

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-12407

(P2010-12407A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B05D 1/36 (2006.01)	B05D 1/36 A	4D075
C25D 13/00 (2006.01)	B05D 1/36 B	4J038
C25D 13/06 (2006.01)	C25D 13/00 308C	
C09D 5/44 (2006.01)	C25D 13/00 307F	
C09D 7/12 (2006.01)	C25D 13/06 E	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-174374 (P2008-174374)	(71) 出願人	000230054
(22) 出願日	平成20年7月3日 (2008.7.3)		日本ペイント株式会社
			大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
		(71) 出願人	000003137
			マツダ株式会社
			広島県安芸郡府中町新地3番1号
		(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100101454
			弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100088801
			弁理士 山本 宗雄
		(74) 代理人	100126789
			弁理士 後藤 裕子
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 複層塗膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】中塗り塗膜の形成を省略しても、種々の塗色において従来の中塗り塗膜を含む複層塗膜と比較して遜色ない意匠性を得ることができる複層塗膜形成方法を提供すること。

【解決手段】カチオン電着塗料組成物を電着塗装して、亜鉛、セリウム、ビスマス、錫、アルミニウム、マンガンおよびモリブデンからなる群から選択される1種または2種以上の金属類を含む未硬化の電着塗膜を形成する、電着塗膜形成工程；金属キレート化剤、染料または金属キレート顔料を含む調色液を用いて、得られた未硬化の電着塗膜の色相を変化させる、調色工程；調色された未硬化の電着塗膜を加熱硬化させて硬化電着塗膜を得る、電着塗膜硬化工程；得られた硬化電着塗膜の上に、上塗りベース塗料組成物を塗布して、未硬化の上塗りベース塗膜を形成する工程；得られた未硬化の上塗りベース塗膜の上にクリヤー塗料組成物を塗布して、未硬化の上塗りクリヤー塗膜を形成する工程、および；この未硬化の上塗りベース塗膜および未硬化の上塗りクリヤー塗膜を同時に加熱硬化させる加熱工程；を包含する、複層塗膜形成方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カチオン電着塗料組成物を電着塗装して、亜鉛、セリウム、ビスマス、錫、アルミニウム、マンガンおよびモリブデンからなる群から選択される 1 種または 2 種以上の金属類を含む未硬化の電着塗膜を形成する、電着塗膜形成工程、

金属キレート化剤、染料または金属キレート顔料を含む調色液を用いて、得られた未硬化の電着塗膜の色相を変化させる、調色工程、

調色された未硬化の電着塗膜を加熱硬化させて硬化電着塗膜を得る、電着塗膜硬化工程、

得られた硬化電着塗膜の上に、上塗りベース塗料組成物を塗布して、未硬化の上塗りベース塗膜を形成する工程、

得られた未硬化の上塗りベース塗膜の上にクリアー塗料組成物を塗布して、未硬化の上塗りクリアー塗膜を形成する工程、および

該未硬化の上塗りベース塗膜および未硬化の上塗りクリアー塗膜を同時に加熱硬化させる加熱工程、

を包含する、複層塗膜形成方法。

【請求項 2】

前記電着塗膜形成工程で用いられるカチオン電着塗料組成物は、前記金属類を、塗料組成物の樹脂固形分 100 重量部に対して 0.01 ~ 10 重量部含む、請求項 1 記載の複層塗膜形成方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の複層塗膜形成方法における調色工程で用いられる調色液は、金属キレート化剤、染料または金属キレート顔料を、調色液 100 重量部に対して 0.01 ~ 1 重量部含む、請求項 1 または 2 記載の複層塗膜形成方法で用いられる調色液。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 記載の複層塗膜形成方法により得られる複層塗膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、中塗り塗膜の形成を省略しても、種々の塗色において従来の中塗り塗膜を含む複層塗膜と比較して遜色ない意匠性を得ることができる複層塗膜形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車などの基材の表面には、種々の役割を持つ複数の塗膜を形成して、基材を保護すると同時に美しい外観が付与されている。自動車車体等の塗装は一般に、導電性基材である被塗物に電着塗装がなされ、次いで中塗り塗装、上塗り塗装がなされている。

【0003】

しかし、近年、省エネルギーおよびコストダウンの要請から、上記塗装工程の 1 部を省く方法も採用されつつある。この塗装工程の簡略化の 1 態様として、中塗り塗装を省く方法が挙げられる。

【0004】

電着塗装によって得られる電着塗膜は、一般に黒色または灰色などの無彩色である。そして中塗り塗装を省いて、電着塗膜の上に白色または有彩色の上塗り塗料組成物を直接塗装する場合、上塗り塗膜の隠ぺい性が不十分であるためにその下にある電着塗膜の色の影響を受けてしまうことがある。このような場合において得られる複層塗膜は、目的とする色彩を発現させることができず、中塗り塗膜を有する塗膜と比較して意匠性に劣るという問題がある。

【0005】

特開 2002 - 35691 号公報（特許文献 1）には、工程 1：自動車ボディなどの金属製被塗物に、塗膜の塗色（色彩）が有彩色又は無彩色の白であるカチオン電着塗料を塗

10

20

30

40

50

装して電着塗膜を形成する工程、工程 2：被塗物を水洗し、余分に付着したカチオン電着塗料を除去する工程、工程 3：次いで、塗膜を加熱して、硬化乾燥させる工程、工程 4：下地の電着塗膜の塗色と、マンセル表示の色相で同系色の有彩色、又は無彩色の白である上塗り塗料を塗装する工程、工程 5：次いで、硬化させる工程、を含むことを特徴とする塗膜形成方法が記載されている。そしてこの方法によって、上塗り塗膜の下地隠ぺい性が改善され、中塗り塗装工程を省略することが可能になると記載されている。この方法は、電着塗料と上塗り塗料が同系色であることを特徴としている。一方、自動車ボディの塗色としては、ユーザーの要望に応じるため、非常に多くの色が求められている。このような現状においてこの方法で塗装を行う場合は、塗装する色の数に応じた設備を設けなければならない、設備費用面において不利である。また本発明は、特定の電着塗料組成物 1 種類を用いることによって、様々な色相の上塗り塗料組成物を用いた複層塗膜の形成に対応できる発明であり、特許文献 1 に記載される発明とは異なる。

10

【0006】

特開 2002-53997 号公報（特許文献 2）には、工程 4 が下地の電着塗膜の塗色と、マンセル表示の色相で同系色の有彩色、又は無彩色の白である上塗り塗料を塗装する工程であり、該塗料が着色ベースコート（A）、メタリックベースコート（B）、クリアトップコート（C）の 3 層を塗装する工程であること以外は、上記特許文献 1 に記載される工程と同様である、塗膜形成方法が記載されている。この方法もまた、上記と同様に設備費用の面で不利である。また本発明は、特定の電着塗料組成物 1 種類を用いることによって、様々な色相の上塗り塗料組成物を用いた複層塗膜の形成に対応できる発明であり、特許文献 2 に記載される発明とは異なる。

20

【0007】

特開 2002-285082 号公報（特許文献 3）には、工程 1：金属製被塗物に、その組成物中に導電剤を含有し硬化塗膜の塗膜固有抵抗が $1012 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となるカチオン電着塗料を塗装し水洗後、得られた塗膜を加熱して硬化乾燥し塗膜を形成する工程、工程 2：カチオン電着塗膜を有する被塗物に、塗膜の塗色が有彩色、又は白であるアニオン電着塗料を塗装し水洗後、プレヒート又は焼き付け硬化する工程、工程 3：さらに上塗り塗料を塗装し、得られた複層塗膜を同時に加熱して硬化乾燥させる工程を含む塗膜形成方法が記載されている。この方法は、中塗り塗膜を形成しない方法であるが、しかしながらカチオン電着塗膜およびアニオン電着塗膜の 2 つの電着塗膜を順次形成する方法である。そしてこの特許文献 3 に記載される発明においても、上記発明と同様に、アニオン電着塗膜の色相は上塗り塗料と同系色の有色または白であることが好ましいとされている。一方で本発明は、特定の電着塗料組成物 1 種類を用いることによって、様々な色相の上塗り塗料組成物を用いた複層塗膜の形成に対応できる発明であり、特許文献 3 に記載される発明とは異なる。

