



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114040947 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 28

(21) 申请号 202080049719.8	(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
(22) 申请日 2020.07.03	专利代理师 蔡晓菡 梅黎
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 114040947 A	(51) Int.Cl.
(43) 申请公布日 2022.02.11	C09D 175/04 (2006.01)
(30) 优先权数据 2019-129248 2019.07.11 JP	C09D 5/44 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2022.01.07	C09D 7/61 (2018.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2020/026266 2020.07.03	C09D 7/65 (2018.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02021/006220 JA 2021.01.14	(56) 对比文件
(73) 专利权人 日涂汽车涂料有限公司 地址 日本大阪	CN 108715723 A, 2018.10.30
(72) 发明人 坂井菜见子 小谷诚之	CN 1310212 A, 2001.08.29
	US 2018282557 A1, 2018.10.04
	CN 103319691 A, 2013.09.25
	JP 2011006655 A, 2011.01.13
	WO 2014054549 A1, 2014.04.10
	审查员 王莉
	权利要求书1页 说明书30页

(54) 发明名称

阳离子电沉积涂料组合物

(57) 摘要

本发明提供具有良好的缩孔防止性能的阳离子电沉积涂料组合物。阳离子电沉积涂料组合物,其含有涂膜形成树脂(A)、含有3价金属元素的金属化合物(B)和有机硅化合物(C),上述金属化合物(B)的含量相对于上述涂膜形成树脂(A)的树脂固体成分100质量份换算为金属元素为0.03质量份以上且小于4质量份,上述有机硅化合物(C)的含量相对于上述涂膜形成树脂(A)的树脂固体成分100质量份为0.005质量份以上4.5质量份以下。

1. 阳离子电沉积涂料组合物,其含有涂膜形成树脂(A)、有机硅化合物(C)和颜料分散糊剂,

所述颜料分散糊剂含有:含有3价金属元素的金属化合物(B)、颜料分散树脂、封闭剂和颜料,

所述封闭剂包含选自羟值150mgKOH/g以上且650mgKOH/g以下和胺值30mgKOH/g以上且190mgKOH/g以下的胺改性环氧树脂和多元酸中的1种或其以上,

前述金属化合物(B)的含量相对于前述涂膜形成树脂(A)的树脂固体成分100质量份换算为金属元素为0.03质量份以上且小于4质量份,

前述有机硅化合物(C)的含量相对于前述涂膜形成树脂(A)的树脂固体成分100质量份为0.005质量份以上4.5质量份以下,

前述有机硅化合物(C)的SP值大于10.5且为15.0以下。

2. 根据权利要求1所述的阳离子电沉积涂料组合物,其中,前述金属化合物(B)中含有的金属元素为选自Y、La、Ce、Nd、Pr、Yb和Bi中的1种或其以上。

3. 根据权利要求1或2所述的阳离子电沉积涂料组合物,其中,前述有机硅化合物(C)为选自聚醚改性有机硅化合物(C-1)、聚酯改性有机硅化合物(C-2)和聚丙烯酸改性有机硅化合物(C-3)中的至少一种。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的阳离子电沉积涂料组合物,其中,前述有机硅化合物(C)可溶解或分散于水系溶剂中。

5. 固化电沉积涂膜的形成方法,其包含:在权利要求1~4中任一项所述的阳离子电沉积涂料组合物中浸渍被涂物、进行电沉积涂装、形成未固化的电沉积涂膜和将前述未固化的电沉积涂膜加热固化、在被涂物上形成固化电沉积涂膜。

阳离子电沉积涂料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及阳离子电沉积涂料组合物。

背景技术

[0002] 在金属基材等被涂物的表面上形成具有各种功能的多个涂膜。涂膜在保护被涂物的同时,对被涂物赋予美的外观。一般而言,作为对被涂物赋予防腐蚀性的涂膜,广泛使用通过电沉积涂装形成的电沉积涂膜。根据电沉积涂装,即使是具有复杂形状的被涂物,也能够实施涂装至细小部。进一步,根据电沉积涂装,能够对被涂物自动且连续涂装。因此,电沉积涂装作为特别是在汽车车体等大型且具有复杂形状的被涂物的底涂涂装方法而广泛实用化。作为这样的电沉积涂装,广泛使用利用阳离子电沉积涂料组合物的电沉积涂装。

[0003] 对于涂膜,除了要求赋予被涂物防腐蚀性之外,还要求其表面状态良好。作为降低涂膜的平滑性的因素之一,可以举出例如被称为缩孔的现象。在此所称的“缩孔”是指在一系列的涂装·干燥步骤中产生的涂膜表面的表面缺陷(凹坑·孔)。具有这些表面缺陷的成分(原因物质)一般而言大多由例如涂料组合物的原材料、制造装置、容器、所涂装的基材等非经意地被带入涂料组合物中。并且,难以从涂料组合物中完全排除这样的原因物质。

[0004] 例如,日本特开2012-092293号公报(专利文献1)中,记载了一种电沉积涂料用颜料分散糊剂,其含有颜料分散用树脂(A)、纤维素(B)、体质颜料(C)和水,其特征在于,体质颜料(C)具有-10mV~+50mV的范围的Zeta电位,前述颜料分散糊剂换算为固体成分,相对于颜料分散用树脂(A) 100质量份,各自以0.1~25质量份和80~800质量份的比率包含纤维素(B)和体质颜料(C)(权利要求1)。专利文献1中,记载了通过包含该颜料分散糊剂,在长期停止搅拌、循环等后使用时,难以产生缩孔、麻点等缺陷。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2012-092293号公报。

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 上述专利文献1中记载的发明是尝试通过使用特定的体质颜料(C)防止缩孔的产生的发明。另一方面,通过将特定的颜料设为必须成分,也存在限制了电沉积涂料组合物的色调和涂膜物性等设计范围的可能性。此外,近年来,有要求进一步高水平的缩孔产生防止性能的倾向。本发明的目的在于解决上述技术课题,课题在于,提供一种具有更高水平的缩孔产生防止性能的电沉积涂料组合物。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 为了解决上述课题,本发明提供下述方式。

[0012] [1]

[0013] 阳离子电沉积涂料组合物,其包含涂膜形成树脂(A)、含有3价金属元素的金属化

合物(B)和有机硅化合物(C),

[0014] 上述金属化合物(B)的含量相对于上述涂膜形成树脂(A)的树脂固体成分100质量份,换算为金属元素为0.03质量份以上且低于4质量份,

[0015] 上述有机硅化合物(C)的含量相对于上述涂膜形成树脂(A)的树脂固体成分100质量份,为0.005质量份以上且4.5质量份以下。

[0016] [2]

[0017] 根据上述[1]所述的阳离子电沉积涂料组合物,其中,上述金属化合物(B)中含有的金属元素是选自Y、La、Ce、Nd、Pr、Yb和Bi中的1种或其以上。

[0018] [3]

[0019] 根据上述[1]或[2]所述的阳离子电沉积涂料组合物,其中,上述有机硅化合物(C)的SP值大于10.5且为15.0以下。

[0020] [4]

[0021] 根据上述[1]~[3]中任一项所述的阳离子电沉积涂料组合物,其中,上述有机硅化合物(C)是选自聚醚改性有机硅化合物(C-1)、聚酯改性有机硅化合物(C-2)和聚丙烯酸改性有机硅化合物(C-3)中的至少1种。

[0022] [5]

[0023] 根据上述[1]~[4]中任一项所述的阳离子电沉积涂料组合物,其中,上述有机硅化合物(C)可溶解或分散于水系溶剂中。

[0024] [6]

[0025] 固化电沉积涂膜的形成方法,其包括:

[0026] 在上述[1]~[5]中任一项所述的阳离子电沉积涂料组合物中浸渍被涂物,进行电沉积涂装,形成未固化的电沉积涂膜;和

[0027] 将上述未固化的电沉积涂膜加热固化,在被涂物上形成固化电沉积涂膜。

[0028] 发明效果

[0029] 本发明的阳离子电沉积涂料组合物具有良好的防缩孔性能。通过使用上述阳离子电沉积涂料组合物,能够形成具有良好的涂膜外观的固化电沉积涂膜。

具体实施方式

[0030] 上述阳离子电沉积涂料组合物包含涂膜形成树脂(A)、含有3价金属元素的金属化合物(B)和有机硅化合物(C)。以下针对各成分进行记载。

[0031] 涂膜形成树脂(A)

[0032] 阳离子电沉积涂料组合物包含涂膜形成树脂(A)。阳离子电沉积涂料组合物中包含的涂膜形成树脂(A)优选包含含有胺化树脂和固化剂的树脂乳液。

[0033] 胺化树脂

[0034] 胺化树脂是构成电沉积涂膜的涂膜形成树脂。作为胺化树脂,优选为将树脂骨架中的环氧乙烷环用有机胺化合物改性得到的胺改性环氧树脂。一般而言,胺改性环氧树脂是通过使起始原料树脂分子内的环氧乙烷环与伯胺、仲胺或者叔胺和/或其酸盐等胺类的反应而开环制备的。起始原料树脂的典型例是双酚A、双酚F、双酚S、苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆等多环式苯酚化合物与表氯醇的反应产物、即多苯酚多缩水甘油基醚型环氧树脂。

作为除此之外的起始原料树脂的例子,可以举出日本特开平5-306327号公报中记载的含噁唑烷酮环的环氧树脂。这些环氧树脂可以通过二异氰酸酯化合物、或将二异氰酸酯化合物的异氰酸酯基用甲醇、乙醇等低级醇封端得到的双氨基甲酸酯化合物与表氯醇的反应而制备。

[0035] 上述起始原料树脂可以在利用胺类的环氧乙烷环的开环反应前,通过2官能性的聚酯多元醇、聚醚多元醇、双酚类、二元羧酸等进行扩链使用。特别地,可以将双酚类在用于利用胺类的环氧乙烷环的开环反应前进行扩链。

[0036] 此外,同样地在利用胺类的环氧乙烷环的开环反应前,为了分子量或胺当量的调节、热流动性的改良等目的,可以对部分环氧乙烷环加成2-乙基己醇、壬基苯酚、乙二醇单-2-乙基己基醚、乙二醇单正丁基醚、丙二醇单-2-乙基己基醚等单羟基化合物、辛酸等单羧酸化合物。

[0037] 作为能够在将环氧乙烷环开环、导入氨基时使用的胺类的例子,可以举出丁基胺、辛基胺、二乙基胺、二丁基胺、甲基丁基胺、单乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基乙醇胺、三乙基胺、N,N-二甲基苯甲基胺、N,N-二甲基乙醇胺等伯胺、仲胺或叔胺和/或其酸盐。此外,还可以使用氨基乙基乙醇胺甲基异丁基酮亚胺等含酮亚胺封端伯氨基的仲胺、二亚乙基三胺二酮亚胺。这些胺类为了使全部环氧乙烷环开环,需要相对于环氧乙烷环至少以当量反应。

[0038] 胺化树脂的数均分子量优选为1,000以上且5,000以下。通过数均分子量为1,000以上,所得固化电沉积涂膜的耐溶剂性和耐腐蚀性等物性变得良好。另一方面,通过数均分子量为5,000以下,胺化树脂的粘度调整变得容易,能够顺畅合成,此外,所得胺化树脂的乳化分散的处理变得容易。胺化树脂的数均分子量更优选为1,600以上且3,200以下的范围。

[0039] 应予说明,本说明书中,数均分子量是用凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算的数均分子量。

[0040] 胺化树脂的胺值优选为20mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下的范围内。通过胺化树脂的胺值为20mgKOH/g以上,电沉积涂料组合物中的胺化树脂的乳化分散稳定性变得良好。另一方面,通过胺值为100mgKOH/g以下,固化电沉积涂膜中的氨基的量变得适当,不存在使涂膜的耐水性降低的风险。胺化树脂的胺值更优选为20mgKOH/g以上且80mgKOH/g以下的范围内。

