

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-520018

(P2015-520018A)

(43) 公表日 平成27年7月16日(2015.7.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24 303B	4D075
C09D 201/00 (2006.01)	C09D 201/00	4J038
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	4K044
C09D 5/00 (2006.01)	C09D 5/00 D	
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 62 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-506233 (P2015-506233)
 (86) (22) 出願日 平成25年4月17日 (2013.4.17)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年10月31日 (2014.10.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/058032
 (87) 国際公開番号 WO2013/156541
 (87) 国際公開日 平成25年10月24日 (2013.10.24)
 (31) 優先権主張番号 106256
 (32) 優先日 平成24年4月17日 (2012.4.17)
 (33) 優先権主張国 ポルトガル (PT)

(71) 出願人 500399116
 ヒュメタル ゲゼルシャフト ミット ベ
 シュレンクテル ハフツング
 Chemetal GmbH
 ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム
 マイン トラケーナーシュトラッセ 3
 Trakehner Str. 3, D
 -60487 Frankfurt am
 Main, Germany

(71) 出願人 514184290
 エアバス・ディフェンス・アンド・スペー
 ス・ゲーエムベーハー
 ドイツ・85521・オットーブルン・ウ
 イリー・メッサーシュミット・シュトラ
 セ・1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層状複水酸化物の粒子を含有するコーティング組成物で金属表面をコーティングする方法

(57) 【要約】

本発明は、有機コーティング前に前処理組成物でコーティングするための組成物で、後続の有機コーティングを意図しない不動態化組成物で、前処理プライマー組成物で、プライマー組成物で、ペイント組成物で、またはエレクトロコーティング組成物で金属表面をコーティングする方法であって、各1つのコーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングが、一般式 [1] : $[M^{2+} (1 \pm 0.5) \cdot x (M^{3+}, M^{4+}) \cdot y (OH)_{2 \pm 0.75}] A^n \cdot x/n \cdot m H_2O$ [式中、 M^{2+} 、 M^{3+} および M^{4+} はそれぞれ、ある種の二価、三価、四価カチオンであり、カチオン M^{3+} が存在する必要はないかまたはカチオン M^{4+} が存在する必要はなく、アニオン A および / または分子 A とのアセンブリを含む中性もしくは帯電分子 A は、ヒドロキシド、フルオリド、カーボネート、ナイトレート、サルフェート、クロメート、クロマイト、モリブデート、ホスホリブデート、ホスフェート、ホスホネート、タングステート、バナデート、アゾール、カルボキシレートのアニオン、ドデシルベンゼン、フェノール化合物、アニオン界面活性剤および生体分子からなる群から選択される] を示す少なくとも1つの層状複水酸化物 (LDH) 相に基づいた粒子を含有し、および / または各1つのコーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングが、酸化物、複酸化物、複合酸化物、水酸化物、少なくとも1つのLDH相、さらなるアニオン A および分子 A からなる群から選択される物質の混合物を主としてベースとする、少なくとも部分的にか焼されたおよび / または部分的にもしくは全体的にか焼され次に再水和されたLDH粒子を含有する方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機コーティング前に前処理組成物でコーティングするための組成物で、後続の有機コーティングを意図しない不動態化組成物で、前処理プライマー組成物で、プライマー組成物で、ペイント組成物で、またはエレクトロコーティング組成物で金属表面をコーティングする方法であって、

各 1 つのコーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングが、一般式 [1]、

$$[M^{2+} (1 \pm 0.5) - x (M^{3+}, M^{4+}) x (OH)_{2 \pm 0.75}] A^{n-} x / n \cdot m H_2 O \quad [1]、$$

[式中、 M^{2+} 、 M^{3+} および M^{4+} は、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 V^{3+} 、 Si^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} および Zr^{4+} からなる群から選択されるそれぞれ二価、三価、四価カチオンであり、カチオン M^{3+} が存在する必要はないかまたはカチオン M^{4+} が存在する必要はなく、

x は、 $0.1 \sim 0.5$ の範囲にある、三価対二価および三価金属カチオンの合計の比 ($M^{3+} + M^{4+}$) / ($M^{2+} + M^{3+} + M^{4+}$) であり、

A^{n-} は、 n が $0.1 \sim 100$ の範囲にある状態でインターカレートした化学種 A の全体負電荷を示し、

これらのアニオン A および分子 A とのアセンブリを含む分子 A のうちの少なくとも一方は、ヒドロキシド、フルオリド、カーボネート、ナイトレート、サルフェート、クロメート、クロマイト、モリブデート、ホスホモリブデート、ホスフェート、ホスホネート、タングステート、バナデート、アゾール、ベンゾエート類、フマレート、ラクテート、オクタノエート、オキサレート、フタレート、サリチレート類およびスクシネート類のようなカルボキシレートのアニオン、ドデシルベンゼン、フェノール化合物、アニオン界面活性剤ならびにタンパク質およびキナルジックスのような生体分子からなる群から選択される]

を示す少なくとも 1 つの層状複水酸化物 (LDH) 相に基づいた粒子を含有するか、

各 1 つのコーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングが、酸化物、複酸化物、複合酸化物、水酸化物、少なくとも 1 つの LDH 相、アニオン A および分子 A からなる群から選択される物質の混合物を主としてベースとする、少なくとも部分的にか焼されているか、および部分的にもしくは全体的にか焼された後に再水和されているか、のうちの少なくとも一方である LDH 粒子を含有する、のうちの少なくとも一方である、方法。

【請求項 2】

LDH 粒子中に含有される前記アニオンが、ヒドロキシド、カーボネート、ナイトレート、サルフェート、モリブデート、ホスフェート、ホスホモリブデート、バナデート、カルボン酸アニオンおよびアゾールからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

アニオン交換後、又は少なくとも部分的にか焼された LDH 粒子の再水和後に、LDH 粒子中、または LDH 粒子の表面上に含有される前記アニオンおよび前記分子 A の少なくとも一方が、複合フルオリド、クロメート、クロマイト、モリブデート、ホスホモリブデート、ホスフェート、ホスホネート、タングステート、バナデート、ベンゾチアゾール、2-チアゾリン、ベンゾトリアゾールおよびベンズイミダゾールのようなアゾール、ベンゾエート類、フマレート、ラクテート、オクタノエート、オキサレート、フタレート、サリチレートおよびスクシネートのようなカルボキシレートならびにドデシルベンゼンおよびフェノール化合物からなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

放出可能な化学種 A が、LDH 粒子からコーティング組成物中へまたはその組成物から

10

20

30

40

50

生成されるコーティング中のLDH粒子の周囲中へ放出される、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

水と、クロリドおよびサルフェートのうちの少なくとも一方のような腐食性アニオンと、のうちの少なくとも一方が、LDH粒子の周囲からの吸収中にLDH粒子中へ組み込まれる、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記コーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングが、少なくとも1つの粒子状LDH相と、シラン/シラノール/シロキサン、水ガラス、チタン化合物、ジルコニウム化合物および有機ポリマー/コポリマーからなる群からそれぞれ選択される少なくとも1つの構成要素とを含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項7】

前記水ガラスが、ナトリウム、カリウムおよびリチウムのうちの少なくとも1つに基づいた水ガラスである、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

前記シラン/シラノール/シロキサンが、分子当たり少なくとも1つのアミノ基、少なくとも1つのイミノ基および少なくとも1つのウレイド基のうちの少なくとも1つを含有する少なくとも1つのSi化合物をベースとする、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

前記チタン化合物および前記ジルコニウム化合物のうちの少なくとも一方が、アセチルアセトネート、カーボネート、シトレート、複合フルオリドおよびラクテートからなる群から選択される、請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項10】

前記不動態化組成物、前記前処理組成物、前記前処理プライマー組成物、前記プライマー組成物、前記ペイント組成物、前記エレクトロコーティング組成物もしくはそれらの組成物から生成されるコーティングが、少なくとも1つの粒子状LDH相に加えて、少なくとも1つのシラン/シラノール/シロキサン、水ガラス、チタン化合物、ジルコニウム化合物および少なくとも1つの有機ポリマー/コポリマーのうちの少なくとも1つを含有する、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項11】

前記コーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングが、少なくとも1つの有機ポリマー/コポリマーおよび任意選択的に少なくとも1つの添加剤をさらに含有する、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

前記コーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングが、少なくとも1つの腐食防止剤Bをさらに含有する、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

前記LDH粒子が、少なくとも部分的に脱ヒドロキシル化された粒子を生成するために少なくとも部分的にか焼される、請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項14】

前記か焼LDH粒子が再水和され、元のLDH相の結晶構造がLDH相へ部分的に再構築され、かつかかるLDH粒子が、腐食防止性アニオンおよび分子Aのうちの少なくとも一方をロードされる、請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

前記LDH粒子含有コーティング組成物およびその組成物から生成されるコーティングが、鋼、溶融亜鉛めっき鋼(HDG)、電気亜鉛めっき鋼(EG)およびアルミニウム合金のうちの少なくとも1つの表面をコーティングするために使用される、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

50

前記コーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングが、LDH粒子の製造中に、少なくとも部分的にか焼されたLDH粒子の再水和中に、放出およびアニオン吸収中に、またはLDH粒子の水吸収中に、アニオン交換がなされたLDH粒子を含有する、請求項1～15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

前記コーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングがLDH粒子を含有し、前記LDH粒子は、凝集を防ぐためのLDHコロイドの安定性のために表面上にある含有量の安定化剤を示す、請求項1～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

前記コーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングが、か焼LDH粒子を含有する、請求項1～17のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項19】

前記コーティング組成物が、コーティング組成物のおよびその成分のうちの少なくとも一方の、分散、沈降防止、安定化、および長期安定化、のうちの少なくとも1つのための表面改質剤をさらに含有すること、及び、前記コーティング組成物が、同コーティング組成物の構造粘性およびチキソトロピーのうちの少なくとも一方を改質するための試剤をさらに含有すること、のうちの少なくとも一方である、請求項1～18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項20】

部品の金属表面の、少なくとも1つの金属材料でできたコイルまたはシートの、前処理または処理のための請求項1～19のいずれか一項に記載の方法の使用。

20

【請求項21】

1.) LDH粒子が少なくとも1つの放出可能な腐食防止性化学種Aをインターカレーティング層に含有する場合にナノコンテナとしての前記LDH粒子と、2.) LDH粒子の表面上に吸着される放出可能な腐食防止性アニオンおよび分子の少なくとも一方のためのナノコンテナとしてのLDH粒子と、3.) 主としてアニオンおよびわずかな水分子のうちの少なくとも一方をLDH粒子の周囲から取り込むことができるナノトラップとしての非か焼LDH粒子と、4.) アニオンおよびかなりの程度の水のうちの少なくとも一方をLDH粒子の周囲から取り込むことができるナノトラップとしての、か焼された、もしくは、か焼されかつ再水和されたLDH粒子と、のうちの少なくとも1つのLDH粒子での金属表面の腐食防止のための前記LDH粒子の使用。

30

【請求項22】

前処理コーティング、プライマーコーティング、ペイントコーティングおよびエレクトロコーティングからなる群から選択される少なくとも2つの異なるコーティングをベースとする金属表面の腐食防止のためのコーティング系の使用であって、これらのコーティングの各々がLDH粒子および全体か焼LDH粒子のうちの少なくとも一方を含有する使用。

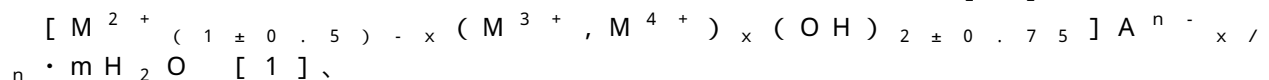
【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、有機コーティング前に前処理組成物でコーティングするための組成物で、後続の有機コーティングを意図しない不動態化組成物で、前処理プライマー組成物もしくはプライマー組成物で、ペイント組成物で、またはエレクトロコーティング組成物で、金属表面をコーティングする方法であって、各1つの組成物が、一般式[1]、



[式中、 M^{2+} 、 M^{3+} および M^{4+} はそれぞれ二価、三価、四価カチオンである]を示す少なくとも1つの層状複水酸化物(LDH)相に基づいたナノ粒子、またはこのLDH相の、か焼された、もしくは、か焼されかつ再水和された粒子を含有する方法に関する。

本発明はさらに、水性および非水性コーティング組成物中のLDHに基づいたナノ粒子の

50

使用方法に、ならびにその組成物から生成されるコーティングに関する。

【背景技術】

【0002】

金属表面のための表面処理に最も一般的に用いられる方法は、少なくとも1つの金属材料でできた、とりわけ、部品、コイルもしくは、シートのようなコイル部分の、多くの場合不動態化と呼ばれる、後続の有機コーティングを意図しない金属表面の処理、およびラッカー塗りまたは接着剤の適用のような有機コーティング前の金属表面の前処理である。かかる処理および前処理は頻繁に、一方では、任意選択的に多様な添加剤と一緒に、クロム(VI)化合物の使用をベースにしているか、または他方では亜鉛/マンガン/ニッケルホスフェートのようなホスフェートに基づいて、Tiおよび/またはZr含有化合物に

10

【0003】

プライマーおよびペイント組成物は典型的には、有機ポリマー/コポリマーの含有量が高い水性もしくは非水性組成物をベースにしている。プライマーは、とりわけ、第1もしくは第2タイプの化成コーティングでの前処理コーティング後の第1有機コーティングである。それらは、非常に多くの化学的変形で開発されており、大いに使用されている。

【0004】

前処理プライマー組成物は典型的にはまた、有機ポリマー/コポリマーの含有量が高い水性もしくは非水性組成物をベースにしている。前処理プライマーは、それぞれ前処理または不動態化組成物のコーティングの役割および特性を、それぞれプライマー組成物、プライマーコーティングの役割および特性と組み合わせ、そしてそれらを満たす、金属表面上の第1有機コーティングである。

20

【0005】

水性導電性プライマー組成物での前処理金属表面をエレクトロコーティングするためのエレクトロコーティング(=電着コーティング、e-コート、たとえば陰極)組成物は、多くの場合に車体製造でのプライマーである。多くの場合、エレクトロコーティングは、陰極エレクトロコーティングであろう。かかるエレクトロコーティング組成物は、銅、インジウム、鉛、スズおよび/またはイットリウムにとりわけ基づいたような少量の導電性物質を含有する。クロメートまたはニッケルを使用する方法にとりわけ関連した毒性学

