(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5539491号
(P5539491)

(45)発行日　平成26年7月2日(2014.7.2)　(24)登録日　平成26年5月9日(2014.5.9)

(51)Int.Cl.		F I		
C23C 22/05	(2006.01)	C23C	22/05	
C23G 1/00	(2006.01)	C23G	1/00	
C25D 13/00	(2006.01)	C25D	13/00	L
C09D 5/44	(2006.01)	C09D	5/44	B
C09D 7/12	(2006.01)	C09D	7/12	

請求項の数 18　(全 16 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2012-502025 (P2012-502025)
(86)(22)出願日　平成22年1月27日 (2010.1.27)
(65)公表番号　特表2012-522129 (P2012-522129A)
(43)公表日　平成24年9月20日 (2012.9.20)
(86)国際出願番号　PCT/US2010/022206
(87)国際公開番号　WO2010/117479
(87)国際公開日　平成22年10月14日 (2010.10.14)
審査請求日　平成23年9月27日 (2011.9.27)
(31)優先権主張番号　12/414,719
(32)優先日　平成21年3月31日 (2009.3.31)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　502328466
ピーアールシー－デソト　インターナショナル，インコーポレイティド
アメリカ合衆国　カリフォルニア　９１３４２，　シルマー，　サン　フェルナンド　ロード　１２７８０
(74)代理人　100078282
弁理士　山本　秀策
(74)代理人　100062409
弁理士　安村　高明
(74)代理人　100113413
弁理士　森下　夏樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非クロム材料で基板の処理および／またはコーティングを行うための方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

基板をコーティングする方法であって：（ａ）苛性洗浄剤を該基板の少なくとも一部に適用すること；（ｂ）ステップ（ａ）に供した該基板の少なくとも一部を水でリンスすること；（ｃ）該苛性洗浄した基板の少なくとも一部に酸性洗浄剤を適用すること；（ｄ）ステップ（ｃ）に供した該基板の少なくとも一部を水でリンスすること；および（ｅ）ジルコニウムを含む化成コーティング組成物を、該酸性洗浄した基板の少なくとも一部に付着させること；（ｆ）ステップ（ｅ）に供した該基板の少なくとも一部を水でリンスすること；および（ｇ）腐食抑制剤を含むアニオン電着可能なコーティング組成物を該化成コーティングの少なくとも一部に付着させることを含み；ステップ（ｃ）および（ｅ）で使用した材料の少なくとも１つは実質的にクロムを含まない、方法。

【請求項２】

前記電着可能なコーティング組成物はクロムを実質的に含まない、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記腐食抑制剤はアゾール化合物を含む、請求項１に記載の方法。

【請求項４】

前記アゾール化合物はベンゾトリアゾール、３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、２，５－ジメルカプト－１，３，４チアジアゾール、１－メチルベンゾトリアゾールまたはこれらの組み合わせを含む、請求項３に記載の

方法。
【請求項５】
前記電着可能なコーティング組成物は非ゲル状リン酸化エポキシ樹脂を含み、該リン酸化エポキシ樹脂は重合性エポキシ化合物とリン酸、有機ホスホン酸、有機ホスフィン酸またはこれらの組み合わせとの反応生成物の混合物を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記酸性洗浄剤はリン酸、スルホン酸、フッ化水素酸、硝酸またはこれらの組み合わせを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記化成コーティング組成物はクロムを実質的に含まない、請求項１に記載の方法。
【請求項８】
基板をコーティングする方法であって：（ａ）苛性洗浄剤を該基板の少なくとも一部に適用すること；（ｂ）ステップ（ａ）に供した該基板の少なくとも一部を水でリンスすること；（ｃ）該苛性洗浄した基板の少なくとも一部に酸性洗浄剤を適用すること；（ｄ）ステップ（ｃ）に供した該基板の少なくとも一部を水でリンスすること；および（ｅ）ジルコニウムを含む化成コーティング組成物を、該酸性洗浄した基板の少なくとも一部に付着させること；（ｆ）ステップ（ｅ）に供した該基板の少なくとも一部を水でリンスすること；および（ｇ）腐食抑制剤を含むアニオン電着可能なコーティング組成物を該化成コーティング組成物の少なくとも一部に付着させることを含み；ステップ（ｃ）および（ｅ）で使用した材料は実質的にクロムを含まない、方法。
【請求項９】
前記腐食抑制剤はアゾール化合物を含む、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記アゾール化合物はベンゾトリアゾール、３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、２，５－ジメルカプト－１，３，４チアジアゾール、１－メチルベンゾトリアゾールまたはこれらの組み合わせを含む、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
前記電着可能なコーティング組成物は非ゲル状リン酸化エポキシ樹脂を含み、該リン酸化エポキシ樹脂は重合性エポキシ化合物とリン酸、有機ホスホン酸、有機ホスフィン酸またはこれらの組み合わせとの反応生成物の混合物を含む、請求項８に記載の方法。
【請求項１２】
ステップ（ｃ）および（ｅ）で使用した前記材料は実質的にクロムを含まない、請求項８に記載の方法。
【請求項１３】
基板をコーティングする方法であって：（ａ）苛性洗浄剤を前記基板の少なくとも一部に適用すること；（ｂ）ステップ（ａ）に供した該基板の少なくとも一部を水でリンスすること；（ｃ）酸性洗浄剤を該苛性洗浄した基板の少なくとも一部に適用すること；（ｄ）ステップ（ｃ）に供した該基板の少なくとも一部を水でリンスすること；（ｅ）ジルコニウムを含む化成コーティング組成物を、該酸性洗浄した基板の少なくとも一部に付着させること；（ｆ）ステップ（ｅ）に供した該基板の少なくとも一部を水でリンスすること；および（ｇ）該化成コーティング組成物の少なくとも一部に、腐食抑制剤を含むアニオン電着可能なコーティング組成物を付着させることから本質的になり；ステップ（ｃ）、（ｅ）および（ｇ）で使用される該材料はクロムを実質的に含まない、方法。
【請求項１４】
前記腐食抑制剤はアゾール化合物を含む、請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
前記アゾール化合物はベンゾトリアゾール、３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、２，５－ジメルカプト－１，３，４チアジアゾール、１－メチルベンゾトリアゾールまたはこれらの組み合わせを含む、請求項１４に記載

