

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-511834

(P2017-511834A)

(43) 公表日 平成29年4月27日(2017.4.27)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09D 133/06	(2006.01)	C09D 133/06		4 F 0 7 0
C08J 3/03	(2006.01)	C08J 3/03	C E Y	4 J 0 1 1
C08F 2/24	(2006.01)	C08F 2/24		4 J 0 3 8
C09D 5/44	(2006.01)	C09D 5/44	A	
C09D 7/12	(2006.01)	C09D 7/12		
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 49 頁)				

(21) 出願番号 特願2016-559507 (P2016-559507)
 (86) (22) 出願日 平成25年12月20日 (2013.12.20)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年8月16日 (2016.8.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/077682
 (87) 国際公開番号 W02015/090443
 (87) 国際公開日 平成27年6月25日 (2015.6.25)

(71) 出願人 516182100
 ビーエイエスエフ・コーティングス・ゲゼル
 シャフト・ミット・ベシュレンクテル・
 ハフツング
 BASF Coatings GmbH
 ドイツ48165 ミュンスター、グラズリ
 ットシュトラッセ1番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料およびフィラー含有製剤の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、5～500nmのZ-平均粒径を有し、少なくとも1つのオレフィン不飽和モノマー(A)のエマルジョン重合により得られ、該エマルジョン重合は、下記式： $R^1-N(R^2)(R^3)$ (式中：Rは少なくとも1つの芳香族基および少なくとも1つの脂肪族基を含み、15～40の炭素原子を有し、およびヒドロキシ基、チオール基、および第1級または第2級アミノ基から選択される少なくとも1つの官能基を含み、および/または少なくとも1つの炭素-炭素多重結合を含んでなる部分であり； R^1 、 R^2 および R^3 は互いに独立して、同一または異なる、1～14の炭素原子を有する脂肪族部分である)で表される1以上の乳化剤(E)の存在下で行う分散化ポリマー粒子を含んでなるカチオン性安定化一次水性分散体に関する。本発明はまた、該一次分散体の製造方法、該一次分散体を含んでなるコーティング剤、電着塗料を製造するための一次分散体の使用、およびコーティング剤組成物で塗装された導電性基板に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料および／またはフィラー含有製剤を製造するための方法であって、顔料およびフィラーの群から選択される 1 以上の固体と、

(1) i : 5 ~ 500 nm の Z - 平均粒径を有し、および
 i : 少なくとも 1 つのオレフィン不飽和モノマー (A) のエマルジョン重合より得られ、該エマルジョン重合は、下記式：

【化 1】



10



(式中：

R^1 は、少なくとも 1 つの芳香族基および少なくとも 1 つの脂肪族基を含み、15 ~ 40 の炭素原子を有し、およびヒドロキシ基、チオール基、および第 1 級または第 2 級アミノ基から選択される少なくとも 1 つの官能基を含み、および／または少なくとも 1 つの炭素 - 炭素多重結合を含んでなる部分であり；

R^2 、 R^3 および R^4 は互いに独立して、同一または異なる、1 ~ 14 の炭素原子を有する脂肪族部分であり；および

20

【化 2】



は有機酸または無機酸 HX の酸アニオンを表す)

で表される 1 以上の乳化剤 (E) および／または (EQ) の存在下で行う、分散化ポリマー粒子

を含んでなるカチオン安定化水性一次分散体とを混合し、および任意に顔料および／または固体を機械的に粉碎する、方法。

【請求項 2】

部分 R^1 は、構造 $G_{rali1} - G_{arom} - G_{rali2}$ を有し、 G_{arom} は芳香族基を表し、 G_{rali1} は第 1 脂肪族基を表し、および G_{rali2} は第 2 脂肪族基を表す、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 3】

部分 R^1 は、脂肪族基 G_{rali1} に少なくとも 1 つの炭素 - 炭素多重結合を有する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

部分 R^1 は、脂肪族基 G_{rali2} にヒドロキシ基、チオール基、および第 1 級または第 2 級アミノ基から選択される少なくとも 1 つの官能基を有する、請求項 2 または 3 に記載の方法。

40

【請求項 5】

部分 R^1 は、脂肪族基 G_{rali2} において、請求項 1 に記載の乳化剤 (E) および／または (EQ) の一般式における窒素原子の β 位に、ヒドロキシ基、チオール基、および第 1 級または第 2 級アミノ基から選択される少なくとも 1 つの官能基を有する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

G_{rali1} は直鎖、非置換、およびヘテロ原子非含有であり、1 ~ 3 の二重結合を有し、

G_{arom} はフェニレン基またはナフチレン基であり；および

G_{rali2} は直鎖であり、乳化剤 (E) および／または (EQ) の一般式における窒素原子の β 位にヒドロキシ基を有し、およびさらにエーテル基の形態でヘテロ原子として O

50

を含有する、請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

部分 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも 2 つは、ヒドロキシ基、チオール基、および第 1 級または第 2 級アミノ基から選択される官能基を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

ヒドロキシ基、チオール基、並びに第 1 級および第 2 級アミノ基に加え、部分 R^2 、 R^3 および / または R^4 は、エーテル基、エステル基、およびアミド基から選択される少なくとも 1 つの他の官能基を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

10

【化 3】



は非ヒドロキシ官能性カルボン酸およびモノヒドロキシ官能性カルボン酸の群から選択される酸 HX の酸アニオンである、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

異なる乳化剤 (E) および / または (EQ) の混合物を使用し、50 モル % より多くの部分 R^1 が炭素 - 炭素多重結合を含有する、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

オレフィン不飽和モノマー (A) は、

20

a 1) 酸基非含有 (メタ) アクリル酸エステル ;

a 2) 1 分子につき、少なくとも 1 つのヒドロキシ基、1 つの第 1 級 / 第 2 級 / 第 3 級 / 第 4 級アミノ基、1 つのアルキルキシメチルアミノ基、またはイミノ基を有し ; 酸基を含有せず ; および乳化剤 (E) および (EQ) とは異なるモノマー ;

a 3) 1 分子につき、対応する酸アニオン基に変化させ得る少なくとも 1 つの酸基を有するモノマー ;

a 4) 分子中に 5 ~ 18 の炭素原子を有する α - 分岐モノカルボン酸のビニルエステル ;

a 5) アクリル酸および / またはメタクリル酸と、1 分子につき 5 ~ 18 の炭素原子を有する α - 分岐モノカルボン酸のグリシジルエステルとの反応生成物 ;

a 6) 環式または非環式オレフィン ;

30

a 7) (メタ) アクリルアミド ;

a 8) エポキシ基含有モノマー ;

a 9) ビニル芳香族炭化水素 ;

a 10) アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル ;

a 11) ビニルハライド、ビニリデンジハライド、N - ビニルアミド、ビニルエーテル、およびモノマー a 4) とは異なるビニルエステルの群から選択されるビニル化合物 ;

a 12) アリル化合物 ;

a 13) 1000 ~ 40,000 の数平均分子量 M_n および 1 分子につき平均 0.5 ~ 2.5 のエチレン性不飽和二重結合を有するポリシロキサンマクロモノマー ; および

a 14) アクリルオキシシラン含有ビニルモノマー

40

からなる群から選択される、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

オレフィン不飽和モノマー (A) は、前記モノマー a)、a 2)、および a 9)、並びにそれらの混合物の群から選択される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

アルキル基またはシクロアルキル基に、20 以下の炭素原子を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルまたは (メタ) アクリル酸シクロアルキルエステルの群から選択されるモノマー a 1)、

少なくとも 1 つのヒドロキシ基 / 1 つの第 1 級、第 2 級、第 3 級、または第 4 級アミノ基 ; および

50

モノマー a 9) としてスチレンを有するモノマ - からなる群から選択されるモノマー a 2) を含んでなるオレフィン不飽和モノマー (A) の混合物を使用する、請求項 1 1 または 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

カチオン性安定化一次水性分散体を製造するために、

(1) オレフィン不飽和モノマー (A) 並びに乳化剤 (E) および / または (E Q) を、任意に架橋剤および / またはさらなるバインダーとともに水性媒体に供し、

(2) 次いで、剪断力の効力によりミニエマルジョンに変化させ、および

(3) エマルジョン重合を行う、請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 5】

ブロック化ポリイソシアネート、トリス (アルコキシカルボニルアミノ) トリアジン、および完全エーテル化アミノプラスト樹脂からなる群から 1 以上の架橋剤を、架橋剤として使用する、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

さらなるバインダーとしてエポキシアミン付加体を使用する、請求項 1 4 または 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

2 5 ~ 9 5 の温度および / または 1 . 5 ~ 3 0 0 0 バールの圧力で重合を行う、請求項 1 4 ~ 1 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 8】

エマルジョン重合は、ナトリウム、カリウム、およびアンモニウムパーサルフェートまたは t e r t - ブチルヒドロペルオキシドからなる群から選択される水溶性開始剤により開始される、請求項 1 4 ~ 1 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 8 の 1 以上の方法により得られる、顔料および / またはフィラー含有製剤。

【請求項 2 0】

陰極付着性バインダー、および請求項 1 9 に記載の顔料および / またはフィラー含有製剤を含んでなる水性調製物。

【請求項 2 1】

電着塗料組成物を含む、請求項 2 0 に記載の水性調製物。

【請求項 2 2】

水性調製物は、調製物全体に対して、溶解形態で少なくとも 3 0 p p m のビスマスを含む、請求項 2 0 または 2 1 に記載の水性調製物。

【請求項 2 3】

陰極電着塗装金属基板に対する、請求項 2 0 ~ 2 2 のいずれかに記載の水性調製物の使用。

【請求項 2 4】

金属基板はアルミニウム基板である、請求項 2 3 に記載の使用。

【請求項 2 5】

請求項 2 0 ~ 2 2 のいずれかに記載の水性組成物を電着塗料として使用する、導電性基板を陰極電着塗装する方法。

【請求項 2 6】

電着塗料を 2 段階で付着させる方法であって、第 2 段階の電圧は、第 1 段階に適用される電圧よりも少なくとも 1 0 V 大きく、2 段階の各電圧を少なくとも 1 0 秒の適切な範囲に維持する条件下、第 1 段階では 1 0 ~ 5 0 V の範囲の電圧を適用し、第 2 段階では 5 0 ~ 4 0 0 V の範囲の電圧を適用する、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 7】

請求項 2 5 または 2 6 に記載の方法により塗装された導電性基板。

【請求項 2 8】

10

20

30

40

50

金属基板を含む、請求項 27 に記載の導電性基板。

【請求項 29】

金属基板はアルミニウム基板である、請求項 28 に記載の導電性基板。

【請求項 30】

車体またはそのパーツを含む、請求項 27 ~ 29 のいずれかに記載の導電性基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、5 ~ 500 nm の平均粒径を有するポリマー粒子を含有するカチオン性安定化一次水性分散体（いわゆる重合化「ミニエマルジョン」）を使用する顔料および／またはフィラー含有製剤の製造方法に関する。本発明はまた、前記方法により得られる製剤、およびそれらの使用に関する。

10

【背景技術】

【0002】

高濃度で予め分散される顔料を含有するいわゆる顔料ペーストまたはフィラーペーストを使用する顔料および／またはフィラー含有ラッカー系を製造することは、コーティング剤の製造においては一般的である。ここで、予備分散は典型的にはポリマーバインダーを用いて行われ、このポリマーバインダーは顔料表面を湿らせる一方、ペーストが後に使用されるラッカー系と好適な混和性を有さなければならない。同様に、顔料および／またはフィラー調製物を製造するために使用されるバインダーは、使用されるラッカー系の主バインダーに相当する。

20

【0003】

しかし、多くの場合、顔料および／またはフィラー含有ラッカー系の主バインダーは、顔料および／またはフィラーを効率的に脱凝集化し、再凝集を防止するためには適当でない。そのような場合、顔料および／またはフィラー調製物の製造において、いわゆる特定の練磨樹脂（Reibharze）の使用が推奨される。例えば、主バインダーとして電着塗料の製造によく使用されるアミン - 変性芳香族エポキシ樹脂は、その湿潤特性に関し、湿潤顔料および／またはフィラー表面にはあまり適当でない。従って、通常、特定の練磨樹脂がここで使用される。これらはエポキシ化合物をアミンで変性することにより得ることもできるが、顔料および／またはフィラー表面と特に好適な相互作用を生じ得る分子構成要素を導入することが必要である。しかし、全体的に、コーティング剤の主バインダーとして、およびその顔料調製物を製造するためのまたは他のコーティング剤のための練磨樹脂としていずれにも適するバインダー系に対する要求がある。

30

【0004】

特に電着塗料の製造に関して、主バインダーまたは主バインダーの一つを、練磨樹脂として使用することもできる溶液が望ましい。電着塗料は、電着塗装の方法に従って、陰極または陽極、好ましくは陰極に適用される水性コーティング剤系である。

【0005】

陰極付着性電着塗装において、エポキシアミン樹脂に基づく水性分散体を通常、主バインダーとして使用する。しかし、いくつかの場合、アミン官能化アクリレート樹脂を同様に使用してよい。

40

【0006】

従って、例えば、WO 82 / 00148 には、カチオン調整可能乳化剤を使用する陰極付着性一次分散体を製造することが開示されている。乳化剤は、それらが架橋反応においてポリマー樹脂系に統合し得る反応性基を有してよい。乳化剤の明示的な引用例は、脂肪モノおよびジアミンの酢酸塩、例えば、一次獣脂アミンおよびオレイルアミンまたは獣脂アミンおよびオレイルアミンの酢酸塩である。獣脂アミンおよびオレイルアミンは、少なくとも 1 つの炭素 - 炭素二重結合を有する炭化水素鎖を含む。ポリマー乳化剤、例えば、ジエタノールアミンと反応し、および酢酸でカチオン調整されたエポキシフェノール付加体等を使用してもよい。WO 82 / 00148 のいくつかの実施態様は、共乳化剤として

50

、不飽和アルキル部分を有する第3級アミンで構成されるEthoduomeen(商標) T13を使用する。製造業者、Akzo Nobelは、これがN', N', N'-トリス-(2-ヒドロキシエチル)-N-ラロイル-1, 3-ジアミノプロパンを含むことを示す。WO82/00148には、カチオン調整乳化剤は、樹脂系のカチオン成分のみであることが教示されている。WO82/00148の一次分散体は「ミニエマルジョン」と称することもできる。

【0007】

ミニエマルジョンは、水層、油層、および1以上の表面活性物質の分散体であり、分散化粒子は、5~500nm、好ましくは25~500nm、特に好ましくは50~500nmの平均粒径を有する。ミニエマルジョンは、準安定性と思なされる(Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, Editoren. P. A. Lovell und Mohamed S. El-Aasser, John Wiley and Sons Chichester, New York, Weinheim, 1997年、700ff頁; Mohamed S. El-Aasser, Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology, 30th Annual Short Course, 3版、June 7-11, 1999年、Emulsion Polymers Institute, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, U. S. A.を参照)。いわゆるミニエマルジョンは当該分野、例えば、洗浄剤、化粧品、または個人ケア製品に広く使用されるが、例えば、電着塗料等のコーティング剤組成物においても広く使用される。

10

20

【0008】

ミニエマルジョン重合を用いた水性一次分散体の製造は、例えば、国際特許出願WO82/00148およびWO98/02466、または独国特許出願DE19628143A1およびDE19628142A2に記載されている。この公知の方法は、共安定剤の異なった低分子、オリゴマー、またはポリマーの疎水性物質の存在でモノマーを共重合させる。さらに、例えば可塑剤等の水中での溶解性が低い疎水性有機補助剤は、例えば、融合したまたは他のそのような有機添加剤等の薄膜形成助剤であり得るように、ミニエマルジョンのモノマー液滴中に導入することができる(DE19628143A1参照)。WO82/00148には、例えば、本明細書に記載されるエマルジョンを安定化するための乳化剤の使用が記載されている。

30

【0009】

GrabsおよびSchmidt-Naake(Macromol. Symp. 2009年、275-276、S133-141)による分析では、2-アミノエチルメタクリレートヒドロクロリドおよびスチレン、ブチルアクリレート、および/またはブチルメタクリレートからなるミニエマルジョンはインサイチュで製造および重合され、ここで、アミノエチルメタクリレートモノマーの正電荷に起因する正表面電荷を有する樹脂粒子が生じ、これにより分散体中で安定化される。第4級N原子を有し、これにより永続的な正電荷を有する飽和セチルトリメチルアンモニウムブロミドを、分散体の製造においてカチオン性共乳化剤として使用することができる。正電荷は、両方の場合において、ハライドアニオンにより補われる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】国際公開第82/00148号パンフレット

【特許文献2】国際公開第98/02466号パンフレット

【特許文献3】独国特許出願公開第19628142号明細書

【特許文献4】独国特許出願公開第19628143号明細書

【非特許文献】

50

【 0 0 1 1 】

【非特許文献1】「Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers」、P. A. LovellおよびMohamed S. El-Aasser編集、John Wiley and Sons Chichester, New York, Weinheim、1997年、700ff頁

【非特許文献2】Mohamed S. El-Aasser、「Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology」、30th Annual Short Course、3版、6月7-11日、1999年、Emulsion Polymers Institute, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, U.S.A.

