

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4149003号

(P4149003)

(45) 発行日 平成20年9月10日 (2008. 9. 10)

(24) 登録日 平成20年7月4日 (2008. 7. 4)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 D 163/00 (2006. 01) C O 9 D 163/00
C O 8 G 59/14 (2006. 01) C O 8 G 59/14
C O 9 D 5/44 (2006. 01) C O 9 D 5/44 A

請求項の数 15 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平10-532532	(73) 特許権者	ビーエーエスエフ コーティングス アク チェンゲゼルシャフト
(86) (22) 出願日	平成10年1月30日 (1998. 1. 30)		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
(65) 公表番号	特表2001-509833 (P2001-509833A)	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄
(43) 公表日	平成13年7月24日 (2001. 7. 24)		弁理士 山崎 利臣
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/000493	(74) 代理人	弁理士 久野 琢也
(87) 国際公開番号	W01998/033835	(74) 代理人	弁護士 ラインハルト・アインゼル
(87) 国際公開日	平成10年8月6日 (1998. 8. 6)		
審査請求日	平成17年1月5日 (2005. 1. 5)		
(31) 優先権主張番号	19703869.7		
(32) 優先日	平成9年2月3日 (1997. 2. 3)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 陽イオン電着塗料用の水性結合剤分散液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アンモニウム基を有する変性エポキシ樹脂を基剤としかつ

A) I. a) ジエポキシ化合物又はジエポキシ化合物の混合物及び

b) モノフェノール、ジフェノール、又はモノー及びジフェノールの混合物から、触媒としてホスフィン及び／又はホスフィン塩の添加下で製造されうる予備生成物を、

I I. 少なくとも1種の有機アミン又は有機アミンの混合物と、60～130℃に低下された添加温度で反応させてエポキシドーアミン付加物を形成し、

B) 引き続き又は同時に、成分a) とb) との反応で形成されている第二ヒドロキシル基とA) 工程で製造されたエポキシドーアミン付加物のエポキシ基を、温度110～150℃で反応させ、

C) 150℃より低い温度で架橋剤又は種々の架橋剤の混合物を加え、

D) 中和しかつ

E) A～D工程で得られた混合物を水中で分散することによって得られる、陰極析出可能の電着塗料用の水性結合剤分散液。

【請求項 2】

アンモニウム基を有する変性エポキシ樹脂を基剤とする陰極析出可能の電着塗料用の水性結合剤分散液を製造する方法において、

A) I. a) ジエポキシ化合物又はジエポキシ化合物の混合物及び

b) モノフェノール、ジフェノール、又はモノー及びジフェノールの混合物から、触媒と

10

20

してホスフィン及び／又はホスフィン塩の添加下で製造されうる予備生成物を、
I I. 少なくとも1種の有機アミン又は有機アミンの混合物と、60～130℃の低下された温度で反応させてエポキシドーアミン付加物を形成し、
B) 引き続き又は同時に、成分a)とb)との反応で形成される第二ヒドロキシル基とA)工程で製造されたエポキシドーアミン付加物のエポキシ基を、温度110～150℃で反応させ、
C) 150℃より低い温度で架橋剤又は種々の架橋剤の混合物を加え、
D) 中和しかつ
E) A～D工程で得られた混合物を水中で分散すること
ことを特徴とする、陰極析出可能の電着塗料用の水性結合剤分散液の製造方法。

10

【請求項3】

予備生成物の平均分子量が1000g／モル以下であり、かつエポキシドーアミン付加物の分子量が1500～2000g／モルである、請求項1記載の水性結合剤分散液。

【請求項4】

予備生成物の製造を温度120～180℃で行い、D)の中和を温度90～110℃で、酸を加えることによって行う、請求項2記載の方法。

【請求項5】

予備生成物の製造を1種以上の溶剤の添加下で行う、請求項1又は3記載の水性結合剤分散液。

【請求項6】

予備生成物の固体分が90重量%より多い、請求項1、3又は5のいずれか1項記載の水性結合剤分散液。

20

【請求項7】

工程B)で触媒を加える、請求項1、3、5又は6のいずれか1項記載の水性結合剤分散液。

【請求項8】

工程Cで全生成物に対して5～50重量部の架橋剤を使用する、請求項1、3又は請求項5から請求項7までのいずれか1項記載の水性結合剤分散液。

【請求項9】

工程Cで、多官能性アルコール又はポリカルボン酸を、全固体に対して0～30重量%の量で加える、請求項1、3又は請求項5から請求項8までのいずれか1項記載の水性結合剤分散液。

30

【請求項10】

予備生成物の製造を1種以上の溶剤の添加下で行う、請求項2又は4記載の方法。

【請求項11】

予備生成物の固体分が90重量%より多い、請求項2、4又は10のいずれか1項記載の方法。

【請求項12】

工程B)で触媒を加える、請求項2、4、10又は11のいずれか1項記載の方法。

【請求項13】

工程Cで全生成物に対して5～50重量部の架橋剤を使用する、請求項2、4又は請求項10から請求項12までのいずれか1項記載の方法。

40

【請求項14】

工程Cで、多官能性アルコール又はポリカルボン酸を、全固体に対して0～30重量%の量で加える、請求項2、4又は請求項10から請求項13までのいずれか1項記載の方法。

