(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2010-24471
(P2010-24471A)
(43)公開日　平成22年2月4日(2010.2.4)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C25D 13/20	(2006.01)	C25D 13/20	A	
C25D 13/00	(2006.01)	C25D 13/00	308Z	
C25D 13/06	(2006.01)	C25D 13/00	Z	
		C25D 13/06	D	
		C25D 13/06	E	

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 13 頁）

(21)出願番号　特願2008-183802 (P2008-183802)
(22)出願日　平成20年7月15日 (2008.7.15)

(71)出願人　000230054
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】複層塗膜形成方法およびその方法から得られた複層塗膜

(57)【要約】　（修正有）
【課題】高い防錆性、特にエッジ部などの防錆性をより高める複層塗膜形成方法を提供する。
【解決手段】ビスマスの有機酸塩または無機酸塩を含む水溶液に金属基材を浸漬し、該金属基材を陰極として電解することにより、ビスマス金属換算で、３０～１０００ｍｇ／ｍ^{2}の析出量でビスマス化合物被膜を形成する第１工程、および該被膜の上に、カチオン電着塗料を電着塗装して電着塗膜を形成する第２工程、含む複層塗膜形成方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ビスマスの有機酸塩または無機酸塩を含む水溶液に金属基材を浸漬し、該金属基材を陰極として電解することにより、ビスマス金属換算で、３０～１０００ｍｇ／ｍ^{2}の析出量でビスマス化合物被膜を形成する第１工程、および
該被膜の上に、カチオン電着塗料を電着塗装して電着塗膜を形成する第２工程、
含む複層塗膜形成方法。
【請求項２】
金属基材が、表面処理をされていない、請求項１記載の複層塗膜形成方法。
【請求項３】
前記ビスマスの有機酸塩または無機酸塩が、ビスマスと、酢酸、ギ酸、乳酸、スルファミン酸、硝酸および次亜燐酸からなる群から選択される酸との塩である請求項１記載の複層塗膜形成方法。
【請求項４】
ビスマスの有機酸塩または無機酸塩を含む水溶液が、ビスマス金属を５０～１０，０００ｐｐｍ含有する請求項１記載の複層塗膜形成方法。
【請求項５】
第１工程が、金属基材に１～５０Ｖの電圧を１０～３００秒間印加することにより行われる請求項１記載の複層塗膜形成方法。
【請求項６】
請求項１～４いずれかに記載の複層塗膜形成方法により得られた複層塗膜。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、複層塗膜形成方法、特にビスマス化合物被膜を形成した後にカチオン電着塗膜を形成する複層塗膜形成方法、およびその方法から得られた複層塗膜に関する。
【背景技術】
【０００２】
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、自動車車体等の大型で複雑な形状を有し、高い防錆性が要求される被塗物の下塗り塗装方法として汎用されている。また、他の塗装方法と比較して、塗料の使用効率が極めて高いことから経済的であり、工業的な塗装方法として広く普及している。カチオン電着塗装は、カチオン電着塗料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なわれる。
【０００３】
カチオン電着塗料には、防食性を向上させるために、鉛化合物やクロム化合物が配合されていたが、近年これらの使用が制限されてきたため、これらの化合物に代わる問題の少ない防錆剤について検討が行われてきている。具体的には、ビスマスや亜鉛などが防錆性能を発揮する金属種として提案されている。
【０００４】
特開平５－６５４３９号公報（特許文献１）、特開平１１－８０６２２号公報（特許文献２）および特開平１１－８０６２１号公報（特許文献３）には、カチオン電着塗料組成物中に、特定のビスマス化合物を配合することが提案されている。ビスマス化合物を電着塗料中に配合することは、防錆性能を維持するためには優れているが、ビスマス化合物が水不溶性で電着塗料内への分散が十分ではなく、沈降物が生じやすいという問題があった。
【０００５】
特開２０００－６４０９０号公報（特許文献４）および特開２００７－２３８９９８号公報（特許文献５）には、電着塗装の下地処理として、希土類金属化合物を含む化成被膜を提供する方法が提案されている。これら希土類金属化合物を用いる方法も優れているが