および生態学的リスクのために、金属基板のための表面技術の領域すべてでこれらの方法の代替案が長年探し求められてきたが、多くの用途で、完全にクロメートを含まない、またはニッケルを含まない方法は、性能スペクトルの100%を満たさないか、または、とりわけ航空機の建造において、所望の安全性を提供しないことが何度も見出されてきた。従って、クロメート含有量またはニッケル含有量を最小限にしようとする、かつできる限りCr⁶⁺をCr³⁺に取り替えようとする試みが行われている。高品質リン酸塩処理法が、たとえばラッカー塗り前の車体の前処理のために、自動車産業でとりわけ用いられており、それは、自動車防食の品質を高レベルに維持してきた。亜鉛-マンガン-ニッケルリン酸塩処理法がこの目的のために慣例的に用いられる。最近、ますます、Tiおよび/またはZr含有化合物に基づいた、シラン/シラノール/シロキサンに基づいたおよび/または有機ポリマー/コポリマーに基づいた水性組成物が開発され、部分的に成功裡に使用されている。

30

40

【0006】

用語「ペイント」は、本発明の意味では、たとえばプライマーとして、ベースコートとして、トップコートとして、クリアコートとしておよび/またはコイルコーティングのために使用されてもよい、任意のペイント、任意のラッカーまたは任意のペイント様組成物であって、金属表面をコーティングするための特定用途にとりわけ適合させられた任意のペイント、任意のラッカーまたは任意のペイント様組成物を意味するものとするが、それは、前処理プライマー、プライマーおよびエレクトロコーティング組成物を包含しない。それは、同様に高固形分ペイント、水性系、溶剤型システムおよびプライマーを包含する

50

。用語「前処理プライマー」は、前処理およびプライマー組成物を包含しない。

【0007】

プライマーおよびペイント組成物での使用のために、多くの腐食防止性化合物および混合物が提案されているが、これらの多くは、プライマーもしくはペイント組成物と十分に相溶性であるわけではないかまたは腐食防止剤が添加されるべき量について相溶性ではない。不十分な腐食防止剤がプライマーもしくはペイントに添加される場合、またはそれがプライマーもしくはペイント組成物と相溶性ではない量で添加される場合、保護される金属表面は、たとえばプリスター形成作用、バリア特性の欠如または付着性の損失のためにこの腐食防止剤によってより容易に腐食してしまうこともある。

【0008】

腐食防止性コーティングの製造のための水性組成物でのシラン/シラノール/シロキサン、水ガラスまたは有機ポリマー/コポリマーの使用は、原則として公知である。これらのコーティングは、必ずしも傑出した特性で形成されるとは限らない。形成されるかかるコーティングの防食およびラッカー付着性は多くの場合高いが、必ずしもそうとは限らない。しかしながら、金属表面上でのいくつかの適用法が存在し、当該金属表面上においては耐腐食性および/またはラッカー付着性の要件は非常に高いものであるが、満たされていない。

【0009】

特許文献1から、塩素含有樹脂における安定剤として、高級脂肪酸、オルガノシラン化合物またはロジンでコートされていてもよい、Mg-Alベースのハイドロタルサイト型粒子を使用することが知られている。そのような安定剤がない場合、これらの塩素含有樹脂は、熱劣化および酸化分解を受けやすい。

【0010】

特許文献2は、Al-Li合金の表面における、粒子を含まないLDHベースの化成コーティングフィルムであるリチウムに富むフィルムの形成方法を開示している。浴溶液中で、Li⁺は、水酸化アルミニウムに入ってLDHベースの相を形成する。

【0011】

金属表面の腐食に対する自己回復プロセスの研究において、任意のタイプのLDH粒子のある含有量を示すコーティングの適用により自己回復プロセスがおそらく起こり得ることが明らかとなった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】欧州特許第1088853B1号明細書

【特許文献2】米国特許第5,266,356号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

耐腐食性および/またはラッカー付着性の非常に高い要件の金属表面上に、コーティングを生成するためのさらなる方法が必要とされている。かかるコーティングを生成するための水性組成物は、できるだけ環境にやさしく、かつ、自動車生産におけるような、連続生産に使用できるべきである。それらはおそらく、多金属適用向けの、または今日使用されている重金属に富むコーティング組成物に取って代わる、ほぼ重金属を含まないコーティング組成物として使用され得る。

【0014】

本目的は、環境にやさしい化学組成をベースとしている水性組成物を提案し、そして高い耐腐食性を確実にすることであった。さらに、それは、かかる組成物が、たとえば鋼および亜鉛に富む金属表面および任意選択的にまたアルミニウムに富む金属表面が同じ浴で処理されるかまたは前処理される、多金属適用にも部分的にまた好適である場合に、有益であろう。本目的はまた、自動車建造において車体をコーティングするために好適である

10

20

30

40

50

水性組成物を提案することであった。

【課題を解決するための手段】

【0015】

コーティング組成物へのLDH粒子の添加は、たとえば1重量%の非常に少量が添加されたにすぎない場合でさえも、著しく耐腐食性および/または塗膜密着性を増加させるのに役立つことが今や見出された。

【0016】

多くのプライマーもしくはペイント組成物と相溶性ではない2-メルカプトベンゾチアゾールのような腐食防止剤は、それがLDH粒子に結びつけられるときにプライマーもしくはペイント組成物に添加することができ、そして秀でた耐腐食性を生み出すことが今や見出された。腐食防止剤のかかる「カプセル化」は、比較的少量でのその添加を可能にする。かかる腐食防止剤は、金属表面近くでの化学環境の変化において、とりわけコーティング-金属相間で、または金属表面でのコーティングの損傷部の近くで分離させられるときにLDH粒子から放出され得、その結果耐腐食性は、かかる腐食防止剤の放出によってかなり増加し得る。2-メルカプトベンゾチアゾールMBTのような有機腐食防止剤はまた、LDH粒子から放出されるときに、コーティングを通してとりわけプライマーもしくはペイントコーティングの外表面へ移行し、そして疎水性を増加させることによって水置換化合物として作用し得る。

【0017】

本目的は、有機コーティング前に前処理組成物でコーティングするための組成物で、後続の有機コーティングを意図しない不動態化組成物で、前処理プライマー組成物で、プライマー組成物で、ペイント組成物で、またはエレクトロコーティング組成物で金属表面をコーティングする方法であって、

各1つの液体コーティング組成物もしくはその組成物から生成される乾燥コーティングが、一般式[1]、

$[M^{2+}_{(1 \pm 0.5)} \cdot x(M^{3+}, M^{4+})_x(OH)_{2 \pm 0.75}]A^{n-}_x/n \cdot mH_2O$ [1]、

[式中、 M^{2+} 、 M^{3+} および M^{4+} は、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 V^{3+} 、 Si^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} および Zr^{4+} からなる群から選択されるそれぞれ二価、三価、四価カチオンであり、カチオン M^{3+} が存在する必要はないかまたはカチオン M^{4+} が存在する必要はなく、

x は、 $0.1 \sim 0.5$ の範囲にある、三価及び四価対二価、三価および四価金属カチオンの合計の比 $(M^{3+} + M^{4+}) / (M^{2+} + M^{3+} + M^{4+})$ であり、

A^{n-} は、 n が $0.1 \sim 100$ の範囲にある状態でインターカレートした化学種Aの全体負電荷を示し、

これらのアニオンAおよび/または分子Aとのアセンブリを含む分子Aは、ヒドロキッド、フルオリド、カーボネート、ナイトレート、サルフェート、クロメート、クロマイト、モリブデート、ホスホモリブデート、ホスフェート、ホスホネート、タングステート、バナデート、アゾール、たとえばベンゾエート類、フマレート、ラクテート、オクタノエート、オキサレート、フタレート、サリチレートおよびスクシネートのようなカルボキシレートのアニオン、ドデシルベンゼン、フェノール化合物、アニオン界面活性剤ならびにタンパク質およびキナルジックス(quinaldics)のような生体分子からなる群から選択される]

を示す少なくとも1つの層状複水酸化物(LDH)相に基づいた粒子を含有し、

および/またはコーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングが、酸化物、複酸化物、複合酸化物、水酸化物、少なくとも1つのLDH相、アニオンAおよび分子Aからなる群から選択される物質の混合物を主としてベースとする、少なくとも部分的にか焼された、および/または、部分的にもしくは全体的にか焼された後に再水化されたLDH粒子を含有する、

10

20

30

40

50

方法で達成され得る。

【発明を実施するための形態】

【0018】

用語「層状複水酸化物」(LDH)は、この物質が、典型的な層状複水酸化物結晶構造の物質もしくは類似の層状複水酸化物結晶構造の物質であってもよいか、またはたとえば少なくとも部分的にか焼することによる修飾構造、または部分的にもしくは全体的にか焼してその後再水和することによる修飾構造、であってもよいことを意味する。すべてのこれらのLDH結晶構造は、それらの結晶セルの組成、中間層間隔、ジオメトリー、サイズおよび/または対称によって大きく変わる。

【0019】

全体的にか焼されたLDH粒子は典型的なLDH構造を示さないが、それらの特性はLDH相を再構築する可能性に由来し、本出願の意味で用語「LDH粒子」は、ローディングおよび非ローディングインターカレーションの変形ならびに外面の吸着および非吸着の変形といったすべての変形と一緒に、典型的なLDH相および構造の通常の粒子、それらの部分的にか焼されたLDH粒子、それらの全体的にか焼されたLDH粒子、部分的にか焼され、その後再水和されたLDH粒子、および全体的にか焼され、その後再水和されたLDH粒子、を含むものとする。それらには、合成および天然LDH粒子が含まれる。

10

【0020】

一般式[1]は、たとえばある種の因子の乗算によって変動し得る。しかしながら、LDH特性およびインターカレーション可能性においてかなり異なる結晶構造が存在するので、式に関する不確定性は常に残っている。他方では、この式の決定は、とりわけ、カチオンから決定および計算を開始する場合ならびに次にアニオンの含有量を計算しようと試みる場合、または逆もまた同様に非常に困難であり、不確実性を残す。より好ましいことに、 x 、即ち、三価プラス四価金属カチオンの合計対二価、三価および四価金属カチオンの合計の比 $(M^{3+} + M^{4+}) / (M^{2+} + M^{3+} + M^{4+})$ は、 $0.2 \sim 0.33$ の範囲にある。

20

【0021】

インターカレーションは、結晶構造の層中への、アニオン、溶剤分子および分子を有するアセンブリを含む分子Aのような化学種AでのLDH相の充填である。インターカレーション化学種と正に帯電したLDHシートとの間の相互作用は多くの場合、静電相互作用および水素結合である。ある場合にはLDH層への化学種の化学結合および部分グラフトが起こり得る。

30

【0022】

一般式[1]において、 m は、多くの場合、吸着される水分子およびインターカレートした水に関して $0 \sim 12$ 分子の水の範囲にある。多くの場合、 m は、分子のタイプと、とりわけそれが水性、湿潤または乾燥試料である場合には、それぞれその脱水、水和状態とに依存している。パラメータ m は、たとえば粉末形態の粒子の貯蔵条件に依存して、それが $1 \sim 40$ 重量%の範囲の総含水量に相当するようなものである。従って、 m は、多くの場合、容易に変化し得る、非常に動的な値である。そして、 m は、粒子表面上に追加の水が存在するので、正確に測定することが困難である。しかしながら、水性分散系または水性ペーストの形態では、LDH相の総含水量は測定することができない。

40

【0023】

本明細書では、前駆体材料のLDH粒子中に含有されるカチオンは、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 V^{3+} 、 Si^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} および Zr^{4+} からなる群から選択される。それらは、LDH構造の正に帯電した層中にそれぞれ、入るか、含有され、たとえば共沈澱のための成分として使用されてもよく、および/または非常に少ない程度でLDH構造の中間層間隔中に存在し得る。これらの中間層カチオンはまた、拡散によっておよび/または他のインターカレーション化学種Aのアニオン交換の直接制御によって中間層間隔から周囲溶液へ放出され得る。

50

【0024】

より好ましい実施形態では、カチオンは、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} および Zr^{4+} からなる群から選択される、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} および Zr^{4+} からなる群から選択される、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} および Fe^{3+} からなる群から選択される、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} および Fe^{3+} からなる群から選択される、または Mg^{2+} 、 Zn^{2+} および Al^{3+} からなる群から選択される。

【0025】

本明細書では、アニオン A および / または分子 A は好ましくは、ヒドロキシド、フルオリド、たとえばモノフルオリド、ビフルオリドおよび $\text{F}_{(5-8)}^{(1-4)-}$ の複合フルオリド、カーボネート、たとえばカーボネート CO_3^{2-} およびハイドロゲンカーボネート HCO_3^- 、ナイトレート、たとえば NO_3^- 、 $\text{NO}_{(2-3)}^-$ および NO_2^- 、サルフェート、たとえば SO_4^{2-} および $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ 、クロメート、クロマイト、モリブデート、たとえば MoO_4^{2-} 、 MoO_6^{6-} 、オリゴモリブデートおよびポリモリブデート、ホスホモリブデート、たとえば $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、ホスフェート、たとえば PO_4^{3-} 、 $\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$ 、オリゴホスフェートおよびポリホスフェート、ホスホネート、たとえばホスホネートならびにモノアミノホスホネート、ジアミノホスホネートおよびトリアミノホスホネートのようなアミノホスホネート、タングステート、たとえば WO_4^{2-} 、 WO_6^{6-} 、オリゴタングステートもしくはポリタングステート、バナデート、たとえばメタバナデート VO_3^- 、ジバナデート $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ およびデカバナデート $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 、アゾール、とりわけ、2-メルカプトベンゾチアゾール MBT のようなたとえばベンゾチアゾールのようなチアゾール、メルカプト-2-チアゾリンのような2-チアゾリン、トリアゾール、とりわけ1H-ベンゾトリアゾールおよび2H-ベンゾトリアゾールのようなベンゾトリアゾールおよびとりわけ、メルカプトベンズイミダゾールのようなベンズイミダゾール、ベンゾエート類、たとえばベンゾエートおよびp-ベンゾイルベンゾエート、フマレート、ラクテート、オクタノエート、オキサレート、フタレート、サリチレート、たとえばサリチレートおよびチオサリチレート、ならびにスクシネートのようなカルボキシレートのアニオン、ドデシルベンゼン、フェノール化合物、アニオン界面活性剤、たとえばアルキルサルフェート、ドデシルサルフェート、ドデシルベンゼンサルフェート、スルホネート、ドデシルスルホネートおよびドデシルベンゼンスルホネート、1,2-ジヒドロキシベンゼン、8-ヒドロキシキノリンおよび1,2,3-トリヒドロキシベンゼンのようなフェノール化合物、ならびにタンパク質およびキナルジックス、たとえばキナルジックおよびドデシル, 8-ヒドロキシキノリンのようなヒドロキシキナルジックスのような生体分子からなる群から好ましくは選択される。複酸化物は、たとえばスピネルであってもよい。これらのカチオン、分子および / またはアセンブリは、インターカレートされていてもよい、および / または、LDH粒子の外面上に吸着されて存在してもよい。

