

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月31日(31.10.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/224969 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 13/24 (2006.01) C09D 179/08 (2006.01)
C02F 1/42 (2023.01) C25D 9/02 (2006.01)
C09D 5/44 (2006.01) C25D 13/06 (2006.01)
C09D 7/63 (2018.01) C25D 13/10 (2006.01)
C09D 127/12 (2006.01) C25D 13/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/013841

(22) 国際出願日: 2024年4月3日(03.04.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-070848 2023年4月24日(24.04.2023) JP
特願 2024-017168 2024年2月7日(07.02.2024) JP

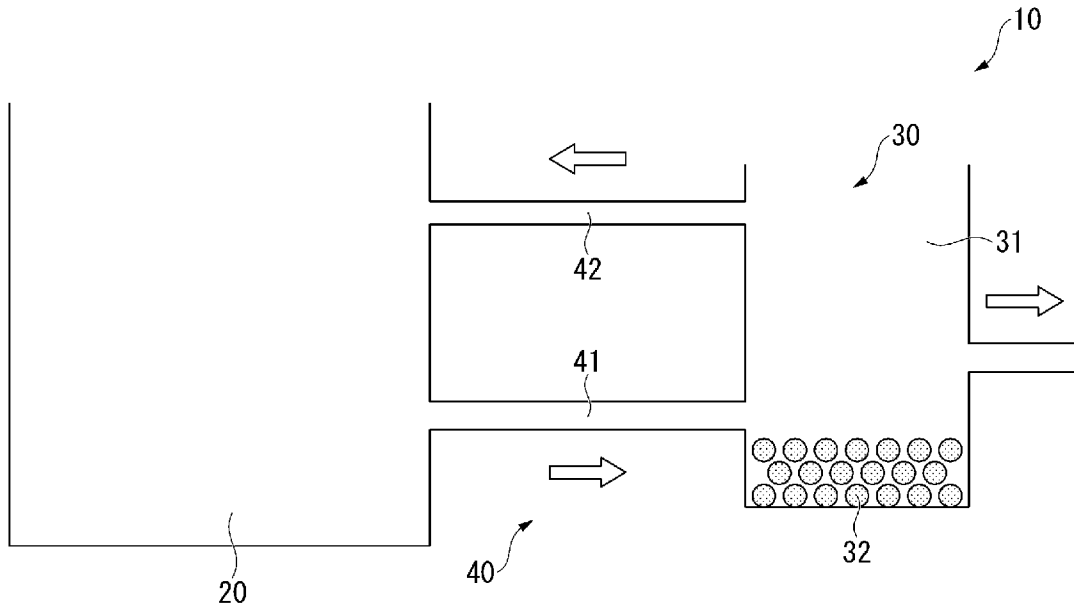
(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 久保田 賢治 (KUBOTA Kenji); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社イノベーションセンター内 Ibaraki (JP). 福島 けい (FUKUSHIMA Kei); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社イノベーションセンター内 Ibaraki (JP). 馬渡 芙弓 (MAWATARI Fuyumi); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社イノベーションセンター内 Ibaraki (JP). 中川 卓真 (NAKAGAWA Takuma); 〒6691339

(54) Title: METHOD FOR MANAGING ELECTRODEPOSITION LIQUID, AND ELECTRODEPOSITION DEVICE

(54) 発明の名称: 電着液の管理方法、および、電着装置

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is a method for managing an electrodeposition liquid that is used for the formation of an electrodeposition film on a conductive base material by means of anionic electrodeposition, wherein the concentration of an organic acid contained in the electrodeposition liquid is adjusted by performing an anion exchange treatment on the electrodeposition liquid. Also disclosed is an electrodeposition device (10) which is used when an electrodeposition film is formed on a conductive base material by means of anionic electrodeposition, and which comprises: an electrodeposition

[続葉有]

兵庫県三田市テクノパーク 1 2 - 6 三菱
マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP).
天田 裕介(**AMATA Yusuke**); 〒6691339 兵庫県
三田市テクノパーク 1 2 - 6 三菱マテリ
アル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP). 藤田
将人(**FUJITA Masato**); 〒6691339 兵庫県三田
市テクノパーク 1 2 - 6 三菱マテリアル
株式会社 三田工場内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外(**MATSUNUMA Yasushi**
et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一
丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

tank (20) in which an electrodeposition liquid is retained, and the base material and a counter electrode are immersed therein; an anion exchange means (30) for performing an anion exchange treatment on the electrodeposition liquid; and an electrodeposition liquid circulation means (40) for circulating the electrodeposition liquid between the electrodeposition tank (20) and the anion exchange means (30).

(57) 要約: 導電性の基材にアニオン電着によって電着膜を形成する際に用いられる電着液の管理方法であって、前記電着液に対してアニオン交換処理を行うことにより、前記電着液に含まれる有機酸の濃度を調整する。導電性の基材にアニオン電着によって電着膜を形成する際に用いられる電着装置 (10) であって、電着液が貯留されるとともに、前記基材と対向電極が浸漬される電着槽 (20) と、前記電着液に対してアニオン交換処理を行うアニオン交換手段 (30) と、前記電着槽 (20) と前記アニオン交換手段 (30) との間で前記電着液を循環させる電着液循環手段 (40) と、を備えている。

明 細 書

発明の名称：電着液の管理方法、および、電着装置

技術分野

[0001] 本発明は、導電性の基材にアニオン電着によって電着膜を電着させる際に用いる電着液の管理方法、および、電着装置に関する。

本願は、2023年4月24日に日本に出願された特願2023-070848号及び2024年2月7日に日本に出願された特願2024-017168号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 導電性の基材を絶縁性の樹脂からなる絶縁皮膜で被覆した絶縁導体は、絶縁が必要な各種電気機器の導電材料や放熱板材料として広く用いられている。