、より高い防錆性能を実現すべく検討が続けられている。
【特許文献１】特開平５－６５４３９号公報
【特許文献２】特開平１１－８０６２２号公報
【特許文献３】特開平１１－８０６２１号公報
【特許文献４】特開２０００－６４０９０号公報
【特許文献５】特開２００７－２３８９９８号
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明は高い防錆性、特にエッジ部などの防錆性をより高め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】
【０００７】
本発明は、ビスマスの有機酸塩または無機酸塩を含む水溶液に金属基材を浸漬し、該金属基材を陰極として電解することにより、ビスマス金属換算で、３０～１０００ｍｇ／ｍ^{2}の析出量でビスマス化合物被膜を形成する第１工程、および
該被膜の上に、カチオン電着塗料を電着塗装して電着塗膜を形成する第２工程、
含む複層塗膜形成方法を提供するものであり、そのことにより、上記目的が達成される。
【０００８】
金属基材は、表面処理をされていないものが好ましい。
【０００９】
ビスマスの有機酸塩または無機酸塩は、好ましくは、ビスマスと、酢酸、ギ酸、乳酸、スルファミン酸、硝酸および次亜燐酸からなる群から選択される酸との塩である。
【００１０】
ビスマスの有機酸塩または無機酸塩を含む水溶液は、好ましくは、ビスマス金属を５０～１０，０００ｐｐｍ含有する。
【００１１】
上記第１工程は、金属基材に１～５０Ｖの電圧を１０～３００秒間印加することにより行われるのが好ましい。
【００１２】
本発明は、上記に記載の複層塗膜形成方法により得られた複層塗膜も提供する。
【発明の効果】
【００１３】
本発明は、カチオン電着塗装の前に、ビスマス被膜を電析より形成することにより防錆性、特にエッジ部での防錆性をより大きく向上することが可能となった。本発明で形成した複層塗膜は、もちろん、エッジ部以外での防錆性も優れている。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１４】
本発明では、上述のように、ビスマスの有機酸塩または無機酸塩を含む水溶液に金属基材を浸漬し、該金属基材を陰極として電解することにより、ビスマス金属換算で、３０～１０００ｍｇ／ｍ^{2}の析出量でビスマス化合物被膜を形成する第１工程と、その被膜の上に、カチオン電着塗料を電着塗装して電着塗膜を形成する第２工程とからなる。
【００１５】
第１工程で用いるビスマスの有機酸塩または無機酸塩は、ビスマスと、有機酸または無機酸が作る塩のことであって、安定性の観点から有機酸としては酢酸、ギ酸、乳酸、スルファミン酸が好ましく、無機酸としては、硝酸、次亜リン酸が好ましい。
【００１６】
本発明では、上記ビスマスの有機酸塩または無機酸塩は、水溶液として用いる。水溶液中のビスマスのイオン濃度は、特に限定的ではなく、電解により析出する析出量でコント

ロールすることができるが、通常ビスマス金属が５０～１０，０００ｐｐｍ、好ましくは５０～５，０００ｐｐｍ、より好ましくは１００～１，０００ｐｐｍである。５０ｐｐｍより少ないと、所定のビスマス金属の析出量が得られず、１０，０００ｐｐｍを越えるとビスマス金属の析出量のコントロールが難しい。ビスマス金属の析出量は、ビスマス金属の量として、３０～１０００ｍｇ／ｍ^{2}であり、好ましくは１００～１，０００ｍｇ／ｍ^2、より好ましくは１００～８００ｍｇ／ｍ^{2}である。３０ｍｇ／ｍ^{2}より少ないと、本発明のビスマス化合物被膜が十分な量で、形成されず、防錆性、特にエッジ部での防錆性が不足する。１０００ｍｇ／ｍ^{2}よりビスマス金属量が高くてもよいが、ビスマス金属量の増加に比例した効果（特に、防錆性）の増加が見られなくなり、外観が低下する。

【００１７】

本発明の第１工程は、ビスマスの有機酸塩または無機酸塩の水溶液中に金属基材を浸漬して、金属基材を陰極として電解することである。電解は、上記のビスマス金属量の析出が起これば とくに限定的ではないが、通常は１～５０Ｖ、好ましくは５～５０Ｖで１０～３００秒間、好ましくは１０～１８０秒間行われる。