【0026】

これらの有機化合物の多くは錯化剤である。それらの分子は、金属基板と配位結合を形成する。それらは、とりわけ銅含有アルミニウム合金の金属間相の銅原子と、薄い有機層を金属基板上に形成し得る。アルミニウム合金の中で、銅含有アルミニウム合金は、比較的低い耐腐食性を示すことがよく知られている。かかる有機化合物は、これらの多くが、とりわけその粘度、うまく適用されるその可能性を変えることによって、および / または、下にあるコーティングの表面への付着性を変えることによって、耐化学薬品性を変えることによって、および / または、貯蔵安定性を変えることによって、望ましくないやり方で反応する可能性があり、そしてプライマーかペイント組成物のいずれかを強く損傷するであろうことから、プライマーおよびペイント組成物に腐食防止剤としてこれまで使用されていないことが推測される。

10

20

30

40

50

【0027】

これらのアニオンAのうちで、とりわけ次のものが腐食防止性アニオンに属する：複合フルオリド、クロメート、クロマイト、モリブデート、ホスホモリブデート、ホスフェート、ホスホネート、タングステート、バナデート、アゾール、たとえばベンゾエート類、フマレート、ラクテート、オクタノエート、オキサレート、フタレート、サリチレートおよびスクシネートのようなカルボキシレートならびにドデシルベンゼン。アニオンAがさらに存在し、アニオンAは、活性な腐食防止性アニオンではないか、または腐食防止の全体的なプロセスにおいてある種の役割を果たす可能性があり、そして任意選択的にたとえば腐食防止剤Bとして存在してもよい、非常に強く機能する腐食防止性アニオンであることが知られる。

10

【0028】

より好ましいことに、LDH粒子中に含有されるアニオンAは、ヒドロキシド、カーボネート、ナイトレート、サルフェート、モリブデート、ホスフェート、ホスホモリブデート、バナデート、カルボン酸のアニオンおよびアゾールからなる群から選択される。それらはとりわけ、LDH前駆体材料中に含有され得る。

【0029】

錯体およびミセル(=「アセンブリ」)中の分子Aを含む分子Aでさえも、アニオンの代わりに、またはアニオンに加えて、のいずれかで、インターカレーションによってLDH相の結晶構造の層中に組み込まれ得る。

20

【0030】

本発明によれば、用語「化学種(species)」、「化学種A」および「インターカレートした化学種A」は、無機アニオンA、中性のもしくは負に帯電した有機分子A、中性のもしくは負に帯電した無機分子A、ならびに分子およびイオンのような中性の、正に帯電した、もしくは負に帯電した化学種を含有するが、全体負電荷nが容認されるように全体で帯電しているアセンブリAからなる群から選択される化学種を意味する。より好ましいことに、これらのインターカレートした化学種Aの全体正味電荷は、1~20の範囲にある。本発明によれば、用語「分子A」は、それが分子、分子を有するアセンブリならびにそれらの支持中間化学種を含むことが理解されるべきである。分子Aは、溶液で利用可能な中性の、負に帯電した、または正に帯電した分子であってもよい。またはそれらは、それが界面活性剤のまたは別の分子のミセルについて見いだされ得るように、錯体およびミセルなどの全体で負に帯電したアセンブリの一部としての中性の、負に帯電した、または正に帯電した分子であってもよい。分子Aは好ましくは、水分子、生体分子、MBT、タンパク質およびキナルデートのような有機分子および/またはホスフェートおよびバナデートのような無機分子を含む。たとえば、水分子の存在下でLDH粒子中にインターカレートしたMBT⁻アニオンがある場合には、MBT⁻は、MBTの中性分子が生じるであろうように酸-塩基反応に従って水と反応してもよく、逆もまた同様である。かかる変化は、試料では容易には証明することができず、多くの場合起こり得る。従って、本明細書でそれぞれMBTおよび他のアニオンA、分子Aは一般に、それぞれMBT⁻として、それぞれ負電荷を示すアニオンとして、それぞれ負もしくは正電荷を示す分子として書かれないが、「MBT」としてのみ書かれる。さらに、本文を短くするために、分子およびイオンのような化学種を含有するアセンブリAは、用語「分子A」の中に含まれるが、典型的にはさらに言及されない。

30

40

【0031】

ほぼあらゆるアニオン交換は、LDH相の結晶構造中に以前にあったよりも小さいかもしくは大きいアニオンおよび/または分子Aの一体化で起こり、その結果、中間層間隔の収縮または膨張が起こり得る。本発明では、用語「アニオン交換」には、それにあらゆるタイプの化学種Aが含まれるように、あらゆる交換の可能性のあるアニオン、分子およびアセンブリの交換が含まれる。

【0032】

異なるカチオンは、それらのイオン半径が、LDH相結晶構造のヒドロキシド層中のぎ

50

っしり詰まったOH基の孔中へのそれらの収容を容易にするために、0.65の Mg^{2+} の半径と大きく異なる限り、 M^{2+} 、 M^{3+} および M^{4+} として使用することができる。これらには好ましくは、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 V^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ti^{4+} および Zr^{4+} が含まれる。LDH相の完全な式の決定は、ICP-OESもしくはICP-AESのようなイオンカップリングプラズマ、エネルギー分散分析、元素分析、熱重量測定法、クロマトグラフ法、UV-可視分光法、酸-塩基滴定などの補足的技法の利用を必要とする。従って、本出願の実施例では、簡略化された一般式が用いられる。たとえば、 $Zn(2)-Al(1)-NO_3$ は、約2:1のZn:Al原子比およびインターカレーティングアニオンとしてナイトレートを使用して製造されたLDH相を意味する。アニオンの特性と合成の具体的な方法論に関連したパラメータとに依存して、インターカレートされるアニオンのタイプには制限があり得る。LDH相が安定である、範囲外でpHのかなりの変化を生み出すアニオンは、注意して取り扱われるべきである。さらに、剥離をおよびアニオン交換容量の損失をもたらし得る、インターカレートしたアニオンと比べて比較的低い選択性を示すかまたは余りにも大きいアニオンサイズを示す、入ってくるアニオンはまた、注意して取り扱われるべきである。しかしながら、LDH粒子について上に述べられたアニオンおよびカチオンは、選択されたアニオン、分子およびアセンブリが、選択されたコーティング腐食組成物またはこのコーティング組成物が適用されることになる選択された条件を損なわない場合には、すべて典型的にはうまくいくはずである。

10

20

【0033】

ハイドロタルサイトに基づいたLDH相は、カーボネートがほぼ $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3[\text{ゲストアニオン/分子}] \cdot mH_2O]$ の式におけるインターカレーティングアニオンであるLDH相である。パラメータ m は典型的に4である。

【0034】

ハイドロタルサイトがか焼されるとき、水およびカーボネートの損失があり、LDHの脱ヒドロキシル化が起こり、とりわけMgおよびAlの酸化物のならば $MgAl_2O_4$ のようなスピネルの混合物の形成をもたらす。これらは、XRDパターンで検出される。この混合物がアニオンを含有する水に浸漬されるとき、LDH構造は再構築される。

【0035】

か焼Mg-Al LDH試料の再水和後に、再構築されたMg-Al LDH相の程度は、初期試料と比べて数パーセントの程度である。

30

異なるLDH相のうち、Mg-Al、Zn-Al、Ca-AlおよびNi-AlベースのLDH相が、経済的観点からのみならず、とりわけ、高い結晶化度、それ故に所望の官能性を備えたかかる組成物を得るための合成ルートの容易性のために、性能の観点からもまた、ホスティング構造物としての用途向けに最適のものであるように思われる。それぞれ共沈澱および任意選択的にさらにアニオン交換またはか焼、か焼-再水和方法論が、この組成のLDH相を得るために一般的に用いられる。

【0036】

二価、三価および四価カチオンまたは異なる二価/三価カチオンを組み合わせるLDH相は、たとえば、 $Mg/Al/Zr^{IV}-CO_3$ 、 $Mg/Al/Sn^{IV}-CO_3$ 、 $M^{II}/Al/Sn^{IV}-CO_3$ ($M^{II}=Co, Ni$)、 $M^{II}/Al/Sn^{IV}-CO_3$ ($M^{II}=Mg, Ni, Zn$)、 $Mg/Al/Ti^{IV}-CO_3$ 、 $Mg/Al/Si^{IV}-CO_3$ 、三価カチオンを含有しない $Zn/Ti^{IV}-CO_3$ 、 $Cu/Ni/Al-CO_3$ および $Cu/Ni/Mg/Al-CO_3$ のLDH相に基づいてもよい。かかるLDH相はまた、本発明によるLDH相に属する。

40

【0037】

LDH相組成の可変性を前提として、アニオンの放出および交換のための最も安定なLDH相は、とりわけ約2:1のおよび約3:1の $M^{2+}:M^{3+}$ の関係で、Zn-AlおよびMg-Alであるように思われる。他のタイプのLDH相については、XRDで測定

50

されるような結晶化度は多くの場合それほど高くなく、それは、アニオンローディング容量の低下と、アニオンの非制御放出と、をもたらし得る。

【0038】

用語「層状複水酸化物」または「LDH」は、それらが激しくか焼されない場合には水酸化物層を示し、そして多くの場合、ゲストアニオンおよび/またはゲスト分子をLDH結晶構造のインターカレーション層中に示す、多かれ少なかれ規則的なもしくは不規則な層状結晶構造に対して、本明細書では主として、しかしそれに対してだけでなく用いられる。構造的に層は正に帯電した混合金属水酸化物を含有してもよい。相殺アニオンおよび/または分子を装入される層間に、水および/または有機溶剤のような溶剤分子が存在してもよい。かかる典型的なLDH相に加えて、同一のもしくは同様な結晶構造のそれらの反応生成物もしくは誘導体は、本発明の意味でLDH相にさらに属する。最後に、部分的にもしくは全体的にか焼された、および部分的にもしくは全体的にか焼されそしてその後部分的に再水和された相は、それらが少なくとも部分的に脱ヒドロキシル化されており、そして異なる結晶構造のものではあるけれども、本発明の意味でかかる群のLDH相に属し、本明細書ではまたLDH相と呼ばれる。

10

【0039】

LDH相は、水性および/または非水性溶剤中に分散させることができるか、または、乾燥状態に、たとえば粉末、コーティングされた粉末または官能基化された粉末として保つことができる。

【0040】

一般に、天然LDH材料が腐食防止の用途向けに直接使用されてもよいが、かかる材料は典型的には、いかなる腐食防止剤含有量も示さないか、または天然LDH材料は、腐食防止の用途向けの適切な修飾後に使用されてもよい。天然LDH材料は、たとえばアルモハイドロカルサイト、ハイドロカルマイト、ハイドロタルサイトおよび/またはハイドロマグネサイトをベースとしてもよい。天然LDH粒子はおそらく、時としてそれらの特性のいくつかで、とりわけ粒度で、インターカレーションの程度で、含水量でおよび不純物で大きく変動する可能性があるが、合成LDH粒子は、それと比較して一定のおよび秀でた特性で製造され得る。

20

【0041】

一般に、LDH相の合成および/または最適化のための異なる製造ルートおよび修飾ルートが存在する。最適なルートは：

30

1) インターカレートされる腐食防止性アニオンおよび/または分子Aの存在下でのカチオン水酸化物の混合物の共沈澱である - 本明細書では「共沈澱」と称される。2) 天然に存在する状態にあってもよいが、または合成LDH粒子であってもよい、天然または合成LDH粒子の修飾である。これは、たとえば共沈澱によって、および/または、LDH出発原料中に存在するアニオンと水溶液中に溶解している腐食防止性アニオンおよび/または腐食防止性分子Aとの間に起こるイオン交換反応によって行われてもよい - 本明細書では「アニオン交換」と称される。しかしながら、LDH相がカーボネートである場合、典型的には、多くの場合約1%の、非常に低い程度のアニオン交換が可能であるにすぎない。3) 修飾されていてもよい、または共沈澱によって合成的に製造されていてもよい、天然または合成LDH粒子のか焼である。このか焼に、LDH相の再構築のための構造記憶効果を用いる再水和が続いてもよい - 本明細書では「か焼および再水和」と称される。4) 水熱法である。5) 共沈澱またはアニオン交換法を用いるより小さいゲストによるプレ-インターカレーションが、最初のインターカレートしたアニオンと究極的にインターカレートされるアニオンとの間にサイズおよび/または電荷密度の非常に大きい差があるときに中間層空間を大きくする有効な方法として用いられることを意味する、二次インターカレーションである。6) カーボネート含有LDHを前駆体として使用するカルボキシレ-トがインターカレートしたLDHの製造のために用いられ、そして適切なカルボン酸の水溶液を添加することによる前駆体の溶解、引き続き塩基性溶液と混合するとすぐの再沈澱を含む、溶解および再共沈澱プロセスを含むインターカレーションである。

40

50

【 0 0 4 2 】

L D H 粒子の製造は、実施される方法論に関連する、異なるパラメーターに依存する。共沈澱方法論では、重要なパラメーターは、反応の p H、熱処理および水熱処理の条件（時間および温度）、反応剤過飽和のレベル、形成 L D H 相中にインターカレートされるアニオンおよびまたは分子 A のタイプ、形成される L D H シートの化学組成およびこれらのシートの安定性、核形成、結晶成長および熟成工程の分離である。アニオン交換方法論では、重要なパラメーターは、入ってくるアニオンのタイプおよびそれらの L D H 相への親和性、交換媒体のタイプ、反応の p H ならびに L D H シートの化学組成である。か焼再水和方法論では、重要なパラメーターは、か焼温度、温度ランプおよび L D H シートの化学組成である。水熱方法では、温度が最も関係のあるパラメーターである。

10

【 0 0 4 3 】

カーボネートまたはナイトレートのような非腐食防止性アニオンを出発 L D H 相から除去すること、ならびに他の腐食防止性アニオンおよび / または分子 A を、いわゆる「アニオン交換」の工程で水性媒体中に分散された可溶性腐食防止剤と L D H 粒子との間の化学反応中に含めることが好ましい。優れた結晶性および / または耐腐食性 L D H 相のための L D H 相の使用のためには、アニオン交換が多くの場合必要である。好ましくは、L D H 相の製造中におよび / またはコーティングプロセスのための所望の L D H 相の適用前の出発 L D H 相の処理中にアニオン交換が行われている。別の可能性は、L D H 出発原料のか焼、引き続く再水和による腐食防止性アニオンおよび / または分子 A の組み込みである。本出願の理解内で、用語「アニオン交換」は、アニオンおよび / または分子の交換を含む。