絶縁皮膜の構成材料として、種々の樹脂が用いられており、例えば、特許文献1には、ポリアミドイミド樹脂等のポリイミド系樹脂を用いたものが開示されており、特許文献2には、ポリイミド系樹脂とフッ素系樹脂との混合樹脂を用いたものが提案されている。

[0003] このような絶縁性の樹脂からなる絶縁皮膜を導電性の基材の表面に形成する方法として、電着法が知られている。

電着法は、絶縁皮膜の材料を分散させた電着液に、絶縁皮膜を形成する基材と対向電極とを浸漬し、基材と対向電極との間に電圧を印加することによって、絶縁皮膜の材料を基材の表面に析出させた電着膜を形成する方法である。そして、形成した電着膜を加熱して、電着膜を基材に焼付けることによって絶縁皮膜が形成される。

[0004] また、電着法においては、基材を陽極として電圧を印加し、基材の表面に絶縁皮膜を形成するアニオン電着法と、基材を陰極として電圧を印加し、基材の表面に絶縁皮膜を形成するカチオン電着法とがある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2017-115120号公報（A）

特許文献2：日本国特開2018-070663号公報（A）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、アニオン電着法に用いられるアニオン電着液においては、上述の樹脂を含む固形成分と、水と、有機溶媒と、中和剤とを含んでおり、電圧の印加によって、陽極（基材）の表面近傍でpHが低下し、固形成分が陽極（基材）の表面に析出し、電着膜が形成される。

ここで、アニオン電着法にて電着を継続して実施していると、陽極の表面に形成された電着膜を焼き付けて絶縁皮膜を形成した際に、膨れが生じるおそれがあった。

[0007] 本発明は、以上の状況に鑑みてなされたものであって、電着膜を焼き付ける際に膨れが発生することを抑制でき、絶縁皮膜を安定して形成可能な電着液の管理方法、および、電着装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討した結果、アニオン電着法で電着を継続して実施すると、電着液に含まれる有機酸の濃度が増加し、電着膜を焼き付けた際に膨れが生じることが分かった。

よって、電着液に含まれる有機酸の濃度を適切に制御することにより、焼き付け時における膨れの発生を抑制可能となるとの知見を得た。

[0009] 本発明は上述の知見に基づいてなされたものであって、本発明の態様1の電着液の管理方法は、導電性の基材にアニオン電着によって電着膜を形成する際に用いられる電着液の管理方法であって、前記電着液に対してアニオン交換処理を行うことにより、前記電着液に含まれる有機酸の濃度を調整することを特徴としている。

[0010] 本発明の態様1の電着液の管理方法によれば、電着液に含まれる有機酸の

濃度を制御しているので、電着を継続して実施した場合であっても、有機酸の濃度が過剰に高くなり、焼き付け時における膨れの発生を抑制することができ、絶縁皮膜を安定して形成することが可能となる。

[0011] 本発明の態様2の電着液の管理方法は、本発明の態様1の電着液の管理方法において、前記電着液が、水と、有機溶媒と、固形成分と、中和剤と、を含み、前記固形成分は、少なくともポリイミド系樹脂を含むことを特徴としている。

本発明の態様2の電着液の管理方法によれば、前記固形成分として、少なくともポリイミド系樹脂を含んでいるので、絶縁特性に優れた絶縁皮膜を安定して形成することが可能となる。

[0012] 本発明の態様3の電着液の管理方法は、本発明の態様1または態様2の電着液の管理方法において、前記電着液が、前記有機酸として少なくともカルボン酸を含有することを特徴としている。

本発明の態様3の電着液の管理方法によれば、前記電着液が、前記有機酸として少なくともカルボン酸を含有しているので、有機酸であるカルボン酸のpH緩衝効果によって、陽極（基材）表面におけるpHの急激な低下を抑制でき、安定して電着膜を成膜することができる。

[0013] 本発明の態様4の電着液の管理方法は、本発明の態様1または態様2の電着液の管理方法において、前記電着液が、前記有機酸として少なくともヒドロキシ酸を含有することを特徴としている。

本発明の態様4の電着液の管理方法によれば、前記電着液が、前記有機酸として少なくともヒドロキシ酸を含有しているので、有機酸であるヒドロキシ酸のpH緩衝効果によって、陽極（基材）表面におけるpHの急激な低下を抑制でき、安定して電着膜を成膜することができる。

[0014] 本発明の態様5の電着液の管理方法は、本発明の態様1から態様4のいずれかひとつの電着液の管理方法において、前記電着液における前記有機酸の濃度を5mg/L以上500mg/L以下の範囲内に調整することを特徴としている。

本発明の態様5の電着液によれば、前記有機酸の濃度を5 mg/L以上500 mg/L以下の範囲内に調整しているので、適度なpH緩衝効果を作用させることができ、安定して電着膜を成膜することができるとともに、焼き付け時の膨れの発生を的確に抑制することができる。

[0015] 本発明の態様6の電着液の管理方法は、本発明の態様1から態様5のいずれかひとつの電着液において、前記固形成分は、ポリイミド系樹脂とともにフッ素樹脂を含むことを特徴としている。

本発明の態様6の電着液の管理方法によれば、前記固形成分として、ポリイミド系樹脂とともにフッ素樹脂を含有しているので、絶縁特性と誘電特性に特に優れた絶縁皮膜を成膜することが可能となる。

[0016] 本発明の態様7の電着装置は、導電性の基材にアニオン電着によって電着膜を形成する際に用いられる電着装置であって、電着液が貯留されるとともに、前記基材と対向電極が浸漬される電着槽と、前記電着液に対してアニオン交換処理を行うアニオン交換手段と、前記電着槽と前記アニオン交換手段との間で前記電着液を循環させる電着液循環手段と、を備えていることを特徴としている。