【請求項15】

請求項1、3又は請求項5から9までのいずれか1項記載の水性結合剤分散液の、陰極析出可能の電着塗料の製造のための使用。

【発明の詳細な説明】

50

本発明は、変性エポキシ樹脂を基剤とする陽イオン電着塗料用の水性結合剤分散液及び該分散液の製造方法及びその使用に関する。

陽イオン電着塗装はなかなづく下塗りのためにしばしば使用される塗装法であり、この場合陽イオン基を有する水で希釈可能な合成樹脂を直流で導電性物体上に塗布する。

変性エポキシ樹脂を陽イオン電着塗料用の結合剤として使用することは公知である（米国特許第4104147号；同第4260720号；同第395364号；同第4268542号明細書）。

陽イオン電着塗料に使用するために従来用いられている変性エポキシ樹脂は、脂肪族炭化水素に対する相溶性が極めて不良であり、その弾性もなお改良の余地があり、かつ上塗りするには問題があり、その厚さをさらに増大させるべきである被覆を生じる。

EP第0256020号からは、陽イオン電着塗料用の水希釈性結合剤が公知である。この結合剤を製造するためには、ジエポキシ化合物を、場合により少なくとも1種のモノエポキシ化合物と一緒に、アルコール性OH基、フェノール性OH基又はSH基を有する一官能性反応開始剤によって開始され、100～195℃で行われる重縮合で反応させてエポキシ樹脂を生成させ、同樹脂を引き続き第一及び／又は第二アミン又はそれらの塩及び／又は第三アミンの塩、硫化物／酸混合物又はホスフィン／酸混合物でかつ場合によりなお多官能性アルコール、ポリカルボン酸、ポリスルフィド又はポリフェノールで変性する。

この場合粘度を低下させるためにはアミンの添加前又は添加の間になお溶剤を加えなければならない。したがって高い溶剤含分及び低い固形分は不利である。特にアミンの添加前又は添加中の溶剤の添加は、結合剤分散液の製造終了後に過剰の溶剤を再び除去しなければならないという結果をもたらす。

したがって本発明の課題は、上記の欠点を有しない、変性エポキシ樹脂を基剤とする新規の結合剤分散液を開発することである。特に分散液の溶剤含有量を少なくすべきである。特に、分散液の製造終了後に溶剤の蒸留除去をもしや行わなくてもよいことが達成されるべきである。

前記課題は本発明により、アンモニウム基を有する変性エポキシ樹脂を基剤とする陰極析出可能な電着塗料用の水性結合剤分散液によって解決され、該分散液は、

A) I. a) ジエポキシ化合物又はジエポキシ化合物の混合物及び

b) 好ましくはヒドロキシル基、カルボキシル基、フェニル基及び／又はチオール基を有する芳香族又は脂肪族化合物又はこれらの化合物の混合物から、好ましくは温度120～180℃、特に好ましくは125～150℃でフェノール性ヒドロキシル基とエポキシ基との反応下に得られる予備生成物を、

II. 少なくとも1種の有機アミン又は有機アミンの混合物と、

60～130℃、好ましくは90～115℃に低下された添加温度で反応させてエポキシドーアミン付加物を形成し、

B) 引き続き又は同時に第二ヒドロキシル基とA) 工程で製造されたエポキシドーアミン付加物のエポキシ基を、温度110～150℃、好ましくは約130℃で場合により触媒の添加下に反応させ、

C) 150℃より低い温度、好ましくは90～130℃の温度で、好ましくは溶剤不含の架橋剤又は種々の架橋剤の混合物を加え、

D) 場合により温度90～110℃で、好ましくは酸を加えることによって中和しかつ

E) A～D工程で得られた混合物を水中で分散することによって得られる。

新規の結合剤分散液は、容易に入手できる出発物質から製造でき、かつ脂肪族炭化水素との良好な相溶性及び高い弾性によって優れている。

前記の反応順序によって粘度を下げる溶剤の使用を大部分省略することができ、その結果得られる結合剤分散液は意外にも抜群の粒度及び良好な沈降安定性を有することが判明した。さらに意外にも、本発明の結合剤によって高い固形分35～45%を有し、同時に十分に低い粘度を有する水性分散液を製造できることも判った。高い固形分は経済的理由から望ましい。つまり所定のかま容積の場合には、生成混合物当たり高い固体収量を得るこ

10

20

30

40

50

とができ、又は換言すると固形物 1 k g 当たりの製造コストが高い固形分の場合には低減されうる。しかし固形分の増大には限界がある、それというのも該分散液は下記の加工工程、例えば濾過の後十分に薄い液状で存在しなければならないからである。上限は経験によれば 25 秒の流出粘度 (D I N 4 - カップ) である。

有機結合剤の粘度が、同剤が酸でプロトン化されて、水中で分散された後で変化することは当業者にとって自明である。つまり有機的非水状態における結合剤の粘度は水性分散状態の粘度に適用することはできない。電着塗料の結合剤の場合には両極端の場合が観察されうる。高粘性樹脂は所定の固形分の場合には低粘性及び高粘性水性分散液を生成しうる。これは同様に低粘性樹脂についてもいえる。調節作用は複雑な性質を有しており、当業者にも一般には十分に概観できない。この意味において比較的高い固形分を有する本発明の結合剤の低粘度は意外であった。