[0041] 胺化树脂的羟值优选为50mgKOH/g以上且400mgKOH/g以下的范围内。羟值为50mgKOH/g以上,由此固化电沉积涂膜中固化变得良好。另一方面,羟值为400mgKOH/g以下,由此固化电沉积涂膜中残留的羟基的量变得适当,不存在使涂膜的耐水性降低的风险。胺化树脂的羟值更优选为100mgKOH/g以上且300mgKOH/g以下的范围内。

[0042] 本发明的电沉积涂料组合物中,通过使用数均分子量为1,000以上且5,000以下、胺值为20mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下、且羟值为50mgKOH/g以上且400mgKOH/g以下的胺化树脂,有能够对被涂物赋予优异的耐腐蚀性的优点。

[0043] 作为胺化树脂,根据需要,可以组合使用胺值和/或羟值不同的胺化树脂。在组合使用2种或其以上不同的胺值、羟值的胺化树脂的情况下,基于所使用的胺化树脂的质量比而算出的平均胺值和平均羟值优选为上述的数值范围。此外,作为所组合使用的胺化树脂,优选为胺值为20mgKOH/g以上且50mgKOH/g以下、且羟值为50mgKOH/g以上且300mgKOH/g以下的胺化树脂、和胺值为50mgKOH/g以上且200mgKOH/g以下、且羟值为200mgKOH/g以上且

500mgKOH/g以下的胺化树脂。如果使用这样的组合,则乳液的核部变得更疏水,壳部变得亲水,因此具有能够赋予优异的耐腐蚀性的优点。

[0044] 胺化树脂根据需要,可以包含含氨基的丙烯酸树脂、含氨基的聚酯树脂等。

[0045] 固化剂

[0046] 上述树脂乳液包含固化剂。作为固化剂,适合使用封端异氰酸酯固化剂。封端异氰酸酯固化剂可以通过将多异氰酸酯用封端剂封端而制备。

[0047] 作为多异氰酸酯的例子,可以举出六亚甲基二异氰酸酯(包括三聚体)、四亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯;异氟尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)等脂环式多异氰酸酯;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯等芳族二异氰酸酯;这些二异氰酸酯的改性物(氨基甲酸酯化物、碳二亚胺、脲二酮、脲酮亚胺、缩二脲和/或异氰脲酸酯改性物等)。

[0048] 作为封端剂的例子,可以优选使用正丁醇、正己醇、2-乙基己醇、月桂醇、苯酚卡必醇、甲基苯基卡必醇等一元烷基(或芳族)醇类;乙二醇单己基醚、乙二醇单2-乙基己基醚等溶纤剂类;聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚二醇苯酚等聚醚型两末端二醇类;由乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇等二醇类、与草酸、丁二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸等二羧酸类得到的聚酯型两末端多元醇类;对叔丁基苯酚、甲酚等苯酚类;二甲基酮肟、甲基乙基酮肟、甲基异丁基酮肟、甲基戊基酮肟、环己酮肟等肟类;和 ϵ -己内酰胺、 γ -丁内酰胺所代表的内酰胺类。

[0049] 封端异氰酸酯固化剂的封端化率优选为100%。由此,具有电沉积涂料组合物的储存稳定性变得良好的优点。

[0050] 作为封端异氰酸酯固化剂,优选组合使用通过将脂肪族二异氰酸酯用封端剂封端而制备的固化剂与通过将芳族二异氰酸酯用封端剂封端而制备的固化剂。

[0051] 封端异氰酸酯固化剂与胺化树脂的伯胺优先反应,进一步与羟基反应而固化。作为固化剂,可以将选自三聚氰胺树脂或酚醛树脂等有机固化剂、硅烷偶联剂、金属固化剂中的至少一种固化剂与封端异氰酸酯固化剂组合使用。

[0052] 树脂乳液的制备

[0053] 树脂乳液可以通过使胺化树脂和固化剂各自在有机溶剂中溶解而制备溶液,将这些溶液混合后,使用中和酸中和,从而制备。作为中和酸,可以举出例如甲磺酸、氨基磺酸、乳酸、二羟甲基丙酸、甲酸、乙酸等有机酸。本发明中,更优选将包含胺化树脂和固化剂的树脂乳液通过选自甲酸、乙酸和乳酸中的1种或其以上的酸中和。

[0054] 固化剂的含量需要对于在固化时与胺化树脂中的伯氨基、仲氨基或羟基等含活性氢的官能团反应而给与良好的固化涂膜而言充分的量。优选的固化剂的含量用胺化树脂与固化剂的固体成分质量比(胺化树脂/固化剂)表示,为90/10至50/50、更优选为80/20至65/35的范围。通过调整胺化树脂与固化剂的固体成分质量比,改良了造膜时的涂膜(析出膜)的流动性和固化速度,涂装外观提高。

[0055] 树脂乳液的固体分量通常相对于树脂乳液总量,为25质量%以上且50质量%以下、特别优选为35质量%以上且45质量%以下。在此“树脂乳液的固体成分”是指树脂乳液中包含的成分,是即使通过去除溶剂也形成固体而残留的成分的全部质量。具体而言,是指树脂乳液中包含的胺化树脂、固化剂和根据需要添加的其它固体成分的质量的总量。

[0056] 中和酸以中和酸相对于胺化树脂所具有的氨基的当量的当量比率计,优选以达到10%以上且100%以下的量使用,更优选以达到20%以上且70%以下的量使用。本说明书中,将中和酸相对于胺化树脂所具有的氨基的当量的当量比率作为中和率。通过中和率为10%以上,确保了对水的亲和性,水分散性变得良好。

[0057] 某方式中,涂膜形成树脂(A)包含含有胺化树脂和固化剂的树脂乳液的情况下,涂膜形成树脂的树脂固体成分100质量份是指这些树脂固体成分的总计为100质量份。此外,除了该例之外,涂膜形成树脂(A)包含多种树脂的情况下,涂膜形成树脂(A)中包含的树脂固体成分的100质量份是指多种树脂固体成分的总计为100质量份。

[0058] 作为涂膜形成树脂(A)任选包含的其它涂膜形成树脂成分,可以举出例如丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、丁二烯系树脂、酚醛树脂、二甲苯树脂等。

[0059] 含有3价金属元素的金属化合物(B)

[0060] 上述阳离子电沉积涂料组合物含有包含3价金属元素的金属化合物(B)。本说明书中的“3价金属元素”是指形成3价阳离子的金属元素。作为3价金属元素,可以举出例如Y、La、Ce、Nd、Pr、Yb、Bi等。它们可以仅单独使用1种,也可以组合使用2种或其以上。作为上述金属化合物的形态,可以举出金属氧化物、金属氢氧化物等。

[0061] 作为金属化合物(B)中包含的金属元素,优选为选自Y、La、Ce、Nd和Bi中的1种或其以上。

[0062] 通过上述阳离子电沉积涂料组合物包含上述金属化合物(B),具有得到良好的防锈性和固化性等的优点。进一步,阳离子电沉积涂料组合物中,通过组合使用上述金属化合物(B)和有机硅化合物(C),具有实现良好的缩孔产生防止性能的优点。

[0063] 例如,作为金属化合物(B)包含铋化合物的情况下,能够对阳离子电沉积涂料组合物赋予良好的效果性能。通过在阳离子电沉积涂料组合物中包含铋化合物,不需要使用作为固化催化剂的铅化合物、有机锡化合物等。由此,能够制备实际上不含锡化合物和铅化合物中任一者的电沉积涂料组合物。

[0064] 金属化合物(B)的含量相对于阳离子电沉积涂料组合物中包含的树脂固体成分100质量份,是换算为金属元素达到0.03质量份以上且低于4质量份的量。金属化合物(B)的含量低于0.03质量份的情况下,存在所得固化电沉积涂膜的涂膜外观和缩孔产生防止性能失衡的风险。此外,金属化合物(B)的含量为4质量份以上的情况下,存在所得固化电沉积涂膜的涂膜外观差的风险。金属化合物(B)的含量优选为0.04质量份以上且3.8质量份以下、更优选为0.05质量份以上且3.5质量份以下。

[0065] 有机硅化合物(C)

[0066] 上述阳离子电沉积涂料组合物包含有机硅化合物(C)。有机硅化合物(C)的SP值优选大于10.5且为15.0以下。

[0067] 上述阳离子电沉积涂料组合物在特定的含量的范围内包含上述金属化合物(B)和有机硅化合物(C)两者。由此,例如如后述流延油缩孔评价和混入油缩孔评价中所示那样,即使在油成分存在的机制不同的情况下,也能够示出良好的防缩孔性。因此,例如对间接炉、干燥炉等干燥、固化步骤等中使用的装置来源的油成分、即在涂装后且固化前可能混入的油成分,也能够示出良好的防缩孔性。例如,在涂装后且固化前能够混入的油成分有时在烘烤温度附近等高温的状态下混入。进一步,在涂料组合物中油成分混合存在的情况下,即

使在被涂物中可能残留油成分那样的条件下形成涂膜,也能够示出良好的防缩孔性。

[0068] 在此基础上,所得电沉积涂膜能够示出良好的外观,例如还能够抑制麻点(小的突起样的杂质)的产生。进一步,还能够具有均匀涂膜表面、不产生涂装不均等具有良好的涂膜外观。

[0069] 上述有机硅化合物(C)的SP值优选大于10.5且为15.0以下。上述SP值更优选为11.0以上且15.0以下、进一步优选为12.0以上且15.0以下。上述SP值特别优选为12.3以上且低于15.0、尤其优选为12.5以上且低于15.0。

[0070] 通过有机硅化合物(C)的SP值为这样的范围内,不损害所得涂膜的外观,即使在油成分的侵入途径为各种各样的条件下,也具有得到良好的防缩孔性的优点。进一步,例如能够示出与顶涂涂膜等的良好的密合性。此外,通过有机硅化合物(C)的SP值为这样的范围内,能够将缩孔产生防止性能确保为良好,在此基础上,具有能够得到良好的涂料稳定性的优点。不应当限定于特定的理论进行解释,但可以认为通过有机硅化合物(C)的SP值为这样的范围内,不损害涂料稳定性,能够以高位兼顾良好的防缩孔性和外观。

[0071] SP值是solubility parameter(溶解性参数)的简称,是溶解性的尺度。SP值的数值越大则表示极性越高,相反数值越小则表示极性越低。

[0072] 例如,SP值可以通过下述方法实测[参考文献:SUH、CLARKE、J.P.S.A-1、5、1671~1681(1967)]。

[0073] 作为样品,将有机溶剂0.5g称量至100ml烧杯中,使用移液管添加丙酮10ml,通过磁力搅拌器溶解,使用所得物质。对该样品,在测定温度20℃下,使用50ml滴定管滴加不良溶剂,将产生浑浊的点记作滴加量。不良溶剂使用离子交换水作为高SP不良溶剂,使用正己烷作为低SP不良溶剂,各自进行浊点测定。有机溶剂的SP值 δ 通过下述计算式给出。

$$\delta = (V_{m1}^{1/2} \delta_{m1} + V_{mh}^{1/2} \delta_{mh}) / (V_{m1}^{1/2} + V_{mh}^{1/2})$$

$$[0074] \quad V_m = V_1 V_2 / (\phi_1 V_2 + \phi_2 V_1)$$

$$\delta_m = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2$$

[0075] V_i :溶剂的摩尔体积(ml/mol)

[0076] ϕ_i :浊点中的各溶剂的体积分数

[0077] δ_i :溶剂的SP值

[0078] m_l :低SP不良溶剂混合体系

[0079] m_h :高SP不良溶剂混合体系。

[0080] 有机硅化合物(C)包含多种有机硅化合物(C)的情况下,有机硅化合物(C)的SP值使用各化合物的SP值,以有机硅化合物(C)成分中的固体成分质量比为基础算出平均值,由此可以求出。

[0081] 上述阳离子电沉积涂料组合物相对于涂膜形成树脂(A)的树脂固体成分100质量份,包含0.005质量份以上且4.5质量份以下的有机硅化合物(C)。有机硅化合物(C)的含量优选为0.006质量份以上且4.0质量份以下、进一步优选为0.008质量份以上且3.8质量份以下。

