

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】令和 2 年 10 月 15 日 (2020.10.15)

【公表番号】特表 2020-504189 (P2020-504189A)

【公表日】令和 2 年 2 月 6 日 (2020.2.6)

【年通号数】公開・登録公報 2020-005

【出願番号】特願 2019-503911 (P2019-503911)

【国際特許分類】

C 0 9 D 201/00 (2006.01)

C 0 9 D 17/00 (2006.01)

C 0 9 C 1/00 (2006.01)

C 0 9 C 1/64 (2006.01)

C 0 9 C 3/12 (2006.01)

C 0 9 C 3/10 (2006.01)

C 0 9 D 7/62 (2018.01)

C 0 9 D 5/02 (2006.01)

C 0 9 C 3/06 (2006.01)

【 F I 】

C 0 9 D 201/00

C 0 9 D 17/00

C 0 9 C 1/00

C 0 9 C 1/64

C 0 9 C 3/12

C 0 9 C 3/10

C 0 9 D 7/62

C 0 9 D 5/02

C 0 9 C 3/06

【誤訳訂正書】

【提出日】令和 2 年 9 月 2 日 (2020.9.2)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性上塗りコーティング組成物のための不動態化顔料スラリーを形成する方法であって

、

樹脂と顔料とを合わせて顔料 - 樹脂スラリーを形成する工程であり、前記顔料が、それぞれ表面を有する複数のフレークを含む、工程と、

合わせる工程の後、オルトシリケートと前記顔料とを前記樹脂の存在下で最初に反応させて、被覆顔料 - 樹脂スラリーを形成する工程であり、前記被覆顔料 - 樹脂スラリーが、前記樹脂、および

前記オルトシリケートから形成され、かつ前記表面上に配置された第 1 の層によってそれぞれ封入された、前記複数のフレークを含む被覆顔料を含む、工程と、

最初に反応させる工程と同時にまたはその後に、前記被覆顔料 - 樹脂スラリーと、加水分解性基および有機基を有するオルガノシラン化合物とを 2 番目に反応させて、前記第 1 の

層を被覆し、それによって前記不動態化顔料スラリーを形成する工程であり、前記不動態化顔料 - 樹脂スラリーが、

前記樹脂、および

前記第 1 の層上に配置された第 2 の層でそれぞれ被覆された、前記複数のフレークを含む不動態化顔料

を含む、工程と、

を含む方法。

【請求項 2】

合わせる工程が、100 : 30 ~ 30 : 100 の顔料の質量部と樹脂の質量部との質量比で、前記顔料と前記樹脂とをスラリー化することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

最初に反応させる工程が、溶媒、前記オルトシリケート、および前記顔料を前記樹脂の存在下で混合することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

合わせる工程が、9 以上の対数酸解離定数 pK_a を有する第 1 のアミン、9 未満の pK_a を有する第 2 のアミン、前記顔料、および前記樹脂をスラリー化することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

最初に反応させる工程が、10 ~ 100 の温度で 30 分 ~ 200 時間 の持続時間、前記顔料 - 樹脂スラリーと前記オルトシリケートとをブレンドすることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

最初に反応させる工程が、60 質量部の前記オルトシリケートと 100 質量部の前記顔料とをブレンドすることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

最初に反応させる工程が、100 質量部の前記顔料に対して 10 質量部 ~ 25 質量部の量で前記第 1 の層が前記被覆顔料中に存在するように、前記第 1 の層を形成することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

2 番目に反応させる工程が、0.05 : 100 ~ 10 : 100 のオルガノシラン化合物の質量部と複数のフレークの質量部との質量比で、前記被覆顔料 - 樹脂スラリーと前記オルガノシラン化合物とをブレンドすることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

2 番目に反応させる工程が、10 ~ 100 の温度で 30 分 ~ 200 時間 の持続時間、前記被覆顔料 - 樹脂スラリーと前記オルガノシラン化合物とをブレンドすることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記表面がアルミニウムから形成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

最初に反応させる工程の前またはそれと同時に、前記表面を酸化させることをさらに含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記表面が、マイカ上に被覆された二酸化チタンから形成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記表面が、アルミニウム上に被覆された金属酸化物から形成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

最初に反応させる工程が、前記第 1 の層が 5 nm ~ 50 nm の厚さを有するように前記第 1 の層を形成することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

水性上塗りコーティング組成物を形成する方法であって、

樹脂と顔料とを合わせて顔料 - 樹脂スラリーを形成する工程であり、前記顔料が、それぞれ表面を有する複数のフレークを含む、工程と、

合わせる工程の後、オルトシリケートと前記顔料とを前記樹脂の存在下で最初に反応させて、被覆顔料 - 樹脂スラリーを形成する工程であり、前記被覆顔料 - 樹脂スラリーが、前記樹脂、および

前記オルトシリケートから形成され、かつ前記表面上に配置された第 1 の層によってそれぞれ封入された複数のフレークを含む被覆顔料を含む、工程と、

最初に反応させる工程と同時にまたはその後に、前記被覆顔料 - 樹脂スラリーと、加水分解性基および有機基を有するオルガノシラン化合物とを 2 番目に反応させ、前記第 1 の層を被覆して、それによって不動態化顔料スラリーを形成する工程であり、前記不動態化顔料スラリーが、

前記樹脂、および

前記第 1 の層上に配置された第 2 の層でそれぞれ被覆された前記複数のフレークを含む不動態化顔料を含む、工程と、

前記不動態化顔料スラリー、水、および少なくとも 1 種の水混和性膜形成結合剤をブレンドして、前記水性上塗りコーティング組成物を形成する工程とを含む、方法。

【請求項 16】

ブレンドする工程の前に、連続して 15 日を超えて前記不動態化顔料スラリーを容器に貯蔵することをさらに含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記容器が体積を有し、ブレンドする工程の前に、前記不動態化顔料スラリーが沈降して、前記複数のフレークが実質的にない第 1 の部分と、前記複数のフレークを含む第 2 の部分とを画定し、さらに、前記第 2 の部分が前記体積の 75 % 以上を占めるように、前記不動態化顔料スラリーを連続して 30 日を超えて前記容器に貯蔵することをさらに含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

コロイド状層状シリケート、前記不動態化顔料スラリー、水、および少なくとも 1 種の水混和性膜形成結合剤をブレンドすることをさらに含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 19】

ブレンドする工程の前に、前記不動態化顔料スラリーを腐食させることなく前記不動態化顔料スラリーを水に曝露することをさらに含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 20】

ブレンドする工程が、100 質量部の前記少なくとも 1 種の水混和性膜形成結合剤に対して、0.1 質量部の不動態化顔料 ~ 30 質量部の不動態化顔料を水に添加することを含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 21】

水性上塗りコーティング系を形成する方法であって、

樹脂と顔料とを合わせて顔料 - 樹脂スラリーを形成する工程であり、前記顔料が、それぞれ表面を有する複数のフレークを含む、工程と、

合わせる工程の後、オルトシリケートを前記樹脂の存在下で前記顔料と最初に反応させて、被覆顔料 - 樹脂スラリーを形成する工程であり、前記被覆顔料 - 樹脂スラリーが、前記樹脂、および

前記オルトシリケートから形成され、かつ前記表面に配置された第 1 の層によってそれぞれ封入された前記複数のフレークを含む工程と、

最初に反応させる工程と同時またはその後に、前記被覆顔料 - 樹脂スラリーと、加水分解性基および有機基を有するオルガノシラン化合物とを2番目に反応させて、前記第1の層を被覆し、それによって前記不動態化顔料スラリーを形成する工程であり、前記不動態化顔料スラリーが、

前記樹脂、および

前記第1の層上に配置された第2の層でそれぞれ被覆された前記複数のフレークを含む工程と、

前記不動態化顔料スラリー、水、および少なくとも1種の水混和性膜形成結合剤をブレンドして、水性上塗りコーティング組成物を形成する工程と、

前記水性上塗りコーティング組成物から形成された膜を基材に塗布する工程と、

前記膜を硬化して前記水性上塗りコーティング系を形成する工程とを含む、方法。

【請求項22】

前記水性上塗りコーティング系が、前記基材、および前記水性上塗りコーティング組成物から形成され、かつ前記基材上に配置された硬化膜を含み、硬化する工程の後、前記硬化膜を光劣化させることなく、前記硬化膜を光に曝露することをさらに含む、請求項21に記載の方法。

【誤訳訂正2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】水性上塗りコーティング組成物のための封入顔料のスラリーを形成する方法

【技術分野】

【0001】

本開示は、水性(aqueous)上塗りコーティング組成物のための不動態化顔料スラリーを形成する方法、該水性上塗りコーティング組成物を形成する方法、および水性上塗りコーティング系を形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水性上塗りコーティング組成物、すなわち、水性(waterborne)上塗りコーティング組成物または水系(water-based)上塗りコーティング組成物または水ベースコート(waterbasecoat)は、一般に耐久性があり、保護的で、魅力的な硬化膜を提供するために基材に塗布される。水性上塗りコーティング組成物の一種、ベースコート/クリアコートコーティング組成物は、2層で塗布され得る。例えば、着色ベースコートコーティング組成物から形成された第1の層を基材に塗布することができ、次にクリアコートコーティング組成物から形成された第2の層を第1の層に塗布することができる。対照的に、別の種類の水性上塗りコーティング組成物、一段式またはモノコートコーティング組成物を、基材に1層で塗布することができる。

【0003】

水性上塗りコーティング組成物は、一般に低揮発性有機成分を含み、金属および/または真珠光沢効果を有する硬化膜を必要とする用途に特に好適であり得る。こうした水性上塗りコーティング組成物は、硬化膜に金属および/または真珠光沢効果を提供するために、フレーク顔料を含むことができる。金属アルミニウム顔料は、アルミニウムが腐食に対して十分不動態化されていない場合、これらの水性上塗りコーティング組成物中で水と反応して水素ガスを生成する恐れがある。こうした水素ガスは、水性上塗りコーティング組成物の貯蔵および取り扱いに害を呈する恐れがある。

【0004】

加えて、ある特定の金属酸化物、例えば二酸化チタンで被覆された真珠光沢顔料は、真珠光沢顔料を含む水性上塗りコーティング組成物から形成された硬化膜の耐久性を減少させる恐れがある。例えば、二酸化チタンによる光の吸収は、電子またはラジカルの生成をもたらし、金属酸化物が最終硬化膜中で有機物結合剤から隔離されていない場合、有機結合剤を光分解する恐れがある。

【0005】

アルミニウムフレーク顔料のガス発生を防ぐための最も効果的な処理は、例えば米国特許第4,693,754号でKondisによって記述されている、またはEckart GmbH (Hartenstein, Germany) からHydrolux (登録商標) アルミニウムとして市販されている、クロム酸塩型処理である。このクロム酸塩型処理は、イオン性クレタ増粘剤の存在下でさえガスの発生、および酸化鉄顔料の酸化を防ぐことができる。しかしながら、クロム酸塩またはバナジン酸塩の毒性は、複数の洗浄工程、およびそれに続く有毒洗浄材料の処理または処分を必要とする。

【0006】

アルカリ金属シリケートを使用するアルミニウムフレーク顔料のシリケート封入は、Ilerによって米国特許第2,885,366号に記述されている。この方法は、無機塩を除去するために、複数の洗浄およびろ過工程を使用する。これらの無機塩を除去しないと、非常に吸湿性で水に敏感なベースコート膜をもたらす。シリケート封入の後に、結果として得られる生成物は、粉末形態のシリカ封入アルミニウムフレークである。

【0007】

米国特許第4,213,886号および米国特許第5,156,677号などの、不動態化のための有機コーティングまたはオルガノシランコーティングの使用を記述する特許も存在する。粉末製品を製造するためにろ過を必要としない場合、比較的より腐食性の環境存在下での耐食性は不十分である。

【0008】

別の種類の処理は、低い水浸透性を有しアルミニウム表面に配置された複数のシリケート層から形成された、多層シリカバリアを生成するために、オルガノシリケートを使用する。これらの処理は、高い腐食性環境で十分な不動態化を提供することもできる。この種類の処理の例は、米国特許第9,000,068号(比較例18)および米国特許第8,900,658号に記述されており、Eckart GmbH (Hartenstein, Germany) からHydroxan (登録商標) アルミニウムとして市販されている。これら複数のシリケート層は、樹脂結合剤との相溶性を改善するために続いてオルガノシランで処理することができる。これらの処理の最終段階は、過剰な溶媒および触媒を除去して粉末またはペースト状の製品を提供するためにろ過を含む。このろ過工程を省略する場合、次に有機溶媒のレベルは高いベースコート揮発性有機化合物含量をもたらす、フレーク顔料の液体分散液は沈降が安定でない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第4,693,754号

【特許文献2】米国特許第2,885,366号

【特許文献3】米国特許第4,213,886号

【特許文献4】米国特許第5,156,677号

【特許文献5】米国特許第9,000,068号

【特許文献6】米国特許第8,900,658号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

有機シリケートでの封入中に、フレーク顔料を希釈するために大量の溶媒を使用する。これらの分散液はフレーク顔料の沈降が不安定であり、製造したまま貯蔵することができ

ない。そのうえこれらの溶媒を除去しないと、高含量のこれらスラリーで製造した水ベースコートは、水ベースコートに対する揮発性有機化合物含量要件を満たすには、あまりにも多くの有機溶媒を含有している。貯蔵安定性のペーストまたは固形物質を製造するためのこれらの溶媒の除去によって、処分または再使用の前に精製しなければならない廃溶媒がもたらされる。最終的に、こうして得たこれらの固形フレーク顔料を、スラリーとしての有機溶媒および樹脂中へ再分散した場合、結果として得られるスラリーも沈降が不安定で、後の使用のために貯蔵することができない。フレーク顔料スラリーを貯蔵できないため、各ベースコートのパッチ用に、複数の小さなスラリーのパッチを製造する必要性がもたらされる。沈降せずにより大きなスラリーパッチを貯蔵できれば、製造するスラリーパッチの数および必要な労力が劇的に低減される。

