

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6325111号
(P6325111)

(45) 発行日 平成30年5月16日 (2018. 5. 16)

(24) 登録日 平成30年4月20日 (2018. 4. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C 0 9 D 17/00 (2006. 01)

C 0 9 D 17/00

C 0 9 D 5/44 (2006. 01)

C 0 9 D 5/44

C 0 9 D 163/00 (2006. 01)

C 0 9 D 163/00

C 2 5 D 13/06 (2006. 01)

C 2 5 D 13/06

E

C 2 5 D 13/10 (2006. 01)

C 2 5 D 13/10

B

請求項の数 12 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-541615 (P2016-541615)
 (86) (22) 出願日 平成25年12月20日 (2013. 12. 20)
 (65) 公表番号 特表2017-508025 (P2017-508025A)
 (43) 公表日 平成29年3月23日 (2017. 3. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/077808
 (87) 国際公開番号 W02015/090469
 (87) 国際公開日 平成27年6月25日 (2015. 6. 25)
 審査請求日 平成28年12月19日 (2016. 12. 19)

(73) 特許権者 390008981
 ビーエーエスエフ 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
 ドイツ連邦共和国 ミュンスター グラズ
 ーリトシュトラッセ 1
 Glasuritstrasse 1,
 D-48165 Muenster, Ge
 rmany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 ヘルマン, ウテ
 ドイツ、42111 ヴッパータール、ヴ
 ェストファーレンヴェーク 375
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料ペースト、及び水性電着材料の製造方法、それらの使用方法、電気泳動電着の方法、及びコーティングされた物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水、及び / 又は有機液体の存在下で、固体粒子からなる少なくとも 1 種の顔料を、グラインド樹脂と混合することによる、電着に使用するための顔料ペーストの製造方法であって、

前記グラインド樹脂が、20 で液体であるエポキシドプレポリマー中で、コア - シェル粒子の分散物を含み、又はそのような分散物で構成され、

前記コア - シェル粒子が、シリコンコア、及びポリマーシェルを有することを特徴とする製造方法。

【請求項 2】

結果として生じる混合物を、均質化することを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記均質化する過程で、前記顔料の粒子を、予め選択した粒径に粉碎し、機械的エネルギーを加えることによって分散させることを特徴とする請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記コア - シェル粒子の前記ポリマーシェルが、ポリ(メタ)アクリレートを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】

20 で液体である前記エポキシドプレポリマーが、150 ~ 300 g / eq の範囲のエポキシ当量を有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記コア - シェル粒子の分散物を、20 で液体であるエポキシドプレポリマー中で、製造される顔料ペーストが前記グラインド樹脂の合計量に対して1～6質量%のコア - シェル粒子を含むものとなる量で使用することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 7】

水性電着材料を使用して電着を行うための方法であって、

前記水性電着材料は、電気泳動によって析出可能な樹脂系、及び請求項1～6の何れか1項に記載の方法によって得られる顔料ペーストを含むことを特徴とする方法。

【請求項 8】

前記樹脂系が、エポキシド系モノマー、又はプレポリマー、及び少なくとも1種のエポキシド用の硬化剤を含むことを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

前記水性電着材料が、ミニエマルジョンの状態であることを特徴とする請求項7又は8に記載の水性電着材料。

【請求項 10】

前記水性電着材料が、全組成物に対して、かつ、B iとして計算して、少なくとも30 p p mの溶解した状態のビスマスを含むことを特徴とする請求項7～9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 11】

前記電着が、金属表面の電気泳動電着であることを特徴とする請求項7～10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 12】

水性電着材料に、前記金属表面を浸漬し、第1段階において、1～50 Vの範囲の電圧を印加し、

第2段階において、50～400 Vの範囲の電圧であるが、第1段階における電圧よりも10 V以上大きい電圧を印加し、

それぞれの段階において、少なくとも10秒間、それぞれ、記載した範囲内で電圧を保つことによって、2段階で行われ、

前記水性電着材料は、電気泳動によって析出可能な樹脂系、及び請求項1～6の何れか1項に記載の方法によって得られる顔料ペーストを含み、及び

前記樹脂系が、エポキシド系モノマー、又はプレポリマー、及び少なくとも1種のエポキシド用の硬化剤を含むことを特徴とする請求項11に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水、及び/又は有機液体の存在下で、固体粒子からなる少なくとも1種の顔料を、グラインド樹脂と混合することによる顔料ペーストの製造方法に関する。本発明はまた、本方法によって得られる顔料ペースト、顔料ペーストを含む水性電着材料、電着材料の使用法、電気泳動電着の方法、及び本方法によってコーティングされた物品に関する。

