

(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
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/146480 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) *C09D 163/00* (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) *C25D 13/06* (2006.01)
C09D 5/44 (2006.01) *C25D 13/10* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055804
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 27 日(27.02.2015)
- (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 2014-061243 2014 年 3 月 25 日(25.03.2014) 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 1 4 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 印部 俊雄(INBE, Toshio); 〒5728501 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 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). 田合 洋平(TAGO, Yohei); 〒5728501 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 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). 宮前 治広(MIYAMAE, Nobuhiro); 〒5728501 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーロパ (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: ELECTRODEPOSITION COATING COMPOSITION AND ELECTRODEPOSITION COATING METHOD

(54) 発明の名称: 電着塗料組成物および電着塗装方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an electrodeposition coating composition which exhibits excellent throwing power and enables the achievement of a cured electrodeposition coating film having good appearance; and an electrodeposition coating method. An electrodeposition coating composition according to the present invention contains at least one compound (A) selected from the group consisting of zinc compounds (A-1) and bismuth compounds (A-2), an aminated resin (B) and a curing agent (C). The milligram equivalent (MEQ (A)) of an acid per 100 g of the resin solid content in the electrodeposition coating composition is 27 or more. The coulombic efficiency of the electrodeposition coating composition is 30 mg/C or less. An uncured electrodeposition coating film formed using this electrodeposition coating composition and having a thickness of 15 μm has a film resistance of 400 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ or more. An electrodeposition coating film obtained from this electrodeposition coating composition has a coating film viscosity of 3,000 Pa·s or less at 50°C.

(57) 要約: 本発明は、優れたつきまわり性を発現し、かつ、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、電着塗料組成物および電着塗装方法を提供することを目的とする。本発明の電着塗料組成物は、亜鉛化合物 (A-1) およびビスマス化合物 (A-2) からなる群から選択される少なくとも 1 種 (A)、アミン化樹脂 (B)、および硬化剤 (C) を含む電着塗料組成物であって、電着塗料組成物の樹脂固形分 100 g に対する酸のミリグラム当量 (MEQ (A)) が 27 以上であり、電着塗料組成物のクーロン効率が 30 mg/C 以下であり、電着塗料組成物を用いて形成される、厚さ 15 μm の未硬化電着塗膜の膜抵抗が 400 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上であり、電着塗料組成物から得られる電着塗膜の 50°C における塗膜粘度が 3000 Pa·s 以下である、電着塗料組成物である。

WO 2015/146480 A1

明 細 書

発明の名称：電着塗料組成物および電着塗装方法

技術分野

[0001] 本発明は、優れたつきまわり性を発現し、かつ、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、電着塗料組成物および電着塗装方法に関する。

背景技術

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

[0003] このようなカチオン電着塗装を施す被塗物には、通常、電着塗装の前に化成処理が施される。化成処理を施すことによって、耐食性、塗膜密着性等の性質を向上させることができる。このような化成処理剤として、リン酸亜鉛化成処理剤が広く用いられている。しかしながら、リン酸亜鉛化成処理剤は、金属イオンおよび酸濃度が高く、そして非常に反応性の強い処理剤であるため、排水処理における経済性および作業性が劣るという欠点がある。更に、リン酸亜鉛化成処理剤を用いて金属表面処理を行う際には、水に不溶である塩類が生成して沈殿となって析出する。このような沈殿物は一般にスラッジと呼ばれる。リン酸亜鉛化成処理剤を用いる場合は、塗装工程において発生するこのスラッジを除去し、廃棄するのに必要とされるコストの発生などが問題となっている。さらに、リン酸亜鉛化成処理剤中に含まれるリン酸イオンは、環境に富栄養化をもたらすことがあり、これにより環境に対して負荷を与えるおそれがある。そのため、リン酸亜鉛化成処理剤は、廃液の処理

に際して多大な労力を必要とするという問題もある。更に、リン酸亜鉛化成処理剤による金属表面処理においては、表面調整を行うことが必要とされており、工程が長くなるという問題もある。

[0004] 上記のようなリン酸亜鉛化成処理剤による問題を回避することができる方法の1つとして、ジルコニウム化成処理剤を用いた化成処理方法が挙げられる。ジルコニウム化成処理剤を用いることによって、リン酸イオンの排出を回避することができ、かつ、スラッジの発生量を削減することができるといった利点がある。しかしながら、ジルコニウム化成処理剤によって形成される化成処理膜の膜厚は、リン酸亜鉛化成処理剤によって形成される化成処理膜の膜厚と比較して、一般に、 $1/10 \sim 1/30$ 程と、非常に薄い。そしてジルコニウム化成処理剤によって形成される化成処理膜の膜厚がこのように薄いことによって、得られる硬化電着塗膜の塗膜外観が劣ることとなるという問題がある。化成処理膜の膜厚が薄いことはまた、電着塗料組成物のつきまわり性をも下げる要因となる。ここで「つきまわり性」とは、被塗物の未着部位に塗膜が順次形成される性質をいう。つきまわり性が低下すると、電着塗装において被塗物の隅々まで塗膜が形成される性能が悪くなっていくという不具合がある。下塗り塗装である化成処理および電着塗装においては、高つきまわり性であることが求められるため、つきまわり性低下の不具合は大きな問題となりうる。

[0005] 電着塗料組成物のつきまわり性を向上させる手段の1つとして、電着塗料組成物中に含まれる樹脂エマルジョンなどの中和率を下げる手法が挙げられる。中和率を下げることによって、早い段階で塗膜が析出し、そして塗膜析出部分においてすばやく電気抵抗を形成することによって、つきまわり性が向上するという利点がある。その一方で、塗膜析出部分においてすばやく電気抵抗を形成することによって、過剰な電流の流れが生じ、ガスピンホールが発生するおそれがある。つまり、電着塗料組成物において、つきまわり性を向上させることと、ガスピンホールの発生を抑制すること（ガスピン性）とは、背反の関係にあり、これらの性能を両立させることは技術的に困難で

あった。

[0006] 塗料の電導度を適切な値に調整することで好適なつきまわり性を付与することは一般的に知られている。塗料の電導度とつきまわり性について言及された特許文献として、特開 2004-269627 号公報（特許文献 1）が存在する。しかしながらこのカチオン電着塗料組成物は、つきまわり性とガスピン性との両立は十分ではない。この電着塗料組成物はまた、スルホニウム変性エポキシ樹脂を含むものであり、本発明の電着塗料組成物とは塗料組成が異なるものである。

[0007] 電着塗料組成物に金属成分を加えることによって耐食性を向上させることは、これまでも検討されてきた。例えば特開 2011-84729 号公報（特許文献 2）には、アミノ基含有変性エポキシ樹脂（A）、ブロック化ポリイソシアネート硬化剤（B）、金属化合物（C）及び窒素酸化物イオン（E）を含有するカチオン電着塗料組成物であって、該カチオン電着塗料組成物は、該金属化合物（C）を、カチオン電着塗料組成物の質量に対し、金属元素の質量として、10～10,000 ppm 含有し、かつ窒素酸化物イオン（E）を 50～10,000 ppm 含有する電着塗料組成物が記載されている。一方で、電着塗料組成物に金属成分を加えることにより、電着塗料組成物の電導度が高くなり、また電着塗膜の塗膜粘度も高くなる。電着塗料組成物の電導度が高くなり、電着塗膜の塗膜粘度が高くなると、電着塗装時においてガスピンホールなどの塗膜外観異常の発生が生じるという不具合がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：特開 2004-269627 号公報

特許文献 2：特開 2011-84729 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 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、優れたつきまわり性を発現し、かつ、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、電着塗料組成物および電着塗装方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 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]

亜鉛化合物（A-1）およびビスマス化合物（A-2）からなる群から選択される少なくとも1種（A）、
アミン化樹脂（B）、および
硬化剤（C）

を含む電着塗料組成物であって、

上記電着塗料組成物は、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））が27以上であり、

上記電着塗料組成物のクーロン効率が30mg/C以下であり、

上記電着塗料組成物を用いて形成される、厚さ15μmの未硬化電着塗膜の膜抵抗が400kΩ・cm²以上であり、

上記電着塗料組成物から得られる電着塗膜の50℃における塗膜粘度が3000Pa・s以下である、

電着塗料組成物。

[2]

上記電着塗料組成物は、アミン化樹脂（B）および硬化剤（C）を含む樹脂エマルションを、メタンスルホン酸、スルファミン酸、乳酸およびジメチロールプロピオン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して得られたエマルションを含む、電着塗料組成物。

[3]

上記アミン化樹脂（B）は、ビスフェノールAアルキレンオキシド付加物（b-1）、エポキシ樹脂（b-2）およびビスフェノール化合物（b-3

）を反応させて得られる樹脂と、アミン化合物とを反応させて得られる樹脂である、電着塗料組成物。

[4]

上記ビスマス化合物（A-2）は、乳酸、ジメチロールプロピオン酸およびアミノ酸からなる群から選択される少なくとも1種と、ビスマスイオンとを含み、

上記ビスマス化合物は、水分散コロイドの形態である、
電着塗料組成物。

[5]

電着塗料組成物が実質的に有機錫化合物および有機鉛化合物の何れも含まない、上記電着塗料組成物。

[6]

ジルコニウム化成処理された被塗物を、電着塗料組成物に浸漬して電着塗膜を形成し、得られた電着塗膜を加熱して硬化電着塗膜を形成する、電着塗装方法であって、

電着塗料組成物は、上記電着塗料組成物である、
電着塗装方法。

[7]

ジルコニウム化成処理された被塗物を、電着塗料組成物に浸漬して電着塗膜を形成し、得られた電着塗膜を加熱して硬化電着塗膜を形成する電着塗装において、硬化電着塗膜の外観を向上させる方法であって、

電着塗料組成物は、上記電着塗料組成物である、
方法。

[0011] なお本明細書においては、焼き付け硬化前の未硬化の電着塗膜を「電着塗膜」といい、焼き付け硬化後の塗膜を「硬化電着塗膜」という。

発明の効果

[0012] 本発明の電着塗料組成物は、優れたつきまわり性を発現し、かつ、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という特徴を有する。本