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

公知の水性一次分散体およびそのような一次分散体に基づくコーティング材料は、すでに多くの有用な特性を有するが、顔料および/またはフィラー調製物を製造するために、コーティング剤の主バインダーとしておよび練磨樹脂としての両方に適する一次分散体に対する要求が今なおある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

20

本発明は、顔料および/またはフィラー含有製剤を製造するための方法を提供することを課題とする。本発明により得られる顔料および/またはフィラー含有製剤は、水性コーティング剤組成物に使用し得ることが意図され、それは長期の安定性の改善を有するべきである。そこから製造される水性コーティング剤は、以前に可能であったよりもより広く適用可能なため、より良好な薄膜形成特性を有することも意図される。

【 0 0 1 4 】

本発明はまた、本発明の顔料および/またはフィラー含有製剤を含有し、特に、コーティング剤として電着塗装の分野において、電着塗料の薄膜形成を改善するために、および金属基板、特にアルミニウム基板の腐食保護の向上を達成するために使用することができる水性調製物を提供することも課題とする。

30

【 0 0 1 5 】

本発明の課題の一つは、

顔料および/またはフィラー含有製剤を製造するための方法であって、顔料およびフィラーの群から選択される1以上の固体と、

(1) i . 5 ~ 500 nm、好ましくは25 ~ 500 nm、特に好ましくは50 ~ 500 nmのZ - 平均粒径を有し、および

i i . 少なくとも1つのオレフィン不飽和モノマー(A)のエマルジョン重合より得られ、該エマルジョン重合は、下記式：

【化1】



40



(式中：

R^1 は、少なくとも1つの芳香族基および少なくとも1つの脂肪族基を含み、15 ~ 40の炭素原子を有し、およびヒドロキシ基、チオール基、および第1級または第2級アミノ基から選択される少なくとも1つの官能基を含み、および/または少なくとも1つの炭素-炭素多重結合を含んでなる部分であり；

R^2 、 R^3 および R^4 は互いに独立して、同一または異なった、1 ~ 14の炭素原子を有

50

する部分であり；および

【化 2】

$X^{\ominus}$

は有機酸または無機酸 HX の酸アニオンを表す)

で表される 1 以上の乳化剤 (E) および / または (EQ) の存在下で行う、分散化ポリマー粒子

を含んでなる、カチオン性安定化一次水性分散体とを混合し、および任意に顔料および / または固体を機械的に粉碎する、方法を提供することにより解決された。

10

【発明を実施するための形態】

【0016】

用語「一次分散体」とは、コーティング技術において、エマルジョン重合より製造され、個々の分散化層と、分散化層 (ポリマー) および分散剤 (水) 間の明確に定義された層の界面とを有するポリマー分散体を意味すると理解される。一次分散体は一般に、凝集に関して熱力学的に不安定である。それらは、静電氣的にまたは立体的に安定でなければならない、すなわち、熱力学的に準安定状態をもたらす (例えば、B. Mueller, U. Poth, Lackformulierung und Lackrezeptur, Vincentz Network, Hannover, 2nd ed., 2005 年参照)。

20

【0017】

本発明により使用される一次分散体に関するが、コーティング剤組成物、特に以下に記載される電着塗料組成物にも関する「水性」とは、一次分散体またはコーティング剤の揮発性成分、すなわち、分散体 180 の温度で 30 分間の乾燥により揮発する成分が、好ましくは 50 重量 % を超える水、特に好ましくは 70 重量 % を超える水、より特に好ましくは 90 重量 % を超える水であることを本明細書では示す。

【0018】

用語「ミニエマルジョン」とは、本明細書では、その一次分散粒子が、5 ~ 500 nm、好ましくは 25 ~ 500 nm、好ましくは 50 ~ 500 nm の強度に基づく Z - 平均粒径を有する、それらの一次分散体を意味すると理解される。よって、本発明の一次分散体は、いわゆるミニエマルジョンを含む。「Z - 平均粒径」とは、ISO 13321 および ISO 22412 に従って、動的光散乱の原理により測定することができる。このため、例えば、マルバーン製のゼータサイザーナノ S を使用することが可能である。粒径の測定は、脱塩水で希釈された本発明の一次分散体 (100 mL の脱塩水に対し 0.1 ~ 0.5 mL 一次分散体) により 25 で行われる。測定は、使い捨てキュベットで、1 ~ 2 mL のサンプル量の使用により完全に自動的に行われる。測定は、前記測定装置の標準ソフトウェアにより評価される。

30

【0019】

従来技術の観点から、本発明の課題は、本発明の顔料および / またはフィラー含有製剤によって、並びに該製剤の製造方法および該製剤から製造される水性調製物によって解決することができることは、意外なことであり、当業者には予測できなかった。本発明により使用される乳化剤 (E) または (EQ) は、(共) 重合の形成を阻害せず、また本発明の一次分散体の凝集をもたらさないが、その代わりに、一次分散体、これから製造される顔料および / またはフィラー含有製剤、および水性調製物の特性を改善するための大きな要因となっている。本発明により使用される一次分散体は、分散化ポリマー粒子を含む。ポリマーの粒度は、以下に記載される製造方法に直接起因する。従って、Z - 平均粒度は、5 ~ 500 nm、好ましくは 25 ~ 500 nm、特に好ましくは 50 ~ 500 nm である。Z - 平均粒径は、50 ~ 400 nm、特に好ましくは 50 ~ 350 nm、より特に好ましくは 50 ~ 300 nm である。

40

【0020】

50

一次分散体は、好ましくは高い固形分含量、例えば、20重量%より多くの、好ましくは30重量%より多くの固形分含量を有する。40重量%より多く、45重量%以下の固形分含量を達成することでさえも可能である。一般に、固形分含量は60重量%以下である。固形分含量は、180で30分間、 2.0 ± 0.2 gの一次分散体を乾燥することにより測定される。残留物の重量を測り、試験サンプルとの関係で調整することで、固形分含量が得られる。本発明による一次分散体は通常、一次分散体並びにこれから製造される顔料および/またはフィラー含有製剤の別の特別な利点を示す高い固形分含量であっても、低粘度を有する。

【0021】

<オレフィン不飽和モノマー(A)>

本発明により使用される一次分散体を製造するために不可欠な開始化合物は、少なくともオレフィン不飽和モノマー(A)である。この明細書において、特に、以下に示される用語「(メタ)アクリル」は、「メタクリル」および「アクリル」を表す。

【0022】

適当なオレフィン不飽和モノマー(A)の例は：

a1) 実質的に酸基不含有(メタ)アクリル酸エステル、例えば、炭素数20以下のアルキル基またはシクロアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルまたは(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル、特に、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ヘキシル、エチルヘキシル、ステアリル、およびラウリルアクリレートまたはメタクリレート；脂環式(メタ)アクリル酸エステル、特に、シクロヘキシル、イソボルニル、ジシクロペンタジエニル、オクタヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン-メタノール、またはtert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸オキサアルキルエステルまたはオキサシクロアルキルエステル、例えば、数平均分子量Mn(ポリスチレン標準を用いてゲル浸透クロマトグラフィにより測定)が好ましくは約300~800g/molであるエチルトリグリコール(メタ)アクリレートおよびメトキシオリゴグリコール(メタ)アクリレート、または他のエトキシ化および/またはプロポキシ化ヒドロキシ基非含有(メタ)アクリル酸誘導体である。少量の高官能性(メタ)アクリル酸アルキルまたはシクロアルキルエステル、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、オクタヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン-ジメタノールまたはシクロヘキサン-1,2-, -1,3-または1,4-ジオールジ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパンジまたはトリ(メタ)アクリレート；またはペンタエリスリトールジ-、トリ-またはテトラ(メタ)アクリレートを含むことも可能である。本発明の枠組みの中で、少量の高官能性モノマーは、共重合体(A)の架橋またはゲル化をもたらさない量を意味すると理解すべきである。

【0023】

a2) 1分子につき、少なくとも1つのヒドロキシ基、1つの第1級/第2級/第3級/第4級アミノ基、1つのアルコキシメチルアミノ基、またはイミノ基を有し、実質的に酸基を含まないモノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、または酸でエステル化されたアルキレングリコールに由来するか、または α , β -オレフィン性不飽和カルボン酸とアルキレンオキシドとの反応により得られる別の α , β -オレフィン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル、特に、ヒドロキシアルキル基が20以下の炭素原子を含有する、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸のヒドロキシアルキルエステル、例えば、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシブチル、および4-ヒドロキシブチルアクリレート、メタクリレート、エタクリレート、クロトナート、マレイナート、フマラート、またはイタコナート；またはヒドロキシシクロアルキルエステル、例えば、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、オクタヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンジメタノールまたはメチルプロパンジオールモノアクリレート、

10

20

30

40

50

モノメタクリレート、モノエタクリレート、モノクロトナート、モノマレイナート、モノフマラート、またはモノイタコナート；または環状エステル反応生成物、例えば、 ϵ -カプロラクトン；またはオレフィン性不飽和アルコール、例えば、アルキルアルコールまたはポリオール、例えば、トリメチロールプロパンモノ-またはジアルルエーテルまたはペンタエリスリトールモノアリル、ジアリル、またはトリアリルエーテル（高官能性モノマー a 1）に関して記述されたものが、これらの高官能性モノマー a 2）に準用される）；N, N - ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N - ジエチルアミノエチルメタクリレート、アリルアミン、またはN - メチルイミノエチルアクリレート、またはN, N - ジ（メトキシメチル）アミノエチルアクリレートおよびメタクリレート、またはN, N - ジ（ブトキシメチル）アミノプロピルアクリレートおよびメタクリレート；この発明の枠組みにおいて、いくつかの乳化剤（E）はモノマー a 2）の正式な定義を満たすが、本発明により使用できる乳化剤（E）は、モノマー a 2）として考慮されない；

10

20

30

40

50

【0024】

a 3）1分子につき、対応する酸アニオン基に変化することができる少なくとも1つの酸基を有するモノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸；オレフィン性不飽和スルホン酸またはリン酸またはそれらの部分的なエステル；またはモノ（メタ）アクリロイルオキシエチルマレエート、モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルサクシネート、または（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレート。本発明の枠組みにおいて、モノマー a 3）は、単独でモノマー（A）として使用されず、むしろ常に別のモノマー（A）と一緒に使用され、およびモノマー a 3）がミニエマルジョンの液滴の外側に重合しないような低量で使用される。

【0025】

a 4）分子中に5～18の炭素原子を有する α -分岐モノカルボン酸のビニルエステル。分岐モノカルボン酸は、液体、高酸性触媒の存在下で、ギ酸または一酸化炭素および水とオレフィンを反応させることにより得ることができる。オレフィンは、パラフィン炭化水素、例えば、鉱油留分の分解生成物であってよく、分岐および直鎖アクリルおよび/または脂環式オレフィンの両方を含んでよい。そのようなオレフィンとギ酸または一酸化炭素および水との反応により、カルボキシル基が主に第4級炭素原子であるカルボン酸の混合物が製造される。別のオレフィン開始材料は、例えば、プロピレントリマー、プロピレンテトラマー、およびジイソブチレンである。しかし、ビニルエステル a 4）は、酸から公知の方法で、例えば酸とアセチレンとの反応によって、製造されてもよい。好適な利用のため、 α 炭素原子が分岐した炭素数9～11の飽和脂肪モノカルボン酸のビニルエステル、とりわけ、Versatic（登録商標）アシッド（Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998年、Versatic（登録商標）-Saeuren、605および606頁を参照）を使用することが特に好ましい。

【0026】

a 5）1分子につきアクリル酸および/またはメタクリル酸と5～18の炭素原子を有する α -分岐モノカルボン酸のグリシジルエステルとの反応生成物、特に、Versatic（登録商標）アシッド、またはその反応生成物に代えて、1分子につき、5～18の炭素原子を有する α -分岐モノカルボン酸のグリシジルエステルとの重合反応中または重合反応後に反応される1当量のアクリル酸および/またはメタクリル酸、特に、Versatic（登録商標）アシッド。

【0027】

a 6）環式および/またはアクリルオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブト-1-エン、ペン-1-エン、ヘキサ-1-エン、シクロヘキセン、シクロペンテン、ノルボルネン、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン、および/またはジシクロペンタジエン；

【0028】

a 7) (メタ)アクリルアミド、例えば、(メタ)アクリルアミド、N - メチル、N , N - ジメチル、N - エチル、N , N - ジエチル、N - プロピル、N , N - ジブロピル、N - ブチル、N , N - ジブチル、N - シクロヘキシル、N , N - シクロヘキシルメチルおよび/またはN - メチロール、N , N - ジメチロール、N - メトキシメチル、N , N - ジ(メトキシメチル)、N - エトキシメチルおよび/またはN , N - ジ(エトキシエチル)(メタ)アクリルアミド;

【0029】

a 8) エポキシ含有モノマー、例えば、アクリル酸のグリシジルエステル、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、および/またはイタコン酸;

【0030】

a 9) ビニル芳香族炭化水素、例えば、スチレン、1, 1 - ジフェニルエチレン、 α - アルキルスチレン、特に α - メチルスチレン、および/またはビニルトルエン; ビニル安息香酸(全ての異性体)、N , N - ジエチルアミノスチレン(全ての異性体)、 α - メチルビニル安息香酸(全ての異性体)、N , N - ジエチルアミノ - α - メチルスチレン(全ての異性体)、および/またはp - ビニルベンゼンスルホン酸;

【0031】

a 10) ニトリル、例えば、アクリロニトリルおよび/またはメタクリロニトリル;

【0032】

a 11) ビニル化合物、特に、ビニルおよび/またはビニリデンジハライド、例えば、ビニルクロリド、ビニルフルオリド、ビニリデンクロリド、またはビニリデンジフルオリド; N - ビニルアミド、例えば、ビニル - N - メチルホルムアミド、N - ビニルカプロラクタム、1 - ビニルイミダゾール、またはN - ビニルピロリドン; ビニルエーテル、例えば、エチルビニルエーテル、n - プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、および/またはビニルシクロヘキシルエーテル、および/またはビニルエステル、例えば、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルピバレート、および/または2 - メチル - 2 - エチルヘプタン酸のビニルエステル;

【0033】

a 12) アリル化合物、特に、アリルエーテルおよびアリルエステル、例えば、アリルメチル、エチル、プロピルまたはブチルエーテル、またはアリルアセテート、プロピオネートまたはブチラート;

【0034】

a 13) 1000 ~ 40,000の数平均分子量 M_n および1分子につき平均0.5 ~ 2.5のエチレン性不飽和二重結合を有するポリシロキサンマクロモノマー; 特に、DE 3807571 A1(5 ~ 7頁)、DE 3706095 A1(3 ~ 7欄)、EP 0358153 B1(3 ~ 6頁)、U.S. 4,754,014 A1(5 ~ 9欄)、DE 4421823 A1、または国際特許出願WO 92/22615(12頁、18行目 ~ 18頁、10行目)に記載されているような2000 ~ 20,000、特に好ましくは2,500 ~ 10,000、特に3,000 ~ 7,000および1分子につき、0.5 ~ 2.5、好ましくは0.5 ~ 1.5のエチレン性不飽和二重結合を有するポリシロキサンマクロモノマー; および/または

【0035】

a 14) ヒドロキシ官能性シランとエピクロロヒドリンとを反応させ、次いでその反応生成物と、(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルおよび/またはヒドロキシシクロアルキルエステルとを反応させることによって調製することができるアクリロキシシラン含有ビニルモノマー。

【0036】

適当なモノマー(A)の他の例は、独国特許出願DE 19628142 A1(2頁、50行目 ~ 3頁、7行目)を参照できる。原則、モノマーa 3)を除く上記モノマーa 1) ~ a 14)のいずれかは、それ自体で重合され得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

しかしながら、本発明によれば、少なくとも2つのモノマー（A）を使用することが有利である。なぜなら、そのようにすることにより、生じるコポリマーの特徴的な性質が、特に有利な様態における幅広い変化をもたらし、使用される顔料および／またはフィラー含有製剤の目的用途に対し、特徴的な性質の標的とする適応を可能になるからである。

【 0 0 3 8 】

好ましくは、モノマー（A）は、上述の（メタ）アクリレートにより、第1および先に決定された特徴的な性質を有する（メタ）アクリレートコポリマーをもたらすために選択される。そして、ビニル芳香族炭化水素 a 9）、特に、コモノマー（A）としてスチレンを使用することが好ましい。

10

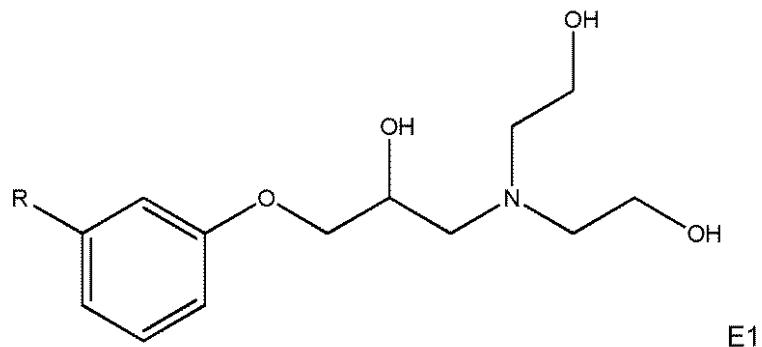
【 0 0 3 9 】

本発明により使用される乳化剤（E）および／または（EQ）は、一次分散体の製造において、モノマー（A）との重合に、重合性モノマーとしてポリマー中に組み込んでよく、但し、部分R¹の脂肪族基は、少なくとも1つのアルケン（*alkenically*）またはアルキン（*alkinically*）不飽和炭素-炭素多重結合を含んでなる。