20

【 0 0 4 4 】

アニオン交換は主として、ある特定のアニオンを別の種類のアニオンと少なくとも部分的に交換するという効果である。アニオン交換は典型的には、平衡によって制御される。それは、p H、アニオンの表面電荷、アニオンの選択性、結晶構造間隔およびアニオン対 L D H 相の水素ブリッジ - 結合の可能性に依存する。耐腐食性コーティングの使用のためには、アニオンおよび / または水を、上に述べたような腐食防止性アニオンおよび / または分子 A によって交換することが好ましい。少なくとも 1 つのタイプまたは少なくとも 2 つのタイプの腐食防止性アニオンおよび / または分子 A が L D H 相に使用されてもよい。

30

【 0 0 4 5 】

好ましくは、アニオン交換後に、少なくとも部分的にか焼された L D H 粒子の再水和後に L D H 粒子中に、または L D H 粒子の表面上に含有されるアニオンおよび / または分子 A は、複合フルオリド、クロメート、クロマイト、モリブデート、ホスホモリブデート、ホスフェート、ホスホネート、タングステート、バナデート、たとえばベンゾチアゾール、2 - チアゾリン、ベンゾトリアゾールおよびベンズイミダゾールのようなアゾール、たとえばベンゾエート類、フマレート、ラクテート、オクタノエート、オキサレート、フタレート、サリチレートおよびスクシネートのようなカルボキシレートならびにドデシルベンゼンおよびフェノール化合物からなる群から選択される。

【 0 0 4 6 】

好ましくは、放出可能な化学種 A は、L D H 粒子からコーティング組成物中へ、もしくはその組成物から生成されるコーティング中の L D H 粒子の周囲中へ、放出される。この効果は多くの場合、非か焼 L D H 粒子について本発明で使用される L D H 粒子の最も重要な効果であるように思われる。より好ましいことに、放出可能な化学種 A は、腐食防止性であり、任意選択的に付着性さえ向上させる。

40

【 0 0 4 7 】

好ましくは、水および / またはクロリドおよび / またはサルフェートのような腐食性アニオンが、L D H 粒子の周囲からの吸収中に L D H 粒子中へ組み込まれる。これらの効果はとりわけ、水および / または腐食性アニオンがカバーされた金属表面にもはや損傷をもたらさず得ないかまたはより少ない損傷をもたらさず得るようなものである。

【 0 0 4 8 】

50

コーティング組成物に添加された、そしてそのときその組成物から生成されるコーティング中に含有される任意の種類 of LDH 粒子に加えて、少なくとも1つのタイプのまたは少なくとも2つのタイプの腐食防止剤が、腐食防止性アニオンおよび/または物質Bとしてコーティング組成物中に添加されてもよい。かかるコーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングについては、コーティング組成物またはコーティング中のLDH粒子はそれら自体、任意の腐食防止性アニオンおよび/または分子Aを示してもまたは示さなくてもよい。腐食防止性アニオンおよび/または物質Bは、おそらく含有されてもよく、かつこのコーティング組成物またはコーティング中のLDH粒子からおそらく放出されてもよいものと同じものであってもよい。他の実施形態では、腐食防止性アニオンおよび/または物質Bは、含有され、かつコーティング組成物またはコーティング中のLDH粒子からおそらく放出されるものと同じものではない。しかしながら、さらなる実施形態では、コーティング組成物またはコーティング中のLDH粒子は、いかなる腐食防止性アニオンおよび/または分子Aをも含有せず、その結果腐食防止性アニオンおよび/または物質Bとしての少なくとも1つのまたは少なくとも2つの腐食防止剤の添加から、そしてLDH粒子からではなく、コーティング組成物またはコーティング中に含有されるにすぎない腐食防止性アニオンおよび/または物質があるにすぎない。

10

20

30

40

50

【0049】

a) 腐食防止性アニオンおよび/または分子Aとのアニオン交換、b) 腐食防止性アニオンおよび/または分子Aを含有するLDH相の使用、および/またはc) LDH粒子中に含有されないのみならずもしくは含有されない、またはLDH粒子から放出されないのみならずもしくは放出されないが、コーティング組成物に別々に添加され、従ってその組成物から生成されるコーティング中に腐食防止性アニオンおよび/または物質Bとして含有される腐食防止性アニオンおよび/または分子Aのコーティング組成物またはコーティングでの使用、がより好ましい。

【0050】

腐食防止性アニオンおよび/または物質Bは好ましくは、複合フルオリド、クロメート、クロマイト、モリブデート、ホスホモリブデート、ホスフェート、ホスホネート、タングステート、バナデート、アゾール、たとえばベンゾエート、フマレート、ラクテート、オクタノエート、オキサレート、フタレート、サリチレートおよびスクシネートのようなカルボキシレートならびにドデシルベンゼン、フェノール化合物およびそれらの誘導体からなる群から選択される。これらの用語には、最も広い意味でアニオンおよび物質が含まれ、これは、たとえばホスフェートについて、 $M^{1+}H_2PO_4$ 、 $M^{2+}HPO_4$ 、 $M^{1+}H_2PO_4$ 、 $M^{2+}(H_2PO_4)_2$ 、ジホスフェート、ポリホスフェートおよびアルキルホスフェートのような有機修飾ホスフェートを意味する。

【0051】

ホスフェート、モリブデート、タングステート、バナデート、MBTのようなメルカプトベンゾチアゾールおよびキナルデートに基づいたアニオンおよび物質からなる群から選択される腐食防止剤Bが最も好ましい。

【0052】

それぞれこれらのアニオン、化合物を添加するとき、好ましくはアンモニウム、ナトリウム、カリウムおよびリチウムの塩ならびに有機修飾化合物を使用することができよう。アニオン交換反応は、製造段階中に腐食防止性アニオンおよび/または腐食防止性分子Aをインターカレートするためにまたは吸収するために、そしてまた、たとえば腐食性アニオンの存在によって、pH変化によって、および/または機械的応力によって、トリガされ得る、好ましくは制御されたおよび積極的なやり方で、腐食防止性アニオンおよび/または分子Aを放出するために用いることができる。

【0053】

しかしながら、カーボネート含有LDH前駆体からアニオン交換を開始すると、かかるアニオン交換は多くの場合、カーボネートアニオンとLDH中間層シートとの強い相互作用のためにナイトレート含有LDH前駆体から開始するよりも有効ではない。

【 0 0 5 4 】

アニオン交換によるLDH相からの腐食防止剤の放出のトリガは多くの場合、クロリドのようなハライド、カーボネートおよびサルフェートなどの腐食性アニオンの存在である。たとえば、LDH粒子からの周囲中へのナイトレートアニオンまたはモリブデートアニオンの放出は、クロリドの存在によってトリガされることが明らかとなった。放出の反応速度論は多くの場合、分時間スケールで作動し、その結果、LDH粒子は、アニオン交換のための水溶液中で、約30分で新しいインターカレーティングアニオンで部分的に満たされることができ、その後化学平衡が達成される。腐食防止剤の放出のトリガは、周囲溶液、分散系のpHの変化、および/または湿気のような環境の変化であり得る。しかしながら、かなり低いpHは多くの場合、それぞれ周囲溶液、分散系へのLDH粒子のわずかなまたは強い溶解をもたらし得る。

10

【 0 0 5 5 】

LDH相は一般に、存在する具体的なアニオン、カチオンおよび分子に主として依存して、約3~約12のpH範囲で安定であり得る。水性系の場合には、pHは好ましくは、多くの場合より強い酸性系の溶解と、多くの場合より強いアルカリ性系の沈澱と、の間の中間pH範囲に保たれる。溶解とLDH相の結晶構造を非晶質材料へ導く不可逆構造変化との間のpH間隔は典型的には、3.5~12の、5~11の、6~9の範囲にあるかまたはこれらの範囲の最も広い範囲内のより小さいpH範囲にある。これは、腐食防止性アニオンおよび腐食防止性分子が動作するpH間隔である：かかる腐食防止剤は、アニオンAおよび/または分子Aのタイプのものである。具体的なLDH相については、この範囲は、存在する具体的なアニオン、カチオンおよび分子のタイプに依存する。より高いpHで、結晶性LDH相は、非晶質相へ分解され得るかまたは溶解し得る。

20

【 0 0 5 6 】

LDH相は、多くの場合アニオンの放出の後に、とりわけ3より低い、4よりも低いまたは5よりも低いpHで、ゆっくりと溶解し得る。高いpHは、LDH相中のインターカレーティング腐食防止性アニオンとある程度交換することができるOH⁻を、それぞれ周囲溶液、分散系中へ提供し得る。

【 0 0 5 7 】

一般に、水へのLDH相のわずかな溶解性が、低いpHの水性環境中でのような特有の条件下に観察されており、その結果、カチオンでさえもこの溶解によって周囲中へ放出され得る。しかしながら、カチオン交換が起こることは観察されていない。あるカチオンはまた、合成工程において少量にてインターカレートされ得る、および/またはアニオン交換と別々にもしくは同時に放出され得る。カチオンがLDH構造中の正に帯電した層から放出される場合には、電荷の欠如はそのとき、LDH相における構造の修飾によっておよび/またはアニオンの放出によって相殺されることが起こり得る。

30

【 0 0 5 8 】

LDH相の高い結晶化度は多くの場合、腐食防止性アニオンまたは分子Aを伴う高いオーダーリング度に相当し、そして多くの場合、かかるアニオンの制御された放出にさらに相当する。LDH相がホストマトリックスとして使用されるとき、それぞれ明確に定められた結晶性LDH粒子を生成しない、LDH相を生成しない、LDH相はすべて、LDH粒子がか焼されなかった場合には同LDH粒子は腐食防止剤を収容するためのナノコンテナとして働くであろうことから、耐腐食性向けに限定された用途を有すると考えられる。

40

【 0 0 5 9 】

それらのXRDパターンがインターカレートした腐食防止性アニオンおよび/または分子AをLDH中間層間隔中に示すLDH粒子は、それらのXRDパターンが腐食防止性アニオンおよび/または分子Aのインターカレーションを示さないLDH粒子と比較してより良好な腐食防止性アニオンおよび/または分子Aの放出の制御を提供するように思われる。後者の場合には、これはおそらく、たとえば拡散によって制御され得る、腐食防止性アニオンおよび/または分子Aの非制御放出がただそれだけまたは主として、LDH粒子の外面および多孔性部分から起こり得ることを示すことがある。pHの変化および/また

50

は他のアニオンおよび/または分子Aの存在は、インターカレートしたアニオンおよび/または分子Aの放出をもたらす得る。LDH材料の外側のアニオンおよび/または分子が化学的LDHシステムをより安定にするであろう場合には、またはそれが利用可能なアニオンおよび/または分子の平衡および相対濃度の問題である場合には、これらのアニオンおよび/または分子Aは、実際に存在するアニオンおよび/または分子Aの置換によってLDH構造中へインターカレートしようとするように思われる。

【0060】

その結晶化度は、X線回折XRDで測定され得る。高い結晶化度は、鋭く、かつ強いXRDピークによって見られる。LDH相の高い結晶化度は、低い平均結晶子サイズの粒子について見いだされている。

10

【0061】

好ましくは、LDH粒子は、プレート様のモルフォロジを示す。好ましくは、個々の非塊状および非凝集LDH粒子は、走査電子顕微鏡SEM画像で見られるときに20~1000nmの、40~500nmのまたは60~400nmの範囲のそれらの最長方向でのプレートの平均直径を有する。好ましくは、かかるLDH粒子は、原子間力顕微鏡法AFMでの、または透過電子顕微鏡法TEM技術での推定によって測定されるときに2~200nmの、10~120nmのまたは20~60nmの範囲の、プレートに対する垂直の高さを有する。

【0062】

再水和なしのか焼によって、典型的なLDH相を構成する必須の結晶構造元素をすべて含有するが、真のLDH相に見いだされる構造機能性を欠く材料であるハイドロタルサイト様化合物が生成される。かかるか焼材料は多くの場合「ハイドロタルサイト様材料」または「LDH様材料」と呼ばれる。本発明の理解内で、用語「LDH...」は、かかる「LDH様...」用語を包含するものとする。

20

【0063】

好ましくは、LDH粒子は、少なくとも部分的に脱ヒドロキシル化された粒子を生成するために少なくとも部分的にか焼される。かかる粒子は時として、カリフラワーに類似の、またはか焼水酸化アルミニウム結晶に類似の凝集体および/または塊を示し得る。それらは多くの場合、砂上の楼閣(house of cards)に類似した構造で多くの場合直立している、多くの場合十分に結晶化した小さなプレート内に多かれ少なかれ連続した多孔性を示す。かかる粒子は多くの場合、非常に高い比表面を有し得る。これらの粒子は、それらのアニオンおよび分子を含む水溶液のような液体を吸収するのに有効である。しかしながら、これらのか焼粒子は、それらが再び水と接触する場合に、それらの元の典型的なLDH構造をある程度再構築することができるように思われるので、記憶効果をさらに有するように思われる。か焼LDH相は、非常に反応性が高く、かつ、吸湿性であり、その結果、LDH相の再核形成は十分に可能であるように思われる。従って、コーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングはか焼LDH粒子を含有することが好ましい。

30

【0064】

好ましくは、か焼粒子は再水和される。ここで、元のLDH相の結晶構造はLDH相へ部分的に再構築され、かつ、かかるLDH粒子は腐食防止性アニオンおよび/または分子Aでロードされる。

40

【0065】

好ましくは、コーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングは、LDH粒子の製造中に、少なくとも部分的にか焼されたLDH粒子の再水和中に、放出およびアニオン吸収中とりわけLDH粒子のクロリド吸収のような進行しつつある腐食中に、またはとりわけ乾燥系もしくは溶剤型システムについてLDH粒子の水吸収中に、アニオン交換にかけられた、LDH粒子を含有する。

【0066】

LDH材料がその組成物中に強く保持されたインターカレティングアニオンを有する

50

場合には、アニオン交換方法論は多くの場合、存在するインターカレーティングアニオンおよび分子が中間層空間から容易に置換可能ではないならば、腐食防止性アニオンおよび/または分子AをLDH中間層間隔へインターカレートするための好適なルートではない場合もある。そのときLDH出発原料のか焼のルートが、カーボネートなどの揮発性アニオンを除去するために好ましい。か焼のために、またはか焼および再水和のために使用され得る、LDH相出発原料である、LDH相は好ましくは、腐食防止剤であると本明細書で言及されている所望のアニオンを組み込むための結晶構造を容易に提供することができるものである。従って、カーボネートおよびナイトレートを含むLDH相が最も好ましい出発原料であるように思われる。