発明の電着塗料組成物はさらに、例えばジルコニウム化成処理剤によって形成される膜厚の薄い化成処理膜を有する被塗物に電着塗装する場合であっても、リン酸亜鉛化成処理剤によって処理された被塗物に塗装する場合と同様に、塗膜外観が良好な硬化電着塗膜を得ることができるという特徴を有する。本発明の電着塗料組成物は、背反の関係にある、つきまわり性向上およびガスピンホール発生の抑制の両方の性能が向上しているという特徴を有する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]つきまわり性を評価する際に用いるボックスの一例を示す斜視図である。

[図2]つきまわり性の評価方法を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の電着塗料組成物は、

亜鉛化合物（A-1）およびビスマス化合物（A-2）からなる群から選択される少なくとも1種（A）、

アミン化樹脂（B）、および

硬化剤（C）

を含む。以下、各成分について詳述する。

[0015] 亜鉛化合物（A-1）およびビスマス化合物（A-2）

本発明の電着塗料組成物は、亜鉛化合物（A-1）およびビスマス化合物（A-2）からなる群から選択される少なくとも1種（A）を含む。亜鉛化合物（A-1）として、亜鉛塩、すなわち、亜鉛イオンに対する対イオンを有する亜鉛化合物、を用いるのがより好ましい。亜鉛化合物（A-1）として好ましく用いられる亜鉛塩の具体例として、例えば、硝酸、リン酸などの無機酸；乳酸、酢酸、メタンスルホン酸、ギ酸、ジメチロールプロピオン酸およびグルコン酸などの有機酸；ならびにアミノ酸（グリシン、アスパラギン酸など）；などの、無機酸、有機酸およびアミノ酸からなる群から選択される少なくとも1種を対イオンとして有する亜鉛塩が挙げられる。

- [0016] 亜鉛化合物（A-1）として、メタンスルホン酸亜鉛および酢酸亜鉛からなる群から選択される少なくとも1種を用いるのがより好ましい。
- [0017] ビスマス化合物（A-2）として、ビスマス塩、すなわち、ビスマスイオンに対する対イオンを有するビスマス化合物、を用いるのがより好ましい。ビスマス化合物（A-2）として好ましく用いられるビスマス塩の具体例として、例えば、硝酸、リン酸などの無機酸；乳酸、酢酸、メタンスルホン酸、ギ酸、ジメチロールプロピオン酸およびグルコン酸などの有機酸；ならびにアミノ酸（グリシン、アスパラギン酸など）；などの、無機酸、有機酸およびアミノ酸からなる群から選択される少なくとも1種を対イオンとして有するビスマス塩が挙げられる。
- [0018] ビスマス化合物（A-2）として、乳酸ビスマス、ジメチロールプロピオン酸ビスマスおよびグリシン含有乳酸ビスマスからなる群から選択される少なくとも1種を用いるのがより好ましい。
- [0019] 上記ビスマス化合物（A-2）は、水分散コロイドの形態であるのがより好ましい。ビスマス化合物（A-2）の水分散コロイドは、酸化ビスマスおよび／または水酸化ビスマスと、上記有機酸および必要に応じた上記アミノ酸とを、水溶媒中で混合することによって調製することができる。これにより、電着塗料組成物の硬化性が向上し、また得られる硬化電着塗膜の塗膜外観が良好となるという利点がある。
- [0020] 本発明の電着塗料組成物は、亜鉛化合物（A-1）およびビスマス化合物（A-2）からなる群から選択される少なくとも1種（A）を、電着塗料組成物100質量部に対して0.001～1質量部含むのが好ましく、0.01～0.5質量部含むのがさらに好ましい。亜鉛化合物（A-1）またはビスマス化合物（A-2）のいずれか一方を含む場合は、含まれるいずれかの化合物の量が上記範囲であるのが好ましい。亜鉛化合物（A-1）およびビスマス化合物（A-2）の両方を含む場合は、これらの合計量が上記範囲であるのが好ましい。
- [0021] 本発明の電着塗料組成物は、亜鉛化合物（A-1）およびビスマス化合物

(A-2) からなる群から選択される少なくとも 1 種 (A) を含むことによって、電着塗料組成物が例えば有機錫硬化触媒などの有機錫化合物を含まない場合であっても、優れた加熱硬化性を有するという利点がある。一方で本発明においては、有機錫化合物を含む電着塗料組成物を一切排除するものではなく、必要に応じて有機錫化合物を用いてもよい。

[0022] アミン化樹脂 (B)

本発明の電着塗料組成物はアミン化樹脂 (B) を含む。このアミン化樹脂 (B) は、本発明の電着塗料組成物を塗装して得られる硬化電着塗膜を構成する塗膜形成樹脂である。アミン化樹脂 (B) として、樹脂骨格中のオキシラン環を、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化合物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。

[0023] 上記出発原料樹脂は、アミン化合物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。また、アミン化合物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

モノー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ー２－エチルヘキシルエーテルなどのモノヒドロキシ化合物を付加して用いることもできる。

[0024] このような樹脂にアミン化合物を反応させることによって、樹脂中のオキシラン環が開環し、アミノ基が導入される。このようなアミン化合物の例としては、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。これらのアミン化合物は、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。

[0025] 本発明のアミン化樹脂（Ｂ）は、ビスフェノールＡアルキレンオキシド付加物（ｂ－１）、エポキシ樹脂（ｂ－２）およびビスフェノール化合物（ｂ－３）を反応させて得られる樹脂と、アミン化合物とを反応させて得られる樹脂であるのが好ましい。

[0026] ビスフェノールＡアルキレンオキシド付加物（ｂ－１）として、ビスフェノールＡ １モルに対して、アルキレンオキシドを１～４０モル付加して得られる化合物が挙げられる。アルキレンオキシドとして、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドが挙げられる。ビスフェノールＡへのアルキレンオキシドの付加反応は、当業者において通常用いられる反応によって行うことができる。

[0027] ビスフェノールＡアルキレンオキシド付加物（ｂ－１）として、市販品を用いてもよい。市販品として、例えば、ビスフェノールＡプロピレンオキシド付加物であるニューポール ＢＰ－２Ｐ、ニューポール ＢＰ－３Ｐ、ニュ

ーポール BP-23P、ニューポール BP-5P、および、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物であるニューポール BPE-20T、ニューポール BPE-20、ニューポール BPE-100、ニューポール BPE-180、ニューポール BPE-40、ニューポール BPE-60（いずれも三洋化成工業株式会社製）などが挙げられる。

[0028] エポキシ樹脂（b-2）として、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が挙げられる。エポキシ樹脂（b-2）は、エポキシ当量が150～500 g/eqであるのが好ましく、160～300 g/eqであるのがより好ましい。

[0029] ビスフェノール化合物（b-3）として、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAP、ビスフェノールAF、ビスフェノールB、ビスフェノールBP、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールG、ビスフェノールM、ビスフェノールS、ビスフェノールPなどが挙げられる。ビスフェノール化合物（b-3）としてビスフェノールAまたはビスフェノールFが好ましく、ビスフェノールAが特に好ましい。

[0030] ビスフェノールAアルキレンオキシド付加物（b-1）、エポキシ樹脂（b-2）およびビスフェノール化合物（b-3）の反応は、通常用いられる任意の方法で行うことができる。反応方法として例えば、これらの成分（b-1）、（b-2）および（b-3）を全て混合して反応させる方法、これらの成分を任意の組み合わせ順序で混合して反応させる方法などが挙げられる。これらの成分は、ビスフェノールAアルキレンオキシド付加物（b-1） 10～80質量%、好ましくは15～75質量%；エポキシ樹脂（b-2） 20～80質量%、好ましくは30～75質量%；およびビスフェノール化合物（b-3） 5～50質量%、好ましくは7～30質量%；で用いるのが好ましい。

[0031] ビスフェノールAアルキレンオキシド付加物（b-1）、エポキシ樹脂（

b-2) およびビスフェノール化合物 (b-3) を反応させて得られる樹脂と反応させるアミン化合物として、上述のアミン化合物を用いることができる。

[0032] ビスフェノール A アルキレンオキシド付加物 (b-1)、エポキシ樹脂 (b-2) およびビスフェノール化合物 (b-3) を反応させて得られる樹脂と、アミン化合物とを反応させて得られる樹脂は、樹脂骨格中にアルキレンオキシド構造を有する。これにより、電着塗膜が未硬化の状態であっても電着塗膜中の樹脂成分の融着が生じることとなる。そして、塗膜析出部分における過剰な電流の流れが抑制されることとなり、ガスピンホールなどの塗膜異常の発生が抑制され、得られる硬化電着塗膜の塗膜外観が良好となるという利点がある。

[0033] アミン化樹脂 (B) 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 (B) の乳化分散の取扱いが容易になる。アミン化樹脂 (B) 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。

[0034] 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。

[0035] アミン化樹脂 (B) のアミン価は、20~100 mg KOH/g の範囲内であるのが好ましい。アミン化樹脂 (B) のアミン価が20 mg 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 (B) の乳化分散安定性が良好となる。一方で、アミン価が100 mg 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 (B) のアミン価は、20~80 mg KOH/g の範囲内であるのがより好ましい。

[0036] アミン化樹脂（Ｂ）の水酸基価は、 $50 \sim 400 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であるのが好ましい。水酸基価が 50 mg 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（Ｂ）の水酸基価は、 $100 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であるのがより好ましい。

[0037] 本発明の電着塗料組成物において、数平均分子量が $1,000 \sim 5,000$ であり、アミン価が $20 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ であり、かつ、水酸基価が $50 \sim 400 \text{ mg KOH/g}$ であるアミン化樹脂（Ｂ）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。

