 顔料分散ペースト中に含まれる多価酸 (G-2) の量は、顔料分散樹脂 (D) の樹脂固形分 100 質量部に対して 0.01~10 質量部であるのが好ましく、0.08~5 質量部であるのがより好ましく、0.09~3.5 質量部であるのがさらに好ましい。多価酸 (G-2) の量が 0.01 質量部未満である場合は、封鎖剤 (G) としての効果が得られないおそれがある。また、多価酸 (G-2) の量が 10 質量部を超える場合は、硬化性が低下するおそれがある。

[0074] 本発明の好ましい 1 態様において、顔料分散ペーストの調製において、水酸基価 150~650 mg KOH/g およびアミン価 30~190 mg KOH/g であるアミン変性エポキシ樹脂 (G-1) および多価酸 (G-2) からなる群から選択される 1 種またはそれ以上を含む封鎖剤 (G) が用いられること、そしてこの顔料分散ペーストの調製が、上記金属化合物 (C) と、上記有機酸 (F) とを混合し、得られた混合物と、上記顔料分散樹脂 (D) と、上記封鎖剤 (G) とを混合し、次いで上記顔料 (E) を混合することによって、得られる顔料分散ペーストの分散安定性が向上し、塗料安定性およびエッジ部防錆性能に優れた電着塗料組成物が得られることとなる。これは、封鎖剤 (G) によって、金属化合物 (C) の少なくとも一部を被覆する顔料分散樹脂 (D) の被覆性能を強固なものとするメカニズムによると考えられる。このメカニズムの詳細は必ずしも明らかではなく、理論に拘束されるものではないが、以下のように考えられる。

例えば本発明の 1 態様において、金属化合物 (C) および有機酸 (F) を予め混合することによって、一部の金属化合物 (C) が有機酸と溶解し、そ

して一部の金属化合物（C）が有機酸（F）と共に分散（例えばキレート様分散）し、金属化合物（C）が微分散状態であると考えられる。ここで、得られた混合物と顔料分散樹脂（D）とを混合することによって、金属化合物（C）の金属成分の少なくとも一部を顔料分散樹脂（D）が被覆し、金属化合物（C）の分散安定性がわずかに向上する。しかしながらこの段階における金属化合物（C）の被覆状態は十分でないと考えられ、顔料（E）を加えると、顔料（E）と金属化合物（C）とが反応し被覆状態が崩れる可能性がある。そこで、顔料分散樹脂（D）に対して封鎖剤（G）を併用することによって、顔料分散樹脂（D）を自己凝集させ、緩やかだった顔料分散樹脂（D）と金属化合物（C）の被覆が強固なものとなると考えられる。この自己凝集力は強いため、顔料分散樹脂（D）に対して封鎖剤（G）を併用することによって、顔料分散樹脂（D）の量を低減しても、良好な分散安定性を得ることができる利点がある。上記理由より、本明細書において封鎖剤（G）とは、金属化合物（C）の少なくとも一部を被覆する顔料分散樹脂（D）の被覆性能を強固なものとする作用を有する成分を意味する。

[0075] 顔料分散ペーストの調製

本発明における上記態様例1において、顔料分散ペーストは、上記金属化合物（C）と、上記顔料分散樹脂（D）とを混合し、得られた混合物と、上記顔料分散樹脂（D）と、上記顔料（E）とを混合する工程によって調製される。

[0076] この態様においては、最初に、金属化合物（C）と、顔料分散樹脂（D）（すなわち、電着塗料組成物中に含まれる顔料分散樹脂（D）の一部）とを混合する。得られた混合物に対して、顔料分散樹脂（D）（すなわち、電着塗料組成物中に含まれる顔料分散樹脂（D）の残り）と、顔料（E）とを混合する。

[0077] 金属化合物（C）と、顔料分散樹脂（D）との混合における温度および攪拌速度などの混合条件は、塗料組成物の製造において通常行われる条件であってよく、例えば10～50℃、好ましくは20～40℃において、各成分

を分散させることができる攪拌流が生じる程度の攪拌速度において行うことができる。攪拌時間は、反応系のスケールおよび攪拌装置などに依存して任意に選択することができる。攪拌時間は、例えば、5分～2時間であってよい。

[0078] こうして得られた混合物と、顔料分散樹脂（D）および顔料（E）とを混合する。顔料分散樹脂（D）および顔料（E）の混合方法は、任意の方法であってよい。例えば、残りの顔料分散樹脂（D）および顔料（E）を予め混合しておき、次いで、上記より得られた混合物と混合してもよい。この混合によって、顔料分散ペーストが調製される。この混合における温度および攪拌速度などの条件は、塗料組成物の製造において通常行われる条件であってよく、例えば10～50℃、好ましくは20～40℃において、顔料を分散させることができる攪拌流が生じる程度の攪拌速度において行うことができる。攪拌時間は、例えば、顔料の分散粒度が10μm以下となるまで行うのが好ましい。ここで顔料の分散粒度は、顔料の体積平均粒子径を測定することによって確認することができる。

[0079] 本発明における上記態様例2において、顔料分散ペーストは、上記金属化合物（C）と、上記顔料分散樹脂（D）と、封鎖剤（G）とを混合し、得られた混合物と、上記顔料分散樹脂（D）と、上記顔料（E）とを混合する工程によって調製される。

[0080] この態様においては、最初に、顔料分散ペーストは、上記金属化合物（C）と、上記顔料分散樹脂（D）（すなわち、電着塗料組成物中に含まれる顔料分散樹脂（D）の一部）と、封鎖剤（G）とを混合する。この混合において、封鎖剤（G）は、金属化合物（C）と顔料分散樹脂（D）とを混合した後に加えるのが好ましい。次いで、得られた混合物に対して、顔料分散樹脂（D）（すなわち、電着塗料組成物中に含まれる顔料分散樹脂（D）の残り）と、顔料（E）とを混合する。得られた混合物に対する、顔料分散樹脂（D）および顔料（E）の混合方法は、任意の方法であってよい。例えば、残りの顔料分散樹脂（D）および顔料（E）を予め混合しておき、次いで、上

記より得られた混合物と混合してもよい。

[0081] この態様における混合温度および攪拌速度などの混合条件は、塗料組成物の製造において通常行われる条件であってよく、より具体的には、上記した態様例 1 と同様の条件であってよい。