[0082] 通过有机硅化合物(C)的量为这样的范围内,不损害所得涂膜的外观,即使对混入油缩孔评价、流延油缩孔评价等所示的机制不同的各种缩孔,也具有良好的防缩孔性。进一

步,例如具有能够与顶涂涂膜等各种涂膜也示出良好的密合性的优点。

[0083] 具有上述规定的SP值的有机硅化合物(C)能够在水系中稳定存在,可溶解或分散于水系溶剂中,具有能够单独在水中容易地分散等优点。本说明书中,有机硅化合物(C)可溶解或分散于水系溶剂中是指将上述有机硅化合物(C)以本公开所示的规定量在常温下与水系溶剂混合的情况下,能够容易地溶解或均匀分散。此外,单独在水中容易地分散是指即使不使用分散剂、表面活性剂等,有机硅化合物(C)在常温下也能够在水系溶剂中均匀地分散。

[0084] 通过有机硅化合物(C)具有这样的性质,能够具有良好的涂料稳定性,例如具有水系中的稳定性。在此基础上,在制造阳离子涂料组合物时,能够将有机硅化合物(C)分散在水系溶剂中而不进行利用溶剂的稀释,因此也能够减轻对环境的负担。

[0085] 某方式中,有机硅化合物(C)具有聚硅氧烷作为主骨架。例如,聚硅氧烷在分子中具有3个以上且20个以下、例如具有3个以上且10个以下的Si原子。某方式中有机硅化合物(C)具有聚二甲基硅氧烷作为主骨架。

[0086] 某方式中,有机硅化合物(C)是选自聚醚改性有机硅化合物(C-1)、聚酯改性有机硅化合物(C-2)和聚丙烯酸改性有机硅化合物(C-3)中的至少1种。本公开的阳离子电沉积涂料组合物可以单独包含这些改性有机硅化合物,也可以组合包含。

[0087] 通过包含这样的有机硅化合物(C),本公开的阳离子电沉积涂料组合物能够共同具有更良好的防缩孔性和更良好的涂膜外观,在此基础上,能够示出更良好的涂料稳定性。

[0088] 某方式中,有机硅化合物(C)包含聚醚改性有机硅化合物(C-1)和选自聚酯改性有机硅化合物(C-2)和聚丙烯酸改性有机硅化合物(C-3)中的至少1种。

[0089] 有机硅化合物(C)通过包含这样的组合,能够具有更稳定的水合性。

[0090] 此外,具有这样的有机硅化合物(C)的本公开的阳离子电沉积涂料组合物能够具有优异的防缩孔性。此外,能够示出更良好的涂料稳定性。进一步,具有由阳离子电沉积涂料组合物形成的电沉积涂膜与顶涂涂膜等的密合性变得更良好等优点。

[0091] 作为聚醚改性有机硅化合物(C-1),可以举出在聚硅氧烷的末端和/或侧链上导入聚醚链的化合物等。例如,可以在聚硅氧烷中进一步具有除了聚醚链之外的取代基。

[0092] 某方式中,聚醚改性有机硅化合物(C-1)是在聚硅氧烷、例如聚二甲基硅氧烷等的侧链上导入聚醚链的化合物。

[0093] 通过包含聚醚改性有机硅化合物(C-1),本公开的阳离子电沉积涂料组合物能够示出更优异的防缩孔性、更优异的涂膜外观、例如良好的涂膜平滑性和不产生涂装不均等效果。此外,能够示出更良好的涂料稳定性。进一步,具有由阳离子电沉积涂料组合物形成的电沉积涂膜与顶涂涂膜等的密合性变得更良好等优点。

[0094] 作为聚酯改性有机硅化合物(C-2),可以举出在聚硅氧烷的末端和/或侧链上导入聚酯链的化合物等。例如,可以在聚硅氧烷中进一步具有除了聚酯链之外的取代基。

[0095] 某方式中,聚酯改性有机硅化合物(C-2)是在聚硅氧烷、例如聚二甲基硅氧烷等的侧链上导入聚酯链的化合物。

[0096] 通过包含聚酯改性有机硅化合物(C-2),本公开的阳离子电沉积涂料组合物能够示出更优异的防缩孔性、涂膜外观。此外,能够示出更良好的涂料稳定性。进一步,具有由阳离子电沉积涂料组合物形成的电沉积涂膜与顶涂涂膜等的密合性变得更良好等优点。

[0097] 作为聚丙烯酸改性有机硅化合物(C-3),可以举出在聚硅氧烷的末端和/或侧链上导入聚丙烯酰基链(ポリアクリル鎖)的化合物等。例如,可以在聚硅氧烷中进一步具有除了聚丙烯酰基链之外的取代基。

[0098] 某方式中,聚丙烯酸改性有机硅化合物(C-3)是在聚硅氧烷、例如聚二甲基硅氧烷等的侧链上导入聚丙烯酰基链的化合物。

[0099] 通过包含聚丙烯酸改性有机硅化合物(C-3),本公开的阳离子电沉积涂料组合物能够示出更优异的防缩孔性、涂膜外观。此外,能够示出更良好的涂料稳定性。进一步,具有由阳离子电沉积涂料组合物形成的电沉积涂膜与顶涂涂膜等的密合性变得更良好等优点。

[0100] 颜料和颜料分散糊剂

[0101] 上述阳离子电沉积涂料组合物除了上述成分之外,还可以包含颜料。阳离子电沉积涂料组合物包含颜料的情况下,电沉积涂料组合物的制备中,优选使用颜料和颜料分散剂制备颜料分散糊剂。颜料分散糊剂可以通过本领域技术人员已知的方法制备。

[0102] 颜料分散糊剂的制备中,优选使上述金属化合物(B)分散。作为这样的颜料分散糊剂的制备的方式例1,可以举出例如下述方式例1至3。

[0103] 方式例1

[0104] 一种方式,其中,颜料分散糊剂包含金属化合物(B)、颜料分散树脂和颜料;

[0105] 上述颜料分散糊剂通过下述步骤制备:

[0106] 将上述金属化合物(B)和上述颜料分散树脂混合,将所得混合物、上述颜料分散树脂和上述颜料混合的步骤。

[0107] 方式例2

[0108] 一种方式,其中,颜料分散糊剂包含金属化合物(B)、颜料分散树脂、封闭剂和颜料;

[0109] 上述封闭剂包含选自羟值150mgKOH/g以上且650mgKOH/g以下和胺值30mgKOH/g以上且190mgKOH/g以下的胺改性环氧树脂和多元酸中的1种或其以上;和

[0110] 上述颜料分散糊剂通过下述步骤制备:

[0111] 将上述金属化合物(B)、上述颜料分散树脂和封闭剂混合,将所得混合物、上述颜料分散树脂和上述颜料混合的步骤。

[0112] 方式例3

[0113] 一种方式,颜料分散糊剂包含金属化合物(B)、颜料分散树脂、有机酸、封闭剂和颜料;

[0114] 上述有机酸是选自羟基单羧酸和磺酸中的1种或其以上的化合物;

[0115] 上述封闭剂包含选自羟值150mgKOH/g以上且650mgKOH/g以下和胺值30mgKOH/g以上且190mgKOH/g以下的胺改性环氧树脂和多元酸中的1种或其以上;和

[0116] 上述颜料分散糊剂通过下述步骤制备:

[0117] 将上述金属化合物(B)和上述有机酸混合,将所得混合物、上述颜料分散树脂和上述封闭剂混合,接着,与上述颜料混合的步骤。

[0118] 以下,针对颜料分散糊剂中包含的各成分详细说明。

[0119] 颜料分散树脂

[0120] 颜料分散树脂是用于分散颜料的树脂,在水性介质中分散使用。作为颜料分散树

脂,可以使用具有选自季铵基、叔氨基和伯胺基中的至少1种或其以上的改性环氧树脂等具有阳离子基团的颜料分散树脂。作为水性溶剂,使用离子交换水或包含少量的醇类的水等。

[0121] 作为颜料分散树脂,优选使用羟值为20mgKOH/g以上且120mgKOH/g以下的胺改性环氧树脂。羟值为20mgKOH/g以上且120mgKOH/g以下的胺改性环氧树脂可以通过例如使具有羟基的环氧树脂的羟基与半封端异氰酸酯反应,导入封端异氰酸酯基而制备。

[0122] 作为上述环氧树脂,一般而言使用多环氧化物。该环氧化物在1分子中具有平均2个以上的1,2-环氧基。作为这样的多环氧化物的有用的例子,可以举出上述的环氧树脂。

[0123] 用于与环氧树脂反应的半封端异氰酸酯通过将多异氰酸酯部分封端而制备。多异氰酸酯与封端剂的反应优选在根据需要的固化催化剂(例如锡系催化剂等)的存在下,在搅拌下滴加封端剂的同时,冷却至40℃以上且50℃以下而进行。

[0124] 上述的多异氰酸酯只要是在1分子中平均具有2个以上的异氰酸酯基,则没有特别限定。作为具体的例子,可以使用上述封端异氰酸酯固化剂的制备中能够使用的多异氰酸酯。

[0125] 作为用于制备上述的半封端异氰酸酯的适当的封端化剂,可以举出具有4个以上且20个以下的碳原子的低级脂肪族烷基单醇。具体而言,可以举出丁醇、戊基醇、己醇、2-乙基己醇、庚醇等。

[0126] 上述的环氧树脂与半封端异氰酸酯的反应优选通过在140℃下保持约1小时而进行。

[0127] 作为上述叔胺,优选使用碳原子数1以上且6以下的物质。作为叔胺的具体例,可以举出例如二甲基乙醇胺、三甲基胺、三乙基胺、二甲基苯甲基胺、二乙基苯甲基胺、N,N-二甲基环己基胺、三正丁基胺、二苯乙基甲基胺、二甲基苯胺、N-甲基吗啉等。

[0128] 进一步,作为与上述叔胺混合使用的中和酸,没有特别限制,具体而言,为盐酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、乳酸那样的无机酸或有机酸等。中和酸更优选为选自甲酸、乙酸和乳酸中的1种或其以上的酸。以这样的方式得到的叔胺的中和酸盐与环氧树脂的反应可以通过常规方法进行。例如,在乙二醇单丁基醚等溶剂中溶解上述环氧树脂,将所得溶液加热至60℃以上且100℃以下,向其中滴加叔胺的中和酸盐,将反应混合物保持为60℃以上且100℃以下直至酸值达到1,从而进行。

[0129] 上述羟值为20mgKOH/g以上且120mgKOH/g以下的胺改性环氧树脂优选环氧当量为1000以上且1800以下。该环氧当量更优选为1200以上且1700以下。此外,羟值为20mgKOH/g以上且120mgKOH/g以下的胺改性环氧树脂优选数均分子量为1500以上且2700以下。

[0130] 上述羟值为20mgKOH/g以上且120mgKOH/g以下的胺改性环氧树脂优选每100g具有35mEq(毫克当量)以上且70mEq以下的季铵基,更优选每100g具有35mEq以上且55mEq以下的季铵基。通过季铵基的量为上述范围,颜料分散性能提高,此外,具有电沉积涂料组合物的涂装作业性变得良好的优点。

[0131] 颜料分散树脂的量以颜料分散糊剂中包含的颜料和颜料分散树脂的比率(固体成分质量比)计,优选为颜料/颜料分散树脂=1/0.1至1/1.5的范围内,更优选为颜料/颜料分散树脂=1/0.1至1/1.1的范围内。

[0132] 颜料

[0133] 作为颜料,可使用电沉积涂料组合物中通常使用的颜料。作为颜料,可以举出例如

通常使用的无机颜料和有机颜料、例如钛白(二氧化钛)、炭黑和氧化铁红那样的着色颜料；高岭土、滑石、硅酸铝、碳酸钙、云母和粘土那样的体质颜料；磷酸铁、磷酸铝、磷酸钙、三聚磷酸铝、和磷钼酸铝、磷钼酸铝锌那样的防锈颜料等。