[0038] 本発明の電着塗料組成物は、亜鉛化合物（Ａ－１）およびビスマス化合物（Ａ－２）からなる群から選択される少なくとも１種（Ａ）を含む。このような金属化合物を含む電着塗料組成物においては、金属成分と樹脂成分中の水酸基および／またはアミノ基などの極性官能基との間に弱い相互作用が生じるが、この分子間相互作用は、析出した未硬化の塗膜の大幅な粘度の上昇を伴うことなく、塗膜の電気抵抗値を増大させ、付きまわり性を向上させる。一方で本願発明においては、アミン化樹脂（Ｂ）そしてアミン化樹脂（Ｂ）および硬化剤（Ｃ）を含む樹脂エマルションなどの特性などを調整することによって、上記電着塗料組成物から得られる未硬化の電着塗膜自体の 50°C における塗膜粘度が $3000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下に調節されていることを特徴とする。つまり、付きまわり性に必要な電着初期析出時塗膜の電気抵抗値を確保し、焼付後の塗膜外観を支配するフロー性、すなわち未硬化塗膜の低粘度を両立させている。

[0039] 塗膜粘度を $3000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下に調節する手法の１つとして、アミン化樹脂（Ｂ）の数平均分子量を $1,600 \sim 3,200$ 、より好ましくは $1,600 \sim 2,800$ 、さらに好ましくは $2,000 \sim 2,800$ の範囲とする方法が挙げられる。本発明においてはアミン化樹脂（Ｂ）の数平均分子量

を上記範囲とすることによって、塗膜粘度を大きく下げることができることを見いだした。

[0040] 塗膜粘度を $3000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下に調節する手法の他の1つとして、アミン化樹脂(B)の水酸基価を調整する方法が挙げられる。例えば、アミン化樹脂(B)の水酸基価を $180\sim 270\text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは $200\sim 250\text{ mg KOH/g}$ に調整することによって、塗膜粘度を適切な範囲に調節することができることを見いだした。この態様においては、アミン化樹脂(B)の水酸基価が $180\sim 270\text{ mg KOH/g}$ の範囲であるように、アミン化樹脂(B)が有する水酸基の数が少なくなっている。アミン化樹脂(B)の水酸基の数が少ないことによって、電着塗膜中におけるアミン化樹脂および金属化合物(A)との相互作用が減少し、硬化前の塗膜粘度が下がることとなる。

[0041] なおアミン化樹脂(B)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。

[0042] 上記アミン化樹脂(B)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(B)としては、アミン価が $20\sim 50\text{ mg KOH/g}$ であり、かつ、水酸基価が $50\sim 300\text{ mg KOH/g}$ であるアミン化樹脂と、アミン価が $50\sim 200\text{ mg KOH/g}$ であり、かつ、水酸基価が $200\sim 500\text{ mg KOH/g}$ 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。

[0043] 硬化剤(C)

本発明の電着塗料組成物は硬化剤(C)を含む。好ましい硬化剤(C)として、貯蔵安定性および塗装性能から、ブロックイソシアネート硬化剤が挙

げられる。この硬化剤（C）は、電着塗膜を構成する塗膜形成樹脂である。硬化剤として、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1種の硬化剤を併用してもよい。硬化剤（C）として好ましい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。

[0044] 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。

[0045] 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-tert-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。

[0046] 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。

[0047] 硬化剤（C）として好ましく用いられるブロックイソシアネート硬化剤は、アミン化樹脂（B）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。そして、アミン化樹脂（B）とブロックイソシアネート硬化剤とが加熱硬化により反応した後の硬化電着塗膜中において、アミン化樹脂（B）に由来する残存する水酸基は、被塗物と電着塗膜との密着性を向上させると考えられる。

[0048] 可塑剤

本発明の電着塗料組成物は、可塑剤を含むのが好ましい。電着塗料組成物中に含まれる亜鉛化合物（A-1）、ビスマス化合物（A-2）は、電着塗膜に取り込まれる。電着塗膜においてこれらの金属成分は、塗膜形成樹脂と水素結合を形成する。この水素結合の形成に伴い、塗膜内における内部応力が高くなり、塗膜物性が硬くなる傾向がある。このため、電着塗料組成物に可塑剤を含有させることにより、内部応力を低減させ電着塗膜の可塑性を高めることができる。可塑剤はアルキレンオキシド付加物であるのが好ましい。アルキレンオキサイド付加物の中でも、エチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物であるのがより好ましい。付加方法は特に限定されるものではなく、例えば、ビスフェノールAまたはアルコールへのエチレンオキシド付加物、クレゾールプロピレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物、ジエチレントリアミンプロピレンオキシド付加物、ジエチレントリアミンプロピレンオキシド付加物とエポキシ樹脂との反応物などが挙げられる。

[0049] 可塑剤が含まれる場合は、電着塗料組成物中に含まれる塗膜形成樹脂の全樹脂固形分に対して0.1～25質量%であるのが好ましく、1～10質量%であるのがより好ましい。

[0050] キレート酸

本発明の電着塗料組成物は、キレート酸を含むのが好ましい。キレート酸

として、スルホン酸、有機ホスホン酸、有機カルボン酸、アミノ酸、アミノカルボン酸、糖酸およびカルボキシ基含有ビニル樹脂からなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。本発明の電着塗料組成物にキレート酸が含まれることによって、電導度が低減し、電着塗装により得られる塗膜の外観が向上することにより、優れた耐食性を有する硬化電着塗膜を形成することができるという利点がある。

[0051] キレート酸としてのスルホン酸として、例えば、炭素数1～20のアルカンスルホン酸、フェノールスルホン酸、アミノスルホン酸が挙げられる。これらのスルホン酸を形成する炭素数1～20のアルキル基は、水酸基などの置換基を有していてもよい。好ましいスルホン酸として、例えば、メタンスルホン酸、スルファミン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、アミノスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMPS）などが挙げられる。

[0052] キレート酸としての有機ホスホン酸として、例えば、炭素数1～20のアルキルホスホン酸、炭素数1～20のアルキルビスホスホン酸、炭素数6～20の芳香族ホスホン酸、炭素数6～20の芳香族ビスホスホン酸などが挙げられる。これらのホスホン酸を形成する炭素数1～20のアルキル基および炭素数6～20の芳香族基は、水酸基などの置換基を有していてもよい。好ましい有機ホスホン酸として、例えば、1-ヒドロキシエチリデンビスホスホン酸などが挙げられる。

[0053] キレート酸としての有機カルボン酸として、例えば、炭素数3～20の脂肪酸、炭素数6～20の芳香族カルボン酸、炭素数2～20のオキソカルボン酸、炭素数3～20のジカルボン酸、およびその他の有機カルボン酸などが挙げられる。なおここでいう「有機カルボン酸」には、後述するアミノカルボン酸は含まれないものとする。

[0054] 炭素数3～20の脂肪酸として、例えば、プロピオン酸、酪酸（ブチル酸）、ジメチロールプロピオン酸（DMPA）、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラ

ウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸などが挙げられる。

炭素数6～20の芳香族カルボン酸として、例えば、サリチル酸、没食子酸、安息香酸、フタル酸、ケイ皮酸などが挙げられる。

[0055] 炭素数2～20のオキシカルボン酸、炭素数3～20のジカルボン酸およびその他の有機カルボン酸として、例えば、ピルビン酸、シュウ酸、乳酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸、アコニット酸、グルタル酸、アジピン酸などが挙げられる。これらの中でも、ジメチロールプロピオン酸、乳酸などが好ましい。

[0056] キレート酸としてのアミノ酸として、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、システイン、メチオニン、アスパラギン、グルタミン、プロリン、フェニルアラニン、チロシン、トリプトファンなどが挙げられる。これらの中でも、アスパラギン酸およびグリシンが好ましい。

[0057] キレート酸としてのアミノカルボン酸は、分子中にアミノ基とカルボキシル基を有する酸であって上記のアミノ酸以外の化合物である。アミノカルボン酸として、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸（HEDTA）、ニトリロ三酢酸（NTA）、ジエチレントリアミン五酢酸（DPTA）、トリエチレントトラアミン六酢酸などが挙げられる。

[0058] キレート酸としての糖酸は、単糖を酸化して得られる、カルボキシル基を有する糖誘導体である。糖酸として、例えば、アルドン酸（グルコン酸、ガラクトン酸、マンノン酸など）、ウロン酸（グルクロン酸、ガラクトuron酸、マンヌロン酸など）、アルダル酸（グルカル酸、ガラクトタル酸、マンナル酸など）、イズロン酸、グリセリン酸、シアル酸、トレオン酸、パンガミン酸、アスコルビン酸、ムラミン酸、ラクトビオン酸などが挙げられる。

[0059] キレート酸としてのカルボキシル基含有ビニル樹脂として、例えば、カルボキシル基含有ポリビニルアルコール樹脂などが挙げられる。カルボキシル基含有ポリビニルアルコール樹脂は、例えば、ポリビニルアルコールの調製

手順において、酢酸ビニルモノマーと併せてアクリル酸などのモノマーを共重合し、次いで、得られたポリ酢酸ビニルを加水分解する方法などによって製造することができる。

[0060] これらのキレート酸のうち、アルカンスルホン酸、有機ホスホン酸、有機カルボン酸およびアミノ酸からなる群から選択される１種以上を用いるのがより好ましく、メタンスルホン酸、ジメチロールプロピオン酸、および乳酸からなる群から選択される１種以上を用いるのがキレート機能と塗膜への吸着による悪影響が少ない観点から特に好ましい。

[0061] 本発明においては、上記キレート酸が含まれる場合は、亜鉛化合物（Ａ－１）およびビスマス化合物（Ａ－２）からなる群から選択される少なくとも１種（Ａ）の量に対して、アミン化樹脂の中和を目的とする部分以外に、０．１～１０当量となる量で電着塗料組成物中に含有されるのが好ましい。

[0062] その他の成分

顔料

本発明の電着塗料組成物は、電着塗料組成物において通常用いられる顔料を含んでもよい。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、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。電着塗料組成物中にこれらの顔料が含まれる場合の顔料の量は、電着塗料組成物の樹脂固形分に対して１～３０質量％であるのが好ましい。