10

陽イオン電着塗料に本発明の結合剤を使用すると、良好に上塗りできる厚い層が析出される。

成分 b の使用は析出された層の弾性の増大及び層厚の増大をもたらすことが判明した。

予備生成物 I においては成分 a として、2 個の反応性エポキシ基を含みかつ 1000 未満、特に好ましくは 500 未満のエポキシ当量を有するすべての化合物を使用することができる。

特に好ましいエポキシ化合物はポリフェノールとエピハロヒドリンとから製造されたポリフェノールのジグリシジルエーテルである。ポリフェノールとしては例えば下記のものを使用する：

20

極めて特に好ましいもの：ビスフェノール A 及びビスフェノール F。特に好ましいもの：1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-n-ヘプタン。また 4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-エタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-イソブタン、ビス-(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2, 2-プロパン、ビス-(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1, 5-ジヒドロキシナフタリン及びフェノール性ノボラック樹脂も適当である。

また好ましいエポキシ化合物は、多価アルコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-プロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、グリセリン及びビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-2, 2-プロパンのジグリシジルエーテルである。

30

またポリカルボン酸、例えばシュウ酸、琥珀酸、グルタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタリンジカルボン酸、二量化リノレン酸等のジグリシジルエステルも使用することができる。代表的な例はグリシジルアジペート及びグリシジルフタレートである。

更にオレフィン系不飽和脂環式化合物のエポキシ化によって得られるヒダントインエポキシド、エポキシ化ポリブタジエン及びジエポキシ化合物も適当である。

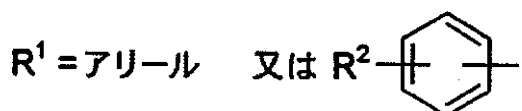
予備生成物 I の成分 b としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、フェノール基又はチオール基を有しかつ本発明の変性エポキシ樹脂の製造の間に存在する反応条件下でエポキシ基に対して一官能性に反応する芳香族又は脂肪族化合物又はこれらの化合物の混合物を使用することができる。

40

成分 b) としては、好ましくは

一般式 R^1-OH

〔式中 R^1 は下記のものを表すことができる：



$R^2 = H$ 、アルキル (好ましくは C 原子 1 ~ 20 個を有するもの、特に好ましくは tert-ブチル、ノニル、ドデシル) 」、

R^3-O- (好ましくはフェノール性 OH 基に対して p 位にある) ; $R^3 = \text{アルキル}$ (好ましくは C 原子 1 ~ 10 個を有するもの、特に好ましくはメチル) 又は $HO-(CH_2R^4$

50

$\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CHR}^4\text{CH}_2-$ ($n=0\sim 10$ 及び $\text{R}^4=\text{H}$ 又はメチル)]

で示される化合物又は

一般式 R^5-SH

[式中 R^5 は次ぎのものを表すことができる :

R^5 = アルキル (好ましくは C 原子 1 ~ 20 個を有するもの、特に好ましくは n - ブチル、ドデシル)、シクロアルキル (好ましくはシクロヘキシル)、アリール (特に好ましくはフェニル)、アラルキル (特に好ましくはベンジル)]、

$\text{R}^6-\text{OOC}-\text{CH}_2-$ 、又は $\text{R}^7-\text{OOCCH}_2\text{CH}_2-$ (R^6 、 R^7 = C 原子 1 ~ 8 個を有するアルキル、好ましくはブチル、2 - エチルヘキシル)

で示される化合物又はこれらの化合物の混合物を使用する。

10

成分 b としては、好ましくはモノフェノール、ジフェノール、例えばビスフェノール A、又はモノー及びジフェノールの混合物を使用する。

工程 I の反応は、好ましくは $120\sim 180^\circ\text{C}$ 、好ましくは $125\sim 150^\circ\text{C}$ で行う。

場合によりこの工程では少量の溶剤を加える。このためにはキシロール又は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メチルエーテル又はエチルエーテルが好ましい。

成分 a および b の反応は、触媒、好ましくはホスフィン又はホスフィン誘導体もしくはホスフィン塩を加えることによって、フェノール性ヒドロキシル基のみがエポキシ基と反応するが、第二ヒドロキシ基はエポキシ基とは反応しないように調節することができる。第二ヒドロキシ基は成分 a 及び b の反応の際に生じる。使用されるホスフィンが妨害する基を有しない任意のホスフィンであってよい。このようなホスフィンの例は脂肪族、芳香族又は脂環式ホスフィンであり、特別な例としては次ぎのホスフィンを挙げることもできる :

20

低級トリアルキルホスフィン、例えばトリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、混合された低級アルキルフェニルホスフィン、例えばフェニルジメチルホスフィン、フェニルジエチルホスフィン、フェニルジプロピルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、ジフェニルエチルホスフィン、ジフェニルプロピルホスフィン、トリフェニルホスフィン、脂環式ホスフィン、例えばテトラメチレンエチルホスフィン等。特にトリフェニルホスフィンが好ましい。

特に前記触媒の添加によって目的に合わせて調節されうるフェノール性ヒドロキシル基の選択的反応によって、予備生成物の平均分子量は 1500 g/mol 以下、好ましくは 1000 g/mol 以下となる。このような分子量の低下によって予備生成物の粘度低下、同時に十分な冷却能力が得られる。