【課題を解決するための手段】

【0011】

有機シリケート封入工程で有機溶媒の一部を有機樹脂で置き換えることによって、フレーク顔料スラリーが、低揮発性有機化合物含量で製造される。こうして製造されたフレーク顔料スラリーは、水ベースコート中での直接使用に好適であるために、過剰の有機溶媒、触媒または反応物の除去を必要とせず、これによって廃棄物、すなわち過剰の有機溶媒、触媒、および/または反応物を処分または再利用する費用を削除する。これらのフレーク顔料スラリーは、沈降が予期せず安定もして、後の使用のために貯蔵することができる。

【0012】

不動態化顔料スラリーを形成する方法は、樹脂と顔料とを合わせて顔料-樹脂スラリーを形成する工程であり、該顔料が、それぞれ表面を有する複数のフレークを含む、工程を含む。合わせる工程の後、該方法は、オルトシリケートと顔料とを樹脂の存在下で最初に反応させ、被覆顔料-樹脂スラリーを形成する工程を含む。被覆顔料-樹脂スラリーは、樹脂、および、オルトシリケートから形成され、かつ表面上に配置された第1の層によってそれぞれ封入された複数のフレークを含む被覆顔料を含む。該方法は、最初に反応させる工程の後に、被覆顔料-樹脂スラリーと、加水分解性基および有機基を有するオルガノシラン化合物とを2番目に反応させて、第1の層を被覆し、それによって不動態化顔料スラリーを形成する工程をさらに含む。不動態化顔料スラリーは、樹脂、および第1の層上に配置された第2の層でそれぞれ被覆された複数のフレークを含む不動態化顔料を含む。

【0013】

水性上塗りコーティング組成物を形成する方法は、不動態化顔料スラリー、水および少なくとも1種の水混和性の膜形成結合剤をブレンドして、水性上塗りコーティング組成物を形成する工程を含む。

【0014】

水性上塗りコーティング系を形成する方法は、水性上塗りコーティング組成物から形成された膜を基材に塗布し、該膜を硬化して、水性上塗りコーティング系を形成する工程を含む。

【0015】

不動態化顔料スラリーは、水性上塗りコーティング組成物中での優れた安定性、および優れた腐食への耐性を有する。さらに、第2の層でそれぞれ被覆された複数のフレークは、不動態化顔料スラリーが容器に貯蔵された場合、不動態化顔料スラリー中で最小の沈降を示す。

【0016】

本開示の方法は、コロイド状合成層状シリケートを含有する水性上塗りコーティング組成物中に組み込まれた場合でさえ、意外にもよく不動態化された処理フレーク顔料スラリーを提供する。樹脂の存在下で顔料を処理すること、すなわち、樹脂の存在下で第1の層によって複数のフレークを封入し、また樹脂の存在下で被覆顔料-樹脂スラリーをオルガノシラン化合物と2番目に反応させることによって、樹脂の存在下で形成されない他の顔料スラリーと比較して、沈降に対する安定性での予期しない改善が提供される。結果的に

、不動態化顔料スラリーは、水性上塗りコーティング組成物を形成する前に形成または製造してもよいが、長時間貯蔵することができ、水性上塗りコーティング組成物の形成に関連する製造および物流コストを減少させることができる。

【0017】

本開示で、「a」、「an」、「the」、「少なくとも1個の(at least one)」、および「1個以上の(one or more)」は、項目の少なくとも1個が存在し、文脈で明確に別途示されない限り、複数のこうした項目が存在し得ることを示すために、互換的に使用される。添付の特許請求の範囲を含む本開示で、パラメーター、量、または条件の全ての数値は、数値の前に実際に「約(about)」が表示されているか否かにかかわらず、全ての場合に「約」という用語で修飾されていると理解すべきである。「約」は、明示された数値が、わずかな不正確さを許容すること、すなわち、その値の正確さへいくらか接近している；その値に近似的または合理的に近い；ほぼその値であることを示す。「約」によって提供される不正確さが、この通常の意味を有して当該技術分野で他に理解されない場合、「約」は、こうしたパラメーターを測定および使用する慣習的な方法から生じ得る少なくともばらつきを示している。加えて、範囲の開示は、全ての値および全範囲内のさらに分割された範囲の開示を含む。これによって、範囲内の各値および範囲の終点は、全て独立した実施形態として開示される。「含む(comprise)」、「含む(comprising)」、「含む(include)」、「含む(including)」、「有する(has)」、および「有する(having)」という用語は包括的であり、したがって明示された項目の存在を規定するが、他の項目の存在を排除しない。本開示で使用する場合、「または(or)」という用語は、列挙する項目の1個以上の、任意および全ての組み合わせを含む。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】水性上塗りコーティング組成物のための不動態化顔料スラリーを形成する方法のフローチャートである。

【図2】図1の方法によって形成された不動態化顔料スラリーの概略斜視図である。不動態化顔料スラリーの拡大部分を、区分2-2で示す。

【図3】切断線3-3に沿って得られた図2の不動態化顔料スラリーの概略断面図である。

【図4】水性上塗りコーティング組成物を形成する方法のフローチャートである。

【図5】水性上塗りコーティング系を形成する方法のフローチャートである。

【図6】図5の方法によって形成された水性上塗りコーティング系の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

同様の参照番号が同様の要素を意味する図を参照して、水性上塗りコーティング組成物14(図6)のための不動態化顔料スラリー12(図2)を形成する方法10を、図1に概略的に示す。同様に、水性上塗りコーティング組成物14を形成する方法20を図4に概略的に示し、水性上塗りコーティング系16(図6)を形成する方法30を図5に概略的に示す。本開示の不動態化顔料スラリー12は、優れた沈降耐性、腐食耐性、酸化耐性、および/または光劣化耐性を示し、したがって、金属および/または真珠光沢の効果または色を有し、水性上塗りコーティング組成物14から形成された、耐久性があり魅力的な硬化膜18(図6)を必要とする用途に好適である。

【0020】

このように、不動態化顔料スラリー12を形成する方法10、20、30、水性上塗りコーティング組成物14、および水性上塗りコーティング系16は、自動車用途に有用であり得る。代わりに、方法10、20、30は、非自動車用途、限定されるものではないが、例えば船舶および工業的用途に有用であり得る。

【0021】

ここで図1を参照すると、水性上塗りコーティング組成物14のための不動態化顔料ス

ラリー 12 を形成する方法 10 は、概略的に 2 部の方法 10 であると特徴づけられ得る。つまり、以下でより詳細に述べるように、方法 10 の第 1 部は、樹脂の存在下で生じる封入プロセスとして特徴づけることができ、方法 10 の第 2 部は、やはり樹脂の存在下で生じる処理プロセスとして特徴づけることができる。

【0022】

顔料 - 樹脂スラリー 12 の形成

図 1 を参照して記述するように、不動態化顔料スラリー 12 を形成する方法 10 は、樹脂と顔料とを合わせて顔料 - 樹脂スラリーを形成する工程 22 を含み、顔料はそれぞれ表面 26 (図 3) を有する複数のフレーク 24 (図 2) を含む。つまり、顔料はフレーク顔料として特徴づけることができ、それぞれの複数のフレーク 24 は、例えば、小板形状、層状形状、またはコイン形状を有してもよい。そのうえ、顔料は、例えば、金属フレーク顔料、真珠光沢フレーク顔料、および / または光学的可変顔料 (optically-variable pigment) として特徴づけることができ、金属および / または真珠光沢の効果、または色、または艶を有する水性上塗りコーティング組成物 14 から形成された硬化膜 18 (図 6) を提供するために構成され得る。

【0023】

金属フレーク顔料としては、例えば、アルミニウムフレーク顔料、銅フレーク顔料、亜鉛フレーク顔料、ステンレス鋼フレーク顔料、およびブロンズフレーク顔料を挙げることができる。真珠光沢フレーク顔料としては、二酸化チタン被覆マイカ顔料および酸化鉄被覆マイカ顔料を挙げることができる。こうした真珠光沢フレーク顔料は、一般に小板または層状形状を有し、基材 44 (図 6) と実質的に平行に配向し、それによって、視野角によって変化する色、またはゴニオクロマチック効果を有する硬化膜 18 (図 6) を提供する。

【0024】

このため、顔料の非限定的な例としては、アルミニウム顔料、被覆アルミニウム顔料、銅顔料、亜鉛顔料、ステンレス鋼顔料、金 - ブロンズ顔料、チタン顔料、ジルコニウム顔料、スズ顔料、鉄顔料、これらの金属の合金の顔料、フレーク形態ガラス顔料、 Al_2O_3 被覆顔料、 SiO_2 被覆顔料、 TiO_2 被覆顔料、 Fe_2O_3 被覆顔料、およびマイカ顔料を挙げることができる。つまり、顔料は、1 種以上の金属酸化物、例えば、二酸化チタン、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、および酸化鉄で被覆され得る。1 つの非限定的な例では、表面 26 はアルミニウムから形成され得る。別の非限定的な例では、表面 26 は、マイカ上に被覆または配置された二酸化チタンから形成され得る。別の非限定的な例では、表面 26 は、アルミニウム上に被覆または配置された金属酸化物から形成され得る。

【0025】

複数のフレーク 24 は、少なくとも $1\mu m$ 、例えば少なくとも約 $5\mu m$ 、および約 $200\mu m$ 以下、例えば、約 $50\mu m$ 以下の平均直径を有することができる。そのうえ、顔料は、少なくとも約 5、例えば少なくとも約 15 のアスペクト比を有することができる。アスペクト比は、約 1,000 以下、例えば約 500 以下であり得る。アスペクト比は、フレーク 24 の平均直径 (または非円形フレーク 24 の最長軸長さ) を、フレーク 24 の平均厚みで割ることによって得ることができる。顔料は、硬化膜 18 (図 6) の顕著なトラベル (travel)、すなわち、硬化膜 18 の面に沿って見た場合の明るさと硬化膜 18 に斜角で見た場合の暗さとの差を提供するために、少なくとも約 5 のアスペクト比を有することができる。平均直径は、例えば、レーザー回折、マイクロメッシュシービング (micromesh sheaving)、コールターカウンター等の技法によって測定される、サイズ分布から体積平均を計算することによって、得ることができる。平均厚みは、顔料の隠蔽力および密度に基づいて計算することができる。

【0026】

典型的な金属顔料はアルミニウム顔料であり、これは、アルミニウムを潤滑剤およびペースト剤、例えば、鉱油、芳香族ナフサ、および脂肪族ナフサと合わせる粉砕プロセスを

介してペーストとして製造される、ノンリーフingフレーク (non-leafing flake) を含むことができる。潤滑剤の非限定的な例としては、脂肪酸、例えば、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、エライジン酸、パルミトレイン酸、ガドレイン酸、およびエルカ酸を挙げることができる。粉碎プロセスの後、有機液体、抑制剤、および/または乳化剤を添加して、アルミニウム顔料を製造することができる。

【0027】

典型的なアルミニウム顔料は、アルミニウム顔料100質量部に対して、約55質量部～約75質量部の量で存在するアルミニウムフレーク；約22質量部～約44質量部の量で存在する有機液体；約1質量部～約3質量部の量で存在するオレイン酸または他の潤滑剤；ならびに約0質量部～約5質量部の量で存在する抑制剤および/または乳化剤を、含むことができる。アルミニウムフレークは、約3マイクロメートル～約50マイクロメートル、例えば、約8マイクロメートル～約32マイクロメートルの平均サイズ分布を有することができる。市販のアルミニウム顔料中での複数のフレーク24の形状および/またはサイズ分布は、硬化膜18の輝度、輝き、二色性外観、平滑度、明度の違い、およびトラベルの違いを提供することができる。

【0028】

着色アルミニウム顔料は、酸化鉄から形成された薄層で被覆されたアルミニウムフレークを含むことができる。薄層での波長干渉の結果、硬化膜18は金属効果および色効果を示すことができる。着色アルミニウム顔料の例としては、二酸化チタン被覆アルミニウム顔料、酸化鉄被覆アルミニウム顔料、および混合酸化物被覆アルミニウム顔料を挙げることができる。

【0029】

金属または真珠光沢または光学的可変顔料を製造する手法は、一般に2つの技法のうちの1つを採用することができる、その両方が、シリカから形成され、例えば反射層間に約1.5の屈折率を有する低屈折率層を位置付けることができる。第1の手法では、層のスタックを一時的基材、例えば可撓性織物上に提供することができる。透明誘電体層、半透明金属層、および/または金属反射層の組み合わせを、一時的基材上に堆積して多層薄膜干渉構造を形成することができる。多層薄膜干渉構造は、少なくとも1層の金属反射層、少なくとも1層の透明誘電体層、および少なくとも1層の半透明金属層を有することができる。こうした金属反射層、透明誘電体層、および/または半透明金属層は、例えばアルミニウム、クロム、フッ化マグネシウム、および/または二酸化ケイ素から形成され得る。水性上塗りコーティング組成物14から形成された硬化膜18に所望の光学的可変効果を達成するために、こうした層の様々な組み合わせを利用することができる。続いて、層のスタックを一時的基材から分離して、フレーク24に細分することができる。顔料は、物理的技法、例えば、一時的基材上への物理蒸着法、一時的基材からの分離、および続く粉碎によって、または他の堆積技法、例えば、プラズマ、スパッタリング、その他、および続く分解生成物のデフレーキングによって、製造され得る。