30

【0008】

【特許文献 1】特開 2002-35691 号公報

【特許文献 2】特開 2002-53997 号公報

【特許文献 3】特開 2002-285082 号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、揮発性成分排出量削減、省エネルギーおよびコストダウンの観点から中塗り塗膜の形成を省略しても、種々の塗色において従来の中塗り塗膜を含む複層塗膜と比較して遜色ない意匠性を得ることができる、複層塗膜形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、

カチオン電着塗料組成物を電着塗装して、亜鉛、セリウム、ビスマス、錫、アルミニウム、マンガンおよびモリブデンからなる群から選択される 1 種または 2 種以上の金属類を

50

含む未硬化の電着塗膜を形成する、電着塗膜形成工程、

金属キレート化剤、染料または金属キレート顔料を含む調色液を用いて、得られた未硬化の電着塗膜の色相を変化させる、調色工程、

調色された未硬化の電着塗膜を加熱硬化させて硬化電着塗膜を得る、電着塗膜硬化工程、

得られた硬化電着塗膜の上に、上塗りベース塗料組成物を塗布して、未硬化の上塗りベース塗膜を形成する工程、

得られた未硬化の上塗りベース塗膜の上にクリアー塗料組成物を塗布して、未硬化の上塗りクリアー塗膜を形成する工程、および

この未硬化の上塗りベース塗膜および未硬化の上塗りクリアー塗膜を同時に加熱硬化させる加熱工程、

を包含する、複層塗膜形成方法、

を提供するものであり、これにより上記目的が達成される。

【0011】

上記電着塗膜形成工程で用いられるカチオン電着塗料組成物は、上記金属類を、塗料組成物の樹脂固形分100重量部に対して0.01～10重量部含むのが好ましい。

【0012】

また、上記複層塗膜形成方法における調色工程で用いられる調色液は、金属キレート化剤、染料または金属キレート顔料を、調色液100重量部に対して0.01～1重量部含むのが好ましい。

【0013】

本発明はまた、上記複層塗膜形成方法により得られる複層塗膜も提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の複層塗膜形成方法においては、形成する複層塗膜の外観色相に応じて未硬化の電着塗膜を調色することによって、1種類のみのカチオン電着塗料組成物を使用しそして中塗り塗膜を形成しない場合であっても、複層塗膜の塗色に左右されことなく良好な意匠性を確保することができる。詳しくは、本発明においては、形成する複層塗膜の色相に応じて、未硬化の電着塗膜を調色することによって、その後に様々な色相の上塗り塗膜を形成する場合であっても、得られる複層塗膜の塗色に関わらず、良好な意匠性が確保される。つまり本発明の複層塗膜形成方法は、中塗り塗膜の形成が省略されておりそしてただ1種類の電着塗料組成物のみ用いられているにも関わらず、従来の中塗り塗膜を含む複層塗膜と比較して遜色ない仕上がり外観および意匠性（色相、発色性）が得られることを特徴とする。

【0015】

本発明の複層塗膜形成方法はまた、中塗り塗膜の形成が省略されているため、塗装工程において生じる揮発性成分が低減される（低VOC）という利点もある。本発明の複層塗膜形成方法は、中塗り塗膜形成工程を含んでいないため、塗装工程における総工程数が減少されており、これにより塗装工程における省エネルギー化を達成することが可能となっている。本発明の複層塗膜形成方法においては、中塗り塗膜形成に関する維持管理などの塗装設備コストおよび労力を削減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の複層塗膜形成方法は、下記工程：

カチオン電着塗料組成物を電着塗装して、亜鉛、セリウム、ビスマス、錫、アルミニウム、マンガンおよびモリブデンからなる群から選択される1種または2種以上の金属類を含む未硬化の電着塗膜を形成する、電着塗膜形成工程、

金属キレート化剤、染料または金属キレート顔料を含む調色液を用いて、得られた未硬化の電着塗膜の色相を変化させる、調色工程、

調色された未硬化の電着塗膜を加熱硬化させて硬化電着塗膜を得る、電着塗膜硬化工程

10

20

30

40

50

、
得られた硬化電着塗膜の上に、上塗りベース塗料組成物を塗布して、未硬化の上塗りベース塗膜を形成する工程、

得られた未硬化の上塗りベース塗膜の上にクリアー塗料組成物を塗布して、未硬化の上塗りクリアー塗膜を形成する工程、および

この未硬化の上塗りベース塗膜および未硬化の上塗りクリアー塗膜を同時に加熱硬化させる加熱工程、

を包含する方法である。以下、本発明における各工程について順次記載する。

【0017】

電着塗膜形成工程

10

電着塗膜形成工程においては、被塗物に、カチオン電着塗料組成物を電着塗装して、未硬化の電着塗膜を形成する。本発明の複層塗膜形成方法において使用される被塗物として、電着塗装が可能な任意の基材が含まれる。このような基材として、例えば、鉄、鋼、アルミニウム、錫、亜鉛など、およびこれらの金属を含む合金、並びにこれらの金属のめっきもしくは蒸着製品等が挙げられる。具体的には、これら金属部材を用いて製造された乗用車、トラック、オートバイ、バス等の自動車の車体および部品等が挙げられる。また、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂類や各種のFRP等に導電処理を施したプラスチック材料を基材として使用することもできる。本発明の複層塗膜形成方法においては、上記基材をそのまま使用してもよく、あるいは電着塗装前に脱脂や化成処理等の前処理を行ってもよい。

20

【0018】

カチオン電着塗料組成物

本発明における電着塗膜形成工程で用いるカチオン電着塗料組成物は、アミン変性エポキシ樹脂、ブロックイソシアネート硬化剤および顔料を含む。

【0019】

カチオン性エポキシ樹脂

カチオン性エポキシ樹脂には、アミンで変性されたエポキシ樹脂が含まれる。カチオン性エポキシ樹脂は、典型的には、ビスフェノール型エポキシ樹脂のエポキシ環の全部をカチオン性基を導入し得る活性水素化合物で開環するか、または一部のエポキシ環を他の活性水素化合物で開環し、残りのエポキシ環を、カチオン性基を導入し得る活性水素化合物で開環して製造される。

30

【0020】

ビスフェノール型エポキシ樹脂の典型例はビスフェノールA型またはビスフェノールF型エポキシ樹脂である。前者の市販品としてはエピコート828（油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量180～190）、エピコート1001（同、エポキシ当量450～500）、エピコート1010（同、エポキシ当量3000～4000）などがあり、後者の市販品としてはエピコート807（同、エポキシ当量170）などがある。

【0021】

これらのエポキシ樹脂は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、および単官能性のアルキルフェノールのような適当な樹脂で変性しても良い。また、エポキシ樹脂はエポキシ基とジオール又はジカルボン酸との反応を利用して鎖延長することができる。

40

【0022】

これらのエポキシ樹脂は、開環後0.3～4.0 meq/gのアミン当量となるように、より好ましくはそのうちの5～50%が1級アミノ基が占めるように活性水素化合物で開環するのが望ましい。

【0023】

カチオン性基を導入し得る活性水素化合物としては1級アミン、2級アミン、3級アミンの酸塩、スルフィド及び酸混合物がある。活性水素化合物としてアミンを用いる場合、

50

エポキシ樹脂と２級アミンとを反応させると、３級アミノ基を有するアミン変性エポキシ樹脂が得られる。また、エポキシ樹脂と１級アミンとを反応させると、２級アミノ基を有するアミン変性エポキシ樹脂が得られる。さらに、１級アミノ基および２級アミノ基を有する化合物を用いることにより、１級アミノ基を有するアミン変性エポキシ樹脂を調製することができる。ここで、１級アミノ基および２級アミノ基を有する化合物を用いて、１級アミノ基を有するアミン変性エポキシ樹脂を調製する場合は、エポキシ樹脂と反応させる前に、化合物の１級アミノ基をケトンでブロック化してケチミンにしておいて、これをエポキシ樹脂に導入した後に脱ブロック化することによって調製することができる。

【００２４】

１級アミン、２級アミンおよびケチミンの具体例としては、例えば、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、トリエチルアミン塩酸塩、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン酢酸塩、ジエチルジスルフィド・酢酸混合物などがある。さらに、アミノエチルエタノールアミンのケチミン、ジエチレントリアミンのジケチミンなどの、ブロックされた１級アミンを有する２級アミン、がある。これらのアミン類等は２種以上を併用して用いてもよい。