【背景技術】

【0002】

顔料ペーストは、ミリングペースト、グラインド材料、又はミルベースを指す。塗料、及び塗料用インクの製造において、このミルベースは、顔料、分散液用の充填剤、結合剤、溶媒、及びそれらを分散さえるのに必要な添加剤を含む分子式の部分を含む(R o m p p L e x i k o nの“ラッカー及び印刷インキ”(G e o r g T h i e m e出版社、第10版、1998年))。従って、顔料ペーストは、塗料の顔料、ワニス、及び硬化樹脂系を含む印刷インク中で使用される。

【0003】

グラインド樹脂の機能は、顔料表面を湿らせることであり、そうすることによって、顔料粒子の、インク、及び塗料、例えば、より特には、水性インク、及び水性塗料中への分散を向上させる。更に、グラインド樹脂は、インク又は塗料の樹脂系が硬化した時に反応性のある基を有し、樹脂系の成分と反応することができ、顔料粒子を、十分に硬化した樹脂の中にしっかりと取り込むことができる。本発明の目的のためには、それらは、特に、電着材料で使用される顔料ペーストを含む。好ましい分野の使用における一般的な標準グラインド樹脂と比較して、この問題におけるグラインド樹脂は、アルミニウム表面のカソード電着において、塗料欠陥（いわゆるピンホール）で減少が実現されるという事実は、特に注目に値する。

【0004】

10

一般的に、キャリア液体中の分散液中のコア - シェル粒子は、樹脂系、例えば、接着剤、塗料、及びコーティング材料において、強度、及び/又は耐衝撃性を増加させるための公知の添加剤（いわゆる強化剤）である。

【0005】

J P 0 3 - 0 0 6 2 9 6 A には、マットカソード析出電着組成物を製造するためのコア - シェル粒子の使用方法を開示している。粒子は、疎水性モノマー、架橋モノマー、及び任意に“クラフト - 架橋”モノマーを重合することによって得られる、ゲル分率が20 ~ 100%の疎水性ポリマーのコア、及び10 ~ 35 のTgを有する親水性ポリマー、及び“水 - 分散性官能基”のシェルからなり、エチレン性不飽和カルボン酸、及びガラス転移温度が30 未満のモノマーを重合することによって得られる。従って、本発明の目的

20

【0006】

E P 3 0 5 0 6 0 A 2 には、コア - シェル粒子、及びポリオール樹脂を主原料とする電気泳動析出樹脂混合物であって、コア - シェル粒子を含み、それに応じて製造された混合物の詳しい製造方法が開示されている。コア - シェル粒子は、a) ヒドロキシル含有アルファ、ベータ - エチレン性不飽和モノマー（請求項2：更なるポリエーテル、又はポリエステル基、及び末端 - OH基を有する（メタ） - アクリル性エステル）、b) 多官能性アルファ、ベータ - エチレン性不飽和モノマー、及びc) a)、及びb)とは異なる更なるアルファ、ベータ - エチレン性不飽和モノマーを重合することによって得られる。コア - シェル粒子は、最初にb) 及びc)のみを重合し、その後、残りのb) 及びc)をa)と

30

【0007】

E P 5 6 0 1 8 9 A 2 には、コア - シェルポリマーを含む、幅広い化学スペクトルからの“合成樹脂”が開示されている。更に存在するのは、架橋剤、顔料、及び他の補助剤でもよい。コア - シェル粒子の更なる詳細は、この書類の請求項3及び4にまとめられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

40

【特許文献1】 J P 0 3 - 0 0 6 2 9 6 A

【特許文献2】 E P 3 0 5 0 6 0 A 2

【特許文献3】 E P 5 6 0 1 8 9 A 2

【0009】

請求項3の変形例：

コアは、少なくとも1種の共役ジエン、少なくとも1種のビニル芳香族モノマー、及び任意に、少なくとも1種の非共役二重結合を有するジ - ~ ポリエチレン性不飽和モノマーを重合することによって得られる。シェルは、少なくとも1種のビニル芳香族モノマー、少なくとも1種のアルキルメタアクリレート、及び任意に更なるアクリレート、及び/又は少なくとも1種の非共役二重結合を有するジ - ~ ポリエチレン性不飽和モノマー、及び