【００１８】

上記第１項で用いる金属基材は、冷延鋼板や亜鉛ニッケル鋼板等の鋼板を挙げることができる。また、そのような鋼板は、自動車ボディーのように、特定の用途に用いられるような構造物となっていてもよい。この構造物とは、上記金属基材を、自動車用やその他の用途に用いられるように、凹凸状等に成形加工されてできたものを言う。なお、金属基材を自動車などに用いる時は、通常、化成処理（具体的には、リン酸亜鉛による前処理）を施したものであってもよいが、本発明の場合そのような化成処理をしていない金属基材でも高い防食性を発揮することができる。

【００１９】

本発明の第２工程は、第１工程で得られたビスマス化合物被膜を有する金属基材にカチオン電着塗装することである。カチオン電着塗装は、カチオン電着塗料を含むカチオン電着塗料浴中に金属基材を浸漬した後、金属基材を陰極として所定の電圧を掛けて塗装することである。一般にカチオン電着塗料は、カチオン性のエポキシ樹脂とその樹脂の硬化剤を基本的成分としており、その他に顔料や添加剤を含み、水性媒体中に分散したものである。カチオン電着塗料組成物のそれぞれの成分を説明する。

【００２０】

アミン変性エポキシ樹脂

本発明で用いるアミン変性エポキシ樹脂には、アミンで変性されたエポキシ樹脂をいう。このアミン変性エポキシ樹脂は、特公昭５４－４９７８号、同昭５６－３４１８６号などに記載されている公知の樹脂でよい。

【００２１】

アミン変性エポキシ樹脂は、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。

【００２２】

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。

【００２３】

特開平５－３０６３２７号公報第０００４段落の式、化３に記載のような、オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂をアミン変性エポキシ樹脂として用いてもよい。耐熱性及び耐食性に優れた塗膜が得られるからである。

【００２４】

エポキシ樹脂にオキサゾリドン環を導入する方法としては、例えば、メタノールのような低級アルコールでブロックされたブロックポリイソシアネートとポリエポキシドを塩基性触媒の存在下で加熱保温し、副生する低級アルコールを系内より留去することで得られる。

【００２５】

二官能エポキシ樹脂とモノアルコールでブロックしたジイソシアネート（すなわち、ビスウレタン）とを反応させるとオキサゾリドン環を含有するエポキシ樹脂が得られることは公知である。このオキサゾリドン環含有エポキシ樹脂の具体例及び製造方法は、例えば、特開２０００－１２８９５９号公報第００１２～００４７段落に記載されている。

【００２６】

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、およびカルボン酸、キシレン樹脂のような適当な樹脂もしくはメルカプト化合物で変性しても良い。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。

【００２７】

これらのエポキシ樹脂は、開環後０．３～４．０ｍｅｑ／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。

【００２８】

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。本発明の１級、２級又は／及び３級アミノ基含有エポキシ樹脂を調製するためには１級アミン、２級アミン、３級アミンの酸塩をカチオン性基を導入し得る活性水素化合物として用いる。

【００２９】

具体例としては、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・酢酸混合物などのほか、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１級アミンをブロックした２級アミンがある。アミン類は複数のものを併用して用いてもよい。

【００３０】

ブロック化ポリイソシアネート硬化剤

本発明で使用するブロック化イソシアネート硬化剤は、ポリイソシアネートをブロック剤でブロックして得られたブロックポリイソシアネートが好ましく、ここで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のものであってもよい。

【００３１】

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－フェニ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－トリメチルヘキサンジイソシアネート、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－シクロヘキサンジイソシアネート（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ンジイソシアネート、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（イソシアナートメチル）－ビシクロ［２．２．１］ヘプタン（ノルボルナン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、ウレトイミン、ビューレット及び／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。

【００３２】

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硬化剤として使用してよい。

【００３３】

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。

【００３４】

ブロック剤としては、低温硬化（１６０℃以下）を望む場合には、ε－カプロラクタム、δ－バレロラクタム、γ－ブチロラクタムおよびβ－プロピオラクタムなどのラクタム系ブロック剤、及びホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム系ブロック剤を使用するのが良い。

【００３５】

アミン変性エポキシ樹脂と硬化剤とを含むバインダーは、一般に、電着塗料組成物の全固形分の２５～８５重量％、好ましくは４０～７０重量％を占める量で電着塗料組成物に含有される。