10

【００２５】

ブロックイソシアネート硬化剤

ブロックイソシアネート硬化剤の調製にはポリイソシアネートが使用される。このポリイソシアネートとは、１分子中にイソシアネート基を２個以上有する化合物をいう。ポリイソシアネートとしては、例えば、脂肪族系、脂環式系、芳香族系および芳香族－脂肪族系等のうちのいずれであってもよい。

20

【００２６】

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

30

【００２７】

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

40

【００２８】

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

【００２９】

顔料

本発明の方法に用いられるカチオン電着塗料組成物は、通常用いられる顔料を含んでもよい。使用できる顔料の例としては、カーボンブラックまたは通常使用される無機顔料、

50

例えば、一般的な体質顔料または防錆顔料など、が挙げられる。但し本発明においては、これらの顔料のうち、下記で詳述する金属類に含まれる成分は顔料に含まれないものとする。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、カチオン電着塗料組成物の固形分に対して1～30重量%であるのが好ましい。

【0030】

顔料を電着塗料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。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。

【0031】

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は、一般に、カチオン性又はノニオン性の低分子量界面活性剤や4級アンモニウム基及び/又は3級スルホニウム基を有する変性エポキシ樹脂等のようなカチオン性重合体を用いる。水性溶媒としてはイオン交換水や少量のアルコール類を含む水等を用いる。一般に、顔料分散樹脂は、顔料100質量部に対して固形分比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、ボールミルやサンドグラインドミル等の通常の分散装置を用いて分散させて、顔料分散ペーストを得ることができる。

【0032】

本発明においては、カチオン電着塗料組成物によって形成された電着塗膜を、調色工程を経ずに加熱硬化させた場合の硬化電着塗膜の明度L値が75以上であるのが好ましく、80以上であるのがより好ましい。本発明は、電着塗装後に非常に簡便な調色工程を経ることによって、1種類の電着塗料組成物のみを用いる中塗りレスの複層塗膜形成方法であっても様々な色相の複層塗膜形成を可能とする発明である。そしてこのような本発明においては、調色工程を経ずに加熱硬化させた場合の硬化電着塗膜の明度が高い場合、例えば明度L値が75以上である場合において、その後の調色工程において電着塗膜の明度を大きく変化させる、より詳しくは調色工程によって電着塗膜の明度を低くする、ことができる。これにより様々な色相の複層塗膜の形成に応じた調色そして複層塗膜における良好な意匠性の確保が可能となり好ましいからである。このような明度L値の硬化電着塗膜を得ることができるカチオン電着塗料組成物として、例えば、酸化チタンを白色顔料として用いる電着塗料組成物が挙げられる。この場合においては、酸化チタンおよびカーボンブラックを、カーボンブラックの重量比率 $[(\text{カーボンブラック}) / \{ (\text{酸化チタン}) + (\text{カーボンブラック}) \} \times 100]$ が0.004～0となる量で含めるのが好ましい。

【0033】

なお硬化電着塗膜の明度L値は、JIS Z 8105およびJIS Z 8729に準拠して求められる。分光測定器による標準光Cを用いて、380～780nmの波長範囲で透過法により測定されたXYZ系における三刺激値X、Y、Z値に基づき、JIS規格Z 8729で規定された式により算出される。このL値は、ハンターの色差式における明度と呼ばれるものであり、その数値が増加するに従い被測定物質の白色度が増すこと、その数値が低下するに従い被測定物質の黒色度が増すことを意味する指数である。この明度L値は、例えば、「CM512m-3」（ミノルタ社製変角色差計）を用いて測定することができる。

【0034】

金属類

本発明で用いられるカチオン電着塗料組成物は、亜鉛、セリウム、ビスマス、錫、アルミニウム、マンガンおよびモリブデンからなる群から選択される1種または2種以上の金属類を含む。カチオン電着塗料組成物が上記金属類を含むことによって、電着塗膜形成工程において形成される未硬化の電着塗膜は上記金属類を含むこととなる。上記金属類は、金属単体であってもよく、または酸化物、水酸化物、塩化物、無機塩または有機塩（例えば、リン酸塩、亜リン酸塩、ケイ酸塩など）またはこれらの複塩であってよい。なお本明

10

20

30

40

50

細書における「カチオン電着塗料組成物に含まれる金属類の含有量」とは、カチオン電着塗料組成物の調製時における、金属単体または上記酸化物、水酸化物、塩化物、無機塩、有機塩またはこれらの複塩の重量を意味する。

【0035】

上記金属類は、亜鉛、モリブデン、セリウムまたはアルミニウムであるのがより好ましい。特に好ましい金属類の具体的として、例えば酸化亜鉛、酸化アルミニウム、三酸化モリブデン、酸化セリウム、リンモリブデン酸アルミニウム、リンモリブデン酸亜鉛、トリポリリン酸アルミニウムなどが挙げられる。

【0036】

本発明においては、未硬化の電着塗膜中に、亜鉛、セリウム、ビスマス、錫、アルミニウム、マンガンおよびモリブデンからなる群から選択される1種または2種以上の金属類が含まれることによって、次の調色工程で用いられる調色液中に含まれる金属キレート化剤、染料または金属キレート顔料と上記金属類とがキレート化し、これにより未硬化の電着塗膜が強固に調色されることとなる。

【0037】

亜鉛、セリウム、ビスマス、錫、アルミニウム、マンガンおよびモリブデンからなる群から選択される1種または2種以上の金属類を、カチオン電着塗料組成物に含める方法として、例えば

- ・上記金属類をそのままカチオン電着塗料組成物中に分散させる、
 - ・顔料分散ペースト調製時に、上記金属類を顔料と同様に分散させてペースト状とする、
 - ・上記金属類を酸などに予め溶解させて、カチオン電着塗料組成物に加える、
- などの方法が挙げられる。

金属類を溶解することができる酸として、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、スルホン酸、炭酸などの無機酸、および蟻酸、酢酸、スルファミン酸などの有機酸が挙げられる。

【0038】

なお上記金属類には、ジブチル錫オキシドまたはジブチル錫ジラウレートなどの有機錫は含まれない。これらの有機錫は、その化学的構造から、金属キレート化剤、染料または金属キレート顔料とはキレート化せず、未硬化の電着塗膜中に含まれていても調色されないからである。

【0039】

上記金属類は、カチオン電着塗料組成物の樹脂固形分100重量部に対して0.01～10重量部含まれるのが好ましく、0.1～5重量部含まれるのがより好ましい。金属類の含有量が0.01重量部未満である場合は、未硬化の電着塗膜を有意に調色することが困難となるおそれがある。また金属類の含有量が10重量部を超える場合は、カチオン電着塗料組成物の塗料安定性が劣ることとなるおそれがある。

【0040】

他の成分

上記カチオン電着塗料組成物は、上記成分の他に、上記ブロックイソシアネート硬化剤のブロック剤解離を促進する触媒などを含んでもよい。このような触媒として、例えば、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫オキシド、ジオクチル錫オキシドなどの有機錫化合物、N-メチルモルホリンなどのアミン類、ストロンチウム、コバルト、銅などの金属塩などが挙げられる。触媒の濃度は、カチオン電着塗料組成物中のカチオン性エポキシ樹脂とブロックイソシアネート硬化剤合計の100固形分質量部に対し0.1～6質量部であるのが好ましい。

【0041】

カチオン電着塗料組成物の調製

本発明で用いられるカチオン電着塗料組成物は、上に述べたカチオン性エポキシ樹脂、ブロックイソシアネート硬化剤、及び顔料分散ペーストを水性溶媒中に分散することによって調製される。また、通常、水性溶媒にはカチオン性エポキシ樹脂を中和して、バイン

10

20

30

40

50

ダー樹脂エマルションの分散性を向上させるために中和酸を含有させる。中和酸は塩酸、硝酸、リン酸、ギ酸、酢酸、乳酸のような無機酸または有機酸である。

【 0 0 4 2 】

使用される中和酸の量は、カチオン性エポキシ樹脂及びブロックイソシアネート硬化剤を含むバインダー樹脂固形分 1 0 0 g に対して、1 0 ~ 2 5 m g 当量の範囲であるのが好ましい。上記下限は 1 5 m g 当量であるのがより好ましく、上記上限は 2 0 m g 当量であるのがより好ましい。中和酸の量が 1 0 m g 当量未満であると水への親和性が十分でなく水への分散が困難となるおそれがある。一方、中和酸の量が 2 5 m g 当量を超える場合は、析出に要する電気量が増加し、塗料固形分の析出性が低下し、つきまわり性が劣る状態となるおそれがある。