【 0 0 4 0 】

例えば実施例で記載されおよび使用された乳化剤 E 1

【 化 3 】



20

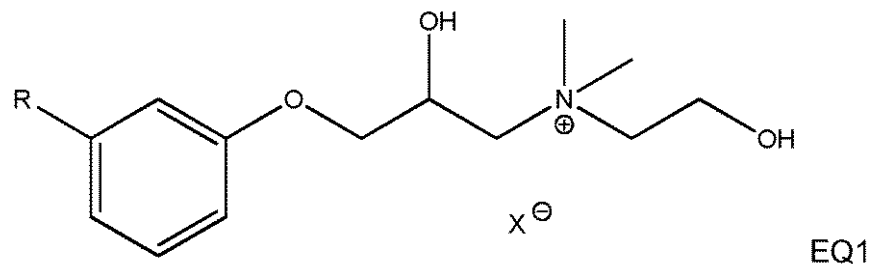
が、乳化剤（E）として使用される場合、乳化剤 E 1 は一次分散体中に組み込むことができ、ここで、R は $C_{15}H_{31-2n}$ を表し、 $n \neq 0$ 、すなわち、 $n = 1, 2$ 、および3である。そのような場合、一般式 $R^1N(R^2)(R^3)$ で表される乳化剤（E）は、残基R¹に、モノマー（A）との共重合に利用できる1、2、または3つの炭素-炭素二重結合を含む。

30

【 0 0 4 1 】

同じことが、実施例に記載されおよび使用された乳化剤 E Q 1

【 化 4 】



40

に当てはまり、ここで、R は $C_{15}H_{31-2n}$ を表し、 $n \neq 0$ 、すなわち、 $n = 1, 2$ 、および3である。そのような場合、一般式

【 化 5 】



50

で表される乳化剤 (EQ) は、残基 R^1 に、モノマー (A) との共重合に利用できる 1、2、または 3 つの炭素 - 炭素二重結合を含む。

【0042】

上記群 a 1)、a 2)、および a 9) 由来のモノマーは、好ましくはモノマー (A) として選択される。群 a 1) のうち、(メタ) アクリル酸のアルキルエステル、例えば、(メタ) アクリル酸およびイソボロニル (メタ) アクリレートの $C_1 - C_4$ アルキルエステル等を使用することがより特に好ましい。群 a 2) のうち、(メタ) アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、例えば、(メタ) アクリル酸のヒドロキシ $C_2 - C_4$ アルキルエステル、および / または (メタ) アクリル酸のアミノアルキルエステル、特に、(メタ) アクリル酸の N, N - ジアルキルアミノアルキルエステル、より特に好ましくは (メタ) アクリル酸の N, N - ジ - $C_1 - C_4$ アルキルアミノ - $C_2 - C_4$ アルキルエステルを使用することがより特に好ましい。乳化剤 (E) または (EQ) が重合性炭素 - 炭素二重結合を有さない場合、すなわち、モノマー (A) と重合することができない場合、および / または一次分散体がさらなるカチオン性付着性樹脂、例えば、エポキシアミン樹脂等を含まない場合、(メタ) アクリル酸のアミノアルキルエステル、特に (メタ) アクリル酸の N, N - ジアルキルアミノアルキルエステル、より特に好ましくは (メタ) アクリル酸の N, N - ジ - $C_1 - C_4$ アルキルアミノ $C_2 - C_4$ アルキルエステルが特に好ましく使用される。しかしながら、重合性乳化剤 (E) または (EQ) および / または他のカチオン性付着性樹脂の存在下でさえ、上記 (メタ) アクリル酸のアミノアルキルエステルを有利に使用することができる。ビニル芳香族炭化水素、例えば、特にスチレンおよび / または 1, 1 - ジフェニルエチレンは、モノマー a 9) として好ましく使用することができる。

10

20

【0043】

同種類の群 (a) または相補的な反応性官能基 (b) と熱的開始架橋反応を生じ得る反応性官能基 (a) を含む少なくとも 1 つのモノマー (A) を使用することが好ましい。これらの群 (a) または (a) および (b) は、自己架橋特性を有するモノマー (A) から生じる (コ) ポリマーに存在してよい。従って、本発明により使用される適切な一次分散体およびそれから製造される本発明のコーティング剤はまた自己架橋性でもある。

【0044】

しかしながら、相補的な反応性官能基 (b) は、以下に記載される架橋剤 (V) に存在してもよく、架橋剤 (V) は、その製造前、製造中、および / または製造後に一次分散体に添加することができる。適切な一次分散体および製剤およびそれから製造される調整剤は、この場合に外的に架橋する。

30

【0045】

用語「自己架橋」および「外的架橋 (externally cross-linking)」について、さらに Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York、1998 年 (keyword: 「Haertung」(「硬化」)、274 - 276 頁) がさらに参照される。

【0046】

従って、それぞれ相補的な基 (a) または (a) および (b) の選択は、一次分散体の貯蔵の間、望ましくない反応が起こらず、および / または化学線によるさらなる硬化を防止または抑制するだけでなく、その温度範囲において架橋が起こることにも着目する。

40

【0047】

本発明のコーティング剤とともに、室温 ~ 180 の架橋温度を使用することが好ましい。このため、一方では、チオ、ヒドロキシ、メチロール、メチロールエーテル、N - メチロール - N - アルコキシメチルアミノ、イミノ、カルボアメート、アロファナートおよび / またはカルボキシ基、特にモノマー (a 2) で示されているような特にアミノ、アルコキシメチルアミノ、またはヒドロキシ基、特にヒドロキシ基を有するモノマー (A) を使用することが好ましく、他方では、無水物、カルボキシル、エポキシ、ブロック化イソ

50

シアネート、ウレタン、メチロール、メチロールエーテル、N - メチロール - N - アルコキシメチルアミノ、シロキサン、アミノ、ヒドロキシ、および / または β - ヒドロキシアルキルアミド基ではなく、特にブロック化イソシアネート、ウレタン、またはメチロールエーテル基を有する架橋剤を使用することが好ましい。メチロール、メチロールエーテル、および N - メチロール - N - アルコキシメチルアミノ基は、自己架橋一次分散体を製造するために好ましく使用される。

【0048】

特に反応性の相補的な基 (a) または (b)、例えばイソシアネート基が使用される場合、それらを含む成分、好ましくは架橋剤が一次分散体の使用直前に、最初に添加される。

10

【0049】

反応性が低い相補的な基 (a) または (b) が使用される場合、それらを含む成分は好ましくは、製造前または製造中に一次分散体に添加される。これは、それらが、それらから製造される一次分散体に、並びに本発明の製剤および調製物に、外側から含有されるためである。本発明の製剤および調製剤はまた、単一成分系として、当業者に認識される。例えば、電着塗料は、典型的にそのような単一成分系である。好ましくは、本発明の顔料および / またはフィラー含有製剤は、単一成分系として処方される。

【0050】

分子量分布に関して、モノマー (A) および任意に乳化剤 (E) または (EQ) から形成される (コ) ポリマーは制限されない。しかし、有利には、(共) 重合は、標準物質としてポリスチレンを使用したゲル浸透クロマトグラフィにより測定される分子量分布 M_w / M_n が、1.2 未満、特に好ましくは 1.0 未満、特に 1.07 未満になるように実行される。

20

【0051】

< 乳化剤 (E) および (EQ) >

一次分散体を製造するために使用される乳化剤 (E) および / または (EQ) は、一般式：

【化6】



30



(式中：

R^1 は少なくとも 1 つの芳香族基および少なくとも 1 つの脂肪族基を含み、15 ~ 40 の炭素原子を有し、およびヒドロキシ基、チオール基、および第 1 級または第 2 級アミノ基から選択される少なくとも 1 つの官能基を含み、および / または少なくとも 1 つの炭素 - 炭素多重結合を含んでなる部分であり；

R^2 、 R^3 および R^4 は互いに独立して、同一または異なる、1 ~ 14 の炭素原子を有する脂肪族部分であり；および

【化7】



は有機酸または無機酸 HX の酸アニオンを表す) で表される。

【0052】

炭素 - 炭素多重結合は、本明細書においては炭素 - 炭素二重結合または炭素 - 炭素三重結合であると理解すべきである。好ましくは、炭素 - 炭素多重結合は、炭素 - 炭素二重結合を含む。

【0053】

好ましくは、部分 R^1 は、芳香族基 $G r a r o m$ 並びに $G r a r o m$ に結合した 2 つの

50

脂肪族基 G_{rali1} および G_{rali2} を有する。特に好ましくは部分 R^1 は、構造 $G_{rali1} - G_{arom} - G_{rali2}$ を有する。

【0054】

好ましくは部分 R^1 は、少なくとも1つの脂肪族基 G_{rali1} に、少なくとも1つの炭素 - 炭素多重結合、特に好ましくは少なくとも1つの炭素 - 炭素二重結合を有する。炭素 - 炭素多重結合、特に炭素 - 炭素二重結合の存在は、乳化剤の使用により製造される分散体およびコーティング剤の剪断安定性に良好な効果を与える。特に、分散体およびコーティング剤組成物中での乳化剤の所望でない移動を防止するまたは減少させることができる。特に好ましくは部分 R^1 は、少なくとも1つの脂肪族基 G_{rali1} に1～3つの炭素 - 炭素二重結合を含む。

10

【0055】

より特に好ましくは部分 R^1 は、少なくとも1つの脂肪族基 G_{rali1} に、少なくとも1つの炭素 - 炭素多重結合、特に少なくとも1つの炭素 - 炭素二重結合、好ましくは1～3つの炭素 - 炭素二重結合を含み、さらに、前記脂肪族基 G_{rali1} とは異なる第2脂肪族基 G_{rali2} にヒドロキシ基、チオール基、および第1級または第2級アミノ基から選択される少なくとも1つの官能基を含む。ヒドロキシ基、チオール基、および第1級または第2級アミノ基は、前記架橋剤とは異なるラッカー、例えば、ブロック化または非ブロック化ポリイソシアネート、アミノプラスチック樹脂等、例えば、メラミン - ホルムアルデヒド樹脂、トリス（アルコキシカルボニルアミノ）トリアジンに典型的な架橋剤、またはエポキシ基を含有する樹脂とでさえ反応性を有する乳化剤を与える。従って、ヒドロキシ基、チオール基、および/または第1級または第2級アミノ基を有するそのような乳化剤を含有する一次分散体を、一次分散体を用いて製造されるコーティング剤の硬化工程の間、コーティング剤中に化学的に導入することができ、これによって、乳化剤の所望としない移動を防止または減少させることができる。

20

【0056】

少なくとも1つの炭素 - 炭素二重結合を有する部分 R^1 における少なくとも1つの脂肪族基 G_{rali1} は、直鎖または分岐であってよいが、好ましくは直鎖である。部分 R^1 における少なくとも1つの脂肪族基 G_{rali1} は、置換または非置換であってもよいが、好ましくは非置換である。また、この脂肪族基は、O、SおよびNからなる群から選択されるヘテロ原子を含んでよいが、好ましくはヘテロ原子を含まない。このため、部分 R^1 における脂肪族基は、特に好ましくは直鎖、非置換、およびヘテロ原子非含有であり、1～3つの二重結合を含む。好ましくは基 G_{rali1} は、8～30、特に好ましくは10～22、より特に好ましくは12～18の炭素原子、例えば、15の炭素原子を含む。

30

【0057】

ヒドロキシ基、チオール基、および第1級または第2級アミノ基（その中でもOH基が特に好ましい）から選択される少なくとも1つの官能基を有し、 G_{rali1} とは異なった、部分 R^1 における少なくとも1つの脂肪族基 G_{rali2} は、直鎖または分岐であってよいが、好ましくは直鎖である。部分 R^1 における少なくとも1つの脂肪族基 G_{rali1} は、置換または非置換であってもよいが、好ましくは非置換である。また、この脂肪族基は、O、S、およびN（その中でもOが好ましい）からなる群から選択されるヘテロ原子を含有してよい。脂肪族基 G_{rali2} は好ましくは、乳化剤（E）または（EQ）の上記一般式に示される窒素原子に直接結合される。本明細書において「本発明の乳化剤（E）または（EQ）の一般式における窒素原子」とは、部分 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 に結合される正に帯電した窒素を意味する。好ましくは、ヒドロキシ基、チオール基、および第1級または第2級アミノ基から選択される少なくとも1つの官能基は、乳化剤（E）または（EQ）の上記一般式における窒素原子に対してβ位にある。前記基の一つが乳化剤（E）の一般式における窒素原子に対してβ位にある場合、第3級の窒素原子に分子内水素結合が形成されてよく、第3級窒素原子の触媒特性が減少する。結果として、これにより、通常、アミン触媒化反応を起こし得るそのような一次分散体または顔料および/またはフィラー含有製剤またはそれから製造されるコーティング剤組成物の分散安定

40

50

性および貯蔵安定性をさらに向上させることが可能となる。本乳化剤（E Q）の特定の利点は、本発明の乳化剤の一般式における窒素原子の永久的な正電荷である。結果として、永久的な正電荷により、本発明のそのような一次分散体またはそれから製造されるコーティング剤組成物の分散安定性および貯蔵安定性をさらに向上させること、およびアミン触媒化反応を防止することが可能となる。

【0058】

ヒドロキシ基、チオール基、または第1級または第2級アミノ基が、一般式（E）または（E Q）の乳化剤の窒素原子に対してβ位にあるそのような乳化剤（E）および（E Q）の別の利点は、金属イオンを有するキレートを形成する可能性にあり、本発明の顔料および/またはフィラー含有製剤が、金属イオンを付着すべきコーティング剤組成物に、特に使用される場合に有用である。相応に、キレート化金属イオンは、改善された付着を与え、そのような塗装の腐食保護効果を向上することができる。より特に好ましくは、ヒドロキシ基が前記窒素原子に対してβ位にある。好ましくは、基 Gr_{ali2} は2～10、特に好ましくは2～8、より特に好ましくは2～6の炭素原子、例えば、2または3の炭素原子を含む。

10

【0059】

部分 R^1 における芳香族基 Gr_{arom} は好ましくは、フェニレンまたはナフチレン基、好ましくはフェニレン基である。芳香族基 Gr_{arom} は置換または非置換であってよいが、好ましくは非置換である。芳香族基 Gr_{arom} は、O、S、およびNからなる群から選択されるヘテロ原子を含有してよいが、好ましくはヘテロ原子を含有しない。好ましくは、基 Gr_{arom} は6～15、特に好ましくは6～12、より特に好ましくは6～10の炭素原子、例えば、6つの炭素原子を含有する。

20

【0060】

特に好ましくは、式：

【化8】



（式中：

Gr_{ali1} は、直鎖、非置換、およびヘテロ原子非含有であり、1～3、好ましくは1または2の二重結合を有し；

30

Gr_{arom} はフェニレン基またはナフチレン基であり；および

Gr_{ali2} は直鎖であり、好ましくは乳化剤（E Q）の一般式における窒素原子に対してβ位にヒドロキシ基を有し、および好ましくは Gr_{arom} がフェニレン基であり、基 Gr_{ali1} および Gr_{ali2} が別のメタ位のフェニレン基に結合されている場合、エーテル基の形態でヘテロ原子としてOをさらに含有する）

で表される部分 R^1 である。

【0061】

R^2 、 R^3 および R^4 部位は、互いに独立して、1～14、好ましくは2～10、特に好ましくは2～8の炭素原子を有する同一または異なる脂肪族部分を表す。 R^1 が、ヒドロキシ基、チオール基、および第1級または第2級アミノ基から選択される官能基を含有しない場合、 R^1 は少なくとも1つの部分 R^2 、 R^3 および R^4 がそのような官能基を有するときに特に有用である。より特に好ましくは、少なくとも2つの部分 R^2 、 R^3 および R^4 は、ヒドロキシ基、チオール基、および第1級または第2級アミノ基から選択される官能基を有する。それらのうち、ヒドロキシ基がより特に好ましい。特に好ましくは、前記官能基は部分 R^2 、 R^3 および R^4 では末端であるが、部分 R^1 においては非末端である。

40

【0062】

また、部分 R^2 、 R^3 および R^4 は、直鎖または分岐であってよいが、好ましくは直鎖状である。部分 R^2 、 R^3 および R^4 は炭素-炭素多重結合を有してよいが、好ましくは飽和されている。

50

【 0 0 6 3 】

好ましくは、上述のヒドロキシ、チオール、および第 1 級および第 2 級アミノ基に加え、脂肪族部分 R^2 、 R^3 および / または R^4 は、少なくとも 1 以上、好ましくは正確に 1 以上のエーテル基、エステル基、およびアミド基から選択される官能基を含有する。エーテル酸素、 $-O-C(=O)-$ 基の $-O-$ 、およびアミド基のアミド窒素は、好ましくは乳化剤 (E) または (EQ) の一般式の窒素原子について β 位にある。