30

予備生成物の固形分は 90 重量% 以上、好ましくは $95\sim 100$ 重量% である。

工程 II では、工程 I による反応温度の低下の後又は低下中に第一、第二又は第三アミンもしくはそれらの塩又はこれらの化合物の混合物を加えることができる。温度は $60\sim 130^\circ\text{C}$ 、好ましくは $90\sim 115^\circ\text{C}$ である。

好ましくはアミンは水中で可溶性化合物であるべきである。このようなアミンの例はモノー及びジアルキルアミン、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、メチルブチルアミン、等である。同様にアルカノールアミン、例えばメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン等も適当である。さらにジアルキルアミノアルキルアミン、例えばジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン等も適当である。

40

大抵の場合低分子アミンを使用するが、また高分子のモノアミンを使用することもできる。

第一及び第二アミノ基を有するポリアミンはそのケチミンの形でエポキシ基と反応することができる。ケチミンはポリアミンから公知法で製造される。

またアミンは他の基を有していてもよいが、これらの基はアミンとエポキシ基との反応を妨害したり、また反応混合物をゲル化すべきではない。

50

水希釈性及び電着に必要な電荷は、水溶性酸（例えばホウ酸、ギ酸、乳酸、プロピオン酸、酪酸、炭酸、好ましくは酢酸）によるプロトン化又はオキシラン基とアミンの塩又は硫化物／酸混合物又はホスフィン／酸混合物との反応によって形成することができる。

アミンの塩としては、好ましくは第三アミンの塩を使用することができる。

アミン－酸塩のアミン部分は、ヒドロキシルアミンの場合のように置換されていないか又は置換されていてもよいアミンであり、この際これらの置換基はアミン－酸塩とポリエポキシドとの反応を妨害すべきでなくかつ反応混合物をゲル化すべきではない。好ましいアミンは第三アミン、例えばジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリイソプロピルアミン等である。他の適当なアミンの例は、米国特許第3839252号明細書の第5欄第3行～第7欄第42行に記載されている。

10

アミン－酸塩混合物は、アミンと酸とを公知法で反応させることによって得られる。

分子量は、アミンを加えることによって1000g／モル以上、好ましくは1500～2000g／モルに増大する。これによってまた粘度の増大も起こり、これはまた次ぎの温度上昇によって補償されうる。

工程A)では、アミン添加前又は添加後に、場合により可塑剤又は一官能性又は多官能性アルコールを基剤とする非揮発性希釈剤を加えることができる。例えばポリプロピレングリコール化合物、例えばプルリオール(Pluriol)P600、P900、PE3100又はプラステイリット(Plastilit)3060（これらはすべてBASF社の製品）を使用することができる。

工程A)では、遊離のエポキシ基を有する化合物が生じる。エポキシ当量は成分A)200～2000g／モル、好ましくは400～700g／モルであってよい。

20

工程A)の後に残存しているエポキシ基は、工程B)で成分a)とb)との反応で形成されている第二ヒドロキシル基と高温で反応させる。反応は好ましくは110～150℃、特に好ましくは130℃で行う。温度上昇が、分子量の増大によって同様に増大する粘度を下げるために十分でない場合には、付加的な手段を講ずることができる。

工程B)における反応は好ましくは触媒の存在で行う。特に好ましくは第三アミノ基の存在で操作する。しかし一般に触媒を別個に加える必要はない、それというのもこのような触媒は上記のアミンと一緒に加えるからである。

本発明により製造された結合剤には工程Cで架橋剤を加える。

架橋剤としては実際には、ヒドロキシル基と反応する、少なくとも二官能性のすべての化合物、例えばポリアルコール、ポリフェノール、ブロックトポリイソシアネート、フェノプラスト又はアミノプラストが適当である。

30

架橋剤は一般に結合剤に対して5～50重量%、好ましくは25～40重量%の量でかつ150℃より低い温度、好ましくは90～130℃で使用する。

適当なアミノプラスト架橋剤の例は、ヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテル、ヘキサメチロールメラミンのトリエチルトリメチルエーテル、ヘキサメチロールメラミンのヘキサブチルエーテル及びヘキサメチロールメラミンのヘキサメチルエーテル及びブチル化ポリマーメラミンホルムアルデヒド樹脂である。同様にアルキル化尿素ホルムアルデヒド樹脂も使用できる。

架橋剤としては好ましくはブロックトポリイソシアネートを使用する。本発明の場合には、イソシアネート基が化合物と反応している任意のポリイソシアネートを使用することができ、その結果生成されたブロックトポリイソシアネートはヒドロキシル基に対して室温では安定であるが、高められた温度では一般に約90～300℃の範囲で反応する。ブロックトポリイソシアネートの製造の場合には架橋にとって適当な任意の有機ポリイソシアネートを使用することができる。好ましいのは、炭素原子約3～約36、特に約8～15個を有するイソシアネートである。適当なジイソシアネートの例は、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、エチルエチレンジイソシアネート、2,3-ジメチルエチレンジイソシアネート、1-メチルトリメチレンジイソシアネート、1,3-シクロペンチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイ

40

50

ソシアネート、1, 2-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トルイレンジイソシアネート、2, 6-トルイレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、1, 4-ナフチレンジイソシアネート、1-イソシアネートメチル-5-イソシアネート-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-イソシアネートシクロヘキシル)メタン、ビス(4-イソシアネートフェニル)メタン、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル及び2, 3-ビス(8-イソシアネートオクチル)-4-オクチル-5-ヘキシルシクロヘキセンである。また高いイソシアネート官能価を有するポリイソシアネートも使用してもよい。この例はトリス(4-イソシアネートフェニル)メタン、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゾール、2, 4, 6-トリイソシアネートトルオール、1, 3, 5-トリス(6-イソシアネートヘキシルビウレット)、ビス(2, 5-ジイソシアネート-4-メチルフェニル)メタン、及びポリマーのポリイソシアネート、例えばジイソシアネートトルオールの二量体及び三量体である。さらにポリイソシアネートの混合物も使用することができる。本発明で架橋剤として適当な有機ポリイソシアネートはまた、例えばポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールを含むポリオールから誘導されるプレポリマーであってもよい。

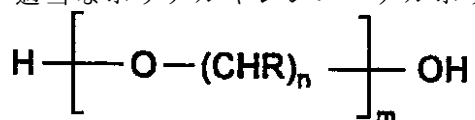
ポリイソシアネートのブロッキングのためには、任意の適当な脂肪族、脂環式又は芳香族アルキルモノアルコールを使用することができる。これらの例は脂肪族アルコール、例えばメチル、エチル、クロロエチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、デシル及びラウリルアルコール；脂環式アルコール、例えばシクロペンタノール及びシクロヘキサノール；芳香族アルキルアルコール、例えばフェニルカルビノール及びメチルフェニルカルビノールである。

他の適当なブロッキング剤はヒドロキシルアミン、例えばエタノールアミン、オキシム、例えばメチルエチルケトンオキシム、アセトンオキシム及びシクロヘキサノンオキシム又はアミン、例えばジブチルアミン及びジイソプロピルアミンである。前記のポリイソシアネート及びブロッキング剤はまた前記の部分ブロックポリイソシアネートの製造のためにも適当な量割合で使用することができる。

工程A、I bでは場合により多官能性アルコール又はポリカルボン酸を添加することができる。これらは好ましくは分子量300~3500、好ましくは350~1000を有し、好ましくは0~30重量%、好ましくは2~10重量%の量で加える。

本発明の場合考慮されるポリオールはジオール、トリオール及び高級ポリマーのポリオール、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールを包含する。

適当なポリアルキレンエーテルポリオールは下記の一般式：



〔式中R=水素又は場合により種々の置換基を有する低級アルキル基であり、n=2~6であり、m=3~50又はそれ以上である〕に従う。その例はポリ(オキシテトラメチレン)グリコール及びポリ(オキシエチレン)グリコールである。本発明により使用できる他のポリアルキレングリコールはポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール、例えばポリプロピレングリコールフェニルエーテルである。

好ましいポリアルキレンエーテルポリオールは350~1000の範囲の分子量を有するポリ(オキシテトラメチレン)グリコールである。

本発明の場合のポリマーポリオール成分としては同様にポリエステルポリオールも使用できる。ポリエステルポリオールは、有機ポリカルボン酸又はそれらの無水物を第一ヒドロキシル基を有する有機ポリオールでポリエステル化することによって製造することができる。ポリカルボン酸及びポリオールは通常脂肪族又は芳香族ジカルボン酸及びジオールである。

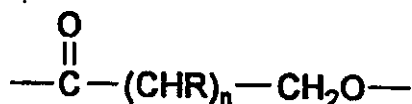
ポリエステルの製造のために使用されるジオールはアルキレングリコール、例えばエチレ

ングリコール、ブチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール及び他のグリコール、例えばシクロヘキサジメタノールを包含する。

ポリエステルは酸成分は先ず第一に、分子中に炭素原子 2 ～ 18 個を有する低分子カルボン酸又はそれらの無水物から成る。適当な酸は例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸及びグルタル酸である。またこれらの酸の代りに、存在する限りそれらの無水物も使用してよい。

さらに本発明の場合ラクトンから誘導されるポリエステルポリオールも使用することができる。これらの生成物は ϵ -カプロラクトンとポリオールとの反応によって得られる。このような生成物は米国特許第 3 1 6 9 9 4 5 号明細書に記載されている。

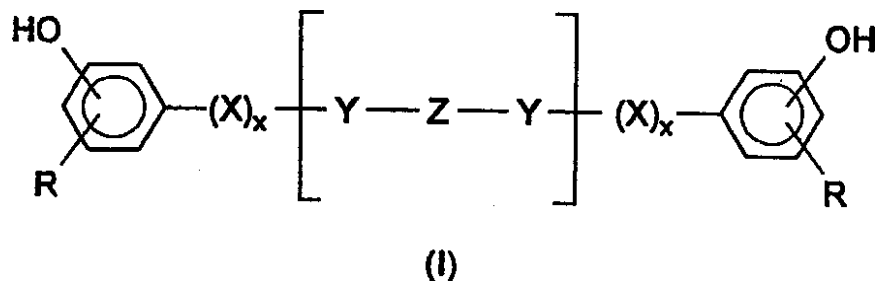
前記反応によって得られるポリラクトンポリオールは、末端ヒドロキシル基の存在及びラクトンから誘導される反復ポリエステル部分によって優れている。この反復分子部分は式：



に従い、式中 n は少なくとも 4、好ましくは 4 ～ 6 であり、置換基は水素、アルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基である。