[0082] 本発明における上記態様例 3 において、顔料分散ペーストは、まず、金属化合物 (C) と有機酸 (F) とを予め混合して、次いで、得られた混合物と、上記顔料分散樹脂 (D) と、封鎖剤 (G) とを混合し、次いで、上記顔料 (E) を混合する工程によって調製される。

[0083] 金属化合物 (C) と有機酸 (F) とを、他の成分に先立って予め混合して、混合物を調製する。金属化合物 (C) と有機酸 (F) とを予め混合して混合物を調製することによって、金属化合物 (C) の溶解性・分散性が向上し、これにより触媒活性が向上し、硬化性および耐食性に優れた塗膜を形成することができる。

[0084] 金属化合物 (C) と有機酸 (F) との混合は、例えば、有機酸 (F) と溶媒（特に水溶媒）とを混合して得られた有機酸 (F) 水溶液中に、金属化合物 (C) の粒子を、攪拌により分散させることによって行うことができる。混合における温度および攪拌速度などの条件は、塗料組成物の製造において通常行われる条件であってよく、例えば 10～30℃、好ましくは室温条件下において、攪拌流が生じる程度の攪拌速度において行うことができる。攪拌時間は、反応系の大きさに応じて適宜選択することができ、例えば、0.1～24 時間の範囲で選択することができる。

[0085] こうして得られた混合物と、顔料分散樹脂 (D)、封鎖剤 (G) を混合して分散液を調製する。上記混合物、顔料分散樹脂 (D) および封鎖剤 (G) の混合順序は任意であってよい。例えば、上記混合物、成分 (D) および (G) を同時に添加し混合してもよく、混合物および (D) を予め混合した後に成分 (G) を添加してもよく、混合物および (G) を予め混合した後に成分 (D) を添加してもよい。この混合における温度および攪拌速度などの条件は、塗料組成物の製造において通常行われる条件であってよく、例えば 1

0～50℃、好ましくは20～40℃において、各混合物、成分（D）および（G）を分散させることができる攪拌流が生じる程度の攪拌速度において行うことができる。攪拌時間は、反応系のスケールおよび攪拌装置などに依存して任意に選択することができる。攪拌時間は、例えば、5分～1時間であってよい。

[0086] 顔料分散樹脂（D）の量は、顔料分散ペーストに含まれる顔料（E）および顔料分散樹脂（D）の比率（固形分質量比）として、 $\text{顔料（E）} / \text{顔料分散樹脂（D）} = 1 / 0.1 \sim 1 / 1.5$ の範囲内であるのが好ましく、 $\text{顔料（E）} / \text{顔料分散樹脂（D）} = 1 / 0.1 \sim 1 / 1.1$ の範囲内であるのがより好ましい。顔料分散樹脂（D）の量が上記範囲を超える場合は、硬化性能が劣ることとなるおそれがある。また、顔料分散樹脂（D）の量が上記範囲未満である場合は、顔料分散不良が生じるおそれがある。

[0087] 金属化合物（C）と有機酸（F）とを混合し、得られた混合物と、顔料分散樹脂（D）と、封鎖剤（G）とを混合し、次いで顔料（E）を混合することによって、顔料分散ペーストが調製される。この混合における温度および攪拌速度などの条件は、塗料組成物の製造において通常行われる条件であってよく、例えば10～50℃、好ましくは20～40℃において、顔料を分散させることができる攪拌流が生じる程度の攪拌速度において行うことができる。攪拌時間は、例えば、顔料の分散粒度が10μm以下となるまで行うのが好ましい。ここで顔料の分散粒度は、顔料の体積平均粒子径を測定することによって確認することができる。

[0088] 本発明によって調製される電着塗料組成物は、さらにビスマス化合物（H）を含むのが好ましい。ビスマス化合物（H）は、電着塗料組成物に対して良好な硬化性能を付与することができる。電着塗料組成物にビスマス化合物（H）が含まれることによって、硬化触媒としての鉛化合物、有機錫化合物などを用いる必要がなくなる。これにより、実質的に錫化合物および鉛化合物の何れも含まない電着塗料組成物を調製することができる。

[0089] ビスマス化合物（H）を電着塗料組成物中に含める方法の1態様として、

例えば、顔料分散ペーストの調製時において、顔料（E）と共に分散させる態様が挙げられる。この態様においては、ビスマス化合物（H）と有機酸などの酸成分と予め混合して分散状態としておくのが好ましい。例えば、上記態様例1および態様例2において、この態様で、ビスマス化合物（H）を電着塗料組成物中に含めることができる。

[0090] ビスマス化合物（H）を電着塗料組成物中に含める方法の他の1態様として、例えば、上記金属化合物（C）の混合時において、ビスマス化合物（H）も併せて混合する態様が挙げられる。例えば、上記態様例3において、この態様で、ビスマス化合物（H）を電着塗料組成物中に含めることができる。より具体的には、ビスマス化合物（H）と有機酸とを予め混合することによって、ビスマス化合物を十分に分散させ、次いで、金属化合物（C）と、上記有機酸（F）とを混合し、こうして得られた混合物と、上記顔料分散樹脂（D）と、上記封鎖剤（G）とを混合し、次いで上記顔料（E）を混合する工程によって、顔料分散ペーストを調製することによって、電着塗料組成物中にビスマス化合物（H）を含めることができる。

[0091] 電着塗料組成物の製造

本発明における電着塗料組成物は、上記樹脂エマルジョン（i）および顔料分散ペーストを混合することによって調製することができる。上記樹脂エマルジョン（i）および顔料分散ペーストの混合比率は、固形分質量比率として、樹脂エマルジョン（i）：顔料分散ペースト＝1：0.1～1：0.4の範囲内であるのが好ましく、1：0.15～1：0.3の範囲内であるのがより好ましい。

[0092] 本発明における電着塗料組成物の固形分量は、電着塗料組成物全量に対して1～30質量%であるのが好ましい。電着塗料組成物の固形分量が1質量%未満である場合は、電着塗膜析出量が少なくなり、十分な耐食性を確保することが困難となるおそれがある。また電着塗料組成物の樹脂固形分量が30質量%を超える場合は、つきまわり性または塗装外観が悪くなるおそれがある。