【0067】

か焼および再水和のルートによって、LDH粒子の製造は、とりわけ実験室製造について、共沈澱およびアニオン交換のルートによる新たな製造によってよりも時として、迅速かつ容易に行われ得る。腐食防止性アニオンおよび分子Aのローディング度に関して、これらのルートのどちらがより良好であるかは、ローディング度、放出度ならびに腐食性アニオンに対する吸収度が、共沈澱およびアニオン交換のルートと比較してか焼および再水和のルートについて異なる品質レベルにある場合には、それが作業のために選択される個々の化学に依存するので、依然として結論が出ていない。ローディング度が共沈澱およびアニオン交換のルートと比較してか焼および再水和のルートについてわずかに低下し得る、カーボネートベースのLDH相をか焼する場合に、とりわけいくつかの化学系が存在し得る。

【0068】

か焼の程度は、最高か焼温度の、加熱速度の、および、ある程度のか焼の時間の、関数であり得る。とりわけ200~300の温度において、脱ヒドロキシル化は起こる。とりわけ200よりも上または300よりも上の温度である時間後に、LDH相は、かなりの量のカーボネート、ナイトレートおよびヒドロキシドのような揮発性インターカレーティングアニオンを失う。脱ヒドロキシル化は、脱ヒドロキシル化されたLDH相中に依然として存在するカチオンの酸化物の形成をもたらす。か焼の程度は、1~100%の範囲で化学的か焼反応をもたらす得るが、正確に測定することはできない。

【0069】

か焼プロセスは好ましくは制御されたやり方で行われる。それは好ましくは、全体か焼については500~900の範囲の最高温度以下で、または部分か焼については約250~約500の範囲の最高温度以下で行われる。TG-DTA曲線は、アニオンが放出されるおよび/または分解する温度を示す。ナイトレートは、主としてか焼温度に依存して、Zn-Al-NO₃に基づいたLDH相でとりわけ、か焼中に部分的にもしくは全体的に放出されることが観察された。LDH相中のCO₃およびNO₃の分解は多くの場合、250~450の範囲の温度で起こる。これらのアニオンは、CO₂および/またはNO_xのようなガスとして放出される。カーボネートおよび/またはナイトレート含有量を示すLDH相がか焼されてもよく、その後再水和されてもよい。再水和中に、LDH相は部分的に再構築されてもよく、ここで、か焼前の元のLDH相の元の結晶化度の部分的な程度が達せられ得るにすぎない。

【0070】

再水和は「記憶効果」をベースとしており、それによれば、LDH結晶構造は、高温によって破壊されてしまった後に、水およびアニオンの存在下で回復する。LDH構造は、水溶液での製造中よりもはるかに遅い速度で湿気および二酸化炭素から空気中でならびに程度で再構築することさえできる。か焼によって部分的にもしくは全体的に破壊されてしまった脱ヒドロキシル化LDH相の再水和は多くの場合、部分的に再構築されたLDH相をもたらす。しかしながら、バナデートなどの非揮発性成分は通常、また他の無機成分のようにか焼LDH材料中に保持されている。あるLDH前駆体からは、新しい非LDH物質がか焼中に生成され得る。この物質が、ある種のバナデートのようなかかなりの量の高温安定性化合物において生成される場合には、LDH相の部分再構築の可能性はない。

10

20

30

40

50

【0071】

再水和によって得られる再水和度は、TG-DTAの研究から推定することができる。か焼および再水和の後の粉末試料のようなLDH材料の含水量は多くの場合、水吸収により1～50重量%の範囲にまたは3～35重量%のもしくは5～20重量%の範囲にあり得る。再水和の可能性および再水和度は、存在するインターカレーティングアニオンにおよび再水和のプロセス条件に部分的に依存する。LDH相の再構築の最大程度は、低いか焼温度、再水和中の高い浸漬時間および存在する適切なアニオンで達することができる。再水和によって、たとえば酸化マグネシウム、酸化アルミニウムおよびスピネルの混合物は、Mg-Al-X LDH相(式中、Xは、OH⁻のようなインターカレーティングアニオン、腐食防止性アニオンおよび/または分子Aである)を生成する。アニオンローディング含有量は多くの場合、それがLDH相の脱ヒドロキシル化と同一の空間を占める場合には、TG-DTA測定中に識別することができない。

10

【0072】

か焼され、その後再水和されたLDH粒子については、腐食防止性アニオンおよび分子A(「腐食防止剤」)は時として、か焼されそして再水和された粒子の中間層をそのとき意味し得る、および/またはそれらの細孔中により少なくをそのとき意味し得る、かかるLDH粒子の内部部分によりも外面上に多く配置することができる。

【0073】

か焼LDH材料の品質は、温度および加熱の速度に主として依存するが、選択された温度を得るための加熱の速度が遅ければ遅いほど、部分的にもしくは全体的にか焼された粒子は、再水和生成物の結晶化度の向上を考慮してより良好である。おそらく結晶化度さえも向上する。そのとき、再水和中のアニオン吸収度もまた向上し、その結果、より少ない結晶性LDH材料についてよりも腐食防止性アニオンおよび分子Aの高いローディング度が達成され得ると推測される。

20

【0074】

か焼LDH粒子は、ナノトラップと呼ばれてもよい。それらは、か焼LDHおよび/または脱ヒドロキシル化LDH材料中への水分子の組み込みによって水-ナノトラップとして、および/または周囲で利用可能な腐食防止性アニオンおよび/または分子Aの組み込みによってアニオン-ナノトラップとして、動作し得る。これは、再水和に固有のトポタクティック反応に従って起こり得る。か焼され、かつ再水和されたLDH粒子は多くの場合、本発明のあらゆる種類の組成物で優れて動作することが今や見出された。そして、か焼LDH粒子は多くの場合、水を含まないプライマーの組成物で優れて動作するが、水性プライマーが使用される場合には、水-ナノトラップ効果は時として、調合物内で再水和と共に起こるトポタクティック反応のために制限され、そしてアニオン-ナノトラップ効果さえもおそらく既に再構築されたLDH相もしくは複数のLDH相で立証され得るにすぎず、その結果アニオンのみが吸収され得ることが今や見出された。任意のアニオン/分子/アセンブリがLDH構造中に、またはか焼LDH相の場合ほどではなく、インターカレートされているすべての様々なLDH粒子は、アニオン交換メカニズムによって、および/または少なくとも部分的にか焼されたLDH相の再構築によって、クロリドアニオンを取り込むことができると予期される。この取り込みは、アニオンロードしたLDH粒子について、これらのアニオンの一部がインターカレーティング層および/またはLDH粒子の表面上の部位から出るときに起こり得る。クロリドの少ない部分または一定部分のみがかかかるアニオン-ナノトラップ効果によって吸収される場合には、これは、耐腐食性の有意の向上をもたらすであろう。

30

40

【0075】

さらに、実用的な使用下などでコーティングの分解が起こり、コーティング分解がより強い場所で最もしばしば起こる腐食プロセスが始まり、そして金属表面と接触した水残渣のpHの変化を引き起こし得る場合、水残渣のpHは、か焼LDH粒子の存在下にて酸性がより少ない状態に変化する可能性がある。これらの効果はまたおそらく、腐食防止を向上させ得る。

50

【0076】

従って、か焼されても、か焼されそして再水和されても、或いはそうでなくてもよい、本発明のLDH粒子は、それらがLDH粒子から放出されることができるとも1つの放出可能な化学種Aを含有する場合にはナノコンテナとして、LDH粒子の表面上に吸着される腐食防止性アニオン用のナノコンテナとして、放出可能な腐食防止剤B用のナノコンテナとして、および/または、LDH粒子の周囲から水および/またはクロリドのようなアニオンを取り込むことができるナノトラップとして、使用されてもよい。

【0077】

LDH粒子の剥離が、たとえば、中間層相互作用をより弱くするための脂肪酸塩またはアニオン界面活性剤などのそれぞれ親有機性アニオン、分子での中間層無機アニオンの置換後に非水性溶剤の浸漬下に、起こるはずである場合、剥離したLDH粒子は、剥離が別の結晶構造をならびに腐食防止性アニオンおよび分子でのほかにより低いローディングを不可逆的にもたらずので、多くの場合耐腐食性のためにあまり優れていない。

10

【0078】

LDH粒子の特性：

LDH粒子は、かかるLDH粒子が多くの場合プレート様であるので、そしてプレート様粒子が、原子間力顕微鏡法AFMでの、または透過電子顕微鏡法TEM技術での推定によって測定されるときに、多くの場合2~200nmの、10~120nmの、または20~60nmの範囲の、プレートの平面に対する垂直の高さを好ましくは有するので、ナノ粒子で「ナノ」様と呼ばれる。従って、LDH粒子は、それらの構造における放出のための腐食防止性アニオンおよび/または分子Aを含み得る、および/または取り込みにより水、腐食性アニオンおよび/または分子を吸収し得る、ナノコンテナ(ナノトラップ)と見なされてもよい。

20

【0079】

好ましくは、LDH粒子は大部分はプレート様である。好ましくは、LDH粒子は大部分は十分に結晶化している。好ましくは、LDH粒子は、室温で脱イオン水中で測定されるように-30mV以下のまたは少なくとも+30mVの範囲のゼータ電位を示す。それらのゼータ電位は、4~12のもしくは5~11の範囲の、または類似の、しかしながらより限定された範囲のpHに相関性がある。

【0080】

選択されたLDH相は、異なる効果によって腐食防止および他の特性の向上を可能にする。これらの効果のうちで、これらのすべてが、あらゆるタイプのLDH相について、かつあらゆる条件について、起こるわけではない：

30

1. 多くの場合プレート様であり、そして平面接触による金属面の表面をカバーする、粒子のバリア効果(受動的な防食)。

【0081】

2. LDH結晶構造の中間層から放出され得る、粒子の内部部分から浸出され得る、および/またはLDH粒子の外面上に配置され得る、腐食防止性アニオンを含有するLDH相による腐食速度への影響(ナノコンテナからの放出による能動的防食)。

【0082】

3. 腐食防止性アニオンを含有するLDH相による、金属表面もしくはコーティングされた金属表面と接触した溶液または周囲環境と接触した溶液からのクロリドのような腐食性アニオンの吸収による腐食速度への影響(取り込みによる能動的防食)。

40

【0083】

4. 粒子中に捕捉され得る水、および、おそらくはさらに腐食性アニオン、を吸収し得る、好ましくはか焼されたLDH粒子による腐食速度への影響(取り込みによる能動的防食)。水吸収能力は、か焼LDH粒子の吸湿性によって強く高められる。

【0084】

5. これらの特性を向上させることができるプレート様結晶性LDH粒子のLDH粒子のプレートによる付着性および/または機械的特性への影響。

50

第1の好ましい実施形態では、LDH相は、結晶化度および/またはXRD結晶子サイズに従って最適化されても選択されてもよいが、それにもかかわらず、これは、アニオンおよび分子Aのより高いローディング度およびその後金属表面のコーティングのより高い性能品質を保証しない。高い結晶化度は、適切な合成方法論の選択によって、およびこの中で反応剤の濃度、pH、水熱処理の条件および混合速度のような具体的な実験条件の注意深い制御によって獲得され得る。使用される金属カチオンそしてまたインターカレーションアニオンの観点からのLDH水酸化物層の組成はまた、長距離秩序(long-order range)のLDH相に影響を及ぼすであろう。

【0085】

第2の好ましい実施形態では、LDH相は、金属表面上のコーティングの耐腐食性をおそらく向上させ得る、耐腐食性アニオンおよび/または分子Aのタイプの選択に従って最適化されても選択されてもよい。高い耐腐食性は、具体的な金属基板に対して、かつそれが動作するであろう具体的な条件に対して、腐食防止性アニオンおよび/または分子Aの適切な選択によって、および/または、異なる腐食防止性アニオンおよび/または分子Aと、たとえばMBT、モリブデート、ホスホノモリブデートおよびバナデートからなる群からとりわけ選択される腐食防止性アニオンと、の組み合わせによって、獲得され得る。バナデートプラスMBT、シラン/シラノール/シロキサン、シリケートアニオンおよび水ガラスからなる群から選択される少なくとも1つの成分が最も好ましい組み合わせに属する。

10

【0086】

第3の好ましい実施形態では、LDH相は、金属表面上のコーティングの耐腐食性をおそらく向上させ得る、耐腐食性アニオンおよび/または分子Aのタイプの選択に従って最適化されても選択されてもよい。高い塗膜密着性は、LDH粒子を添加することによって獲得され得る。金属表面上の本コーティングの高い付着性は、LDH粒子を添加することによって獲得され得る。

20

【0087】

第4の好ましい実施形態では、LDH相は、LDH粒子のコロイド安定性の向上に従って最適化されても選択されてもよいが、それにもかかわらず、これはまた、アニオンおよび分子Aのより高いローディング度およびその後金属表面のコーティングのより高い性能品質を保証しない。LDH粒子の高いコロイド安定性を獲得するための一可能性は、界面活性剤もしくは高分子電解質などの界面活性化学種の利用によって、または表面の化学的官能化によるLDH粒子の安定化によって、獲得され得る。

30

【0088】

第5の好ましい実施形態では、LDH相は、生成されるコーティングの分解をさもなければもたらし得るであろう、腐食防止剤とコーティングマトリックスとの間の有害な相互作用を回避するかまたは制限するために、そしてまた環境中へのおそらく有毒な腐食防止剤の浸出を制限するために、周囲コーティング組成物または溶液中への腐食防止性アニオンおよび分子Aの自発的な浸出を減少させるように最適化されても選択されてもよい。LDH粒子の周囲コーティング組成物または溶液中への腐食防止性アニオンおよび分子Aの低い浸出速度は、中間層間隔内の腐食防止性アニオンおよび/または分子Aのローディング含有量を損なうことなくLDH粒子の外面上に吸着される防止剤の量を低減するためのLDH粒子の効率的な洗浄によって獲得され得る。

40

【0089】

本発明によれば、水性前処理組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングまたは、

水性不動態化組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングまたは、

水性前処理プライマー組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングまたは、有機溶剤および/または反応性の高いシンナーを含有する非水性前処理プライマー組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングまたは、

水性プライマー組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングまたは、

50

有機溶剤および/または反応性の高いシンナーを含有する非水性プライマー組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングまたは、

水性ペイント組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングまたは、

有機溶剤および/または反応性の高いシンナーを含有する非水性ペイント組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングまたは、

水性エレクトロコーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティング、は好ましくは、腐食防止性アニオン/分子を含有する少なくとも1つのLDH相、腐食防止性アニオン/分子を含有する少なくとも1つの部分的にか焼されたLDH相、および/または腐食防止性アニオン/分子を含有する少なくとも1つの部分的にもしくは全体的にか焼されそして再水和されたLDH相、を含有する。