[0134] 颜料相对于阳离子电沉积涂料组合物的树脂固体成分，优选以达到1质量%以上且30质量%以下的量使用。

[0135] 有机酸

[0136] 本发明中，颜料分散糊剂的制备中更优选使用有机酸。本发明中使用有机酸的情况下，将上述金属化合物(B)与有机酸预先混合，制备混合物。通过将金属化合物(B)与有机酸预先混合，金属化合物(B)的溶解性和分散性提高，由此具有催化活性提高、能够形成固化性和耐腐蚀性优异的涂膜的优点。

[0137] 有机酸是例如选自羟基单羧酸和磺酸中的1种或其以上的化合物。

[0138] 作为羟基羧酸，可以举出例如以下的化合物；

[0139] a) 乳酸、乙醇酸等总碳原子数2以上且5以下、优选为2以上且4以下的单羟基单羧酸、特别是脂肪族单羟基单羧酸；

[0140] b) 二羟甲基丙酸(DMPA)、甘油酸等总碳原子数3以上且7以下、优选为3以上且6以下的二羟基单羧酸、特别是脂肪族二羟基单羧酸。

[0141] 磺酸可以举出有机磺酸、例如甲磺酸、乙磺酸等总碳原子数1以上且5以下、优选为1以上且3以下的烷烃磺酸。

[0142] 作为有机酸，进一步优选使用选自乳酸、二羟甲基丙酸和甲磺酸中的1种或其以上。

[0143] 有机酸的使用形态没有特别限定，可以举出例如固体形态、液体形态、在溶剂中溶解的溶液形态(特别是水溶液形态)。有机酸优选以水溶液的形态使用。作为有机酸的水溶液的制备中能够使用的溶剂，可以举出离子交换水、纯净水、蒸馏水等水、以及以水作为主成分的水性溶剂等。水性溶剂除了水之外，还可以包含根据需要的有机溶剂(例如醇、酯、酮等水溶性或水混合性有机溶剂等)。

[0144] 本发明中，使用有机酸的情况下的金属化合物(B)中的金属的摩尔数与前述有机酸的摩尔数的比率更优选为金属化合物(B):有机酸=1:0.3至1:2.7的范围内。本发明中的金属化合物(B)中包含的金属元素为选自Y、La、Ce、Nd、Pr和Bi中的1种或其以上的金属元素，全部为形成3价阳离子的元素。并且，上述有机酸、即选自羟基单羧酸和磺酸中的1种或其以上的化合物均为1价酸。因此，上述金属元素的摩尔数与有机酸的摩尔数的比率为金属元素:有机酸=1:0.3至1:2.7的范围内，相对于基于金属元素的阳离子的总价数(即，金属元素的摩尔数 $\times$ 3)，是基于有机酸的阴离子的总价数(有机酸的摩尔数)不足的状态。通过上述比率使用金属化合物(B)、以及有机酸，能够制备提供具有优异的涂膜外观的固化涂膜的电沉积涂料组合物。

[0145] 本发明的优选方式中，颜料分散糊剂以上述摩尔数比率包含金属化合物(B)和有机酸，由此所得固化电沉积涂膜的涂膜外观不恶化，具有得到更优异的缩孔产生防止性能的优点。其机制的详情未必明确，不受理论束缚，可以认为其原因在于，相对于基于金属元素的阳离子的总价数(即，金属元素的摩尔数 $\times$ 3)，是基于有机酸的阴离子的总价数(有机酸的摩尔数)不足的状态，由此即使在电沉积涂料组合物中包含上述金属化合物(B)、以

及有机酸的情况下,电沉积涂料组合物的电导度也保持为适当的范围。

[0146] 上述摩尔数的比率更优选为金属化合物(B):有机酸=1:0.5至1:2.4的范围内、进一步优选为金属化合物(B):有机酸=1:0.9至1:2.1的范围内。

[0147] 封闭剂

[0148] 本发明的优选的1方式中,颜料分散糊剂的制备中使用封闭剂。封闭剂包含选自羟值150mgKOH/g以上且650mgKOH/g以下和胺值30mgKOH/g以上且190mgKOH/g以下的胺改性环氧树脂和多元酸中的1种或其以上。作为封闭剂,可以使用上述中任一者,也可以组合使用。

[0149] 胺改性环氧树脂

[0150] 羟值150mgKOH/g以上且650mgKOH/g以下和胺值30mgKOH/g以上且190mgKOH/g以下的胺改性环氧树脂可以通过使环氧树脂骨架中的环氧乙烷环与胺化合物反应而改性,从而制备。上述胺改性环氧树脂可以以与上述胺化树脂的胺改性环氧树脂相同的方式制备。作为上述胺改性环氧树脂,也可以使用胺化树脂中的胺改性环氧树脂。本发明中,作为上述胺改性环氧树脂和胺化树脂的胺改性环氧树脂,可以使用相同的树脂,此外也可以使用不同的树脂。

[0151] 羟值150mgKOH/g以上且650mgKOH/g以下和胺值30mgKOH/g以上且190mgKOH/g以下的胺改性环氧树脂的制备中,与环氧树脂的环氧乙烷环反应的胺优选仲胺为50质量%以上且95质量%以下、具有被封端的伯胺的仲胺为0质量%以上且30质量%以下、伯胺为0质量%以上且20质量%以下。

[0152] 胺改性环氧树脂中,羟值为150mgKOH/g以上且650mgKOH/g以下、且胺值30mgKOH/g以上且190mgKOH/g以下,由此良好地发挥封闭性能,具有所得颜料分散糊剂的分散稳定性提高、得到涂料稳定性优异的电沉积涂料组合物的优点。

[0153] 羟值150mgKOH/g以上且650mgKOH/g以下和胺值30mgKOH/g以上且190mgKOH/g以下的胺改性环氧树脂优选数均分子量为1,000以上且5,000以下的范围。数均分子量为上述范围,由此能够得到良好的颜料分散稳定性。上述胺改性环氧树脂的数均分子量进一步优选为2,000以上且3,500以下的范围。上述胺改性环氧树脂的数均分子量为1,000以上,由此所得固化电沉积涂膜的耐溶剂性和耐腐蚀性等物性变得良好。此外,上述胺改性环氧树脂的数均分子量为5,000以下,由此所得颜料分散糊剂的分散性和分散稳定性变得良好。

[0154] 羟值150mgKOH/g以上且650mgKOH/g以下和胺值30mgKOH/g以上且190mgKOH/g以下的胺改性环氧树脂优选相对于树脂固体成分100g的碱的毫克当量(mEq(B))为50~350。胺改性环氧树脂的mEq(B)为上述范围内,由此具有能够确保颜料分散糊剂的良好储存稳定性的优点。应予说明,相对于胺改性环氧树脂的固体成分100g的碱的毫克当量(mEq(B))可以通过胺改性环氧树脂的制备中反应的胺化化合物的种类和量来调整。

[0155] 在此,mEq(B)是指mg当量(碱)的简称,是每100g树脂固体成分的碱的毫克当量。该mEq(B)可以精确称量约10g电沉积涂料组合物的固体成分,溶解在约50ml的溶剂(THF:四氢呋喃)中后,添加乙酸酐7.5ml、乙酸2.5ml,使用自动电位差滴定装置(例如京都电子工业株式会社制,APB-410等),用0.1N高氯酸乙酸溶液进行电位差滴定,由此对胺改性环氧树脂中的含碱量进行定量而测定。

[0156] 本发明中,使用羟值150mgKOH/g以上且650mgKOH/g以下和胺值30mgKOH/g以上且190mgKOH/g以下的胺改性环氧树脂的情况下,优选制备为树脂乳液的状态使用。作为树脂

乳液的制备方法的1个方式,可以举出以与能够用作涂膜形成树脂(A)的树脂乳液相同的方式制备的方法。具体而言,可以使上述胺改性环氧树脂和上述封端异氰酸酯固化剂各自溶解在有机溶剂中,制备溶液,将这些溶液混合后,使用中和酸分散在水中,由此制备胺改性环氧树脂乳液。作为胺改性环氧树脂乳液的制备方法的另1个方式,可以使上述胺改性环氧树脂在有机溶剂中溶解而制备溶液,使用中和酸而分散在水中。作为能够用于制备树脂乳液的中和酸,可以举出例如甲磺酸、氨基磺酸、乳酸、二羟甲基丙酸、甲酸、乙酸等有机酸。作为中和酸,更优选使用选自甲酸、乙酸和乳酸中的1种或其以上的酸。

[0157] 作为封闭剂而使用上述胺改性环氧树脂的情况下的颜料分散糊剂中包含的胺改性环氧树脂的量相对于颜料分散树脂的树脂固体成分100质量份,以胺改性环氧树脂的树脂固体成分量计,优选为0.02质量份以上且3质量份以下、更优选为0.03质量份以上且1质量份以下、进一步优选为0.06质量份以上且0.4质量份以下。胺改性环氧树脂的量为上述范围内,由此具有能够确保作为封闭剂的效果和固化性的优点。

[0158] 多元酸

[0159] 本说明书中“多元酸”是指具有2个或其以上的1元酸基的化合物或具有2元以上的酸基的化合物。多元酸优选为选自具有2个或其以上的羧酸基的化合物和具有磷酸基的化合物中的1种或其以上。作为多元酸的具体例,可以举出例如

[0160] 具有2个或其以上的羧酸基的碳原子数2以上且6以下的化合物、例如酒石酸、消旋酒石酸、柠檬酸、苹果酸、羟基丙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸等;

[0161] 具有2个或其以上的羧酸基的聚合物、例如聚丙烯酸等;

[0162] 具有磷酸基的化合物、例如磷酸、缩合磷酸(例如二磷酸、三磷酸、多磷酸、环磷酸等)等。

[0163] 本说明书中,缩合磷酸是指具有2个或其以上的磷酸基的无机化合物。缩合磷酸可以通过例如正磷酸(H_3PO_4)的脱水反应或与其类似的反应而制备。

[0164] 作为多元酸,优选为选自酒石酸、柠檬酸、磷酸、缩合磷酸、苹果酸和聚丙烯酸中的1种或其以上,进一步优选为选自酒石酸、柠檬酸和苹果酸中的1种或其以上。

[0165] 颜料分散糊剂中包含的多元酸的量相对于颜料分散树脂的树脂固体成分100质量份,优选为0.01质量份以上且10质量份以下、更优选为0.08质量份以上且5质量份以下、进一步优选为0.09质量份以上且3.5质量份以下。

[0166] 本发明的优选的1个方式中,使用包含选自羟值150mgKOH/g以上且650mgKOH/g以下和胺值30mgKOH/g以上且190mgKOH/g以下的胺改性环氧树脂和多元酸中的1种或其以上的封闭剂。颜料分散糊剂通过将上述金属化合物(B)与上述有机酸混合,将所得混合物、上述颜料分散树脂和上述封闭剂混合,接着与上述颜料混合,从而制备。由此,得到所得颜料分散糊剂的分散稳定性提高、涂料稳定性优异的电沉积涂料组合物。其机制的详情未必明确,不受理论束缚,认为如下。

[0167] 通过将金属化合物(B)和有机酸预先混合,可以认为金属化合物(B)形成微分散状态。具体而言,可以认为部分金属化合物(B)与有机酸溶解,并且另一部分金属化合物(B)与有机酸一起分散(例如螯合样分散)。在此,通过将所得混合物和颜料分散树脂混合,颜料分散树脂覆盖金属化合物(B)的金属成分的至少一部分,金属化合物(B)的分散稳定性略微提高。然而,可以认为该阶段中的金属化合物(B)的覆盖状态不充分。因此,如果添加颜料,则