10

【 0 0 4 3 】

ブロックイソシアネート硬化剤の量は、硬化時にカチオン性エポキシ樹脂中の 1 級、2 級アミノ基、水酸基、等の活性水素含有官能基と反応して良好な硬化塗膜を与えるのに十分な量が必要とされる。好ましいブロックイソシアネート硬化剤の量は、カチオン性エポキシ樹脂とブロックイソシアネート硬化剤との固形分重量比（カチオン性エポキシ樹脂 / 硬化剤）で表して 9 0 / 1 0 ~ 5 0 / 5 0、より好ましくは 8 0 / 2 0 ~ 6 5 / 3 5 の範囲である。カチオン性エポキシ樹脂とブロックイソシアネート硬化剤との固形分量比の調整により、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、塗膜の平滑性が向上する。

20

【 0 0 4 4 】

カチオン電着塗料組成物に通常含まれる有機溶媒としては、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等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

カチオン電着塗料組成物は、上記のほかに、可塑剤、界面活性剤、酸化防止剤、及び紫外線吸収剤などの常用の塗料用添加剤を含むことができる。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等を含んでもよい。

【 0 0 4 6 】

電着塗装

電着塗装は、被塗物を陰極として陽極との間に、通常、5 0 ~ 4 5 0 V の電圧を印加して行う。印加電圧が 5 0 V 未満であると電着が不十分となるおそれがあり、4 5 0 V 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 1 0 ~ 4 5 に調節される。

30

【 0 0 4 7 】

電着塗装工程は、カチオン電着塗料組成物に被塗物を浸漬する過程、及び、上記被塗物を陰極として陽極との間に電圧を印加し、被膜を析出させる過程、から構成される。また、電圧を印加する時間は、電着条件によって異なるが、一般には、2 ~ 4 分とすることができる。

40

【 0 0 4 8 】

電着塗膜の膜厚は、好ましくは 5 ~ 4 0 μm 、より好ましくは 1 0 ~ 2 5 μm とする。膜厚が 5 μm 未満であると、防錆性が不十分となるおそれがある。一方 4 0 μm を超えると、塗料の浪費につながる。

【 0 0 4 9 】

調色工程

本発明においては、上記電着塗膜形成工程において形成された未硬化の電着塗膜を、調色液を用いて処理することによって、未硬化の電着塗膜の色相および明度が変化することとなる。このように、形成する複層塗膜の色相に従って電着塗膜を調色することによって、1 種類の電着塗料組成物のみを用いる中塗りレスの複層塗膜形成方法であっても、様々な色相の複層塗膜形成において良好な意匠性の確保が可能となる。

50

【 0 0 5 0 】

調色工程で用いられる調色液として、金属キレート化剤、染料または金属キレート顔料を含む調色液が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

本発明の調色工程で用いることができる金属キレート化剤は、未硬化の電着塗膜中に含まれる、亜鉛、セリウム、ビスマス、錫、アルミニウム、マンガンおよびモリブデンからなる群から選択される金属類の存在によって電着塗膜を着色する金属キレート化剤である。そしてこのような金属キレート化剤の具体例として、例えば下記の金属キレート化剤が挙げられる。なおここに記載される金属キレート化剤は、何れも、株式会社 同仁化学研究所から入手可能なキレート化剤である。

10

【 0 0 5 2 】

【表 1】

金属キレート化剤の種類	発色する金属(比色対象金属)	発色時の代表的な色相*
5-B r-P A P S	Z n	赤色
アルセナゾー I I I	Z n	赤紫～青紫色
B P A (N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン)	A l、M o、B i、S n	赤紫色
エリオクロムブラック	Z n	赤色、青色
カルセイン	Z n、A l	濃緑色(蛍光)～赤紫色
カルセインブルー	M n	鮮青色の蛍光
C u-P A N	Z n、A l、M n	赤紫色
ジアンチピリルメタン	Z n、M o、B i、S n	黄色
o-フェナントロリン	Z n、C e	赤色
P A N (1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール)	Z n、M n、C e	赤色～黄色
P A R (4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシノール)	Z n、A l、M o O ₄ 、M n、S n	黄色～赤色
P R (ピロガロールスルホンフタレイン)	A l、M o	紫色～赤色
タイロン	A l、M o	青色～赤色
ユニバーサル B T	Z n、M n	赤色、青色
キシレノールオレンジ	Z n、A l、M o、M n、C e、S n	紫色
ジンコン	Z n	赤紫色～橙黄色

20

30

40

*：発色時の代表的な色相は、比色対象金属および調色液のpHなどによって色相は変化する。ここに記載した色相は代表的な色相である。

【 0 0 5 3 】

上記金属キレート化剤のうち、キシレノールオレンジ、B P A (N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン)、エリオクロムブラックなどがより好ましく用いられる。

【 0 0 5 4 】

上記の金属キレート化剤を含む調色液においては、調色液中に含まれる金属キレート化剤の含有量は、使用する金属キレート化剤の種類およびその溶解度に応じて変化するものの、一般に0.01～1重量%であるのが好ましい。金属キレート化剤の含有量が1重量%を超える場合は、経済的および塗装コストの面から好ましくない。また金属キレート化

50

剤の含有量が 0.01 重量%未満である場合は、未硬化の電着塗膜の有意な調色効果が得られないおそれがある。

【0055】

本発明の調色工程で用いることができる染料は、未硬化の電着塗膜中に含まれる、亜鉛、セリウム、ビスマス、錫、アルミニウム、マンガンおよびモリブデンからなる群から選択される金属類の存在によって電着塗膜を着色する染料である。このような染料として、例えば、有機顔料ハンドブック（カラーオフィス）橋本勲著、2006年5月に記載される、アマランス（赤色2号）、エリスロシン（赤色3号）などの酸性染料、オーラミン、ドーダミン、マラカイトグリーンなどの塩基性染料などが挙げられる。

【0056】

本発明の調色工程で用いることができる金属キレート顔料は、未硬化の電着塗膜中に含まれる、亜鉛、セリウム、ビスマス、錫、アルミニウム、マンガンおよびモリブデンからなる群から選択される金属類に配位することによって、電着塗膜を着色する顔料である。このような顔料として、例えば、上記有機顔料ハンドブック（カラーオフィス）に記載される、フタロシアニン顔料、イソインドリン顔料、イソインドリノン顔料、アントラキノン顔料などが挙げられる。

【0057】

上記の染料を含む調色液においては、調色液中に含まれる染料の含有量は、使用する染料の種類に応じて変化するものの、一般に 0.01～1 重量%であるのが好ましい。また金属キレート顔料を含む調色液においては、調色液中に含まれる金属キレート顔料の含有量は、使用する金属キレート顔料の種類に応じて変化するものの、一般に 0.01～1 重量%であるのが好ましい。染料または金属キレート顔料の含有量が 1 重量%を超える場合は、経済的および塗装コストの面から好ましくない。また染料または金属キレート顔料の含有量が 0.01 重量%未満である場合は、未硬化の電着塗膜の有意な調色効果が得られないおそれがある。

【0058】

本発明における調色液は、基本的には、環境に対する負荷等が少ない水溶液である。但し、上記調色液は、必要に応じて、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、アニソール、フェネトールなどのエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、エチレングリコールジアセテートなどのエステル系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、2-エチルヘキサノールなどのアルコール系溶媒；などの、水可溶性または水混和性の有機溶媒を適量含んでもよい。これらの有機溶媒を用いることによって、例えば調色液に含まれる金属キレート化剤、染料または金属キレート顔料が水難溶性の場合における溶解安定性を高めることができ、また調色液の調製をより容易とすることができる。

【0059】

本発明においては、電着塗膜形成工程において形成された未硬化の電着塗膜を、上記調色液を用いて処理することによって、未硬化の電着塗膜の色相が変化することとなる。調色液を用いた未硬化電着塗膜の処理方法として、例えば、未硬化電着塗膜に調色液をスプレー等により吹き付ける方法、調色液を収容する槽中に未硬化電着塗膜を有する被塗物を浸漬する方法などが挙げられる。調色液を収容する槽中に浸漬する場合における浸漬時間は、形成する複層塗膜の色相に応じて変化するものの、例えば 1 秒～10 分であるのが好ましく、1 秒～1 分であるのがより好ましい。また槽中の調色液の温度は、10～40℃であるのが好ましい。こうして調色された電着塗膜は、必要に応じて水洗液による洗浄を行い、余剰の調色液を取り除いてもよい。