【0030】

金属または真珠光沢または光学的可変顔料を製造する第2の手法では、小板形状で不透明な金属基材を、選択的に吸収する金属酸化物と、炭素、金属硫化物、金属または金属酸化物の非選択的に吸収する層との連続層で、被覆または封入することができる。連続層は、化学蒸着およびゾルゲル法などの技法によって塗布され得る。コストおよび商業的な入手可能性に基づき、アルミニウムを金属反射層として使用することができるが、他の材料、例えば、金、銅、または銀も使用することができる。

【0031】

顔料の非限定的な例は、Eckart GmbH (Hartenstein, Germany) から商品名Hydrolan (登録商標) 2156 Aluminum Pasteとして市販されている。

【0032】

方法10のために、樹脂は、水性上塗りコーティング組成物14を製造するために使用

される任意の樹脂であり得る。一般に、樹脂は、以下でより詳細に述べるように、水性上塗りコーティング組成物 14 の 1 種以上の溶媒および / または少なくとも 1 種の水混和性膜形成結合剤と相溶性があり得る。

【 0 0 3 3 】

例えば、樹脂は、ポリエステル樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂などのアクリルポリマー樹脂(ここで、(メタ)アクリレートはアクリレート樹脂および / またはメタクリレート樹脂を意味する)、ポリウレタン樹脂、アミノプラスト樹脂、ポリエーテル樹脂、およびこれらの組み合わせから選択され得る。樹脂の好適な非限定的例は、樹脂が水希釈性、または水分散性、すなわち、水混和性であるように、水性上塗りコーティング組成物 14 の形成中にアミンまたは別の塩基でイオン化され得る、カルボン酸基または無水物基を有することができる。

【 0 0 3 4 】

ポリエステル樹脂は、(a)モノカルボン酸に加えてポリカルボン酸またはそれらのエステル化可能な誘導体と、(b)モノオールに加えてポリオールとを、反応させることによって製造され得る。(a)ポリカルボン酸またはそれらのエステル化可能な誘導体の非限定的な例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロロフタル酸またはテトラブロモフタル酸などのハロフタル酸、アジピン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサン-ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサン-ジカルボン酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、トリシクロデカン-ジカルボン酸、エンドエチレンヘキサヒドロフタル酸、ショウノウ酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、およびシクロブタンテトラカルボン酸が挙げられる。脂環式ポリカルボン酸は、シスもしくははトランス型のいずれかで、または 2 つの型の混合物として用いられ得る。これらのポリカルボン酸のエステル化可能な誘導体としては、1 個の炭素原子 ~ 4 個の炭素原子を有する脂肪族アルコールまたは 4 個以下の炭素原子を有するヒドロキシアルコールとのそれらの単一または複数のエステル、例えば、メチルおよびエチルエステル、ならびにこれらのポリカルボン酸の無水物を挙げることができる。

【 0 0 3 5 】

(a)ポリカルボン酸に加えて使用することができる好適なモノカルボン酸の非限定的な例としては、安息香酸、tert-ブチル安息香酸、ラウリン酸、イソノナン酸および天然油の脂肪酸を挙げることができる。

【 0 0 3 6 】

好適な(b)ポリオールの非限定的な例としては、エチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、トリメチルペンタンジオール、エチルブチルプロパンジオール、ジトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリス-ヒドロキシエチルイソシアネート、ポリエチレングリコール、およびポリプロピレングリコールを挙げることができる。

【 0 0 3 7 】

(b)ポリオールに加えて使用され得るモノアルコールの非限定的な例としては、ブタノール、オクタノール、ラウリルアルコール、ならびにエトキシ化およびプロポキシ化フェノールを挙げることができる。

【 0 0 3 8 】

好適な任意の修飾成分の非限定的な例としては、ポリイソシアネート、ジイソシアネート、ジエポキシド化合物、モノイソシアネート、および / またはモノエポキシド化合物を含む、ポリエステル樹脂の官能基に対して反応性である基を含有する化合物を挙げることができる。

【 0 0 3 9 】

ポリエステル樹脂の重合は、エステル化触媒の存在下、約 180 ~ 約 280 の温度で実行することができる。典型的なエステル化触媒としては、芳香族炭化水素、例えばキシレン、または脂肪族（脂環式）炭化水素、例えばシクロヘキサンなどの共留剤（entraining agent）としての少量の好適な溶媒とともに還流下で、プロトン酸、ルイス酸、チタンアルコキシド、ジアルキルスズ酸化物、リチウムオクタノエート、ジブチルスズ酸化物、ジブチルスズジラウレート、およびパラ-トルエンスルホン酸を挙げることができる。ポリエステル樹脂の重合は、水性上塗りコーティング組成物 14 中に分散する時に、酸基がアミンまたはアンモニアでイオン化されると、所望の酸価に実行することができる、または、水性上塗りコーティング組成物 14 中に分散する時に、水分散性を付与するためにポリエチレングリコールセグメントを用いることができる。好適なポリエステルは、20 を超える酸価を有することができる。

【0040】

好適なポリ（メタ）アクリレートポリマーは、不動態化顔料スラリー 12 を水性上塗りコーティング組成物 14 へ導入する時にイオン化することができる官能基、例えばカルボキシル基で重合してもよく、または、非イオン性分散ポリエチレングリコールセグメントで重合してもよい。好適なカルボン酸モノマーの例は、3 個の炭素原子 ~ 5 個の炭素原子を含有する、- エチレン性不飽和モノカルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、およびクロトン酸；4 個の炭素原子 ~ 6 個の炭素原子を含有する、- エチレン性不飽和ジカルボン酸；フマル酸、マレイン酸およびイタコン酸などの酸の無水物およびモノエステル；ならびに、無水物、およびアルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノールおよび tert - ブタノールとのそれらのモノエステル、例えば、マレイン酸モノブチルエステルである。

【0041】

ポリ（メタ）アクリレートポリマーは、水性上塗りコーティング組成物 14 の硬化工程 42（図 5）中に反応する別の官能基、例えば、ヒドロキシルまたはカルバメート官能基を有することもできる。ヒドロキシル官能性モノマーの非限定的な例としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2, 3 - ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、これらと - カプロラクトンとの反応生成物、約 10 個以下の炭素原子の分岐または直鎖アルキル基を有する他のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、およびこれらの混合物を挙げることができる。カルバメート基は、ヒドロキシモノマーの重合後にトランスカルバメート化によって一般に導入することができる。ポリ（メタ）アクリレートポリマーは、20 を超える酸価を有することができる。

【0042】

好適なモノマーの例としては、限定はされないが、アクリル酸、メタクリル酸、およびクロトン酸のアルキルおよびシクロアルキルエステル、ニトリル、ならびにアミド；4 個の炭素原子 ~ 6 個の炭素原子を含有する、- エチレン性不飽和ジカルボン酸のジエステル；ならびにビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン、および芳香族またはヘテロ環式脂肪族ビニル化合物を挙げることができる。アクリル酸、メタクリル酸、およびクロトン酸の好適なエステルの代表例としては、限定はされないが、1 個の炭素原子 ~ 20 個の炭素原子を含有する飽和脂肪族アルコールとの反応からのエステル、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、tert - ブチル、ヘキシル、2 - エチルヘキシル、ドデシル、3, 3, 5 - トリメチルヘキシル、ステアリル、ラウリル、シクロヘキシル、アルキル置換シクロヘキシル、アルカノール置換シクロヘキシル、例えば、2 - tert - ブチルおよび 4 - tert - ブチルシクロヘキシル、4 - シクロヘキシル - 1 - ブチル、2 - tert - ブチルシクロヘキシル、4 - tert - ブチルシクロヘキシル、3, 3, 5, 5 - テトラメチルシクロヘキシル、テトラヒドロ

フルフリル、およびイソボルニルアクリレート、メタクリレート、およびクロトネート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルエチルエーテル、ならびにビニルエチルケトン、スチレン、*n*-メチルスチレン、ビニルトルエン、2-ビニルピロリドン、および *p*-*tert*-ブチルスチレンを挙げることができる。

【0043】

アクリルポリマーは、重合開始剤および任意に連鎖移動剤の存在下でのモノマーの加熱を含む技法によって製造することができる。アクリル重合は、溶媒の溶液中で実行することができる。

【0044】

好適な重合開始剤としては、有機過酸化物、例えば、ジアルキルペルオキシド、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ペルオキシエステル、例えば、*t*-ブチルペルオキシ2-エチルヘキサノエートおよび *t*-ブチルペルアセテート、ペルオキシジカーボネート、ジアシルペルオキシド、ヒドロペルオキシド、例えば、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ペルオキシケタール、アゾ化合物、例えば、2,2アゾビス(2-メチルブタンニトリル)および 1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、ならびにこれらの組み合わせを挙げることができる。典型的な連鎖移動剤としては、メルカプタン、例えば、オクチルメルカプタン、*n*-または *tert*-ドデシルメルカプタン、ハロゲン化合物、チオサリチル酸、メルカプト酢酸、メルカプトエタノール、他のチオールアルコール、および二量体 *n*-メチルスチレンを挙げることができる。

【0045】

アクリル重合は、約 20 ~ 約 200 の温度で実行することができる。重合反応は、溶媒または溶媒混合物が還流する温度で起こり得るが、適切な制御により、還流より低い温度を維持することができる。開始剤は、その温度での開始剤の半減期が約 30 分以下であり得るように、重合反応を実行する温度に適合するように選択されるべきである。溶媒または溶媒溶液を反応温度に加熱することができ、モノマーおよび開始剤をある期間、通常は 2 時間 ~ 6 時間にわたって、制御された速度で添加することができる。連鎖移動剤または任意の追加の溶媒も、この時間中に制御された速度で供給することができる。次に、ある期間溶液の温度を維持して重合反応を完了することができる。完全な変換を確実にするために、任意に追加の開始剤を添加してもよい。

【0046】

ポリエーテルポリオール、特にポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールも、樹脂として好適であり得る。好適なポリエチレングリコールは、約 800 g/mol ~ 約 50,000 g/mol、例えば、約 900 g/mol ~ 約 2,000 g/mol の数平均分子量を有することができる。好適なポリプロピレングリコールは、約 400 g/mol ~ 約 30,000 g/mol の数平均分子量を有することができる。好適なポリエーテルポリオールは、BASF Corporation (Florham Park, New Jersey) から商標 Pluracol (登録商標) として様々な分子量で市販されている。

【0047】

アミノプラスト樹脂の非限定的な例は、活性メチロール基またはメチルアルコキシ基またはイミノ基を有する材料を含むことができる。非限定的実施例としては、モノマーまたはポリマーのメラミンホルムアルデヒド樹脂、および部分的または完全にアルキル化されたメラミンホルムアルデヒド樹脂を含むメラミンホルムアルデヒド樹脂、ならびに尿素樹脂、例えば、メチロール尿素、尿素ホルムアルデヒド樹脂、およびアルコキシ尿素、例えば、ブチル化尿素ホルムアルデヒド樹脂を挙げることができる。メラミン樹脂は、水性上塗りコーティング組成物 14 中での溶解度または分散性によって選択することができる。

【0048】

他の利点の中でも、顔料-樹脂スラリーを形成すること、すなわちスラリー中に樹脂を含ませることによって、必要な有機溶媒の量を低減することができ、揮発性有機物の含量が比較的低い水性上塗りコーティング組成物 14 を、不動態化顔料スラリー 12 から製造

することができる可能性がある。

【0049】

再度方法10を参照すると、合わせる工程22は、顔料および樹脂と一緒に攪拌するまたはかきまぜることを含むことができる。つまり、合わせる工程22は、約100:30~約30:100、例えば、約1:100~約30:100の顔料の質量部と樹脂の質量部との質量比で、顔料と樹脂とをスラリー化することを含むことができる。

【0050】

顔料-樹脂スラリーは、1種以上の溶媒、すなわち、水溶性または部分的に水溶性の有機液体を含むこともでき、これは粘度を低減し混合を促進するために必要に応じて含まれ得る。溶媒は、希釈剤として作用し、顔料-樹脂スラリー中に存在する複数のフレーク24の隣接するものの間で優れた分離を提供することができる。好適な溶媒の非限定的な例としては、エチレングリコールモノアルキルエーテル、例えば、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、およびプロピレングリコールモノブチルエーテル、ならびにジプロピレングリコールエーテル、例えばジプロピレングリコールモノメチルエーテルを挙げることができる。溶媒の具体例は、2-ブトキシエタノールであり、商品名Butyl Cellulosolve(商標)としてThe Dow Chemical Company(Midland, Michigan)から市販されている。

【0051】

加えて、顔料-樹脂スラリーは、触媒、例えば、水および/または少なくとも1種の塩基を含むこともできる。少なくとも1種の塩基は、アンモニアおよびアミン、例えば、メチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジメチルエチルアミン、メトキシエチルアミン、エチレンジアミン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、およびこれらの組み合わせから選択され得る。アミンは水混和性であることができ、pH9で1.0未満のオクタノール/水分配係数を有することができる。少なくとも1種のアミンのpHは、顔料を樹脂と最初に組み合わせて顔料-樹脂スラリーを形成する時、水に曝露された際に顔料のどんな潜在的腐食も軽減するように、選択され得る。例えば、合わせる工程22は、1個の炭素原子~4個の炭素原子を有するアルキル第1級アミン、例えば、メチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、および/またはエチレンジアミンをスラリー化することを含むことができる。

【0052】

非限定的な例として、顔料-樹脂スラリーは、第1のアミンおよび第2のアミンを含むことができ、第1および第2のアミンは異なる塩基強度を有することができる。例えば、第1のアミンは比較的強い塩基であると特徴づけることができ、第2のアミンは比較的弱い塩基であると特徴づけることができる。換言すれば、第1のアミンは比較的強いアミン触媒であることができ、第2のアミンは比較的弱いアミン触媒であることができる。第1のアミンは9以上の対数酸解離定数 pK_a を有することができる、第2のアミンは9未満の pK_a を有することができる。第1のアミンの好適な非限定的な例はn-ブチルアミンであり、第2のアミンの好適な非限定的な例はジメチルエタノールアミンである。第1のアミン、第2のアミン、および任意のアンモニアは、顔料-樹脂スラリーの全アミン成分と一緒に構成することができる。