[0017] 本発明の態様7の電着装置によれば、電着槽と、前記電着液に対してアニオン交換処理を行うアニオン交換手段と、前記電着槽と前記アニオン交換手段との間で前記電着液を循環させる電着液循環手段と、を備えているので、電着液に含まれる有機酸の濃度を適切に制御することができ、電着を継続して実施した場合であっても、有機酸の濃度が過剰に高くならず、焼き付け時における膨れの発生を抑制することができ、絶縁皮膜を安定して形成することが可能となる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、電着膜を焼き付ける際に膨れが発生することを抑制でき、絶縁皮膜を安定して形成可能な電着液の管理方法、および、電着装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の一実施形態に係る電着装置を用いた絶縁皮膜の製造方法を示すフロー図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る電着装置の概略説明図である。

[図3]本発明の他の実施形態に係る電着装置の概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下に、本発明の一実施形態である電着液の管理方法、および、電着装置について説明する。

本実施形態である電着液の管理方法は、導電性の基材の表面に絶縁皮膜の前駆体となる電着膜を成膜する際に使用される電着液を管理するものである。

なお、本実施形態においては、基材を陽極として電圧を印加し、陽極である基材の表面に絶縁皮膜を形成するアニオン電着法に用いられる電着液を管理するものである。

[0021] 本実施形態において、管理対象となる電着液においては、水と、有機溶媒と、固形成分と、中和剤と、を含んでいる。

なお、本実施形態の電着液においては、上述のように、アニオン電着法に用いられるものであることから、中和剤としてアミンを含んでいる。

また、本実施形態の電着液においては、予め適量の有機酸を含んでいてもよい。電着膜が適量の有機酸を含むことで、後述する焼き付け工程S03において、微細なクラックが発生することを抑制することが可能となる。

[0022] 有機酸として、少なくともカルボン酸を含有していてもよい。カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マロン酸、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ヒドロキシ酸等が挙げられる。

特に、有機酸として、少なくともカルボン酸を含有していることが好ましい。ヒドロキシ酸としては、例えば、グリコール酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、タルトロン酸、グリセリン酸等が挙げられる。なお、ヒドロキシプロピオン酸やヒドロキシ酪酸などは官能基の位置によらず効果

を発揮するため位置異性体であっても効果を生じる。

[0023] 本実施形態においては、固形成分は、少なくともポリイミド系樹脂を含むものとされており、ポリイミド系樹脂およびフッ素系樹脂の2種類の樹脂を含むものであることが好ましい。

ここで、本実施形態においては、ポリイミド系樹脂としては、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド等が挙げられる。また、フッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ペルフルオロアルコキシアルカン等が挙げられる。

[0024] また、固形成分の平均粒径は、50nm以上300nm以下、より好ましくは50nm以上250nm以下、さらに好ましくは50nm以上200nm以下であればよい。また、固形成分の粒径の標準偏差は250nm以下、より好ましくは150nm以下、さらに好ましくは100nm以下であればよい。

[0025] 水および有機溶媒は、固形成分であるポリイミド系樹脂およびフッ素系樹脂が分散されるものである。

ここで、有機溶媒としては、例えば、N，N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネイト、ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド、4-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

[0026] また、電着液中の水の含有割合は、15質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましい。一方、電着液中の水の含有割合は、85質量%以下であることが好ましく、75質量%以下であることがさらに好ましい。

さらに、電着液中の有機溶剤の含有割合は、15質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましい。一方、電着液中の有機溶剤の含有割合は、85質量%以下であることが好ましく、75質量%以下であることがさらに好ましい。

[0027] 次に、電着液を用いた絶縁皮膜の製造方法について、図1を参照して説明

する。

図 1 に示すように、本実施形態における絶縁皮膜の製造方法は、表面前処理工程 S 0 1 と、電着膜形成工程 S 0 2 と、焼き付け工程 S 0 3 とを有している。

[0028] (表面前処理工程 S 0 1)

まず、電着膜(絶縁皮膜)を形成する基材を準備する。この基材は、導電性を有しており、例えば、銅又は銅合金、アルミニウム又はアルミニウム合金等の金属材料で構成されている。

そして、有機溶剤や界面活性剤等の表面処理液を用いて、上述の基材の表面を付着している油脂や酸化皮膜を取り除く。

[0029] (電着膜形成工程 S 0 2)

次に、本実施形態である電着液に、基材と対向電極とを浸漬し、基材を陽極、対向電極を陰極として、陽極(基材)と陰極(対向電極)との間に電圧を印加する。これにより、基材の周辺の電着液の pH が低下し、基材の表面に固形成分(本実施形態では、ポリイミド系樹脂とフッ素系樹脂との混合物)が析出する。これにより、基材の表面に電着膜を形成する。このとき、本実施形態においては、電着液に有機酸が添加されているので、有機酸の pH 緩衝効果により電着膜の中に有機溶媒が適切に含有されることになる。

[0030] 電着膜形成工程 S 0 2 における電着液の温度(液温)は、5℃以上35℃以下の範囲内に調整することが好ましい。

液温を5℃以上とすることで、結露によって電着液に水が混入することを抑制できる。一方、液温を35℃以下とすることで、電着液の保存安定性が向上し、安定して電着膜を成膜することができる。

[0031] 電着膜形成工程 S 0 2 における基材(陽極)と対向電極(陰極)との間の印加電圧は、10V以上600V以下の範囲内とすることが好ましい。

印加電圧を10V以上とすることで、電着速度を確保でき、生産性を向上させることができる。一方、印加電圧を600V以下とすることで、基材の表面に気泡が多く発生することを抑制でき、後工程の焼き付け工程 S 0 3 に