10

20

30

40

50

【0060】

なお本発明におけるこの調色工程を行うにあたっては、既存の電着塗装設備を利用することができるという利点がある。電着塗装設備は一般に、電着塗装後焼き付け硬化前に洗浄水を用いて塗膜を洗浄する装置を有している。この洗浄装置によって、析出した電着塗膜に付着した余剰の電着塗料組成物を洗浄することができ、これにより得られる硬化電着塗膜の平滑性等が確保されることとなるからである。そして本発明においては、このような電着塗装設備において用いられる洗浄液（複数の洗浄液を用いる場合は少なくとも1種の洗浄液）を、上記調色液に置き換えることによって、簡便に調色工程を行うことができるという利点がある。一方で、上記洗浄装置による洗浄工程と調色工程とを別々に行う場合は、調色工程は洗浄工程の前であってもよく、洗浄工程の後であってもよい。この場合は、洗浄工程の後に調色工程を行うのがより好ましい。

10

【0061】

本発明において、形成する複層塗膜の色相に従い、調色液を用いて電着塗膜を調色することによって、1種類の電着塗料組成物のみを用いる中塗りレスの複層塗膜形成方法であっても、様々な色相の複層塗膜形成において従来の中塗り塗膜を含む複層塗膜と比較して遜色ない、良好な意匠性を確保できることとなる。より具体的には、例えば明度L値が75以上の硬化電着塗膜を形成することができる電着塗料組成物を用いる場合において、形成する複層塗膜の色相が白色または淡色である場合は、調色工程を経ずに上塗りベース塗膜および上塗りクリアー塗膜を形成し、一方で形成する複層塗膜の色相が濃色である場合は調色工程を行って明度を低くした後に上塗りベース塗膜および上塗りクリアー塗膜を形成することによって、複数色の電着塗料組成物および電着槽を用いることなく、従来の中塗り塗膜を含む複層塗膜と比較して遜色ない良好な意匠性を確保できることとなる。

20

【0062】

なお本発明の方法において、調色工程において調色される色相と、形成する複層塗膜の色相とは、基本的には一致させる必要はない。本発明の方法においては、調色工程において、形成する複層塗膜の色相に応じて電着塗膜の明度を変化させる（一般的には明度を下げる）ことによって、その後に形成する複層塗膜の意匠性が確保できるからである。

【0063】

電着塗膜硬化工程

上述のようにして得られる、調色された未硬化の電着塗膜を、電着過程の終了後、そのまま又は水洗した後、120～260、好ましくは140～220で、10～30分間焼付けることによって、焼き付け硬化された電着塗膜が形成される。

30

【0064】

上塗りベース塗膜および上塗りクリアー塗膜の形成

次に、調色後に焼き付け硬化した硬化電着塗膜の上に、上塗りベース塗膜および上塗りクリアー塗膜を形成する。以下、本発明の方法に用いることができる上塗りベース塗料組成物および上塗りクリアー塗料組成物を記載する。

【0065】

上塗りベース塗料組成物

上塗りベース塗料組成物は、上塗りベース樹脂成分、顔料および溶媒を含む。この上塗りベース塗料組成物は、水分散系または有機溶媒分散系を含む、水性型または溶剤型のものである。

40

【0066】

上塗りベース塗料組成物が水性上塗りベース塗料組成物である場合、顔料分散剤を用いて予め顔料を分散させた顔料分散ペーストを用いて調製することができる。顔料分散剤としては、市販されているものを使用することができる。市販品としては、例えば、Disperbyk 190、Disperbyk 182、Disperbyk 184（いずれもビックミー社製）、EFKAPOLYMER 4550（EFKA社製）、ソルスパス27000、ソルスパス41000、ソルスパス53095（いずれもアビシア社製）等を挙げるることができる。この顔料分散剤の数平均分子量は、1000～10万で

50

あることが好ましい。1000未満であると十分な分散安定性が得られないおそれがあり、10万を超えると粘度が高すぎて取り扱いが困難となるおそれがある。より好ましくは、2000～5万であり、更に好ましくは、4000～5万である。

【0067】

上記顔料分散剤は、顔料とともに公知の方法に従って混合分散して、顔料分散ペーストを得る。上記顔料分散ペースト中の上記顔料分散剤の配合割合は、顔料分散ペーストの固形分に対して、1～20重量%であることが好ましい。1重量%未満であると、顔料を安定に分散することができず、20重量%を超えると、塗膜の物性に劣る場合がある。好ましくは、5～15重量%である。

【0068】

上塗りベース塗料組成物に含まれる顔料としては、例えば、アゾキレート系顔料、不溶性アゾ系顔料、縮合アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、金属錯体顔料等の有機系着色顔料；二酸化チタン、黄色酸化鉄、ベンガラ、カーボンブラック等の無機着色顔料等が挙げられる。さらに、顔料として、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、タルク等の体質顔料を使用してもよい。このような着色顔料、体質顔料を用いることができるほか、光輝性顔料を配合してメタリックベース塗料として用いることもできる。さらに、光輝性顔料を配合せずにレッド、ブルーあるいはブラック等の着色顔料及び/又は体質顔料を配合してソリッド型の上塗りベース塗料組成物として用いることもできる。

【0069】

上記光輝性顔料としては特に限定されず、例えば、金属又は合金等の無着色若しくは着色された金属性光輝材及びその混合物、干渉マイカ粉、着色マイカ粉、ホワイต์マイカ粉、グラファイト又は無色有色偏平顔料等を挙げることができる。分散性に優れ、透明感の高い塗膜を形成することができるため、金属又は合金等の無着色若しくは着色された金属性光輝材及びその混合物が好ましい。その金属の具体例としては、アルミニウム、酸化アルミニウム、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、スズ等を挙げることができる。

【0070】

上記光輝性顔料の形状は特に限定されず、更に、着色されていてもよいが、例えば平均粒径(D_{50})が2～50 μm であり、厚さが0.1～5 μm である鱗片状のものが好ましい。平均粒径10～35 μm の範囲のものが光輝感に優れ、より好ましい。

【0071】

上記顔料は、1種又は2種以上を使用することができ、着色顔料及び体質顔料、並びに、必要に応じ、偏平顔料及び光輝性顔料のなかから、1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。光輝性顔料を用いる場合は、着色顔料を主要成分としたカラーベース塗料組成物を用いて塗膜を形成し、その上に光輝性顔料を主要成分とした光輝ベース塗料組成物を用いて塗膜を形成することも可能である。このような方法によって上塗りベース塗膜を形成することも可能であり、そして本発明においては、このような上塗りベース塗膜形成の態様も含んでいる。

【0072】

水性上塗りベース塗料組成物における、顔料分散ペースト中の顔料分散剤の配合割合は、顔料分散ペーストの固形分に対して、3～50重量%であることが好ましい。3重量%未満であると、顔料を安定に分散することができず、50重量%を超えると、得られる塗膜の物性が低下するおそれがある。

【0073】

水性上塗りベース塗料組成物は、上記顔料分散ペーストと、上塗りベース樹脂成分である上塗りベース樹脂及び上塗りベース硬化剤とを混合して調製することができる。上記光輝性顔料及びその他の全ての顔料を含めた上塗りベース塗料組成物中の顔料濃度(PWC)は、一般的には0.1～50重量%であり、好ましくは0.5～40重量%であり、より好ましくは1～30重量%である。50重量%を超えると塗膜外観が低下するおそれが

10

20

30

40

50

ある。

【 0 0 7 4 】

上記水性上塗りベース塗料組成物中の顔料分散剤の含有量は、固形分基準で 1 ~ 2 0 重量 % であることが好ましい。1 重量 % 未満であると、顔料分散剤の配合量が少ないために顔料の分散安定性に劣る場合がある。2 0 重量 % を超えると、得られる塗膜の物性が低下するおそれがある。