存在颜料与金属化合物(B)反应而覆盖状态被破坏的可能性。因此,通过与颜料分散树脂一起使用封闭剂,可以认为使颜料分散树脂自凝集,原本温和的利用颜料分散树脂的金属化合物(B)的覆盖变得牢固。该自凝集力强,因此通过与颜料分散树脂一起使用封闭剂,即使减少颜料分散树脂的量,也具有能够得到良好的分散稳定性的优点。即,本说明书中,封闭剂是指具有使覆盖金属化合物(B)的至少一部分的颜料分散树脂的覆盖性能变得牢固的作用的成分。

[0168] 颜料分散糊剂的制备

[0169] 针对上述方式例1至3的制备依次说明。上述方式例1中,颜料分散糊剂通过将上述金属化合物(B)与上述颜料分散树脂混合,将所得混合物、上述颜料分散树脂和上述颜料混合的步骤,从而制备。

[0170] 该方式中,最初将金属化合物(B)和颜料分散树脂(即电沉积涂料组合物中包含的颜料分散树脂中的一部分)混合。对所得混合物混合颜料分散树脂(即电沉积涂料组合物中包含的颜料分散树脂中的其余部分)和颜料。

[0171] 金属化合物(B)与颜料分散树脂的混合中的温度和搅拌速度等混合条件可以为涂料组合物的制造中通常进行的条件,可以在例如10℃以上且50℃以下、优选为20℃以上且40℃以下的温度下,在产生能够分散各成分的搅拌流程度的搅拌速度下进行。搅拌时间可以根据反应体系的规模和搅拌装置等而任意选择。搅拌时间可以为例如5分钟以上且2小时以下。

[0172] 将以这样的方式得到的混合物与颜料分散树脂和颜料混合。颜料分散树脂和颜料的混合方法可以为任意的的方法。例如,可以将剩余的颜料分散树脂和颜料预先混合,接着与由上述得到的混合物混合。通过该混合,制备颜料分散糊剂。该混合中的温度和搅拌速度等条件可以为涂料组合物的制造中通常进行的条件,可以在例如10℃以上且50℃以下、优选为20℃以上且40℃以下的温度下,在产生能够分散颜料的搅拌流的程度的搅拌速度下进行。搅拌时间优选进行直至例如颜料的分散粒度达到10μm以下。在此,颜料的分散粒度可以通过测定颜料的体积平均粒径而确认。

[0173] 上述方式例2中,颜料分散糊剂通过将上述金属化合物(B)、上述颜料分散树脂和封闭剂混合,将所得混合物、上述颜料分散树脂和上述颜料混合的步骤而制备。

[0174] 该方式中,最初将上述金属化合物(B)、上述颜料分散树脂(即电沉积涂料组合物中包含的颜料分散树脂中的一部分)和封闭剂混合。该混合中,封闭剂优选在将金属化合物(B)和颜料分散树脂混合后添加。接着,对所得混合物混合颜料分散树脂(即电沉积涂料组合物中包含的颜料分散树脂的剩余部分)和颜料。对所得混合物混合颜料分散树脂和颜料的方法可以为任意的的方法。例如,将剩余部分的颜料分散树脂和颜料预先混合,接着,可以与由上述得到的混合物混合。

[0175] 该方式中的混合温度和搅拌速度等混合条件可以为涂料组合物的制造中通常进行的条件,更具体而言,可以为与上述方式例1相同的条件。

[0176] 上述方式例3中,颜料分散糊剂通过首先将金属化合物(B)与有机酸预先混合,接着,将所得混合物、上述金属化合物(B)、上述颜料分散树脂和封闭剂混合,将所得混合物、上述颜料分散树脂和上述颜料混合的步骤,从而制备。

[0177] 将金属化合物(B)和有机酸在其它成分之前混合,制备混合物。通过将金属化合物

(B) 和有机酸预先混合而制备混合物,金属化合物(B)的溶解性和分散性提高。由此,催化活性提高,能够形成固化性和耐腐蚀性优异的涂膜。

[0178] 金属化合物(B)与有机酸的混合可通过例如在将有机酸与溶剂(特别是水溶剂)混合得到的有机酸水溶液中,将金属化合物(B)的颗粒通过搅拌而分散从而进行。混合中的温度和搅拌速度等条件可以为涂料组合物的制造中通常进行的条件,可以在例如10℃以上且30℃以下、优选为室温条件下,在产生搅拌流的程度的搅拌速度下进行。搅拌时间可以根据反应体系的大小而适当选择,可以在例如0.1小时以上且24小时以下的范围中选择。

[0179] 将以这样的方式得到的混合物、颜料分散树脂和封闭剂混合,制备分散液。上述混合物、颜料分散树脂和封闭剂的混合顺序可以是任意的。例如,可以将上述混合物、颜料分散树脂和封闭剂同时添加并混合,也可以在将混合物和颜料分散树脂混合后添加封闭剂,也可以在将混合物和封闭剂混合后添加颜料分散树脂。该混合中的温度和搅拌速度等条件可以为涂料组合物的制造中通常进行的条件,可以在例如10℃以上且50℃以下、优选为20℃以上且40℃以下的温度下,在产生能够分散各混合物、颜料分散树脂和封闭剂的搅拌流的程度的搅拌速度下进行。搅拌时间可以根据反应体系的规模和搅拌装置等而任意选择。搅拌时间可以为例如5分钟以上且1小时以下。

[0180] 颜料分散树脂的量以颜料分散糊剂中包含的颜料和颜料分散树脂的比率(固体成分质量比)计,优选为颜料/颜料分散树脂=1/0.1至1/1.5的范围内,更优选为颜料/颜料分散树脂=1/0.1至1/1.1的范围内。颜料分散树脂的量为上述范围内,由此具有能够确保良好的固化性和颜料分散稳定性的优点。

[0181] 将通过金属化合物(B)、颜料分散树脂和封闭剂的混合而制备的分散液、和颜料混合,由此制备颜料分散糊剂。该混合中的温度和搅拌速度等条件可以为涂料组合物的制造中通常进行的条件,可以在例如10℃以上且50℃以下、优选为20℃以上且40℃以下的温度下,在产生能够分散颜料的搅拌流的程度的搅拌速度下进行。搅拌时间优选进行直至例如颜料的分散粒度达到10μm以下。在此,颜料的分散粒度可以通过测定颜料的体积平均粒径而确认。

[0182] 电沉积涂料组合物的制造

[0183] 上述阳离子电沉积涂料组合物可以通过将上述涂膜形成树脂(A)和颜料分散糊剂混合而制备。上述涂膜形成树脂(A)和颜料分散糊剂的混合比率以固体成分质量比率计,优选为涂膜形成树脂(A):颜料分散糊剂=1:0.1至1:0.4的范围内、更优选为1:0.15至1:0.3的范围内。

[0184] 阳离子电沉积涂料组合物的固体分量相对于电沉积涂料组合物总量,优选为1质量%以上且30质量%以下。

[0185] 阳离子电沉积涂料组合物优选pH为4.5以上且7以下。电沉积涂料组合物的pH可以通过调整所使用的中和酸的量、游离酸的添加量等,设定为上述范围。电沉积涂料组合物的pH可以使用具有温度补偿功能的市售的pH计进行测定。

[0186] 相对于电沉积涂料组合物的固体成分100g的酸的毫克当量(mEq(A))优选为40以上且120以下。应予说明,相对于电沉积涂料组合物的树脂固体成分100g的酸的毫克当量(mEq(A))可以通过中和酸量和游离酸的量而调整。

[0187] 在此,mEq(A)是指mg当量(酸)的简称,是每100g涂料固体成分的全部酸的毫克当

量的总计。该mEq (A) 可以通过精确称量约10g电沉积涂料组合物的固体成分,溶解在约50ml的溶剂(THF:四氢呋喃)中后,使用1/10N的NaOH溶液进行电位差滴定,从而对电沉积涂料组合物中的含有酸量进行定量而测定。

[0188] 上述阳离子电沉积涂料组合物可以根据需要,包含涂料领域中一般使用的添加剂、例如乙二醇单丁基醚、乙二醇单己基醚、乙二醇单乙基己基醚、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单丁基醚、丙二醇单苯基醚等有机溶剂、防干剂、消泡剂等表面活性剂、丙烯酸树脂微粒等粘度调节剂、防缩孔剂、钒盐、铜、铁、锰、镁、钙盐等无机防锈剂等。此外,除这些之外,根据目的还可以配合公知的络合助剂、缓冲剂、润滑剂、应力缓和剂、光亮剂、半光亮剂、抗氧化剂和紫外线吸收剂等。这些添加剂可以在涂膜形成树脂(A)的制备时混合,也可以在颜料分散糊剂的制备时混合,此外,也可以在涂膜形成树脂(A)与颜料分散糊剂的混合时或混合后混合。

[0189] 电沉积涂装和电沉积涂膜形成

[0190] 使用上述阳离子电沉积涂料组合物,可以对被涂物进行电沉积涂装和电沉积涂膜形成。使用阳离子电沉积涂料组合物的电沉积涂装中,以被涂物作为阴极,在阴极与阳极之间施加电压。由此,电沉积涂膜在被涂物上析出。

[0191] 电沉积涂装步骤中,在电沉积涂料组合物中浸渍被涂物后,施加50V以上且450V以下的电压,由此进行电沉积涂装。电沉积涂装时,涂料组合物的溶液温度通常调节为10℃以上且45℃以下。

[0192] 施加电压的时间根据电沉积条件而不同,一般而言,可以设为2分钟以上且5分钟以下。

[0193] 电沉积涂膜的膜厚设为通过加热固化而最终得到的电沉积涂膜的膜厚达到优选为5μm以上且40μm以下、更优选为10μm以上且25μm以下的膜厚。

[0194] 以上述那样的方式得到的电沉积涂膜在电沉积过程结束后,直接或在水洗后,在120℃以上且260℃以下、优选为140℃以上且220℃以下的温度下加热10分钟以上且30分钟以下,由此形成加热固化的电沉积涂膜。

[0195] 作为涂装阳离子电沉积涂料组合物的被涂物,可以使用能够通电的各种被涂物。作为能够使用的被涂物,可以举出例如冷轧钢板、热轧钢板、不锈钢、电镀锌钢板、熔融镀锌钢板、锌-铝合金系镀敷钢板、锌-铁合金系镀敷钢板、锌-镁合金系镀敷钢板、锌-铝-镁合金系镀敷钢板、铝系镀敷钢板、铝-硅合金系镀敷钢板、锡系镀敷钢板等。

[0196] 上述阳离子电沉积涂料组合物通过在特定的含量的范围内包含上述金属化合物(B)和有机硅化合物(C)两者,具有示出良好的防缩孔性的优点。上述阳离子电沉积涂料组合物进一步具有所得固化电沉积涂膜的涂膜外观也良好的优点。

实施例

[0197] 通过以下的实施例,进一步具体说明本发明,但本发明不限于此。实施例中,“份”和“%”在无说明的情况下,按照质量基准。

[0198] 实施例和比较例中,作为有机硅化合物,使用以下物质。

[0199] 有机硅化合物:TEGOWet265 Evonik制

[0200] (SP值=12.7,聚醚改性有机硅化合物,有机硅化合物的浓度52质量%)

[0201] 制造例1 颜料分散树脂的制造

[0202] 2-乙基己醇半封端化异氰酸酯二异氰酸酯的制备

[0203] 在装配有搅拌装置、冷凝管、氮气导入管和温度计的反应容器中,加入异氰酸酯二异氰酸酯(以下简称为IPDI) 222.0份,用甲基异丁基酮(MIBK) 39.1份稀释后,向其中添加二丁基二月桂酸锡0.2份。其后,将其升温至50℃后,在搅拌的同时在干燥氮气氛围下用2小时滴加2-乙基己醇131.5份,得到2-乙基己醇半封端化IPDI(固体成分90.0质量%)。