10

【0090】

好ましくは、コーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングは、少なくとも1つの粒子状LDH相と、それぞれシラン/シラノール/シロキサン、水ガラス、チタン化合物、ジルコニウム化合物、および有機ポリマー/コポリマーからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素とを含有するか、または少なくとも1つの粒子状LDH相と、それぞれシラン/シラノール/シロキサン、水ガラス、チタン化合物およびジルコニウム化合物からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素とを含有する。

【0091】

好ましくは、不動態化組成物、前処理組成物、前処理プライマー組成物、プライマー組成物、ペイント組成物、エレクトロコーティング組成物もしくはそれらの組成物から生成されるコーティングは、少なくとも1つの粒子状LDH相に加えて、少なくとも1つのシラン/シラノール/シロキサン、水ガラス、チタン化合物、ジルコニウム化合物および/または少なくとも1つの有機ポリマー/コポリマーを含有する。

20

【0092】

好ましくは、次の化合物の少なくとも1つが水性コーティング組成物に添加される：

とりわけ0.01~3重量%の量で添加される、複素環化合物、カルボン酸アミドおよび/またはアセチルアセトネート、シトレートおよび/またはラクテートからなる群から選択される少なくとも1つの化合物。

【0093】

より好ましいことに、少なくとも1つの次の化合物が水性コーティング組成物に添加される：

30

メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ヒドロキシキノリンおよび2-メルカプトベンズイミダゾールからなる群から選択される少なくとも1つの複素環化合物；

尿素、チオ尿素、ジメチル尿素、ジエチル尿素、ジブチル尿素、アリルチオ尿素およびメチルチオ尿素からなる群から選択される少なくとも1つのカルボン酸アミド；および/または

金属マンガ、バナジウム、チタンおよびジルコニウムのアセチルアセトネートからなる群から選択される少なくとも1つのアセチルアセトネート、シトレート、ラクテート。

【0094】

40

好ましくは、水ガラスは、ナトリウム、カリウムおよび/またはリチウムに基づいた水ガラスである。好ましくは、コーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングは、少なくとも1つのタイプの水ガラスを、0.1~5のまたは0.5~3重量%の全範囲で含有する。コーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングは水ガラスを含有し、そのとき多くの場合、それがさらに少なくとも1つの複素環化合物、少なくとも1つのカルボン酸アミド、少なくとも1つのキレート、少なくとも1つのチタンもしくはジルコニウム化合物および/または少なくとも1つのpH調整化合物を含有することが好ましい。

【0095】

好ましくは、添加される少なくとも1つのシラン/シラノール/シロキサンは、モノシ

50

リル化合物および/またはビスシリル化合物である。ある実施形態では、ビス(トリアルコキシシリルアルキル)アミンおよびそれらの誘導体からなる群から選択されるビスシリル化合物をそのとき添加することがとりわけ好ましい。好ましくは、シラン/シラノール/シロキサンは、分子当たり少なくとも1つのアミノ、少なくとも1つのイミノおよび/または少なくとも1つのウレイド基を含有する少なくとも1つのSi化合物をベースとする。添加されるシラン/シラノール/シロキサンは好ましくは、分子当たり1つのアミノ基または少なくとも2つのアミノ基を含有してもよい。

【0096】

好ましくは、コーティング組成物は、少なくとも1つのまたは少なくとも2つのシラン/シラノール/シロキサンを、0.01~10の、0.05~7の、0.1~5の、1~5の、0.02~1.5の、0.8~3のまたは1.2~2重量%のシラン/シラノール/シロキサンの全範囲で含有する。好ましくは、その組成物から生成されるコーティングは、少なくとも1つのまたは少なくとも2つのシラン/シラノール/シロキサンを、0.1~80の、0.5~60の、5~60の、1~30の、0.5~15のまたは2~8重量%のシラン/シラノール/シロキサンの全範囲で含有する。

10

【0097】

好ましくは、シラン/シラノール/シロキサンは、アミノアルキルアミノアルキルアルキルジアルコキシシラン、ビス(トリアルコキシシリルアルキル)アミン、アルキルアミノアルキルアミノトリアルコキシシラン、ガンマ-アミノアルキルトリアルコキシシラン、ガンマ-ウレイドアルキルトリアルコキシシラン、N-ベータ-(アミノアルキル)-ガンマ-アミノアルキルトリアルコキシシラン、N-(ガンマ-トリアルコキシシリルアルキル)ジアルキレントリアミン、ポリ(アミノアルキル)アルキルジアルコキシシランおよびそれらの誘導体からなる群から選択される。

20

【0098】

より好ましいことに、シラン/シラノール/シロキサンは、アミノエチルアミノプロピルエチルジエトキシシラン、アミノエチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノエチルアミノプロピルエチルジメトキシシラン、アミノエチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)アミン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン、エチルアミノプロピルアミノトリエトキシシラン、エチルアミノプロピルアミノトリメトキシシラン、ガンマ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ガンマ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ガンマ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-(ガンマ-トリエトキシシリルプロピル)ジエレントリアミン、N-(ガンマ-トリメトキシシリルプロピル)ジエレントリアミン、N-ベータ-(アミノエチル)-ガンマ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ベータ-(アミノエチル)-ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ポリ(アミノエチル)エチルジエトキシシラン、ポリ(アミノエチル)エチルジメトキシシラン、ポリ(アミノエチル)メチルジエトキシシラン、ポリ(アミノエチル)メチルジメトキシシランおよびそれらの誘導体からなる群から選択される。

30

【0099】

ある実施形態では、少なくとも1つのチタン化合物および/またはジルコニウム化合物が金属表面を酸洗いするための化合物であり、金属表面上に直接酸化物コーティングを生成するための化合物であり、キレートであり、錯化剤でありおよび/または有機ポリマー/コポリマー用の架橋剤であることが好ましい。好ましくは、チタン化合物および/またはジルコニウム化合物は、アセチルアセトネート、カーボネート、シトレート、複合フルオリドおよびラクテートからなる群から選択される。好ましくは、この群の個々の化合物は、0.005~5重量%の、または0.1~2重量%の範囲の量でコーティング組成物に添加される。好ましくは、この群の個々の化合物は、0.1~1重量%の、または1~8重量%の範囲の量でそれから生成されるコーティング中に含有される。

40

【0100】

好ましくは、コーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングは、

50

少なくとも1つの有機ポリマー/コポリマーと任意選択的に分散剤のような少なくとも1つの添加剤とを(さらに)含有する。好ましくは、前処理組成物、不動態化組成物もしくはそれらから生成されるコーティングは、たとえば少なくとも1つのアクリル樹脂の、少なくとも1つのエポキシ樹脂の、および/または少なくとも1つのポリウレタン樹脂の、少なくとも1つの有機ポリマー/コポリマーを、0.1~40重量%の、もしくは4~25重量%の範囲の全含有量で含有するかまたは有機ポリマー/コポリマーをまったく含有しない。好ましくは、前処理プライマー組成物、プライマー組成物、ペイント組成物、エレクトロコーティング組成物もしくはそれらの組成物から生成されるコーティングのどれも、3~90重量%の、20~70重量%の、25~55重量%の、または30~40重量%の範囲の全含有量で、たとえば少なくとも1つのアクリル樹脂の、少なくとも1つのエポキシ樹脂の、少なくとも1つのポリカーボネート樹脂の、少なくとも1つのポリウレタン樹脂の、少なくとも1つのアイオノマーの、少なくとも1つのポリエーテルのおよび/または少なくとも1つのポリエステルを少なくとも1つの有機ポリマー/コポリマーを含有する。

10

20

30

40

50

【0101】

典型的には、添加される有機ポリマー/コポリマーのタイプは限定されない。

本発明によるプライマーおよび/またはペイント組成物は、少なくとも1つの有機ポリマー物質に加えて、a) プライマー、ペイントおよびエレクトロコーティング組成物用の典型的におよび/または多くの場合使用される試薬としてのほとんど非粒子状の添加剤、b) 消泡剤、均染剤、接着促進剤、排気剤、レオロジー剤、防汚剤のような組成物を最適化するためにある実施形態で特に使用されてもよいa) に属さない非粒子状の特殊添加剤、c) たとえば酸化ケイ素、シリケートおよび/または酸化チタンのような任意の酸化物、任意のホスフェート、耐腐食性または艶消効果のようなある種の光学的効果のような特性を供与し得る、任意のクロメートに基づいた粒子状材料、イソシアネート、ポリアミン付加体、ジルコニウム化合物および/またはシランに基づいたような任意の架橋剤、ならびに/またはアルコール、アセテート、エーテル、エーテルエステルおよび/もしくはエステルに基づいたような少なくとも1つの溶剤、を含有してもよい。有機ポリマー物質は、オリゴマー、ポリマー、コポリマーおよび/またはブロックコポリマーであってもよい。

【0102】

少なくとも1つの有機ポリマー/コポリマーを含有するすべてのこれらのコーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングは、それらの化学組成の点で広範囲に変更できる。それらは、それぞれがイソシアネートのような架橋剤、イソシアヌレートおよびメラミン化合物、光開始剤、シラン/シラノール/シロキサン、ポリシロキサン、チタン化合物、ジルコニウム化合物、水ガラス、腐食防止剤、染料、腐食防止性粒子もしくはナノ粒子のような顔料、着色顔料、艶消剤、美白顔料、導電性顔料、表面改質剤、コーティング組成物の構造粘性および/またはチキソトロピーを修飾するための試薬、pH調整化合物および殺生物剤のような添加剤、消泡剤、分散剤、フロー制御剤、均染剤、安定化剤ならびに湿潤剤からなる群から選択される少なくとも1つの化合物をさらに含有してもよい。組成物および組成物に添加される構成要素は一般によく知られている。

【0103】

前処理組成物または不動態化組成物については、それがフルオリド、酸化物、リン化合物、チタンおよび/またはジルコニウム化合物、アルミニウム、クロム、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルおよび亜鉛の少なくとも1つの化合物、アルカリ金属化合物、シラン/シラノール/シロキサン、シリケート、有機ポリマー/コポリマー、腐食防止剤、錯化剤、pH調整化合物および/またはあらゆるタイプの添加剤を含有することが好ましいこともある。かかる組成物は、アルカリ性型のまたは酸性型のいずれかであってもよく、ここで、約7のpHがこれらの少なくとも1つのpH範囲に含められてもよい。時として、使用される腐食防止剤が塗膜密着性を悪化させないように注意されなければならない。

【0104】

前処理プライマーについては、プライマー組成物については、ペイント組成物については、およびエレクトロコーティング組成物については、分散系が、たとえば少なくとも1つの表面改質剤の添加で十分に安定化されることが好ましいこともある。これに代わる方法において、唯一の実施形態では、全LDH粒子の少なくとも50%が金属表面上にまたは既にコーティングされた金属表面上にあるように、好ましくはそれぞれ前処理プライマー、プライマーコーティング中にグラジエントとして、LDH粒子を金属表面上にまたは既にコーティングされた金属表面上に容易にそして高い百分率まで沈降させることが好ましいこともある。そのとき金属表面近くでLDH粒子の含有量のグラジエントがおそらく生成される場合もある。ある実施形態では、全LDH粒子の少なくとも80%が金属表面上にまたはコーティングされた金属表面に直接接触しているかまたは1μm以下の距離にある。時として、前処理組成物、前処理プライマー組成物、プライマー組成物、ペイント組成物またはエレクトロコーティング組成物に使用される腐食防止剤が、かかる液体組成物の品質、その組成物から生成されるコーティングの品質に影響を及ぼさないように、さらにまたは使用される腐食防止剤がプライマー、ペイントもしくはエレクトロコーティングまたはとりわけそれに使用される有機網状構造を破壊しないように注意しなければならない。

10

【0105】

MBTのようなある種の腐食防止性アニオンの濃度が余りにも高い場合には、コーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングは、低い塗膜密着性によって損なわれ得る。

20

【0106】

ある方法では、LDH塊がパールミルでのようなミリング工程中にバラバラに壊される場合に、より良好な結果がしばしば得られるので、とりわけ任意のプライマーについて、プロセス連続の最後の工程にではなく、すなわちミリング工程の前にLDH粒子を添加することが好ましい。パールミルは、非常に高い剪断をもたらすことができ、粒子細粒を粉砕するとともに集塊が起こり得ないようにこれらを安定化させるのに役立つ。さもなければかかる塊は、プライマーもしくはペイント組成物の特性を損なうことがあり、その組成物から生成されるコーティングの耐腐食性を著しく損ない得る。

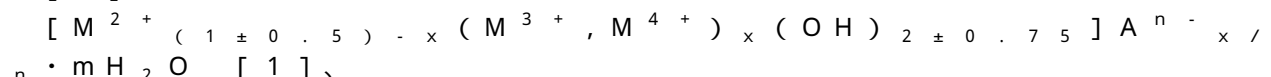
【0107】

か焼LDH粒子について、熟成および貯蔵はおそらくこれらの粒子の特性に影響を及ぼすことが分かっている。

30

好ましくは、本発明は、有機コーティングの前に前処理組成物でコーティングするための組成物で、後続の有機コーティングを意図しない不動態化組成物で、前処理プライマー組成物もしくはエレクトロコーティング組成物で、金属表面をコーティングする方法、または有機コーティングの前に前処理組成物でコーティングするための組成物もしくは後続の有機コーティングを意図しない不動態化組成物で金属表面をコーティングする方法であって、

各1つのコーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングが、一般式[1]、



40

[式中、 M^{2+} 、 M^{3+} および M^{4+} は、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 V^{3+} 、 Si^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} および Zr^{4+} からなる群から選択されるそれぞれ二価、三価、四価カチオンであり、カチオン M^{3+} が存在する必要はないかまたはカチオン M^{4+} が存在する必要はなく、

x は、 $0.1 \sim 0.5$ または $0.2 \sim 0.33$ の範囲にある、三価対二価および三価金属カチオンの合計の比 $(M^{3+} + M^{4+}) / (M^{2+} + M^{3+} + M^{4+})$ であり、

A^{n-} は、 n が $0.1 \sim 100$ の範囲にある状態でインターカレートした化学種Aの全体負電荷を示し、

50

これらのアニオン A および / または分子 A は、ヒドロキシド、フルオリド、カーボネート、ナイトレート、サルフェート、クロメート、クロマイト、モリブデート、ホスホモリブデート、ホスフェート、ホスホネート、タングステート、バナデート、アゾール、カルボキシレートのアニオン、ドデシルベンゼン、フェノール化合物、アニオン界面活性剤ならびにタンパク質およびキナルジックスのような生体分子からなる群から選択され、