本発明の他の有利な実施態様においては長鎖ジカルボン酸を使用する。この例は二量体脂肪酸、例えば二量体リノール酸である。

本発明による他の適当なポリフェノールは一般式 (I)：



に従う。

これらの成分は例えば有利には次ぎのようにして製造することができる。高分子ジオール、例えばポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール等の 1 モルをヒドロキシフェニルカルボン酸 2 モルでエステル化するか又はヒドロキシフェニルカルボン酸エステル 2 モルと反応させる。適当なヒドロキシカルボン酸は p -ヒドロキシ安息香酸、 p -ヒドロキシフェニル酢酸及び 3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸又はそれらのエステルである。ヒドロキシフェニル基の付加をエステル交換によって行う場合には、塩基性エステル交換を行い、このためには相応のヒドロキシフェニルカルボン酸エステルのアルカリフェノレートを使用することができる。所望のポリフェノールを得るためには、反応の終了後に生成物を酸性に後処理しなければならない。

直接的なエステル化のためには、例えばまた N -(4-ヒドロキシフェノール)グリシンも使用することができる。他の変法では任意の酸性ポリエステルを p -ヒドロキシアニンと反応させて所望のポリフェノールを生成することができる。

他の有利な実施態様では、ポリエーテルジアミン又は類似のポリアミンを例えば 4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒドと反応させてポリフェノールを生成させる。

工程 D) では最後に中和を行うことができる。これは好ましくは 90 ～ 110 °C で酸を加えることによって行う。

最終的には工程 E) で工程 A) ～ D) で得られた混合物の分散を水の添加下で行う。他の実施態様では中和酸を水中に入れ、この酸性化水に樹脂混合物を入れて分散することもできる。分散相の粒度は 30 ～ 1000 nm、好ましくは 50 ～ 180 nm である。

本発明の結合剤の使用下に製造される水性被覆組成物には、一般に常用の添加物、例えば凝集溶剤、顔料、界面活性剤、架橋触媒、酸化防止剤、充填剤及び消泡剤を加えることができる。

本発明の結合剤によって調製される水性系は、特に陽イオン電着塗装法にとって適当である；しかしまたこの系は慣用の被覆法でも使用することができる。被覆の支持体としては例えば場合により前処理した金属、例えば鉄、鋼、亜鉛、黄銅、マグネシウム、錫、ニッケル、クロム及びアルミニウム、更に含浸紙及び他の導電性支持体も使用することができる。

本発明の結合剤はまた、顔料ペーストの製造のためにも適当である、つまり該結合剤は磨砕樹脂としても使用することができる。

本発明による樹脂を磨砕樹脂として顔料ペーストを製造するために使用する場合には、相互に反応するエポキシ含有有機物質と有機第三アミンとの量比は、好ましくは支持体樹脂が1分子当たり0.8～2.0個の窒素原子を有するように選択する。第四窒素の量がより少なくなると、顔料の湿潤性が不良になる可能性があり、これに対して多量になるとその結果樹脂が過度に水溶性になる。

本発明による顔料ペーストは、顔料を磨砕樹脂中で周知の方法で粉碎するか分散することによって製造する。顔料ペーストは重要な成分として磨砕樹脂及び少なくとも1種の顔料を含有する。

しかしまた顔料組成物中には他の常用添加物、例えば可塑剤、湿潤剤、界面活性剤又は消泡剤が存在していてもよい。

顔料の磨砕は一般に、このものが粉碎されて所望の粒度になり、好ましくは樹脂によって湿潤されるか又はその中に分散されてしまうまで、ボールミル、サンドミル、カウルミル（Cowles—Muehle）及び連続的の粉碎装置で行う。顔料の粒度は粉碎後には10 μm以下の範囲に存在すべきである。一般には約6～8のヘグマン粒度（Hegman—Feinheit）に粉碎する。好ましくは磨砕は磨砕樹脂の水性分散液中で行う。磨砕すべき物質中に存在する水量は、連続的な水相を形成するために十分であるようにすべきである。

顔料としては、本発明の場合には周知の顔料を使用することができる。一般には唯一つの又は主要な白色顔料は二酸化チタンである。しかしまた他の白色顔料又はエキステンダー、例えば酸化アンチモン、酸化亜鉛、塩基性炭酸鉛、塩基性硫酸鉛、炭酸バリウム、磁器、粘土、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、二酸化ケイ素、炭酸マグネシウム及びケイ酸マグネシウムも使用することができる。有色顔料としては、例えばカドミウムイエロー、カドミウムレッド、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、クロムイエロー、トルイジンレッド及び水和酸化鉄を使用することができる。顔料の粉碎及び塗料物質の配合に対する他の一般的な指摘に関しては、次ぎの文献を参照されたい：

1) D.H.Parker, Principles of Surface Coating Technology, Interscience Publishers, New York (1965)

2) R.L.Yates, Elektropainting, Robert Draper Ltd., Teddington England (1966),

3) H.F.Payne, Organic Coating Technology, Band 2, Wiley and Sons, New York (1961).