[0204] 季化剂(4级化剂)的制备

[0205] 向反应容器中按顺序添加二甲基乙醇胺87.2份、75%乳酸水溶液117.6份和乙二醇单正丁基醚39.2份,在65℃下进行30分钟搅拌,制备季化剂。

[0206] 颜料分散树脂的制造

[0207] 将双酚A型环氧树脂(商品名:DER-331J、ダウケミカル公司制) 710.0份和双酚A 289.6份向反应容器中投料,在氮气氛围下,在150~160℃下反应1小时。接着,冷却至120℃后,添加先前制备的2-乙基己醇半封端化IPDI(MIBK溶液) 498.8份。将反应混合物在110~120℃下进行1小时搅拌,添加乙二醇单正丁基醚463.4份。将混合物冷却至85~95℃,添加先前制备的季化剂196.7份。将反应混合物保持为85~95℃直至酸值达到1后,添加脱离子水964份,得到目标的颜料分散树脂(固体成分50质量%)。所得颜料分散树脂的羟值为75mgKOH/g。

[0208] 制造例2 胺化树脂的制造

[0209] 添加甲基异丁基酮92份、双酚A型环氧树脂(商品名:DER-331J、ダウケミカル公司制) 940份、双酚A 382份、辛酸63份和二甲基苯甲基胺2份,将反应容器内的温度保持为140℃。进行反应直至环氧当量达到1110g/eq后,冷却至反应容器内的温度达到120℃。接着,添加二亚乙基三胺二酮亚胺(固体成分73%的甲基异丁基酮溶液) 78份和二乙醇胺92份的混合物,在120℃下反应1小时,由此得到胺化树脂(胺改性环氧树脂)。该树脂的数均分子量为2,560,胺值(相对于树脂固体成分100g的碱的毫克当量:mEq(B))为50mgKOH/g(其中源自伯胺的胺值为14mgKOH/g),羟值为240mgKOH/g。

[0210] 制造例3-1 封端异氰酸酯固化剂(1)的制造

[0211] 将六亚甲基二异氰酸酯(HDI) 1680份和MIBK 732份向反应容器中投料,将其加热至60℃。向其中,在60℃下用2小时滴加将三羟甲基丙烷346份溶解在MEK肟1067份中得到的物质。进一步在75℃下加热4小时后,在IR光谱的测定中,确认基于异氰酸酯基的吸收消失,放置冷却。其后,添加MIBK27份,得到固体成分为78%的封端异氰酸酯固化剂(1)。异氰酸酯基值为252mgKOH/g。

[0212] 制造例3-2 封端异氰酸酯固化剂(2)的制造

[0213] 将4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯1340份和MIBK277份向反应容器中投料,将其加热至80℃。其后,在80℃下用2小时滴加将ε-己内酰胺226份溶解在丁基溶纤剂944份中得到的物质。进一步在100℃下加热4小时后,在IR光谱的测定中,确认基于异氰酸酯基的吸收消失,放置冷却。其后,添加MIBK349份,得到封端异氰酸酯固化剂(2)(固体成分80%)。异氰酸酯基值为251mgKOH/g。

[0214] 制造例4 胺改性环氧树脂的乳液(1)的制造

[0215] 将制造例2中得到的胺化树脂350份(固体成分)、与制造例3-1中得到的封端异氰

酸酯固化剂(1) 75份(固体成分)和制造例3-2中得到的封端异氰酸酯固化剂(2) 75份(固体成分)混合,添加乙二醇单-2-乙基己基醚,使相对于固体成分达到3%(15份)。接着,以添加量达到树脂中和率40%等价量的方式添加甲酸而中和。其后,添加离子交换水,缓慢稀释。接着,以固体成分达到40%的方式在减压下去除甲基异丁基酮,得到胺改性环氧树脂的乳液(1)。

[0216] 实施例1

[0217] 颜料分散糊剂的制造

[0218] 以分散糊剂的固体成分浓度达到47质量%的方式,向离子交换水125.7份中添加50%乳酸水溶液0.04份和氧化钼0.05份,在室温下进行1小时搅拌和混合。向其中添加制造例1中得到的颜料分散树脂81.4份(树脂固体成分换算量),在室温下以1000rpm搅拌1小时。

[0219] 其后,添加10%酒石酸水溶液2.6份,接着,添加制造例4中得到的胺改性环氧树脂的乳液(1) 7.5份(换算为树脂固体成分,以包含胺改性环氧树脂的乳液(封闭剂)形式使用)并混合。进一步添加作为颜料的碳1份、氧化钛45.6份、Satintone(煅烧高岭土) 63.6份,使用砂磨机,在40℃下以2000rpm搅拌1小时,由此得到颜料分散糊剂。

[0220] 电沉积涂料组合物的制造

[0221] 向不锈钢容器中添加离子交换水492.8份、制造例4中制备的胺改性环氧树脂的乳液(1) 369.1份(树脂固体成分换算量,以涂膜形成树脂(A)的树脂乳液形式使用)、上述颜料分散糊剂91.6份和有机硅化合物0.015份并混合。其后,在40℃下熟化16小时,得到阳离子电沉积涂料组合物。

[0222] 实施例2

[0223] 颜料分散糊剂的制造

[0224] 以分散糊剂的固体成分浓度达到47质量%的方式,向离子交换水125.7份中添加50%乳酸水溶液0.04份和氧化钼0.05份,在室温下进行1小时搅拌和混合。向其中添加制造例1中得到的颜料分散树脂81.4份(树脂固体成分换算量),在室温下以1000rpm搅拌1小时。

[0225] 其后,添加10%酒石酸水溶液2.6份,接着,添加制造例4中得到的胺改性环氧树脂的乳液(1) 7.5份(换算为树脂固体成分,以包含胺改性环氧树脂的乳液(封闭剂)形式使用)并混合。进一步添加作为颜料的碳1份、氧化钛45.6份、Satintone(煅烧高岭土) 63.7份,使用砂磨机,在40℃下以2000rpm搅拌1小时,由此得到颜料分散糊剂。

[0226] 电沉积涂料组合物的制造

[0227] 向不锈钢容器中添加离子交换水492.8份、制造例4中制备的胺改性环氧树脂的乳液(1) 369.1份(树脂固体成分换算量,以涂膜形成树脂(A)的树脂乳液形式使用)、上述颜料分散糊剂91.6份和有机硅化合物0.015份并混合。其后,在40℃下熟化16小时,得到阳离子电沉积涂料组合物。

[0228] 实施例3

[0229] 颜料分散糊剂的制造

[0230] 以分散糊剂的固体成分浓度达到47质量%的方式,向离子交换水125.7份中添加50%乳酸水溶液0.04份和氧化钼0.05份,在室温下进行1小时搅拌和混合。向其中添加制造例1中得到的颜料分散树脂81.4份(树脂固体成分换算量),在室温下以1000rpm搅拌1小时。

[0231] 其后,添加10%酒石酸水溶液2.6份,接着,添加制造例4中得到的胺改性环氧树脂

的乳液(1) 7.5份(树脂固体成分换算,以包含胺改性环氧树脂的乳液(封闭剂)形式使用)并混合。进一步添加作为颜料的碳1份、氧化钛45.6份、Satintone(煅烧高岭土) 63.7份,使用砂磨机,在40℃下以2000rpm搅拌1小时,由此得到颜料分散糊剂。

[0232] 电沉积涂料组合物的制造

[0233] 向不锈钢容器中添加离子交换水492.8份、制造例4中制备的胺改性环氧树脂的乳液(1) 369.1份(树脂固体成分换算量,以涂膜形成树脂(A)的树脂乳液形式使用)、上述颜料分散糊剂91.6份和有机硅化合物0.015份并混合。其后,在40℃下熟化16小时,得到阳离子电沉积涂料组合物。

[0234] 实施例4

[0235] 颜料分散糊剂的制造

[0236] 以分散糊剂的固体成分浓度达到47质量%的方式,向离子交换水125.7份中添加50%乳酸水溶液0.04份和氧化钼0.05份,在室温下进行1小时搅拌和混合。向其中添加制造例1中得到的颜料分散树脂81.4份(树脂固体成分换算量),在室温下以1000rpm搅拌1小时。

[0237] 其后,添加10%酒石酸水溶液2.6份,接着,添加制造例4中得到的胺改性环氧树脂的乳液(1) 7.5份(换算为树脂固体成分,以包含胺改性环氧树脂的乳液(封闭剂)形式使用)并混合。进一步添加作为颜料的碳1份、氧化钛45.6份、Satintone(煅烧高岭土) 63.7份,使用砂磨机,在40℃下以2000rpm搅拌1小时,由此得到颜料分散糊剂。

[0238] 电沉积涂料组合物的制造

[0239] 向不锈钢容器中添加离子交换水492.8份、制造例4中制备的胺改性环氧树脂的乳液(1) 369.1份(树脂固体成分换算量,以涂膜形成树脂(A)的树脂乳液形式使用)、上述颜料分散糊剂91.6份和有机硅化合物0.015份并混合。其后,在40℃下熟化16小时,得到阳离子电沉积涂料组合物。

[0240] 实施例5

[0241] 颜料分散糊剂的制造

[0242] 以分散糊剂的固体成分浓度达到47质量%的方式,向离子交换水125.7份中添加50%乳酸水溶液0.04份和氧化钼0.05份,在室温下进行1小时搅拌和混合。向其中添加制造例1中得到的颜料分散树脂81.4份(树脂固体成分换算量),在室温下以1000rpm搅拌1小时。

[0243] 其后,添加10%酒石酸水溶液2.6份,接着,添加制造例4中得到的胺改性环氧树脂的乳液(1) 7.5份(换算为树脂固体成分,以包含胺改性环氧树脂的乳液(封闭剂)形式使用)并混合。进一步添加作为颜料的碳1份、氧化钛45.6份、Satintone(煅烧高岭土) 63.5份,使用砂磨机,在40℃下以2000rpm搅拌1小时,由此得到颜料分散糊剂。

[0244] 电沉积涂料组合物的制造

[0245] 向不锈钢容器中添加离子交换水492.8份、制造例4中制备的胺改性环氧树脂的乳液(1) 369.1份(树脂固体成分换算量,以涂膜形成树脂(A)的树脂乳液形式使用)、上述颜料分散糊剂91.6份和有机硅化合物0.015份并混合。其后,在40℃下熟化16小时,得到阳离子电沉积涂料组合物。

[0246] 实施例6

[0247] 颜料分散糊剂的制造

[0248] 以分散糊剂的固体成分浓度达到47质量%的方式,向离子交换水130.4份中添加

50%乳酸水溶液0.006份和氧化铋0.01份,在室温下进行1小时搅拌。向其中进一步添加50%乳酸水溶液0.037份和氧化镧0.04份,在室温下进行1小时搅拌和混合。向其中添加制造例1中得到的颜料分散树脂85.2份(树脂固体成分换算量),在室温下以1000rpm搅拌1小时。

[0249] 其后,添加10%酒石酸水溶液2.7份,接着,添加制造例4中得到的胺改性环氧树脂的乳液(1)7.5份(换算为树脂固体成分,以包含胺改性环氧树脂的乳液(封闭剂)形式使用)并混合。进一步添加作为颜料的碳1份、氧化钛47.5份、Satintone(煅烧高岭土)66.1份,使用砂磨机,在40℃下以2000rpm搅拌1小时,由此得到颜料分散糊剂。

[0250] 电沉积涂料组合物的制造

[0251] 向不锈钢容器中添加离子交换水492.8份、制造例4中制备的胺改性环氧树脂的乳液(1)369.1份(树脂固体成分换算量,以涂膜形成树脂(A)的树脂乳液形式使用)、上述颜料分散糊剂91.6份和有机硅化合物0.015份并混合。其后,在40℃下熟化16小时,得到阳离子电沉积涂料组合物。

[0252] 实施例7

[0253] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为7.4份,除此之外,以与实施例1同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0254] 实施例8

[0255] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为7.4份,除此之外,以与实施例2同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0256] 实施例9

[0257] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为7.4份,除此之外,以与实施例3同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0258] 实施例10

[0259] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为7.4份,除此之外,以与实施例4同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0260] 实施例11

[0261] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为7.4份,除此之外,以与实施例5同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0262] 实施例12

[0263] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为7.4份,除此之外,以与实施例6同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0264] 实施例13