【 0 0 6 4 】

乳化剤 (EQ) において、アニオン

【化 9】



10

は、有機酸または無機酸 HX の酸アニオンであり、好ましくはハライドを除く。特に好ましくは、これはモノカルボン酸のアニオン、例えば、陰極電着塗料樹脂の中和に使用されるモノカルボン酸を含む。モノカルボン酸の適当なアニオンは、1 ~ 10 の炭素原子を有するもの、例えば、ホルメート、アセテートまたはラクテート等である。特に好ましくは

【化 1 0】



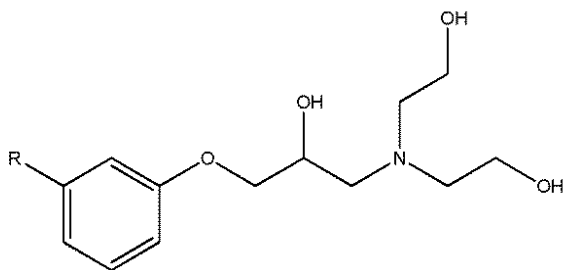
は、ヒドロキシカルボン酸のアニオン、特にラクテートを表す。

【 0 0 6 5 】

20

本発明の特に好ましい実施態様において、乳化剤 (E) は、下記式：

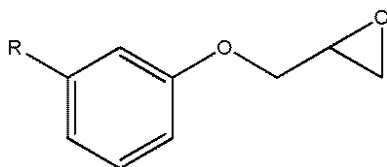
【化 1 1】



30

(式中、 $R = C_{15}H_{31-2n}$ および $n = 0 \sim 3$ であってよく、すなわち、部分 R は 0 ~ 3 の炭素 - 炭素二重結合を有してよい) を有する中国特許出願 CN 102633661 A および CN 102875394 A に記載されているようなカルダノールアミノポリオールを与える。この化合物は、本発明の実施例の項に記載されているような乳化剤 E 1 の中和形態を与える。例えば、この化合物は、式：

【化 1 2】



40

(式中、 $R = C_{15}H_{31-2n}$ および $n = 0 \sim 3$) で示されるカルダノールグリシジルエーテルに、ジエタノールアミンを添加し、次いでオキシラン環を開環することにより得ることができる。そのようなカルダノールグリシジルエーテルは、例えば、Cardolite Europe N.V. (Gent, Belgium) 製の Cardolite (登録商標) NC 513 として入手可能である。

【 0 0 6 6 】

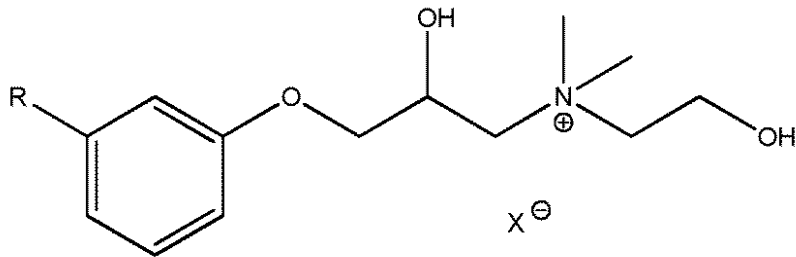
50

カルダノールグリシジルエーテルから開始する場合、オキシラン環に、一般式 $\text{HN}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ のアミンを添加することにより、様々な種類好ましい乳化剤を製造することが可能である。従って、部分 R^2 および R^3 は、上記に特定された意味を有する。

【0067】

本発明の特に好ましい実施態様において、乳化剤 (EQ) は、下記式：

【化13】



10

【0068】

(式中、Rは $\text{C}_{1-5}\text{H}_{3-2n}$ を表し、

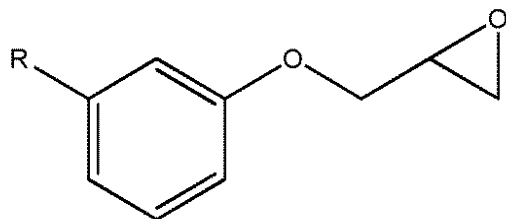
【化14】



20

はラクテートまたは有機酸の他のアニオンを表し、および $n = 0 \sim 3$ であってよく、すなわち、部分 R は 0 ~ 3 の炭素 - 炭素二重結合を有してよい) に示されるようなものを与える。この化合物は、例えば、式

【化15】



30

(式中、Rは $\text{C}_{1-5}\text{H}_{3-2n}$ を表し、 $n = 0 \sim 3$ を表す) のカルダノールグリシジルエーテルに、N, N - ジメチルエタノールアミンラクテートを添加し、次いでオキシラン環を開環することにより得ることができる。

カルダノールグリシジルエーテルから開始する場合、例えば、一般式

【化16】



40

で表されるアンモニウム塩をオキシラン環に添加することにより、本発明の種々の好ましい乳化剤を製造することが可能である。ここで、部分 R^2 、 R^3 および R^4 および

【化17】

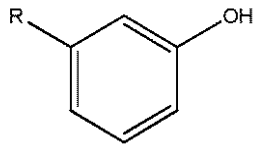


は上記に特定された意味を有する。

【0069】

カルダノールグリシジルエーテルを製造するための開始剤は、下記式

【化 18】



(式中、Rは $C_{15}H_{31-2n}$ を表し、 $n = 0 \sim 3$ を表す)

で表される天然由来物質カルダノールである。天然由来化学として知られているように、特に天然由来の脂肪および油並びに天然由来の産物、これらの物質は通常、炭素 - 炭素二重結合の異なる数を有する個々の化合物の混合物として存在している。天然産物のカルダノールは、個々の成分が、R鎖における二重結合の数に違いがある一つのそのような混合物である。最も一般的な個々の成分は、0 ~ 3の二重結合を含有する。カルダノールグリシジルエーテルを製造するために、例えばエピクロロヒドリンと反応させる。

10

【0070】

本発明により使用される一次分散体の全ての実施態様について、一つの乳化剤(E)または(EQ)だけでなく、複数の乳化剤(E)および/または(EQ)の混合物も使用することができる。その中でも、特に好ましいのは、乳化剤の一部が部分 R^1 に炭素 - 炭素多重結合を有し、別の部分が部分 R^1 に炭素 - 炭素多重結合を含まないこれらの混合物である。複数の乳化剤(E)および/または(EQ)が使用される場合、好ましくは50モル%より多くの、特に好ましくは70モル%より多くの部分 R^1 が炭素 - 炭素多重結合を含み、炭素 - 炭素二重結合が特に好ましい。上述のカルダノール誘導体に関し、これは、部分 $R = C_{15}H_{31-2n}$ において、好ましくは50モル%より多くの、特に好ましくは70モル%より多くの部分Rで $n = 1$ または3、および残基Rで $n = 0$ を意味する。しかしながら、 $n = 1 \sim 3$ 、または $n = 0$ を有するこれらの乳化剤(E)および/または(EQ)のみから構成される乳化剤混合物を使用することも可能である。

20

【0071】

本発明により使用される一次分散体において、乳化剤(E)および(EQ)は好ましくは、それぞれ分散体1リットルの重量に基づき、1 ~ 10重量%の量、特に好ましくは2 ~ 8重量%の量、より特に好ましくは3 ~ 6重量%の量である。

【0072】

30

< 顔料およびフィラー >

主に、全ての無機顔料および有機顔料およびフィラーは、顔料およびフィラーとして使用することができる。顔料およびフィラーは通常、顔料および/またはフィラー含有製剤の意図する目的に応じて選択される。製剤が使用される場合、例えば、酸のpH値を有することが公知である陰極電着塗料の色素付着のために、例えば、チョーク(chalk)顔料またはチョークフィラー(炭酸カルシウム)は、酸媒体に完全に溶解するであろうから製剤に適さない。しかしながら、例えば、それによって触媒活性金属イオンがゆっくりおよび徐々に放出される場合には、コーティング剤中の顔料の部分的な溶解が望ましい。

【0073】

典型的な無機顔料は、酸化物および酸化物 - 水酸化物顔料、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、および酸化クロム；酸化物混合相顔料等、例えば、ピスマス - モリブデン - パナジウム - オキシドイエロー、クロムチタンイエロー、スピネルブルー、鉄マグネシウムブラウン、亜鉛鉄ブラウン、鉄マンガンブラック、およびスピネルブラック；硫化物および硫化物セレニド顔料等、例えば、硫化亜鉛、リトボン、カドミウムイエロー、およびカドミウムレッド；炭化物顔料等、例えば、炭化カルシウム(上述の技術的制限を伴う)；クロム酸塩およびクロム酸塩 - モリブデン混合相顔料等、例えば、クロムイエローおよびモリブデンオレンジおよびレッド；錯体塩顔料、例えば、鉄ブルー；ケイ酸塩顔料、例えば、ケイ酸アルミニウムおよびウルトラマリン(ブルー、バイオレット、およびレッド)；化学元素由来の顔料、例えば、アルミニウム、銅 - 亜鉛アロイ、およびカーボンブラック；並びに他の顔料、例えば、硫化バリウム等である。

40

50

【 0 0 7 4 】

典型的な有機顔料は、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、および多環式顔料、例えば、ペリレン顔料およびフタロシアニン顔料等である。

【 0 0 7 5 】

典型的な無機フィラーは、ケイ酸塩、例えば、タルクおよびカオリン；ケイ酸、例えば、沈殿化または発熱性ケイ酸等；酸化物、例えば、水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウム等；硫化物、例えば、沈殿硫酸バリウム等；および硫化カルシウム、並びに種々の炭化物である。

【 0 0 7 6 】

本明細書において、顔料およびフィラーは、典型的な顔料およびフィラーの働きに加え、触媒的な働きをすることもできるこれらの難溶性化合物も包含する。このため、顔料として導入されるための主バインダーおよび架橋剤間の架橋反応に触媒作用を及ぼす難溶性ビスマス化合物のための電着塗装を製造することが特に好ましい。難溶性ビスマス化合物の典型的な代表例は、例えば、次硝酸ビスマスおよび次サリチル酸ビスマスがである。顔料および／またはフィラー含有製剤を用いて得ることができ、難溶性ビスマス化合物を含む水性製剤に、継続的な可溶ビスマスを製造するため、錯体形成剤、例えば、EDTA、ピシン等を添加することが可能である。

【 0 0 7 7 】

顔料およびフィラー間の厳格な区別は、本発明に必要ではない。実用的には、区別するために屈折率がよく用いられる。顔料は一般に、1.7を超える屈折率を有すると言われているが、フィラーはより低い屈折率を有する。

【 0 0 7 8 】

一次分散体中で顔料およびフィラーのより好適な分散性を達成するために、共溶媒として、湿潤剤および／または分散剤、特にモノアルコールまたはグリコールを一次分散体に添加してもよい。

【 0 0 7 9 】

< 架橋剤 (V) >

より特に有利に使用できる一次分散体およびコーティング剤は、モノマー (A) および少なくとも1つの乳化剤 (E) または (E Q) が、少なくとも1つの疎水性の架橋剤、すなわち、実質的に水に不溶な架橋剤 (cross - linking agent) (本明細書において架橋剤 (cross - linker) とも称される) の存在下で (共) 重合される場合に生じる。顔料および／またはフィラー含有製剤のさらなる発展において、架橋剤は、その後一次分散体または顔料および／またはフィラー含有製剤と混合してもよい。

【 0 0 8 0 】

好ましくは、実質的に水不溶性架橋剤は、上記に記述した反応性官能基 (a) または (b) を含有し、それは、得られる (コ) ポリマーおよび／または乳化剤 (E) および／または (E Q) に存在する相補的な反応性官能基 (a) または (b) と架橋反応を起こす。得られる一次分散体は、特に好適な分布で架橋剤を含有し、架橋反応が特に好適に進行する。このため、架橋剤が従来技術の方法により製造された対応する分散体よりも、少ない架橋剤を使用することができる。

【 0 0 8 1 】

特に適当な疎水性架橋剤、すなわち、実質的に水不溶性の架橋剤の例は、ブロック化ポリイソシアネート、トリス (アルコキシカルボニルアミノ) トリアジン、またはエーテル化アミノプラスト樹脂であり；ブロック化ポリイソシアネートがより特に適切である。

【 0 0 8 2 】

< ブロック化ポリイソシアネート >

ブロック化された適当な有機ポリイソシアネートの例は、特に、脂肪族、脂環族、芳香脂肪族、および／または芳香族結合化イソシアネート基を有するいわゆる、ラッカーポリイソシアネートである。1分子につき、平均2～5、特に好ましくは2.5～5のイソシ

10

20

30

40

50

アネート基を有するポリイソシアネートを使用することが好ましい。

【0083】

ブロック化された特に適当なポリイソシアネートの例は、イソシアヌレート、ピウレット、アロファネート、イミノオキサジアジンジオン、ウレタン、ウレア、および/またはウレトジオン基を有するポリイソシアネートである。

【0084】

ウレタン基を有するポリイソシアネートは、例えばイソシアネート基の一部と、ポリオール、例えばトリメチロールプロパンおよびグリセロール等との反応により得られる。例えばトリメチロールプロパンを3当量のジイソシアネートと反応させる場合、その結果は、実質的にトリイソシアネートである。

【0085】

ブロック化するポリイソシアネートを製造するために、脂肪族または脂環族ジイソシアネート、特に、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、トルエン-2,4-ジイソシアネート、およびトルエン-2,6-ジイソシアネート；例えば商品名DDI 1410でヘンケル社により市販され、特許文献WO97/49745およびWO97/49747に記載されているようなダイマー脂肪酸由来のジイソシアネート、特に、2-ヘプチル-3,4-ビス(9-イソシアナトノニル)-1-ペンチル-シクロヘキサン；または1,2-、1,4-または1,3-ビス(3-イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,2-、1,4-または1,3-ビス(2-イソシアナトエス-1-イル)シクロヘキサン、1,3-ビス(3-イソシアナトプロピ-1-イル)シクロヘキサン、または1,2-、1,4-または1,3-ビス(4-イソシアナトブト-1-イル)シクロヘキサン、1,8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチル-オクタン、1,7-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルヘプタン、または1-イソシアナト-2-(3-イソシアナトプロピル)シクロヘキサン、またはそれらの混合物を使用することが好ましい。

【0086】

ジイソシアネートは、ブロック化ジイソシアネートを製造するために使用してもよい。しかしながら、好ましくは、それらは単独で使用されず、むしろ平均して2つより多くのイソシアネート基を有するポリイソシアネートとの混合物で使用される。

【0087】

より特に好ましくは、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、トルエン-2,4-ジイソシアネート、および/またはトルエン-2,6-ジイソシアネートに基づくウレトジオン基および/またはイソシアヌレート基および/またはアロファネート基を有するポリイソシアネート、並びに上記ジイソシアネートの付加体と、ポリオール、特にトリオール、例えばトリメチロールプロパンおよびグリセロール等との混合物である。

【0088】

ブロック化ジイソシアネートまたはポリイソシアネートを製造するための適当なブロッキング剤の例は、米国特許文献US-A-4,444,954に開示されているブロッキング剤、例えば、

b1) フェノール類、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、クロロフェノール、エチルフェノール、t-ブチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシ安息香酸エステル、または2,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン；

b2) ラクタム類、例えば、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム、またはβ-プロピオラクタム；

b3) 活性メチレン化合物、例えば、ジエチルマロナート、ジメチルマロナート、エチルアセトアセテート、メチルアセトアセテート、またはアセチルアセトン；

10

20

30

40

50

b 4) アルコール類、例えば、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、イソブタノール、t - ブタノール、n - アミルアルコール、t - アミルアルコール、ラウリルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ブチルジグリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメタノール、グリコール酸、グリコール酸エステル、乳酸、乳酸エステル、メチロールウレア、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、エチレンクロロヒドリン、エチレンプロモヒドリン、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール、1, 4 - シクロヘキシルジメタノール、またはアセトシアンヒドリン；

b 5) メルカプタン類、例えば、ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、t - ブチルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタン、2 - メルカプト - ベンゾチアゾール、チオフエノール、メチルチオフエノール、またはエチルチオフエノール；

b 6) 酸アミド類、例えば、アセトアニリド、アセトアニシジンアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸アミド、ステアリン酸アミド、またはベンズアミド；

b 7) イミド類、例えば、スクシンイミド、フタルイミド、またはマレイミド；

b 8) アミン類、例えば、ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、N - フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、またはブチルフェニルアミン；

b 9) イミダゾール類、例えば、イミダゾールまたは2 - エチルイミダゾール；

b 10) ウレア類、例えば、ウレア、チオウレア、エチレンウレア、エチレンチオウレア、または1, 3 - ジフェニルウレア；

b 11) カルバメート類、例えば、N - フェニルカルバミン酸フェニルエステルまたは2 - オキサゾリドン；

b 12) イミン類、例えばエチレンイミン；

b 13) オキシム類、例えばホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジイソブチルケトキシム、ジアセチルモノキシム、ベンゾフェノンオキシム、またはクロロヘキサノンオキシム；

b 14) 亜硫酸塩類、例えば亜硫酸水素ナトリウムまたは亜硫酸水素カリウム；

b 15) ヒドロキサム酸エステル類、例えばベンジルメタクリロヒドロキシアメート (B MH) またはアリルメタクリロヒドロキシアメート；

b 16) 置換ピラゾール類、特にジメチルピラゾールまたはトリアゾール；および

b 17) 上述のブロッキング剤の混合物等

である。

【0089】

< アミノプラスト樹脂 >

適当な完全エーテル化アミノプラスト樹脂の例は、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、またはウレア樹脂である。また、適当なものは、メチロールおよび/またはメトキシメチル基が、カルバメート基またはアロファナート基により、部分的に脱官能基化された慣用および公知のアミノプラスト樹脂である。この種類の架橋剤は、特許文献US 4 7 1 0 5 4 2 A 1およびEP 0 2 4 5 7 0 0 B 1並びにB. Singhら、Advanced Organic Coatings Science and Technology Series、1991年、13巻、193 - 207頁の「Carbamylnmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry」の項目に記載されている。