本発明を次ぎの実施例により詳述する。部及びパーセントに関するすべての数値は、他の明白な指摘がない場合には重量部及び重量%である。

実施例

1. 架橋剤

攪拌機、還流冷却器、内部温度計及び不活性ガス導管を備えた反応器に、NCO当量135を有する4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを基剤とする異性体及び高官能価オリゴマー（BASF社製Basonat（登録商標）A270；NCO官能価約2.7；2, 2'-及び2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの含量5%未満）10

10

20

30

40

50

84 gを窒素雰囲気下で予め装入する。ジブチル錫ジラウレート2 gを加え、ブチルジグリコール1314 gを、生成物温度が70℃以下になるような速度で滴加する。場合により冷却しなければならない。この滴加が終わったら温度をさらに120分間70℃で保つ。次ぎの調節の際にはNCO基はもはや検出できない。65℃に冷却する。固形分>97% (130℃で1時間)。

2. 陰極析出性合成樹脂及び架橋剤を含有する、溶剤の少ない水性結合剤分散液の製造

2.1 結合剤分散液A

攪拌機、還流冷却器、温度計及び不活性ガス導管を備えた熱媒油加熱実験室反応器に、エポキシ当量(E E W) 188を有するビスフェノールAを基剤とする市販のエポキシ樹脂1128部、ドデシルフェノール262部、キシロール31.4部及びビスフェノールA 228部を予め装入し、窒素下で127℃に加熱する。攪拌下にトリフェニルホスフィン1.6 gを加えると、発熱反応が起き、温度が160℃に上昇する。再び130℃に冷却し、引き続きエポキシ含量を調節する。E E W 532は、フェノール性OH基の>98%が反応したことを示す。

引き続きプルリオール(Pluriol) P900 (ポリプロピレングリコール MW900、BASF社) 297.5部を同時に冷却しながら加える。5分後に120℃でさらに冷却しつつジエタノールアミン105部を加える。短時間の発熱(T_{max} 127℃)後に温度が110℃に下がった(30分)ら、N, N-ジメチルアミノプロピルアミン51部を加える。短時間の発熱(T_{max} 140℃)後に混合物を130℃で2時間、粘度が一定になる(1.8 d P a s、23℃でプレート-円錐-粘度計(Platte-Kegel-Viskosimeter)による、SolvenonPM (BASF) 中40%)までさらに反応させる。引き続き冷却しつつブチルグリコール58.5部及び架橋剤(例1) 887.8部を加え、かつ105℃で排出させる。

まだ熱い混合物2100部を、直ちに脱塩水1945部と氷酢酸33.1部との仕込み混合物中で強い攪拌下に分散する。短時間の均質化後に他の脱塩水1404部で希釈し、プレートフィルターK900 (Seiz社)により濾過する。該分散液は次ぎの特性値を有する：

固形分(130℃で1時間)：35.7%

M E Q-塩基=0.657 meq/g 固体樹脂

M E Q-酸=0.283 meq/g 固体樹脂

p H=5.4

平均粒度=1250 Å (光散乱法)

沈降安定性=室温での貯蔵時間3カ月後に沈降物なし

粘度=14秒(23℃でD I N 4カップによる)

2.2 結合剤分散液B

例2.1で記載した方法と同様に次ぎに挙げた使用物質から結合剤B M-分散液2を製造する。

樹脂配合物

エポキシ樹脂(基剤ビスフェノールA、E E W 188) 1128部

p-クレゾール 108部

キシロール 28.4部

ビスフェノールA 228部

トリフェニルホスフィン E E W=479 1.5部

プルリオール(Pluriol) P E 3100 (プロピレンオキシド-エチレンオキシド-ポリエーテル、BASF社) 228.8部

ジエタノールアミン 105部

N, N-ジメチルアミノプロピルアミン 61.2部

中間粘度=1.8 d P a s (23℃でプレート-円錐-粘度計による、SolvenonPM 中40%)

ブチルグリコール 53.8部

架橋剤（例１） １００１部

分散液

樹脂配合物（上記） ２０５７．６部

脱塩水 １９００．８部

氷酢酸 ４１．６部

脱塩水 １４０５．４部

該分散液の特性値：

固形物（１３０℃で１時間）＝３８．２％

MEQ－塩基＝０．７３１meq／g 固体樹脂

MEQ－酸＝０．４０６meq／g 固体樹脂

pH＝５．７

電導度＝２．３ms／cm

平均粒度＝１２００Å（光散乱法）

沈降安定性：室温での貯蔵時間３カ月後に沈降物なし

粘度：１３秒（２３℃でDIN４カップによる）

２．３ 結合剤分散液C

例２．１で記載した方法と同様に下記の使用物質から結合剤分散液BM３を製造する：

樹脂配合物

エポキシ樹脂（基剤ビスフェノールA、EEW１８８）１１２８部

ビスフェノールA ２２８部

フェノール ９４部

トリフェニルホスフィンEEW＝４７８ １．５部

プラスティット（Plastilit）３０６０（ポリプロピレングリコール化合物、BASF社） １５６．７部

ジエタノールアミン １１５．５部

N，N－ジメチルアミノプロピルアミン ６１．２部

中間粘度：１．７dPas（２３℃でプレート－円錐－粘度計による、SolvenonPM中４０％）

ブチルグリコール ９７．６部

架橋剤（例１） ８１２部

分散液：

樹脂配合物（上記） ２４００部

脱塩水 ２１７３部

氷酢酸 ４９．３部

脱塩水 ２７５１．７部

該分散液の特性値：

固形物（１３０℃で１時間）＝４５．１％

MEQ－塩基＝０．８２２meq／g 固体樹脂

MEQ－酸＝０．３７５meq／g 固体樹脂

pH＝５．９

電導度＝２．７ms／cm

平均粒度＝１４５０Å（光散乱法）

沈降安定性：室温での貯蔵時間２カ月後に沈降物なし

粘度：２２秒（２３℃でDIN４カップによる）

溶剤含量：ブチルグリコール１．７％（ガスクロマトグラフィー）

３．陽イオン水溶性磨砕樹脂

３．１ 磨砕樹脂A

ヨーロッパ特許第５０５４４５号明細書、例１．３により、磨砕樹脂を製造し、このものを取扱を良好にするためにさらに氷酢酸２．８２部及び脱塩水１３．８４部で中和しかつ希釈する。初めの固体分はこれによって６０％に減少する。