の方法。
【請求項１６】
前記電着可能なコーティング組成物は非ゲル状リン酸化エポキシ樹脂を含み、該リン酸化エポキシ樹脂は重合性エポキシ化合物とリン酸、有機ホスホン酸、有機ホスフィン酸またはこれらの組み合わせとの反応生成物の混合物を含む、請求項１３に記載の方法。
【請求項１７】
請求項１によりコーティングさせた、基板。
【請求項１８】
前記基板はアルミニウムである、請求項１７に記載の基板。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
（連邦政府の支援された研究についての言及）
本発明は、米国空軍研究所により与えられた契約番号ＦＡ８６５０－０５－Ｃ－５０１０の元に、連邦政府の支援によりなされた。合衆国政府は、本発明に一定の権利を有する。
【０００２】
（発明の分野）
本発明は、全般的に非クロム材料で基板の処理および／またはコーティングを行うための方法に関する。
【背景技術】
【０００３】
航空宇宙産業で使用される従来の前処理組成物およびプライマーコーティング組成物は、これらのコーティング剤を付着させる基板に耐食性を付与するため六価クロムなどのクロムを含む。しかしながら、六価クロムに関連する毒性の懸念のほか、コーティング剤に使用できる六価クロムの量に対する政府規制の可能性があるため、航空宇宙産業で使用される前処理コーティングおよびプライマーコーティング剤において六価クロムの使用を減らす、および／または、使用をなくすことが求められている。
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００４】
本発明は、基板をコーティングする方法であって：（ａ）基板の少なくとも一部に苛性洗浄剤を適用すること；（ｂ）ステップ（ａ）に供した基板の少なくとも一部を水でリンスすること；（ｃ）苛性洗浄した基板の少なくとも一部に酸性洗浄剤を適用すること；（ｄ）ステップ（ｃ）に供した基板の少なくとも一部を水でリンスすること；および（ｅ）ジルコニウムを含む化成コーティングを、酸性洗浄した基板の少なくとも一部に塗布することを含み；ステップ（ｃ）および（ｅ）で使用される材料の少なくとも１つは実質的にクロムを含まない方法を対象とする。本発明はさらに、前述の方法でコーティングされたアルミニウム基板などの基板を対象とする。
【０００５】
本発明はさらに、基板をコーティングする方法であって：（ａ）基板の一部に苛性洗浄剤を適用すること；（ｂ）ステップ（ａ）に供した基板の少なくとも一部を水でリンスすること；（ｃ）苛性洗浄した基板の少なくとも一部に酸性洗浄剤を適用すること；（ｄ）ステップ（ｃ）に供した基板の少なくとも一部を水でリンスすること；および（ｅ）ジルコニウムを含む化成コーティングを、酸性洗浄した基板の少なくとも一部に塗布することを含み、ステップ（ｃ）および（ｅ）で使用される材料は実質的にクロムを含まない方法を対象とする。
【０００６】
本発明はさらに基板をコーティングする方法であって：（ａ）基板の少なくとも一部に

苛性洗浄剤を適用すること；（ｂ）ステップ（ａ）に供した基板の少なくとも一部を水でリンスすること；（ｃ）苛性洗浄した基板の少なくとも一部に酸性洗浄剤を適用すること；（ｄ）ステップ（ｃ）に供した基板の少なくとも一部を水でリンスすること；（ｅ）ジルコニウムを含む化成コーティングを、酸性洗浄した基板の少なくとも一部に塗布すること；（ｆ）ステップ（ｅ）に供した基板の少なくとも一部を水でリンスすること；および（ｇ）電着可能なコーティング組成物を化成コーティングの少なくとも一部に塗布することから本質的になり、電着可能なコーティング組成物は腐食抑制剤を含み；かつステップ（ｃ）、（ｅ）および（ｇ）で使用される材料はクロムを実質的に含まない方法を対象とする。

本発明は例えば、以下の項目を提供する：

（項目１）

基板をコーティングする方法であって：（ａ）苛性洗浄剤を該基板の少なくとも一部に適用すること；（ｂ）ステップ（ａ）に供した該基板の少なくとも一部を水でリンスすること；（ｃ）該苛性洗浄した基板の少なくとも一部に酸性洗浄剤を適用すること；（ｄ）ステップ（ｃ）に供した該基板の少なくとも一部を水でリンスすること；および（ｅ）ジルコニウムを含む化成コーティング組成物を、該酸性洗浄した基板の少なくとも一部に付着させることを含み；ステップ（ｃ）および（ｅ）で使用した材料のうちの少なくとも１つは実質的にクロムを含まない、方法。

（項目２）

前記方法は（ｆ）ステップ（ｅ）に供した前記基板の少なくとも一部を水でリンスすること；および（ｇ）電着可能なコーティング組成物を前記化成コーティングの少なくとも一部に付着させることをさらに含み、該電着可能なコーティング組成物は腐食抑制剤を含む、項目１に記載の方法。

（項目３）

前記電着可能なコーティング組成物はクロムを実質的に含まない、項目２に記載の方法。

（項目４）

前記腐食抑制剤はアゾール化合物を含む、項目２に記載の方法。

（項目５）

前記アゾール化合物はベンゾトリアゾール、３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、２，５－ジメルカプト－１，３，４チアジアゾール、１－メチルベンゾトリアゾールまたはこれらの組み合わせを含む、項目４に記載の方法。

（項目６）

前記電着可能なコーティング組成物は非ゲル状リン酸化エポキシ樹脂を含み、該リン酸化エポキシ樹脂は重合性エポキシ化合物とリン酸、有機ホスホン酸、有機ホスフィン酸またはこれらの組み合わせとの反応生成物の混合物を含む、項目２に記載の方法。

（項目７）

前記酸性洗浄剤はリン酸、スルホン酸、フッ化水素酸、硝酸またはこれらの組み合わせを含む、項目１に記載の方法。

（項目８）

前記化成コーティング組成物はクロムを実質的に含まない、項目１に記載の方法。

（項目９）

基板をコーティングする方法であって：（ａ）苛性洗浄剤を該基板の少なくとも一部に適用すること；（ｂ）ステップ（ａ）に供した該基板の少なくとも一部を水でリンスすること；（ｃ）該苛性洗浄した基板の少なくとも一部に酸性洗浄剤を適用すること；（ｄ）ステップ（ｃ）に供した該基板の少なくとも一部を水でリンスすること；および（ｅ）ジルコニウムを含む化成コーティング組成物を、該酸性洗浄した基板の少なくとも一部に付着させることを含み；ステップ（ｃ）および（ｅ）で使用した材料は実質的にクロムを含まない、方法。