【 0 0 7 5 】

上塗りベース塗料樹脂としては特に限定されず、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。また上塗りベース塗料硬化剤としては、例えばメラミン樹脂、アミノ樹脂、ブロックイソシアネート硬化剤などが挙げられる。顔料分散性や作業性の点から、上塗りベース樹脂および上塗りベース硬化剤の組み合わせとして、アクリル樹脂及び / 又はポリエステル樹脂と、メラミン樹脂および / またはブロックイソシアネート樹脂を組み合わせたものが好ましい。上塗りベース塗料樹脂および上塗りベース硬化剤はそれぞれ、1 種のみ使用することもでき、また塗膜性能のバランス化を計るために、2 種又はそれ以上の種類を使用することもできる。

【 0 0 7 6 】

上塗りベース塗料組成物が水性上塗りベース塗料組成物である場合は、上塗りベース塗料樹脂は水溶性のものを使用するか、又は、分散樹脂、界面活性剤等の分散剤を適用して乳化分散することによって、水性上塗りベース塗料中に安定に存在せしめることができる。水性上塗りベース塗料は、更に、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、表面調整剤、ワキ防止剤等の添加剤成分を添加することができる。

【 0 0 7 7 】

上塗りベース塗料組成物が溶剤上塗りベース塗料組成物である場合、上記の上塗りベース塗料樹脂、上塗りベース硬化剤および顔料を、有機溶媒中で攪拌することによって、調製することができる。上記成分の好ましい量は上記と同様である。溶剤上塗りベース塗料組成物の調製に用いることができる有機溶媒として、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、アニソール、フェネトールなどのエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、エチレングリコールジアセテートなどのエステル系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドンなどのアミド系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール系溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒；などが挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、また混合して用いてもよい。また、さらに上記成分の他に必要に応じて、顔料分散剤、表面調整剤、粘性制御剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等、当業者によってよく知られている各種添加剤を含むことができる。

【 0 0 7 8 】

上塗りクリヤー塗料組成物

上塗りクリヤー塗料組成物は、上塗りクリヤー樹脂成分、各種添加剤および溶媒を含有する。上塗りクリヤー塗料組成物に含まれる上塗りクリヤー樹脂成分は、上塗りクリヤー塗料樹脂と必要に応じた上塗りクリヤー塗料硬化剤とから構成される。上記上塗りクリヤー塗料組成物に含まれる上塗りクリヤー樹脂成分、各種添加剤および有機溶媒としては、上記上塗りベース塗料組成物に関して記載したものがいずれも使用できる。上塗りクリヤー樹脂成分として、酸無水物基含有アクリル樹脂、カルボキシル基含有ポリエステル樹脂、または、水酸基とエポキシ基とを有するアクリル樹脂を用いるのがより好ましい。

【 0 0 7 9 】

上塗りクリヤー塗料組成物は、上記の上塗りベース塗料組成物を塗装後、未硬化の状態で塗装するため、粘性制御剤を添加剤として含有することが好ましい。粘度制御剤を加えることによって、塗膜の層間のなじみや反転、またはタレなどを防止することができる。粘性制御剤の添加量は、上塗りクリヤー塗料組成物の樹脂固形分100重量部に対して0.01～10重量部であるのが好ましく、0.02～8重量部であるのがより好ましく、0.03～6重量部であるのがとりわけ好ましい。10重量部を超えると、塗膜外観が低下するおそれがあり、また0.1重量部未満であると、粘性制御効果が得られず、タレ等の不具合を起こす原因となるおそれがある。

【0080】

上塗りクリヤー塗料組成物は、溶剤型、水性型（水溶性、水分散性、エマルジョン）、非水分散型、粉体型のいずれであってもよい。上塗りクリヤー塗料組成物は、上記成分に加えて、必要に応じて硬化触媒、表面調整剤などを含んでもよい。上塗りクリヤー塗料組成物は、透明性を損なわない程度に上述した着色顔料や光輝材を配合することができ、更に、硬化促進剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の添加剤を使用することができる。

【0081】

上塗りクリヤー塗料組成物は、水性上塗りベース塗料組成物または溶剤上塗りベース塗料組成物と同様に調製することができる。また上塗りクリヤー塗料組成物は、例えば特開2002-224613号公報記載の公知の方法によって調製することもできる。

【0082】

上塗りベース塗膜および上塗りクリヤー塗膜の形成工程

本発明の複層塗膜形成方法においては、上記のように調色して得られた硬化電着塗膜の上に未硬化の上塗りベース塗膜を形成する。未硬化の上塗りベース塗膜を形成する方法として、スプレー法、ロールコーター法などを用いて上塗りベース塗料組成物を塗装する方法が挙げられる。塗装方法として具体的には、「リアクトガン」といわれるエアー静電スプレーを用いたり、「マイクロ・マイクロ（ $\mu\mu$ ）ベル」、「マイクロ（ μ ）ベル」、「メタベル」などといわれる回転霧化式の静電塗装機を用いたりして塗装するのが好ましい。上塗りベース塗料組成物を自動車車体等に対して塗装する場合の具体的な塗装方法として、エアー静電スプレーによる多ステージ塗装、好ましくは2ステージ塗装を行なうことによって、意匠性を高めることができる。または、エアー静電スプレーと上記の回転式霧化式の静電塗装機とを組合せた塗装方法により、塗装してもよい。

【0083】

この上塗りベース塗膜を形成することにより、主として意匠性が付与される。上塗りベース塗料組成物は一般に、硬化上塗りベース塗膜の膜厚が5～50 μm となるよう塗装される。

【0084】

上塗りベース塗膜の形成後は、加熱硬化させることなく次工程の上塗りクリヤー塗膜の形成工程に移る。上塗りクリヤー塗膜を形成する前に、加熱硬化（焼付け）処理で用いられる温度より低い温度でプレヒートを行なってもよい。

【0085】

上塗りクリヤー塗膜は、上塗りベース塗膜上に、上塗りクリヤー塗料組成物を塗装することによって得られる。この上塗りクリヤー塗料組成物は、ウェットオンウェット方式で、未硬化の上塗りベース塗膜上に塗装される。

【0086】

上記上塗りクリヤー塗膜を形成する方法は特に限定されないが、スプレー法、ロールコーター法等が好ましい。上記上塗りクリヤー塗膜の乾燥膜厚は、1コートにつき20～50 μm が好ましく、25～40 μm がより好ましい。上塗りクリヤー塗膜を形成することにより、上塗りベース塗膜が保護され、および得られる複層塗膜に深み感を付与することができる。

【実施例】

【 0 0 8 7 】

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

【 0 0 8 8 】

製造例 1 アミン変性エポキシ樹脂の調製

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計および滴下漏斗を装備したフラスコに、2, 4 - / 2, 6 - トリレンジイソシアネート（重量比 = 8 / 2）92部、メチルイソブチルケトン（以下、MIBKと略す）95部およびジブチル錫ジラウレート0.5部を仕込んだ。反応混合物を攪拌下、メタノール21部を滴下した。反応は、室温から始め、発熱により60 まで昇温した。その後、30分間反応を継続した後、エチレングリコールモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル50部を滴下漏斗より滴下した。更に、反応混合物に、ビスフェノールA - プロピレンオキシド5モル付加体53部を添加した。反応は主に、60 ~ 65 の範囲で行い、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するまで継続した。

10

【 0 0 8 9 】

次に、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから既知の方法で合成したエポキシ当量188のエポキシ樹脂365部を反応混合物に加えて、125 まで昇温した。その後、ベンジルジメチルアミン1.0部を添加し、エポキシ当量410になるまで130 で反応させた。

20

【 0 0 9 0 】

続いて、ビスフェノールA61部およびオクチル酸33部を加えて120 で反応させたところ、エポキシ当量は1190となった。その後、反応混合物を冷却し、ジエタノールアミン11部、N - エチルエタノールアミン24部およびアミノエチルエタノールアミンのケチミン化物の79重量% MIBK溶液25部を加え、110 で2時間反応させた。その後、MIBKで不揮発分80%となるまで希釈し、アミン変性エポキシ樹脂（樹脂固形分80%）を得た。

【 0 0 9 1 】

製造例 2 ブロックイソシアネート硬化剤の調製

ジフェニルメタンジイソシアネート1250部およびMIBK266.4部を反応容器に仕込み、これを80 まで加熱した後、ジブチル錫ジラウレート2.5部を加えた。ここに、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、MIBK336.1部を加えてガラス転移温度が0 のブロックイソシアネート硬化剤を得た。