【0090】

< トリス (アルコキシカルボニルアミノ) トリアジン >

適当なトリス (アルコキシカルボニルアミノ) トリアジンは、例えば、特許文献US 4, 939, 213 A 1、US 5, 084, 541 A 1、またはEP 0 6 2 4 5 7 7 A 1に記載されている。特に、トリス (メトキシ - 、トリス (ブトキシ - および/またはトリス

10

20

30

40

50

(2 - エチルヘキソキシカルボニルアミノ) トリアジンを使用してよい。

【 0 0 9 1 】

上述の架橋剤のうち、ブロック化ポリイソシアネートは、特別な利点を与えるため、本発明でより特に好ましく使用される。

【 0 0 9 2 】

架橋剤に相補的な反応性官能基 (a) または (b) を含有するモノマー (A) の比は、幅広く変化し得る。本発明によれば、(A) の相補的な反応性官能基 (a) または (b) と架橋剤の相補的な反応性官能基 (a) または (b) とのモル比は 5 : 1 ~ 1 : 5 、好ましくは 4 : 1 ~ 1 : 4 、特に好ましくは 3 : 1 ~ 1 : 3 、特に 2 : 1 ~ 1 : 2 である。モル比が約または正確に 1 : 1 である場合が特に有利である。

10

【 0 0 9 3 】

< 一次分散体の他の成分 >

本発明により使用される一次分散体の他の成分は、一次分散体の製造方法を制御するおよび行うために使用されるもの、例えば、フリーラジカルエマルジョン重合の開始剤、またはポリマーの分子量を制御し得る化合物等、例えば、メルカプタン、特にドデシルメルカプタン、並びに後者の適用領域に関する一次分散体の特徴的な性質を最適化するものに分けることができる。

【 0 0 9 4 】

< フリーラジカルエマルジョン重合の開始剤 >

本発明により使用されるモノマー (A) および任意に重合性乳化剤 (E) または (E Q) は通常、少なくとも 1 つの水溶性および / または油溶性フリーラジカル形成開始剤の存在下で、互いにコポリマー中で反応される。利用可能な開始剤の例は、ジアルキルペルオキシド、例えばジ - t e r t - ブチルペルオキシドまたはジクミルペルオキシド ; ヒドロペルオキシド、例えばクメンヒドロペルオキシドまたは t e r t - ブチルヒドロペルオキシド ; パーエステル、例えば t e r t - ブチルパーベンゾエート、t e r t - ブチルパービバレート、t e r t - ブチルパー - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエートまたは t e r t - ブチルパー - 2 - エチルヘキサノエート ; ペルオキシジカーボネート、例えばビス (4 - t e r t - ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネート ; カリウム、ナトリウムまたはアンモニウムペルオキシジスルフェート ; アゾ開始剤、例えばアゾジニトリル、例えばアゾビスイソブチロニトリル ; 開始剤、例えばベンゾピナコールシリルエーテル ; または非酸化開始剤と過酸化水素との組み合わせである。

20

30

【 0 0 9 5 】

独国特許出願 D E 1 9 6 2 8 1 4 2 A 1 (3 頁、4 9 行目 ~ 4 頁、6 行目) に記載されている。これらの開始剤の組み合わせを使用することも可能である。

【 0 0 9 6 】

好ましくは、反応混合物中の開始剤の比率は、それぞれ、モノマー (A) と開始剤の総量に対して、0 . 1 ~ 1 . 5 重量 % 、特に好ましくは 0 . 2 ~ 1 . 0 重量 % 、より特に好ましくは 0 . 3 ~ 0 . 7 重量 % である。

【 0 0 9 7 】

< 分子量の調整剤 >

分子量の調整剤として、好ましくは水不溶性分子量調整剤を使用することができる。メルカプタン、例えば、t e r t - ドデシルメルカプタン等が特に適当である。

40

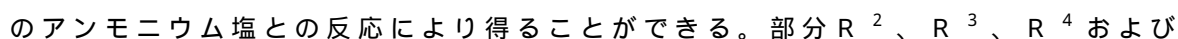
【 0 0 9 8 】

< 一次分散体の特性を決定する他の成分 >

使用し得る一次分散体の他の成分の例は、水不溶性低分子、オリゴマーまたはポリマー物質である。適当な疎水性化合物の例は、オリゴマーおよび / またはポリマー重合生成物、重縮合生成物、および / または重付加生成物である。特に、顔料および / またはフィラー含有製剤の続く使用に適応するポリマー、特にコーティング剤型の使用が可能である。例えば、コーティング剤、特に重合前または重合中に導入されるために、電着塗装に通常使用されるようなエポキシアミン付加体を組み込むことが可能である。第四級窒素原子を

50

【化 1 9】



【化 2 0】



10

【 0 0 9 9 】

20

【 0 1 0 0 】

20

【 0 1 0 1 】

30

【 0 1 0 2 】

【 0 1 0 3 】

40

【 0 1 0 4 】

50

【 0 1 0 5 】

しかしながら、水性媒体は純水も含んでよい。

【 0 1 0 6 】

(共) 重合は、上記室温 (2 5) で有利に行われ、2 5 ~ 9 5 、より特に好ましくは 3 0 ~ 9 0 の温度範囲を選択することが好ましい。好ましくは、重合は保護ガス雰囲気、特に窒素雰囲気下で行われる。

【 0 1 0 7 】

特に軽い揮発性モノマー (A) の使用により、圧力下、好ましくは 1 . 5 ~ 3 0 0 0 パール、特に好ましくは 5 ~ 1 5 0 0 パール、特に 1 0 ~ 1 0 0 0 パールで行うことも可能である。ここで、9 5 よりも高い温度を特定の場合に使用することもできる。

【 0 1 0 8 】

重合は一般には、水溶性開始剤により活性化され、およびもたらされる。適用な開始剤の例は、ナトリウム、カリウム、およびアンモニウムパースルフェート、または *tert* - ブチルヒドロペルオキシドである。*tert* - ブチルヒドロペルオキシドを使用することが特に好ましく、それは、例えば、鉄 (*II*) イオンの触媒量により活性化することができる。これはヒドロキシドイオンおよび *tert* - ブトキシドラジカルを生じさせる。形成される鉄 (*III*) は、還元剤により鉄 (*II*) イオンにまた還元することができる。ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートは、適当な還元剤の例である。高水準の残余モノマーを有する場合、さらなる量の開始剤をさらに追加することにより、後重合を行うことを必要としてよい。

10

【 0 1 0 9 】

ここで、方法は回分式法で行うこともできる点で特に有利である。さらに、独国特許出願 D E 1 9 6 2 8 1 4 2 A 1 (4 頁、6 ~ 3 6 行目) に記載される方法を使用してもよい。

20

【 0 1 1 0 】

< 顔料および / またはフィラー含有製剤の分散 >

本発明の顔料および / またはフィラー含有製剤を製造するための方法の枠組みの中で、顔料および / またはフィラーは一次分散体と混合される。混合は、顔料および / またはフィラーの分散を伴い、顔料および / またはフィラー一次粒子の最も高い保護を有する分散体を得る目的がある。

【 0 1 1 1 】

従って、混合は一次分散体に顔料および / またはフィラーをよく均一に分散させるのに有用である。簡単な攪拌は、いわゆるコングロマリット (*conglomerate*) を破壊し、すなわち、顔料およびフィラー凝集物の凝集を緩める。凝集物 (*agglomerate*) を粉砕すること、すなわち、空間的に密着している顔料および / またはフィラー凝集体には、より高い剪断力を必要とする場合が多い。表面張力に起因して共に強く密着する顔料一次粒子からなる凝集体は一般に、強い剪断力により次々に単に粉砕される。分散工程の目的は、できる限り最も高い比率の一次粒子、すなわち、個々の顔料粒子が製造される範囲で使用される顔料および / フィラーを分散することである。一次粒子、凝集体、凝集物、および凝集物のグラフの比較は、例えば、D I N 5 3 2 0 6 (シート 1) を参照できる。ここで使用される用語「粉砕」は、一次粒子のさらなる粉砕というより、むしろコングロマリット、凝集物、および / または凝集体を分割することである。

30

40

【 0 1 1 2 】

できる限り最も穏やかな粉砕方法で、顔料および / またはフィラーを混合および分散するために、さらに高い剪断力を適用して多段階混合を行うのが通常である。

【 0 1 1 3 】

まず、特に簡単な攪拌により、導入される固体、特に顔料および / またはフィラーに一次分散体を混合するのが望ましい。有利な実施態様において、1 以上の補助剤、特に湿潤剤および / または分散剤および / または有機溶媒は、攪拌前または攪拌中に一次分散体に添加してよい。分散を促進する多くの溶媒があり ; これらは、特にモノアルコールおよびグリコールを含む。湿潤剤は、いくつかの湿潤性の低い有機顔料とともに、よく使用される。

50

【0114】

好ましくは、本明細書では高速回転円板式攪拌機を含むいわゆる溶解機を用いる続く予備分散である。予備分散は通常、主な分散凝集体を確保するために高いスループットを達成することが有用である。しかしながら、易分散性顔料、例えば、二酸化チタン顔料を使用する予備分散は、全く含まれない。予備分散は、粗分散化系をいわゆるコロイド分散化系に変化させ、それは固体粒子を、その小サイズに起因して重量の影響で沈殿させないという特徴がある。予備分散は液体媒体を介して、固体粒子の表面の湿り、および最も小さな粒子中に、コングロマリット、凝集体、および凝集物の部分的な機械粉砕を含む。予備分散中の湿潤剤および/または分散体の好ましい使用はまた、再凝集に対する最も小さい粒子の安定化をもたらす。

10

【0115】

予備混合のためだけでなく、より低い剪断速度で艶消し剤を導入するために、またはいくつの場合にはより高い剪断速度の主な分散のために溶媒剤を使用することができる。

【0116】

艶消し剤を導入するための通常のオペレーションデータは、5～10分の分散時間および室温(25)～35の温度で、10～20m/s、例えば、16m/sの円周速度である。円周速度は、回転式攪拌機の回転式円周、および1時間あたりの回転数から計算される。予備混合の通常の円周速度は、約5m/sよりも高く、15～25m/s、例えば、10～20分の分散時間および35～50の温度範囲で、21m/sである。溶解剤がまた主な分散体に使用される場合には、回転速度はまた、分散体よりも約5m/s高く、例えば、20～30m/sの範囲、例えば、20～40分の範囲の分散時間および50～70の温度範囲で分散時間で、25m/s等である。上述の値は、一般的なガイドとして参照してよく；該範囲は、好ましくは500～1000kgのバッチサイズに当てはまる。

20

【0117】

異なる種類の溶解機は、詳細には、実験「Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen」、8巻、2004年、47-50頁の相当する典型的なそのオペレーションデータとともに記載されている。

【0118】

特に高質色顔料化ラッカーについて、溶解機の分散は、全ての場合において必ずしも十分でない。次いで主な分散は、例えば、いわゆるトリプルローラー、ベッドミル、またはアジテータミルで行われる。ベッドミルおよび特にアジテータミルは、それらの中でも特に適当である。上記3つの種類のミルは全て、実験「Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen」、8巻、2004年、53ff頁における、それらのための相当する典型的なオペレーションデータとともに詳細に記載されている。

30

【0119】

本発明の顔料および/またはフィラー含有製剤の分散の状態は、グラインドメーター値を計ることにより測定することができる。これは、グランド剤(ground material)の細かさの簡単な測定を含み、いわゆる大きい粒子の割合が測定される。測定および評価法は、実施例でより詳細説明され、DIN 53203に対応する。

40

【0120】

< 顔料および/またはフィラー含有製剤 >

本発明の別の主題は、本発明の製造方法により得ることができる顔料および/またはフィラー含有製剤である。文献上では、顔料製剤、顔料ペースト、またはグランド材とも呼ばれる場合が多い。

【0121】

溶解機に100gの顔料またはフィラーを分散させるには通常、顔料またはフィラーの性質に応じて、30～1000gのバインダーを必要とする。例えば、二酸化チタンは、少量のバインダー、例えば、二酸化チタン100gに対して40～60gのバインダーで

50

極めてよく分散するが、特定のケイ酸、例えば、特定のエーロシル (A e r o s i l) 等を分散させるには、エーロシル 100 g につき 900 g 以下のバインダーを必要とする。関連情報は、R o e m p p L e x i k o n L a c k e u n d D r u c k f a r b e n、1998年、369頁、キーワード「M a h l g u t」(「グランド材」)を利用できる。

【0122】

< 顔料および/またはフィラー含有製剤を含有する水性調製物 >

本発明の顔料および/またはフィラー含有製剤は、特に、コーティング材料を製造するための水性調製物を製造するために使用される。従って、本発明のさらなる主題は、水性調製物、特に本発明の顔料および/またはフィラー含有製剤を含有するコーティング剤組成物である。

10

【0123】

本発明の水性調製物は、好ましく着色されたコーティング剤組成物、より特に好ましくはカチオン性付着性電着塗料である。これらの目的用途のために、効果的な量の少なくとも1つの通常のラッカー添加剤を、その製造前、製造中、および/または製造後、本発明に使用される一次分散体に添加することができる。当業者は、通常の一般的知識に基づき、そのようなラッカー添加剤を特定することができるであろう。好ましくは、上記ラッカー添加剤が一次分散体の製造後に添加される。

【0124】

適当な添加剤の例は、熱硬化性反応希釈剤、低沸点および/または高沸点有機溶媒、UV吸収剤、光安定化剤、ラジカル補足剤、熱不安定性ラジカル開始剤、架橋触媒、発散剤 (v e n t i n g m e a n s)、滑剤、重合開始剤、酸化防止剤、乳化剤、湿潤剤、結合剤、レベリング剤、塗膜形成剤、レオロジー制御剤、または防炎剤である。適当なラッカー添加剤の他の例は、J o h a n B i e l e m a n, W i l e y - V C H, W e i n h e i m, N e w Y o r k、1998年のテキストブック「ラック添加剤」に記載されている。

20

【0125】

本発明の水性調製物、特にコーティング材料は、化学線硬化(二重硬化)により硬化可能であるべきなので、それらは好ましくは化学線により硬化し得る添加剤を含有する。化学線は電磁放射、例えば、近赤外 (N I R) 可視光、UV光、またはX-線、または粒子線、例えば電子線を含んでよい。化学線で硬化可能な適当な添加剤の例は、独国特許 D E 19709467C1に記載されている。

30

【0126】

方法論的には、本発明の水性調製物、特にコーティング剤の適用は特殊性が何らなく、あらゆる通常の塗布法、例えばスプレー、ブレード拡散 (b l a d e s p r e a d i n g)、ブラッシング、ポーリング、ティッピング、またはローリング、または、電着塗装、特にカチオン性電着塗装を用いて行うことができる。

【0127】

使用し得る基材は、熱の使用および任意に化学線の使用により、そこに配置されるラッカーの硬化によって損傷を受けず；これらは、特に金属、プラスチック、木材、セラミック、石、繊維製品、繊維複合材、レザー、ガラス、ガラス繊維、ガラスおよびロックウール、鉱物および樹脂結合化ビルディング剤、例えば、ギブスおよびセメントパネルまたはルーフトイル、並びにこれらの材料の混合物である。従って、本発明のコーティング剤は自動車用塗装以外の用途にも適当である。容器コーティングおよび電気部品の含浸または塗装は、本明細書において、コイル塗装を含む家具の塗装および産業的な塗装に特に適する。産業的な塗装の文脈においては、個人または産業用途の実用的なあらゆるパーツ、例えば、ラジエーター、家庭内用途、金属から作製される小さいパーツ、例えばスクリューおよびナット、ハブキャップ、車輪、包装、または電気部品、例えばモーター巻線または変圧器巻線を塗装するのに適する。

40

【0128】

50

導電性基板の場合には、本発明の水性調製物または本発明のコーティング剤組成物は、電着塗装、特に好ましくは陰極電着塗装を用いることにより塗布されてよい。

【0129】

従って、本発明の別の主題は、本発明の顔料および／またはフィラー含有製剤を含んでなる電着塗料組成物（略して電着塗料とも呼ばれる）。そのような電着塗料組成物は、特に陰極電着塗装に適当である。このため、本発明の別の主題は、電着塗料組成物、特に陰極付着性電着塗料組成物における本発明の顔料および／またはフィラー含有製剤の使用である。

【0130】

本発明の電着塗料は、好ましくは5～50質量%、好ましくは5～35質量%の固体含有量を有する。ここで、固体は30分間180℃で乾燥後に残存する電着塗料の成分であると理解される。

【0131】

バインダーとして、本発明の電着塗料は、好ましくは本発明の顔料および／またはフィラー含有製剤に含有される少なくとも分散化ポリマー粒子、並びに一次分散体を製造するために使用される乳化剤（E）または（EQ）を含み、その状態はポリマー粒子中に含まないまたは共重合されている。用語「バインダー」は、本明細書では、EN ISO 4618:2006年（ドイツ版）に従って、顔料および／またはフィラー含有製剤またはコーティング剤、例えば、本明細書に含まれるフィラーおよび顔料より少ないコーティング剤の不揮発性画分を意味する。