[0063] 顔料を電着塗料組成物の成分として用いる場合、一般に顔料を予め高濃度で水性溶媒に分散させてペースト状（顔料分散ペースト）にすることが好ましい。顔料は粉体状であるため、電着塗料組成物で用いる低濃度均一状態に一工程で分散させるのは困難だからである。一般にこのようなペーストを顔料分散ペーストという。

[0064] 顔料分散ペーストは、顔料を顔料分散樹脂と共に水性溶媒中に分散させて調製する。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。一般に、顔料分散樹脂は、顔料100質量部に対して樹脂固形分比20～100質量部の量で用いる。顔料分散樹脂と顔料とを混合した後、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、ボールミルまたはサンドグラインドミルなどの通常の分散装置を用いて分散させて、顔料分散ペーストを得ることができる。

[0065] 他の添加剤

本発明の電着塗料組成物は、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含んでもよい。

[0066] 他の塗膜形成樹脂成分

本発明の電着塗料組成物は、上記アミン化樹脂（B）以外にも、上述したようなアミン化樹脂（B）に該当しないアミン化樹脂、および／または他のアミン化されていない塗膜形成樹脂成分を含んでもよい。他のアミン化されていない塗膜形成樹脂成分として、例えば、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。電着塗料組成物に含

まれう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。

[0067] 本明細書中において「樹脂固形分量」とは、電着塗料組成物中に含まれる塗膜形成樹脂の固形分全ての固形分質量を意味する。具体的には、電着塗料組成物中に含まれる、アミン化樹脂（B）、硬化剤（C）および必要に応じた他の塗膜形成樹脂成分の固形分質量の総量を意味する。

[0068] 電着塗料組成物の樹脂固形分量は、電着塗料組成物に対して、1～30質量%であるのが好ましい。電着塗料組成物の樹脂固形分量が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。

[0069] 電着塗料組成物の調製

本発明で用いる電着塗料組成物は、アミン化樹脂（B）および硬化剤（C）を含む樹脂エマルション、亜鉛化合物（A-1）および／またはビスマス化合物（A-2）、そして必要に応じた顔料分散ペースト、必要に応じたキレート酸、可塑剤などを加えて混合することによって調製することができる。なお、亜鉛化合物（A-1）、ビスマス化合物（A-2）は、顔料とともに分散ペーストとしてから添加してもよい。

[0070] 硬化剤（C）の量は、硬化時にアミン化樹脂（B）中の1級、2級アミノ基、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（C）の量は、アミン化樹脂（B）と硬化剤（C）との固形分質量比（アミン化樹脂（B）／硬化剤（C））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（B）と硬化剤（C）との固形分量比の調整により、析出塗膜の流動性および硬化速度を調節することができ、得られる塗膜の平滑性を向上させることができる。

[0071] 電着塗料組成物の調製において、アミン化樹脂（B）および硬化剤（C）

を含む樹脂エマルジョンを、中和酸を用いて中和することによって、分散性が向上したエマルジョンを形成することができる。アミン化樹脂（Ｂ）および硬化剤（Ｃ）を含む樹脂エマルジョンの中和に用いる中和酸として、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、乳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（Ｂ）および硬化剤（Ｃ）を含む樹脂エマルジョンを、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。これらの酸は、中和酸としての作用に加えて、キレート酸としての作用が得られるため、より好ましい。

[0072] 電着塗料組成物の調製において、アミン化樹脂（Ｂ）および硬化剤（Ｃ）を含む樹脂エマルジョンの中和に用いられる中和酸は、一般的に、酢酸またはギ酸などの酸が用いられてきた。一方で、本発明の電着塗料組成物は、亜鉛化合物（Ａ－１）、ビスマス化合物（Ａ－２）を含む。そしてこれらの化合物を含む電着塗料組成物において、樹脂エマルジョンの中和酸として酢酸を用いる場合は、樹脂エマルジョンの凝集力が高くなりすぎる傾向があることが見いだされた。そして本発明においては、中和酸として、メタンスルホン酸、スルファミン酸、乳酸およびジメチロールプロピオン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ことによって、樹脂エマルジョンの凝集力を制御することができ、つきまわり性を向上させることができることを見いだした。中和酸として、メタンスルホン酸、スルファミン酸、ジメチロールプロピオン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。

[0073] 本発明の電着塗料組成物は、電着塗料組成物の樹脂固形分１００ｇに対するすべての酸のミリグラム当量（MEQ（Ａ））の合計が２７以上である。このMEQ（Ａ）は、２７～４５であるのが好ましく、３０～４０であるのがより好ましい。本発明の電着塗料組成物において、酸のミリグラム当量（MEQ（Ａ））が上記範囲であることによって、樹脂エマルジョンの凝集力

が制御され、かつ電着塗膜の塗膜粘度を低い状態に設計することができる。
これにより、得られる塗膜の外観が向上するという利点がある。さらに、つきまわり性も向上し、優れた耐食性が得られることとなるという利点がある。

[0074] なお、電着塗料組成物の樹脂固形分 100 g に対する酸のミリグラム当量 (MEQ (A)) は、中和酸量、そして必要に応じたキレート酸などの酸成分の量によって調整することができる。

[0075] ここで MEQ (A) とは、mg equivalent (acid) の略であり、塗料の固形分 100 g 当たりのすべての酸の mg 当量の合計である。上記 MEQ (A) は、電着塗料組成物を約 10 g 精秤し約 50 ml の溶剤 (THF : テトラヒドロフラン) に溶解した後、1 / 10 N 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。

[0076] また、上記中和酸は、アミン化樹脂 (B) 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。

[0077] 本発明で用いる電着塗料組成物は、実質的に有機錫化合物および有機鉛化合物の何れも含まないものであるのが好ましい。本明細書において「電着塗料組成物が実質的に有機錫化合物および有機鉛化合物の何れも含まない」とは、電着塗料組成物に含まれる有機鉛化合物の濃度が鉛金属元素として 50 ppm を超えず、かつ、有機錫化合物の濃度が錫金属元素として 50 ppm を超えないことを意味する。本発明の電着塗料組成物においては、亜鉛化合物 (A-1) および／またはビスマス化合物 (A-2) が含まれる。そのため、硬化触媒としての有機鉛化合物、有機錫化合物を用いる必要がない。これにより、実質的に有機錫化合物および有機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。

[0078] 本発明の電着塗料組成物は、ジルコニウム化成処理剤で処理された被塗物または未処理の被塗物を電着塗装する場合であっても、リン酸亜鉛化成処理剤によって処理された被塗物を塗装する場合と遜色ない塗膜外観を達成することができる。一般に、ジルコニウムを含む化成処理剤によって形成される化成処理膜の膜厚は、リン酸亜鉛化成処理剤によって形成される化成処理膜の膜厚の $1/10 \sim 1/30$ 程度と非常に薄い。そのため、ジルコニウム系化成処理膜が形成された被塗物を電着塗装する場合、リン酸亜鉛系化成処理膜が形成された場合に比べて、電着塗膜が析出した部分においても塗膜抵抗値が低くなってしまう。これは、つきまわり性を下げる要因となる。一方で、つきまわり性を向上させることを目的として、塗膜析出部分の電気抵抗を単に向上させると、ガスピンホールなどの塗膜異常が発生する要因となる。

[0079] これに対して、本発明の電着塗料組成物は、上記のように亜鉛化合物（A-1）およびビスマス化合物（A-2）からなる群から選択される少なくとも1種（A）を含み、かつ、電着塗料組成物の樹脂固形分 100 g に対する酸のミリグラム当量（ MEQ (A) ）が 27 以上であることによって、電着塗料組成物を用いて形成される、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の未硬化電着塗膜の膜抵抗が $400\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上、より好ましくは $400 \sim 1500\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ の範囲内となる。電着塗膜の膜抵抗が上記の条件を満たすことによって、付き回り性が良くなる。この一方で、本発明の電着塗料組成物は、クーロン効率が低いため、電着塗膜析出時において、発生した水素ガスに火花放電が生じにくく、ガスピンホールなどの塗膜異常の発生が抑制され、得られる硬化電着塗膜の塗膜外観が良好なものとなる。

[0080] 塗膜の膜抵抗値は、最終塗装電圧（ V ）における残余電流（ mA ）を測定し、下記の式によって求められる。

$$\text{塗膜抵抗 (k}\Omega \cdot \text{cm}^2\text{)} = \text{塗装面積 (cm}^2\text{)} \times \text{電圧 (V)} / \text{残余電流 (mA)}$$

[0081] 本発明の電着塗料組成物は、電着塗料組成物に被塗物を浸漬して、硬化電

着塗膜の膜厚が $15\ \mu\text{m}$ となるように電着塗装した状態におけるクーロン効率が $30\ \text{mg}/\text{C}$ 以下である。ここで、クーロン効率は、電流を流すことによって消費された電荷量（クーロン）に対して析出した塗料の量（ mg ）の割合を示す。本発明の電着塗料組成物は、亜鉛化合物（A-1）および／またはビスマス化合物（A-2）を含むため、電着塗料組成物の電導度は従来のものと比較して高い傾向がある。このような電着塗料組成物において、クーロン効率を上記範囲に設計することによって、良好なつきまわり性を確保しつつ、得られる塗膜外観を良好に保つことができる。クーロン効率は、より好ましくは $15\sim 25\ \text{mg}/\text{C}$ である。

[0082] 膜厚 $15\ \mu\text{m}$ 電着塗装時のクーロン効率を上記範囲に調整する方法としては、例えば上記特定の中和酸を用いる方法、アミン化樹脂（B）としてアルキレンオキサイド付加物等を可塑変性させたものを用いる方法、アミン化樹脂（B）のアミン価、数平均分子量および水酸基価を上記範囲に調節する方法、アルキレンオキサイド付加物等を添加して調整する方法、ビスマス化合物（A-2）を水分散型コロイドの状態を用いる方法などが挙げられる。