- [0093] 本発明における電着塗料組成物は、pHが4.5～7であることが好ましい。電着塗料組成物のpHが4.5未満である場合は、耐食性が劣り、また電着塗装においてスラッジの発生が生じるという不具合がある。電着塗料組成物のpHは、用いる中和酸の量、遊離酸の添加量などの調整によって、上記範囲に設定することができる。
- [0094] 電着塗料組成物のpHは、温度補償機能を有する市販のpHメーターを用いて測定することができる。
- [0095] 電着塗料組成物の固形分100gに対する酸のミリグラム当量（MEQ（A））は40～120であるのが好ましい。なお、電着塗料組成物の樹脂固形分100gに対する酸のミリグラム当量（MEQ（A））は、中和酸量および遊離酸の量によって調整することができる。
- [0096] ここでMEQ（A）とは、mg equivalent（acid）の略であり、塗料の固形分100g当たりのすべての酸のmg当量の合計である。このMEQ（A）は、電着塗料組成物の固形分を約10g精秤し約50mlの溶剤（THF：テトラヒドロフラン）に溶解した後、1/10NのNaOH溶液を用いて電位差滴定を行うことによって、電着塗料組成物中の含有酸量を定量して測定することができる。
- [0097] 本発明における電着塗料組成物は、塗料分野において一般的に用いられている添加剤、例えば、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エーテル、エチレングリコールモノエチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテルなどの有機溶媒、乾き防止剤、消泡剤などの界面活性剤、アクリル樹脂微粒子などの粘度調整剤、はじき防止剤、バナジウム塩、銅、鉄、マンガン、マグネシウム、カルシウム塩などの無機防錆剤など、を必要に応じて含んでもよい。またこれら以外に、目的に応じて公知の補助錯化剤、緩衝剤、平滑剤、応力緩和剤、光沢剤、半光沢剤、酸化防止剤、および紫外線吸収剤などを配合してもよい。これらの添加剤は、樹脂エマルジョン（i）の調製時に混合して

もよく、顔料分散ペーストの調製時に混合してもよく、また、樹脂エマルション（i）と顔料分散ペーストとの混合時または混合後に混合してもよい。

[0098] 本発明における電着塗料組成物は、上記アミン化樹脂（A）以外にも、他の塗膜形成樹脂成分を含んでもよい。他の塗膜形成樹脂成分として、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。上述したようなアミン化樹脂（A）に該当しないアミン化樹脂であってもよい。電着塗料組成物に含まれる他の塗膜形成樹脂成分として、フェノール樹脂、キシレン樹脂が好ましい。フェノール樹脂、キシレン樹脂として、例えば、2以上10以下の芳香族環を有するキシレン樹脂が挙げられる。

[0099] 電着塗装および電着塗膜形成

本発明における電着塗料組成物を用いて被塗物に対し電着塗装および電着塗膜形成を行うことができる。

本発明における電着塗料組成物を用いる電着塗装においては、被塗物を陰極とし、陽極との間に、電圧を印加する。これにより、電着塗膜が被塗物上に析出する。

[0100] 電着塗装工程において、電着塗料組成物中に被塗物を浸漬した後、50～450Vの電圧を印加することによって、電着塗装が行われる。印加電圧が50V未満であると電着が不十分となるおそれがあり、450Vを超えると、塗膜が破壊され異常外観となるおそれがある。電着塗装時、塗料組成物の浴液温度は、通常10～45℃に調節される。

[0101] 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、2～5分とすることができる。

[0102] 電着塗膜の膜厚は、加熱硬化により最終的に得られる電着塗膜の膜厚が好ましくは5～40μm、より好ましくは10～25μmとなるような膜厚とする。電着塗膜の膜厚が5μm未満であると、耐食性が不十分となるおそれがある。一方40μmを超えると、塗料の浪費につながる。

[0103] 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、ま

たは水洗した後、120～260℃、好ましくは140～220℃で、10～30分間加熱することによって、加熱硬化した電着塗膜が形成される。

[0104] 本発明における電着塗料組成物を塗装する被塗物としては、通電可能な種々の被塗物を用いることができる。使用できる被塗物として例えば、冷延鋼板、熱延鋼板、ステンレス、電気亜鉛めっき鋼板、熔融亜鉛めっき鋼板、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、錫系めっき鋼板などが挙げられる。

実施例

[0105] 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。

[0106] 製造例 1 顔料分散樹脂 (D) の製造

2－エチルヘキサノールハーフブロック化イソホロンジイソシアネートの調製

攪拌装置、冷却管、窒素導入管および温度計を装備した反応容器に、イソホロンジイソシアネート（以下、IPDIと略す）222.0部を入れ、メチルイソブチルケトン（MIBK）39.1部で希釈した後、ここへジブチル錫ジラウレート0.2部を加えた。その後、これを50℃に昇温した後、2－エチルヘキサノール131.5部を攪拌下、乾燥窒素雰囲気中で2時間かけて滴下し、2－エチルヘキサノールハーフブロック化IPDI（固形分90.0質量%）を得た。

4級化剤の調製

反応容器に、ジメチルエタノールアミン87.2部、75%乳酸水溶液117.6部およびエチレングリコールモノn－ブチルエーテル39.2部を順に加え、65℃で30分攪拌して4級化剤を調製した。

顔料分散樹脂の製造

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名：DER-331J、ダウケミカル社製）710.0部とビスフェノールA289.6部とを反応容器に仕込み、窒素雰囲気下、150～160℃で1時間反応させ、次いで、120℃に冷却した後、先に調製した2-エチルヘキサノールハーフブロック化IPDI（MIBK溶液）498.8部を加えた。反応混合物を110～120℃で1時間攪拌し、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル463.4部を加え、混合物を85～95℃に冷却し、先に調製した4級化剤196.7部を添加した。酸価が1となるまで反応混合物を85～95℃に保持した後、脱イオン水964部を加えて、目的とする顔料分散樹脂を得た（固形分50質量%）。得られた顔料分散樹脂の水酸基価は、75mg KOH/gであった。

[0107] 製造例2 アミン化樹脂（A-1）の製造

メチルイソブチルケトン92部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名：DER-331J、ダウケミカル社製）940部、ビスフェノールA382部、オクチル酸63部、ジメチルベンジルアミン2部を加え、反応容器内の温度を140℃に保持し、エポキシ当量が1110g/eqになるまで反応させた後、反応容器内の温度が120℃になるまで冷却した。ついでジエレントリアミンジケチミン（固形分73%のメチルイソブチルケトン溶液）78部とジエタノールアミン92部の混合物を添加し、120℃で1時間反応させることにより、アミン化樹脂（A-1）（カチオン変性エポキシ樹脂）を得た。この樹脂の数平均分子量は2,560、アミン価（樹脂固形分100gに対する塩基のミリグラム当量：MEQ（B））は50mg KOH/g（うち1級アミンに由来するアミン価は14mg KOH/g）、水酸基価は240mg KOH/gであった。