50

／又は“更なるモノマー”を重合することによって得られる。従って、コアは、ポリオレフィンからなるべきであり、一方で、シェルはアクリレート成分を含む。

【0010】

請求項4の変形例：

コアは、（それぞれ任意に）以下のもの：アルキル（メタ）アクリレート、少なくとも1種の非共役二重結合を有する、ジ-～ポリエチレン性不飽和モノマー、及び／又は“更なるモノマー”を有する少なくとも1種のビニル芳香族モノマーを重合することによって得られる。第1のシェルは、少なくとも1種の共役ジエン、少なくとも1種のビニル芳香族モノマー、及び任意に、少なくとも1種の非共役二重結合を有するジ-～ポリエチレン性不飽和モノマー、及び／又は“更なるモノマー”を重合することによって得られる。第2のシェルは、少なくとも1種のビニル芳香族モノマー、少なくとも1種のアルキルメタクリレート、及び任意に更なるアクリレート、及び／又は少なくとも1種の非共役二重結合を有するジ-～ポリエチレン性不飽和モノマー、及び／又は“更なるモノマー”を重合することによって得られる。

10

【0011】

従って公知であるのは、カソード析出電着材料を含む、塗料中にポリオレフィンコアを有するコア-シェル粒子を使用することである。しかしながら、上述の文献には、塗料欠陥（いわゆるピンホール）が、しばしば、特に、アルミニウム表面のカソード電着で生じることの問題は記載されていない。ピンホールは、塗装仕上げにおける小さな穴であり、腐食の抑制を低下させる。本発明の結果として、特定のコア-シェル粒子を選択することによって、この欠点は大きく回避される。本発明の他の利点は、具体的に選択されたコア-シェル粒子が、すでに顔料ペーストに取り込まれていることである。比較実験の目的は、様々な濃度で、様々なコアを有するコア-シェル粒子を使用することで、向上したコーティングの性質が様々なことを示すことであつた。より特には、シリコーンコアを有するコア-シェル粒子を使用することで、欠陥（いわゆるピンホール）で、かなりの還元反応をさせ、腐食の抑制を向上させる。

20

【0012】

従って、本発明は、顔料ペーストを製造するための冒頭で特性したタイプの方法を提供し、そこで、グラインド樹脂は、20で液体であるエポキシドプレポリマー中に、コア-シェル粒子の分散物（分散液）を含み、又はそのような分散物（分散液）からなり、コア-シェル粒子は、シリコーンコア、及びポリマーシェルを有する。

30

【0013】

シリコーンコア及びポリマーシェルを有するコア-シェル粒子は、カネカ製の製品として、例えば、Kane Ace (R) MX 960の名称で市販されている。その製品は、液体エポキシ樹脂中に、粒子の分散液を含む。

【0014】

本発明の方法によって製造される混合物は、有利なことに均一化されている。均一化の過程で、顔料粒子は、予め選択された粒径に粉碎され、機械的エネルギーを加えることによって有利に分散される。

【0015】

コア-シェル粒子のポリマーシェルは、有利なことにポリ（メタ）アクリレートを含む。

40

【0016】

有利なことにコア-シェル粒子が存在する液体エポキシドプレポリマーのエポキシ当量は、150～300 g / eqの範囲である。

【0017】

20で液体であるエポキシドプレポリマー中のコア-シェル粒子の分散液は、有利なことに、完成された顔料ペーストが、グラインド樹脂の合計量に対して1～6質量%のコア-シェル粒子を含むような量で使用される。

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明はまた、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法によって得られる顔料ペーストに関する。