【００３６】

顔料

電着塗料組成物には着色剤として一般に顔料を含有させる。本発明の電着塗料組成物にも通常用いられる顔料を含有させる。かかる顔料の例としては、チタンホワイト、カーボンブラック及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；リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウム、亜リン酸亜鉛、シアン化亜鉛、酸化亜鉛、トリポリリン酸アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸カルシウム及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等が挙げられる。

【００３７】

顔料は、一般に、電着塗料組成物の全固形分の１～３５重量％、好ましくは１０～３０重量％を占める量で電着塗料組成物に含有される。

【００３８】

顔料分散ペースト

顔料を電着塗料の成分として用いる場合、一般に顔料を顔料分散樹脂と呼ばれる樹脂と共に予め高濃度で水性媒体に分散させてペースト状にする。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。

【００３９】

顔料分散ペーストは、顔料を顔料分散樹脂と共に水性媒体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。水性媒体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、顔料分散樹脂と顔料の固形分比は１：１０～１：１の比で用いる。

【００４０】

電着塗料組成物

本発明の電着塗料組成物は、アミン変性エポキシ樹脂、硬化剤、及び顔料分散ペーストを水性媒体中に分散することによって調製される。また、通常、水性媒体にはアミン変性

エポキシ樹脂の分散性を向上させるために中和剤を含有させる。中和剤は塩酸、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。その量は少なくとも２０％、好ましくは３０～６０％の中和率を達成する量である。

【００４１】

硬化剤の量は、硬化時にアミン変性エポキシ樹脂（またはスルホニウム変性エポキシ樹脂）中の１級、２級又は／及び３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でなければならない。アミン変性エポキシ樹脂（Ａ）とブロック化ポリイソシアネート硬化剤（Ｂ）の重量比（Ａ／Ｂ）は５０／５０～９０／１０、好ましくは５５／４５～８０／２０である。アミン変性エポキシ樹脂（Ａ）とブロック化ポリイソシアネート硬化剤（Ｂ）の重量比（Ａ／Ｂ）が５０／５０を超えると、塗膜の平滑性が低下し、９０／１０より小さいと十分な耐食性が得られない。

【００４２】

電着塗料は、ジラウリン酸ジブチルスズ、ジブチルスズオキサイドのようなスズ化合物や、通常のウレタン開裂触媒を含むことができる。鉛を実質的に含まないため、その量はブロックポリイソシアネート化合物の０．１～５重量％とすることが好ましい。

【００４３】

電着塗料は、水混和性有機溶剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、及び顔料などの常用の塗料用添加剤を含むことができる。

【００４４】

電着が実施される条件は一般的に他の型の電着塗装に用いられるものと同様である。印加電圧は大きく変化してもよく、１ボルト～数百ボルトの範囲であってよい。電流密度は通常約１０アンペア／m^2～１６０アンペア／m^2であり、電着中に減少する傾向にある。

【００４５】

電着後、被膜を昇温下に通常の方法、例えば焼付炉中、焼成オーブン中あるいは赤外ヒートランプで焼付ける。焼付け温度は変化してもよいが、通常約１４０℃～１８０℃である。

【００４６】

電着過程は、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。本明細書中「電着塗膜」とは、上記の、被膜を析出させる過程後であって、焼付硬化前の、電着塗装後の未硬化の塗膜をいう。

【００４７】

電着塗膜の膜厚は、好ましくは５～３０μｍ、より好ましくは７～２５μｍとする。膜厚が５μｍ未満であると、防錆性が不充分であり、３０μｍを超えると、塗料の浪費につながる。

【００４８】

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、そのまま又は水洗した後、１２０～２６０℃、好ましくは１４０～２２０℃で、１０～３０分間焼き付けることにより硬化させる。

【００４９】

本発明では、第１工程と第２工程を経て得られた塗膜を複層塗膜と呼ぶ。自動車の塗装の場合、複層塗膜の上には、中塗り塗膜を経て着色ベース塗膜を形成し、更に最上層にはクリアー塗膜を形成する。もちろん、中塗り塗膜のないものや、クリアー塗膜のないものなども存在する。