[0108] 製造例3-1 ブロックイソシアネート硬化剤（B-1）の製造

ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）1680部およびMIBK732部を反応容器に仕込み、これを60℃まで加熱した。ここに、トリメチロールプロパン346部をMEKオキシム1067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75℃で4時間加熱した後、IR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、MIBK27部を加えて、固形分が78%のブロックイソシアネート硬化剤（B-1）を得た。イソシアネート基価は252mg KOH/gであった。

[0109] 製造例3-2 ブロックイソシアネート硬化剤（B-2）の製造

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート1340部およびMIBK277部を反応容器に仕込み、これを80℃まで加熱した後、ε-カプロラクタム226部をブチルセロソルブ944部に溶解させたものを80℃で2時間かけて滴下した。さらに100℃で4時間加熱した後、IR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、MIBK349部を加えて、ブロックイソシアネート硬化剤（B-2）を得た（固形分80%）。イソシアネート基価は251mg KOH/gであった。

[0110] 製造例4 アミン変性エポキシ樹脂のエマルジョン（1）の製造

製造例2で得たアミン化樹脂（A-1）350部（固形分）と、製造例3-1で得たブロックイソシアネート硬化剤（B-1）75部（固形分）および製造例3-2で得たブロックイソシアネート硬化剤（B-2）75部（固形分）とを混合し、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテルを固形分に対して3%（15部）になるように添加した。次に、ギ酸を添加量が樹脂中和率40%相当分になるように加えて中和し、イオン交換水を加えてゆっくり希釈し、次いで固形分が40%になるように減圧下でメチルイソブチルケトン除去して、アミン変性エポキシ樹脂のエマルジョン（1）を得た。

[0111] 実施例1

顔料分散ペーストの製造

イオン交換水116.6部に、製造例1で得られた顔料分散樹脂（D）（固形分50質量%）60.0質量部と酸化ランタン100部とを加えて、攪

拌、混合物し、サンドミルを用いて40℃で1時間、2000rpmにて攪拌して、酸化ランタンペーストが得られた。得られた酸化ランタンペーストは、固形分濃度が47質量%であった。

他の容器中において、イオン交換水110.1部に、50%乳酸水溶液5.1部および酸化ビスマス6.5部を攪拌・混合した。ここに、製造例1で得られた顔料分散樹脂(D)を56.7質量部加え、室温で1時間、1000rpmにて攪拌した。ここで、製造例4で得られたアミン変性エポキシ樹脂のエマルジョン7.1部、10%酒石酸水溶液1.4部を添加攪拌し、その後、顔料であるカーボン1部、酸化チタン40部、サテントン(焼成カオリン)53.6部を加え、サンドミルを用いて40℃で1時間、2000rpmにて攪拌し、固形分濃度47質量%の顔料ペーストが得られた。次いで、上記より得られた、酸化ランタンペースト4.5部、ビスマスを含む顔料ペースト82.8部を混合攪拌し、顔料分散ペーストを得た。得られた顔料分散ペーストは、固形分濃度が47質量%であった。

[0112] 電着塗料組成物の製造

ステンレス容器に、イオン交換水492.8部、製造例4で調製したアミン変性エポキシ樹脂のエマルジョン(1)375.1質量部(樹脂エマルジョン(i)として使用)および上記顔料分散ペースト(ii)87.2部を添加し、その後、40℃で16時間エージングして、電着塗料組成物を得た。

[0113] 実施例2

顔料分散ペーストの製造

イオン交換水116.6部に、製造例1で得られた顔料分散樹脂(D)(固形分50質量%)60.0質量部と酸化ネオジム100部とを加えて、攪拌、混合しサンドミルを用いて40℃で1時間、2000rpmにて攪拌して、酸化ネオジムペーストが得られた。得られた酸化ネオジムペーストは、固形分濃度が47質量%であった。

次いで、上記より得られた、酸化ネオジムペースト4.2部、実施例1で得られたビスマスを含む顔料ペースト82.8部を混合攪拌し、顔料分散ペ

ーストを得た。得られた顔料分散ペーストは、固形分濃度が47質量%であった。

[0114] 電着塗料組成物の製造

ステンレス容器に、イオン交換水492.8部、製造例4で調製したアミン変性エポキシ樹脂のエマルション(1)375.1部(樹脂エマルション(i)として使用)および上記顔料分散ペースト(ii)87.2部を添加し、その後、40℃で16時間エージングして、電着塗料組成物を得た。

[0115] 実施例3

顔料分散ペーストの製造

イオン交換水112.7部に製造例1で得られた顔料分散樹脂(D)(固形分50質量%)60質量部を加え、次いで酸化ランタン100部を加え、攪拌して混合した。次いで、10%酒石酸水溶液2.8部および製造例4で得られたアミン変性エポキシ樹脂のエマルション(1)7.5部(樹脂固形分換算、アミン変性エポキシ樹脂(G-1)を含むエマルションとして使用)を加えて、攪拌、混合しサンドミルを用いて40℃で1時間、2000rpmにて攪拌して、酸化ランタンペーストが得られた。得られた酸化ランタンペーストは、固形分濃度が47質量%であった。

他の容器中において、イオン交換水119.1部に、50%乳酸水溶液5.3部および酸化ビスマス6.9部を攪拌・混合した。ここに、製造例1で得られた顔料分散樹脂(D)を56.7部加え、室温で1時間、1000rpmにて攪拌した。ここで、製造例4で得られたアミン変性エポキシ樹脂のエマルション7.5部、10%酒石酸水溶液1.4部を添加攪拌し、その後、顔料であるカーボン1部、酸化チタン40部、サテントン(焼成カオリン)53.6部を加え、サンドミルを用いて40℃で1時間、2000rpmにて攪拌し、固形分濃度47質量%の顔料ペーストが得られた。次いで、上記より得られた、酸化ランタンペースト4.6部、ビスマスを含む顔料ペースト82.6部を混合攪拌し、顔料分散ペーストを得た。得られた顔料分散ペーストは、固形分濃度が47質量%であった。

[0116] 電着塗料組成物の製造

ステンレス容器に、イオン交換水 492.8 部、製造例 4 で調製したアミン変性エポキシ樹脂のエマルション (1) 375.1 部 (樹脂エマルション (i) として使用) および上記顔料分散ペースト 86.4 部を添加し、その後、40℃で 16 時間エージングして、電着塗料組成物を得た。