【0053】

このため、再度方法10を参照すると、合わせる工程22は、9以上の pK_a を有する第1のアミン、9未満の pK_a を有する第2のアミン、顔料、樹脂、および任意に溶媒を、顔料-樹脂スラリーが相溶性混合物となるように、スラリー化することをさらに含むこ

とができる。このように、樹脂は顔料 - 樹脂スラリー中に存在する。

【0054】

さらに、方法10、20、30は、不動態化顔料スラリー12、水性上塗りコーティング組成物14、および水性上塗りコーティング系16を形成するための、2段階酸 - 塩基または塩基 - 酸技法というより、非酸性技法であると特徴づけることができる。

【0055】

第1部：樹脂の存在下での複数のフレイク24のシリカ封入

再度図1を参照すると、方法10は、合わせる工程22の後、オルトシリケートと顔料とを樹脂の存在下で最初に反応させ、被覆顔料 - 樹脂スラリーを形成する工程28も含む。つまり、最初に反応させる工程28は、方法10の前述の第1部、すなわち、樹脂の存在下で生じる顔料の封入を表すことができる。

【0056】

好適なオルトシリケートの非限定的な例としては、テトラエチルオルトシリケート (TEOS)、テトラメチルオルトシリケート (TMOS)、テトラプロピルオルトシリケート、テトラブチルオルトシリケート、およびこれらの組み合わせを挙げることができる。例えば、方法10は、テトラエチルオルトシリケートと顔料とを樹脂の存在下で最初に反応させて、被覆顔料 - 樹脂スラリーを形成する工程28を含むことができる。したがって結果として得られる被覆顔料 - 樹脂スラリーは、樹脂および被覆顔料を含む。

【0057】

図3を参照して記述するように、被覆顔料は、オルトシリケートから形成され、表面26上に配置または堆積した第1の層32によってそれぞれ封入された複数のフレイク24を含む。つまり、最初に反応させる工程28は、それぞれの複数のフレイク24を、オルトシリケートから形成された第1の層で封入または包囲することを含むことができる。

【0058】

より具体的には、第1の層32は、それぞれの複数のフレイク24の表面26上に、加水分解反応および縮合反応を介して堆積され得る。加水分解反応は、オルトシリケート、例えば、テトラエチルオルトシリケートと、水、例えば、それぞれの複数のフレイク24の表面26上に存在する水酸基との間で起こり得る。例えば、オルトシリケートは、水の存在下で加水分解してケイ酸を形成することができる。次に、ケイ酸は縮合し、縮合反応中にシリカおよび水を形成する。オルトシリケートから形成された結果として得られる第1の層32は、透水性に対する優れた耐性を示すことができ、したがって、複数のフレイク24に腐食、酸化、および光劣化に対する保護を提供することができる。

【0059】

最初に反応させる工程28は、樹脂の存在下でオルトシリケートと顔料とをブレンドすること、すなわち、約10 ~ 約100 の温度で約30分 ~ 約200時間の持続時間、オルトシリケートと顔料 - 樹脂スラリーとをブレンドすることを含むことができる。つまり加水分解反応は、約10 ~ 約100 、例えば、約10 ~ 約70 の温度で、約30分 ~ 約48時間、例えば、約1時間 ~ 約24時間の持続時間で行ってもよい。顔料 - 樹脂スラリー中に比較的強いアミン、例えば、第1のアミンを触媒として含む場合、最初に反応させる工程28は、約15 ~ 約35 の周囲温度および大気圧で、約60分 ~ 約400分の持続時間実行することができる。最初に反応させて、それぞれの複数のフレイク24の表面26上に第1の層32を含む、被覆顔料 - 樹脂スラリーを形成する工程28は、複数のフレイク24のシリカ封入として特徴づけることができる。

【0060】

最初に反応させる工程28は、約0.1 : 1 ~ 約0.8 : 1のオルトシリケートの質量部と顔料の質量部との質量比で、樹脂の存在下でオルトシリケートと顔料とをブレンドすることを含むことができる。例えば、最初に反応させる工程28は、約30質量部のオルトシリケートと約100質量部の顔料とをブレンドすることを含むことができる。オルトシリケートの量は、オルトシリケートから形成された第1の層32の所望の厚さ34 (図3)によって決定することができる。例えば、最初に反応させる工程28は、第1の層3

2 が約 5 nm ~ 約 50 nm、または約 20 nm の厚さ 34 を有するように、第 1 の層 32 を形成することを含むことができる。約 50 nm を超える厚さ 34 では、第 1 の層 32 は、顔料を腐食または酸化または光劣化からさらに保護することなく、すなわち、水または光に曝露の際に複数のフレーク 24 の安定性をさらに改善することなく、水性上塗りコーティング組成物 14 から形成された硬化膜 18 の金属効果を妨げる恐れがある。

【0061】

このため、再度方法 10 を参照すると、最初に反応させる工程 28 は、顔料 - 樹脂スラリーが相溶性混合物であるように、溶媒、オルトシリケート、および顔料を樹脂の存在下で混合することをさらに含むことができる。

【0062】

最初に反応させる工程 28、すなわち、オルトシリケート封入の後、被覆顔料は、被覆顔料 100 質量部に対して約 10 質量部 ~ 約 25 質量部のオルトシリケートを含むことができる。つまり、最初に反応させる工程 28 は、第 1 の層 32 が、顔料、すなわち、未被覆顔料 100 質量部に対して約 10 質量部 ~ 約 25 質量部の量で被覆顔料中に存在するように、第 1 の層 32 を形成することを含むことができる。

【0063】

最初に反応させる工程 28 は、塩基性の反応条件下、すなわち、7 を超える pH で実行することができる。例えば、最初に反応させる工程 28 は、約 8 ~ 10、または約 8.5 ~ 約 9.5 の pH で実行することができる。例えば、第 1 のアミン、すなわち、比較的強いアミンは、アンモニアまたは第 2 のアミン、すなわち、比較的弱いアミン、例えばジメチルエタノールアミンと混合して使用することができる。比較的強いアミンと比較的弱いアミンとの組み合わせは、複数のフレーク 24 の共封入を最小にし、硬化膜 18 中の複数のフレーク 24 の金属的外観の減少を最小にし、周囲条件下での短い反応時間を可能にするために有益であり得る。第 1 のアミン、すなわち、比較的強いアミンは、最初に反応させる工程 28 またはオルトシリケート封入中に存在する全アミン成分 100 質量部に対して、少なくとも約 20 質量部で顔料 - 樹脂スラリー中に存在し得る。顔料 - 樹脂スラリーが、触媒としてアンモニア、第 1 のアミン、および水を含む場合、第 1 の層 32 は、それぞれの複数のフレーク 24 の表面 26 上に、約 1 時間 ~ 約 4 時間後に形成され得る。

【0064】

加えて、方法 10 は、最初に反応させる工程 28 の前またはそれと同時に、表面 26 を酸化させる工程 58 をさらに含むことができる。つまり、アルミニウム顔料のいくつかの試料は、最初に反応させて被覆顔料 - 樹脂スラリーを形成する工程 28 に加えて、さらなる処理を必要とする可能性がある。例えば、アルミニウム顔料のいくつかの試料は、気密性シールで密封された容器に詰めて運ぶことができ、容器内の酸素レベルは表面 26 を酸化させるのに不十分である恐れがある。つまり、アルミニウム顔料のいくつかの試料は、最初にオルトシリケートと顔料とを樹脂の存在下で反応させる工程 28 によってだけでは、水の存在下での水素ガス発生に対して十分に不動態化されない恐れがある。アルミニウム顔料のこれらの試料は、最初にオルトシリケートと顔料とを樹脂の存在下で反応させる工程 28 に加えて、酸化させる工程 58 によって好適にすることができる。こうした酸化させる工程 58 は、アルミニウムフレークを空気に 1 か月 ~ 2 か月曝露することを含むことができる。

【0065】

別の非限定的な実施形態では、酸化させる工程 58 は、アルミニウムフレークを 2 日 ~ 5 日から 2 週間 ~ 5 週間まで水に曝露することを含んでもよい。酸性条件は、水中で酸化させる工程 58 をさらに加速することができる。しかしながら、水によって酸化する工程 58 は、水素ガスを生成する恐れもある。

【0066】

このため、酸化させる工程 58 は、アルミニウムフレークを過酸化物、例えば、過酸化水素に曝露して、それによってアルミニウムを酸化させることを代わりに含んでもよい。過酸化水素の場合、水が副産物として形成されるが危険性ははるかに低い。希過酸化水素

によるフレーク顔料の酸化は、数時間内に達成することができる。他の過酸化物としては、過炭酸塩、有機ヒドロペルオキシド、有機過酸エステル、有機過酸、有機ペルオキシケタールおよび有機過酸化物が挙げられる。アミノオキシドも使用することができる。遷移金属酸化物、例えば、モリブデン、バナジウム、クロム、チタンまたはジルコニウムの酸化物も、オルトシリケート封入とともにアルミニウムフレークの処理のために有用であり得る。これらの金属酸化物は、アルミニウムの酸化にも好適である。

【0067】

酸化させる工程58は、最初に反応させる工程28の前、または最初に反応させる工程28と同時、または最初に反応させる工程28の後でさえ起こり得る。しかしながら、アルミニウム顔料は、酸化およびオルトシリケートの両方の反応が完了するまで、すなわち、最初に反応させる工程28および酸化させる工程58の後まで、水の存在下での水素発生に対して安定ではないであろう。この理由で、オルトシリケート反応の前のアルミニウム表面のプレ酸化、すなわち、最初に反応させる工程28の前の酸化させる工程58が、最も好ましい。

【0068】

第2部：樹脂の存在下での複数のフレーク24の処理

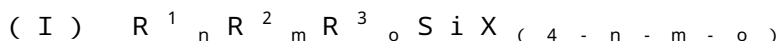
再度図1を参照すると、方法10は、被覆顔料-樹脂スラリーと、加水分解性基および有機基を有するオルガノシラン化合物とを2番目に反応させて、第1の層32（図3）を被覆し、それによって不動態化顔料スラリー12を形成する工程36も含む。つまり、2番目に反応させる工程36は、方法10、すなわち、樹脂の存在下で生じる処理プロセスの前述の第2部を表すことができる。2番目に反応させる工程36は、最初に反応させる工程28の後またはそれと同時に行うことができる。結果として得られる不動態化顔料スラリー12は、樹脂および不動態化顔料を含む。図3で最もよく示されるように、不動態化顔料は、第1の層32の上に配置された第2の層38でそれぞれ被覆された、複数のフレーク24を含む。

【0069】

被覆顔料-樹脂スラリーとオルガノシラン化合物とが反応すると、オルガノシラン化合物の加水分解性基は、それぞれの複数のフレーク24上に配置されシリカから形成された第1の層32と反応し、第2の層38を形成することができる。さらに、オルガノシラン化合物の有機基は、(a)樹脂と、または水性上塗りコーティング組成物14の硬化工程42では(b)水性上塗りコーティング組成物14の少なくとも1種の水混和性膜形成結合剤と、および/または(c)水性上塗りコーティング組成物14中に存在する架橋剤と、反応することができる官能基を含むことができる。第2の層38は複数のフレーク24を、(a)樹脂および/または(b)少なくとも1種の水混和性膜形成結合剤に結合することができる。逆に、シリカから形成された第1の層32は、(a)樹脂および/または(b)少なくとも1種の水混和性膜形成結合剤に十分に結合することができず、そのため第2の層38が無ければ、被覆顔料は水性上塗りコーティング組成物14内に適切に分散することができない。

【0070】

オルガノシラン化合物は式(I)によって表される構造を有することができる：



[式中、Xは、加水分解して、複数のフレーク24の表面26上に配置または堆積された第1の層32のシリカに共有結合を形成することができる加水分解性基であり； R^1 は、有機基を含むアルキレン基であり； R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、または有機基を有するアルキレン基であり；n、mおよびoは整数であり； $n+m+o=1、2、$ または3であり； $n=1、2、$ または3であり； $m=0、1、$ または2であり； $o=0、1、$ または2である]。アルキレン基は、モノマーであってもよく、1種以上のエーテル、チオエーテル、ウレタン、またはシロキサン基を有してもよい。したがって、オルガノシラン化合物は、オリゴマーもしくはポリマーであってもよく、または、非反復単位を有する単純な化合物であってもよい。

【 0 0 7 1 】

好適な加水分解性基としては、アルコキシ基、例えば、メトキシ基およびエトキシ基；およびハロゲン基、例えばクロロ基が挙げられる。好適な有機基の非限定的な例としては、アミノ基、イソシアネート基、エポキシド基、カルボキシ基、水酸基、カルバメート基、ならびに付加重合され得る不飽和結合を含む基、例えば、アクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

【 0 0 7 2 】

好適なオルガノシラン化合物の非限定的な例としては、ビニルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、N - エチルアミノ - N - プロピルジメトキシシラン、イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルエチルジクロロシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、フェニルビニルジエトキシシラン、フェニルアリルジクロロシラン、3 - イソシアナトプロポキシトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、1, 2 - エポキシ - 4 - (エチルトリエトキシシリル) - シクロヘキサン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2 - メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、2 - アクリロキシエチルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2 - メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、2 - アクリロキシエチルトリエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリス(メトキシエトキシ)シラン、3 - メタクリロキシプロピルトリス(ブトキシエトキシ)シラン、3 - メタクリロキシプロピルトリス(プロポキシ)シラン、3 - メタクリロキシプロピルトリス(ブトキシ)シラン、3 - アクリロキシプロピルトリス(メトキシエトキシ)シラン、3 - アクリロキシプロピルトリス(ブトキシエトキシ)シラン、3 - アクリロキシプロピルトリス(プロポキシ)シラン、3 - アクリロキシプロピルトリス(ブトキシ)シラン、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 7 3 】