において、気泡が弾けて、絶縁皮膜に多数の凹凸が生じることを抑制できる。

[0032] (焼き付け工程 S 0 3)

焼き付け工程 S 0 3 では、電着膜形成工程 S 0 2 で得られた固形成分を含む電着膜が形成された基材を、例えば、2 0 0℃以上、かつ固形成分の融点以下の温度範囲内で乾燥させて残留電着液を除去した後、電着膜を基材に焼き付けて絶縁皮膜を形成する。

[0033] 焼き付け工程 S 0 3 における焼き付け温度は、固形成分の電着膜が造膜して、基材に絶縁皮膜が形成される温度範囲であればよく、例えば、2 0 0℃以上 4 0 0℃以下の範囲内にすればよい。また、焼き付け時間は、例えば、0. 5 分間以上 6 0 分間以下の範囲内であればよい。

[0034] 以上のような工程を経て、導電性の基材に、固形成分を含む絶縁皮膜が形成されることになる。

ここで、電着を継続して実施していると、カルボン酸等の有機酸が生成し、電着液に含まれる有機酸の濃度が高くなる。すると、電着膜を焼き付ける際に、膨れが生じるおそれがある。

そこで、本実施形態においては、電着液中の有機酸の濃度を制御するように、電着液の管理を行う。

[0035] ここで、本実施形態である電着装置 1 0、および、この電着装置 3 0 を用いた電着液の管理方法について、図 2 を参照して説明する。

図 2 に示す電着装置 1 0 は、電着液が貯留されるとともに基材と対向電極が浸漬される電着槽 2 0 と、電着液に対してアニオン交換処理を行うアニオン交換手段 3 0 と、電着槽 2 0 とアニオン交換手段 3 0 との間で電着液を循環させる電着液循環手段 4 0 (取出配管 4 1 および戻し配管 4 2) と、を備えている。

[0036] 電着槽 2 0 には、電着液が貯留されており、この電着液に、陽極となる基材と陰極となる対向電極とが、浸漬される。そして、これら基材と対向電極との間に電圧を負荷することで基材の表面に電着膜を形成する。

[0037] アニオン交換手段 3 0 は、図 2 に示すように、アニオン交換樹脂 3 2 が配

置されたアニオン交換槽 31 を備えている。

電着槽 20 から取出配管 41 を介してアニオン交換槽 31 に電着液が供給される。電着液がアニオン交換槽 31 に貯留されることにより、アニオン交換樹脂 32 によって、電着液に含まれる有機酸が除去される。

これにより、電着液に含まれる有機酸の濃度を制御することが可能となる。なお、電着液に含まれる有機酸としては、カルボン酸が挙げられる。

[0038] そして、このアニオン交換槽 31 において有機酸の濃度が制御された電着液が戻し配管 42 を介して電着槽 20 への供給されることになる。

ここで、電着槽 20 に貯留される電着液においては、有機酸の濃度は 5 mg/L 以上 500 mg/L 以下の範囲内に制御することが好ましい。

[0039] 以上のような構成とされた本実施形態である電着液の管理方法によれば、電着液に含まれる有機酸の濃度を制御しているので、電着を継続して実施した場合であっても、有機酸の濃度が過剰に高くならず、焼き付け時における膨れの発生を抑制することができ、絶縁皮膜を安定して形成することが可能となる。

[0040] 本実施形態において、電着液が、水と、有機溶媒と、固形成分と、中和剤と、を含み、前記固形成分は、少なくともポリイミド系樹脂を含む場合には、少なくともポリイミド系樹脂を含む電着膜を成膜することができ、絶縁特性に優れた絶縁皮膜を安定して形成することが可能となる。

[0041] 本実施形態において、電着液が有機酸として少なくともカルボン酸を含有する場合には、有機酸の pH 緩衝効果によって、陽極（基材）表面における pH の急激な低下を抑制でき、安定して電着膜を成膜することができる。

[0042] 本実施形態において、電着液が有機酸として少なくともヒドロキシ酸を含有する場合には、有機酸の pH 緩衝効果によって、陽極（基材）表面における pH の急激な低下を抑制でき、安定して電着膜を成膜することができる。

[0043] 本実施形態において、電着液における有機酸の濃度を 5 mg/L 以上 500 mg/L 以下の範囲内に調整する場合には、適度な pH 緩衝効果を作用させることができ、安定して電着膜を成膜できるとともに、焼き付

け時の膨れの発生を的確に抑制することができる。

[0044] 本実施形態において、電着液が、固形成分としてポリイミド系樹脂とともにフッ素樹脂を含む場合には、ポリイミド系樹脂とフッ素樹脂との混合樹脂を含む電着膜を成膜することができ、絶縁特性に特に優れた絶縁皮膜を安定して形成することが可能となる。

[0045] 本実施形態である電着装置 10 によれば、電着液が貯留されるとともに、前記基材と対向電極が浸漬される電着槽と、前記電着液に対してアニオン交換処理を行うアニオン交換手段と、前記電着槽と前記アニオン交換手段との間で前記電着液を循環させる電着液循環手段と、を備えているので、電着液に含まれる有機酸の濃度を適切に調整することができ、電着を継続して実施した場合であっても、有機酸の濃度が過剰に高くならず、焼き付け時における膨れの発生を抑制することができ、絶縁皮膜を安定して形成することが可能となる。