[0083] クーロン効率とは、塗料固形分の析出性を表す指標である。つまり、電流を流すことによって消費された単位電荷量（クーロン）および析出する塗膜の単位厚み当たりの、析出した塗料の量（ mg ）である。このクーロン効率の測定は、被塗物を電着塗料組成物中に浸漬して、一定の電圧（ $150\ \text{V}$ および $200\ \text{V}$ ）で、硬化電着塗膜の膜厚が $15\ \mu\text{m}$ となるように電着塗装し、得られた電着塗膜を焼き付けして硬化させた硬化電着塗膜の質量を測定することによって、得られた硬化電着塗膜の量から、下記式に従い、特定することができる。

$$\text{クーロン効率}(\text{mg}/\text{C}) = (\text{塗装後重量} - \text{塗装前重量})(\text{mg}) / \text{積算クーロン}(\text{C})$$

[0084] 本発明の電着塗料組成物の電気伝導率は $1500\sim 3000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ であるのが好ましく、 $1600\sim 2500\ \mu\text{S}/\text{cm}$ であるのがより好ましい。 $1500\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満であると十分なつきまわり性の向上が得られない

おそれがある。また、 $3000\mu\text{S}/\text{cm}$ を超えると、ガスピンホールが発生し塗膜表面の外観が悪化するおそれがある。電気伝導率は、市販の電気伝導率計を使用してJIS K 0130（電気伝導率測定方法通則）に準拠して測定することができる。

[0085] 本発明の電着塗料組成物を用いて得られる電着塗膜の 50°C における塗膜粘度は、 $3000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。電着塗料組成物からの析出によって得られる未硬化の電着塗膜の 50°C における塗膜粘度が $3000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることによって、電圧印加時における電流路の径が増大し、ガスピンホールなどの塗膜異常の発生が抑制され、得られる硬化電着塗膜の塗膜外観が良好なものとなる。上記塗膜粘度は $1000\sim 2500\text{Pa}\cdot\text{s}$ であるのがより好ましく、 $1200\sim 2000\text{Pa}\cdot\text{s}$ であるのがさらに好ましい。

[0086] 本発明において、電着塗膜の粘度を 50°C で測定する理由は以下の通りである。電着塗膜は、電圧の印加により被塗物表面に析出した塗膜である。被塗物の表面上に析出した電着塗膜は、加熱によって熱フローが生じて粘度が下がり、塗膜表面が滑らかになる。そしてさらに加熱することによって、電着塗膜中に含まれるブロックイソシアネート硬化剤のブロック剤が熱解離して、これがカチオン性エポキシ樹脂中の水酸基、アミノ基などと架橋反応し、塗膜粘度は急上昇する。これによって電着塗膜は硬化し、硬化電着塗膜となる。つまり、電着塗膜は加熱によって一旦粘度が下がり、その後粘度が上昇することとなる。

[0087] さらに、電着塗装時においては、ジュール熱が発生することにより、被塗物近傍の析出膜温度は、電着塗料組成物の浴液温度より高くなり、 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 程に上昇することとなる。つまり 50°C での粘度測定は、フロー性に代表される電着塗膜自体の物理的性質をよりよく再現させたものである。以上より 50°C という温度は、電着塗料組成物の上記性質から塗膜粘度の測定に好ましい温度であり、かつ、塗膜形成樹脂の架橋も生じていない温度、つまり未硬化の電着塗膜の析出時の性質を判断するのに適切な温度であると考えられる。

[0088] 本発明の電着塗料組成物において、電着塗料組成物からの析出によって得られる未硬化の電着塗膜の50℃における塗膜粘度を3000Pa・s以下に調整する方法として、例えば、上記特定の中和酸を用いる方法、アミン化樹脂（B）として特定の構造のものを用いる方法、アミン化樹脂（B）の数平均分子量および水酸基価を上記範囲に調節する方法、ビスマス化合物（A-2）を水分散型コロイドの状態を用いる方法、電着塗料組成物中に含まれる溶媒の量を調節する方法、アミン化樹脂（B）と硬化剤（C）との混合比率を調節する方法などが挙げられる。

[0089] なお、電着塗膜の塗膜粘度は、次のようにして測定することができる。まず被塗物に膜厚約15μmとなるように180秒間電着塗装を行い、電着塗膜を形成し、これを水洗して余分に付着した電着塗料組成物を取り除く。次いで、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被塗物から剥がして、未硬化塗膜の試料を調製する。こうして得られた試料を、動的粘弾性測定装置を用いて、50℃における塗膜粘度を測定することができる。動的粘弾性測定装置として、例えば回転型動的粘弾性測定装置「Rheosol G-3000」（ユービーエム社製）などを用いることができる。

[0090] 電着塗装および電着塗膜形成

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、一般的に50～450Vの電圧を印加する。これにより、電着塗膜が被塗物上に析出する。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。

[0091] 本発明の電着塗装方法は、電着塗料組成物に被塗物を浸漬する過程、および、上記被塗物を陰極として陽極との間に電圧を印加し、塗膜を析出させる過程、から構成される。電圧を印加する時間は、電着条件によって異なるが、一般には、2～5分とすることができる。

[0092] 加熱硬化後の電着塗膜の膜厚は、好ましくは5～40μm、より好ましくは10～25μmとする。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40 μ mを超えると、塗料の浪費につながる。

[0093] 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。

[0094] 本発明の電着塗料組成物を用いることによって、ジルコニウム化成処理を施された被塗物に対して電着塗装する場合であっても、優れた耐食性が得られるという利点がある。ジルコニウム化成処理剤によって形成される化成処理膜は、リン酸亜鉛化成処理剤によって形成される化成処理膜の膜厚と比較して格段に薄い。さらに、ジルコニウム化成処理された被塗物においては、形成された化成処理膜の厚みムラの発生が生じることがある。このような厚みムラが存在する場合は、被塗物の表面抵抗が不均一となる。電圧印加によって樹脂成分などが析出する電着塗装においては、被塗物の表面抵抗が不均一であることによって、つきまわり性が低下し、さらにガスピンホールなどの塗膜外観不良が発生するという不具合がある。ここで、本発明の電着塗料組成物を用いることによって、優れたつきまわり性が発揮され、かつ、良好な塗膜外観を有する硬化電着塗膜が得られるという利点がある。

[0095] ジルコニウム化成処理剤は、リン酸イオンを実質的に含まないため、環境に対する負荷が少ないという利点がある。ジルコニウム化成処理剤はさらに、スラッジ（汚泥）の発生量を低減することができるという利点もある。ジルコニウム化成処理剤を用いる化成処理においてはさらに、表面調整工程を必要としないため、より少ない工程で被塗物の化成処理を行うことができるという利点がある。

実施例

[0096] 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。

[0097] 製造例 1－1 アミン化樹脂（1）の製造

メチルイソブチルケトン 58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A388部、オクチル酸65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1300g/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。ついでジエチ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）75部とジエタノールアミン54部とNメチルエタノールアミン23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（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2,900、アミン価は53mg KOH/gであった。

[0098] 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、「HLC8120GPC」（東ソー社製）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；テトラヒドロフラン、測定温度；40℃、流速；1ml/分、検出器；RIの条件で行ったものである。

[0099] 製造例1-2 アミン化樹脂（2）の製造

メチルイソブチルケトン58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A380部、オクチル酸76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1300g/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。ついでジエチ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）75部とジエタノールアミン54部とNメチルエタノールアミン23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（2）（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,

750、アミン価は53 mg KOH/gであった。

[0100] 製造例 1-3 アミン化樹脂 (3) の製造

メチルイソブチルケトン58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A371部、オクチル酸86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1300 g/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。ついでジエチ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）75部とジエタノールアミン55部とNメチルエタノールアミン23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（3）（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、アミン価は53 mg KOH/gであった。

[0101] 製造例 1-4 アミン化樹脂 (4) の製造

メチルイソブチルケトン58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A388部、オクチル酸114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1920 g/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。ついでジエチ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38部とNメチルエタノールアミン11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（4）（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2,920、アミン価は42 mg KOH/gであった。

[0102] 製造例 1-5 アミン化樹脂 (5) の製造

メチルイソブチルケトン76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A209部、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物（商品名ニューポールBPE60 三洋化成社製）339部、オクチル酸96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180℃で1時間保持し、その後さらにジメチルベンジルアミン3部を加え、反応容器内の温度を130℃に保持し、エポキシ当量が1300g/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。ついでジエチ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）85部とジエタノールアミン62部とNメチルエタノールアミン27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（5）（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2,900、アミン価は53mg KOH/gであった。

[0103] 製造例2-1 ブロックイソシアネート硬化剤（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60℃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、MIBK 27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（1）を得た。

[0104] 製造例2-2 ブロックイソシアネート硬化剤（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MIBK 277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、MIBK 349部を加えてブロックイソシアネート硬化剤（2）を得た（固形分80%）。

[0105] 製造例3 顔料分散樹脂の製造

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計を備えた反応容器にビスフェノールA型エポキシ樹脂385部、ビスフェノールA 120部、オクチル酸95部

、 2-エチル-4-メチルイミダゾール 1% 溶液 1 部を仕込んで、窒素雰囲気下 160~170℃ で 1 時間反応させ、ついで 120℃ まで冷却後、2-エチルヘキサノール化ハーフブロック化トリレンジイソシアネートのメチルイソブチルケトン溶液（固形分 95%）198 部を加えた。反応混合物を 120~130℃ で 1 時間保持した後、エチレングリコールモノ n-ブチルエーテル 157 を加えた。そして 85~95℃ に冷却して均一化させた。つぎにジエチ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）277 部を加え 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 13 部を加え、アミン化樹脂を製造した。ついで 18 部のイオン交換水とギ酸 8 部を仕込み上記アミン化樹脂を混合し 15 分攪拌し、イオン交換水 200 部を混合して、顔料分散樹脂（平均分子量 2,200）の樹脂溶液（樹脂固形分 25%）を得た。

[0106] 製造例 4-1 電着塗料樹脂エマルジョン（Em1）の製造

製造例 1-1 で得たアミン化樹脂（1） 350 部（固形分）と、製造例 2-1 で得たブロックイソシアネート硬化剤（1） 75 部（固形分）、製造例 2-1 で得たブロックイソシアネート硬化剤（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 MEQ（A）が 24 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を除去して、樹脂エマルジョン（Em1）を得た。