（項目１０）
前記方法は（ｆ）ステップ（ｅ）に供した前記基板の少なくとも一部を水でリンスすること；および（ｇ）前記化成コーティング組成物の少なくとも一部に、電着可能なコーティング組成物を付着させることをさらに含み、該電着可能なコーティング組成物は腐食抑制剤を含む、項目９に記載の方法。
（項目１１）
前記腐食抑制剤はアゾール化合物を含む、項目１０に記載の方法。
（項目１２）
前記アゾール化合物はベンゾトリアゾール、３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、２，５－ジメルカプト－１，３，４チアジアゾール、１－メチルベンゾトリアゾールまたはこれらの組み合わせを含む、項目１１に記載の方法。
（項目１３）
前記電着可能なコーティング組成物は非ゲル状リン酸化エポキシ樹脂を含み、該リン酸化エポキシ樹脂は重合性エポキシ化合物とリン酸、有機ホスホン酸、有機ホスフィン酸またはこれらの組み合わせとの反応生成物の混合物を含む、項目１０に記載の方法。
（項目１４）
ステップ（ｃ）および（ｅ）で使用した前記材料は実質的にクロムを含まない、項目９に記載の方法。
（項目１５）
基板をコーティングする方法であって：（ａ）苛性洗浄剤を前記基板の少なくとも一部に適用すること；（ｂ）ステップ（ａ）に供した前記基板の少なくとも一部を水でリンスすること；（ｃ）酸性洗浄剤を前記苛性洗浄した基板の少なくとも一部に適用すること；（ｄ）ステップ（ｃ）に供した前記基板の少なくとも一部を水でリンスすること；（ｅ）ジルコニウムを含む化成コーティング組成物を、前記酸性洗浄した基板の少なくとも一部に付着させること；（ｆ）ステップ（ｅ）に供した前記基板の少なくとも一部を水でリンスすること；および（ｇ）前記化成コーティング組成物の少なくとも一部に、腐食抑制剤を含む電着可能なコーティング組成物を付着させることから本質的になり；ステップ（ｃ）、（ｅ）および（ｇ）で使用される前記材料はクロムを実質的に含まない、方法。
（項目１６）
前記腐食抑制剤はアゾール化合物を含む、項目１５に記載の方法。
（項目１７）
前記アゾール化合物はベンゾトリアゾール、３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、２，５－ジメルカプト－１，３，４チアジアゾール、１－メチルベンゾトリアゾールまたはこれらの組み合わせを含む、項目１６に記載の方法。
（項目１８）
前記電着可能なコーティング組成物は非ゲル状リン酸化エポキシ樹脂を含み、該リン酸化エポキシ樹脂は重合性エポキシ化合物とリン酸、有機ホスホン酸、有機ホスフィン酸またはこれらの組み合わせとの反応生成物の混合物を含む、項目１５に記載の方法。
（項目１９）
項目１によりコーティングさせた、基板。
（項目２０）
前記基板はアルミニウムである、項目１９に記載の基板。
【発明を実施するための形態】
【０００７】
本明細書で使用する場合、値、範囲、量または割合を表すものなど数字はすべて、他に明示的に記載しない限り、「約」という語が明示的に記載されていなくても、「約」という語が前にあるかのように解釈し得る。複数形は単数形を包含するものであり、その逆も同様である。たとえば本明細書では、「ａ」苛性洗浄剤、「ａｎ」酸性洗浄剤、「ａ」化

成コーティング、「ａｎ」電着可能なコーティング剤、「ａ」腐食抑制剤と述べるが、ある組み合わせの（すなわち、複数の）苛性洗浄剤および酸性洗浄剤を使用してもよい。

【０００８】

本明細書で使用する場合、「複数」は２つ以上を意味する。

【０００９】

本明細書で使用する場合、「を含む（ｉｎｃｌｕｄｅｓ）」および類似の用語は、「を含むが、これに限定されない」ことを意味する。

【００１０】

値に関して任意の数値範囲に言及する場合、そうした範囲は、記載した範囲の最小値と最大値との間にあるありとあらゆる数および／または端数を含むものと解釈される。

【００１１】

本明細書で使用する場合、「硬化」という用語は、コーティング剤において、その組成物の任意の架橋性要素の少なくとも一部が架橋していることをいう。ある種の実施形態では、架橋性要素の架橋密度（すなわち架橋の程度）は、完全な架橋の５％～１００％、たとえば３５％～８５％、あるいは場合によっては５０％～８５％の範囲である。当業者であれば、架橋の存在および程度（すなわち架橋密度）について、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ社のＭＫ ＩＩＩ ＤＭＴＡアナライザーを窒素下で使用する動的熱機械分析（ＤＭＴＡ：ｄｙｎａｍｉｃ ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ ｔｈｅｒｍａｌ ａｎａｌｙｓｉｓ）など様々な方法により測定できることを理解するであろう。

【００１２】

本明細書で使用する場合、分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定される数平均分子量（M_w）をいう。

【００１３】

本明細書で任意のモノマー（類）に言及する場合、一般に別のモノマーまたはポリマーなど別の重合性化合物と重合できるモノマーをいう。他に記載がない限り、各モノマー要素が相互に反応して化合物を形成したならば、化合物はモノマー要素の残基を含むものと理解されたい。

【００１４】

コーティングのプロセス

上記のように、本発明は、非クロムコーティング系でアルミニウム基板などの基板をコーティングする方法を対象とする。本明細書に開示される方法は、アルミニウム基板の他のコーティングの方法と異なり、クロムを含む材料（たとえば、洗浄剤、水、化成コーティング、電着可能なコーティング組成物）を使用する必要がまったくない。したがって、ある種の実施形態では、下記のステップの１つまたは複数で使用する材料は、実質的にクロムを含まなくてもよい。本明細書で使用する場合、「実質的にクロムを含まない」とは、使用者が材料にクロムを故意に加えないことを意味する。たとえば、いくつかの実施形態では、下記ステップで使用される材料はすべて実質的にクロムを含まない。他の実施形態では、下記ステップで使用される材料の１つまたは複数（たとえば、化成コーティングおよび／または電着可能なコーティング組成物）は実質的にクロムを含まないものの、他のステップで使用される他の材料（たとえば、酸性洗浄剤）は、クロムを含んでもよい。本開示では、噴霧法および／または浸漬法など当該技術分野において公知の技法により、ステップ（ａ）～（ｇ）で使用される材料を基板に適用すればよい。

【００１５】

本方法は、（ａ）基板の少なくとも一部に苛性洗浄剤を適用することから始まる。苛性洗浄剤は、もう１つのコーティング組成物を基板に適用する前の成形および／または型打ちプロセスで基板表面に付着する可能性がある油および／または他の汚染物質（たとえば、汚れまたは埃）を除去するために使用される。本発明に使用してもよい苛性洗浄剤は、当該技術分野において公知の任意のケイ酸および／または非ケイ酸系の苛性洗浄剤としてもよい。好適なケイ酸系および／または非ケイ酸系の苛性洗浄剤として、ＭＥＴＡＬＡＳＴ ＣＬＥＡＮＥＲ １０００（ＭＥＴＡＬＡＳＴ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ，Ｉｎ

ｃ．から市販されている）、ＲＩＤＯＬＥＮＥ　２９８（ＨＥＮＫＥＬから市販されている）、ＣＨＥＭＫＬＥＥＮ２７５（ＰＰＧ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ，Ｉｎｃ．から市販されている）またはこれらの組み合わせが挙げられる。