【実施例】

【００５０】

以下の製造例および実施例は、限定でなく例示目的のみで与えられる。これらにおいて「部」および「％」は特記しない限り重量基準による。

【００５１】

製造例１（アミン変性エポキシ樹脂の合成）

攪拌機、冷却器、窒素注入管、温度計および滴下ロートを取り付けたフラスコにビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（エポキシ当量１８８）７５２．０部、メタノール７７．０部、メチルイソブチルケトン２００．３部およびジラウリン酸ジブチルスズ０．３部を仕込み、室温で攪拌し均一溶液とし、２，４－／２，６－トリレンジイソシアネート８０／２０（質量比）混合物１７４．２部を５０分間かけて滴下すると発熱により系内の温度が７０℃に達した。ＩＲスペクトルはイソシアネートに基づく２２８０ｃｍ$^{-1}$の吸収の消失およびウレタンのカルボニル基に基づく１７３０ｃｍ$^{-1}$の吸収の出現を示した。

【００５２】

Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン２．７部を加えた後、系内を１２０℃まで昇温し、副生するメタノールをデカンターを用いて留去させながらエポキシ当量が４６３に達するまで反応を行った。ＩＲスペクトルはウレタンのカルボニル基に基づく１７３０ｃｍ$^{-1}$の吸収の消失およびオキサゾリドン環のカルボニル基に基づく１７５０ｃｍ$^{-1}$の吸収の出現を示した。

【００５３】

オクチル酸１５８．３部およびメチルイソブチルケトン８３．３部を加え１２５℃の温度を保持しながらエポキシ当量が１１４６に達するまで反応を行った。系内の温度が１１０℃になるまで冷却し、アミノエチルエタノールアミンのケチミン（７９質量％のメチルイソブチルケトン溶液）４７．２部、ジエタノールアミン４２．０部、Ｎ－メチルエタノールアミン３０．０部およびメチルイソブチルケトン１７．３部を加えた後、昇温し、１２０℃で２時間反応させた。このようにして不揮発分８０％のアミノ基含有エポキシ樹脂を得た。

【００５４】

製造例２（ブロック化脂肪族ポリイソシアネート硬化剤の合成）

攪拌機、冷却器、窒素導入管、温度計および滴下ロートを取り付けたフラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型三量体（コロネートＨＸ、日本ポリウレタン社製）１９９部、メチルイソブチルケトン１２２．８部、およびジブチルスズジラウレート０．２部を秤取し、５０℃まで昇温した。外部から冷却して温度を５０℃に保ちながらメチルエチルケトオキシム８７部を２時間かけて滴下した。滴下終了後７０℃に昇温し、この温度を保ちながらＩＲ分析によりイソシアネート基が消失するまで反応させ、脂肪族ブロックポリイソシアネート硬化剤を得た。

【００５５】

製造例３（ブロック化芳香族ポリイソシアネート硬化剤の合成）

製造例１と同様のフラスコに、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート７２３部、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）３５０部およびジブチルスズジラウレート０．０１部を仕込んだ。得られた反応混合物を７０℃まで昇温し、その反応混合物が均一に溶解した後、ブチルセロソルブ５４６部に、ε－カプロラクタム１３１部を溶解させた後、その溶解物を２時間かけて滴下した。滴下終了後、反応温度を９０℃に保持したまま、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反応を継続させて、ブロック化芳香族ポリイソシアネート硬化剤を得た（樹脂固形分８０％）。

【００５６】

製造例４（顔料分散樹脂の製造）

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という）２２２．０部を入れ、ＭＩＢＫ３９．１部で希釈した後、ジブチルスズラウレート０．２部を加えた。その後、５０℃に昇温した後、２－エチルヘキサノール１３１．５部を攪拌しながら、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が得られた。

【００５７】

次いで、エピコート８２８（油化シェルエポキシ社製ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エポキシ当量１８２～１９４）３７６．０部、ビスフェノールＡ１１４．０部およびオクチル酸２９．２部を、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仕込んだ。反応混合物を窒素雰囲気中で１３０℃に加熱し、ジメチルベンジルアミン０．１５部を添加して、発熱反応のもと１７０℃で１時間反応させることにより、エポキシ当量６４９のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂を得た。