好適なオルガノシラン化合物の他の非限定的な例としては、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - (N - メチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシプロピルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリメトキシ(ポリオキシエチル)プロピルシラン、および(3 - グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシランが挙げられる。アミノ官能性シラン、特に3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、および3 - (N - メチルアミノ)プロピルトリメトキシシランも好適であり得る。

【 0 0 7 4 】

好適なオルガノシラン化合物のさらに他の非限定的な例としては、シラノール基またはメトキシ基で終端したシリコーン、シラン修飾ポリエチレンイミンまたはポリブタジエン、およびポリアリーラルアルキルシルセスキオキサンまたはアミノシラン修飾ポリエチレンオキシドウレタンが挙げられる。これらのオルガノシラン化合物については、約100 g/mol ~ 約50,000 g/molの分子量が好適であり得る。市販のオルガノシラン化合物の例としては、反応性シリコーン、例えば1, 7 - ジクロロオクタメチルテトラシロキサン、シラノール基で終端したジフェニルシロキサン、シラノール基および/またはメトキシ基で終端したジメチルシロキサンとジフェニルシロキサンとのコポリマー、シラノール基で終端したポリトリフルオロプロピルメチルシロキサン、トリメトキシシリルプロピル置換ポリエチレンイミン、ジメトキシメチルシリルプロピル置換ポリエチレンイミン、トリエトキシシリル修飾ポリブタジエン、ジメトキシメチルシリル修飾ポリブタジエン、ビニルメトキシシロキサンオリゴマー、(N - トリエトキシシリルプロピル) - O - ポリエチレンオキシドウレタン、およびポリ(トリメチルシリルプロピル)を挙げること

ができる（全て、A B C R G m b H & C o . (K a r l s r u h e , G e r m a n y) から市販されている）。オルガノシラン化合物のさらなる非限定的な例としては、B a k e l i t e A G (I s e r l o h n , G e r m a n y) からレゾールまたはノボラックとして市販されている、シラン修飾フェノールホルムアルデヒドオリゴマーを挙げることができる。オルガノシラン化合物の特定の例としては、アミノ官能基またはグリシドキシ官能基を含む化合物を挙げることができる。

【0075】

被覆顔料 - 樹脂スラリーとオルガノシラン化合物とは、複数のフレーク24の平均サイズおよび平均表面積によって選択される質量比で反応させることができる。つまり、2番目に反応させる工程36は、被覆顔料 - 樹脂スラリーとオルガノシラン化合物とを、約0.05 : 100 ~ 約10 : 100のオルガノシラン化合物の質量部と複数のフレーク24の質量部との質量比で、ブレンドすることを含むことができる。例えば、比較的高い数平均分子量を有するポリマーのオルガノシラン化合物、例えば、米国特許第5,156,677号；第5,256,706号；および第5,498,781号に開示され、参照により本明細書に組み込まれる化合物を含む実施形態では、2番目に反応させる工程36は、被覆顔料 - 樹脂スラリーとオルガノシラン化合物とを、約2 : 100 ~ 約10 : 100のオルガノシラン化合物の質量部と複数のフレーク24の質量部との質量比で、ブレンドすることを含むことができる。逆に、比較的低い数平均分子量を有するポリマーのオルガノシラン化合物を含む実施形態では、2番目に反応させる工程36は、被覆顔料 - 樹脂スラリーとオルガノシラン化合物とを、約0.05 : 100 ~ 約5 : 100、または約0.05 : 100 ~ 約2 : 100の、オルガノシラン化合物の質量部と複数のフレーク24の質量部との質量比で、ブレンドすることを含むことができる。

【0076】

2番目に反応させる工程36は、最初に反応させる工程28、すなわち、オルトシリケート封入プロセスの条件と同じ反応条件下で実行することができる。つまり、2番目に反応させる工程36は、被覆顔料 - 樹脂スラリーとオルガノシラン化合物とを、約10 ~ 約100の温度で約30分 ~ 約200時間の持続時間ブレンドすることを含むことができる。さらに、最初に反応させる工程28の途中で、加水分解反応および縮合反応が50%を超えて完了する前に、オルガノシラン化合物を被覆顔料 - 樹脂スラリーに添加すると、オルガノシラン化合物は第1の層36内に埋められる可能性があり、そのため有機基がもはや反応に利用できない可能性がある。オルガノシラン化合物は、硬化の際、水性上塗りコーティング組成物14の(b)少なくとも1種の水混和性膜形成結合剤と反応することができるので、最初に反応させる工程28の後にオルガノシラン化合物を添加することが最も効果的であり得る。

【0077】

水性上塗りコーティング組成物14の形成

結果として得られる不動態化顔料スラリー12を、水性上塗りコーティング組成物14を形成するために使用することができる。つまり、図4を参照して記述するように、水性上塗りコーティング組成物14を形成する方法20は、上記のように、合わせる工程22、最初に反応させる工程28、および2番目に反応させる工程36を含む。方法20は、不動態化顔料スラリー12、水、および少なくとも1種の水混和性膜形成結合剤をブレンドして、水性上塗りコーティング組成物14を形成する工程40も含む。

【0078】

少なくとも1種の水混和性膜形成結合剤は、水性媒体中に溶解または分散され得る。好適な水混和性膜形成結合剤の非限定的な例としては、ポリウレタン樹脂、アクリル化ポリウレタン樹脂、ポリ(メタ)アクリレートポリマー(アクリルポリマー)、ポリエステル樹脂、アクリル化ポリエステル樹脂、およびアルキド樹脂を挙げることができる。水性上塗りコーティング組成物14は、1種を超える水混和性膜形成結合剤を含む結合剤系も含むことができる。

【0079】

少なくとも１種の水混和性膜形成結合剤は、物理的に乾燥され得る、ならびに／または例えば、重合、重縮合、および／もしくは重付加反応によって化学的に架橋され得る。化学的に架橋可能な水混和性膜形成結合剤は、対応する架橋可能な官能基を含有することができる。好適な官能基としては、例えば、水酸基、カルバメート基、イソシアネート基、アセトアセチル基、不飽和基、例えば（メタ）アクリロイル基、エポキシド基、カルボキシル基、およびアミノ基を挙げることができる。少なくとも１種の水混和性膜形成結合剤は、架橋剤と対になることができる、または架橋剤を含むことができる。架橋剤は、硬化する工程４２（図５）の途中に架橋を提供することができる相補的に反応性の官能基を含むことができる。例えば、水酸基含有ポリマーおよびアミノプラスト（例えば、メラミン）架橋剤を、化学的に架橋可能な水混和性膜形成結合剤とともに使用することができる。

【００８０】

アミノプラスト架橋剤を含む実施形態は、水性上塗りコーティング組成物１４を硬化する工程４２を増強するために、強酸触媒をさらに含むことができる。こうした触媒としては、例えば、パラトルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、フェニルリン酸、モノブチルマレエート、ブチルホスフェート、およびヒドロキシホスフェートエステルを挙げることができる。強酸触媒は、また、例えばアミンでブロックされ得る。

【００８１】

少なくとも１種の水混和性膜形成結合剤は、イオン性および／または非イオン性基、例えば、カルボキシル基およびポリエチレンオキシドセグメントを含むことができる。カルボキシル基に好適な中和剤は、塩基性化合物、例えば、第３級アミン、例えばトリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、およびジエチルエタノールアミンである。代わりにまたはさらに、水性上塗りコーティング組成物１４は、１種以上の外部乳化剤を含むこともできる。外部乳化剤は、水混和性膜形成結合剤を水性上塗りコーティング組成物１４内に分散させることができる。

【００８２】

１つの非限定的な例では、水混和性膜形成結合剤は、水性ポリウレタン分散液である。水性ポリウレタン分散液は、１種以上の外部乳化剤を使って、水中で疎水性ポリウレタンを乳化することによって製造することができる。水性ポリウレタン分散液は、親水基を組み込むことによって、自己分散性であるようにも製造することができる。水混和性または水分散性を付与するための１つの技法は、アミンを使用してカルボキシレート基をアニオン基に変換し、アニオン性ポリウレタン分散液を形成することを含むことができる。水混和性を付与するための別の技法は、最初に第３級アミノアルコールを遊離イソシアネート官能基を含有するプレポリマーと反応させ、次に、反応生成物を酸で中和してカチオン性ポリウレタン分散液を形成することを含むことができる。さらなる技法は、遊離イソシアネート官能基を有するプレポリマーを水溶性長鎖ポリエーテルで修飾し、非イオン性ポリウレタン分散液を形成することを含むことができる。

【００８３】

水性上塗りコーティング組成物１４は、代わりにハイブリッドポリウレタン - ポリアクリレート分散液を、水混和性膜形成結合剤として含むことができる。ハイブリッドポリウレタン - ポリアクリレート分散液は、ビニルポリマー、すなわちポリアクリレートを水性ポリウレタン分散液中で乳化重合することによって製造することができる。代わりに、ハイブリッドポリウレタン - ポリアクリレート分散液は、二次分散液として製造することができる。

【００８４】

水性上塗りコーティング組成物１４は、水混和性膜形成結合剤１００質量部に対して、約０．０１質量部～約６０質量部、例えば、約０．１質量部～約２０質量部の量で存在する、不動態化顔料スラリー１２を含むことができる。つまり、ブレンドする工程４０は、水に、少なくとも１種の水混和性膜形成結合剤１００質量部に対して、約３０質量部の不動態化顔料スラリー１２～約５０質量部の不動態化顔料スラリー１２を添加することを含

むことができる。

【0085】

水性上塗りコーティング組成物14は、レオロジー制御剤および/または膜形成剤、例えば、コロイド状層状シリケートをさらに含むことができる。例えば、コロイド状層状シリケートは、水性上塗りコーティング組成物14に安定性を提供し、水性上塗りコーティング組成物14のチキソトロピー剪断感受性粘度(thixotropic shear-sensitive viscosity)を調整することができる。コロイド状層状シリケートは、無機鉱物から合成的に製造することができ、コロイド状のゲルまたはゾルの形態を有することができる。好適なコロイド状層状シリケートは、商品名Laponite(登録商標)としてByk-Chemie GmbH(Wesel, Germany)から市販されている。このため、方法20は、コロイド状層状シリケート、不動態化顔料スラリー12、水、および少なくとも1種の水混和性膜形成結合剤をブレンドして、水性上塗りコーティング組成物14を形成する工程40をさらに含むことができる。

【0086】

水性上塗りコーティング組成物14は、他の顔料および充填剤も含むことができる。他の顔料および充填剤の非限定的な例としては、無機顔料、例えば、二酸化チタン、硫酸バリウム、カーボンブラック、オーカー、シエンナ、アンバー、ヘマタイト、リモナイト、赤色酸化鉄、透明な赤色酸化鉄、黒色酸化鉄、褐色酸化鉄、酸化クロムグリーン、クロム酸ストロンチウム、リン酸亜鉛、シリカ、例えば、ヒュームドシリカ、炭酸カルシウム、タルク、バライト、第二鉄アンモニウム塩、フェロシアン化物(プルシアンブルー)、およびウルトラマリン、ならびに有機顔料、例えば、金属化および非金属化アゾレッド、キナクリドンレッドおよびバイオレット、ペリレンレッド、銅フタロシアニンブルーおよびグリーン、カルバゾールバイオレット、モノアリリドおよびジアリリドイエロー、ベンツイミダゾロンイエロー、トリルオレンジ、ナフトールオレンジ、二酸化ケイ素、および酸化アルミニウムまたは酸化ジルコニウムに基づくナノ粒子を挙げることができる。

【0087】

顔料は、樹脂またはポリマー中に分散することができる、または、顔料分散剤、例えば、すでに記述した種類の水混和性膜成形バインダー樹脂を含む顔料系中に存在することができる。顔料と、分散樹脂、ポリマー、または分散剤とは、任意の凝集した顔料を一次顔料粒子に分解し、顔料粒子の表面を分散樹脂、ポリマーまたは分散剤で濡らすのに十分な剪断力下で接触され得る。凝集体を破壊し一次顔料粒子を濡らすことによって、顔料の安定性および堅固な色を提供することができる。

【0088】

顔料および充填剤は、水性上塗りコーティング組成物14の100質量部に対して、約60質量部以下の量で、水性上塗りコーティング組成物14中に存在することができる。例えば、顔料および充填剤は、水性上塗りコーティング組成物14の100質量部に対して、約0.5質量部~50質量部、または約1質量部~約30質量部、または約2質量部~約20質量部、または約2.5質量部~約10質量部の量で、水性上塗りコーティング組成物中に存在することができる。水性上塗りコーティング組成物14中に存在する顔料および充填剤の量は、水性上塗りコーティング組成物14から形成される硬化膜18の所望の色の深さ、硬化膜18の金属および/もしくは真珠光沢効果の強度、ならびに/または顔料の分散性に関する、顔料の組成または性質によって選択することができる。

【0089】

水性上塗りコーティング組成物14は、添加剤成分、例えば、限定されるものではないが、界面活性剤、安定剤、分散剤、接着促進剤、紫外線吸収材、ヒンダードアミン光安定剤、ベンゾトリアゾールまたはオキサランリド(oxalanilide)、フリーラジカル捕捉剤、スリップ剤、消泡剤、反応性希釈剤、湿潤剤、例えばシロキサン、フッ素化合物、カルボン酸モノエステル、リン酸エステル、ポリアクリル酸およびこれらのコポリマー、例えばポリブチルアクリレートおよびポリウレタン、接着促進剤、例えば、トリシクロデカンジメタノール、流れ制御剤、膜形成助剤、例えば、セルロース誘導体、ならびにレオロ