【００１６】

ステップ（ａ）の後、ステップ（ａ）に供した基板の少なくとも一部は（ｂ）リンス段階に進み、基板表面から苛性洗浄剤の少なくとも一部を洗浄するため脱イオン（ｄｅｉｏｎｚｅｄ）水などの水でリンスする。

【００１７】

ステップ（ｂ）後に、（ｃ）苛性洗浄した基板の少なくとも一部に酸性洗浄剤を適用する。酸性洗浄剤は、基板表面をエッチングするために表面に適用する。ある種の実施形態では、以下に記載される化成コーティングを均一に付着しやすくするだけでなく、化成コーティングの基板への接着を促進するため、酸性洗浄剤を使用して基板表面の酸素を除去する（たとえば、基板表面に見られる酸化皮膜を除去する）。本明細書に開示される方法に使用してもよい好適な酸性洗浄剤として、リン酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸、ＬＮＣ　ＤＥＯＸＩＤＩＺＥＲ（Ｏａｋｉｔｅから市販されている）、ＴＵＲＣＯ　ＤＥＯＸＩＤＩＺＥＲ　６（Ｈｅｎｋｅｌから市販されている）またはこれらの組み合わせがあるが、これに限定されるものではない。

【００１８】

ステップ（ｃ）後に、ステップ（ｃ）に供した基板の少なくとも一部は（ｄ）リンス段階に進み、基板表面から酸性洗浄剤の少なくとも一部を洗浄するため脱イオン（ｄｅｉｏｎｚｅｄ）水などの水でリンスする。

【００１９】

次いでステップ（ｄ）後に、（ｅ）酸性洗浄した基板の少なくとも一部に、ジルコニウムを含む化成コーティング組成物（前処理コーティング組成物）を付着させる。いくつかの実施形態では、化成コーティングは、前処理浴の総重量に対してジルコニウム１０百万分率（ｐｐｍ）から１０，０００ｐｐｍを含む前処理浴を構成する。ある種の実施形態では、化成コーティング組成物はクロムをさらに含んでもよい。本発明には、当該技術分野において公知の従来のクロム含有（ジルコニウムを含まない）化成コーティングを使用してもよい。こうした従来のクロム含有化成コーティングとして、ＡＬＯＤＩＮＥ　１２００Ｓ（Ｈｅｎｋｅｌから市販されている）および／またはＭＥＴＬＡＳＴ　ＴＣＰ－ＨＦ（Ｍｅｔａｌａｓｔ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｉｎｃ．から市販されている）が挙げられる。

【００２０】

あるいは、いくつかの実施形態では、前の段落に記載した化成コーティングを適用する代わりに、当該技術分野において公知の技法を用いて基板表面をアノード処理してもよい。

【００２１】

ステップ（ｅ）の後、ステップ（ｅ）に供した基板の少なくとも一部は、（ｆ）リンス段階に進み、基板表面から過剰な化成コーティング組成物の少なくとも一部を洗浄するため脱イオン（ｄｅｉｏｎｚｅｄ）水などの水でリンスする。

【００２２】

ステップ（ｆ）の後、（ｇ）化成コーティングを付着させた基板の少なくとも一部に、アノードまたはカソード電着など当該技術分野において公知の技法を用い、腐食抑制剤を含む電着可能なコーティング組成物を付着させる。いくつかの実施形態では、電着可能なコーティング組成物はアニオン電着可能なコーティング組成物である。ある種の実施形態では、電着可能なコーティング組成物に使用してもよい好適な腐食抑制剤は、窒素含有複素環化合物を含む。本発明に使用するのに好適なこうした化合物の例として、アゾール、オキサゾール、チアゾール、チアゾリン、イミダゾール、ジアゾール、ピリジン、インドリジンおよびトリアジン、テトラゾール、トルトリアゾールまたはこれらの混合物がある。好適なトリアゾールとして、たとえば、１，２，３－トリアゾール、１，２，４－トリ

アゾール、ベンゾトリアゾールおよびこれらの誘導体またはこれらの組み合わせがある。本発明に使用するのに好適な１，２，３－トリアゾールの誘導体として、１－メチル－１，２，３－トリアゾール、１－フェニル－１，２，３－トリアゾール、４－メチル－２－フェニル－１，２，３－トリアゾール、１－ベンジル－１，２，３－トリアゾール、４－ヒドロキシ－１，２，３－トリアゾール、１－アミノ－１，２，３－トリアゾール、１－ベンズアミド－４－メチル－１，２，３－トリアゾール、１－アミノ－４，５－ジフェニル－１，２，３－トリアゾール、１，２，３－トリアゾールアルデヒド、２－メチル－１，２，３－トリアゾール－４－カルボン酸、および４－シアノ－１，２，３－トリアゾールまたはこれらの組み合わせがある。本発明に使用するのに好適な１，２，４－トリアゾールの誘導体として、１－メチル－１，２，４－トリアゾール、１，３－ジフェニル－１，２，４－トリアゾール、５－アミノ－３－メチル－１，２，４－トリアゾール、３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、１，２，４－トリアゾール－３－カルボン酸、１－フェニル－１，２，４－トリアゾール－５－オン、１－フェニルウラゾールまたはこれらの組み合わせがある。ジアゾールおよびチアゾールの好適な例として、２－メルカプトベンゾチアゾール、２，５－ジメルカプト－１，３，４チアジアゾールおよびこれらの誘導体または組み合わせを挙げることができる。本発明に使用するのに好適なベンゾトリアゾールの誘導体として、１－メチルベンゾトリアゾール、５，６－ジメチルベンゾトリアゾール、２－フェニルベンゾトリアゾール、１－ヒドロキシベンゾトリアゾール、メチル１－ベンゾトリアゾールカルボキシレート、２－（３’，５’－ジブチル－２’－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾールまたはこれらの組み合わせがある。ある種の実施形態では、電着可能なコーティング組成物中に存在するアゾール化合物の量は、電着可能なコーティング組成物の樹脂固形物全体に対して≧０．５重量％である。いくつかの実施形態では、電着可能なコーティング組成物中に存在するアゾール化合物の量は、電着可能なコーティング組成物の樹脂固形物全体に対して≦５重量％である。ある種の実施形態では、電着可能なコーティング組成物に存在するアゾール化合物の量は、前文に記載した値を含め記載の値を任意に組み合わせた範囲である。たとえば、いくつかの実施形態では、アゾール化合物は、電着可能なコーティング組成物の樹脂固形物全体に対して２重量％～４重量％存在する。

【００２３】

あるいは、いくつかの実施形態では、前の段落に記載した電着可能なコーティング組成物を適用する代わりに、当該技術分野において公知の技法を用いて着色コーティング組成物（以下に詳述される）を基板に適用してもよい。