【0132】

好ましくは、本発明の製剤を含有する顔料および／またはフィラー含有製剤に含まれる分散化ポリマー粒子は、上述の架橋剤に存在する相補的な反応性官能基により熱架橋反応を起こし得る反応性官能基を含有する。適当な反応性官能基の上述の例は、ヒドロキシ基、チオール基、および第1級および第2級アミノ基、特にヒドロキシ基である。

【0133】

特に好ましくは、本発明で使用される一次分散体に含まれるポリマー粒子は、例えば、炭素-炭素二重結合またはモノマーa2)を有する乳化剤（E）または（EQ）の使用により、共重合されてよい少なくとも1種のカチオン性基および／または潜在的カチオン性基を含む。潜在的カチオン性基は、例えば、無機酸または好ましくは有機酸によるプロトン化によりアンモニウム基に変化可能な初期非電荷第1級、第2級、または第3級アミノ基である。陰極電着塗料は通常、酸の添加により通常調整される4.5～6.5のpH値を有するので、電着塗料のpH値は一般に、潜在的カチオン性基をカチオン性基に変化させるには十分である。潜在的カチオン性基のための適当な酸の例は、有機および無機酸、例えば、硫酸、リン酸、ギ酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、α-メチロールプロピオン酸、ジメチロールプロピオン酸、γ-ヒドロキシプロピオン酸、グリコール酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、糖酸、サリチル酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、またはスルホン酸、例えばアミドスルホン酸およびアルカンスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、特にギ酸、酢酸、または乳酸である。塩酸の使用は好ましくなく、好ましい実施態様では除かれる。

【0134】

中和剤および／または4級化剤により、カチオンに変化し得る潜在的カチオン性基の他の例は、第2級スルフィド基または第3級ホスフィン基である。特に、乳化剤（E）でそれらが起こるような第3級アミノ基が特に好ましい。

【0135】

適当なカチオン性基の例は、第4級アンモニウム基、第3級スルホニウム基、または第4級ホスホニウム基、好ましくは第4級アンモニウム基または第3級スルホニウム基であるが、特に乳化剤（EQ）でそれらが起こるような第4級アンモニウム基である。

【0136】

強制的に含有された一次分散体のポリマー粒子に加え、電着塗料のための典型的な他の

10

20

30

40

50

バインダーが本発明の電着塗料に含有されてもよい。電着塗料のための他のバインダーは、文献EP0082291A1、EP0234395A1、EP0227975A1、EP0178531A1、EP0333327、EP0310971A1、EP0456270A1、US3,922,253A、EP0261385A1、EP0245786A1、EP0414199A1、EP0476514A1、EP0817684A1、EP0639660A1、EP0595186A1、DE4126476A1、WO98/33835、DE3300570A1、DE3738220A1、DE3518732A1、またはDE19618379A1に記載されている。これは、第1級、第2級、第3級、または第4級アミノ基またはアンモニウム基、および/または第4級スルホニウム基を含み、20~250mg KOH/gのアミン数および300~10000ダルトンの重量平均分子量を有する樹脂を含む。特に、アミノ(メタ)アクリレート樹脂、アミノエポキシ樹脂、アミノポリウレタン樹脂、アミノ基含有ポリブタジエン樹脂、または変性エポキシ樹脂/二酸化炭素/アミン反応生成物が使用される。より特に好ましいエポキシアミン樹脂は、WO-A-2004/007443に記載されているものであり、また本発明の実施例の項で使用されている樹脂である。

10

【0137】

適当な架橋剤は、適当な相補的反応性官能基を含有する慣用および公知のあらゆる架橋剤である。好ましくは架橋剤は、上述の架橋剤から選択される。

【0138】

本発明の水性調製物、特に電着塗料は、金属がカチオン、より特に好ましくはビスマス化合物の形態で存在する金属化合物を含有する。このため、そのような金属化合物、特にビスマス化合物は、本発明に含有される乳化剤(E)または(EQ)が、乳化剤(E)または(EQ)の一般式における窒素原子のβ位にヒドロキシ基、チオール基、または第1級または第2級アミノ基を有する場合により特に好ましくは含有される。β位に位置する上述の基は、塗膜の架橋密度に有利である。好ましくは、水性調製物、特にカチオン性付着性電着塗料は、水性調製物の総重量に対して、少なくとも30ppm、特に好ましくは少なくとも100ppm、より特に好ましくは少なくとも200ppm、特に少なくとも250ppmのビスマスを溶解された形態で含有する。溶解されたビスマスの含有量は、20000ppmを超えるべきでなく、特に好ましくは10000ppmを超えるべきではない。溶解されたビスマスに加えまたは代わりに、上述したビスマス顔料を使用し得ることを容易に理解すべきである。

20

30

【0139】

さらに本発明の水性調製物、特に電着塗料は効果的な量で、上記一般的な用語で記載される添加剤の群から選択される少なくとも1つの慣用および公知の添加剤を含有する。

【0140】

本発明の水性調製物、特に電着塗料は、上述の成分を混合することにより製造される。成分は均一化してよい。任意に、本発明の電着塗料は、慣用および公知の混合処理および装置、例えば攪拌容器、アジテーターベッドミル、押出機、ニーダー、ウルトラタックス装置、直列溶解機、静的混合機、マイクロ混合機、ギアリム分散機、圧力緩和ノズル(pressure relaxation nozzle)、および/またはマイクロフ

40

【0141】

本発明の水性調製物、特に電着塗料は、特に、陰極浸漬コーティングに使用される。本発明の水性調製物、特に電着塗料は通常、導電性基材、例えば、導電性であるまたは導電性であるとされる基板、例えば、金属、または特に金属基板により導電性があるとされたプラスチック基板上で陰極付着されてよい。

【0142】

このため、本発明は、そのような基板に本発明の水性調製物、特に電着塗料を陰極で付着する方法に関する。その方法は方法論的特徴がない。さらに、本発明の電着塗料は、導電性表面を有する基板の陰極浸漬塗装によりプライマー塗装を製造するために使用するこ

50

とができる。

【0143】

金属基板として、一般的なあらゆる金属から作られたパーツ、自動車産業で汎用の金属パーツ、特に、車体およびそのパーツを用いることが可能である。従って、本発明の電着塗料は、車またはそのパーツの塗装に使用することもできる。より特に好ましい基板はアルミニウム基板である。基板は、変換層を適用することにより予め処理されてよく、例えば、基板はリン酸またはクロム酸で処理されてよい。本発明の好ましい実施態様において、基板はリン酸でもクロム酸でも処理されない。

【0144】

水性組成物の陰極付着において、基板は水性組成物に浸漬され、陰極として接続される。好ましくは、水性組成物の付着は少なくとも２段階で行われ、１～５０Ｖの範囲での電圧が第１段階で適用され、第２段階では、電圧が第１段階の電圧よりも少なくとも１０Ｖ大きい条件下、５０～４００Ｖの電圧が第２段階で適用される。電圧は各段階で、好ましくは少なくとも１０秒間、多くとも３００秒まで維持される。アルミニウム基板は好ましくは基板として使用される。

【0145】

塗膜の硬化前に、陰極の付着は他の処理段階、例えば、水および／または限外濾過液によりリンスまたは本発明の特に好ましい実施態様では、ゾルゲル組成物でいわゆるゾルゲルポストリンス (sol-gel post-rinsing) の後に行われてよい。

【0146】

用語「ゾルゲル組成物」および「ゾルゲル」並びにゾルゲル組成物の製造およびゾルゲルは、例えば、D. Wangら、Progress in Organic Coatings 2009年、64頁、327-338頁またはS. Zhengら、J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010年、54頁、174-187頁から当業者に知られている。

【0147】

本発明の意味において水性「ゾルゲル組成物」は、少なくとも１つの開始化合物が加水分解および凝縮により水と反応される製造のための水性組成物であると好ましくは理解され、該開始化合物は、少なくとも１つの金属原子および／または半金属原子、例えば M^1 および／または M^2 および少なくとも２つの加水分解性基等、例えば２つの加水分解性基 X^1 を有し、および該開始化合物は必要に応じて、さらに少なくとも１つの非加水分解性有機部位、例えば、 R^1 等を有する。少なくとも２つの加水分解性基は好ましくは、少なくとも１つの開始化合物に含有される少なくとも１つの金属原子および／または少なくとも１つの半金属原子に、それぞれ単結合により直接結合される。非加水分解性有機部分、例えば R^1 等の存在に起因して、本発明に使用されるそのようなゾルゲル組成物は、「ゾルゲルハイブリッド組成物」と呼ばれてもよい。

【0148】

好ましくは、任意のゾルゲル濯ぎ工程で本発明で使用し得る水性ゾルゲル組成物は、少なくとも１つの化合物 $Si(X^1)_3(R^1)$ 、ここで R^1 は第１級アミノ基、第２級アミノ基、エポキシ基、およびエチレン性不飽和二重結合を有する基からなる群から選択される少なくとも１つの反応性官能基を含んでなる非加水分解性有機部分を表し；特に、少なくとも１つの化合物 $Si(X^1)_3(R^1)$ 、ここで R^1 は反応性官能基として少なくとも１つのエポキシ基を有する非加水分解性有機部分を表しおよび X^1 は加水分解性基、例えば $O-C_{1-6}$ アルキル基等を表し、およびさらに任意に少なくとも１つの他の化合物 $Si(X^1)_3(R^1)$ 、ここで R^1 は第１級アミノ基および第２級アミノ基からなる群から選択される少なくとも１つの反応性官能基を有する非加水分解性有機部分を表しおよび X^1 は加水分解性基、例えば $O-C_{1-6}$ アルキル基等を表す、および任意に少なくとも１つの化合物 $Si(X^1)_4$ 、ここで X^1 は加水分解性基、例え

10

20

30

40

50

ば $O-C_{1-6}$ アルキル基等を表す、および任意に少なくとも 1 つの化合物 $Si(X^1)_3(R^1)$ 、ここで、 R^1 は反応性官能基、例えば C_{1-10} アルキル部分を有さない非加水分解性有機部分を表し、および X^1 は加水分解性基、例えば $O-C_{1-6}$ アルキル基を表す、

および任意に少なくとも 1 つの化合物 $Zr(X^1)_4$ 、ここで X^1 は加水分解性基、例えば $O-C_{1-6}$ アルキル基等を表す、
を水と反応させることにより得られる。

【0149】

本発明の塗布されるコーティング材または電着塗料の硬化は、方法論的特徴を有さないが、例えば慣用および公知の熱的方法、例えば、対流式オープンでの加熱後、または化学線にさらす二重硬化の場合に加え得る IR 線での照射後に行う。ここで、405 nm 以下の照射窓、または電子ビーム源を開くために、任意に鉛でドープされた水銀高圧または低圧蒸気ランプ等の照射源を使用することが可能である。

【0150】

本発明の主題でもある陰極電着塗料層で塗装された導電性基板は、1 以上の他の塗料層、例えば、1 以上のフィラー塗料層、1 以上のベース塗料層、および / または 1 以上のクリアコーティング層で塗装することができる。そのような多重塗料構造は、特に自動車用塗装で知られている。しかしながら、他の分野では、本発明の電着塗料層を単に適用することで十分であり得る。

【0151】

実施例によって、以下により詳細に本発明を記載するものとする。

【実施例】

【0152】

実施態様

特定されない限り、部の記載は重量によると理解すべきである。

【0153】

<試験方法>

(1) DIN EN 3665 による糸状腐食(「糸状試験」と称する)

糸状腐食の測定は、基板上の塗膜の耐腐食性を確かめるために使用される。この測定は、1008 時間に渡り、本発明のコーティング組成物または比較コーティング組成物で塗装された導電性基板アルミニウム(Alu)について、DIN EN 3655 に従ってなされる(日付: 1997 年 8 月 1 日)。ここで、各被覆体、塗膜の直線欠陥(linear breach)由来の直線または糸状腐食の形態で浸される。そして、平均のおよび最大の糸の長さ[mm]は、DIN EN 3665(方法 3)に従って測定することができ、腐食に対する塗膜の耐性の尺度である。浸透[mm]はまた、PAPP WT 3102(ダイムラー)に従って測定される(日付: 2006 年 12 月 21 日)。

【0154】

(2) DIN 53203 によるグラインドメーター値の測定

グラインドメーターブロックおよびスクレーパーを整合性のため、実際に点検する。グラインドブロックを平坦な滑り止め表面上に置き、試験直前にきれいに拭き取る。次いで、気泡がないものでなければならぬ試料を測定フルームの最も深い地点で適用し、フルームの溝の端に穏やかな圧力を加えながら、スクレーパーを使用して約 1 秒で取り除く。3 秒以内に読み取らなければならない; 次いでグラインドメーターブロックは、コーティング層を取り除く表面構造を注意深く分析できるように、光にかざす。次いで、層上の読み取った地点に指の爪で印を付け; 個々の小片または傷は考慮しない。読み取り地点は、塗装層由来の粒子が共に集まり始まる地点である。測定されるプローブの粘度は、約「糸を引く粘度(stringy consistency)」を有するべきである。新たに分散されたグラインド材は、測定前に、室温(25)まで冷却しなければならない。冷却試料があまりに粘性がある場合、グラインド材に含有されるバインダーで希釈する。有利には、一部の非揺変性バインダーおよび一部の溶媒を用いて、揺変性材料を測定前に攪拌す

10

20

30

40

50

る。気泡がグラインド材に存在する場合、 $100\mu\text{m}$ シープ超で濾過する。「 25er グラインドメーター」は $10\sim 20\mu\text{m}$ の粒径で使用されるが、「 50er グラインドメーター」は、 $15\sim 40\mu\text{m}$ で使用され、および「 100er グラインドメーター」は $25\sim 100\mu\text{m}$ の粒径で使用される。

【0155】

< 乳化剤 E 1 の製造 >

スターラー、還流コンデンサー、温度センサー、窒素注入口、および滴下漏斗を備えた反応容器中で、 1417.2 部の *cardolite NC 513* (*EEW 532 g / eq*) を攪拌しながら 70 に加熱する。次いで、 282.9 部のジエタノールアミンを 15 分にわたり滴下する。その後、全ての NH 当量が反応するまで攪拌し、 1.57mmol / g のエポキシアミン値 (エポキシ基およびアミノ基の合計量の大きさの反射) が得られる。混合物を 30 に冷却したらすぐに、 300 部の 80% 乳酸をゆっくり滴下し、室温で 30 分間攪拌する。

10

【0156】

< 乳化剤 E 2 の製造 >

(a) ジエチレントリアミンおよび ϵ -カプロラクトン由来の付加体の製造

スターラー、還流コンデンサー、温度センサーおよび窒素注入口を備えた反応容器中で、 456.0 部の ϵ -カプロラクトンを、 206 部のジエチレントリアミンとともに調製する。 4 時間後、別の 50.0 部の ϵ -カプロラクトンを添加し、温度が 110 に上昇する前に 2 時間攪拌する。その後、少なくともさらに 3 時間かかるが、全ての第 1 級アミン基が反応するまで攪拌し、 2.80mmol / g の *MEQ* 塩基値が得られる。

20

【0157】

(b) 乳化剤 E 2 の製造

全ての NH 当量が反応するまで、スターラー、還流コンデンサー、温度センサーおよび窒素注入口を備えた反応容器中で、 532.0 部の *Cardolite NC 513* (*EEW 532 g / eq*) を、ジエチレンアミンおよび ϵ -カプロラクトンの上記で製造された付加体とともに攪拌しながら 80 に加熱し、少なくとも 2 時間かかるが、 1.12mmol / g のエポキシアミン値に達する。次いで、 93.4 部の 90% 乳酸を添加し、 80 で 30 分間攪拌する。

30

【0158】

< 乳化剤 E Q 1 の製造 >

まず、乳酸ジメチルエタノールアンモニウムを製造する。これは、スターラーおよび還流コンデンサーを備えた反応容器中で、 511.90 部のジメチルエタノールアミン、 711.9 部の 80% 乳酸、 644.2 部のブチルグリコール、および 74.8 部の脱塩水を、 24 時間攪拌することによりなされる。

【0159】

スターラー、還流コンデンサー、温度センサー、窒素注入口、および滴下漏斗を備えた反応容器中で、 3057.2 部の *Cardolite NC 513* (*EEW 532 g / eq*) を攪拌しながら 60 に加熱し、次いで 1942.8 部の上記乳酸ジメチルエタノールアミンを 30 分にわたりゆっくり滴下する。次いで、 0.116mmol / g の *MEQ* 酸値 (= ミリグラム酸値) に達するまで、反応混合物を攪拌する。

40

【0160】

< 錬磨樹脂 R 1 の製造 >

【0161】

< モノマー混合物の製造 >

8.0 部のイソボルニルメタクリレート、 43.0 部のメチルメタクリレート、 37.0 部のブチルアクリレート、 5.1 部のヒドロキシエチルメタクリレート、 44.2 部のスチレン、ビスフェノール A に基づく 112.0 部のジグリシジルエーテル (*EEW 475 g / eq*) (*Epikote 1001*、*Momentive Speciality Chemicals Inc.* により市販される製品)、エチルアセテート中でジエチ