ジー制御添加剤、例えば、無機フィロシリケート、例えば、ケイ酸アルミニウム - マグネシウム、モンモリロナイト型のナトリウム - マグネシウムおよびナトリウム - マグネシウム - フッ素 - リチウムフィロシリケートも含むことができる。水性上塗りコーティング組成物 14 は、こうした添加剤の 1 種または組み合わせを含むことができる。

【0090】

水性上塗りコーティング組成物 14 は、自動車部品および基材 44 (図 6) のコーティングに好適であり得、原仕上げおよび再仕上げ自動車用途に好適であり得る。さらに、水性上塗りコーティング組成物 14 は、モノコートコーティング組成物として特徴づけることができ、基材 44 に単一の均一に着色した層として塗布されるように構造化することができる。代わりに、水性上塗りコーティング組成物 14 は、ベースコート/クリアコートコーティング組成物として特徴づけることができ、2 つの別個の層、すなわち、低部の非常に着色した層またはベースコート、および着色がわずかまたは全くない上部の層またはクリアコートとして、基材 44 に塗布されるように構造化することができる。ベースコート/クリアコートコーティング組成物は、比較的高レベルの光沢および色の深さを付与することができる。

【0091】

不動態化顔料スラリー 12 は、優れた特性、例えば、樹脂の存在下で形成されない比較的不動態化顔料スラリーと比較して、沈降に対する優れた耐性を示すことができる。理論によって限定されるつもりはないが、樹脂の存在下での不動態化顔料スラリー 12 の形成によって、不動態化顔料スラリー 12 のレオロジーが変化している可能性がある。

【0092】

このため、水性上塗りコーティング組成物 14 を形成する方法 20 を再度参照すると、方法 20 は、ブレンドする工程 40 の前に、容器 48 (図 2) 中に不動態化顔料スラリー 12 を連続して 15 日を超えて貯蔵する工程 46 をさらに含むことができる。つまり、図 2 で最もよく示されるように、連続して 15 日を超えて貯蔵した場合に、不動態化顔料スラリー 12 は過度に沈降しない可能性がある。

【0093】

より具体的には、容器 48 は体積を有することができ、方法 20 は、不動態化顔料スラリー 12 が沈降して、実質的に複数のフレーク 24 のない第 1 の部分 50 (図 2) と、複数のフレーク 24 を含む第 2 の部分 52 (図 2) とを画定し、さらに第 2 の部分 52 が体積の 75 % 以上を占めるように、不動態化顔料スラリー 12 を容器 48 に連続して 30 日を超えて貯蔵する工程 46 をさらに含むことができる。つまり、第 1 の部分 50 は、容器 48 の体積の底部 4 分の 3 を占める恐れがない、すなわち、不動態化顔料スラリー 12 は、貯蔵した場合に再度攪拌を必要とする過度または有害な沈降を示す恐れがない。このように、不動態化顔料スラリー 12 は、沈降に対する優れた耐性を示す、すなわち、攪拌せずに連続して 15 日を越えて貯蔵した場合に、複数のフレーク 24 が溶液から有害に沈降する恐れがない。結果的に、不動態化顔料スラリー 12 を、水性上塗りコーティング組成物 14 を形成する前に形成または製造することができるが、長期間貯蔵することができ、これによって水性上塗りコーティング組成物 14 の形成に関連する製造および物流コストを減少させることができる。

【0094】

方法 20 は、ブレンドする工程 40 の前に、不動態化顔料スラリー 12 を腐食させることなく、不動態化顔料スラリー 12 を水に曝露する工程 54 をさらに含むこともできる。つまり、第 1 の層 32 および第 2 の層 38 は、不動態化顔料スラリー 12 の複数のフレーク 24 に、水性環境中での優れた防食を提供することができる。

【0095】

水性上塗りコーティング系 16 の形成

ここで図 5 を参照すると、水性上塗りコーティング系 16 (図 6) を形成する方法 30 は、上記のように合わせる工程 22、最初に反応させる工程 28、2 番目に反応させる工程 36、およびブレンドする工程 40 を含む。方法 30 は、水性上塗りコーティング組成

物 1 4 から形成された膜を基材 4 4 に塗布する工程 5 6 をさらに含む。塗布する工程 5 6 は、例えば、スプレーコーティング、浸漬コーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング、ナイフコーティング、スプレッディング、流し込み、浸漬、含浸、トリックリング、ローリング、およびこれらの組み合わせを含むことができる。基材 4 4 が例えばボディパネルである自動車用途では、塗布する工程 5 6 は、水性上塗りコーティング組成物 1 4 を基材 4 4 の上にスプレーコーティングすることを含むことができる。好適なスプレーコーティングの非限定的な例としては、圧縮空気スプレー、エアレススプレー、高速回転、静電スプレー塗布、熱風スプレー、およびこれらの組み合わせを挙げることができる。塗布する工程 5 6 中に、基材 4 4 は静止することができ、水性上塗りコーティング組成物 1 4 を基材 4 4 へ塗布する工程 5 6 のために構成された塗布装置は、移動することができる。代わりに、基材 4 4、例えばコイルは移動することができ、塗布装置は基材 4 4 に対して静止することができる。

【 0 0 9 6 】

好適な基材 4 4 の非限定的な例としては、金属基材、例えば、裸鋼、リン酸塩処理鋼、亜鉛メッキ鋼、またはアルミニウム；ならびに非金属基材、例えば、プラスチックおよび複合材料が挙げられる。基材 4 4 は、別のコーティング組成物から形成された層、例えば、硬化または未硬化のいずれにせよ、電着プライマーコーティング組成物、プライマーサーフェーサー組成物、および/またはベースコートコーティング組成物から形成された層も含むことができる。

【 0 0 9 7 】

例えば、基材 4 4 は、電着（電気塗装）プライマーコーティング組成物から形成される層を含むように、前処理することができる。電着プライマーコーティング組成物は、自動車車両コーティング作業に有用な任意の電着プライマーコーティング組成物であり得る。電着プライマーコーティング組成物は、約 $10\ \mu\text{m}$ ~ 約 $35\ \mu\text{m}$ の乾燥膜厚を有することができ、約 135°C ~ 約 190°C の温度で約 15 分 ~ 約 60 分の持続時間焼成することによって、硬化可能であり得る。電着プライマーコーティング組成物の非限定的な例は、BASF Corporation (Florham Park, New Jersey) から、商品名 CathoGuard（登録商標）として市販されている。

【 0 0 9 8 】

こうした電着プライマーコーティング組成物は、水中または水と有機共溶媒との混合物中に、イオン性安定化、例えば、塩化アミン基を有する主たる膜形成エポキシ樹脂を含む、水性の分散液またはエマルジョンを含むことができる。主たる膜形成樹脂は、ある特定の条件下、例えば、電着プライマーコーティング組成物から形成される層を硬化するために加熱された時に、主たる膜形成樹脂の官能基と反応性である架橋剤とともに乳化され得る。架橋剤の好適な例としては、限定はされないが、ブロックトポリイソシアネートが挙げられる。電着プライマーコーティング組成物は、1 種以上の顔料、触媒、可塑剤、凝集助剤、消泡剤、流動制御剤、湿潤剤、界面活性剤、紫外線吸収材、ヒンダードアミン光安定剤化合物、酸化防止剤、および他の添加剤をさらに含むことができる。

【 0 0 9 9 】

再度図 5 を参照すると、方法 3 0 は膜を硬化して、水性上塗りコーティング組成物 1 4 を形成する工程 4 2 も含む。硬化する工程 4 2 は、例えば、蒸発段階中に膜から任意の溶媒および/または水の少なくとも一部が取り除かれるように、水性上塗りコーティング組成物 1 4 を乾燥させることを含むことができる。乾燥は、約室温 ~ 約 80°C の温度で膜を加熱することを含むことができる。続いて、膜を、例えば、自動車の相手先商標製品製造会社 (original equipment manufacturer) の仕上げで用いられる条件下で、例えば、約 30°C ~ 約 200°C 、または約 40°C ~ 約 190°C 、または約 50°C ~ 約 180°C の温度で、約 20 分 ~ 約 10 時間の持続時間、例えば、比較的低い焼成温度では約 20 分 ~ 約 30 分、比較的高い焼成温度では約 1 時間 ~ 約 10 時間、焼成することができる。一例では、膜を、約 30°C ~ 約 90°C の温度で約 1 時間の持続時間、硬化することができる。

【0100】

加えて、硬化する工程42は、塗布する工程56の直後に行うことができない。むしろ、硬化する工程42は、膜を休止させるまたは「フラッシュ」させることを含むことができる。つまり、膜は、ある特定の休止時間または「フラッシュ」期間の後に硬化することができる。休止時間は、水性上塗りコーティング組成物14を、例えば、水平にし、任意の揮発性成分、例えば、溶媒が蒸発できるように、揮発分を除去することを可能にする。こうした休止時間は、膜を高温または低湿度に曝露することによって、支援または短縮することができる。水性上塗りコーティング組成物14を硬化する工程42は、強制空気オープン中で膜を加熱すること、または赤外線ランプで膜を照射することを含むことができる。

【0101】

結果として得られる硬化膜18（図6）は、例えば、所望の色または硬化膜18の連続性に応じて、約5 μm ～約75 μm 、例えば、約30 μm ～約65 μm の厚さを有することができる。さらに、水性上塗りコーティング組成物14から形成された硬化膜18は、金属および/または真珠光沢の外観を示すことができる。

【0102】

このため、水性上塗りコーティング系16は、基材44、および水性上塗りコーティング組成物14から形成され、基材44上に配置された硬化膜18を含むことができる。このため、方法30は、硬化する工程42の後に、硬化膜18を光劣化させることなく、硬化膜18を光に曝露する工程54も含むことができる。つまり、不動態化顔料スラリー12の第1の層32および第2の層38は、水性上塗りコーティング組成物14から形成された硬化膜18に、紫外線、可視光線、および/または赤外線からの波長へ曝露した際の優れた光劣化保護を提供することができる。こうした特徴は、複数のフレイク24がTiO₂被覆マイカから形成された場合に、特に有利であり得る。

【0103】

このように、不動態化顔料スラリー12または分散液は、原仕上げおよび再仕上げ自動車コーティング組成物用のコーティング組成物、例えば、少なくとも1層の金属ベースコート、および少なくとも1層の金属ベースコート上に配置された少なくとも1層のクリアコートを含み、ベースコートが不動態化顔料スラリー12を使用して製造されている、多重コート金属コーティング系などで、使用され得る。

【0104】

好適なクリアコートコーティング組成物の非限定的な例としては、ポリ（メタ）アクリレートポリマー、ポリビニルポリマー、およびポリウレタンを挙げることができる。例えば、クリアコート組成物は、カルバメート - および/またはヒドロキシル - 官能性ポリ（メタ）アクリレートポリマーを含むことができる。ヒドロキシルおよび/またはカルバメート官能基を有するポリマーを含む実施形態では、架橋剤はアミノプラスト樹脂であり得る。

【0105】

本開示の方法10、20、30は、優れた貯蔵安定性ならびに沈降および劣化に対する耐性を示す、不動態化顔料スラリー12を提供する。特に、複数のフレイク24の外観は、水および/または光によって経時的に劣化する恐れがなく、複数のフレイク24は、表面26上に配置または堆積した水和酸化物層が実質的にない可能性がある。このため、不動態化顔料スラリー12の複数のフレイク24は、経時的な変色および/またはゴニオ外観性（gonio apparent）効果の減少を受けない。さらに、不動態化顔料スラリー12を含む水性上塗りコーティング組成物14は、安定であり、水性上塗りコーティング系16の耐久性のある硬化膜18を形成する。

【0106】

本開示を実行するための最良の形態を詳細に記述してきたが、本開示に関連する当業者は、添付の特許請求の範囲内で、本開示を実施するための様々な代替設計および実施形態を認識するであろう。

【 0 1 0 7 】

以下の実施例は、本開示を説明する意図であり、決して本開示の範囲を限定するものとは見るべきではない。

【 実施例 】

【 0 1 0 8 】

実施例 1 - 樹脂の存在下で形成された、不動態化顔料スラリー

実施例 1 の不動態化顔料スラリーを製造するために、成分 A ~ H を表 1 に列挙する量で合わせた。具体的には、76 グラムの成分 A、75 グラムの成分 B、76.7 グラムの成分 C、2.76 グラムの成分 D、2.79 グラムの成分 E、および 11.9 グラムの成分 F を、毎分 1,200 回転のブレードによる攪拌下、ガラスビーカー中で 30 分合わせ、第 1 の混合物を形成した。30 分攪拌の後、30.3 グラムの成分 A および 26.1 グラムの成分 G を、毎分 1,200 回転のブレードによる攪拌下で 90 分、第 1 の混合物と混合し、第 2 の混合物を形成した。90 分の反応の後、0.53 グラムの成分 H を攪拌下で 60 分、第 2 の混合物と反応させ、実施例 1 の不動態化顔料スラリーを形成した。

【 0 1 0 9 】

実施例 1 の不動態化顔料スラリーを、ガラス容器から取り出し、100 ml のガラスメスシリンダーへ注いだ。実施例 1 の不動態化顔料スラリーを、沈降について視覚的に監視した。より具体的には、実施例 1 の不動態化顔料スラリーは経時的に沈降し、成分 C の複数のフレークが実質的にない第 1 の部分と、成分 C の複数のフレークを含む第 2 の部分を画定した。第 2 の部分の体積を、表 5 に列挙するようないくつかの時間間隔で測定した。