[0046] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

本実施形態においては、図 2 に示す電着装置を例に挙げて説明したが、これに限定されることはなく、他の構成の電着装置であってもよい。

[0047] 例えば、図 3 に示す電着装置 110 であってもよい。図 3 に示す電着装置 110 においては、電着液に対してアニオン交換処理を行うアニオン交換手段 130 が、限外ろ過装置 131 と、アニオン交換膜 133 とカチオン交換膜 134 とが交互に配設された交換膜槽 132 と、を備えたものであってもよい。その他の、有機酸を制御する方法として、電気透析を用いた方法などを適用してもよい。

実施例

[0048] 以下に、本発明の有効性を確認するために行った確認実験の結果について説明する。

[0049] 表 1, 2 に示すように、水、有機溶媒、固形成分、中和剤、有機酸を準備

し、これらを表 1, 2 に示す (質量比) となるように混合して電着液を得た。

本発明例 1 ~ 24 においては、図 2 に示す電着装置を用いて、電着液に対してアニオン交換処理を行った。その結果、有機酸の濃度の変化について表 1, 2 に示す。

[0050] ここで、電着膜に含まれる有機酸の濃度は、以下のようにして評価した。

電着液を超純水で希釈した後、夾雑物を除去およびメンブランフィルターに通した濾液をイオンクロマトグラフィー測定用の溶液とした。

次に、イオンクロマトグラフ Thermo Fisher Scientific ICS-5000+ を用いて測定した。イオンクロマトグラフの固定相として陰イオン交換カラム Dionex IonPac AG15 および Dionex IonPac AS15、溶離液として水酸化カリウム水溶液、サプレッサーとして Dionex ADRS 600、検出器として電気伝導度を使用した。

[0051] また、アニオン交換処理を行った本発明例 1 ~ 24 の電着液、および、アニオン交換処理を行っていない比較例 1 ~ 3 の電着液の安定性について評価した。

電着液を 40℃ で 5 日間保持した際に、電着液に沈殿や分離が生じたものを「B」、電着液に沈殿や分離が生じなかったものを「A」と評価した。評価結果を表 1, 2 に示す。

[0052] そして、導電性の基材として無酸素銅の平角棒材 (1.47 mm × 2.94 mm × 長さ 25 cm) を準備するとともに、対向電極として円筒状の銅板を準備した。

上述の電着液に基材と対向電極を浸漬し、電着液の液温を 20℃、印加電圧を 300 V、保持時間 0.5 分として、電着膜を形成した。

その後、電着膜に対して、焼き付け時のワーク温度 140 ~ 170℃ にて 10 分間、240 ~ 260℃ にて 5 分間、340 ~ 350℃ にて 90 秒保持後、速やかに冷却する三段階の昇温プロファイルで焼き付けを行い、絶縁皮膜を形成した。

[0053] そして、形成した絶縁皮膜の外観を観察し、膨れについて評価した。

目視観察で、絶縁皮膜に膨れが認められた場合を「あり」、認められなかった場合を「なし」と評価した。

さらに、絶縁皮膜の比誘電率を以下のように測定した。評価結果を表1, 2に示す。絶縁皮膜表面の端2箇所10mmと中央部分100mmに銀ペーストを塗布し、測定用サンプルを作製する。導体と中央部分の銀ペースト間の静電容量を日置電機製LCRメータIM3536で測定し、測定した静電容量と皮膜の厚みから比誘電率を算出した。

[0054]

[表1]

	有機溶媒 種類	固形成分 種類	有機酸 種類	アニオン交換		電着液 の 安定性	評価	
				交換前 有機酸 濃度 (mg/L)	交換後 有機酸 濃度 (mg/L)		膨れ	比誘電率
本発明例	1 N,N-ジメチルアセトアミド	PAI	メタンスルホン酸	25	4	A	なし	4.0
	2 N,N-ジメチルホルムアミド	PEI	メタンスルホン酸	30	3	A	なし	3.6
	3 プロピレンカーボネイト	PI	トリメリット酸	30	3	A	なし	3.4
	4 ジメチルスルホキシド	PAI	フタル酸	15	2	A	なし	4.0
	5 N,N-ジメチルホルムアミド	PAI	酪酸	20	3	A	なし	4.0
	6 プロピレンカーボネイト	PAI	安息香酸	1000	300	A	なし	4.0
	7 4-ブチロラクトン	PAI	ギ酸	1500	150	A	なし	4.0
	8 N,N-ジメチルアセトアミド	PAI	マロン酸	1200	200	A	なし	4.0
	9 プロピレンカーボネイト	PI	安息香酸	1500	400	A	なし	3.4
	10 N-メチル-2-ピロリドン	PI	ギ酸+トリメリット酸	50	5	A	なし	3.4
	11 N,N-ジメチルホルムアミド	PI	トリメリット酸	100	50	A	なし	3.4
	12 N,N-ジメチルホルムアミド	PAI	ギ酸+酢酸	500	150	A	なし	4.0
	13 N-メチル-2-ピロリドン	PAI	ギ酸+フタル酸+酪酸	1000	500	A	なし	4.0
	14 N,N-ジメチルアセトアミド	PAI	ギ酸+吉草酸	600	200	A	なし	4.0

ポリイミド系樹脂: PAI (ポリイミド), PI (ポリイミド), PEI (ポリエーテルイミド)
フッ素系樹脂: PTFE (ポリテトラフルオロエチレン), PFA (ポリテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル)

[表2]