50

レングリコールモノブチルエーテル（８０％）とブロック化された２，４－トルエンジイソシアネート－トリメチロールプロパン付加体に基づく９３．１部のポリイソシアネート、０．８部のtert－ドデシルメルカプタン、２４．０部のn－ブタノール、および１６．０部のp－トルエンスルホンアミド（Ketjenflex 9s、Axcentiveにより市販される製品）を、溶解するまで容器中で撹拌する。次いで、３５８．５部の、脱塩水中の乳化剤Ｅ１の１１％分散体を、激しい撹拌下、１５７６．８部の脱塩水とともにゆっくり添加する。得られた粗エマルジョンを少なくともさらに５分間撹拌する。

【０１６２】

<ミニエマルジョンの製造>

高い剪断力を適用するために粗エマルジョンを装置に移し、次いで高圧ホモジナイザー（Ｈ２３０ＺおよびＨ２１０Ｚの均一チャンバーを備えたMicrofluidics製のモデル１１０Ｙ）を用いて、６００バールの圧力で２度均一にする。

10

【０１６３】

<ミニエマルジョンのインサイチュ重合>

スターラー、還流コンデンサー、温度センサー、窒素注入口、および計量装置を備えた反応容器で、ミニエマルジョンを撹拌下、７５℃に加熱する。７５℃で、０．２部の１％鉄（ＩＩ）スルフェート溶液を添加し、３０．７部の脱塩水中で１．０部のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートジヒドレート溶液を、２６．９部の脱塩水中で１．４部の７０％tert－ブチルヒドロペルオキシド溶液とともに１時間３０分かけて均等に滴下する。７５度でさらに１時間撹拌し、その後、インサイチュで、重合化ミニエマルジョンを室温に冷却し濾過する（８０μmカットオフのナイロンフィルターバッグ）。

20

粒径（Ｚ－平均）：１５７nm

PDI：０．０７

固体（１０５度で６０分間乾燥）：３３．８％

【０１６４】

<錬磨樹脂Ｒ２の製造>

【０１６５】

<モノマー混合物の製造>

８．０部のイソボルニルメタクリレート、４３．０部のメチルメタクリレート、３７．０部のブチルアクリレート、５．１部のヒドロキシエチルメタクリレート、４４．２部のスチレン、１１２．０部のビスフェノールＡジグリシジルエーテル（EEW 186 g/eq）（Araldite GY 2600、BASF SEにより市販されている製品）、１７．４４部のSuper Iso Stable（３当量のフェノールでブロック化されたTDI－トリメチロールプロパン付加体、Super Urecoat Industriesにより市販されている製品）、０．８部のtert－ドデシルメルカプタン、および３９．９部の乳化剤Ｅ１を、溶解するまで容器中で撹拌する。次いで、２５．４部のジエチルアミノエチルメタクリレート、６．３部のギ酸、および５５０．６部の脱塩水を激しい撹拌下でゆっくり添加する。得られた粗エマルジョンを少なくともさらに５分間撹拌する。

30

【０１６６】

<ミニエマルジョンの製造>

高い剪断力を適用するために粗エマルジョンを装置に移し、次いで高圧ホモジナイザー（Ｈ２３０ＺおよびＨ２１０Ｚの均一チャンバーを備えたMicrofluidics製のモデル１１０Ｙ）を用いて、６００バールの圧力で２度均一にする。

40

【０１６７】

<ミニエマルジョンのインサイチュ重合>

スターラー、還流コンデンサー、温度センサー、窒素注入口、および計量装置を備えた反応容器で、ミニエマルジョンを撹拌下、７５℃に加熱する。７５℃で、０．２部の１％鉄（ＩＩ）スルフェート溶液を添加し、３０．７部の脱塩水中で１．０部のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートジヒドレート溶液を、２６．９部の脱塩水中で１．４部

50

の 70% tert - ブチルヒドロペルオキシド溶液とともに 1 時間 30 分かけて均等に滴下する。75 度でさらに 1 時間攪拌し、その後インサイチュで、重合化ミニエマルジョンを室温に冷却し濾過する (80 μ m カットオフのナイロンフィルターバッグ)。

粒径 (Z - 平均) : 274 nm

PDI : 0.24

固体 (180 度で 30 分間乾燥) : 31.1%

【0168】

< 顔料親和性のポリエチレンオキシド基を備えた錬磨樹脂 R3 の製造 >

【0169】

< エポキシアミンモノ付加体 EA1 の製造 >

スターラー、還流コンデンサー、温度センサー、および窒素注入口を備えた反応容器中で、ビスフェノール A に基づく 62.6 部のジグリシジルエーテル (EEW 475 g / eq) (Epikote 1001、Momentive Speciality Chemicals Inc. により市販されている製品) を、44.2 部のスチレンとともに攪拌下、60 に加熱する。次いで、温度が 70 を超えないように 6.5 部のジエタノールアミンを滴下する。全ての NH 当量が反応するまで攪拌し、1.14 mmol / g の EPA 値が得られる。

【0170】

< モノマー混合物の製造 >

8.0 部のイソボルニルメタクリレート、43.0 部のメチルメタクリレート、37.0 部のブチルアクリレート、5.1 部のヒドロキシエチルメタクリレート、14.0 部のポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート (数平均分子量 ~ 300 g / mol)、49.0 部のビスフェノール A ジグリシジルエーテル (EEW 186 g / eq) (Araldite GY 2600、BASF SE により市販されている製品)、17.44 部の Super Iso Stable (3 当量のフェノールでブロック化された TDI - トリメチロールプロパン付加体、Super Urecoat Industries により市販されている製品)、0.8 部の tert - ドデシルメルカプタン、および 51.5 部の乳化剤 EA1 を室温で EA1 に添加し、溶解するまで攪拌する。次いで、7.0 部の 80% 乳酸を添加し、室温で 5 分間攪拌する。550.6 部の脱塩水を激しい攪拌下でゆっくり添加する。次いで、得られた粗エマルジョンを少なくともさらに 5 分間攪拌する。

【0171】

< ミニエマルジョンの製造 >

高い剪断力を適用するために粗エマルジョンを装置に移し、次いで高圧ホモジナイザー (H230Z および H210Z の均一チャンパーを備えた Microfluidics 製のモデル 110Y) を用いて、600 パールの圧力で 2 度均一にする。

【0172】

< ミニエマルジョンのインサイチュ重合 >

スターラー、還流コンデンサー、温度センサー、窒素注入口、および計量装置を備えた反応容器で、ミニエマルジョンを攪拌下、75 に加熱する。75 で、0.2 部の 1% 鉄 (II) スルフェート溶液を添加し、30.7 部の脱塩水中で 1.0 部のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートジヒドラート溶液を、26.9 部の脱塩水中で 1.4 部の 70% tert - ブチルヒドロペルオキシド溶液とともに 1 時間 30 分かけて均等に滴下する。75 度でさらに 1 時間攪拌し、その後、インサイチュで、重合化ミニエマルジョンを室温に冷却し濾過する (80 μ m カットオフのナイロンフィルターバッグ)。

粒径 (Z - 平均) : 115 nm

PDI (粒度分布指数) : 0.16

固体 (180 度で 30 分間乾燥) : 34.0

【0173】

< 第 4 級アンモニウム基を備えた錬磨樹脂 R4 の製造 >

【0174】

<エポキシアミンモノ付加体EA2の製造>

スターラー、還流コンデンサー、温度センサー、および窒素注入口を備えた反応容器中で、ビスフェノールAに基づく137.0部のジグリシジルエーテル(EEW 475 g/eq)(Epikote 1001、Momentive Speciality Chemicals Inc.により市販される製品)を、95.7部のスチレンとともに攪拌下、60度に加熱する。次いで、温度が70度を超えないように41.5部の乳酸ジ(メチル)エタノールアンモニウム(参照：乳化剤EQ1の製造)を滴下する。全てのNH当量が反応するまで攪拌し、0.04 mmol/gのMEQ酸値(ミリグラム酸値)が得られる。

10

【0175】

<モノマー混合物の製造>

17.3部のイソボルニルメタクリレート、93.0部のメチルメタクリレート、80.2部のブチルアクリレート、11.1部のヒドロキシエチルメタクリレート、81.6部のビスフェノールAジグリシジルエーテル(EEQ 186 g/eq)(Araldite GY 2600、BASF SEにより市販されている製品)、1.8部のtert-ドデシルメルカプタン、および119.0部の乳化剤EQ1を、室温でEA2に添加し、溶解するまで攪拌する。次いで1191.4部の脱塩水を激しい攪拌下でゆっくり添加する。得られた粗エマルジョンを少なくともさらに5分間攪拌する。

20

【0176】

<ミニエマルジョンの製造>

高い剪断力を適用するために粗エマルジョンを装置に移し、次いで高圧ホモジナイザー(H230ZおよびH210Zの均一チャンパーを備えたMicrofluidics製のモデル110Y)を用いて、600バールの圧力で2度均一にする。

【0177】

<ミニエマルジョンのインサイチュ重合>

スターラー、還流コンデンサー、温度センサー、窒素注入口、および計量装置を備えた反応容器で、ミニエマルジョンを攪拌下、75に加熱する。75で、0.4部の1%鉄(II)スルフェート溶液を添加し、66.5部の脱塩水中で2.2部のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートジヒドラート溶液を、58.2部の脱塩水中で3.1部の70%tert-ブチルヒドロペルオキシド溶液とともに1時間30分かけて均等に滴下する。75度でさらに1時間攪拌し、その後、インサイチュで、重合化ミニエマルジョンを室温に冷却し濾過する(80 μmカットオフのナイロンフィルターバッグ)。

30

粒径(Z-平均): 59 nm

PDI(粒度分布指数): 0.12

固体(180度で30分間乾燥): 30.4

【0178】

<乳化剤E2で安定化された錬磨樹脂R5の製造>

【0179】

<モノマー混合物の製造>

22.9のイソボルニルメタクリレート、123.0部のメチルメタクリレート、106.0部のブチルアクリレート、14.7部のヒドロキシエチルメタクリレート、126.7部のスチレン、320.8部のAraldite GY 2600(EEW 186 g/eq)、50.0部のSuper Iso Stable(3当量のフェノールでブロック化されたTDI-トリメチロールプロパン付加体、Super Urecoat Industriesにより市販されている製品)、2.4部のtert-ドデシルメルカプタン、および159.5部の乳化剤E2を、溶解するまで適当な容器中で攪拌する。次いで1576.8部の脱塩水を激しい攪拌下でゆっくり添加する。次いで、得られた粗エマルジョンを少なくともさらに5分間攪拌する。

40

【0180】

50

< ミニエマルジョンの製造 >

高い剪断力を適用するために粗エマルジョンを装置に移し、次いで高圧ホモジナイザー（H230ZおよびH210Zの均一チャンバーを備えたMicrofluidics製のモデル110Y）を用いて、600パールの圧力で2度均一にする。

【0181】

< ミニエマルジョンのインサイチュ重合 >

スターラー、還流コンデンサー、温度センサー、窒素注入口、および計量装置を備えた反応容器で、ミニエマルジョンを攪拌下、75 に加熱する。75 で、0.6部の1%鉄（II）スルフェート溶液を添加し、88.0部の脱塩水中で3.0部のナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートジヒドレート溶液を、77.0部の脱塩水中で4.1部の70%tert-ブチルヒドロペルオキシド溶液とともに1時間30分かけて均等に滴下する。75度でさらに1時間攪拌し、その後、インサイチュで、重合化ミニエマルジョンを室温に冷却し濾過する（80μmカットオフのナイロンフィルターバッグ）。

10

粒径（Z-平均）：82nm

PDI：0.07

固体（180度で30分間乾燥）：31.5%

【0182】

< 錬磨樹脂R1を有する不溶性ビスマス含有顔料ペーストP1の製造 >

冷却ジャケットを備えたステンレススチール溶解容器中で、溶解機の容器サイズに適合する溶解機ディスク（Firma VME - Getzmann GmbH, model Dispermat（商標登録）FM10-SIP）を用いて、51.1部の錬磨樹脂R1を、0.1部のフェノキシプロパノールおよび0.8部の湿潤および分散剤（Disperbyk 110、Byk Chemie GmbHにより市販されている製品）とともに予備混合する。次いで、6.1部のビスマスサブニトレート、1.5部のDeuteron MK-F6（熱硬化性マツプラスチック、Deuteron GmbHにより市販されている製品）、0.5部のCarbon Black Monarch 120（ブラック顔料；Cabot Corpにより市販されている製品）、0.2部のLanco PEW 1555（硬い、親水性低分子ポリエチレンワックス；Lubrizol Advanced Materials Inc.により市販されている製品）、10.7部のaluminum silicate ASP 200（少なくとも98%のカオリン画分；BASF SEにより市販されている製品）、および30.95部のtitanium dioxide R 900-28（ルチル型の二酸化チタン；E. I. du Pont de Nemours and Companyにより市販されている製品）を、攪拌下で継続的に添加する。その後すぐに、約800Upmで10分間混合物を予め溶解し、次に二酸化ジルコニウム（Silibeads type ZY、直径1.2~1.4nm）からなり、および2500Upmでパール/錬磨材料の比が1/1（w/w）の錬磨パールと一緒に、容器サイズに適合するテフロンディスクを用いて、グラインドメーターで測定された12μm未満の細かさになるまで錬磨する。

20

30

【0183】

< 錬磨樹脂R2~R5を用いたビスマス非含有顔料ペーストP2~P5の製造 >

40

顔料ペーストP1の製造工程後、ビスマスサブニトレートの添加を除いて、表1に説明される組成物により顔料ペーストP2~P5を製造する（全てのデータは重量部で示される）。

【0184】

【表 1】

	P2	P3	P4	P5
鍊磨樹脂：				
R2	52.7			
R3		52.7		
R4			54.46	
R5				51.1
フェノキシプロパノール	0.1	0.1	0.1	0.1
Disperbyk 110	0.8	0.8	0.8	0.8
Deuteron MK-F6	1.5	1.5	1.5	1.5
Carbon Black Monarch 120	0.5	0.5	0.5	0.5
Lanco PEW 1555	0.2	0.2	0.2	0.2
ASP 200	10.7	10.7	10.7	10.7
Titanium dioxide R 900-28	30.95	30.95	30.95	30.95

10

【0185】

< 本発明ではないビスマス非含有顔料ペーストVP1の製造 >

20

冷却ジャケットを備えたステンレススチール溶解容器中で、溶解機の容器サイズに適合する溶解機ディスク（Firma VME - Getzmann GmbH, model Dispermat（商標登録）FM10-SIP）を用いて、アミン基と反応する、エポキシプレポリマー（CathoGuard（登録商標）500 鍊磨樹脂、BASF Coatings GmbH社により市販されている製品）に基づく38.9部の従来の鍊磨樹脂を、7.5部の脱塩水、0.1部のフェノキシプロパノール、および0.8部の湿潤および分散剤（Disperbyk 110、Byk Chemie GmbHにより市販されている製品）とともに予め混合する。次いで、1.5部のDeuteron MK-F6（Deuteron GmbHにより市販されている製品）、0.5部のCarbon Black Monarch 120（Cabot Corpにより市販されている製品）、0.2部のLanco PEW 1555（Lubrizol Advanced Materials Inc.により市販されている製品）、10.7部のaluminum silicate ASP 200（BASF SEにより市販されている製品）、および30.95部のtitanium dioxide R 900-28（E. I. du Pont de Nemours and Companyにより市販されている製品）を撹拌しながら継続的に添加する。その後すぐに、約800 U p mで10分間混合物を予め溶解し、次に二酸化ジルコニウム（Silibeads type ZY、直径1.2～1.4 nm）からなり、および2500 U p mでパール/鍊磨材料の比が1/1（w/w）の鍊磨パールと一緒に、容器サイズに適合するテフロンディスクを用いて、グラインドメーターで測定された12 μ m未満の細かさになるまで鍊磨する。

30

【0186】

< ビスマス複合体を含まない腐食保護特性を変化させるためのカチオン性電着塗装バスB1の製造 >

40

2155.0部の40%カチオン性電着塗料分散体（CathoGuard（登録商標）520、BASF Coatings GmbHにより市販される製品）を、2449.0部の脱塩水を用いて混合する。次いで、370.0部の顔料ペーストP1および24部のポリビニルアルコールEH240（BASF Coatings GmbHにより市販されている製品）を撹拌下で添加する。試験前に、完成浴を少なくとも24時間撹拌する。

【0187】

< ビスマス複合体を含む腐食保護特性を変化させるためのカチオン性電着塗料バスB2～B5の製造 >

2130.0部の40%カチオン性電着塗料分散体（CathoGuard（登録商標）520、BASF Coatings GmbHにより市販されている製品）を2476.0部の脱塩水を用いて混合

50

する。次いで、327.0部の顔料ペーストP2を、67.0部の水性ビスマスL(+)ラケート溶液とともに撹拌しながら添加する。試験前に、完成浴を少なくとも24時間撹拌する。

【0188】

表2で説明される組成物を用いて、さらなる試験バスを上記手順に従い製造する：

【表2】

	B2	B3	B4	B5	比較例
脱塩水	2476.0	2481.5	2470.0	2481.5	2497.0
Binder-Dispersion CathoGuard (登録商標) 520	2130.0	2130.0	2130.0	2130.0	2130.0
顔料ペースト：					
P2	327.0				
P3		321.5			
P4			333.0		
P5				321.5	
VP1					306.0
ビスマスL(+)-ラケート 11.9% Bi	67.0	67.0	67.0		67.0