【００２４】

いくつかの実施形態では、本方法は、ステップ（ａ）～（ｇ）から本質的になり、ステップ（ｃ）、（ｅ）および（ｇ）で使用される材料はクロムを実質的に含まない。

【００２５】

コーティング系を用いた基板

上述の方法は、様々な基板に使用することができる。本発明と共に用いてもよい好適な基板として、金属基板、金属合金基板および／またはニッケルメッキプラスチックなどの金属化した基板が挙げられる。いくつかの実施形態では、金属または金属合金は鋼および／またはアルミニウムでもよい。たとえば、鋼基板は、冷間圧延鋼、電気亜鉛メッキ鋼、および／または溶融亜鉛メッキ鋼であってもよい。さらに２ＸＸＸ、５ＸＸＸ、６ＸＸＸまたは７ＸＸＸシリーズのアルミニウム合金のほか、合わせアルミニウム合金を基板として使用してもよい。本発明に使用される基板は、チタンおよび／またはチタン合金をさらに含んでもよい。いくつかの実施形態では、基板は、乗り物のボディ（たとえば、以下に限定されるものではないが、ドア、車体パネル、トランクデッキリッド、ルーフパネル、ボンネット、ルーフおよび／またはストリンガー、リベット、航空機に使用される着陸装置の要素および／または表皮）および／または乗り物のフレームなど乗り物の一部を含んでもよい。本明細書で使用する場合、「乗り物」またはその変種は、以下に限定されるものではないが、民間、商用および軍用航空機、および／または自動車、オートバイ、およ

び／またはトラックなどの陸上車を含む。

【００２６】

本明細書に記載の様々なコーティング組成物は、基板に付着させることができるコーティング系の一部として適用してもよい。コーティング系は典型的には、いくつかのコーティング層を含む。コーティング層は通常、基板に付着させるコーティング組成物（たとえば、プライマーサフェーサー組成物、着色組成物、および／または実質的に透明なコーティング組成物；以下に詳述される）が当該技術分野において公知の方法（たとえば、熱的加熱）により実質的に硬化させるか、または乾燥させたときに形成される。

【００２７】

電着可能なコーティング層の少なくとも一部には、産業（たとえば、航空宇宙または自動車）に応じて、プライマーサフェーサー層または着色コーティング層など様々なコーティング層を塗布してもよい。たとえば、航空宇宙産業の場合、電着可能なコーティング層の少なくとも一部にＤＥＳＯＰＨＡＮＥ（ＰＰＧ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ，Ｉｎｃ．から市販されている）などの着色コーティング層を付着させる。ある種の実施形態では、電着可能なコーティング層と着色コーティング層との間にＤＥＳＯＰＲＩＭＥ（ＰＰＧ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ，Ｉｎｃ．から市販されている）などのプライマー層を付着させる。

【００２８】

自動車産業で使用される従来のコーティング系では、電着可能なコーティング層の少なくとも一部にＤＰＸ－１７９１、ＤＰＸ－１８０４、ＤＳＰＸ－１５３７、ＧＰＸＨ－５３７９、ＯＰＰ－２６４５、ＰＣＶ－７０１１８および１１７７－２２５Ａ（ＰＰＧ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ，Ｉｎｃ．から入手できる）などのプライマーサフェーサー層を付着させるのが一般的である。プライマーサフェーサーコーティング層は、その後塗布されるコーティング層（たとえば、着色コーティング組成物および／または実質的に透明なコーティング組成物）の耐衝撃性を高めるだけでなく、その後塗布される層の外観をよくするのにも役立つ。本明細書で使用する場合、「プライマーサフェーサー」とは、その後適用されるコーティング組成物の下に使用されるプライマー組成物をいい、熱可塑性および／または架橋（たとえば、熱硬化性）膜形成樹脂など有機コーティング組成物の技術分野において公知の材料が挙げられる。

【００２９】

いくつかの実施形態では、コーティング系にプライマーサフェーサーコーティング層を使用しないことに留意されたい。したがって、電着可能なコーティング層の少なくとも一部に着色コーティング層を付着させてもよい。

【００３０】

いくつかの実施形態では、プライマーサフェーサーコーティング層（存在する場合）の少なくとも一部に着色コーティング組成物（以下、「ベースコート」）を付着させる。本発明には、当該技術分野において公知の任意のベースコートコーティング組成物を使用してもよい。これらのベースコートコーティング組成物は典型的には着色剤を含む点に留意されたい。

【００３１】

ある種の実施形態では、ベースコートコーティング層の少なくとも一部に、実質的に透明なコーティング組成物（以下、「クリアコート」）を付着させる。本明細書で使用する場合、「実質的に透明な」コーティング層は、実質的に透明であり、不透明ではない。ある種の実施形態では、実質的に透明なコーティング組成物は、着色剤を含んでもよいが、たとえば硬化した後に透明なコーティング組成物が不透明になる（実質的に透明でなくなる）量では含まない。本発明には、当該技術分野において公知の任意のクリアコートコーティング組成物を使用してもよい。たとえば、コーティング系には、米国特許第５，９８９，６４２号、同第６，２４５，８５５号、同第６，３８７，５１９号および同第７，００５，４７２号に記載されているクリアコートコーティング組成物を使用してもよい。ある種の実施形態では、実質的に透明なコーティング組成物は、クリアコートコーティング組成物中に（硬化後のクリアコートコーティング組成物の表面などに）分散したシリカ粒

子などの粒子をさらに含んでもよい。いくつかの実施形態では、本明細書に記載のポリマーを含むコーティング組成物をクリアコートコーティング組成物として使用してもよい。

【００３２】

本明細書に記載のコーティング組成物の１つまたは複数は、着色剤、および／または表面処理塗料の分野において公知の他の任意の材料を含んでもよい。本明細書で使用する場合、「着色剤」という用語は、組成物に色および／または他の乳白度および／または他の視覚上の効果を付与する任意の物質を意味する。着色剤は、不連続粒子、分散液、溶液および／またはフレーク（たとえば、アルミニウムフレーク）など任意の好適な形態でコーティング剤に加えてもよい。本明細書に記載のコーティング組成物には、１種類の着色剤または２種以上の着色剤の混合物を使用してもよい。

【００３３】

着色剤の例として、塗料産業で使用されるもの、および／またはＤｒｙ　Ｃｏｌｏｒ　Ｍａｎｕｆａｃｔｕｒｅｒｓ　Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎ（ＤＣＭＡ）でリストアップされたもののほか、特殊効果組成物などの顔料、染料および色調剤が挙げられる。着色剤は、たとえば、不溶だが、使用条件下では湿潤化可能な微粉化された固体粉末を含んでもよい。着色剤は有機でも、または無機でもよく、さらに凝集しても、または凝集しなくてもよい。着色剤は、アクリル酸粉砕ビヒクルなどの粉砕ビヒクルを使用してコーティング剤に含ませてもよい。その使用については当業者によく知られている。