[0107] 製造例 4-2 電着塗料樹脂エマルジョン（Em2）の製造

アミン化樹脂（1）の代わりに、アミン化樹脂（2）を用いたこと以外は、製造例 4-1 と同様にして製造し、樹脂エマルジョン（Em2）を得た。

[0108] 製造例 4-3 電着塗料樹脂エマルジョン（Em3）の製造

アミン化樹脂（1）の代わりに、アミン化樹脂（3）を用い、またギ酸の代わりにメタンサルホン酸（MSA）を用いて、MEQ（A）が 24 になるように加えて中和したこと以外は、製造例 4-1 と同様にして製造し、樹脂

エマルション (Em 3) を得た。

[0109] 製造例 4-4 電着塗料樹脂エマルション (Em 4) の製造

アミン化樹脂 (1) の代わりに、アミン化樹脂 (3) を用い、またギ酸の代わりにジメチロールプロピオン酸 (DMPA) を用いて、MEQ (A) が 24 になるように加えて中和したこと以外は、製造例 4-1 と同様にして製造し、樹脂エマルション (Em 4) を得た。

[0110] 製造例 4-5 電着塗料樹脂エマルション (Em 5) の製造

アミン化樹脂 (1) の代わりに、アミン化樹脂 (4) を用い、またギ酸の代わりにジメチロールプロピオン酸 (DMPA) を用いて、MEQ (A) が 24 になるように加えて中和したこと以外は、製造例 4-1 と同様にして製造し、樹脂エマルション (Em 5) を得た。

[0111] 製造例 4-6 電着塗料樹脂エマルション (Em 6) の製造

アミン化樹脂 (1) の代わりに、アミン化樹脂 (5) を用い、またギ酸の代わりにジメチロールプロピオン酸 (DMPA) を用いて、MEQ (A) が 24 になるように加えて中和したこと以外は、製造例 4-1 と同様にして製造し、樹脂エマルション (Em 6) を得た。

[0112] 製造例 5-1 電着塗料用顔料分散ペースト (1) の製造

サンドミルを用いて、製造例 3 で得られた顔料分散樹脂を含む以下の表 1 に示す配合に基づき、得られた混合物を 40℃において、体積平均粒子径 D₅₀ が 0.6 μm となるまで分散し、調製して、顔料分散ペースト (1) (固形分 49%) を得た。体積平均粒子径 D₅₀ の測定は、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 UPA 150」) 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、体積平均粒子径 D₅₀ を測定した。

[0113]

[表1]

製造例3の顔料分散樹脂	50
二酸化チタン	50
カーボンブラック	1
ジオクチル錫オキシド	2
クレー	7
イオン交換水	39

[0114] 製造例5-2 電着塗料用顔料分散ペースト(2)の製造

ジオクチル錫オキシドを用いないこと以外は、製造例5-2と同様にして、電着塗料用顔料分散ペースト(2)を製造した。

[0115] 製造例6-1 メタンスルホン酸亜鉛の製造

ステンレス容器に、イオン交換水 119部、酸化亜鉛(試薬) 32.6部、70%メタンスルホン酸(BASF製) 110部添加し、60℃1時間攪拌して亜鉛濃度10%のメタンスルホン酸亜鉛を作成した。

[0116] 製造例6-2 酢酸亜鉛の製造

ステンレス容器に、イオン交換水 176部、酸化亜鉛(試薬) 32.6部、90%酢酸(試薬) 53部添加し、60℃1時間攪拌して亜鉛濃度10%の酢酸亜鉛を作成した。

[0117] 製造例6-3 乳酸ビスマスの製造

ステンレス容器に、イオン交換水 241部、酸化ビスマス(試薬) 11.7部、50%乳酸(試薬) 9.0部添加し、60℃1時間攪拌して、水分散コロイド形態である、ビスマス濃度4%の乳酸ビスマスを作成した。

[0118] 製造例6-4 グリシン含有乳酸ビスマスの製造

ステンレス容器に、イオン交換水 241部、酸化ビスマス(試薬) 11.7部、50%乳酸(試薬) 9.0部とグリシン(試薬) 3.8部添加し、60℃1時間攪拌して、水分散コロイド形態である、ビスマス濃度4%のグリシン含有乳酸ビスマスを作成した。

[0119] 製造例6-5 ジメチロールプロピオン酸ビスマスの製造

ステンレス容器に、イオン交換水 241部、酸化ビスマス(試薬) 11

、 7 部、ジメチロールプロピオン酸（DMPA、試薬） 6. 7 部添加し、60℃ 1 時間攪拌して、水分散コロイド形態である、ビスマス濃度 4 % のジメチロールプロピオン酸ビスマスを作成した。

[0120] 実施例 1

ステンレス容器に、イオン交換水 2065 部、亜鉛化合物（A1）としての、製造例 6-2 の亜鉛濃度 10 % の酢酸亜鉛 8 部添加した。次に製造例 4-2 の電着塗料樹脂エマルジョン（EmA） 1600 部と顔料（製造例 5-1 の顔料分散ペースト 1） 327 部を添加しその後 40℃ で 16 時間エージングして、電着塗料組成物を製造した。

[0121] 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 40℃ で 2 分間浸漬して、脱脂処理した。次にサーフダイン EC3200（日本ペイント社製）に 40℃ × 90 秒間浸漬した。脱イオン水洗後、得られた電着塗料組成物に、硬化後の電着塗膜の膜厚が 15 μm 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、その後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 秒間保持するという条件で電圧を印加して、被塗物（冷延鋼板）上に未硬化の電着塗膜を析出させた。こうして得られた未硬化の電着塗膜を、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。

[0122] 次いで、得られた電着塗料組成物の特性として、酸のミリグラム当量（MEQ（A））、クーロン効率、電気伝導率、塗膜抵抗、塗膜粘度を測定した。測定方法を以下に説明する。また、測定結果を下記表に示す。

[0123] 電着塗料組成物の樹脂固形分 100 g に対する酸のミリグラム当量（MEQ（A））

電着塗料組成物を約 10 g 精秤し約 50 ml の溶剤（THF：テトラヒドロフラン）に溶解した後、1 / 10 N 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した。

[0124] 電着塗料組成物のクーロン効率（15 μm ）および塗膜抵抗

ジルコニウム化成処理を行った冷延鋼板の質量を測定した。次いで、鋼板を、電着塗料組成物中に浸漬して、一定の塗装電圧（150Vおよび200V）で、硬化電着塗膜の膜厚が15 μ mとなるように電着塗装した。電着塗装後のクーロン値および残余電流値を測定した。得られた電着塗膜を焼き付けて硬化させた硬化電着塗膜の質量を測定した。

これらの測定値を用いて、クーロン効率（15 μ m）および塗膜抵抗値を下記式より求めた。

$$\text{クーロン効率 (mg/C)} = \text{塗膜質量 (mg)} / \text{積算クーロン値 (C)}$$

$$\text{塗膜抵抗 (k}\Omega \cdot \text{cm}^2) = \text{塗装面積 (cm}^2) \times \text{電圧 (V)} / \text{残余電流 (mA)}$$

[0125] 電着塗料組成物の電気伝導率の測定

電着塗料組成物の電気伝導率を、東亜電波工業製、CM-30S（電気伝導率計）を用いて、JIS K0130（電気伝導率測定方法通則）に準拠して、液温25℃で測定した。

[0126] 電着塗膜の50℃における塗膜粘度の測定

電着塗料組成物を用いて被塗物に膜厚15 μ mとなるように電着塗膜を形成し、これを水洗して余分な電着塗料組成物を取り除いた。次いで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、試料を調製した。こうして得られた試料を、回転型動的粘弾性測定装置「Rheosol G-3000」（ユービーエム社製）に装着した。測定条件は、歪み0.5deg、周波数0.02Hz、温度50℃とした。測定開始後、コーンプレート内で電着塗膜が均一に広がった状態となった時点で塗膜の粘度の測定を行った。

[0127] 実施例2～10および比較例1～4

下記表に示す配合に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、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と同様に塗装を行い、電着塗装板を得た。

なお、下記表に示す電着塗料組成物の配合量において、亜鉛化合物（A-

1) およびビスマス化合物 (A-2) の配合量は、電着塗料組成物 100 質量部に対する相対比 (化合物質量) であり、樹脂エマルジョンおよび顔料の配合量は、電着塗料組成物 100 質量部に対する各成分の固形分濃度である。

[0128] 上記実施例および比較例について、下記評価を行った。評価結果を下記表に示す。

[0129] 硬化電着塗膜外観 (塗装水平外観)

ジルコニウム化成処理を行った冷延鋼板を、電着塗料組成物の液面に対して鋼板表面が水平方向に配置するように設置して浸漬した。電着塗料組成物を 300 rpm で攪拌しつつ、電圧を 30 秒間かけて昇圧し、180 V に達してから 150 秒間保持するという条件で電圧印加して、鋼板上に未硬化の電着塗膜を析出させた。こうして得られた未硬化の電着塗膜を、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。得られた硬化電着塗膜の表面粗度を、JIS-B0601 に準拠し、評価型表面粗さ測定機 (Mitsuyo 社製、SURFTEST SJ-201P) を用いて、粗さ曲線の算術平均粗さ (Ra) を測定した。2.5 mm 幅カットオフ (区画数 5) を入れたサンプルを用いて 7 回測定し、上下消去平均により Ra 値を得た。この Ra 値が小さい程、凹凸が少なく、塗膜外観が良好であるといえる。

[0130] 乾きムラ評価

ジルコニウム化成処理を行った冷延鋼板を電着塗料組成物中に浸漬し、電圧を 30 秒間かけて昇圧し、180 V に達してから 150 秒間保持するという条件で電圧印加して、鋼板上に未硬化の電着塗膜を析出させた。未硬化の電着塗膜を有する鋼板を、室温で 5 分間放置し、水洗した後、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。得られた電着塗装板の塗膜外観を、以下の基準に基づき目視評価した。