[0117] 実施例 4**顔料分散ペーストの製造**

分散ペーストの固形分濃度が 47 質量%になるように、イオン交換水 107.4 部に、50%乳酸水溶液 5.3 部 (ビスマス混合用)、酸化ビスマス 6.9 部を加え、室温で 1 時間攪拌した。ここに、さらに 50%乳酸水溶液 9.0 部 (金属化合物 (C) 混合用) および酸化ランタン 5.5 部を加え室温で 1 時間攪拌・混合した。ここに、製造例 1 で得られた、顔料分散樹脂 (D) を 60 部 (樹脂固形分換算量) 加え、室温で 1 時間、1000 rpm にて攪拌した。

その後、10%酒石酸水溶液 1.5 部を加え、次いで製造例 4 で得られたアミン変性エポキシ樹脂のエマルション (1) 7.5 部 (樹脂固形分換算、アミン変性エポキシ樹脂 (G-1) を含むエマルションとして使用) を加えて混合し、さらに顔料であるカーボン 1 部、酸化チタン 40 部、サテントン (焼成カオリン) 53.6 部を加え、サンドミルを用いて 40℃で 1 時間、2000 rpm にて攪拌することで顔料分散ペーストを得た。

[0118] 電着塗料組成物の製造

ステンレス容器に、イオン交換水 492.8 部、製造例 4 で調製したアミン変性エポキシ樹脂のエマルション (1) 375.1 部 (樹脂固形分換算量、樹脂エマルション (i) として使用) および上記顔料分散ペースト 87.2 部を添加し、その後、40℃で 16 時間エージングして、電着塗料組成物を得た。

[0119] 実施例 5

分散ペーストの固形分濃度が 47 質量%になるように、イオン交換水 10

7. 7部に、50%乳酸水溶液5.3部（ビスマス混合用）、酸化ビスマス6.9部を加え、室温で1時間攪拌した。ここに、さらに50%乳酸水溶液8.7部（金属化合物（C）混合用）および酸化ネオジム5.4部を加え室温で1時間攪拌・混合した。ここに、製造例1で得られた、顔料分散樹脂（D）を60部（樹脂固形分換算量）加え、室温で1時間、1000rpmにて攪拌した。

その後、10%酒石酸水溶液1.5部を加え、次いで製造例4で得られたアミン変性エポキシ樹脂のエマルション（1）7.5部（樹脂固形分換算、アミン変性エポキシ樹脂（G-1）を含むエマルションとして使用）を加えて混合し、さらに顔料であるカーボン1部、酸化チタン40部、サテントン（焼成カオリン）53.6部を加え、サンドミルを用いて40℃で1時間、2000rpmにて攪拌することで顔料分散ペーストを得た。

得られた顔料分散ペーストを用いて、実施例4と同様の手順により、電着塗料組成物を得た。

[0120] 実施例6

分散ペーストの固形分濃度が47質量%になるように、イオン交換水107.5部に、50%乳酸水溶液5.3部（ビスマス混合用）、酸化ビスマス6.9部を加え、室温で1時間攪拌した。ここに、さらに50%乳酸水溶液9.0部（金属化合物（C）混合用）および酸化セリウム5.7部を加え室温で1時間攪拌・混合した。ここに、製造例1で得られた、顔料分散樹脂（D）を60部（樹脂固形分換算量）加え、室温で1時間、1000rpmにて攪拌した。

その後、10%酒石酸水溶液1.5部を加え、次いで製造例4で得られたアミン変性エポキシ樹脂のエマルション（1）7.5部（樹脂固形分換算、アミン変性エポキシ樹脂（G-1）を含むエマルションとして使用）を加えて混合し、さらに顔料であるカーボン1部、酸化チタン40部、サテントン（焼成カオリン）53.3部を加え、サンドミルを用いて40℃で1時間、2000rpmにて攪拌することで顔料分散ペーストを得た。

得られた顔料分散ペーストを用いて、実施例4と同様の手順により、電着塗料組成物を得た。

[0121] 実施例7

分散ペーストの固形分濃度が47質量%になるように、イオン交換水103.3部に、50%乳酸水溶液5.3部（ビスマス混合用）、酸化ビスマス6.9部を加え、室温で1時間攪拌した。ここに、さらに50%乳酸水溶液14.1部（金属化合物（C）混合用）および酸化イットリウム5.9部を加え室温で1時間攪拌・混合した。ここに、製造例1で得られた、顔料分散樹脂（D）を60部（樹脂固形分換算量）加え、室温で1時間、1000rpmにて攪拌した。

その後、10%酒石酸水溶液1.5部を加え、次いで製造例4で得られたアミン変性エポキシ樹脂のエマルション（1）7.5部（樹脂固形分換算、アミン変性エポキシ樹脂（G-1）を含むエマルションとして使用）を加えて混合し、さらに顔料であるカーボン1部、酸化チタン40部、サテントン（焼成カオリン）53.1部を加え、サンドミルを用いて40℃で1時間、2000rpmにて攪拌することで顔料分散ペーストを得た。

得られた顔料分散ペーストを用いて、実施例4と同様の手順により、電着塗料組成物を得た。

[0122] 実施例8

分散ペーストの固形分濃度が47質量%になるように、イオン交換水107.5部に、50%乳酸水溶液5.3部（ビスマス混合用）、酸化ビスマス6.9部を加え、室温で1時間攪拌した。ここに、さらに50%乳酸水溶液8.9部（金属化合物（C）混合用）および酸化プラセオジム5.4部を加え室温で1時間攪拌・混合した。ここに、製造例1で得られた、顔料分散樹脂（D）を60部（樹脂固形分換算量）加え、室温で1時間、1000rpmにて攪拌した。

その後、10%酒石酸水溶液1.5部を加え、次いで製造例4で得られたアミン変性エポキシ樹脂のエマルション（1）7.5部（樹脂固形分換算、

アミン変性エポキシ樹脂（G-1）を含むエマルジョンとして使用）を加えて混合し、さらに顔料であるカーボン1部、酸化チタン40部、サテントン（焼成カオリン）53.6部を加え、サンドミルを用いて40℃で1時間、2000rpmにて攪拌することで顔料分散ペーストを得た。