	有機溶媒 種類	固形成分 種類	有機酸 種類	アニオン交換		電着液 の 安定性	評価		
				交換前 有機酸 濃度 (mg/L)	交換後 有機酸 濃度 (mg/L)		膨れ	比誘電率	
	15	ジメチルスルホキシド	PAI	ギ酸+安息香酸	800	330	A	なし	4.0
	16	N-メチル-2-ピロリドン	PAI	ギ酸+マロン酸	50	25	A	なし	4.0
	17	ジメチルスルホキシド	PAI	ギ酸+酢酸+酪酸	100	10	A	なし	4.0
	18	N-メチル-2-ピロリドン	PAI+PFA	ギ酸	80	40	A	なし	2.6
	19	N-メチル-2-ピロリドン	PAI+PTFE	ギ酸	100	60	A	なし	2.7
	20	N-メチル-2-ピロリドン	PAI	グリコール酸	800	15	A	なし	4.0
	21	N-メチル-2-ピロリドン	PAI	ヒドロキシプロピオン酸	600	30	A	なし	4.0
	22	N-メチル-2-ピロリドン	PAI	ヒドロキシ酪酸	700	10	A	なし	4.0
23	N-メチル-2-ピロリドン	PAI	タルトロン酸	650	200	A	なし	4.0	
24	N-メチル-2-ピロリドン	PAI	グリセリン酸	1200	250	A	なし	4.0	
比較例	1	N,N-ジメチルアセトアミド	PAI	メタンスルホン酸	600	-	B	あり	3.4
	2	4-ブチロラクトン	PAI	ギ酸	1500	-	B	あり	4.0
	3	プロピレンカーボネイト	PI	安息香酸	1500	-	B	あり	2.7

ポリイミド系樹脂:PAI(ポリアミドイミド), PI(ポリイミド), PEI(ポリエーテルイミド)
フッ素系樹脂:PTFE(ポリテトラフルオロエチレン), PFA(ポリテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル)

[0056] 比較例1～3においては、電着液に含まれる有機酸濃度の調整を行っていないことから、電着液の安定性の評価が「B」となった。また、焼き付け後

の絶縁皮膜には、膨れが発生した。

[0057] これに対して、本発明例 1 ～ 24 においては、電着液に含まれる有機酸濃度の調整を行っていることから、電着液の安定性の評価が「A」となった。また、焼き付け後の絶縁皮膜には、膨れが発生しなかった。

さらに、本発明例 18, 19 においては、固形成分として、ポリイミド系樹脂とフッ素樹脂を含んでおり、比誘電率が十分に低くなり、絶縁特性に特に優れていた。

[0058] 以上の確認実験の結果から、本発明例によれば、電着膜を焼き付ける際に膨れが発生することを抑制でき、絶縁皮膜を安定して形成可能な電着液の管理方法、および、電着装置を提供可能であることが確認された。