【0019】

本発明は更に、電気泳動析出樹脂系、及び本発明の顔料ペーストを含む水性電着材料に関する。

【0020】

水性電着材料の樹脂系は、有利なことに、エポキシド系モノマー、又はプレポリマー、及び少なくとも1種のエポキシド用硬化剤を含む。

【発明を実施するための形態】

【0021】

好ましい実施形態の一つにおいては、本発明の電着は、ミニエマルションの状態である。

【0022】

ミニエマルションは、水、オイル相、及び1種以上の界面活性物質の分散液であり、分散液中に存在する粒子の平均粒径は、5～500nmである。ミニエマルションは、準安定性と考えられる(c f. “エマルション重合、及びエマルションポリマー”(編集者P. A. Lovell, Mohamed S. El-Aasser, John Wiley and Sons, チェスター、ニューヨーク、ヴァインハイム、1997年、700ff ページ、Mohamed S. El-Aasser による“エマルション重合及びラテックス技術における進歩”(30周年ショートコース、3巻、6月7～11日、1999年、エマルションポリマー研究所、リーハイ大学、ベスレヘム、ペンシルバニア、米国)。ミニエマルションは、それらが呼ばれるように、先行技術において、例えば、クリーニング製品、化粧品、又はボディケア製品だけでなく、コーティング材料組成物、例えば、電着材料においても幅広い用途を見出すことができる。

【0023】

ミニエマルション重合による水性主分散液の製造は、例えば、国際特許出願WO 82/00148、及びWO 98/02466、又はドイツ国特許出願DE 19628143 A1 及びDE 19628142 A2 から知られている。これらの公知の方法の場合には、モノマーは、様々な低分子量のオリゴマー、又はポリマー疎水性物質、又は補助安定剤(c f. DE 19628142 A2) の存在下で共重合され得る。更に、水への溶解度がほとんどない疎水性有機補助剤、例えば、可塑剤、膜形成補助剤、例えば、コアレッサ、又は他の有機添加剤を、ミニエマルションのモノマー液滴中に取り込んでもよい(c f. DE 19628143 A1)。例えば、WO 82/00148 には、そこに記載されたエマルションを安定化させるための乳化剤の使用方法が記載されている。

【0024】

WO 82/00148 には、特に、カチオン性の調節可能な乳化剤を使用し、ミニエマルションを含むカソード析出樹脂エマルションの製造が開示されており、カチオン性の調節可能な乳化剤は、粒子の表面に付着して、正電荷を与え、エマルションをpH 10未満で安定化させる。乳化剤は反応基を運んでもよく、それによって、それらは、架橋反応中に、ポリマー樹脂系に取り込まれることができる。明示的に与えられる乳化剤の例は、脂肪モノアミン、及び脂肪ジアミン、例えば、第1級タロー、及びオレイルアミンの酢酸塩、又はタロー、及びオレイルジアミンの酢酸塩である。タロー、及びオレイルアミンは、少なくとも1種の炭素-炭素二重結合を有するハイドロカーボン鎖を含む。同様にポリマー乳化剤が使用されることができ、例えば、エポキシ-フェノール添加剤は、ジエタノールアミンと反応し、例えば、酢酸を使用してカチオン性にする。WO 82/00148 のある実施例で使用される補助乳化剤は、Ethoduo meen (R) T13 であり、それは、不飽和アルキルラジカルを有する第3級アミンと表わされる。製造業者Akzo Nobel (R) からの情報によると、問題の化合物は、N', N', N-tris(2-

10

20

30

40

50

ヒドロキシエチル) - N - タローイル (tallowyl) 1, 3 - ジアミノプロパンである。WO 82 / 00148 の教示によると、カチオン性に調整された乳化剤は、樹脂系の唯一のカチオン性成分である。

【0025】

Grabs、及び Schmidt - Naake (" Macromol . Symp . " (2009 年、275 ~ 276 巻、133 ~ 141 ページ)) による研究では、ミニエマルションは、2 - アミノエチルメタクリレートハイドロクロリド、スチレン、ブチルアクリレート、及び / 又はブチルメタクリレートから製造され、アミノエチルメタクリレートモノマーの正電荷によって樹脂粒子を形成して、その場で重合され、正の表面電荷を運び、結果として、分散液中で安定化される。分散液を製造する時に使用され得るカチオン性補助乳化剤は、飽和セチルトリメチルアンモニウムブロミドである。それは、第 4 級 N 原子を有し、従って、永久正電荷を運ぶ。両方の場合において、正電荷は、ハライドアニオンによって補償される。

10

【0026】

更なる利点と共に、本発明の電着材料は、少なくとも 30 ppm、好ましくは、少なくとも 100 ppm、より好ましくは、少なくとも 200 ppm、より特に少なくとも 250 ppm の溶解した状態のビスマスを含み、量の数字は、全体としての製造物、及び Bi とみなされるものの量に基づく。