A : 乾きムラほとんどなし

B : 乾きムラが少ない

C : 乾きムラがあり

D : 乾きムラがはっきり目立つ

[0131] 研ぎムラ評価

冷延鋼板の一方の表面を、研磨布（ポリネットロール600、光陽社製）で10回研いだ。研がれた冷延鋼板を、ジルコニウム化成処理を行い、電着塗料組成物中に浸漬し、上記と同様にして、硬化電着塗膜を有する電着塗装板を得た。得られた電着塗装板の塗膜外観を、以下の基準に基づき目視評価した。

AA : 研ぎムラなし

A : 研ぎムラほとんどなし

B : 研ぎムラが僅かにみられる

C : 研ぎムラが少ない

D : 研ぎムラがあり

E : 研ぎムラがはっきり目立つ

[0132] つきまわり性の評価

つきまわり性は、いわゆる4枚ボックス法により評価した。すなわち、図1に示すように、各実施例または比較例で用いたジルコニウム化成処理剤で処理した4枚の冷延鋼板（JIS G3141 SPCC-SD）11～14を、立てた状態で間隔20mmで平行に配置し、両側面下部および底面を布粘着テープ等の絶縁体で密閉したボックス10を調製した。なお、鋼板14以外の鋼板11～13には下部に8mmφの貫通孔15が設けられている。

[0133] 各実施例または各比較例記載の電着塗料組成物4リットルを塩ビ製容器に移して第1の電着槽とした。図2に示すように、上記ボックス10を、被塗装物として電着塗料21を入れた電着塗料容器20内に浸漬した。この場合、各貫通孔15からのみ塗料21がボックス10内に侵入する。

[0134] マグネチックスターラー（非表示）で塗料21を攪拌した。そして、各鋼板11～14を電氣的に接続し、最も近い鋼板11との距離が150mmと

なるように対極 2 2 を配置した。各鋼板 1 1 ~ 1 4 を陰極、対極 2 2 を陽極として電圧を印加して、ジルコニウム化成処理を行った冷延鋼板に電着塗装を行った。塗装は、印加開始から 3 0 秒間で鋼板 1 1 の A 面に形成される塗膜の膜厚が $15\ \mu\text{m}$ に達する電圧まで昇圧し、その後通常電着では 1 5 0 秒間その電圧を維持することにより行った。

- [0135] 塗装後の各鋼板は、水洗した後、 170°C で 2 5 分間焼き付けし、空冷後、対極 2 2 から最も近い鋼板 1 1 の A 面に形成された塗膜の膜厚と、対極 2 2 から最も遠い鋼板 1 4 の G 面に形成された塗膜の膜厚とを測定し、膜厚（G 面）／膜厚（A 面）の比（G／A 値）によりつきまわり性を評価した。

この値が 5 0 % を超えた場合は超高つきまわり性を有しており、つきまわり性が特に優れていると判断できる。一方でこの値が 5 0 % 未満の場合はつきまわり性が低いと判断できる。

[0136] ガスピンホール発生評価

ジルコニウム化成処理を行った合金化溶融亜鉛めっき鋼板に、電圧を 3 0 秒間かけて昇圧し、 160V に達してから 1 5 0 秒間保持するという条件で電圧印加して、鋼板上に未硬化の電着塗膜を析出させた。得られた電着塗膜を水洗し、 160°C で 1 0 分間焼き付けを行った。得られた硬化電着塗膜を目視観察して、ガスピンホールの有無を判断した。同様の塗装を 10V 刻みで 260V まで行い、ガスピンホールの有無を判断した。ガスピンホールが発生した電圧が高いほど、ガスピンホールが発生し難く、良好な性能を有していると評価する。

[0137] 低温焼付け耐食性評価

ジルコニウム化成処理を行った冷延鋼板を電着塗料組成物中に浸漬し、電圧を 3 0 秒間かけて昇圧し、 180V に達してから 1 5 0 秒間保持するという条件で電圧印加して、鋼板上に未硬化の電着塗膜を析出させた。未硬化の電着塗膜を有する鋼板を、室温で 5 分間放置し、水洗した後、 160°C で 1 5 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。

電着塗装板の硬化電着塗膜に対して、基材に達するようにナイフで傷を入

れ、この塗装板を、5%食塩水中に50℃で480時間浸漬した後、直線状の傷部からの錆およびフクレ発生を観察し、評価した。評価基準は以下の通りである。

評価基準

- A：錆またはフクレの最大幅がカット部より2.5mm未満（両側）
- B：錆またはフクレの最大幅がカット部より2.5mm以上5mm未満（両側）
- C：錆またはフクレの最大幅がカット部より5mm以上10mm未満（両側）
- D：錆またはフクレの最大幅がカット部より10mm以上15mm未満（両側）
- E：錆またはフクレの最大幅がカット部より15mm以上（両側）

[0138] エッジ防錆性評価

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）への塗装によって行った。L型専用替刃を、サーフクリナーEC90（日本ペイント社製）中に40℃で2分間浸漬して、脱脂処理した。次にサーフダインEC3200（日本ペイント社製）に40℃×90秒間浸漬した。脱イオン水洗後、電着塗料組成物中に浸漬し、上記電着塗装と同様の条件で電着塗装し硬化電着塗膜を形成した。次いで、ソルトスプレーテスト（35℃×168h）を行い、L型専用替刃先端部に発生した錆個数を調べて、下記基準により評価した。

評価基準

- A：錆個数が10個以下
- B：錆個数が11～50個
- C：錆個数が51～100個
- D：錆個数が101個以上

[0139]

[表2]

被塗物の塗装前処理		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例9	実施例10
		Zr処理	Zr処理	Zr処理	Zr処理	Zr処理	Zr処理	Zr処理	Zr処理	Zr処理
電着塗料 組成物	亜鉛化合物 (A-1)、ビスマ ス化合物(A- 2) (%)		0.1	0.1				0.1	0.15	0.1
	メタンスルホン酸Zn									
	酢酸Zn	0.02								
	乳酸ビスマス				0.1					
	乳酸グリシンビスマス					0.1				
	DMPACビスマス						0.1			
	Em1									
	Em2	16%								
	Em3		16%							
	Em4			16%	16%	16%	16%	16%	16%	
	Em5									
	Em6									16%
特数	顔料(%)	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%
	Snあり(製造例5-1)									
	Snなし(製造例5-2)									
	電着塗料組成物のMEQA									
	クーロン効率(mg/C)	27	35	35	35	35	35	32	37	35
	電気伝導率($\mu S/cm$)	23	18	18	23	21	22	18	18	18
	15 μm 塗膜抵抗($k\Omega \cdot cm^2$)	1830	2500	2200	1800	1600	1700	2000	2400	2200
	50°C塗膜粘度(Pa·s)	1200	1000	900	1200	600	1200	1000	1000	500
性能評価	水平Ra	2000	2000	2000	2000	1500	2000	2000	2000	1500
	研ぎムラ	0.29	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.23	0.23	0.22
	乾きムラ	B	A	A	A	A	A	A	A	AA
	つきまわり性(%)	B	A	A	A	A	A	A	A	A
	ガスビートル発生電圧(V)	60	65	60	60	50	60	60	60	60
	低温焼付け耐食性	220	210	230	220	240	220	230	230	250
	エッジ防錆性	B	A	A	A	B	A	A	B	A
		B	A	A	B	B	B	B	A	B

[0140] [表3]

被塗物の塗装前処理			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
			Zr処理	Zr処理	Zr処理	Zr処理
電着塗料組成物	亜鉛化合物(A-1)、ビスマス化合物(A-2) (%)	メタンスルホン酸Zn				
		酢酸Zn		0.02	0.1	
		乳酸ビスマス				0.1
		乳酸グリシンビスマス				
		DMPAビスマス				
	樹脂エマルション (%)	Em1	16%	16%	16%	16%
		Em2				
		Em3				
		Em4				
		Em5				
		Em6				
	顔料 (%)	Snあり(製造例5-1)	4%	4%	4%	
		Snなし(製造例5-2)				4%
特数	電着塗料組成物のMEQA		23	25	35	32
	クーロン効率(mg/C)		26	23	19	23
	電気伝導率($\mu\text{S}/\text{cm}$)		1640	1830	2500	1450
	15 μm 塗膜抵抗($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)		600	740	1200	700
	50°C塗膜粘度($\text{Pa} \cdot \text{s}$)		5000	7000	12000	6000
性能評価	水平Ra		0.3	0.32	0.48	0.35
	研ぎムラ		D	C	D	C
	乾きムラ		C	C	C	B
	つきまわり性(%)		30	40	15	30
	ガスピンホール発生電圧(V)		200	190	170	190
	低温焼付け耐食性		C	B	A	A
	エッジ防錆性		D	C	A	B

[0141] 実施例の電着塗料組成物はいずれも、つきまわり性が高いことが確認された。これらの電着塗料組成物はまた、50°C塗膜粘度が適切な範囲であり、ガスピンホール発生を抑制できていることが確認された。

比較例1の電着塗料組成物は、亜鉛化合物(A-1)およびビスマス化合物(A-2)のいずれも含まず、かつMEQ(A)が27未満である例である。この比較例では、研ぎムラおよび乾きムラの発生が確認されており、電着塗膜の析出が不均一であったことが確認された。比較例1の電着塗料組成物はまた、亜鉛化合物(A-1)およびビスマス化合物(A-2)のいずれも含まないため、耐食性およびエッジ防錆性が劣ることが確認された。

比較例2の電着塗料組成物は、MEQ(A)が27未満である例である。この比較例でも、研ぎムラおよび乾きムラの発生が確認されており、電着塗膜の析出が不均一であったことが確認された。

比較例 3、4 の電着塗料組成物は、実施例のものと比較してつきまわり性が格段に劣ることが確認された。これらの比較例においてはまた、50℃塗膜粘度が高く、ガスピンホール発生抑制性能が劣っていることが確認された。