【 0 1 1 0 】

【 表 1 】

表 1. 実施例 1 の不動態化顔料スラリーの組成

成分	質量 (グラム)
ブチルセロソルブ(A)	76
ポリエステル樹脂(B)	75
Metallux 2156 (C)	76.7
ブチルアミン(D)	2.76
ジメチルエタノールアミン(E)	2.79
水(F)	11.9
TEOS (G)	26.1
Silquest(登録商標)A-187 (H)	0.53

【 0 1 1 1 】

成分 A は、2 - ブトキシエタノールであり、商品名 Butyl Cellulosolve (商標) として、The Dow Chemical Company (Midland, Michigan) から市販されている。

【 0 1 1 2 】

成分 B は、ダイマー脂肪酸、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサヒドロフタル酸無水物、および無水トリメリット酸から製造されるポリエステル樹脂であり、32 の酸価を有する。成分 B は、エチレングリコールブチルエーテルおよび水で希釈された 65 % の樹脂固形分を含む。

【 0 1 1 3 】

成分 C は、アルミニウムから形成され、1 ドル硬貨の形状を有する複数の封入されていないフレークを含む、アルミニウムペースト顔料である。それは、71 % のアルミニウム

含量を有し、商品名 *Stapa* (登録商標) *Metal Lux 2156 Aluminum Paste* として、*Eckart GmbH (Hartenstein, Germany)* から市販されている。

【0114】

成分 D は、*n*-ブチルアミンであり、*BASF Corporation (Florham Park, New Jersey)* から市販されている。

【0115】

成分 E は、*N,N*-ジメチルエタノールアミンであり、商品名 *Lupragen* (登録商標) として、*BASF Corporation (Florham Park, New Jersey)* から市販されている。

【0116】

成分 F は、脱イオン水である。

【0117】

成分 G は、テトラエチルオルトシリケートであり、商品名 *Silbond* (登録商標) として *Silbond Corporation (Weston, Michigan)* から市販されている。

【0118】

成分 H は、エポキシおよびトリメトキシシラン官能基を有するオルガノシランであり、商品名 *Silquest* (登録商標) *A-187* として *Momentive Performance Materials, Inc. (Columbus, Ohio)* から市販されている。

【0119】

比較例 2 - 樹脂の存在下で形成されていない比較顔料スラリー

比較例 2 の比較顔料スラリーを製造するために、成分 F、G、および J、K、M、N、および P を、表 3 に列挙する量で、還流冷却器および攪拌機を装備するフラスコ中で合わせた。具体的には、95 グラムの成分 K を 310 ml の成分 J 中に分散して第 1 の分散液を形成し、第 1 の分散液を沸点に加熱した。次に、20 グラムの成分 G を第 1 の分散液に添加し、第 2 の分散液を形成した。短時間の後、13 g の成分 F を第 2 の分散液に添加し、第 3 の分散液を形成した。続いて、成分 M を、3 時間の期間にわたり、この時間中に 8.7 の pH が達成され維持されるような速度で、*Dosimat* を介して第 3 の分散液に導入した。続いて、反応をさらに 3 時間継続し、次に 1 グラムの成分 N と 0.5 グラムの成分 P との混合物を第 3 の分散液に添加し、第 4 の分散液を形成した。第 4 の分散液を冷却しながら終夜かきまぜ、翌日吸引ろ過して、比較例 2 の比較顔料スラリーを形成した。

【0120】

比較例 2 の比較顔料スラリーを 100 ml ガラスメスシリンダーへ注いだ。比較例 2 の比較顔料スラリーを、沈降について視覚的に監視した。より具体的には、比較例 2 の比較顔料スラリーは経時的に沈降し、成分 K の複数のフレークが実質的にない第 1 の部分と、成分 K の複数のフレークを含む第 2 の部分とを画定した。第 2 の部分の体積を、表 5 に列挙するようないくつかの時間間隔で測定した。

【0121】

【表 2】

表2. 比較例2の顔料スラリーの組成

成分	質量 (グラム)
イソプロパノール(J)	310
PalioChrom(登録商標)L2000 (K)	95
TEOS (G)	20
水(F)	13
pH9.1まで25%アンモニア(M)	0.1
OCTEO (N)	1
AMMO (P)	0.5

【0122】

成分Jは、イソプロパノールであり、BASF Corporation (Florham Park, New Jersey) から市販されている。

【0123】

成分Kは、アルミニウムから形成され、酸化鉄で被覆され、1ドル硬貨形状および金色を有する複数のフレークを含む、アルミニウムペースト顔料であり、商品名Paliochrom (登録商標) L2000としてBASF Corporation (Florham Park, New Jersey) から市販されている。

【0124】

成分Gは、テトラエチルオルトシリケートであり、商品名Silbond (登録商標)としてSilbond Corporation (Weston, Michigan) から市販されている。

【0125】

成分Fは、脱イオン水である。

【0126】

成分Mは、25%濃度のアンモニア水溶液であり、BASF Corporation (Florham Park, New Jersey) から市販されている。

【0127】

成分Nは、モノマーの中鎖アルキル官能性シランであり、商品名Dynasyllan (登録商標) OCTEOとして、Evonik Industries AG (Essen, Germany) から市販されている。

【0128】

成分Pは、反応性第1級アミンおよび加水分解性無機メトキシシリル基を含む二官能性オルガノシランであり、商品名Dynasyllan (登録商標) AMMOとして、Evonik Industries AG (Essen, Germany) から市販されている。

【0129】

【表 3】

表3. 比較例2の顔料スラリーの組成

成分	質量(グラム)	比較顔料スラリーの全質量に対する質量%
J	310	70.78
K	95	21.69
G	20	4.57
F	13	2.97
M	0.1	—
N	1	0.22
P	0.5	0.11

【0130】

比較例3 - 樹脂の存在下で形成されず、続いて樹脂と混合された、比較の封入顔料

比較例3の比較顔料スラリーを製造するために、成分B、R、EおよびQ成分を表4に列挙する量で合わせた。具体的には、107グラムの成分R、76グラムの成分B、104グラムの成分R、および成分F中20%の成分E溶液3.8gを一緒にブレンドし、比較例3の比較顔料スラリーを形成した。

【0131】

比較例3の比較顔料スラリーを、100mlのガラスメスシリンダーへ注いだ。比較例3の比較顔料スラリーを、沈降について視覚的に監視した。より具体的には、比較例3の比較顔料スラリーは経時的に沈降し、成分Rの複数のフレークが実質的にない第1の部分と、成分Rの複数のフレークを含む第2の部分とを画定した。第2の部分の体積を、表5に列挙するようないくつかの時間間隔で測定した。

【0132】

成分Rは、アルミニウムから形成され、1ドル硬貨形状およびシリカ無機コーティングを有する複数のフレークを含む、アルミニウムペースト顔料である。それは56%のアルミニウム含量を有し、商品名Hydrolan（登録商標）2156 Aluminum PasteとしてEckart GmbH（Hartenstein, Germany）から市販されている。

【0133】

成分Qは、ジプロピレングリコールプロピルエーテルであり、商品名DOWANOL（登録商標）DPnPとして、The Dow Chemical Company（Midland, Michigan）から市販されている。

【0134】

【表 4】

表4. 比較例3の顔料スラリーの組成

成分	質量% (グラム)
ジプロピレングリコールプロピルエーテル(Q)	117
ポリエステル樹脂(B)	76
Hydrolan 2156 (R)	104
脱イオン水(F)中20%DMEA(E)溶液	3.8

【0135】

沈降の評価

【 0 1 3 6 】

【 表 5 】

表5. 実施例1の不動態化顔料スラリー、ならびに比較例2および3の顔料スラリーの沈降

沈降時間間隔(日)	実施例1: 第1の部分の体積(ml)	比較例2: 第1の部分の体積(ml)	比較例3: 第1の部分の体積(ml)
0	0	0	0
1	0	60	24
3	0	60	42

【 0 1 3 7 】

表5に示すように、実施例1の不動態化顔料スラリーの第1の部分は、比較例2および3の比較顔料スラリーのそれぞれの第1の部分より小さい体積を有する。このため、実施例1の不動態化顔料スラリーは、比較例2および3の比較顔料スラリーより高い沈降に対する耐性を示す。実施例1の不動態化顔料スラリーは、成分B、すなわち樹脂の存在下で形成され、一方、比較例2および3の比較顔料スラリーは、成分Bの存在下では形成されない。例えば、比較例3では、シリカから形成された第1の層によって成分Cが封入された後にのみ、成分Bが添加される。このように、樹脂の存在下で混合および反応させる、すなわち、成分Cの複数のフレークを封入および処理することによって、不動態化顔料スラリーが形成される場合に、沈降に対する耐性が増加する。

【 0 1 3 8 】

実施例のスラリー4～8 - 様々な樹脂タイプを利用する不動態化顔料スラリー

実施例4 - ポリエーテル樹脂中で反応したオルトシリケート

実施例4の不動態化顔料スラリーを製造するために、成分を表6に列挙する量で合わせた。具体的には、270.2グラムの成分A、91.2グラムの成分S、188.1グラムの成分T、6.1グラムの成分E、9.3グラムの成分D、および17.2グラムの成分Fを攪拌下で30分合わせた。30分攪拌の後、48.6グラムの成分Gを攪拌下で第1の混合物と混合した。90分攪拌の後、さらに19.4グラムの成分Gを添加した。60分攪拌の後、さらに9.8グラムの成分Gを添加した。90分後、1.5グラムの成分Hを添加した。さらに60分の後、164.1グラムの成分Bおよび1.4グラムの成分Uを添加して、実施例4の不動態化顔料スラリーを形成した。3日間貯蔵の後、第2の部分の体積は全体積の10%未満であった。

【 0 1 3 9 】

【表 6】

表6. 比較例4の不動態化顔料スラリーの組成-ポリエーテル樹脂

成分	質量%
ブチルセロソルブ(A)	270.2
ポリエーテル樹脂(S)	91.2
Metallux 2192 (T)	188.1
ジメチルエタノールアミン(E)	6.1
ブチルアミン(D)	9.3
水(F)	17.2
TEOS (G)	48.6
TEOS (G)	19.4
TEOS (G)	9.8
Silquest(登録商標)A187 (H)	1.5
ポリエステル樹脂(B)	164.1
Rheovis(登録商標)AS1130溶液(U)	1.4

【0140】

成分Sは、プロピレンオキシドをプロピレングリコール核へ添加することによって形成されるプロピレングリコールポリオールであり、 $102\text{ mg KOH/g} \sim 112\text{ mg KOH/g}$ のヒドロキシル価、 0.04 の酸価、および $1,000\text{ g/mol}$ の公称分子量を有し、商品名Pluracol(登録商標)P1010としてBASF Corporation(Florham Park, New Jersey)から市販されている。

【0141】

成分Tは、アルミニウムから形成され1ドル硬貨形状を有する複数のフレークを含む、アルミニウムペースト顔料である。それは 53% のアルミニウム含量を有し、商品名Stapa(登録商標)Metallux 2192 Aluminum PasteとしてEckart GmbH(Hartenstein, Germany)から市販されている。

【0142】

成分Uは、 10 質量%のRheovis(登録商標)AS1130および 90% の脱イオン水の溶液である。Rheovis(登録商標)AS1130は、BASF Corporation(Florham Park, New Jersey)から市販されている。

【0143】

実施例5 - アミノプラスト樹脂中で反応したオルトシリケート

実施例5の不動態化顔料スラリーを製造するために、成分を表7に列挙する量で合わせた。具体的には、 193.4 グラムの成分A、 126.8 グラムの成分V、 150.9 グラムの成分T、 4.9 グラムの成分E、 7.5 グラムの成分D、および 1.3 グラムの成分Fを、攪拌下で 30 分合わせた。 30 分攪拌の後、 38.9 グラムの成分Gを第1の混合物と攪拌下で混合した。 90 分攪拌の後、さらに 15.5 グラムの成分Gを添加した。 60 分攪拌の後、さらに 7.9 グラムの成分Gを添加した。 90 分の後、 1.2 グラムの成分Hを添加した。さらに 60 分の後、 131.6 グラムの成分Bおよび 1.1 グラムの成分Uを添加して、実施例5の不動態化顔料スラリーを形成した。 3 日間貯蔵の後、第2の部分の体積は全体積の 5% 未満であった。

【0144】

【表 7】

表7. 実施例5の不動態化顔料スラリーの組成-アミノプラスト樹脂

成分	質量%
ブチルセロソルブ(A)	193.4
アミノプラスト樹脂(V)	126.8
Metallux 2192 (T)	150.9
ジメチルエタノールアミン(E)	4.9
ブチルアミン(D)	7.5
水(F)	1.3
TEOS (G)	38.9
TEOS (G)	15.5
TEOS (G)	7.9
Silquest(登録商標)A187 (H)	1.2
ポリエステル樹脂(B)	131.6
Rheovis(登録商標)AS1130溶液(U)	1.1

【0145】

成分Vは、Ineos Melamines (Rolle, Switzerland) から市販のメラミンホルムアルデヒド樹脂、Resimene AQ2609である。

【0146】

実施例6 - アクリル樹脂中で反応したオルトシリケート

実施例6の不動態化顔料スラリーを製造するために、成分を表8に列挙する量で合わせた。具体的には、222.2グラムの成分A、151.7グラムの成分W、192.4グラムの成分T、17.4グラムの成分D、および12.0グラムの成分Fを、攪拌下で30分合わせた。30分攪拌の後、50.0グラムの成分Gを第1の混合物と攪拌下で混合した。90分攪拌の後、さらに20.0グラムの成分Gを添加した。60分攪拌の後、さらに10.0グラムの成分Gを添加した。90分の後、1.5グラムの成分Hを添加した。さらに60分の後、1.5グラムの成分Uを添加して、実施例6の不動態化顔料スラリーを形成した。3日間貯蔵の後、第2の部分の体積は全体積の5%未満であった。