または A^{n-} は、n が 0.1 ~ 100 の、1 ~ 20 の範囲にある状態でアニオン A、分子 A および分子 A とのアセンブリからなる群から選択されるインターカレートした化学種 A の全体負電荷を示し、

これらのアニオン A は、ヒドロキシド、フルオリド、カーボネート、ナイトレート、サルフェート、クロメート、クロマイト、モリブデート、ホスホモリブデート、ホスフェート、ホスホネート、タングステート、バナデート、アゾール、カルボキシレート、ドデシルベンゼン、フェノール化合物およびアニオン界面活性剤のアニオンからなる群から選択される]

を示す少なくとも 1 つの層状複水酸化物 (LDH) 相に基づいた粒子を含有し、

および / または各 1 つのコーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングが、酸化物、複酸化物、複合酸化物、水酸化物、少なくとも 1 つの LDH 相、アニオン A および分子 A からなる群から選択される物質の混合物を主としてベースとする、少なくとも部分的にか焼されたおよび / または部分的にもしくは全体的にか焼され次に再水和された LDH 粒子を含有する、

方法を対象とする。

【0108】

好ましくは、本発明は、有機コーティングの前に前処理組成物でコーティングするための組成物で、後続の有機コーティングを意図しない不動態化組成物で、前処理プライマー組成物で、プライマー組成物で、ペイント組成物でもしくはエレクトロコーティング組成物で、鉄または亜鉛に富む金属表面をコーティングする方法であって、

各 1 つのコーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングが、一般式 [1]、

$[M^{2+}_{(1 \pm 0.5)} \cdot x (M^{3+}, M^{4+}) \cdot x (OH)_{2 \pm 0.75}] A^{n-} \cdot x / n \cdot m H_2O$ [1]、

[式中、 M^{2+} 、 M^{3+} および M^{4+} は、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 V^{3+} 、 Si^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} および Zr^{4+} からなる群から選択されるそれぞれ二価、三価、四価カチオンであり、カチオン M^{3+} が存在する必要はないかまたはカチオン M^{4+} が存在する必要はなく、

x は、0.1 ~ 0.5 または 0.2 ~ 0.33 の範囲にある、三価対二価および三価金属カチオンの合計の比 $(M^{3+} + M^{4+}) / (M^{2+} + M^{3+} + M^{4+})$ であり、

A^{n-} は、n が 0.1 ~ 100 の範囲にある状態でインターカレートした化学種 A の全体負電荷を示し、

これらのアニオン A および / または分子 A は、ヒドロキシド、フルオリド、カーボネート、ナイトレート、サルフェート、クロメート、クロマイト、モリブデート、ホスホモリブデート、ホスフェート、ホスホネート、タングステート、バナデート、ベンゾエート類、フマレート、ラクテート、オクタノエートおよびオキサレートのカルボキシレートのアニオン、デシルベンゼン、フェノール化合物、アニオン界面活性剤ならびにタンパク質およびキナルジックスのような生体分子からなる群から選択される]

を示す少なくとも 1 つの層状複水酸化物 (LDH) 相に基づいた粒子を含有し、

および / または各 1 つのコーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングが、酸化物、複酸化物、複合酸化物、水酸化物、少なくとも 1 つの LDH 相、アニオン A および分子 A からなる群から選択される物質の混合物を主としてベースとする、少なくとも部分的にか焼されたおよび / または部分的にもしくは全体的にか焼され次に再水和された LDH 粒子を含有する

10

20

30

40

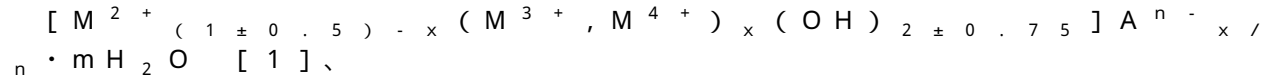
50

方法を対象とする。

【0109】

さらに好ましいことに、本発明は、有機コーティングの前に前処理組成物でコーティングするための組成物で、後続の有機コーティングを意図しない不動態化組成物で、前処理プライマー組成物で、プライマー組成物で、ペイント組成物でもしくはエレクトロコーティング組成物で、金属表面をコーティングする方法であって、

各1つのコーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングが、一般式[1]、



[式中、 M^{2+} 、 M^{3+} および M^{4+} は、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 V^{3+} 、 Si^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} および Zr^{4+} からなる群から選択されるそれぞれ二価、三価、四価カチオンであり、カチオン M^{3+} が存在する必要はないかまたはカチオン M^{4+} が存在する必要はなく、

x は、 $0.1 \sim 0.5$ または $0.2 \sim 0.33$ の範囲にある、三価対二価および三価金属カチオンの合計の比 $(M^{3+} + M^{4+}) / (M^{2+} + M^{3+} + M^{4+})$ であり、

A^{n-} は、 n が $0.1 \sim 100$ の範囲にある状態でインターカレートした化学種 A の全体負電荷を示し、

これらのアニオン A および / または分子 A は、ヒドロキシド、フルオリド、カーボネート、ナイトレート、サルフェート、クロメート、クロマイト、モリブデート、ホスホモリブデート、ホスフェート、ホスホネート、タングステート、バナデート、アゾール、たとえばベンゾエート類、フマレート、ラクテート、オクタノエート、オキサレート、フタレート、サリチレートおよびスクシネートのようなカルボキシレートのアニオン、デシルベンゼン、フェノール化合物、アニオン界面活性剤ならびにタンパク質およびキナルジックのような生体分子からなる群から選択される]

を示す少なくとも1つの層状複水酸化物(LDH)相に基づいた粒子を含有し、

LDH粒子が少なくとも部分的にか焼されているか、またはLDH粒子が酸化物、複酸化物、複合酸化物、水酸化物、少なくとも1つのLDH相、アニオン A および分子 A からなる群から選択される物質の混合物を主としてベースとするようにLDH粒子が部分的にもしくは全体的にか焼され次に再水和されている、

方法を対象とする。

【0110】

好ましくは、コーティング組成物は、コーティング組成物のおよび / またはその成分の、分散のための、沈降防止のための、安定化のための、および / または長期安定化のための、表面改質剤をさらに含有する、および / またはコーティング組成物の構造粘性および / またはチキソトロピーを改質するための試剤をさらに含有する。この安定化は、たとえば沈降防止剤として、とりわけ長期安定化といった分散系品質のための安定化剤として、たとえば湿潤剤としておよび / またはたとえば界面活性剤と共に、たとえばシラン/シラノール/シロキサンのLDH粒子のグラフトによる、たとえばLDH粒子の表面上への透過性ポリマー/コポリマーのおよび / またはバイオポリマーの物理的吸着による、LDH粒子の表面の、コーティング組成物または両方の、いずれかの物理的および / または化学的改質に関係し得る。LDH粒子のためのかかる表面改質剤は好ましくは、任意の界面活性剤から、任意のシラン/シラノール/シロキサンから、ならびにファンデルワールス力、水素結合および静電相互作用によってLDH表面と相互作用する任意の他の界面活性剤から、なる群から選択される。

【0111】

LDH粒子の表面の官能化のためのかかる表面改質剤は好ましくは、アルコール、ポリオール、カルボン酸、シラン/シラノール/シロキサンおよびLDH表面に化学結合する任意の他の化学種からなる群から選択される。

10

20

30

40

50

【0112】

コーティング組成物へのそれらの添加前の別個の製造工程もしくは修飾工程におけるたとえばシラン/シラノール/シロキサンでのLDH粒子の官能化は、LDH粒子とコーティング組成物の他の構成要素との間の相溶性に、および/または、LDH粒子の沈降の減少に、重大な影響を及ぼし得る。必要に応じて、チキソトロピック組成物が使用されてもよい。

【0113】

好ましくは、コーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングは、とりわけ分散系であるコーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングで、LDHコロイド安定性が凝集および沈降を防ぐためのある含有量の安定剤をその表面上に示すLDHを含有する。

10

【0114】

コーティング組成物は、水溶液、水性分散系、非水溶液、非水性分散系、エマルジョンまたはそれらの任意の組み合わせであってもよい。水性コーティング組成物のpHは好ましくは、3超、3超または5超であり、好ましくは12未満、11未満、10未満または9未満であり、特に好ましいことに4~12、4.5~10.5または5~9の範囲に、非常に特に好ましいことに5~8の範囲にまたは6~9の範囲にある。異なるコーティング組成物は、各タイプのコーティング組成物に典型的であるような先行技術の周知のプロセス条件および工程で製造されてもよい。

20

【0115】

好ましくは、LDH粒子を含有するコーティング組成物およびその組成物から生成されるコーティングは、たとえば鋼の、他の鉄ベースの基板の、亜鉛および/またはアルミニウムコーテッド鋼の、冷間圧延鋼(CRS)の、溶融亜鉛めっき(HDG)の、電気化学亜鉛めっき鋼(EG)の、Galfan(登録商標)(ZA)、Galvalume(登録商標)(GA)および(ZMG)のような、亜鉛-アルミニウム、アルミニウム-亜鉛または亜鉛-マグネシウム合金の、AA2024クラッドおよびAA2024アングラッドのようなAlCuMgに基づいた、AA2050、AA2090およびAA2196のようなAlCuLiに基づいた、AA5024のようなAlMgScに基づいた、AA5083のようなAlMgに基づいた、AA6013およびAA6056のようなAlMgSiCuに基づいた、および/またはAA7075、AA7449およびAA7475のようなAlZnMgCuに基づいたもののような他のアルミニウム合金の、技術的に純粋なアルミニウムの、AZ31、EL21、EL43およびWE43のようなマグネシウム合金の、TA6Vのようなチタン合金の、他の亜鉛含有合金の、技術的に純粋なアルミニウムおよび/または技術的に純粋な亜鉛の、任意選択的に既に以前にコーティングされていてよい、金属表面をコーティングするために使用される。かかる既にコーティングされた金属表面は、たとえば、任意の前処理層、任意の不動態化層、任意の後処理層、任意の後リンス層または任意のオイル層のような任意のコーティングを金属表面上に残す処理プロセスによって既に処理されている金属表面を含む。好ましくは、LDH粒子含有コーティング組成物およびその組成物から生成されるコーティングは、鋼、溶融亜鉛めっき鋼(HDG)、電気亜鉛めっき鋼(EG)および/またはアルミニウム合金の表面をコーティングするために、または鋼、溶融亜鉛めっき鋼(HDG)および/またはe-亜鉛コーテッド鋼(EG)の表面をコーティングするために使用される。アルミニウム合金の中で、とりわけ、AA2024のようなAlCuMgに基づいた銅含有アルミニウム合金は、比較的低い耐腐食性を示し、そして許容される防食特性を確立するためのペイント系にとっての最大の課題を表すことがよく知られている。

30

40

【0116】

アルミニウム合金について、とりわけ航空機の建造のためのそれらの使用について、LDH粒子を含有するプライマーおよび/またはペイント組成物の適用前の処理として、クロム酸に基づいたかクロム硫酸に基づいたかのいずれかの酸洗組成物を、たとえば硫酸に基づいた、酒石酸および硫酸に基づいた、リン酸に基づいた、またはリン酸、酒石酸およ

50

び硫酸に基づいた、またはクロム(III)化合物に基づいた水性化成コーティング組成物に基づいた水性組成物を使った陽極酸化を用いることが好ましい。

【0117】

好ましくは、本目的は、1.) それらが少なくとも1つの放出可能な腐食防止性化学種Aをインターカレーティング層中に含有する場合、ナノコンテナとしてのLDH粒子、2.) LDH粒子の表面上に吸着される放出可能な腐食防止性アニオン/分子用のナノコンテナとしてのLDH粒子、3.) 主としてアニオンをおよび/または少ない程度で水分子をLDH粒子の周囲から取り込むことができるナノトラップとしての非か焼LDH粒子、および/または4.) アニオンおよび/またはかなりの程度の水をLDH粒子の周囲から取り込むことができるナノトラップとしてのか焼された、もしくは、か焼されそして再水和されたLDH粒子、での金属表面の腐食防止のためのLDH粒子の使用方法でさらに達成される。

10

【0118】

より好ましい実施形態では、本目的は、前処理コーティング、プライマーコーティング、ペイントコーティングおよびエレクトロコーティングからなる群から選択される少なくとも2つの異なるコーティングをベースとする金属表面の腐食防止のためのコーティング系の使用方法であって、これらのコーティングの各1つがLDH粒子および/または全体的にか焼されたLDH粒子を含有する方法でさらに達成される。かかるコーティング系は、コイルに関しておよび/またはアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム合金、アルミニウム合金コーテッド鋼、亜鉛コーテッド鋼のシートに関しておよび/または亜鉛合金コーテッド鋼に関してとりわけ興味深いものであり得る。

20

【0119】

本使用法は好ましくは、1.) それらが、周囲中へ放出されてもよい、少なくとも1つの放出可能な腐食防止性化学種Aをインターカレーティング層中に含有する場合、ナノコンテナとしての、か焼されていても、か焼されそして再水和されても、あるいはそうでなくてもよい、LDH粒子、2.) 周囲中へ放出されてもよい、LDH粒子の表面上に吸着される放出可能な腐食防止性アニオン/分子用のナノコンテナとしての、か焼されていても、か焼されそして再水和されても、あるいはそうでなくてもよい、LDH粒子、3.) 主としてアニオンをおよび/または少ない程度で水分子をLDH粒子の周囲から取り込むことができるナノトラップとしての非か焼LDH粒子、および/または4.) アニオンおよび/またはかなりの程度の水をLDH粒子の周囲から取り込むことができるナノトラップとしての、か焼された、もしくはか焼されそして再水和されたLDH粒子、で達成され得る。好ましくは、取り込まれるアニオンは、金属表面の腐食防止および分解に対して典型的には最も危険なアニオンである、そして多くの場合水性周囲中に含有される、クロリドアニオンである。

30

【0120】

好ましくは、本発明の方法は、少なくとも1つの金属材料でできた部品の、コイルまたはシートのようなコイル部分の金属表面の前処理または処理のために用いられる。好ましくは、本発明のコーティングされた金属表面は、一般産業での、自動車産業での、航空宇宙産業でのおよび/または建設での用途向けに使用される。

40

【0121】

インターカレートしたヒドロキシドアニオンを有する、および腐食防止性アニオンAを有するまたはLDH粒子の表面上の吸着されるたとえば2-メルカプトベンゾチアゾールMBTに基づいた腐食防止性分子Aを有するMgAl-ベースのLDH相は、とりわけ約3~約12のpH範囲の酸性水性系に対して優れており、そして亜鉛含有金属表面が保護される場合に好ましいことが今や見出された。