10

20

【0189】

設計Gardobond AA 6014を使用するサイズ100×200mmのChemetal製の油試験シートを、まず60に暖めた分解浴中で3分間洗浄した。このため、30.0gのRidoline 1565および3.0gのRidoline 1561(いずれもHenkel AG & Co. KGaA製の製品)を撹拌しながら、1リットルの水道水に添加した。pH値を11.0に調整した。分解後、シートをそれぞれ水道水で1分間濯ぎ、次いで脱塩水で濯いだ。

【0190】

その後すぐに、シートを各試験浴中に吊し、陰極として接続した。30×70mmに計ったステンレススチール陽極を対極としてバス中に配置した。第1段階において、5ボルトの電圧を1分間、直接適用した。次いで、30秒以内に、バスに応じて、200～300ボルトに電圧を上げた。この電圧を2分間保った。次いで、試験シートをバスから取り出し、付着して凝固していないラッカーを脱塩水で濯いだ。

30

【0191】

ブランドHeraeusの市販される塗料乾燥オープン中で、180度で30分間、シートを架橋した。

【0192】

選択された電圧プログラムは、架橋後の試験シートの乾燥フィルム層の厚みが約20μmである。これは、商品名Minitest 720、Electrophysik製の装置を用いて、非破壊的に測定された。

【0193】

< 腐食保護結果 >

40

【表3】

1008時間後の糸状腐食 (ダイムラー法により評価される)	B1	比較例
平均の糸の長さ[mm]	1.6	10.2
最大の糸の長さ[mm]	2.9	>10

【0194】

【表 4】

1008時間後の糸状腐食 (ダイムラー法により評価される)	B2	B3	B4	B5	比較例
平均の糸の長さ[mm]	2.4	1.4	2.3	1.1	4.5
最大の糸の長さ[mm]	5.2	4.2	5.6	4.5	8.1

【0195】

本発明の全ての塗膜 B 1 ~ B 5 に関して、各比較例と比べ、糸状腐食が著しく低減されていることがわかる。

【手続補正書】

【提出日】平成28年12月8日(2016.12.8)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料および / またはフィラー含有製剤を製造するための方法であって、顔料およびフィラーの群から選択される 1 以上の固体と、

(1) i . 5 ~ 5 0 0 n m の Z - 平均粒径を有し、および

i i . 少なくとも 1 つのオレフィン不飽和モノマー (A) のエマルジョン重合より得られ、該エマルジョン重合は、下記式：

【化 1】



(式中：

R¹ は、少なくとも 1 つの芳香族基および少なくとも 1 つの脂肪族基を含み、15 ~ 40 の炭素原子を有し、およびヒドロキシ基、チオール基、および第 1 級または第 2 級アミノ基から選択される少なくとも 1 つの官能基を含み、および / または少なくとも 1 つの炭素 - 炭素多重結合を含んでなる部分であり；

R²、R³ および R⁴ は互いに独立して、同一または異なる、1 ~ 14 の炭素原子を有する脂肪族部分であり；および

【化 2】



は有機酸または無機酸 H X の酸アニオンを表す)

で表される 1 以上の乳化剤 (E) および / または (E Q) の存在下で行う、分散化ポリマー粒子

を含んでなるカチオン安定化水性一次分散体とを混合し、および

任意に顔料および / または固体を機械的に粉碎する、方法。

【請求項 2】

部分 R¹ は、構造 G r a l i 1 - G a r o m - G r a l i 2 を有し、G a r o m は芳香族基を表し、G r a l i 1 は第 1 脂肪族基を表し、および G r a l i 2 は第 2 脂肪族基を表す、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

部分 R^1 は、脂肪族基 G_{rali1} に少なくとも 1 つの炭素 - 炭素多重結合を有する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

部分 R^1 は、脂肪族基 G_{rali2} にヒドロキシ基、チオール基、および第 1 級または第 2 級アミノ基から選択される少なくとも 1 つの官能基を有する、請求項 2 または 3 に記載の方法。

【請求項 5】

部分 R^1 は、脂肪族基 G_{rali2} において、請求項 1 に記載の乳化剤 (E) および / または (EQ) の一般式における窒素原子の β 位に、ヒドロキシ基、チオール基、および第 1 級または第 2 級アミノ基から選択される少なくとも 1 つの官能基を有する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

G_{rali1} は直鎖、非置換、およびヘテロ原子非含有であり、1 ~ 3 の二重結合を有し、

G_{arom} はフェニレン基またはナフチレン基であり；および

G_{rali2} は直鎖であり、乳化剤 (E) および / または (EQ) の一般式における窒素原子の β 位にヒドロキシ基を有し、およびさらにエーテル基の形態でヘテロ原子として O を含有する、請求項 2 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

部分 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも 2 つは、ヒドロキシ基、チオール基、および第 1 級または第 2 級アミノ基から選択される官能基を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

ヒドロキシ基、チオール基、並びに第 1 級および第 2 級アミノ基に加え、部分 R^2 、 R^3 および / または R^4 は、エーテル基、エステル基、およびアミド基から選択される少なくとも 1 つの他の官能基を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

【化 3】



は非ヒドロキシ官能性カルボン酸およびモノヒドロキシ官能性カルボン酸の群から選択される酸 HX の酸アニオンである、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

異なる乳化剤 (E) および / または (EQ) の混合物を使用し、50 モル % より多くの部分 R^1 が炭素 - 炭素多重結合を含有する、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

オレフィン不飽和モノマー (A) は、

- a 1) 酸基非含有 (メタ) アクリル酸エステル；
- a 2) 1 分子につき、少なくとも 1 つのヒドロキシ基、1 つの第 1 級 / 第 2 級 / 第 3 級 / 第 4 級アミノ基、1 つのアルキルキシメチルアミノ基、またはイミノ基を有し；酸基を含有せず；および乳化剤 (E) および (EQ) とは異なるモノマー；
- a 3) 1 分子につき、対応する酸アニオン基に変化させ得る少なくとも 1 つの酸基を有するモノマー；
- a 4) 分子中に 5 ~ 18 の炭素原子を有する α - 分岐モノカルボン酸のビニルエステル；
- a 5) アクリル酸および / またはメタクリル酸と、1 分子につき 5 ~ 18 の炭素原子を有する α - 分岐モノカルボン酸のグリシジルエステルとの反応生成物；
- a 6) 環式または非環式オレフィン；
- a 7) (メタ) アクリルアミド；
- a 8) エポキシ基含有モノマー；
- a 9) ビニル芳香族炭化水素；

a 1 0) アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル ;
a 1 1) ビニルハライド、ビニリデンジハライド、N - ビニルアミド、ビニルエーテル、
およびモノマー a 4) とは異なるビニルエステルの群から選択されるビニル化合物 ;
a 1 2) アリル化合物 ;
a 1 3) 1 0 0 0 ~ 4 0 , 0 0 0 の数平均分子量 M_n および 1 分子につき平均 0 . 5 ~ 2 . 5 のエチレン性不飽和二重結合を有するポリシロキサンマクロモノマー ; および
a 1 4) アクリルオキシシラン含有ビニルモノマー
からなる群から選択される、請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 2】

オレフィン不飽和モノマー (A) は、前記モノマー a)、a 2)、および a 9)、並びにそれらの混合物の群から選択される、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

アルキル基またはシクロアルキル基に、2 0 以下の炭素原子を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルまたは (メタ) アクリル酸シクロアルキルエステルの群から選択されるモノマー a 1)、
少なくとも 1 つのヒドロキシ基 / 1 つの第 1 級、第 2 級、第 3 級、または第 4 級アミノ基 ; および
モノマー a 9) としてスチレンを有するモノマー - からなる群から選択されるモノマー a 2) を含んでなるオレフィン不飽和モノマー (A) の混合物を使用する、請求項 1 1 または 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

カチオン性安定化一次水性分散体を製造するために、
(1) オレフィン不飽和モノマー (A) 並びに乳化剤 (E) および / または (E Q) を、任意に架橋剤および / またはさらなるバインダーとともに水性媒体に供し、
(2) 次いで、切断力の効力によりミニエマルジョンに変化させ、および
(3) エマルジョン重合を行う、請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 5】

ブロック化ポリイソシアネート、トリス (アルコキシカルボニルアミノ) トリアジン、および完全エーテル化アミノプラスト樹脂からなる群から 1 以上の架橋剤を、架橋剤として使用する、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

さらなるバインダーとしてエポキシアミン付加体を使用する、請求項 1 4 または 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

2 5 ~ 9 5 の温度および / または 1 . 5 ~ 3 0 0 0 バールの圧力で重合を行う、請求項 1 4 ~ 1 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 8】

エマルジョン重合は、ナトリウム、カリウム、およびアンモニウムパースルフェートまたは t e r t - ブチルヒドロペルオキシドからなる群から選択される水溶性開始剤により開始される、請求項 1 4 ~ 1 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 8 の 1 以上の方法により得られる、顔料および / またはフィラー含有製剤。

【請求項 2 0】

陰極付着性バインダー、および請求項 1 9 に記載の顔料および / またはフィラー含有製剤を含んでなる水性調製物。

【請求項 2 1】

電着塗料組成物を含む、請求項 2 0 に記載の水性調製物。

【請求項 2 2】

水性調製物は、調製物全体に対して、溶解形態で少なくとも 3 0 p p m のビスマスを含

有する、請求項 20 または 21 に記載の水性調製物。

【請求項 23】

陰極電着塗装金属基板に対する、請求項 20 ~ 22 のいずれかに記載の水性調製物の使用。

【請求項 24】

金属基板はアルミニウム基板である、請求項 23 に記載の使用。

【請求項 25】

請求項 20 ~ 22 のいずれかに記載の水性組成物を電着塗料として使用する、導電性基板を陰極電着塗装する方法。

【請求項 26】

電着塗料を 2 段階で付着させる方法であって、第 2 段階の電圧は、第 1 段階に適用される電圧よりも少なくとも 10 V 大きく、2 段階の各電圧を少なくとも 10 秒の適切な範囲に維持する条件下、第 1 段階では 10 ~ 50 V の範囲の電圧を適用し、第 2 段階では 50 ~ 400 V の範囲の電圧を適用する、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

請求項 25 または 26 に記載の方法により塗装された導電性基板。

【請求項 28】

金属基板を含む、請求項 27 に記載の導電性基板。

【請求項 29】

金属基板はアルミニウム基板である、請求項 28 に記載の導電性基板。

【請求項 30】

車体またはそのパーツを含む、請求項 27 ~ 29 のいずれかに記載の導電性基板。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/077682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09D5/00
ADD.

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)

C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/156125 A2 (KANSAI PAINT CO LTD [JP]; YUKAWA YOSHIYUKI [JP]) 24 December 2008 (2008-12-24) page 2, line 31 - page 4, line 9 page 6, line 19 - page 8, line 5 page 13, line 21 - page 15, line 22 page 26, line 20 - page 27, line 27 abstract; claims 1, 3, 5, 7, 9-12; examples 1-6; table 4 -----	1-30
X	US 2005/173248 A1 (FUNG Y S [CN] ET AL) 11 August 2005 (2005-08-11) paragraph [0005] - paragraph [0009] paragraph [0011] - paragraph [0022] abstract; claims 1-5, 11; examples 1-3; tables 1-5 ----- -/-	1-30

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 March 2014

Date of mailing of the international search report

20/03/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glomm, Bernhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/077682

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W0 03/037952 A1 (BASF COATINGS AG [DE]; BAUMGART HUBERT [DE]; HASSE SANDRA [DE]; KLEINE) 8 May 2003 (2003-05-08) page 7, line 22 - page 11, line 13 page 13, line 10 - page 15, line 17 page 23, line 26 - page 25, line 28 page 26, line 27 - page 27, line 26 abstract; claims 1-6, 8-14; examples 1-4 -----	1-30
X	DE 101 06 574 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 22 August 2002 (2002-08-22) paragraph [0003] - paragraph [0007] paragraph [0010] - paragraph [0012] paragraph [0016] - paragraph [0021] paragraph [0026] - paragraph [0030] paragraph [0038] - paragraph [0051] paragraph [0056] - paragraph [0070] paragraph [0076] - paragraph [0079] abstract; claims 1-4, 10-12; examples 1, 2 -----	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/077682

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008156125 A2	24-12-2008	CN 101687220 A JP 4991883 B2 JP 2010530291 A WO 2008156125 A2	31-03-2010 01-08-2012 09-09-2010 24-12-2008
US 2005173248 A1	11-08-2005	CN 1654558 A HK 1081578 A1 US 2005173248 A1	17-08-2005 07-08-2009 11-08-2005
WO 03037952 A1	08-05-2003	DE 10153645 A1 EP 1440103 A1 US 2004266905 A1 WO 03037952 A1	22-05-2003 28-07-2004 30-12-2004 08-05-2003
DE 10106574 A1	22-08-2002	BR 0206203 A DE 10106574 A1 EP 1368399 A1 ES 2443093 T3 US 2004063846 A1 WO 02064659 A1	21-10-2003 22-08-2002 10-12-2003 17-02-2014 01-04-2004 22-08-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/077682

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09D5/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2008/156125 A2 (KANSAI PAINT CO LTD [JP]; YUKAWA YOSHIYUKI [JP]) 24. Dezember 2008 (2008-12-24) Seite 2, Zeile 31 - Seite 4, Zeile 9 Seite 6, Zeile 19 - Seite 8, Zeile 5 Seite 13, Zeile 21 - Seite 15, Zeile 22 Seite 26, Zeile 20 - Seite 27, Zeile 27 Zusammenfassung; Ansprüche 1, 3, 5, 7, 9-12; Beispiele 1-6; Tabelle 4 -----	1-30
X	US 2005/173248 A1 (FUNG Y S [CN] ET AL) 11. August 2005 (2005-08-11) Absatz [0005] - Absatz [0009] Absatz [0011] - Absatz [0022] Zusammenfassung; Ansprüche 1-5, 11; Beispiele 1-3; Tabellen 1-5 ----- -/-	1-30

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. März 2014

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/03/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glomm, Bernhard

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/077682

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/037952 A1 (BASF COATINGS AG [DE]; BAUMGART HUBERT [DE]; HASSE SANDRA [DE]; KLEINE) 8. Mai 2003 (2003-05-08) Seite 7, Zeile 22 - Seite 11, Zeile 13 Seite 13, Zeile 10 - Seite 15, Zeile 17 Seite 23, Zeile 26 - Seite 25, Zeile 28 Seite 26, Zeile 27 - Seite 27, Zeile 26 Zusammenfassung; Ansprüche 1-6, 8-14; Beispiele 1-4 -----	1-30
X	DE 101 06 574 A1 (BASF COATINGS AG [DE]) 22. August 2002 (2002-08-22) Absatz [0003] - Absatz [0007] Absatz [0010] - Absatz [0012] Absatz [0016] - Absatz [0021] Absatz [0026] - Absatz [0030] Absatz [0038] - Absatz [0051] Absatz [0056] - Absatz [0070] Absatz [0076] - Absatz [0079] Zusammenfassung; Ansprüche 1-4, 10-12; Beispiele 1, 2 -----	1-30

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/077682

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2008156125	A2	24-12-2008	CN	101687220 A	31-03-2010
			JP	4991883 B2	01-08-2012
			JP	2010530291 A	09-09-2010
			WO	2008156125 A2	24-12-2008

US 2005173248	A1	11-08-2005	CN	1654558 A	17-08-2005
			HK	1081578 A1	07-08-2009
			US	2005173248 A1	11-08-2005

WO 03037952	A1	08-05-2003	DE	10153645 A1	22-05-2003
			EP	1440103 A1	28-07-2004
			US	2004266905 A1	30-12-2004
			WO	03037952 A1	08-05-2003

DE 10106574	A1	22-08-2002	BR	0206203 A	21-10-2003
			DE	10106574 A1	22-08-2002
			EP	1368399 A1	10-12-2003
			ES	2443093 T3	17-02-2014
			US	2004063846 A1	01-04-2004
			WO	02064659 A1	22-08-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

１．テフロン

(71)出願人 391008825
 ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・ア
 ウフ・アクチェン
 Henkel AG & Co. KGaA
 ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
 Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseeldorf, Germany

(74)代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄

(74)代理人 100084146
 弁理士 山崎 宏

(74)代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一

(74)代理人 100197572
 弁理士 尼崎 匡

(72)発明者 コンスタンティノス・マルコウ
 ドイツ50739ケルン、ウーテホーフ13番

(72)発明者 アンドレアス・ニーゲマイアー
 ドイツ40235デュッセルドルフ、ブルッフシュトラッセ39番

(72)発明者 ザビーネ・ホルトシュルテ
 ドイツ59387アッシェベルク、プレッテンベルガー・シュトラッセ25番

(72)発明者 イェロメ・メビウス
 ドイツ41564カールスト、ローゼンシュトラッセ1番

Fターム(参考) 4F070 AA32 AC04 AC13 AC22 AC75 AE01 AE04 CA03 CB01 CB12
 4J011 KA08 KA13 KB08 KB14 KB29
 4J038 CG141 DA151 DG261 JB34 KA08 MA08 MA10 NA26 PA04 PB07
 PC02