10

20

30

40

50

3. 2 磨砕樹脂 B

ドイツ国特許出願公開第 2 6 3 4 2 1 1 号明細書、例 2 により、ブロクトイソシアネート基及び第四アンモニウム基を有する磨砕樹脂を製造する。同樹脂の固体は 8 7. 6 % である。取扱を良好にするためにこの樹脂を水とブチルグリコールとの 1 : 1 混合物で 6 0 % に希釈する。

4. 水性顔料ペースト

ヨーロッパ特許第 5 0 5 4 4 5 号明細書に記載した方法により、次ぎの表（第 1 表）に挙げた出発物質から水性顔料ペーストを製造する。ペースト B は“鉛不含”の含量ペーストの実施形を表す。

第 1 表：水性顔料ペースト

10

顔料ペースト	A	B	C
磨砕樹脂 A	27.30	25.00	-
磨砕樹脂 B	-	-	25.17
カオリン	-	-	12.71
塩基性鉛顔料	1.40	-	2.72
珪酸アルミニウム	7.60	6.00	-
真珠状カーボンブラック	0.50	0.60	0.28
二酸化チタン	33.35	38.10	21.73
ジブチル錫酸化物	1.65	2.70	0.90
脱イオン水	26.50	27.10	36.11

20

5. 電着浴の調製及び塗料皮膜の析出

2. で記載した水性結合剤分散液と第 1 表で挙げた顔料ペーストを組合わせて、陰極析出性電着塗料として試験するために第 2 表に記載した電着浴を調製する。この場合、結合剤分散液を予め仕込み、脱イオン水で希釈するように行う。引き続き顔料ペーストを攪拌下に入れる。記載した値は重量部である。

30

第 2 表：電着浴

電着塗料No.	1	2	3
結合剤分散液 A	2006	-	-
結合剤分散液 B	-	2135	-
結合剤分散液 C	-	-	2160
顔料ペースト A	637	-	-
顔料ペースト B	-	603	-
顔料ペースト C	-	-	405
脱イオン水	2357	2263	2435

40

電着塗料浴を室温で 3 日間攪拌下で熟成させる。記載した電圧で陰極に接続したリン酸亜鉛化銅試験板上に予備処理での C r (V I) - 後洗浄なしに塗料皮膜を 2 分間析出する。浴温度は第 3 表に記載する。

50

析出された皮膜は脱イオン水で後洗浄し、175℃（物体温度）で15分間焼付ける。
電着塗料の物理学的及び電気的特性値ならびに同塗料に基いて生じる硬化皮膜の特性は第3表に記載する。

第3表

電着塗料	1	2	3	
KTL-浴のpH-値	5.67	5.8	6.28	
KTL-浴の電導度	1.34	1.61	2.04	10
(mS/cm) ¹⁾				
浴温度 (°C)	29	29	27	
分離電圧	380	350	280	
(Volt)				
析出電圧 (Volt)	220	220	200	20
硬化皮膜の特性：				
膜厚 (μm)	22	21	22	
流展性 ²⁾	1	2	1	
架橋性 ³⁾	>100	>100	>100	
衝撃深さ ⁴⁾	40	80	100	30
エリクセン深さ (mm)	6.5	6	6.5	
腐食進入度 (mm) ⁵⁾	0.9	0.8	-	

フロントページの続き

- (72)発明者 ギュンター オット
ドイツ連邦共和国 ミュンスター フォン－ホルターシュトラッセ 101アー
- (72)発明者 ハーディ ロイター
ドイツ連邦共和国 ミュンスター アン デア フォーゲルルーテ 28
- (72)発明者 ヴァルター ヨウク
ドイツ連邦共和国 ミュンスター ブラントホーヴェヴェーク 134
- (72)発明者 ティエリー エルネン
シンガポール国 シンガポール テマセック ブルヴァード 7 サンティー タワー ナンバー
35-01
- (72)発明者 ズザンネ ピオンテーク
ドイツ連邦共和国 ミュンスター カール－インマーマン－シュトラッセ 20
- (72)発明者 ウルリッヒ ハイマン
ドイツ連邦共和国 ミュンスター シュラークホルツ 28
- (72)発明者 カール－ハインツ グローセ－ブリンクハウス
ドイツ連邦共和国 ノットウルン ハーゲンシュトラッセ 90

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特表平04-506374 (JP, A)
特表平03-502204 (JP, A)
特開平06-184273 (JP, A)
特開平05-339539 (JP, A)
特表昭60-500449 (JP, A)
特表平03-500057 (JP, A)
特開平05-247176 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D