【００３４】

顔料および／または顔料組成物の例として、カルバゾールジオキサジン粗顔料、アゾ、モノアゾ、ジスアゾ、ナフトールＡＳ、塩タイプ（レーキ）、ベンゾイミダゾロン、縮合物、金属錯体、イソインドリノン、イソインドリンおよび多環式フタロシアニン、キナクリドン、ペリレン、ペリノン、ジケトピロロ　ピロール、チオインジゴ、アントラキノン、インダントロン、アントラピリジン、フラバントロン、ピラントロン、アンタントロン、ジオキサジン、トリアリールカルボニウム、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロールレッド（「ＤＰＰＢＯレッド」）、二酸化チタン、カーボンブラックおよびこれらの混合物があるが、これに限定されるものではない。「顔料」および「着色充填剤」という用語は、同義で使われる場合がある。

【００３５】

染料の例として、フタログリーンまたはブルー、酸化鉄、バナジン酸ビスマス、アントラキノン、ペリレン、アルミニウムおよびキナクリドンなど溶剤ベースおよび／または水性ベースのものがあるが、これに限定されるものではない。

【００３６】

色調剤の例として、Ｄｅｇｕｓｓａ，Ｉｎｃ．から市販されているＡＱＵＡ－ＣＨＥＭ　８９６、Ｅａｓｔｍａｎ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ，Ｉｎｃ．のＡｃｃｕｒａｔｅ　Ｄｉｓｐｅｒｓｉｏｎｓ部門から市販されているＣＨＡＲＩＳＭＡ　ＣＯＬＯＲＡＮＴＳおよびＭＡＸＩＴＯＮＥＲ　ＩＮＤＵＳＴＲＩＡＬ　ＣＯＬＯＲＡＮＴＳなど水性または水混和性キャリアに分散させた顔料があるが、これに限定されるものではない。

【００３７】

上述のように、着色剤は、以下に限定されるものではないが、ナノ粒子分散液など分散液の形態であってもよい。ナノ粒子分散液は、所望の可視色および／または乳白度および／または視覚上の効果を与える１種または複数種の高度に分散したナノ粒子着色剤および／または着色剤粒子を含んでもよい。ナノ粒子分散液は、粒度が７０ｎｍ未満または３０ｎｍ未満など１５０ｎｍ未満の顔料または染料などの着色剤を含んでもよい。ナノ粒子は、粒度０．５ｍｍ未満の粉砕媒体で手持ちの有機または無機顔料を微粉砕することにより作製することができる。ナノ粒子分散液、およびその製造方法の例については、米国特許第６，８７５，８００号に記載されている。ナノ粒子分散液は、結晶化、沈殿、気相重合および化学摩耗（すなわち、部分溶解）によって作製することもできる。コーティング剤中のナノ粒子の再凝集を最小限に抑えるため、樹脂コーティングされたナノ粒子の分散液を使用してもよい。本明細書で使用する場合、「樹脂コーティングされたナノ粒子の分散

液」とは、ナノ粒子およびナノ粒子の樹脂コーティングを含む不連続（ｄｉｓｃｒｅｅｔ）「複合微小粒子」が分散した連続相をいう。樹脂コーティングされたナノ粒子の分散液およびその製造方法の例については、２００４年６月２４日に出願された米国特許出願公開２００５／０２８７３４８号、２００３年６月２４日に出願された米国特許仮出願第６０／４８２，１６７号、および２００６年１月２０日に出願された米国特許出願第１１／３３７，０６２号に記載されている。

【００３８】

使用してもよい特殊効果組成物の例として、反射率、パール光沢、金属光沢、リン光、蛍光、フォトクロミズム、感光性、サーモクロミズム、ゴニオクロミズムおよび／または色の変化など１種または複数種の外観効果を発揮する顔料および／または組成物が挙げられる。別の特殊効果組成物は、乳白度または質感など他の外見上の特性を与えてもよい。非限定的な実施形態では、特殊効果組成物はカラーシフトを実現できるため、コーティング剤を異なる角度で見るとコーティング剤の色が変化する。色彩効果組成物の例については、米国特許第６，８９４，０８６号に記載されている。別の色彩効果組成物は、透明コーティングされた雲母および／または合成雲母、コーティングされたシリカ、コーティングされたアルミナ、透明な液晶顔料、液晶コーティング剤、および／または材料表面と空気との間の屈折率の差ではなく材料内の屈折率の差によって干渉が起こる任意の組成物を含んでもよい。

【００３９】

ある種の非限定的な実施形態では、１つもしくは複数の光源に当てられると、その色が可逆的に変化する感光性組成物、および／またはフォトクロミック組成物を本明細書に記載のコーティング組成物に使用してもよい。フォトクロミックおよび／または感光性組成物は、特定の波長を照射することにより活性化させることができる。この組成物は励起状態になると、分子構造が変化し、変化した構造は組成物の元の色と異なる新しい色を呈する。照射をやめると、フォトクロミックおよび／または感光性組成物は静止状態に戻り、組成物の色は元に戻ることができる。非限定的な一実施形態では、フォトクロミックおよび／または感光性組成物は、非励起状態では無色であり、励起状態で色を呈してもよい。色については、２０秒から６０秒など数ミリ秒から数分以内で十分に変化させることができる。フォトクロミックおよび／または感光性組成物の例として、フォトクロミック染料が挙げられる。

【００４０】

非限定的な実施形態では、感光性組成物および／またはフォトクロミック組成物は、共有結合などにより、重合性要素のポリマーおよび／または高分子材料に連結する、および／または少なくとも部分的に結合してもよい。感光性組成物がコーティング剤から移動して基板で結晶化し得る一部のコーティング剤とは異なり、本発明の非限定的な実施形態に従いポリマーおよび／または重合性要素に連結する、および／または少なくとも部分的に結合する感光性組成物および／またはフォトクロミック組成物は、コーティング剤からの移動がわずかである。感光性組成物および／またはフォトクロミック組成物、およびその製造方法の例については、２００４年７月１６日に出願された米国特許出願第１０／８９２，９１９号に記載されている。

【００４１】

一般に、着色剤は、所望の視覚および／または色彩効果を付与するのに十分な任意の量で存在すればよい。着色剤は、本組成物の総重量に対する重量パーセントで組成物の３～４０重量パーセントまたは５～３５重量パーセントなどの１～６５重量パーセントを構成してもよい。

【００４２】

コーティング組成物は、可塑剤、酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ＵＶ光吸収剤および安定剤、界面活性剤、流れ調整剤、ベントナイト粘土などのチキソトロープ剤、顔料、充填剤、有機共溶媒、ホスホン酸などの触媒、および慣用される他の助剤など表面処理塗料の技術分野において周知の他の任意の材料を含んでもよい。