【0027】

“ ビスマス ” の語は、特に、コーティング組成物中のビスマスの合計量に関連して、本発明の目的のためには、好ましくは、任意に帯電した、例えば、正に帯電した、例えば、様々な原子価のカチオン性ビスマス原子を指す。ここでは、ビスマスは 3 価の状態 (Bi (III)) で存在してもよいが、代わりに、又は追加的に、他の酸化状態で存在してもよい。ビスマスの量は、それぞれの場合、ビスマス金属として計算される。

20

【0028】

金属として計算されるビスマスの量は、誘導結合プラズマを用いる光学発光分析法 (ICP - OES) によって測定されてもよい。

【0029】

本発明の電着材料は、有利なことに電着材料の合計質量に対して、少なくとも 30 ppm のビスマスの合計量を含み、そのうち、電着材料の合計質量に対して、少なくとも 15 ppm のビスマスが、溶解した状態で存在する。

30

【0030】

好ましくは、少なくとも部分的に 3 価のビスマスが存在する。このビスマスは、水和物の状態で、及び / 又は少なくとも 1 種の溶解塩の状態で、及び / 又は錯体の状態でもよい。

【0031】

本発明のコーティング組成物に関連する “ 溶液中に存在する ” の語は、好ましくは、成分が、コーティング組成物温度が 18 ~ 40 の範囲で、コーティング組成物中に、溶液の状態で存在することを意味する。

【0032】

40

ビスマス成分は、好ましくは、ビスマスのオキシド、塩基性オキシド、ヒドロキシド、カルボネート、ニトラート、塩基性ニトラート、サリチラート、及び塩基性サリチラート、及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 種のビスマス化合物から得られる。少なくとも 1 種のそのようなビスマス化合物は、好ましくは、少なくとも 1 種の錯化剤の存在下で、少なくとも部分的に水中で反応する。

【0033】

本発明の電着材料は、有利なことに、少なくとも 1 種のビスマスの錯化に好適な少なくとも 2 座の錯化剤を含む。

【0034】

本発明は更に、金属表面、より特にはアルミニウム表面の電気泳動電着用の、請求項 8

50

～ 10 のいずれか 1 項に記載する水性電着材料の使用に関する。

【0035】

本発明は更に、請求項 8 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の水性電着材料を使用して、金属表面、より特にはアルミニウム表面を電気泳動電着する方法に関する。

【0036】

その方法は、有利なことに、金属表面、より特には、アルミニウム表面を、本発明の水性電着材料中に浸漬されることによって 2 段階で行われる。第 1 段階では、1 ～ 50 V の範囲の電圧を印加し、第 2 段階では、50 ～ 400 V の範囲の電圧を印加する。この電圧は、第 1 段階で印加された電圧よりも 10 V 以上大きく、それぞれの段階における電圧は、それぞれ記載された範囲内で少なくとも 10 秒間、一定に保たれる。

10

【0037】

最後に、本発明はまた、少なくとも部分的に金属表面、より特にはアルミニウム表面を有する物品であって、本発明の方法によってコーティングされた物品に関する。

【0038】

コーティングされた物品を製造するための好適な導電性基板は、当業者に公知であり、一般的に使用される全ての基板である。本発明に従って使用される導電性基板は、好ましくは、スチール、好ましくは、冷延スチール、亜鉛めっきスチール、例えば、溶融亜鉛めっきスチール、合金亜鉛めっきスチール（例えば、ガルバリウム、ガルバニールド、又はガルファン）、及びアルミめっきスチールからなる群から選択されるスチール、アルミニウム、並びにマグネシウムからなる群から選択され、アルミニウムが特に好適である。更なる好適な基板は、熱延スチール、高強度スチール、Zn/Mg 合金、及び Zn/Ni 合金を含む。特に好適な基板は、製造用の自動車車両の一部、又は全部である。本発明の方法はまた、コイルのコーティングに使用され得る。問題の導電性基板が使用される前に、基板は、好ましくは、洗浄され、及び/又は脱脂される。