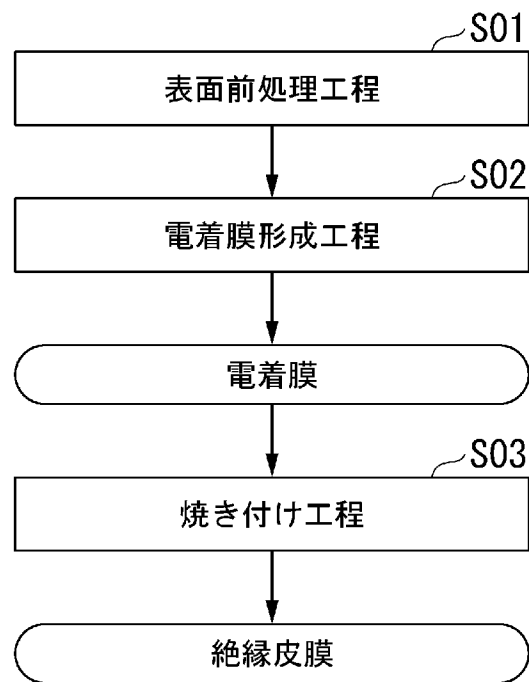
産業上の利用可能性

[0059] 電着膜を焼き付ける際に膨れが発生することを抑制でき、絶縁皮膜を安定して形成可能な電着液の管理方法、および、電着装置を提供することができる。

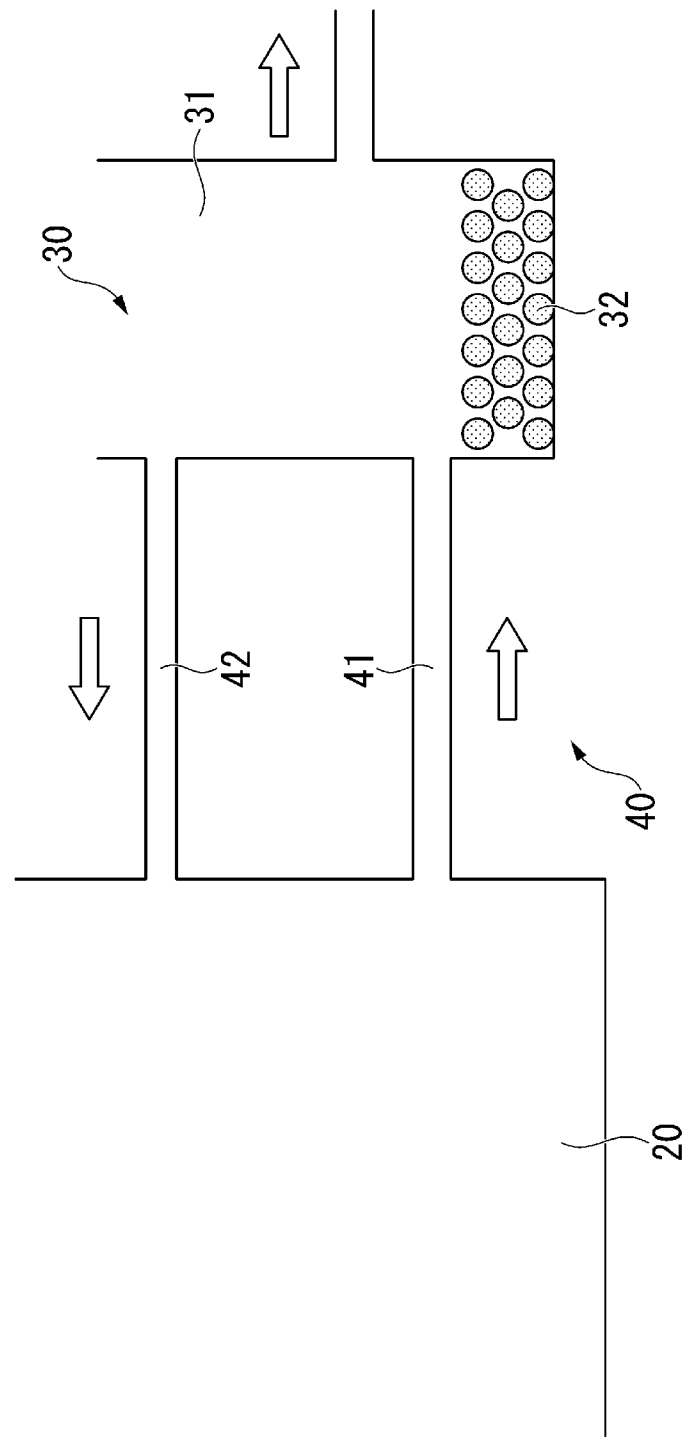
請求の範囲

- [請求項1] 導電性の基材にアニオン電着によって電着膜を形成する際に用いられる電着液の管理方法であって、
- 前記電着液に対してアニオン交換処理を行うことにより、前記電着液に含まれる有機酸の濃度を調整することを特徴とする電着液の管理方法。
- [請求項2] 前記電着液が、水と、有機溶媒と、固形成分と、中和剤と、を含み、前記固形成分は、少なくともポリイミド系樹脂を含むことを特徴とする請求項1に記載の電着液の管理方法。
- [請求項3] 前記電着液が、前記有機酸として少なくともカルボン酸を含有することを特徴とする請求項1に記載の電着液の管理方法。
- [請求項4] 前記電着液が、前記有機酸として少なくともヒドロキシ酸を含有することを特徴とする請求項1に記載の電着液の管理方法。
- [請求項5] 前記電着液における前記有機酸の濃度を5 mg/L以上500 mg/L以下の範囲内に調整することを特徴とする請求項1に記載の電着液の管理方法。
- [請求項6] 前記電着液は、固形成分として、ポリイミド系樹脂とともにフッ素樹脂を含むことを特徴とする請求項1に記載の電着液の管理方法。
- [請求項7] 導電性の基材にアニオン電着によって電着膜を形成する際に用いられる電着装置であって、
- 電着液が貯留されるとともに、前記基材と対向電極が浸漬される電着槽と、前記電着液に対してアニオン交換処理を行うアニオン交換手段と、前記電着槽と前記アニオン交換手段との間で前記電着液を循環させる電着液循環手段と、を備えていることを特徴とする電着装置。

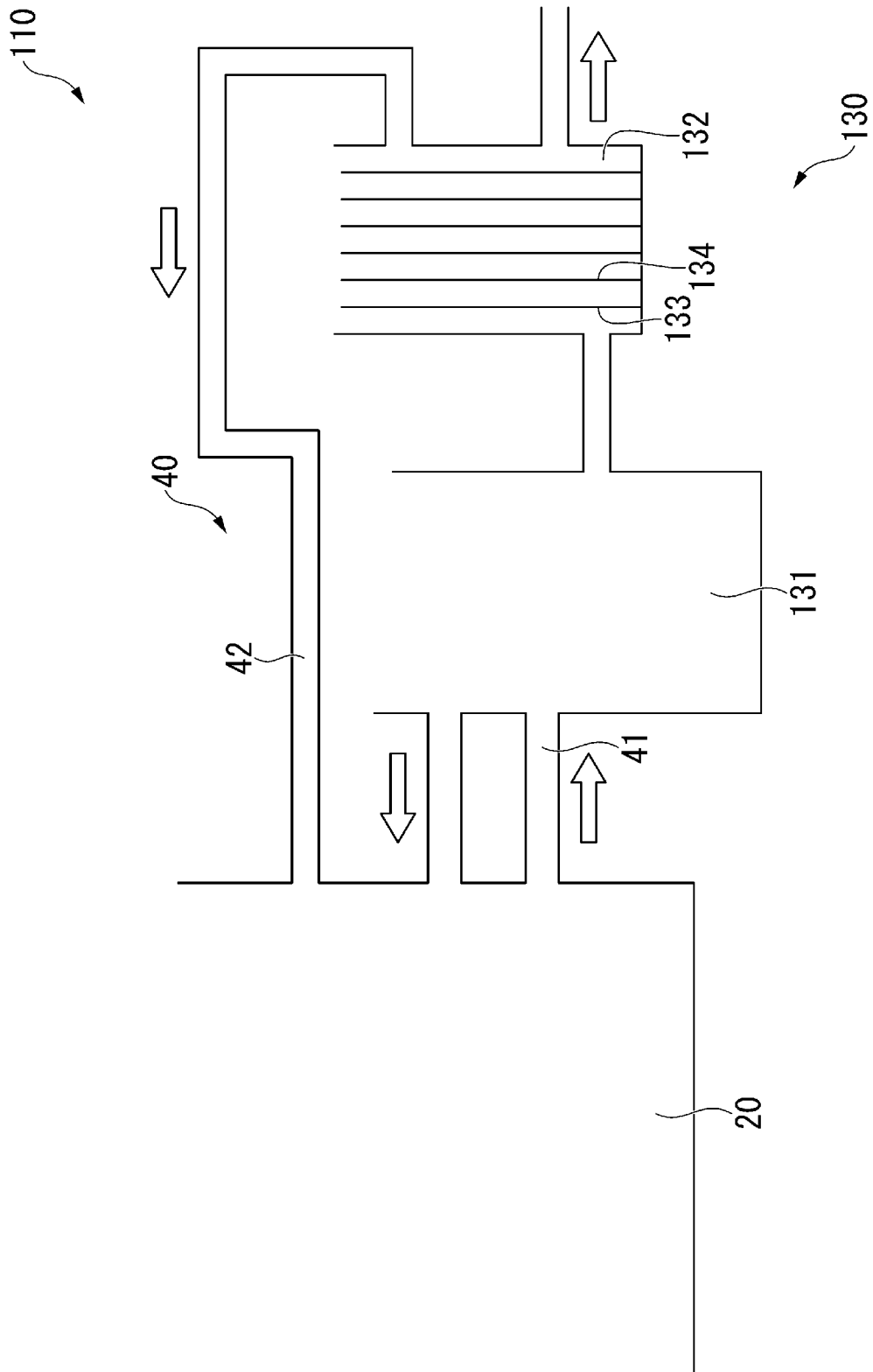
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/013841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D 13/24(2006.01)i; **C02F 1/42**(2023.01)i; **C09D 5/44**(2006.01)i; **C09D 7/63**(2018.01)i; **C09D 127/12**(2006.01)i;
C09D 179/08(2006.01)i; **C25D 9/02**(2006.01)i; **C25D 13/06**(2006.01)i; **C25D 13/10**(2006.01)i; **C25D 13/22**(2006.01)i
 FI: C25D13/24 303; C25D13/22 305; C25D13/10 B; C09D5/44 B; C09D179/08; C09D7/63; C09D127/12; C02F1/42 Z;
 C25D9/02; C25D13/06