[0265] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液0.78份和氧化铋1份,和电沉积涂料组合物的制造中,使用有机硅化合物2.4份,除此之外,以与实施例1同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0266] 实施例14

[0267] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液0.73份和氧化铋1份,和电沉积涂料组合物的制造中,使用有机硅化合物2.4份,除此之外,以与实施例2同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0268] 实施例15

[0269] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液0.70份和氧化钼1份,和电沉积涂料组合物的制造中,使用有机硅化合物2.4份,除此之外,以与实施例3同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0270] 实施例16

[0271] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液0.74份和氧化钼1份,和电沉积涂料组合物的制造中,使用有机硅化合物2.4份,除此之外,以与实施例4同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0272] 实施例17

[0273] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液0.77份和氧化钼1份,和电沉积涂料组合物的制造中,使用有机硅化合物2.4份,除此之外,以与实施例5同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0274] 实施例18

[0275] 颜料分散糊剂的制造

[0276] 以分散糊剂的固体成分浓度达到47质量%的方式,向离子交换水130.1份中添加50%乳酸水溶液0.15份和氧化钼0.2份,在室温下进行1小时搅拌。向其中进一步添加50%乳酸水溶液0.88份和氧化镧0.8份,在室温下进行1小时搅拌和混合。向其中添加制造例1中得到的颜料分散树脂85.2份(树脂固体成分换算量),在室温下以1000rpm搅拌1小时。

[0277] 其后,添加10%酒石酸水溶液2.7份,接着,添加制造例4中得到的胺改性环氧树脂的乳液(1)7.5份(换算为树脂固体成分,以包含胺改性环氧树脂的乳液(封闭剂)形式使用)并混合。进一步添加作为颜料的碳1份、氧化钛47.5份、Satintone(煅烧高岭土)66.1份,使用砂磨机,在40℃下以2000rpm搅拌1小时,由此得到颜料分散糊剂。

[0278] 电沉积涂料组合物的制造

[0279] 向不锈钢容器中添加离子交换水492.8份、制造例4中制备的胺改性环氧树脂的乳液(1)375.1份(树脂固体成分换算量,以涂膜形成树脂(A)的树脂乳液形式使用)、上述颜料分散糊剂92.1份和有机硅化合物2.4份并混合。其后,在40℃下熟化16小时,得到阳离子电沉积涂料组合物。

[0280] 实施例19

[0281] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液2.34份和氧化钼3份,除此之外,以与实施例1同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0282] 实施例20

[0283] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液2.2份和氧化镧3份,除此之外,以与实施例2同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0284] 实施例21

[0285] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液2.1份和氧化铈3份,除此之外,以与实施例3同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0286] 实施例22

[0287] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液2.2份和氧化钕3份,除此之外,以与实施例4同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0288] 实施例23

[0289] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液2.3份和氧化铋3份,除此之外,以与实施例5同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0290] 实施例24

[0291] 颜料分散糊剂的制造

[0292] 以分散糊剂的固体成分浓度达到47质量%的方式,向离子交换水128.1份中添加50%乳酸水溶液0.43份、氧化铋0.6份,在室温下进行1小时搅拌。向其中进一步添加50%乳酸水溶液2.6份和氧化镧2.4份,在室温下进行1小时搅拌和混合。向其中添加制造例1中得到的颜料分散树脂) 85.2份(树脂固体成分换算量),在室温下以1000rpm搅拌13小时。

[0293] 其后,添加10%酒石酸水溶液2.7份,接着,添加制造例4中得到的胺改性环氧树脂的乳液(1) 7.5份(换算为树脂固体成分,以包含胺改性环氧树脂的乳液(封闭剂)形式使用)并混合。进一步添加作为颜料的碳1份、氧化钛47.5份、Satintone(煅烧高岭土) 63.7份,使用砂磨机,在40℃下以2000rpm搅拌1小时,由此得到颜料分散糊剂。

[0294] 电沉积涂料组合物的制造

[0295] 向不锈钢容器中添加离子交换水492.8份、制造例4中制备的胺改性环氧树脂的乳液(1) 375.1份(树脂固体成分换算量,以涂膜形成树脂(A)的树脂乳液形式使用)、上述颜料分散糊剂91.6份和有机硅化合物0.015份并混合。其后,在40℃下熟化16小时,得到阳离子电沉积涂料组合物。

[0296] 实施例25

[0297] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为7.4份,除此之外,以与实施例19同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0298] 实施例26

[0299] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为7.4份,除此之外,以与实施例20同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0300] 实施例27

[0301] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为7.4份,除此之外,以与实施例21同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0302] 实施例28

[0303] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为7.4份,除此之外,以与实施例22同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0304] 实施例29

[0305] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为7.4份,除此之外,以与实施例23同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0306] 实施例30

[0307] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为7.4份,除此之外,以与实施例24同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0308] 比较例1

[0309] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液0.019份和氧化铋0.025份,和电沉积涂料组合物的制造中,使用有机硅化合物0.008份,除此之外,以与实施例1同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0310] 比较例2

[0311] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液0.018份和氧化镧0.025份,和电沉积涂料组合物的制造中,使用有机硅化合物0.008份,除此之外,以与实施例2同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0312] 比较例3

[0313] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液0.018份和氧化铈0.025份,和电沉积涂料组合物的制造中,使用有机硅化合物0.008份,除此之外,以与实施例3同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0314] 比较例4

[0315] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液0.018份和氧化钕0.025份,和电沉积涂料组合物的制造中,使用有机硅化合物0.008份,除此之外,以与实施例4同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0316] 比较例5

[0317] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液0.019份和氧化铈0.025份,和电沉积涂料组合物的制造中,使用有机硅化合物0.008份,除此之外,以与实施例5同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0318] 比较例6

[0319] 颜料分散糊剂的制造

[0320] 以分散糊剂的固体成分浓度达到47质量%的方式,向离子交换水131.1份中添加50%乳酸水溶液0.004份、氧化铈0.005份,在室温下进行1小时搅拌。向其中进一步添加50%乳酸水溶液0.021份和氧化镧0.02份,在室温下进行1小时搅拌和混合。向其中添加制造例1中得到的颜料分散树脂85.2份(树脂固体成分换算量),在室温下以1000rpm搅拌1小时。

[0321] 其后,添加10%酒石酸水溶液2.7份,接着,添加制造例4中得到的胺改性环氧树脂的乳液(1)7.5份(换算为树脂固体成分,以包含胺改性环氧树脂的乳液(封闭剂)形式使用)并混合。进一步添加作为颜料的碳1份、氧化钛47.5份、Satintone(煅烧高岭土)66.8份,使用砂磨机,在40℃下以2000rpm搅拌1小时,由此得到颜料分散糊剂。

[0322] 电沉积涂料组合物的制造

[0323] 向不锈钢容器中添加离子交换水492.8份、制造例4中制备的胺改性环氧树脂的乳液(1)375.1份(树脂固体成分换算量,以涂膜形成树脂(A)的树脂乳液形式使用)、上述颜料分散糊剂91.6份和有机硅化合物0.008份并混合。其后,在40℃下熟化16小时,得到阳离子电沉积涂料组合物。

[0324] 比较例7

[0325] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为9.72份,除此之外,以与比较例1同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0326] 比较例8

[0327] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为9.72份,除此之外,以与比较例2同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0328] 比较例9

[0329] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为9.72份,除此之外,以与比

较例3同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0330] 比较例10

[0331] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为9.72份,除此之外,以与比较例4同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0332] 比较例11

[0333] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为9.72份,除此之外,以与比较例5同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0334] 比较例12

[0335] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为9.72份,除此之外,以与比较例6同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0336] 比较例13

[0337] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液3.11份和氧化钼4份,和电沉积涂料组合物的制造中,使用有机硅化合物0.008份,除此之外,以与实施例1同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0338] 比较例14

[0339] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液2.94份和氧化镧4份,和电沉积涂料组合物的制造中,使用有机硅化合物0.008份,除此之外,以与实施例2同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0340] 比较例15

[0341] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液2.10份和氧化铈4份,和电沉积涂料组合物的制造中,使用有机硅化合物0.008份,除此之外,以与实施例3同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0342] 比较例16

[0343] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液2.95份和氧化钕4份,和电沉积涂料组合物的制造中,使用有机硅化合物0.008份,除此之外,以与实施例4同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0344] 比较例17

[0345] 颜料分散糊剂的制造中,使用50%乳酸水溶液3.09份和氧化铈4份,和电沉积涂料组合物的制造中,使用有机硅化合物0.008份,除此之外,以与实施例5同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0346] 比较例18

[0347] 颜料分散糊剂的制造

[0348] 以分散糊剂的固体成分浓度达到47质量%的方式,向离子交换水127.1份中添加50%乳酸水溶液0.58份、氧化铈0.75份,在室温下进行1小时搅拌。向其中进一步添加50%乳酸水溶液3.49份和氧化镧3.25份,在室温下进行1小时搅拌和混合。向其中添加制造例1中得到的颜料分散树脂85.2份(树脂固体成分换算量),在室温下以1000rpm搅拌1小时。

[0349] 其后,添加10%酒石酸水溶液2.7份,接着,添加制造例4中得到的胺改性环氧树脂的乳液(1)7.5份(换算为树脂固体成分,以包含胺改性环氧树脂的乳液(封闭剂)形式使用)并混合。进一步添加作为颜料的碳1份、氧化钛47.5份、Satintone(煅烧高岭土)62.6份,使

用砂磨机,在40℃下以2000rpm搅拌1小时,由此得到颜料分散糊剂。

[0350] 电沉积涂料组合物的制造

[0351] 向不锈钢容器中添加离子交换水492.8份、制造例4中制备的胺改性环氧树脂的乳液(1) 375.1份(树脂固体成分换算量,以涂膜形成树脂(A)的树脂乳液形式使用)、上述颜料分散糊剂91.6份和有机硅化合物0.008份并混合。其后,在40℃下熟化16小时,得到阳离子电沉积涂料组合物。

[0352] 比较例19

[0353] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为9.72份,除此之外,以与比较例13同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0354] 比较例20

[0355] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为9.72份,除此之外,以与比较例14同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0356] 比较例21

[0357] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为9.72份,除此之外,以与比较例15同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0358] 比较例22

[0359] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为9.72份,除此之外,以与比较例16同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0360] 比较例23

[0361] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为9.72份,除此之外,以与比较例17同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0362] 比较例24

[0363] 电沉积涂料组合物的制造中,有机硅化合物的量变更为9.72份,除此之外,以与比较例18同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0364] 比较例25

[0365] 颜料分散糊剂的制造

[0366] 以分散糊剂的固体成分浓度达到47质量%的方式,向离子交换水125.2份中添加50%乳酸水溶液0.6份和氢氧化钾1份,在室温下进行1小时搅拌和混合。向其中添加制造例1中得到的颜料分散树脂81.4份(树脂固体成分换算量),在室温下以1000rpm搅拌1小时。

[0367] 其后,添加10%酒石酸水溶液2.6份,接着,添加制造例4中得到的胺改性环氧树脂的乳液(1) 7.5份(换算为树脂固体成分,以包含胺改性环氧树脂的乳液(封闭剂)形式使用)并混合。进一步添加作为颜料的碳1份、氧化钛45.5份、Satintone(煅烧高岭土) 62.8份,使用砂磨机,在40℃下以2000rpm搅拌1小时,由此得到颜料分散糊剂。

[0368] 电沉积涂料组合物的制造

[0369] 向不锈钢容器中添加离子交换水492.8份、制造例4中制备的胺改性环氧树脂的乳液(1) 369.1份(树脂固体成分换算量,以涂膜形成树脂(A)的树脂乳液形式使用)、上述颜料分散糊剂91.6份和有机硅化合物2.4份并混合。其后,在40℃下熟化16小时,得到阳离子电沉积涂料组合物。

[0370] 比较例26

[0371] 颜料分散糊剂的制造

[0372] 以分散糊剂的固体成分浓度达到47质量%的方式,向离子交换水125.2份中添加50%乳酸水溶液0.6份和氧化钙1份,在室温下进行1小时搅拌和混合。向其中添加制造例1中得到的颜料分散树脂81.4份(树脂固体成分换算量),在室温下以1000rpm搅拌1小时。