20

【0039】

本発明に従って使用される導電性基板は、少なくとも 1 種の金属ホスフェートで前処理された基板でもよい。本発明に従って使用される導電性基板は、代わりに、クロメート基板であってもよい。ホスフェート処理、又はクロメート処理によるそのような前処理は、特に、自動車産業において一般的な前処理工程である。その前処理は、通常、基板が洗浄された後であって、基板がディップコーティングされる前に行われる。ここで任意に行われる前処理について特に望ましいのは、環境的及び/又は経済的な視点から有利なように意図されていることである。従って、例えば、任意の前処理工程が可能であり、そこでは、一般的なトリカチオンホスフェート処理の代わりに、ニッケル成分が省略され、代わりに、水性コーティング組成物（A）でコーティングする前に、本発明に従って使用される導電性基板上でジカチオンホスフェート処理（亜鉛及びマンガンカチオンを含み、ニッケルカチオンを含まない）が行われる。

30

【0040】

しかしながら、金属ホスフェート、例えば、亜鉛ホスフェートによるホスフェート処理、又はクロメート処理によって、少なくとも部分的なコーティングをするためのそのような導電性基板の前処理をしないで済ますことができることが有利である。好ましい実施形態においては、本発明に従って使用される導電性基板は、そのようなホスフェート化された、又はクロメート基板ではない。

40

【0041】

本発明に従って使用される水性電着材料でコーティングされる前に、本発明に従って使用される導電性基板は、少なくとも 1 個の Ti 原子、及び/又は少なくとも 1 個の Zr 原子を含む少なくとも 1 種の水溶性化合物を含む水性前処理組成物であって、少なくとも 1 個のフッ素原子を含むフッ化物イオン源としての少なくとも 1 種の水溶性化合物を含む水性前処理組成物で前処理されてもよく、又は少なくとも 1 個の Ti 原子、及び/又は少なくとも 1 個の Zr 原子を含む少なくとも 1 種の水溶性化合物が、フッ化物イオン源としての少なくとも 1 種の水溶性化合物と反応することによって得られる水溶性化合物を含む水

50

性前処理組成物であって、少なくとも1個のフッ素原子を含む水性前処理組成物によって前処理されてもよい。

【実施例】

【0042】

本発明を、以下に、実施例を用いてより詳細に説明する。

【0043】

実施例及び比較例

比較例1：

比較例：ピスマス錯体によるコーティング特性を検証するための水性組成物の製造

42.60質量部の40%カチオン性電着分散液(BASFコーティング社から市販されている製品、CathoGuard(R)520)を、49.94質量部のDI水と混合する。その後、6.12質量部の水性顔料組成物(BASFコーティング社の市販の製品である、CathoGuard(R)520顔料ペースト)を、1.34質量部の水性ピスマスL(+)-ラクテート溶液と共に、攪拌しながら加える。

10

【0044】

本発明の実施例2、3及び4：

実施例：顔料ペーストを改質し、ピスマス錯体、及びシリコンコアを有するコア-シェル粒子によるコーティング特性を検証するための水性組成物の製造。

【0045】

電着材料中で使用するための一般的な組成物の式に基づく水性顔料ペースト(BASFコーティング社から市販されている製品、CathoGuard(R)520顔料ペースト)を製造する。

20

【0046】

この顔料ペースト組成物において、固形分含有量に対して1%、5%、又は10%の一般的に使用されるグラインド樹脂を置き換え、シリコンコア(KANE ACE(R)MX960)を含むコア-シェル粒子を含む製品を使用し、上述のように水性顔料ペーストを製造する。改質顔料ペースト組成物におけるコア-シェル粒子を含む製品のフラクション(fraction、割合)は、実施例2で0.71%、実施例3で3.54%、実施例4で6.97%である。

【0047】

42.60質量部の40%カチオン性電着分散液(BASFコーティング社から市販されている製品、CathoGuard(R)520)を、49.94質量部のDI水と混合する。

30

【0048】

表1：テストバス(test baths)の組成物(全ての数値の単位は質量部である)

【0049】

【表 1】

| | 比較例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| D I 水 | 4 9 . 9 4 | 4 9 . 9 4 | 4 9 . 9 4 | 4 9 . 9 4 |
| 結合剤分散液 C a t h o G u a r d (R) 5 2 0 | 4 2 . 6 0 | 4 2 . 6 0 | 4 2 . 6 0 | 4 2 . 6 0 |
| 顔料ペースト (C a t h o G u a r d (R) 5 2 0) | 6 . 1 2 | | | |
| 顔料ペースト (6 . 9 7 % の K a n e A c e (R) 1 5 6 を含 む C a t h o G u a r d (R) 5 2 0 に基づく) | | | | |
| 顔料ペースト (0 . 7 1 % の K a n e A c e (R) 9 6 0 を含 む C a t h o G u a r d (R) 5 2 0 に基づく) | | 6 . 1 2 | | |
| 顔料ペースト (3 . 5 4 % の K a n e A c e (R) 9 6 0 を含 む C a t h o G u a r d (R) 5 2 0 に基づく) | | | 6 . 1 2 | |
| 顔料ペースト (6 . 9 7 % の K a n e A c e (R) 9 6 0 を含 む C a t h o G u a r d (R) 5 2 0 に基づく) | | | | 6 . 1 2 |
| ビスマス L (+) - ラクテート 1 1 . 9 % B i | 1 . 3 4 | 1 . 3 4 | 1 . 3 4 | 1 . 3 4 |