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)

C25D13/24; C02F1/42; C09D5/44; C09D7/63; C09D127/12; C09D179/08; C25D9/02; C25D13/06; C25D13/10; C25D13/22

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-327183 A (TOAGOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 10 December 1993 (1993-12-10) paragraphs [0004], [0009]-[0010], [0014]-[0029]	1, 3, 5, 7
Y		2, 4, 6
X	JP 53-10639 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 31 January 1978 (1978-01-31) p. 1, lower left column, line 15 to p. 3, lower right column, line 6	1, 3, 5, 7
Y		2, 4, 6
Y	WO 2018/151091 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 23 August 2018 (2018-08-23) paragraphs [0008], [0034]-[0035]	2, 6
Y	JP 2022-96090 A (TRINITY IND CO., LTD.) 29 June 2022 (2022-06-29) paragraphs [0008], [0023]	4



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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 2024

Date of mailing of the international search report

04 June 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/013841

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 59-229496 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 22 December 1984 (1984-12-22) claims, p. 3, upper left column, lines 10-12	4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/013841

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	5-327183	A	10 December 1993	(Family: none)	
JP	53-10639	A	31 January 1978	(Family: none)	
WO	2018/151091	A1	23 August 2018	US 2019/0323140 A1 paragraphs [0010], [0048]- [0049] JP 2018-131562 A EP 3584293 A1 CN 110234717 A KR 10-2019-0118559 A TW 201835246 A	
JP	2022-96090	A	29 June 2022	(Family: none)	
JP	59-229496	A	22 December 1984	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C25D 13/24(2006.01)i; C02F 1/42(2023.01)i; C09D 5/44(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i;
C09D 127/12(2006.01)i; C09D 179/08(2006.01)i; C25D 9/02(2006.01)i; C25D 13/06(2006.01)i;
C25D 13/10(2006.01)i; C25D 13/22(2006.01)i
FI: C25D13/24 303; C25D13/22 305; C25D13/10 B; C09D5/44 B; C09D179/08; C09D7/63; C09D127/12; C02F1/42
Z; C25D9/02; C25D13/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C25D13/24; C02F1/42; C09D5/44; C09D7/63; C09D127/12; C09D179/08; C25D9/02; C25D13/06; C25D13/10;
C25D13/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報1922-1996年
日本国公開実用新案公報1971-2024年
日本国実用新案登録公報1996-2024年
日本国登録実用新案公報1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 5-327183 A（東亜合成化学工業株式会社）10.12.1993（1993-12-10） [0004]、[0009]－[0010]、[0014]－[0029]	1, 3, 5, 7
Y		2, 4, 6
X	JP 53-10639 A（日本ペイント株式会社）31.01.1978（1978-01-31） 第1頁左下欄第15行目－第3頁右下欄第6行目	1, 3, 5, 7
Y		2, 4, 6
Y	WO 2018/151091 A1（三菱マテリアル株式会社）23.08.2018（2018-08-23） [0008]、[0034]－[0035]	2, 6
Y	JP 2022-96090 A（トリニティ工業株式会社）29.06.2022（2022-06-29） [0008]、[0023]	4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
27.05.2024

国際調査報告の発送日
04.06.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

池田 安希子 4E 4175

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 59-229496 A (本田技研工業株式会社) 22.12.1984 (1984 - 12 - 22) 特許請求の範囲、第3頁左上欄第10-12行目	4

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/013841

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	5-327183	A	10.12.1993	(ファミリーなし)	
JP	53-10639	A	31.01.1978	(ファミリーなし)	
WO	2018/151091	A1	23.08.2018	US 2019/0323140 A1	
				[0010]、[0048]－[0049]	
				JP 2018-131562 A	
				EP 3584293 A1	
				CN 110234717 A	
				KR 10-2019-0118559 A	
				TW 201835246 A	
JP	2022-96090	A	29.06.2022	(ファミリーなし)	
JP	59-229496	A	22.12.1984	(ファミリーなし)	