産業上の利用可能性

[0142] 本発明の電着塗料組成物は、優れたつきまわり性を発現し、かつ、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という特徴を有する。本発明の電着塗料組成物はさらに、例えばジルコニウム化成処理剤によって形成される膜厚の薄い化成処理膜を有する被塗物に電着塗装する場合であっても、リン酸亜鉛化成処理剤によって処理された被塗物に塗装する場合と同様に、塗膜外観が良好な硬化電着塗膜を得ることができるという特徴を有する。本発明の電着塗料組成物を用いることによって、環境に対する負荷が少ないジルコニウム化成処理剤を用いた被塗物に対しても、良好な塗膜外観および優れた耐食性を有する硬化電着塗膜を形成することができる。ジルコニウム化成処理剤はさらにスラッジ（汚泥）の発生量を低減することができるという利点もある。ジルコニウム化成処理剤を用いる化成処理においてはさらに、表面調整工程を必要としないため、より少ない工程で被塗物の化成処理を行うことができるという利点がある。

符号の説明

- [0143] 10 : ボックス
11～14 : 化成処理鋼板
15 : 貫通孔
20 : 電着塗装容器
21 : 電着塗料
22 : 対極

請求の範囲

- [請求項1] 亜鉛化合物（A－1）およびビスマス化合物（A－2）からなる群から選択される少なくとも1種（A）、アミン化樹脂（B）、および硬化剤（C）を含む電着塗料組成物であって、
- 前記電着塗料組成物は、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））が27以上であり、
- 前記電着塗料組成物のクーロン効率が30mg／C以下であり、
- 前記電着塗料組成物を用いて形成される、厚さ15μmの未硬化電着塗膜の膜抵抗が400kΩ・cm²以上であり、
- 前記電着塗料組成物から得られる電着塗膜の50℃における塗膜粘度が3000Pa・s以下である、電着塗料組成物。
- [請求項2] 前記電着塗料組成物は、アミン化樹脂（B）および硬化剤（C）を含む樹脂エマルジョンを、メタンスルホン酸、スルファミン酸、乳酸およびジメチロールプロピオン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して得られたエマルジョンを含む、請求項1記載の電着塗料組成物。
- [請求項3] 前記アミン化樹脂（B）は、ビスフェノールAアルキレンオキシド付加物（b－1）、エポキシ樹脂（b－2）およびビスフェノール化合物（b－3）を反応させて得られる樹脂と、アミン化合物とを反応させて得られる樹脂である、請求項1または2記載の電着塗料組成物。
- [請求項4] 前記ビスマス化合物（A－2）は、乳酸、ジメチロールプロピオン酸およびアミノ酸からなる群から選択される少なくとも1種と、ビスマスイオンとを含み、
- 前記ビスマス化合物は、水分散コロイドの形態である、

請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の電着塗料組成物。

[請求項5] 電着塗料組成物が実質的に有機錫化合物および有機鉛化合物の何れも含まない、請求項 1 ～ 4 いずれかに記載の電着塗料組成物。

[請求項6] ジルコニウム化成処理された被塗物を、電着塗料組成物に浸漬して電着塗膜を形成し、得られた電着塗膜を加熱して硬化電着塗膜を形成する、電着塗装方法であって、

前記電着塗料組成物は、請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の電着塗料組成物である、

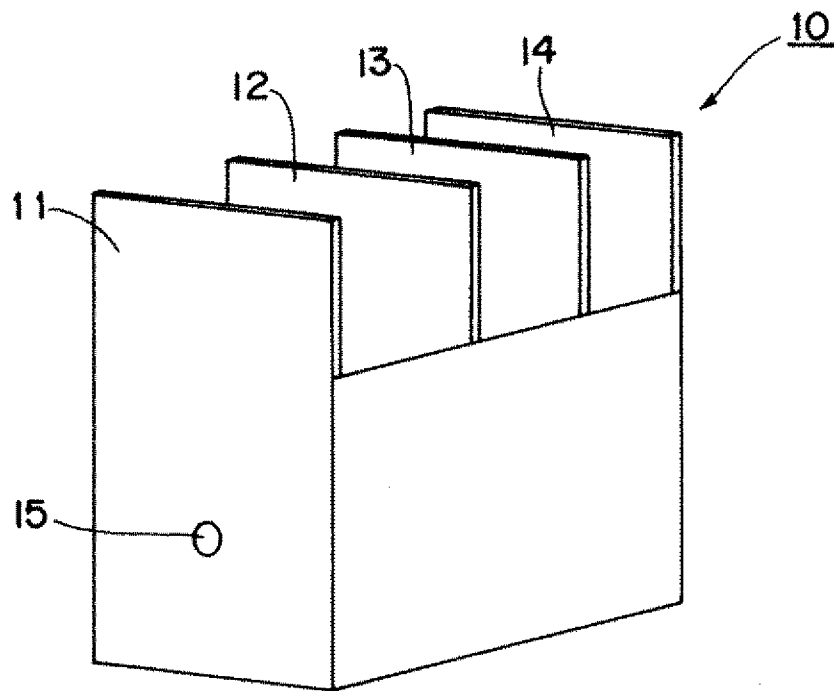
電着塗装方法。

[請求項7] ジルコニウム化成処理された被塗物を、電着塗料組成物に浸漬して電着塗膜を形成し、得られた電着塗膜を加熱して硬化電着塗膜を形成する電着塗装において、硬化電着塗膜の外観を向上させる方法であって、

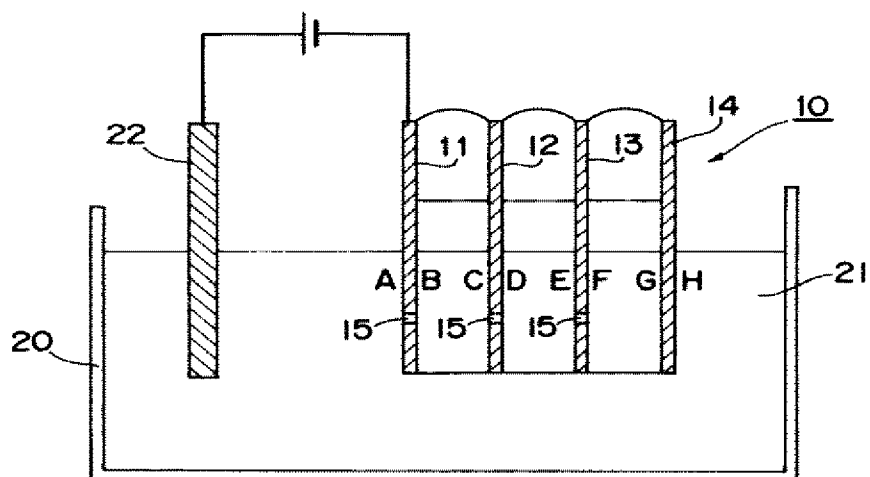
前記電着塗料組成物は、請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の電着塗料組成物である、

方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D201/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D5/44(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i, C25D13/06(2006.01)i, C25D13/10(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) C09D1/00-C09D201/10, B05D1/00-B05D7/26, C25D13/00-C25D21/22 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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Thomson Innovation, JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-95678 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims; paragraphs [0062], [0067], [0069]; examples (Family: none)	1-7 1-7
X Y	JP 2010-37481 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims; paragraphs [0022], [0057], [0062], [0063]; examples (Family: none)	1, 2, 4-7 1-7
☒ 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 15 May 2015 (15.05.15)		Date of mailing of the international search report 26 May 2015 (26.05.15)
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/JP2015/055804

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2013/035765 A1 (Nippon Paint Co., Ltd.), 14 March 2013 (14.03.2013), paragraphs [0022], [0024], [0084], [0092], [0098], [0100]; claims & JP 2013-67785 A & US 2014/0197039 A1 & EP 2754701 A1 & CN 104114652 A	1-7 1-7
X Y	WO 2012/153850 A1 (Nippon Paint Co., Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), paragraphs [0053], [0060], [0063], [0065]; examples; claims & JP 2012-236928 A & US 2014/0124375 A1 & EP 2708583 A1 & CN 103635547 A & MX 2013012988 A	1,2,4,5 1-7
X Y	JP 2013-56961 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), claims; paragraphs [0027], [0042], [0055], [0056], [0081] (Family: none)	1,2,4,5 1-7
X Y	JP 2006-348316 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 28 December 2006 (28.12.2006), claims; paragraphs [0054], [0059], [0060] (Family: none)	1,2,4,5 1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. C09D201/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D5/44(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i, C25D13/06(2006.01)i, C25D13/10(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. C09D1/00～C09D201/10, B05D1/00～B05D7/26, C25D13/00～C25D21/22			
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 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）			
Thomson Innovation, JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)			
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	
X Y	J P 2 0 1 0 - 9 5 6 7 8 A (日本ペイント株式会社) 2 0 1 0 . 0 4 . 3 0 , [特許請求の範囲][0062][0067][0069], 実施例 (ファミリーなし)	1 ~ 7 1 ~ 7	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 5 . 0 5 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 2 6 . 0 5 . 2 0 1 5	
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） 安 藤 達 也 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0	4 Z 9 2 8 5

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
X Y	J P 2010-37481 A (日本ペイント株式会社) 2010.02.18, [特許請求の範囲][0022][0057][0062][0063], 実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4~7 1~7
X Y	WO 2013/035765 A1 (日本ペイント株式会社) 2013.03.14, [0022][0024][0084][0092][0098][0100], 請求の範囲 & J P 2013-67785 A & U S 2014/0197039 A1 & E P 2754701 A1 & C N 104114652 A	1~7 1~7
X Y	WO 2012/153850 A1 (日本ペイント株式会社) 2012.11.15, [0053][0060][0063][0065], 実施例, 請求の範囲 & J P 2012-236928 A & U S 2014/0124375 A1 & E P 2708583 A1 & C N 103635547 A & M X 2013012988 A	1, 2, 4, 5 1~7
X Y	J P 2013-56961 A (日本ペイント株式会社) 2013.03.28, [特許請求の範囲][0027][0042][0055][0056][0081] (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5 1~7
X Y	J P 2006-348316 A (日本ペイント株式会社) 2006.12.28, [特許請求の範囲][0054][0059][0060] (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5 1~7