得られた顔料分散ペーストを用いて、実施例4と同様の手順により、電着塗料組成物を得た。

[0123] 実施例9

分散ペーストの固形分濃度が47質量%になるように、イオン交換水109.2部に、50%乳酸水溶液5.3部（ビスマス混合用）、酸化ビスマス6.9部を加え、室温で1時間攪拌した。ここに、さらに50%乳酸水溶液7.2部（金属化合物（C）混合用）および酸化イッテルビウム5.3部を加え室温で1時間攪拌・混合した。ここに、製造例1で得られた、顔料分散樹脂（D）を60部（樹脂固形分換算量）加え、室温で1時間、1000rpmにて攪拌した。

その後、10%酒石酸水溶液1.5部を加え、次いで製造例4で得られたアミン変性エポキシ樹脂のエマルジョン（1）7.5部（樹脂固形分換算、アミン変性エポキシ樹脂（G-1）を含むエマルジョンとして使用）を加えて混合し、さらに顔料であるカーボン1部、酸化チタン40部、サテントン（焼成カオリン）53.7部を加え、サンドミルを用いて40℃で1時間、2000rpmにて攪拌することで顔料分散ペーストを得た。

得られた顔料分散ペーストを用いて、実施例4と同様の手順により、電着塗料組成物を得た。

[0124] 実施例10

有機酸（F）である50%乳酸水溶液の量を、先に5.3部（ビスマス混合用）、次いで3部（金属化合物（C）混合用）用いて、合計8.3部用いたこと以外は、実施例4と同様にして、顔料分散ペーストを調製した。得られた顔料分散ペーストを用いて、実施例4と同様の手順により、電着塗料組成物を得た。

[0125] 実施例 1 1

有機酸（F）である50%乳酸水溶液の量を、先に5.3部（ビスマス混合用）、次いで14.4部（金属化合物（C）混合用）用いて、合計19.7部用いたこと以外は、実施例4と同様にして、顔料分散ペーストを調製した。得られた顔料分散ペーストを用いて、実施例4と同様の手順により、電着塗料組成物を得た。

[0126] 実施例 1 2

10%酒石酸水溶液を用いなかったこと以外は、実施例4と同様にして、顔料分散ペーストを調製した。得られた顔料分散ペーストを用いて、実施例4と同様の手順により、電着塗料組成物を得た。

[0127] 実施例 1 3

製造例4で得られたアミン変性エポキシ樹脂のエマルジョン（1）を用いなかったこと以外は、実施例4と同様にして、顔料分散ペーストを調製した。得られた顔料分散ペーストを用いて、実施例4と同様の手順により、電着塗料組成物を得た。

[0128] 実施例 1 4

分散ペーストの固形分濃度が47質量%になるように、イオン交換水86.5部に、50%乳酸水溶液9.0部（金属化合物（C）混合用）および酸化ランタン5.5部を加え室温で1時間攪拌・混合した。ここに、製造例1で得られた、顔料分散樹脂（D）を60部（樹脂固形分換算量）加え、室温で1時間、1000rpmにて攪拌した。

その後、製造例4で得られたアミン変性エポキシ樹脂のエマルジョン（1）7.5部（樹脂固形分換算、アミン変性エポキシ樹脂（G-1）を含むエマルジョンとして使用）を加えて混合し、さらに顔料であるカーボン1部、酸化チタン40部、サテントン（焼成カオリン）53.6部を加え、サンドミルを用いて40℃で1時間、2000rpmにて攪拌することで顔料分散ペーストを得た。

得られた顔料分散ペーストを用い、そして錫触媒分散ペーストであるジブ

チル錫オキシド分散ペースト（錫触媒含有量 1.2%）20.9部を用いたこと以外は、実施例4と同様の手順により、電着塗料組成物を得た。

[0129] 実施例 1 5

50%乳酸水溶液の代わりに、50%ジメチロールプロピオン酸水溶液を、先に7.9部（ビスマス混合用）、次いで13.4部（金属化合物（C）混合用）、合計21.3部用いたこと以外は、実施例4と同様にして、顔料分散ペーストを調製した。得られた顔料分散ペーストを用いて、実施例4と同様の手順により、電着塗料組成物を得た。

[0130] 実施例 1 6

50%乳酸水溶液の代わりに、80%メタンスルホン酸水溶液を、先に3.6部（ビスマス混合用）、次いで6.0部（金属化合物（C）混合用）、合計9.6部用いたこと以外は、実施例4と同様にして、顔料分散ペーストを調製した。得られた顔料分散ペーストを用いて、実施例4と同様の手順により、電着塗料組成物を得た。

[0131] 比較例 1

顔料分散ペーストの製造

分散ペーストの固形分濃度が47質量%になるように、イオン交換水116.4部に、50%乳酸水溶液5.3部および酸化ビスマス6.9部を攪拌・混合した。ここに、製造例1で得られた、顔料分散樹脂（D）であるアミン変性エポキシ樹脂（d1）を60部加え、室温で1時間、1000rpmにて攪拌した。

その後、10%酒石酸水溶液1.5部を加えて混合し、さらに顔料であるカーボン1部、酸化チタン40部、サテントン（焼成カオリン）59部を加え、サンドミルを用いて40℃で1時間、2000rpmにて攪拌することで顔料分散ペースト（ii）を得た。

[0132] 電着塗料組成物の製造

ステンレス容器に、イオン交換水492.8部、製造例4で調製したアミン変性エポキシ樹脂のエマルジョン（1）375.1部（樹脂エマルジョン（

i) として使用) および上記顔料分散ペースト (ii) 87.2部を添加し、その後、40℃で16時間エージングして、電着塗料組成物を得た。

[0133] 比較例2

顔料分散ペーストの製造

分散ペーストの固形分濃度が47質量%になるように、イオン交換水124.4部に、顔料分散樹脂(D)を60部加え、酸化ビスマス6.9部および酸化ランタン5.5部、カーボン1部、酸化チタン40部、サテントン(焼成カオリン)53.6部を加え、サンドミルを用いて40℃で1時間、2000rpmにて攪拌することで顔料分散ペーストを得た。

[0134] 電着塗料組成物の製造

ステンレス容器に、イオン交換水492.8部、製造例4で調製したアミン変性エポキシ樹脂のエマルジョン(1)375.1部(樹脂エマルジョン(i)として使用)および上記顔料分散ペースト87.2部を添加し、その後、40℃で16時間エージングして、電着塗料組成物を得た。