【００５８】

次いで、１４０℃に冷却した後、上記で調整した２－エチルヘキサノールハーフブロック化ＩＰＤＩ３９６．８部を加え、１４０℃に１時間保持して反応させた。次に、エチレングリコールモノブチルエーテル３２３．２部を加えて希釈した後、その反応混合物を１００℃に冷却した。次いで、アミノエチルエタノールアミンのメチルイソブチルモノケチミン化物の７８．３％ＭＩＢＫ溶液１８８．８部を加えた。

【００５９】

この混合物を１１０℃で１時間保温した後、９０℃まで冷却し、イオン交換水３６０．０部を加えて、更に３０分間攪拌を継続することにより、エポキシ樹脂中のケチミン化部分を1級アミノ基に転化した。この混合物から過剰の水とＭＩＢＫを減圧下で除去した後、エチレングリコールモノブチルエーテル５８８．１部で希釈して、１級アミノ基を有する顔料分散用樹脂を得た。（樹脂固形分５０％）

【００６０】

製造例５（顔料分散ペーストの製造）

サンドグラインドミルに、製造例４で得られた顔料分散樹脂を固形分で８４部、二酸化チタン４０部、焼成カオリン５８部、ジブチル錫オキサイド４．２部及びイオン交換水１００部を入れ、粒度１０μｍ以下になるまで分散して、顔料分散ペーストを得た。

【００６１】

製造例６（電着塗料の製造）

製造例１のアミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤（製造例２と製造例３のポリイソシアネート硬化剤の製造例２／製造例３の重量比１／１の混合物）を固形分配合比６０：４０で均一に混合した後、エチレングリコールモノ－２－エチルヘキシルエーテルを固形分に対して３％になるように添加した。これに９０％酢酸を加えて中和率４３．０％となるように中和し、更にイオン交換水を加えてゆっくり希釈した。固形分が３６．０％となるように減圧化でＭＩＢＫを除去することにより、メインエマルションを得た。このメインエマルション１５００．０部および製造例４で得た顔料分散樹脂を用いて製造例５により得た顔料分散ペースト５４１．７部をイオン交換水１９４９．３部と混合して、固形分２０．０％のカチオン電着塗料を調製した。

【００６２】

実施例１

ビスマス濃度５％、Ｂｉ：乳酸のモル比１：３の乳酸ビスマス１０部を水９９０部に溶解してビスマス金属が５００ｐｐｍ含まれている水溶液（Ｂｉ－１）を得た。この水溶液に化成処理などを施していない未処理の冷延鋼板を浸漬して、３０Ｖの電圧で１０秒間電解して、ビスマス化合物被膜を５０ｍｇ／ｍ^{2}の析出量で得た。

【００６３】

得られた亜鉛メッキ鋼板を製造例６で得られたカチオン電着塗料浴中に浸漬して、膜厚２０μｍが得られるように電着塗装し、１７０℃で３０分乾燥機で焼き付けて得られた電着塗膜の耐食性（エッジバリ部およびカット部）と電着外観を評価した。評価結果を表１に示した。表１には、電解時のビスマス溶液、析出量（ｍｇ／ｍ^2）および電析条件も記載した。

【００６４】

析出量の測定方法

一定の濃度のビスマス溶液を作成し、これらの溶液の一定量を鋼板上に滴下し乾燥した後、その一定量中に存在するビスマス金属換算の重量を、ここで用いた鋼板の面積で割り

、その値を求める。一方、上記で乾燥した鋼板をＸＲＦ測定装置（島津社製ＸＲＦ－１８００）で測定してＸ線強度（ｋｃｐｓ）を求めて、検量線を作成する。別に、実際に電析した後の鋼板を測定し、検量線から析出量を求めた。

【００６５】

耐食性の評価は以下の通り行った。

エッジバリ部の防錆性

金属基材を丸く打ち抜いて、打ち抜き端部が鋭利な部分を作成した。その後上記のごとく、電析と電着塗装を行った後、ＪＩＳ　Ｚ－２３７１に従ってソルトスプレー試験を４８０時間処理した。得られた塗膜を以下の基準で評価する：