【００４３】
また、本明細書に記載の様々なコーティング層を形成するコーティング組成物の１種または複数種は、「１要素」（「１Ｋ」）でも、「２要素」（「２Ｋ」）でも、あるいはマルチ要素組成物でもよいことも理解されよう。１Ｋ組成物は、すべてのコーティング要素が、製造後の保管などにおいて同じ容器に保持される組成物をいうものと理解される。２Ｋ組成物またはマルチ要素組成物は、様々な要素が塗布の直前まで別々に保持されている組成物をいうものと理解される。１Ｋまたは２Ｋコーティング組成物は基板に塗布し、加熱、強制空気および同種のものなど任意の従来の手段により硬化させてもよい。
【００４４】
本明細書に記載の様々なコーティング層を形成するコーティング組成物は、当該技術分野において公知の任意の手法を用いて基板に付着させても、あるいは塗布してもよい。たとえば、コーティング組成物は、数ある方法の中でも、以下に限定されるものではないが、噴霧、ブラッシング、浸漬、および／またはロールコーティングなど様々な方法のいずれかにより基板に塗布してもよい。複数のコーティング組成物を基板に塗布する場合、コーティング組成物は、既に塗られているコーティング組成物を硬化した後に、既に塗られているコーティング組成物の少なくとも一部に塗布しても、あるいは既に塗られているコーティング組成物を硬化する前に、既に塗られているコーティング組成物の少なくとも一部に塗布してもよいことに留意されたい。コーティング組成物を、硬化していない既に塗られているコーティング組成物に塗布する場合、硬化していないコーティング組成物の１種または複数種を同時に硬化することができる。
【００４５】
コーティング組成物は、以下に限定されるものではないが、熱エネルギー、赤外線、電離放射線もしくは化学線またはこれらの任意の組み合わせによるなど当該技術分野において公知の任意の手法により硬化することができる。ある種の実施形態では、硬化操作は≧１０℃の温度で行ってもよい。他の実施形態では、硬化操作は、≦２４６℃の温度で行ってもよい。ある種の実施形態では、硬化操作は、前文に記載された値を含む値の任意の組み合わせの範囲の温度で行ってもよい。たとえば、硬化操作は、１２０℃～１５０℃の範囲の温度で行ってもよい。ただし、硬化作用を活性化するため、必要に応じてより低い温度またはより高い温度を使用してもよいことに留意されたい。
【００４６】
ある種の実施形態では、本明細書に記載のコーティング組成物は低温湿潤で硬化可能なコーティング組成物である。本明細書で使用する場合、「低温湿潤で硬化可能な」という用語は、基板に適用後、相対湿度が２５％～８０％など１０％～１００％、さらに５℃～８０℃、場合によっては１０℃～６０℃、なお他の場合には１５℃～４０℃など－１０℃～１２０℃の範囲の温度の周囲空気の存在下で硬化可能なコーティング組成物をいう。
【００４７】
本明細書に記載のコーティング層の乾燥膜厚は、０．１ミクロンから５００ミクロンの範囲であってもよい。他の実施形態では、乾燥膜厚は、≦８０ミクロンなど≦１２５ミクロンであってもよい。たとえば、乾燥膜厚は、１５ミクロンから６０ミクロンであってもよい。
【００４８】
本発明の具体的な実施形態について詳細に記載してきたが、本開示の教示内容全体に照らし、そうした細部について様々な修正および代替をなし得ることを当業者であれば理解するであろう。したがって、開示された個々の構成は、単に例示のためのものであり、添付の特許請求の範囲の全容およびそのあらゆる等価物に示される本発明の範囲を限定しないものとする。
【実施例】
【００４９】
（実施例１）
２０２４－Ｔ３裸アルミニウムパネルを、ＰＰＧ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓから入手でき

るアルカリ洗浄剤ＣＨＥＭＫＬＥＥＮ２７５の溶液を用いて１３０°Ｆで２分間噴霧して洗浄した。アルカリ洗浄後、パネルを脱イオン水で十分にリンスした。次いでパネルを酸性の溶液に１２０°Ｆで２分間浸した。この酸性溶液は、脱イオン水で１９８．１グラムの８５％リン酸、８．５グラムの７０％硝酸、１６．５グラムのトリトンＸ－１００（Ｔｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから入手できる）および１１．１グラムのトリトンＣＦ－１０（Ｔｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから入手できる）を５ガロンの容積になるように希釈して調製し、次いでＣＨＥＭＦＩＬ緩衝液（ＰＰＧ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓから入手できる）でｐＨ３．０に中和した。酸性溶液による処理後、パネルを脱イオン水で十分にリンスし、温風の吹き出しにより乾燥させた。

【００５０】

次いで電着浴（以下に記載）を５０％限外濾過にかけた後、浴を用いてパネルにエレクトロコーティングした。この電着は、温度２４～２７℃の浴で１００～１７０ボルトで９０秒間行った。電着後、ガスオーブンですべてのパネルに９３℃（２００°Ｆ）で３０分間焼き付けを行った。次いでＡＳＴＭ Ｂ１１７に準拠し、霧化させた５％中性塩水に、エレクトロコーティングしたパネルを３０００時間曝露した。

【００５１】

（実施例１に使用した浴組成物）

樹脂１：リン酸化エポキシ樹脂分散液の調製

８１９．２部のビスフェノールＡジグリシジルエーテル（ＥＥＷ１８８）と、２６３．５部のビスフェノールＡと、２０９．４部の２－ｎ－ブトキシ－１－エタノールとの混合物を１１５℃に加熱した。この時点で、０．８部のエチルトリフェニルホスホニウムヨージドを加えた。この混合物を加熱し、少なくとも１６５℃の温度で１時間維持した。混合物を８８℃まで放冷させながら、５１．３部のＥＫＴＡＳＯＬＶＥ ＥＥＨ溶剤および２３．２部の２－ｎ－ブトキシ－１－エタノールを加えた。８８℃で、３２．１部の８５％ｏ－リン酸と、１８．９部のフェニルホスホン酸と、６．９部のＥＫＴＡＳＯＬＶＥ ＥＥＨとからなるスラリーを加えた。その後この反応混合物を少なくとも１２０℃の温度で３０分間維持した。この時点で、混合物を１００℃まで冷却し、７１．５部の脱イオン水を徐々に加えた。脱イオン水を加えたら、約１００℃の温度を２時間維持した。次いで反応混合物を９０℃まで冷却し、９０．０部のジイソプロパノールアミンを加えた、続いて４１３．０部のＣＹＭＥＬ １１３０および３．０部の脱イオン水を加えた。３０分混合してから、１８００．０部のこの混合物を１５０６．０部の撹拌した脱イオン水に逆に薄めた。さらに３４８．０部の脱イオン水を加えて均一な分散液を得た。分散液は１１０℃で１時間後の固形分が３９．５％であることが明らかになった。