[0135] 上記実施例および比較例の調製方法によって得られた電着塗料組成物を用いて、以下の評価を行った。

[0136] 硬化電着塗膜を有する電着塗装板の作成

冷延鋼板(JIS G3141、SPCC-SD)を、サーフクリーナーEC90(日本ペイント社製)中に50℃で2分間浸漬して、脱脂処理した。次にサーフファインGL1(日本ペイント社製)に常温30秒浸漬し、サーフダイン6350(日本ペイント社製)に35℃×2分間浸漬した。脱イオン水による水洗を行った。一方、実施例および比較例で得られた電着塗料組成物に、硬化後の電着塗膜の膜厚が15μmとなるように2-エチルヘキシルグリコールを必要量添加した。その後、電着塗料組成物に鋼板を全て埋没させた後、直ちに電圧の印加を開始し、30秒間昇圧し180Vに達してから150秒間保持する条件で電圧を印加して、被塗物(冷延鋼板)上に未硬化の電着皮膜を析出させた。得られた未硬化の電着皮膜を、160℃で15分間加熱硬化させて、硬化電着塗膜を有する電着塗装板を得た。

[0137] エッジ部防錆性能評価試験

本試験の評価は、上記冷延鋼板ではなく、L型専用替刃（LB10K：オルファ株式会社製）を、サーフクリーナーEC90（日本ペイント社製）中に50℃で2分間浸漬して脱脂処理し、サーフファインGLE-1（日本ペイント社製）で表面調整し、次いでリン酸亜鉛化成処理液であるサーフダインスD-5000（日本ペイント社製、リン酸亜鉛化成処理液）中に40℃で2分間浸漬して、リン酸亜鉛化成処理を行ったものを用いた。これに、上記実施例および比較例によって得られた電着塗料組成物を、上記電着塗装と同様の条件で電着塗装して加熱硬化させ、硬化電着塗膜を形成したのち、JIS Z 2371（2000）に準拠した塩水噴霧試験（35℃×168時間）を行い、L型専用替刃先端部に発生した錆の個数を調べた。

評価基準

- ◎：10個未満
- ：10個以上～20個未満
- △：20個以上～50個未満
- △：50個以上～100個未満
- ×：100個以上

[0138] 外観評価（色ムラ）

実施例および比較例で得られた電着塗料組成物を1000rpmで攪拌し、次いで攪拌を止め、鋼板を水平にすべて埋没させた後、3分間保持し、電圧の印加を開始し、30秒間昇圧し180Vに達してから150秒間保持する条件で電圧を印加して、被塗物（冷延鋼板）上に未硬化の電着皮膜を析出させた。得られた未硬化の電着皮膜を、160℃で15分間加熱硬化させて、電着塗膜を有する電着塗装板を得た。電着塗装板について、上下面の塗膜外観における異常の有無を目視で評価した。評価基準は以下の通りとした。

評価基準

- ：上下面ともに均一な塗膜外観を有しており、ムラがない
- △：上下面被膜にややムラがあると視認される部分があるものの、全体と

して、ほぼ均一な塗膜外観を有している（実用上の問題なし）

△：上下面被膜にムラがあると視認される部分があり、全体として不均一な塗膜外観を有している（実用上の問題あり）

×：水平下面側被膜に著しくムラがあると視認される（実用上問題あり）

[0139] 塗装性評価

電着塗装時におけるガスピン発生抑制性能試験により塗装性を評価した。前処理された合金化溶融亜鉛めっき鋼板を陰極として浸漬し、極間距離：15 cm、液温30℃に調整した。30秒で所定の電圧となるよう印加電圧を上げ、所定の電圧に達した後、150秒間印加電圧を保持した。焼付け乾燥後の電着塗膜にピンホールが発生する最低電圧を限界電圧とした。この限界電圧が高いほど、ガスピン発生電圧が高く、耐ガスピン性能に優れているといえることができる。

評価基準

○：15 μ m 塗装電圧より50 V以上の塗装電圧でガスピンが発生する。

○△：15 μ m 塗装電圧より30 V以上50 V未満の塗装電圧でガスピンが発生する。

△：15 μ m 塗装電圧以上30 V未満の塗装電圧でガスピンが発生する。

×：15 μ m 塗装電圧未満の塗装電圧でガスピンが発生する。

[0140]

[表1]

[illegible]

[0141] 実施例によって得られた電着塗料組成物は、いずれも、分散安定性に優れており、また得られた硬化電着塗膜は、良好な塗膜外観を有しており、さらに、エッジ部防錆性能も高いことが確認された。

[0142] 比較例 1 の方法によって得られたカチオン電着塗料組成物は、成分 (C) を含まない。この電着塗料組成物は、エッジ防錆性能が劣ることが確認された。

比較例 2 は、顔料分散ペースト調製時において、各成分を一括混合して調製した例である。この方法によって調製されたカチオン電着塗料組成物は、塗装性が悪く、また得られた硬化電着塗膜は、塗膜外観が劣ることが確認された。

産業上の利用可能性

[0143] 本発明の電着塗料組成物は、例えば、自動車塗装における下塗り塗装において好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 樹脂エマルション（i）および顔料分散ペーストを混合する工程を

包含する、カチオン電着塗料組成物の調製方法であって、

前記樹脂エマルション（i）は、アミン化樹脂（A）およびブロックイソシアネート硬化剤（B）を含み、

前記顔料分散ペーストは、金属化合物（C）、顔料分散樹脂（D）および顔料（E）；を含み、

前記金属化合物（C）は、金属元素として、La、Nd、Y、Pr、YbおよびCeからなる群から選択される1種またはそれ以上を含む、金属酸化物および金属水酸化物の少なくとも1種であり、

前記顔料分散ペーストは、
前記金属化合物（C）と、前記顔料分散樹脂（D）を混合し、得られた混合物と、前記顔料分散樹脂（D）と、前記顔料（E）とを混合する工程によって調製される、
カチオン電着塗料組成物の調製方法。

[請求項2] 樹脂エマルション（i）および顔料分散ペーストを混合する工程を包含する、カチオン電着塗料組成物の調製方法であって、

前記樹脂エマルション（i）は、アミン化樹脂（A）およびブロックイソシアネート硬化剤（B）を含み、

前記顔料分散ペーストは、金属化合物（C）、顔料分散樹脂（D）、封鎖剤（G）および顔料（E）；を含み、

前記金属化合物（C）は、金属元素として、La、Nd、Y、Pr、YbおよびCeからなる群から選択される1種またはそれ以上を含む、金属酸化物および金属水酸化物の少なくとも1種であり、