[0373] 其后,添加10%酒石酸水溶液2.6份,接着,添加制造例4中得到的胺改性环氧树脂的乳液(1)7.5份(换算为树脂固体成分,以包含胺改性环氧树脂的乳液(封闭剂)形式使用)并混合。进一步添加作为颜料的碳1份、氧化钛45.5份、Satintone(煅烧高岭土)62.8份,使用砂磨机,在40℃下以2000rpm搅拌1小时,由此得到颜料分散糊剂。

[0374] 电沉积涂料组合物的制造

[0375] 使用由上述得到的颜料分散糊剂,通过与比较例25相同的流程,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0376] 比较例27

[0377] 替代有机硅化合物2.4份,作为防缩孔剂,使用包含甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸羟基乙基酯的丙烯酸树脂(SP=11.5,固体分量52%)2.4份,除此之外,以与实施例18同样的方式,制造阳离子电沉积涂料组合物。

[0378] 使用上述实施例和比较例中得到的阳离子电沉积涂料组合物,进行下述评价试验。评价结果示于下表。下表中示出的各成分的量 of 固体成分质量份。

[0379] 固化电沉积涂膜的形成

[0380] 将冷轧钢板(JIS G3141、SPCC-SD)在サーフクリーナーEC90(日本ペイント・サーフケミカルズ公司制)中在50℃下浸渍2分钟,进行脱脂处理。接着,在サーフファインGL1(日本ペイント・サーフケミカルズ公司制)中常温浸渍30秒,接着在サーフダイナEC3200(日本ペイント・サーフケミカルズ公司制,铝化学转化处理剂)中在35℃下浸渍2分钟。其后,利用脱离子水进行水洗。

[0381] 向上述得到的阳离子电沉积涂料组合物中,以固化后的电沉积涂膜的膜厚达到20μm的方式,添加必要量的2-乙基己二醇。

[0382] 其后,将钢板在电沉积涂料组合物中全部浸没后,立刻开始施加电压。在30秒升压到达180V后保持150秒的条件下施加电压,在被涂物(冷轧钢板)上析出未固化的电沉积涂膜。将所得未固化的电沉积涂膜在160℃下加热固化15分钟,得到具有膜厚20μm的固化电沉积涂膜的电沉积涂装板。

[0383] 防缩孔性的评价(流延油缩孔性)

[0384] 作为油成分,制备10%-丁基溶纤剂溶液。

[0385] 将上述溶液添加至离子交换水中,制备包含300ppm油成分的含油成分的水溶液。

[0386] 使用上述实施例和比较例的阳离子电沉积涂料组合物,通过与上述相同的电压施加条件进行电沉积涂装,在钢板上析出未固化的电沉积涂膜。接着,使具有未固化的电沉积涂膜的钢板浸渍在离子交换水中。

[0387] 将具有未固化的电沉积涂膜的钢板放置在具有30°倾斜的评价台上,静置3分钟。在30°倾斜试验台上的未固化的电沉积涂膜上,用10秒从未固化的电沉积涂膜的上部随意流下(垂れ流し)上述含油成分的水溶液1ml。其后,使评价台的倾斜为90°,静置3分钟。接着,将未固化的电沉积涂膜在190℃下烘烤15分钟并固化。

[0388] 目视观察固化电沉积涂膜的表面,数出缩孔数,按照以下的评价基准评价。

[0389] 评价基准

[0390] ◎ 缩孔个数为5个以下

[0391] ○ 缩孔个数为6个以上且15个以下

[0392] ○△ 缩孔个数为16个以上且30个以下且缩孔浅而小

[0393] △ 缩孔个数为16个以上且30个以下且缩孔深而大

[0394] × 缩孔个数为30个以上。

[0395] 防缩孔性的评价(混入油缩孔性)

[0396] 作为油成分,制备10%-丁基溶纤剂溶液。

[0397] 在10L的电沉积涂料组合物中,以油成分达到200ppm的方式混入上述溶液,以500rpm搅拌24小时。

[0398] 将钢板弯折为L型而得到的L型钢板之中,以至少水平部分(长度5cm)浸渍在电沉积涂料组合物中的方式配置L型钢板。此时,以L型钢板的水平部分与电沉积涂料组合物的液面水平,L型钢板的垂直部分与涂料组合物的液面垂直的方式配置L型钢板。对于L型钢板,以干燥涂膜达到20 μ m的方式进行电沉积,形成未固化涂膜。

[0399] 将所得未固化涂膜在160℃下烘烤15分钟并固化。其它电沉积条件与上述外观评价中制作的固化电沉积涂膜的形成相同。混入油缩孔性的评价预想评价阳离子电沉积涂料组合物的涂装前和涂装时的防缩孔性。

[0400] 目视观察L型钢板的水平部分的下表面的涂膜表面,数出缩孔数,按照以下的评价基准进行评价。

[0401] 评价基准

[0402] ◎ 无缩孔

[0403] ○ 缩孔个数为3个以下

[0404] ○△ 缩孔个数为4个以上且10个以下

[0405] △ 缩孔个数为11个以上且15个以下

[0406] × 缩孔个数为16个以上。

[0407] 外观评价(目视评价)

[0408] 针对通过上述电沉积涂装板得到的具有电沉积涂膜的电沉积涂装板,目视评价涂膜外观有无异常。评价基准如下所述。

[0409] 评价基准

[0410] ○ 具有均匀的涂膜外观

[0411] ○△ 尽管存在目视辨认为略微具有不均的部分,但整体而言具有几乎均匀的涂膜外观。

[0412] △ 涂膜外观不均匀

[0413] × 涂膜外观极不均匀。

[0414] 外观评价(Ra(2.5))

[0415] 使用SJ-210(Mitutoyo 制),测定涂膜表面的算术平均粗糙度(Ra(2.5))(去除2.5mm以上的波长)。涂膜的厚度为20 μ m,进行5次测定,取其平均。

[0416] 测定条件设为截止波长2.5mm以上,扫描速度0.5mm/秒。

[表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
金属化合物(B) Y	0.05						0.05
La		0.05				0.04	
Ce			0.05				
Nd				0.05			
Bi					0.05	0.01	
总量 (质量%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
有机硅化合物 (C)	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	3.8
外观 目视	○	○	○	○	○	○	○△
Ra(2.5)	0.2	0.17	0.23	0.19	0.19	0.22	0.23
缩孔 流延	○	○	○△	○	○△	○	◎
混入	○△	○△	○△	○△	○△	○△	◎

[表2]

	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14
金属化合物(B) Y						1	
La	0.05				0.04		1
Ce		0.05					
Nd			0.05				
Bi				0.05	0.01		
总量 (质量%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	1	1
有机硅化合物 (C)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	1.25	1.25
外观 目视	○△	○△	○△	○△	○△	○	○
Ra(2.5)	0.24	0.21	0.26	0.19	0.25	0.19	0.21
缩孔 流延	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
混入	○	◎	◎	◎	○	○	○

[0417]

[表3]

	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22
金属化合物(B) Y					3			
La				0.8		3		
Ce	1						3	
Nd		1						3
Bi			1	0.2				
总量 (质量%)	1	1	1	1	3	3	3	3
有机硅化合物 (C)	1.25	1.25	1.25	1.25	0.008	0.008	0.008	0.008
外观 目视	○	○	○	○	○	○△	○△	○△
Ra(2.5)	0.2	0.22	0.18	0.2	0.2	0.22	0.24	0.25
缩孔 流延	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○
混入	◎	◎	○	◎	○△	○△	○△	○△

[表4]

	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
金属化合物(B) Y			3					
La		2.4		3				2.4
Ce					3			
Nd						3		
Bi	3	0.6					3	0.6
总量 (质量%)	3	3	3	3	3	3	3	3
有机硅化合物 (C)	0.008	0.008	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
外观 目视	○	○△	○△	○△	○△	○	○△	○△
Ra(2.5)	0.19	0.25	0.27	0.25	0.28	0.24	0.22	0.25
缩孔 流延	○△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
混入	○△	○△	◎	○	◎	◎	◎	◎

[表 5]

[0418]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
金属化合物 (B) Y	0.025						0.025
La		0.025				0.02	
Ce			0.025				
Nd				0.025			
Bi					0.025	0.005	
K							
Ca							
总量 (质量%)	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
有机硅化合物 (C)	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	5
丙烯酸树脂							
外观 目视	○	○	○	○	○	○	△
Ra(2.5)	0.16	0.18	0.15	0.22	0.18	0.21	0.29
缩孔 流延	×	×	×	×	×	×	◎
混入	×	×	×	×	×	×	◎

[表6]

	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12	比较例 13	比较例 14
金属化合物 (B) Y						4	
La	0.025				0.02		4
Ce		0.025					
Nd			0.025				
Bi				0.025	0.005		
K							
Ca							
总量 (质量%)	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	4	4
有机硅化合物 (C)	5	5	5	5	5	0.004	0.004
丙烯酸树脂							
外观 目视	×	×	×	△	△	×	△
Ra(2.5)	0.37	0.39	0.36	0.31	0.28	0.33	0.3
缩孔 流延	◎	◎	◎	◎	◎	×	×
混入	◎	◎	◎	◎	◎	×	×

[0419]

[表7]

	比较例15	比较例16	比较例 17	比较例 18	比较例 19	比较例 20	比较例 21
金属化合物 (B) Y					4		
La				3.25		4	
Ce	4						4
Nd		4					
Bi			4	0.75			
K							
Ca							
总量 (质量%)	4	4	4	4	4	4	4
有机硅化合物 (C)	0.004	0.004	0.004	0.004	5	5	5
丙烯酸树脂							
外观 目视	×	△	×	×	×	×	×
Ra(2.5)	0.35	0.29	0.32	0.38	0.38	0.34	0.32
缩孔 流延	△	△	×	△	◎	◎	◎
混入	×	×	×	×	◎	◎	◎

[表8]

[0420]

	比较例 22	比较例 23	比较例 24	比较例 25	比较例 26	比较例 27
金属化合物 (B) Y						
La			3.25			0.8
Ce						
Nd	4					
Bi		4	0.75			0.2
K				1		
Ca					1	
总量 (质量%)	4	4	4	1	1	1
有机硅化合物 (C)	5	5	5	1.25	1.25	
丙烯酸树脂						1.25
外观 目视	×	×	×	○	○△	○△
Ra(2.5)	0.39	0.35	0.4	0.16	0.25	0.27
缩孔 流延	◎	◎	◎	×	△	×
混入	◎	◎	◎	×	×	×

[0421] 上述实施例的阳离子电沉积涂料组合物针对流延缩孔和混入油缩孔中任一者均确认具有良好的防缩孔性。进一步,确认所得固化电沉积涂膜的涂膜外观良好,Ra值也低。

[0422] 比较例1至24是金属化合物(B)、有机硅化合物(C)的含量偏离上述范围的例子。这些实验例中,确认到防缩孔性和涂膜外观之中任一者或两者差。

[0423] 比较例25是使用包含作为1价金属元素的钾(K)的金属化合物的例子。比较例26是使用包含作为2价金属元素的钙(Ca)的金属化合物的例子。这些比较例中,均确认到防缩孔性差。

[0424] 比较例27是替代有机硅化合物而使用丙烯酸树脂的实验例。该比较例中使用的丙烯酸树脂的SP值高,是接近实施例中使用的有机硅化合物的SP值的值。然而,该比较例中,确认得不到防缩孔性。

[0425] 工业实用性

[0426] 上述阳离子电沉积涂料组合物具有良好的防缩孔性能。通过使用上述阳离子电沉积涂料组合物,具有能够形成具有良好的涂膜外观的固化电沉积涂膜的优点。

[0427] 本申请要求基于2019年7月11日在日本提交的日本特愿2019-129248的优先权,其记载内容全部通过参照而援引在本说明书中。