30

【 0 0 9 2 】

製造例 3 顔料分散樹脂の調製

まず、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、MIBK39.1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時間かけて滴下した。適宜、冷却することにより、反応温度を50 に維持した。その結果、2 - エチルヘキサノールハーフブロック化IPDI（樹脂固形分90.0%）が得られた。

40

【 0 0 9 3 】

次いで、適当な反応容器に、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ブチルエーテル39.2部を順に加え、65 で約半時間攪拌して、4級化剤を調製した。

【 0 0 9 4 】

次に、エポン（EPON）829（シェル・ケミカル・カンパニー社製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量193 ~ 203）710.0部とビスフェノールA28

50

9. 6部とを適当な反応容器に仕込み、窒素雰囲気下、150～160 に加熱したところ、初期発熱反応が生じた。反応混合物を150～160 で約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。

【0095】

反応混合物を110～120 に約1時間保ち、次いで、エチレングリコールモノブチルエーテル463.4部を加え、混合物を85～95 に冷却し、均一化した後、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、エポキシ-ビスフェノールA樹脂において4級化を終了させ、4級アンモニウム塩部分を有する顔料分散用樹脂を得た(樹脂固形分50%)。

10

【0096】

製造例4 顔料分散ペースト(1)の調製

サンドグランドミルに製造例3で得た顔料分散用樹脂を84部、二酸化チタン40部、焼成カオリン58部、酸化亜鉛2部、ジブチル錫オキサイド4.2部およびイオン交換水100.0部を入れ、粒度10μm以下になるまで分散して、顔料分散ペースト(1)を得た(固形分50%)。

【0097】

製造例5 顔料分散ペースト(2)の調製

サンドグランドミルに製造例3で得た顔料分散用樹脂を84部、二酸化チタン40部、焼成カオリン58部、三酸化モリブデン2部、ジブチル錫オキサイド4.2部およびイオン交換水100.0部を入れ、粒度10μm以下になるまで分散して、顔料分散ペースト(2)を得た(固形分50%)。

20

【0098】

製造例6 顔料分散ペースト(3)の調製

サンドグランドミルに製造例3で得た顔料分散用樹脂を84部、二酸化チタン40部、焼成カオリン59部、酸化亜鉛1部、ジブチル錫オキサイド4.2部およびイオン交換水100.0部を入れ、粒度10μm以下になるまで分散して、顔料分散ペースト(3)を得た(固形分50%)。

【0099】

30

比較製造例1 顔料分散ペースト(4)の調製

サンドグランドミルに製造例3で得た顔料分散用樹脂を84部、二酸化チタン40部、焼成カオリン60部、ジブチル錫オキサイド4.2部およびイオン交換水100.0部を入れ、粒度10μm以下になるまで分散して、顔料分散ペースト(4)を得た(固形分50%)。

【0100】

比較製造例2 顔料分散ペースト(5)の調製

サンドグランドミルに製造例3で得た顔料分散用樹脂を84部、二酸化チタン38.96部、カーボンブラック1.04部、焼成カオリン60部、酸化亜鉛2部、ジブチル錫オキサイド4.2部およびイオン交換水100.0部を入れ、粒度10μm以下になるまで分散して、顔料分散ペースト(5)を得た(固形分50%)。

40

【0101】

実施例1

カチオン電着塗料組成物の調製

製造例1で得られたアミン変性エポキシ樹脂と製造例2で得られたブロックイソシアネート硬化剤とを固形分比で80/20で均一になるよう混合した。これに樹脂固形分100g当たり酸のミリグラム当量(MEQ(A))が30になるよう氷酢酸を添加し、さらにイオン交換水をゆっくりと加えて希釈した。減圧下でMIBKを除去することにより、固形分が36%のエマルジョンを得た。

【0102】

50

このエマルション 291 部および製造例 4 の顔料分散ペースト (1) 107 部と、イオン交換水 394 部とを混合して、固形分 20 重量 % のカチオン電着塗料組成物を得た。なお塗料固形分は、180 で 30 分間加熱した後の残渣の質量の、元の質量に対する百分率として求めることができる (JIS K 5601 に準拠)。

【0103】

複層塗膜形成

リン酸亜鉛処理した合金化溶融亜鉛めっき鋼板 5 枚 (150 × 70 × 0.8 mm) に、製造例 4 より得られたカチオン電着塗料組成物を、乾燥塗膜が 15 μm となるように電着塗装し、未硬化の電着塗膜を形成した。洗浄水を用いて、付着した余剰の電着塗料組成物を取り除いた (電着塗膜形成工程)。

10

【0104】

キシレノールオレンジ調色液 (濃度 0.1 重量 %、pH 3.4 の水溶液) を調製した。

得られた未硬化の電着塗膜を有する鋼板のうち、後にアクアレックス 2000 (赤、シルバーメタリック、黒) を塗装する鋼板のみ、キシレノールオレンジ調色液 (濃度 0.1 %、pH 3.4) 中に、室温で、表中に記載される時間浸漬した。次いで、洗浄水を用いて、付着した余剰の調色液を取り除いた (調色工程)。キシレノールオレンジ調色液中に浸漬した未硬化の電着塗膜の色相は、調色工程によって白色からオレンジ色へと変化した。

【0105】

調色された未硬化の電着塗膜および調色していない未硬化の電着塗膜を、150 で 15 分間焼き付けて、硬化電着塗膜を得た (電着塗膜硬化工程)。調色工程を経た硬化電着塗膜および経ていない硬化電着塗膜の明度 L 値を、色彩色差計 (ミノルタ CR300、ミノルタ社製) を用いて測定した。得られた L 値を表中に示す。

20

【0106】

水性上塗りベース塗料組成物であるアクアレックス 2000 (ホワイト、パールホワイト) を、調色工程を経ていない硬化電着塗膜上に、また、水性上塗りベース塗料組成物であるアクアレックス 2000 (赤、シルバーメタリック、黒) を、調色工程を経た硬化電着塗膜上に、それぞれ、エアスプレー塗装にて硬化塗膜の膜厚が 15 μm となるように塗装し、80 で 3 分プレヒートを行った。更に、その塗板にマックフロー O-1800W-2 クリヤー (日本ペイント社製酸エポキシ硬化型クリヤー塗料組成物) をエアスプレー塗装にて 35 μm 塗装した後、140 で 30 分焼付けを行い、複層塗膜を有する試験片を得た。なお、水性上塗りベース塗料組成物 (アクアレックス 2000)、上塗りクリヤー塗料組成物 (マックフロー O-1800W-2 クリヤー) は、下記条件で希釈し、塗装した。

30

希釈溶媒：イオン交換水、45 秒 / No. 4 フォードカップ / 20 (水性上塗りベース塗料組成物)

希釈溶媒：EEP (エトキシエチルプロピオネート) / S-150 (エクソン社製芳香族系炭化水素溶剤) = 1 / 1、30 秒 / No. 4 フォードカップ / 20 (上塗りクリヤー塗料組成物)

【0107】

実施例 2

製造例 4 の顔料分散ペースト (1) の代わりに、製造例 5 の顔料分散ペースト (2) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、カチオン電着塗料組成物を調製した。

また BPA (N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン) 調色液 (濃度 0.1 重量 %、pH 3 の水溶液) を調製した。

これらのカチオン電着塗料組成物および調色液を用いて、実施例 1 と同様にして複層塗膜を形成した。但し調色工程は、表中に示される条件で行った。なお BPA (N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン) 調色液に浸漬した未硬化の電着塗膜の色相は、調色工程によって白色から赤紫色へと変化した。

【0108】

50

実施例 3

製造例 4 の顔料分散ペースト (1) の代わりに、製造例 6 の顔料分散ペースト (4) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、カチオン電着塗料組成物を調製した。

次いで、実施例 1 と同様にして複層塗膜を形成した。但し調色工程は、表中に示される条件で行った。なおキシレノールオレンジ調色液中に浸漬した未硬化の電着塗膜の色相は、調色工程によって白色からオレンジ色へと変化した。

【 0 1 0 9 】

比較例 1

製造例 4 の顔料分散ペースト (1) の代わりに、比較製造例 1 の顔料分散ペースト (4) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、カチオン電着塗料組成物を調製した。