前記封鎖剤（G）は、水酸基価150～650mg KOH/gおよびアミン価30～190mg KOH/gであるアミン変性エポキシ樹脂（G-1）および多価酸（G-2）からなる群から選択される1種またはそれ以上を含み、および

前記顔料分散ペーストは、
前記金属化合物（C）と、前記顔料分散樹脂（D）と、封鎖剤（G）
とを混合し、得られた混合物と、前記顔料分散樹脂（D）と、前記顔
料（E）とを混合する工程によって調製される、
カチオン電着塗料組成物の調製方法。

[請求項3] 樹脂エマルション（i）および顔料分散ペーストを混合する工程を
包含する、カチオン電着塗料組成物の調製方法であって、

前記樹脂エマルション（i）は、アミン化樹脂（A）およびブロッ
クイソシアネート硬化剤（B）を含み、

前記顔料分散ペーストは、金属化合物（C）、顔料分散樹脂（D）
、有機酸（F）、封鎖剤（G）および顔料（E）；を含み、

前記金属化合物（C）は、金属元素として、La、Nd、Y、Pr
、YbおよびCeからなる群から選択される1種またはそれ以上を含
む、金属酸化物および金属水酸化物の少なくとも1種であり、

前記有機酸（F）は、ヒドロキシモノカルボン酸およびスルホン酸
からなる群から選択される1種またはそれ以上の化合物であり、

前記封鎖剤（G）は、水酸基価150～650mg KOH/gおよ
びアミン価30～190mg KOH/gであるアミン変性エポキシ樹
脂（G-1）および多価酸（G-2）からなる群から選択される1種
またはそれ以上を含み、および

前記顔料分散ペーストは、
前記金属化合物（C）と、前記有機酸（F）とを混合し、得られた混
合物と、前記顔料分散樹脂（D）と、前記封鎖剤（G）とを混合し、
次いで前記顔料（E）を混合する工程によって調製される、
カチオン電着塗料組成物の調製方法。

[請求項4] 前記多価酸（G-2）は、2またはそれ以上のカルボン酸基を有す
る化合物およびリン酸基を有する化合物からなる群から選択される1
種またはそれ以上である、請求項2または3記載のカチオン電着塗料

組成物の調製方法。

- [請求項5] 前記多価酸（G-2）は、酒石酸、クエン酸、リン酸、縮合リン酸、リンゴ酸およびポリアクリル酸からなる群から選ばれる1種またはそれ以上である、請求項2～4いずれかに記載のカチオン電着塗料組成物の調製方法。
- [請求項6] 前記金属化合物（C）における金属のモル数と、前記有機酸（F）のモル数との比率は、（C）：（F）＝1：0.3～1：2.7の範囲内である、請求項3記載のカチオン電着塗料組成物の調製方法。
- [請求項7] 前記有機酸（F）は、乳酸、ジメチロールプロピオン酸およびメタンスルホン酸からなる群から選択される1種またはそれ以上である、請求項3または6記載のカチオン電着塗料組成物の調製方法。
- [請求項8] 前記金属化合物（C）に含まれる金属元素はLaである、請求項1～7いずれかに記載のカチオン電着塗料組成物の調製方法。
- [請求項9] 前記金属化合物（C）の量は、電着塗料組成物中に含まれる樹脂エマルジョン（i）の固形分に対して、金属元素換算で0.01～2質量％である、請求項1～8いずれかに記載のカチオン電着塗料組成物の調製方法。
- [請求項10] 前記顔料分散ペーストに含まれる、顔料（E）および顔料分散樹脂（D）の比率は、固形分質量比として、顔料（E）／顔料分散樹脂（D）＝1／0.1～1／1.5の範囲内である、請求項1～9いずれかに記載のカチオン電着塗料組成物の調製方法。
- [請求項11] 前記顔料（E）の混合においてさらにビスマス化合物（H）を混合する、請求項1～10いずれかに記載のカチオン電着塗料組成物の調製方法。
- [請求項12] 前記金属化合物（C）の混合においてさらにビスマス化合物（H）を混合する、請求項1～10いずれかに記載のカチオン電着塗料組成物の調製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/078113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D201/02(2006.01)i, C09C1/00(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D5/44(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D175/04(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)

C09D201/02, C09C1/00, C09C3/10, C09D5/02, C09D5/44, C09D7/12, C09D175/04

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 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/035765 A1 (Nippon Paint Co., Ltd.), 14 March 2013 (14.03.2013), & JP 2013-67785 A & US 2014/0197039 A1 & EP 2754701 A1 & CN 104114652 A	1-12
A	JP 2005-194389 A (Nippon Paint Co., Ltd., Toyota Motor Corp.), 21 July 2005 (21.07.2005), (Family: none)	1-12
A	JP 2002-356647 A (Nippon Paint Co., Ltd., Toyota Motor Corp.), 13 December 2002 (13.12.2002), & US 2002/0183421 A1 & KR 10-2002-0077131 A	1-12



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

17 November 2016 (17.11.16)

Date of mailing of the international search report

06 December 2016 (06.12.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/078113

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 2008-174819 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 31 July 2008 (31.07.2008), (Family: none)	1-12
A	JP 2007-284603 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 01 November 2007 (01.11.2007), (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D201/02(2006.01)i, C09C1/00(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D5/44(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D175/04(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. C09D201/02, C09C1/00, C09C3/10, C09D5/02, C09D5/44, C09D7/12, C09D175/04

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 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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 請求項の番号
A	WO 2013/035765 A1 (日本ペイント株式会社) 2013.03.14, & JP 2013-67785 A & US 2014/0197039 A1 & EP 2754701 A1 & CN 104114652 A	1 - 1 2
A	JP 2005-194389 A (日本ペイント株式会社、トヨタ自動車株式会社) 2005.07.21, (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 2002-356647 A (日本ペイント株式会社、トヨタ自動車株式会社) 2002.12.13, & US 2002/0183421 A1 & KR 10-2002-0077131 A	1 - 1 2

☒ 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

1 7 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 2 . 2 0 1 6

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

上條 のぶよ

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

9 4 5 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-174819 A (日本ペイント株式会社) 2008.07.31, (ファミリーなし)	1 - 12
A	JP 2007-284603 A (関西ペイント株式会社) 2007.11.01, (ファミリーなし)	1 - 12