【００５２】

電着浴は以下のとおり調製した：

【００５３】

【表１】

成分	重量部
リン酸化エポキシ樹脂分散液	１５２２
顔料ペースト[1]	３３１
脱イオン水	１９４７

[1] ＰＰＧ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ，Ｉｎｃ．から入手できるグレーの顔料ペースト、ＡＣＰＰ－１１２０、固形分５０％。

【００５４】

上記の成分を十分にブレンドし、固形分１９％、顔料／バインダー比０．２の樹脂性ブレンドを得た。

【００５５】

（実施例２）

２０２４－Ｔ３裸アルミニウムパネルを、ＰＰＧ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓから入手でき

るアルカリ洗浄剤ＣＨＥＭＫＬＥＥＮ２７５の溶液を用いて１３０°Ｆで２分間噴霧して洗浄した。アルカリ洗浄後、パネルを脱イオン水で十分にリンスした。次いでパネルを酸性の溶液に１２０°Ｆで２分間浸した。この酸性溶液は、脱イオン水で１９８．１グラムの８５％リン酸、８．５グラムの７０％硝酸、１６．５グラムのトリトンＸ－１００（Ｔｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから入手できる）および１１．１グラムのトリトンＣＦ－１０（Ｔｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから入手できる）を５ガロンの容積になるように希釈して調製し、次いでＣＨＥＭＦＩＬ緩衝液（ＰＰＧ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓから入手できる）でｐＨ３．０に中和した。酸性溶液による処理後、パネルを脱イオン水で十分にリンスした。次いでパネルをフッ化ジルコン酸溶液に１００°Ｆで２分間浸した。この酸性浴は、１６．６グラム４５％フッ化ジルコン酸を５ガロンの容積になるように脱イオン水で希釈し、次いでＣＨＥＭＦＩＬ緩衝液（ＰＰＧ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓから入手できる）でｐＨ４．５に中和して調製した。酸性溶液による処理後、パネルを脱イオン水で十分にリンスし、温風の吹き出しにより乾燥させた。

【００５６】

次いで電着浴（以下に記載）を５０％限外濾過にかけた後、浴を用いてパネルにエレクトロコーティングした。この電着は、温度２４～２７℃の浴で１００～１７０ボルトで９０秒間行った。電着後、ガスオーブンですべてのパネルに９３℃（２００°Ｆ）で３０分間焼き付けを行った。次いでＡＳＴＭ Ｂ１１７に準拠し、霧化させた５％中性塩水に、エレクトロコーティングしたパネルを３０００時間曝露した。

【００５７】

（実施例２に使用した浴組成物）

樹脂ＩＩ：リン酸化エポキシ樹脂分散液の調製

８１９．２部のビスフェノールＡジグリシジルエーテル（ＥＥＷ１８８）と、２６３．５部のビスフェノールＡと、２０９．４部の２－ｎ－ブトキシ－１－エタノールとの混合物を１１５℃に加熱した。この時点で、０．８部のエチルトリフェニルホスホニウムヨージドを加えた。この混合物を加熱し、少なくとも１６５℃の温度で１時間維持した。混合物を８８℃まで放冷させながら、５１．３部のＥＫＴＡＳＯＬＶＥ ＥＥＨ溶剤および２３．２部の２－ｎ－ブトキシ－１－エタノールを加えた。８８℃で、３２．１部の８５％ｏ－リン酸と、１８．９部のフェニルホスホン酸と、６．９部のＥＫＴＡＳＯＬＶＥ ＥＥＨとからなるスラリーを加えた。その後この反応混合物を少なくとも１２０℃の温度で３０分間維持した。この時点で、混合物を１００℃まで冷却し、７１．５部の脱イオン水を徐々に加えた。水を加えたら、約１００℃の温度を２時間維持した。次いで反応混合物を９０℃まで冷却し、９０．０部のジイソプロパノールアミンを加え、続いて４１３．０部のＣＹＭＥＬ１１３０および３．０部の脱イオン水を加えた。３０分混合してから、１８００．０部のこの混合物を１５０６．０部の撹拌した脱イオン水に逆に薄めた。さらに３４８．０部の脱イオン水を加えて均一な分散液を得た。分散液は１１０℃で１時間後の固形分が３９．５％であることが明らかになった。

【００５８】

上記のリン酸変性エポキシ樹脂の樹脂性ブレンドは以下のとおり調製した：

【００５９】

【表２】

成分	重量部
実施例１＋腐食抑制剤のリン酸化エポキシ樹脂分散液	１５２２
顔料ペースト[1]	３３１
脱イオン水	１９４７

[1] ＰＰＧ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ，Ｉｎｃ．から入手できるグレーの顔料ペースト、ＡＣＰＰ－１１２０、固形分５０％。

【００６０】
上記の成分を十分にブレンドし、固形分１９％、顔料／バインダー比０．２の樹脂性ブレンドを得た。
【００６１】
（試験結果の概要）
試験結果から、実施例２のパネルは実施例１のパネルと比較して耐食性能が向上し（すなわち膨れが生じにくい；表面およびけがき線）、けがき線が腐食しにくく、さらにピッティングも生じにくいことが明らかになった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
C09D 163/00 (2006.01) C09D 163/00
C09D 201/00 (2006.01) C09D 201/00

(72)発明者 カラビン, リチャード エフ.
アメリカ合衆国 ペンシルベニア １５６７９, ラフス デール, カラビン レーン １０７
(72)発明者 ケイロ, アラン ジェイ.
アメリカ合衆国 ペンシルベニア １５１１６, グレンショウ, リンゲイ ドライブ １４０
(72)発明者 マクミレン, マーク ダブリュー.
アメリカ合衆国 ペンシルベニア １６０２３, キャボット, フィッシャー ロード ４４７
(72)発明者 マイルズ, ミシェル エス.
アメリカ合衆国 ペンシルベニア １６１３７, マーサー, ラトンカ ドライブ ７２５
(72)発明者 ペファー, ロビン エム.
アメリカ合衆国 ペンシルベニア １６０５９, バレンシア, ドウェリントン ドライブ １７６
(72)発明者 ラキアウィッツ, エドワード エフ.
アメリカ合衆国 ペンシルベニア １５０４４, ギブソニア, ウッドヒル ドライブ １１９３
(72)発明者 ウィルソン, クレイグ エー.
アメリカ合衆国 ペンシルベニア １５１０１, アリソン パーク, トール ティンバー ドライブ ４０６９

審査官 川村 健一

(56)参考文献 特開２００１－２８８５８０（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０５３０３３（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２０３９０２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０８３２６２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１３０３２８（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－３４４１８７（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３４５３６２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ２３Ｃ ２２／０５
Ｃ２３Ｇ １／００
Ｃ２５Ｄ １３／００
Ｃ０９Ｄ ５／４４
Ｃ０９Ｄ ７／１２
Ｃ０９Ｄ １６３／００
Ｃ０９Ｄ ２０１／００