得られたカチオン電着塗料組成物そして実施例 1 の調色液を用いて、実施例 1 と同様にして複層塗膜を形成した。

【 0 1 1 0 】

比較例 2

調色液を用いた調色工程を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、複層塗膜を形成した。

【 0 1 1 1 】

比較例 3

製造例 4 の顔料分散ペースト (1) の代わりに、比較製造例 2 の顔料分散ペースト (5) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、グレーのカチオン電着塗料組成物を調製した。

得られたカチオン電着塗料組成物を用いて、調色工程を行うことなく、比較例 2 と同様にして複層塗膜を形成した。

【 0 1 1 2 】

比較例 4

実施例 1 の電着塗膜形成工程で得られた未硬化の電着塗膜を、150 で15分間焼き付けて硬化電着塗膜を得た。得られた硬化電着塗膜を実施例 1 の調色液に浸漬したが、硬化電着塗膜の変色は生じなかった。

【 0 1 1 3 】

上記実施例および比較例について、以下の評価を行った。

【 0 1 1 4 】

複層塗膜の色相評価

実施例および比較例で得られた複層塗膜の色相について、色彩色差計 (ミノルタ CR300、ミノルタ社製) を用いて、L 値、a 値、b 値を測色し、標準塗色 (基準板) との E を求めた。E は下記式より求めた。

【 0 1 1 5 】

【 数 1 】

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

【 0 1 1 6 】

基準板の作成は以下の通り行った。リン酸亜鉛処理した合金化熔融亜鉛めっき鋼板 (150 × 70 × 0.8 mm) に、カチオン電着塗料「パワートップ U - 50」(日本ペイント社製) を含む電着槽にて乾燥塗膜が 15 μm となるように電着塗装し、160 で30分間焼き付け、硬化電着塗膜を得た。

グレー色の中塗り塗料「オルガ P - 2 グレー」(日本ペイント社製、ポリエステル・メラミン樹脂系塗料) を、乾燥膜厚が 30 μm となるようにスプレー塗装し、140 で20分間焼き付けて、中塗り塗膜を形成した。

得られた中塗り塗膜上に、各実施例または比較例で用いた上塗りベース塗料組成物 (アクアレックス 2000 (ホワイト、パールホワイト、赤、シルバーメタリック、黒) および上塗りクリアー塗料組成物を、各実施例または比較例と同様に塗装および焼き付け硬化

10

20

30

40

50

を行い、基準板である、複層塗膜を有する標準塗装塗板を作製した。

得られた複層塗膜と基準板との数値間の差が小さい程、つまり E 値が小さい程、基準板との色差が小さく良好である事を示す。評価基準を下記に示す。

- : E が 1 以下である。
- △ : E が 1 を超え 3 以下である。
- × : E が 3 を超える。

【 0 1 1 7 】

【表 2】

		実施例1			実施例2			実施例3		
顔料分散ペースト		製造例4			製造例5			製造例6		
顔料中の二酸化チタンとカーボンブラックの比率(二酸化チタン/カーボンブラック)		100/0			100/0			100/0		
調色液		キシレノールオレンジ調色液			BPA(N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン)調色液			キシレノールオレンジ調色液		
調色工程および評価		調色液浸漬時間	硬化後電着塗膜L値	複層塗膜の色相評価	調色液浸漬時間	硬化後電着塗膜L値	複層塗膜の色相評価	調色液浸漬時間	硬化後電着塗膜L値	複層塗膜の色相評価
評価	ホワイト	なし	80	○	なし	80	○	なし	80	○
	パールホワイト	なし	80	○	なし	80	○	なし	80	○
	赤	2秒	70	○	5秒	70	○	5秒	65	○
	シルバーメタリック	10秒	40	○	60秒	40	○	60秒	35	○
	黒	10秒	40	○	60秒	40	○	60秒	35	○

【 0 1 1 8 】

【表 3】

		比較例1			比較例2			比較例3		
顔料分散ペースト		比較製造例1			製造例4			比較製造例2		
顔料中の二酸化チタンとカーボンブラックの比率(二酸化チタン/カーボンブラック)		100/0			100/0			97.4/2.6		
調色液		キシレノールオレンジ調色液			—			—		
調色工程および評価		調色液浸漬時間	硬化後電着塗膜L値	複層塗膜の色相評価	調色液浸漬時間	硬化後電着塗膜L値	複層塗膜の色相評価	調色液浸漬時間	硬化後電着塗膜L値	複層塗膜の色相評価
評価	ホワイト	なし	80	○	なし	80	○	なし	47	×
	パールホワイト	なし	80	○	なし	80	○	なし	47	×
	赤	2秒	75	○	なし	80	○	なし	47	△
	シルバーメタリック	10秒	75	△	なし	80	△	なし	47	○
	黒	10秒	75	×	なし	80	×	なし	47	○

【 0 1 1 9 】

本発明の実施例においては、調色工程を経ることによって、濃色の複層塗膜を形成する場合であっても、中塗り塗膜を有する基準版と比較して遜色ない塗膜が得られることが確認できた。

一方で本発明の実施例で用いた電着塗料組成物においては、淡色の複層塗膜を形成する場合は、調色工程を経ることなく複層塗膜を形成することによって、良好な外観の複層塗膜を形成できることが確認できた。従って、本発明の方法を用いることにより、形成する複層塗膜の色相に応じて調色工程を行うことによって、電着塗料組成物を 1 種類のみ用いて、かつ、中塗り塗膜を形成しない場合であっても、様々な色相の上塗り塗料組成物を用いた複層塗膜の形成に対応できることが確認できた。

また、本発明の実施例 1 ~ 3 に示されるように、調色工程における浸漬時間の長短によって、明度 L 値の値を変化させることができ、調色度合いを調整することができる。従って浸漬時間を調整することによって、形成する複層塗膜の色相に応じた、電着塗膜の調色ができることとなる。

一方、比較例 1 のように、未硬化の電着塗膜が、亜鉛、セリウム、ビスマス、錫、アルミニウム、マンガンおよびモリブデンからなる群から選択される 1 種または 2 種以上の金属類を含んでいない場合は、未硬化の電着塗膜に調色を施した場合であっても、色相はほとんど変化しなかった。

比較例 2 は、白色の硬化電着塗膜の上に、上塗り塗料組成物を塗装して、複層塗膜を形成した実験例である。この場合は、濃色の複層塗膜の形成において、基準板との E 値が大きくなることが確認された。

10

比較例 3 は、グレーの硬化電着塗膜の上に、上塗り塗料組成物を塗装して、複層塗膜を形成した実験例である。この場合は、特に白色およびパールホワイトの複層塗膜の形成において、基準板との E 値が大きくなることが確認された。

比較例 4 は、焼き付け硬化させた硬化電着塗膜に調色を施した実験例である。この場合は、焼き付け硬化した電着塗膜が、亜鉛、セリウム、ビスマス、錫、アルミニウム、マンガンおよびモリブデンからなる群から選択される 1 種または 2 種以上の金属類を含んでいる場合であっても、塗膜の変色はみられなかった。

【産業上の利用可能性】

【0120】

20

本発明の複層塗膜形成方法は、中塗り塗膜の形成が省略されているにも関わらず、従来の中塗り塗膜を含む複層塗膜と比較して遜色ない意匠性（色相、発色性）が得られることを特徴とする。本発明の複層塗膜形成方法は、中塗り塗膜の形成が省略されているため、塗装工程において生じる揮発性成分が低減されている。また本発明の複層塗膜形成方法は、中塗り塗膜形成工程を含んでいないため、塗装工程における総工程数が減少されており、これにより塗装工程における省エネルギー化が達成される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 9 D 201/00 (2006.01) C 0 9 D 5/44 A
C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 201/00

(72)発明者 長畑 敏
広島県広島市南区仁保沖町1番30号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 菅田 智之
広島県広島市南区仁保沖町1番30号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 重永 勉
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72)発明者 桂 大詞
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

Fターム(参考) 4D075 AE03 AE07 AE10 BB89X DA23 DC12 EA43 EC08 EC54
4J038 CG141 DA162 DB001 DB391 DD001 DD231 DG302 GA09 HA066 HA216
HA296 JA24 JC38 KA03 KA04 KA06 KA08 KA09 KA17 MA07
MA08 MA10 NA01 NA27 PA04 PA07 PA19 PB07 PC02 PC08