【0147】

【表 8】

表8. 実施例6の不動態化顔料スラリーの組成-アクリル樹脂

成分	質量
ブチルセロソルブ(A)	222.2
アクリル樹脂(W)	151.7
Metallux 2192 (T)	192.4
ブチルアミン(D)	17.4
水(F)	12.0
TEOS	50.0
TEOS	20.0
TEOS	10.0
Silquest(登録商標)A187 (H)	1.5
Rheovis(登録商標)AS1130溶液(U)	1.5

【0148】

成分Wは、アクリル酸、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、スチレン、n - ブチルメタクリレートのコポリマーであり、46の酸価および90のヒドロキシル価を有する。それは固形分68%で、ブチルセロソルブ中に溶解している。

【0149】

実施例7 - アミノプラストとポリエステル樹脂とのブレンド中で反応したオルトシリケート

実施例7の不動態化顔料スラリーを製造するために、成分を表9に列挙する量で合わせた。具体的には、96.5グラムの成分A、98.4グラムの成分C、33.1グラムの成分G、71.1グラムの成分B、68.6グラムの成分V、4.3グラムの成分D、1.1グラムの成分Eおよび4.1グラムの成分Fを攪拌下で合わせた。反応性オルトシリケート（成分G）を樹脂の前に添加したが、触媒（成分D、EおよびF）を添加するまで、オルトシリケートの反応は始まらない。120分攪拌の後、0.7グラムの成分Hを添加した。さらに60分の後、実施例7の不動態化顔料スラリーは完了した。3日間貯蔵の後、第2の部分の体積は全体積の15%未満であった。

【0150】

【表9】

表9. 実施例7の不動態化顔料スラリー組成物

-アミノプラストとポリエステル樹脂とのブレンド

成分	質量%
ブチルセロソルブ(A)	96.5
Metallux 2156 (C)	98.4
TEOS (G)	33.1
ポリエステル樹脂(B)	71.1
アミノプラスト樹脂(V)	68.6
ブチルアミン(D)	4.3
ジメチルエタノールアミン(E)	1.1
水(F)	4.1
Silquest(登録商標)A187(H)	0.7

【0151】

実施例8 - アルミニウムのプレ酸化工程により、アクリル樹脂中で反応したオルトシリケート

実施例8の不動態化顔料スラリーを製造するために、成分を表10に列挙する量で合わせた。具体的には、228.3グラムの成分A、197.8グラムの成分Tおよび21.7グラムの成分Xを攪拌下で合わせた。攪拌下で5時間の後、156.1グラムの成分W、82.0グラムの成分G、2.4グラムの成分D、および11.9グラムの成分Eを攪拌下で合わせた。14時間攪拌の後、1.5グラムの成分Hを添加した。さらに60分の後、2.8グラムの成分Uを添加し、実施例8の不動態化顔料スラリーを形成した。3日間貯蔵の後、第2の部分の体積は全体積の10%未満であった。

【0152】

【表 10】

表10. 実施例8の不動態化顔料スラリーの組成
-アルミニウムプレ酸化工程を有するアクリル樹脂

成分	質量
ブチルセロソルブ(A)	228.3
Metallux 2192 (T)	197.8
過酸化水素溶液(X)	21.7
アクリル樹脂(W)	156.1
TEOS (G)	82.0
ブチルアミン(D)	2.4
ジメチルエタノールアミン(E)	11.9
Silquest(登録商標)A187 (H)	1.5
Rheovis(登録商標)AS1130溶液(U)	2.8

【0153】

成分 X は、脱イオン水（成分 F）中、33.3質量パーセント過酸化水素である。

【0154】

比較例 9 - 樹脂の存在下では形成されず、続いて樹脂と混合された、比較の封入顔料

比較例 9 の比較の顔料スラリーを製造するために、成分 B、A および Y を表 11 に列挙する量で合わせた。具体的には、66.9 グラムの成分 A、37 g の成分 B、93.9 g の成分 Y、および水中 20% の成分 E の溶液 5.8 グラムを一緒にブレンドし、比較例 9 の比較の顔料スラリーを形成した。3 日間貯蔵の後、第 2 の部分の体積は全体積の 50% を超えた。

【0155】

【表 11】

表11. 比較例9の顔料スラリーの組成

成分	質量
ブチルセロソルブ(A)	66.9
ポリエステル樹脂(B)	37.0
Hydrolan(登録商標)2192 (Y)	93.9
水中20%DMEA(E)溶液	5.8

【0156】

成分 Y は、アルミニウムから形成され、1 ドル硬貨形状およびシリカ無機コーティングを有する複数のフレークを含むアルミニウムペースト顔料であり、商品名 Hydrolan（登録商標）2192 Aluminum Paste として Eckart GmbH（Hartenstein, Germany）から市販されている。

【0157】

ベースコート実施例 10 ~ 15 - 実施例 4 ~ 8 および比較例 9 の不動態化スラリーから製造される

実施例 10 ~ 15 の水性ベースコートコーティング組成物を形成するために、実施例 4 ~ 8 の顔料スラリーを、樹脂および添加剤プレミックスに添加した。プレミックスは、表 12 に列挙する量で材料を混合することによって製造した。樹脂と添加剤プレミックスとをブレンドした後、実施例 4 ~ 8 で製造したスラリーを、表 12 に列挙する量で添加した

。次に、ベースコート組成物をジメチルエタノールアミン（成分E）でpH8.2に調整し、粘度を、剪断速度380 s⁻¹で80センチポアズに水（成分F）により調整した。

【0158】

【表12】

表12. スラリー4～8および比較スラリー9を使用するベースコートの組成

成分	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例15
3.5% Laponite 溶液(AG)	281.2	287.7	287.5	283.9	380.0	387.1
ポリウレタン樹脂 (Z)	357.4	365.7	365.5	361.0	453.7	500.0
水(F)	7.9	8.1	8.1	7.9	0.0	
PURアクリル(AA)	60.3	61.7	61.6	61.2	62.4	64.5
2-エチルヘキサノール(AB)	13.7	13.7	13.7	13.7		
ブチルセロソルブ (A)					18.0	12.0
Rheovis(登録商標) PU 1250 溶液(AC)	11.0	11.2	11.2	11.0		
水(F)	17.8	18.1	18.2	17.8		
Rheovis(登録商標) AS 1130溶液(U)	98.0	100.3	103.2	102.5		
水(F)	25.4	26.0	26.0	25.7		
BYK 347 (AD)	7.4	7.5	7.5	7.4	4.4	4.6
Pluracol P1010 (S)		17.5	17.5	17.5		
Resimene HM2608 (AE)	51.3		52.4		49.2	50.2
Tinuvin 1130 (AF)					3.8	3.8
実施例4のスラリー	268.0					
実施例5のスラリー		221.1				
実施例6のスラリー			213.2			
実施例7のスラリー				283.4		
実施例8のスラリー					214.8	
比較例9のスラリー						165.0

【0159】

成分Zは、23の酸価、および15,000ダルトンの質量平均分子量を有する、ダイマー脂肪酸系ポリウレタン樹脂の28%固形分溶液であり、米国特許第4,791,16

8号によってさらに記述されている。

【0160】

成分AAは、米国特許第6,001,915号によって記述される、PUR-アクリルハイブリッド樹脂である。

【0161】

成分ABは溶媒2-エチルヘキサノールであり、The Dow Chemical Company (Midland, Michigan) から市販されている。

【0162】

成分ACは、50%のブチルセロソルブ(成分A)および50%のRheovis(登録商標)PU 1250、HEUR増粘剤を含有する溶液である。それは、BASF Corporation (Florham Park, New Jersey) から市販されている。

【0163】

成分ADは、シリコン湿潤剤BYK 347である。それは、BYK-Chemie GmbH (Wesel, Germany) から市販されている。

【0164】

成分AEは、水混和性の膜形成結合剤であり、商品名Resimene(登録商標)HM 2608として、Ineos Melamines (Rolle, Switzerland) から市販されている。

【0165】

成分AFは、Tinuvin(登録商標)1130、UV光吸収材である。それは、BASF Corporation (Florham Park, New Jersey) から市販されている。

【0166】

成分AGは、コロイド状層状シリケート溶液であり、92.7質量部の成分E; 3.5質量部の、商品名Laponite(登録商標)RDとしてByk-Chemie GmbH (Wesel, Germany) から市販されているコロイド状層状シリケート; および3.5質量部のPluracol(登録商標)P1010(成分S)を含む。

【0167】

ベースコート組成物10~15の評価

試験A - ガス発生

ガス発生試験は、40℃で28日の期間にわたり、水ベースコートから放出される水素ガスの量を測定することによって、アルミニウムフレーク上の不動態化層の有効性を評価した。ベースコートの還元(reduction)の後、250グラムの各試料をガス洗浄びんに入れ、気泡計数器を付けた。この装置は、28日間40℃水浴に配置し、ガス放出を記録した。23ml未満の値を合格とみなした。

【0168】

試験B - 金属効果

金属効果試験は、被覆膜中のアルミニウムフレークのゴニオクロマチック効果を評価した。ゴニオクロマチック効果は、被覆基材上の視野角に関して色の変化を提供する顔料の能力である。この試験は、封入プロセス(共封入)中に生じる、アルミニウムフレークの任意の凝集に敏感である。この試験のために、各ベースコート組成物を、電気塗装された鋼パネル上にドロダウンによって13~18ミクロンの乾燥膜厚に被覆した。膜を70℃で10分フラッシュし、次に140℃の温度で30分焼成炉で硬化した。硬化後、各パネルをX-Rite(登録商標)ゴニオスペクトロフォトメーター(goniospectrophotometer)で測定した。金属効果は、鏡面反射(specular)から15度でのL*(明度)と、鏡面反射から110度でのL*との差によって計算した。鏡面反射に近い(観測角度が反射角度と等しい)と金属仕上げのL*(明度)値はより高く、観察角度が鏡面反射からより遠くに移動するとより低い値に下がる。したがって、より高い値が好ましい。

【 0 1 6 9 】

【表 1 3】

表13. ベースコート組成物10～15の評価

	試験A	試験B
ベースコート	ガス発生(ml)	金属効果
実施例10	6	132
実施例11	10	118
実施例12	8	127
実施例13	未試験	133
実施例14	4	136
比較例15	14	125

【 0 1 7 0 】

表 1 3 に示すように、これらのスラリーを含有する水ベースコートから発生した水素ガスの小さい体積によって証明されるように、本発明のフレーク顔料スラリーは許容できる耐食性を有する。加えて、これらのスラリーの金属効果も許容できる。これは、硬化膜中のアルミニウムフレーク顔料の良好な分離および整列を実証している。したがって、シリカ層の完全性を損なうことなく、かつスラリーまたはベースコートでの凝集を引き起こすことなく多種多様な有機樹脂をスラリーの配合に含むことができる。そのうえ、比較のスラリーと比較して、沈降での著しい改善が本発明のスラリーで見られる。

【 0 1 7 1 】

実施例 1 6 - 酸化鉄被覆アルミニウム顔料のスラリー

実施例 1 6 の不動態化顔料スラリーを製造するために、成分を表 1 4 に列挙する量で合わせた。具体的には、66.4 グラムの成分 A、58.3 グラムの成分 B、65.8 グラムの成分 A H、3.7 グラムの成分 D、および 8.0 グラムの成分 F を攪拌下で合わせ、第 1 の混合物を形成した。30 分攪拌の後、17.7 グラムの成分 G を第 1 の混合物と攪拌下で混合した。180 分攪拌の後、0.35 グラムの成分 H を攪拌下で第 2 の混合物と 60 分反応させ、実施例 1 6 の不動態化顔料スラリーを形成した。

【 0 1 7 2 】

【表 1 4】

表14. 実施例16の不動態化顔料スラリーの組成

成分	質量(グラム)
ブチルセロソルブ(A)	66.4
ポリエステル樹脂(B)	58.3
Paliocrom(登録商標)Orange L2800 (AH)	65.8
ブチルアミン(D)	3.7
水(F)	8.0
TEOS (G)	17.7
Silquest(登録商標)A-187 (H)	0.35

【 0 1 7 3 】

成分 A H は、酸化鉄を被覆したアルミニウムフレーク顔料である。それは 65 % の固形分であり、B A S F Corporation (Florham Park, New Jersey) から市販されている。

【 0 1 7 4 】

実施例 1 7 - 二酸化チタン被覆マイカ顔料のスラリー

実施例 17 の不動態化顔料スラリーを製造するために、成分を表 15 に列挙する量で合わせた。具体的には、89.4 グラムの成分 A、58.3 グラムの成分 B、42.8 グラムの成分 A I、および 3.7 グラムの成分 D を攪拌下で 30 分合わせ、第 1 の混合物を形成した。30 分攪拌の後、19.6 グラムの成分 G を第 1 の混合物と攪拌下で混合した。180 分攪拌の後、0.35 グラムの成分 H を第 2 の混合物と攪拌下で 60 分反応させ、実施例 17 の不動態化顔料スラリーを形成した。

【0175】

【表 15】

表15. 実施例17の封入顔料スラリーの組成

成分	質量(グラム)
ブチルセロソルブ(A)	208.7
ポリエステル樹脂(B)	136.1
Iriodin 225 (AI)	99.9
ブチルアミン(D)	8.6
TEOS (G)	45.8
Silquest(登録商標)A-187 (H)	0.8

【0176】

成分 A I は、二酸化チタンを被覆したマイカフレーク顔料である。それは 100 % の固形分であり、Merck KGaA (Darmstadt, Germany) から市販されている。