10

20

【 0 0 5 0 】

その後、6 . 1 2 質量部の上述の水性顔料組成物を、1 . 3 4 質量部の水性ビスマス L (+) - ラクテート溶液と共に攪拌しながら加える。

【 0 0 5 1 】

結果：

表面の質 / 欠陥

30

特にアルミニウム基板上に形成されるグレーコーティング中の欠陥を、試験によって可視化する。この試験において、コーティングされたパネル上に、黒色電着材料を更に塗布することを行い、規定したように焼成する。

【 0 0 5 2 】

濯ぎ及び焼成の後、欠陥のある箇所では、実際のコーティングは孔を有しているので、欠陥（ピンホール）は黒色に見える。評価は、それぞれの試験パネル上の 1 cm^2 の中の欠陥の数を数えることによって行う（表 2）。

【 0 0 5 3 】

表 2：問題の試験パネルの 1 cm^2 の面積上のピンホールの数

【 0 0 5 4 】

40

【表 2】

| | 比較例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 欠陥の数 [cm^2 当り] | 5 6 | 4 8 | 1 2 | 3 |

【 0 0 5 5 】

腐食の抑制

【 0 0 5 6 】

表 3：アルミニウム上で C A S S 試験を 1 0 日間実施したときの腐食 / 剥離の結果（ D

50

IN EN ISO 9227 CASS に準ずる銅加速酢酸塩水噴霧試験)

【0057】

【表3】

| | 比較例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| 腐食／剥離 [mm] | 1.5 | 2 | 1 | 0.9 |

【0058】

表4：アルミニウム上で糸状(filiform)試験を42日間実施したときの最長の糸(thread) (DIN EN 3665 に準ずる糸状試験)

10

【0059】

【表4】

| | 比較例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|
| 最長の糸 [mm] | 7.8 | 8.3 | 5.5 | 4 |

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 2 5 D 13/00 (2006.01) C 2 5 D 13/06 D
C 2 5 D 13/10 A
C 2 5 D 13/00 J
- (72)発明者 ホルトシュルテ, ザビーネ
ドイツ, 5 9 3 8 7 アッシェベルク、プレッテンベルガー シュトラーセ 2 5
- (72)発明者 シュルテ, ロルフ
ドイツ, 4 8 3 0 8 ゼンデン、シュトロンティアーニトフェルド 1 3
- (72)発明者 オット, ギュンター
ドイツ, 4 8 1 6 7 ミュンスター、フォン ホルテ シュトラーセ 1 0 1 アー
- (72)発明者 ゲルブリッヒ, トルシュテン
ドイツ, 4 8 1 6 1 ミュンスター、ドロツセルヴェーク 4
- (72)発明者 シュートル, ドミニク
ドイツ, 4 8 1 6 7 ミュンスター、ケルテンヴェーク 3
- (72)発明者 ジンヴェル, ゼバスティアン
ドイツ, 4 0 2 3 9 デュッセルドルフ、ホムベッシュシュトラーセ 2
- (72)発明者 マルコウ, コンスタンティノス
ドイツ, 5 0 7 3 9 ケルン、ウテホーフ 1 3

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 特開2009-073933(JP, A)
特表平04-506374(JP, A)
特開2008-031210(JP, A)
特表2012-532963(JP, A)
米国特許第05324404(US, A)
米国特許出願公開第2009/0273070(US, A1)
国際公開第2008/088151(WO, A1)
特表2011-521031(JP, A)
特開2008-239689(JP, A)
特表2002-520491(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 7 / 0 0
C 0 9 D 5 / 4 4
C 0 9 D 1 6 3 / 0 0
C 2 5 D 1 3 / 0 0