○…打ち抜き部分からの錆、フクレの最大幅が３ｍｍより小さい

△…打ち抜き部分からの錆、フクレの最大幅が３ｍｍ～５ｍｍ

Ｘ…打ち抜き部分からの錆、フクレの最大幅が５ｍｍより大きい

【００６６】

カット部の防錆性

実施例および比較例に記載の通り電析と電着塗装を行った後、電着塗膜を形成した平面部分を市販のカッターでクロスカットした。ＪＩＳ　Ｚ－２３７１に従ってソルトスプレー試験を４８０時間処理した。得られた塗膜を以下の基準で評価する：

○…錆、フクレの最大幅がカット部より３ｍｍ以下（片側）

△…錆、フクレの最大幅がカット部より３ｍｍを越え、５ｍｍ以下（片側）

Ｘ…錆、フクレの最大幅がカット部より５ｍｍを越える（片側）

【００６７】

外観

実施例および比較例で得られた塗膜の表面を表面粗さサートロニク３Ｐ（テイラーホブソン社製）で、カットオフ２．５μｍとして、ＪＩＳ Ｂ ０６０１－１９９４に従い、表面粗さＲａ（μｍ）を測定した。

○…Ｒａ≦０．２５μｍ

△…０．２５<Ｒａ<０．５μｍ

Ｘ…０．５μｍ≦Ｒａ

【００６８】

実施例２～４および比較例１～４

表１に記載した金属種と析出量、更に電析条件および電着条件で複層塗膜を形成し、同様の評価を行った。結果を表１に示す。

【００６９】

【表１】

［表１］

		実施例					比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
電析条件	金属種	Bi-1	Bi-1	Bi-2	Bi-1	Bi-1	Bi-1	Y	Nd
	析出量(mg/m²)	50	100	500	750	20	1100	100	100
	電位(V)	30	50	50	50	10	50	20	50
	時間(秒)	10	15	80	120	10	200	60	60
電着塗膜条件	膜厚(μm)	20	20	20	15	20	20	20	20
エッジ・バリ部	錆	○	○	○	○	×	○	×	×
	膨れ	○	○	○	○	×	○	×	×
カット部	錆	○	○	○	○	×	○	△	△
	膨れ	○	○	○	○	×	×	△	△
電着外観		○	○	○	○	○	×	○	○

【００７０】

表１中、Ｂｉ－１は、乳酸ビスマス溶液であり、Ｂｉ－２は硝酸ビスマス溶液である。また、Ｙは、硝酸イットリウム溶液であり、Ｎｄは硝酸ネオジム溶液である。尚、Ｂｉ－１の製造方法は、実施例１に記載のとおりであり、Ｂｉ－２やＹ、Ｎｄの溶液の製造方法は以下の通りである。

【００７１】

Ｂｉ－２（硝酸ビスマス溶液）の製法

硝酸ビスマス（ＩＩＩ）五水和物１．１６部を水９９８．８４部に溶解して、ビスマス金属が５００ｐｐｍ含まれる水溶液（Ｂｉ－２）を得た。

【００７２】

Ｙ（硝酸イットリウム溶液）の製法

硝酸イットリウム（ＩＩＩ）五水和物２．０５部を水９９７．９５部に溶解して、イットリウムが５００ｐｐｍ含まれる水溶液（Ｙ）を得た。

【００７３】

Ｎｄ（硝酸イットリウム溶液）の製法

硝酸ネオジム（ＩＩＩ）五水和物１．５２部を水９９８．４８部に溶解して、ネオジムが５００ｐｐｍ含まれる水溶液（Ｎｄ）を得た。

【００７４】

表１の結果から明らかなように、ビスマス化合物被膜を所定析出量で有する複層塗膜は、エッジバリ部およびカット部で錆、膨れ共に高い防錆性を示す。比較例１と比較例２は、ビスマス化合物被膜のビスマス析出量が本願発明の範囲外のものを示し、ビスマス析出量が２０ｍｇ／ｍ^{2}の比較例１では、防錆性の全ての点で劣っているが、逆にビスマス析出量が１１００ｍｇ／ｍ^{2}のものは防錆性ではよいものの外観が悪くなっている。比較例３および４は、ビスマス以外の金属種を用いたもので、イットリウムを用いた比較例３では概して防錆性がよくないが、特にエッジバリ部での防錆性が非常に悪い。比較例４はネオジムを用いる例であるが、比較例３と同様に防錆性がよくなく、エッジバリ部では特に防錆性が劣る。

フロントページの続き

(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　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