【0122】

腐食防止性アニオンAを有する、または2-メルカプトベンゾチアゾールMBTのようなたとえば有機アゾールベースの化合物に基づいた腐食防止性分子Aを有するLDH粒子は、生成されるコーティングに疎水性を供与できることが今や見出された。疎水性効果は

50

、接触角測定によって証明されている。この効果は、不動態化コーティング、クリアコートコーティングまたはトップコートコーティングのような最上部コーティングであるコーティングのためにとりわけ有用であり得る。この効果は、周囲中のクロリドのようなアニオンの存在下でたとえばZnベースのLDH粒子と特別に関連があり得る。

【0123】

意外にも、少なくとも1つの腐食防止剤Aおよび/またはBをさらに含有するコーティング組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングは、腐食防止および任意選択的に塗膜密着性さえをも高めることが今や見出された。腐食防止性アニオンおよび/または物質Bをベースとする腐食防止剤Bは、コーティング組成物に添加されるLDH粒子中に含有されるものと同じ腐食防止性アニオンAおよび/または分子Aを、および/または別の化学塩基を、化学的にベースとしてもよい。a) LDH粒子中の腐食防止性アニオンAとしてのMBTと、MBTとしてさらに添加される化合物Bとの組み合わせ、ならびにb) LDH粒子中の腐食防止性アニオンAとしてのバナデートアニオンとさらに添加されるMBT化合物Bとの組み合わせは、とりわけその組成物から生成されるコーティングに秀でた結果を与えることが明らかとなった。

10

【0124】

意外にも、腐食防止性アニオンおよび/または腐食防止性分子Aについて、LDH相は少なくともそのとき周囲水溶液にゆっくりおよび部分的に溶解するかもしれないが、LDH相をpH4を下回っても使用することが可能であることが今や見出された。LDH相はそれ自体、とりわけそれがより高い含有量で存在する場合におよび/またはOH⁻が、LDH粒子のアニオン交換または溶解によって放出されることができ、インターカレートしたヒドロキシドとして存在するときに、pH緩衝剤として作用し得る。この効果は、2-メルカプトベンゾチアゾールMBTについて驚くべきことに見いだされたし、この効果はキナルジックスでもまた起こることが予期される。

20

【0125】

耐腐食性コーティングにおけるLDH粒子の効果の最適化において、腐食防止性アニオンおよび/または分子Aのロードの総量を増加させること、およびそれと共に生成されるコーティングの耐腐食性を向上させることが可能であることが今や見出された。かかるLDH粒子は、腐食防止剤のインターカレーション後にいかなる洗浄も用いないか、またはより少ない洗浄を用いるにすぎない、製造方法で製造することができる。それにもかかわらず、増加する耐腐食性は、a) 腐食防止性アニオンおよび/または分子AがLDHの中間層間隔内に吸収されるときに、ならびにb) 放出可能なアニオンおよび/または分子AがLDH粒子の外面上に吸着され、同時に利用されるときに達成されるが、そのときa)の放出およびb)の放出は典型的には異なる時間においてであり、おそらくb)の放出は制御され得ず、そしておそらくa)の放出は化学系でb)の放出と同時に起こり得ないことが注意されなければならない。普通は、インターカレーション腐食防止剤a)は、吸着アニオンよりも好ましく、吸着腐食防止剤b)は、防止剤がコーティング組成物の成分と、とりわけ有機ポリマー/コポリマーとおよび/または少なくとも1つのシラン/シラノール/シロキサンと有害にも反応し得る場合に主として、時として望ましくない。従って、かかる化学反応は、この物質をコーティング組成物に添加することによって以前に別々におよび容易に試験され得る。表1が示すように、最良のコーティング結果は、アニオン交換後の徹底的な洗浄で得られる。表1：新たに製造されたLDH粒子におけるインターカレーションアニオンIAおよび吸着アニオンAAのローディング後の洗浄条件に依存するローディングおよび放出挙動に関する概要

30

40

【0126】

【表 1】

	アニオンロードプロセス	アニオンロード後の処理プロセス			アニオン放出プロセス
		A) 洗浄なし	B) 2回の洗浄	C) 4回の洗浄	
インターカレート アニオンIA	十分	大いに可能	大いに可能	大いに可能	十分かつ 制御下
吸着アニオン AA	十分	中程度に 可能	ある程度 のロード	低ロード	十分だが 非制御
ローディング 度 IA	最大	最大	最大	最大	最大
ローディング 度 AA	最大に 可能	最大	中程度 または低	低または ごく少量	-
コーティング 組成物の品質	-	低	良好	非常に良好	-
コーティング の耐腐食性	-	中程度	良好	非常に良好	-

10

20

30

40

50

一方、同じタイプのLDH粒子中にインターカレートした、しかしながら別々にロードされたMBTおよびバナデートならびにホスフェートおよびバナデートの組み合わせのような、異なってロードされたLDH粒子の特異な組み合わせが好ましいことが意外にも今や見出された。かかるLDH粒子がコーティング組成物で組み合わせられる場合、生成されるコーティングは、同じ総量のこれらのタイプのロードされたLDH粒子の1つのみが添加されたコーティングと比較して著しくより良好な耐腐食性結果を示す。

【0127】

先ず容易に置換できるナイトレートおよび/またはクロリドアニオンを含有するLDH相から開始し、次にこれらをMBTのようなアゾール、モリブデート、ホスホモリブデート、ホスフェート、キナルジックス/キナルデートまたはバナデートをベースとするもののようなアニオンと交換することが特に好ましいことが今や見出された。その理由は、コーティング組成物およびコーティング中で最初から自由にアクセスできるこれらのアニオンおよび/または分子Aを有するよりも、LDH粒子中にインターカレートされたこれらのアニオンおよび/または分子Aであって、それらから生成される化合物をも含めて同アニオンおよび/または分子AをLDH粒子中に維持することが明らかにより良好であることと、これらのアニオンおよび/または分子はさもなければ、塗膜密着性、不動態化および/または耐腐食性を考慮してその組成物から生成されるコーティングに影響を及ぼし得ることと、による。この効果は、使用されるLDH構造および相の層の組成物とは、カチオンとは、ならびにLDH相とは、無関係であるが、ただし腐食防止剤には依存するように思われる。

【0128】

意外にも、LDH粒子を含有するコーティングで被覆された腐食性金属表面の使用中に任意の自己回復プロセスが時として起こり得ることが今や見出された。たとえば高速液体クロマトグラフィーでの測定は、腐食防止性アニオンの放出が、存在する腐食性クロリドアニオンの量の増加により、および/またはpH緩衝剤作用により、たとえば起こり得るpH変化によってトリガされることを示す。かかるpH変化はそのとき、LDH粒子からの腐食防止性化学種Aの放出を引き起こし得る。そして、腐食防止性化学種AがLDH粒子から放出されること、および、クロリドアニオンのような腐食性アニオンがその代わりに吸収されること、が起こることさえあり得ることがLDH粒子またはLDH修飾組成物に関するX線回折測定から推測される。

【0129】

M B Tと一緒に生成されるコーティング中へのOH⁻の放出によって生成されるpHの増加による金属表面の不動態化の組み合わせに起因する、改善された防食は、吸着されたM T BおよびインターカレートしたOH⁻を有するL D H粒子について得られることが意外にも見出された。この効果は、亜鉛ベースの基材およびM g (3) A l (1) - M B T L D Hに基づいたL D H粒子に関してとりわけ見いだされた。

【 0 1 3 0 】

さらに、非常に向上した防食が、か焼L D H粒子の添加によって得られることが意外にも見出された。

L D H - V O_xに基づいたL D H粒子とL D H - M B Tに基づいたL D H粒子との組み合わせの使用が、それぞれL D H粒子なしでのM B Tにまたはバナデートに基づいた腐食防止剤の添加よりも防食および塗膜密着性の点で良好であることが明らかに示され、そしてL D H - V O_xまたはL D H - M B T単独の添加よりもまた良好であることが明らかに示されたことは意外であった。

10

【 0 1 3 1 】

少なくとも1つのL D H相の粒子の添加がより良好な腐食防止および塗膜密着性をもたらし得ることが今も見出された。

少なくとも2つのタイプの異なるアニオンロードしたL D H粒子の組み合わせならびに1タイプのアニオンロードしたL D H粒子と別個の腐食防止性アニオンBとの組み合わせがコーティングの品質の優れたな向上をもたらすことが今また明らかとなった。

20

【 0 1 3 2 】

非常に異なるタイプのL D H粒子は多くの場合、これらの粒子がどのようにして製造されたか、それらがか焼される場合またはそれらがか焼されそして再水和される場合に、L D H粒子がどのように交換アニオンでロードされるかまたはされないかとは無関係に、それを使って生成されるコーティングの非常に良好な耐腐食性をもたらし得ることが今も見出された。

【 0 1 3 3 】

非常に異なるタイプのL D H粒子は、それを使って生成されるコーティングの耐腐食性のある一定の向上または著しい向上をもたらし得ることが今も見出された。

異なるタイプのL D H粒子は、とりわけパールミルを用いるときに、集塊なしに分散系に十分に分配され得ることがさらに今も見出された。パールミルを用いるとき、とりわけL D H粒子の塊および凝集体を回避することによって、均一な組成物および均一なコーティングを生成することが可能である。

30

【 0 1 3 4 】

かかるナノコンテナのためのようなL D H粒子の使用は、防止剤の大部分または全てがL D H粒子に結合しているので、プライマーもしくはペイント組成物のような組成物が、使用されるプライマーもしくはペイント組成物と融和的である(c o n c i l i a t o r y)および相溶性であることを可能にすることがさらに今も見出された。従って、腐食防止性アニオンおよび/または分子Aは、かかるキャリア粒子なしに別々に添加された、かかるアニオンまたは分子Aが組成物で問題を引き起こすであろう場合でさえ、もちろん添加量に依存して、用いられる化学系においてほとんど支障をきたさない。これは多くの場合、より良好な塗装性、より長い貯蔵安定性およびより良好な耐腐食性をもたらし得る。

40

【 0 1 3 5 】

腐食防止性アニオンおよび/または分子Aが無い場合又は有る場合のL D H粒子をこれらの生成物中へ組み込む優れた可能性のために、ならびにその組成物から生成され得る完璧なコーティングのために、クロメートを含まない組成物で今日生成されるものよりも多くの場合良好である耐腐食性結果が得られる。

【 0 1 3 6 】

さらに、アニオンまたは分子Aを含有するL D H粒子の、および/または2 -メルカプトベンゾチアゾールM B Tのような少なくとも1つのアゾール化合物に基づいた別個の腐食防止剤化合物Bの、使用が生成されるコーティングに疎水性を供与できることが今も見

50

出された。

【0137】

最後に、異なるタイプのLDH粒子を使用することによる優れた結果のために、クロマトのような癌性構成要素を回避することは容易に、かつ、十分に可能である。

【実施例】

【0138】

実施例および比較例：

以下に記載される本発明による実施例(E)および比較例(CE)は、より詳細に本発明の主題を例示することを意図する。

【0139】

LDH粒子の試料の製造：

A1) 共沈澱によるLDH相前駆体の合成：

合成は、望まれる化学量論に従って混ぜ合わせたクロリド、またはナイトレート of のいずれかの個々のタイプのカチオン含有塩の水溶液から開始した。次にこの溶液を第3の容器で水酸化ナトリウム溶液と混合し、この容器での反応は、一定の攪拌およびpHの制御下に過剰の炭酸ナトリウムまたは硝酸ナトリウムのようなインターカレーティング塩の存在下で起こった。さらに、分散を向上させるために、そして粒子状LDHの粒子径を下げるために必要であれば、超音波振動を用いた。流動する不活性ガスを用いて、ガスを除去した。次に、得られたスラリーを4時間100の水浴中に入れた。付随的に、或いは代替的に、超音波振動を、この水熱処理の間にも使用することができる。その後、遠心分離器を用いてゲルを得た。LDHを複数の工程で洗浄して精製したLDHを得た。所望の場合、LDHを、懸濁液として水性もしくは有機ベースの溶剤中で調整させるか、または乾燥させ、粉末形態で貯蔵した。

【0140】

共沈澱粒子は、プレート様粒子のプレートの平面の直径について走査電子顕微鏡SEMで測定したとき、0.01~5μmの範囲の平均粒子径を示した。しかしながら、原子間力顕微鏡法AFMで、または透過電子顕微鏡法TEMでプレートの平面に対して垂直に測定されるようなかかる粒子の平均高さは、2~200nmの範囲にあった。かかる試料は、結晶構造の基底間隔の方向に2~80nmの範囲のX線回折XRD測定の平均結晶子サイズを示した。粒子は多くの場合十分に結晶化していた。

【0141】

A2) LDH相A1前駆体のLDH相へのアニオン交換：

インターカレーティング層中のアニオンを交換するために、A1)のLDH前駆体を、所望のタイプのアニオンおよび/または分子Aを含有する水溶液に分散させた。生じた混合物を、24時間室温で一定攪拌下におよび不活性雰囲気ブローイング下に保持した。その後、スラリーを遠心分離し、洗浄した。このスラリーを、所望のタイプのアニオンおよび/または分子Aを希薄濃度で含有する新鮮な水溶液に添加した。次に、より完全な反応を得るために、24時間室温で一定攪拌下におよび不活性雰囲気ブローイング下に反応生成物を再び保持した。必要に応じて、これらのプロセス工程を繰り返した。所望の場合には、LDHを、懸濁液として水性もしくは有機ベースの溶剤中で調整させるか、または乾燥させ、粉末形態で貯蔵した。ある場合には、LDH材料を、たとえばシランとの化学反応または界面活性剤との物理的相互作用によって、分散系の安定性のための安定剤で表面官能化することができる。このLDH材料は、腐食防止性アニオンまたは分子Aを含有し、所望の状態にあり、いつでもコーティング組成物に添加される状態になっていた。A1)について述べられたような平均結晶子サイズは多くの場合、アニオン交換時には減少し、それはおそらく、置換するアニオンおよび置換されるアニオンのサイズの差による機械的崩壊の結果であるかもしれない。粒子は十分に結晶化していた。

【0142】

B1) 合成ハイドロタルサイト粒子の部分的なまたは全体的なか焼：

それは、 $Mg_4Al_2[(OH)_{12}CO_3] \cdot 3H_2O$ および $Mg_6Al_2[(OH)$

10

20

30

40

50

)₁₆CO₃]・5H₂Oのような類似の組成物を含めてMg₆Al₂[(OH)₁₆CO₃]・4H₂Oに基づいた粒子状LDH材料である、合成ハイドロタルサイトから開始した。アニオンを交換するその能力は、新たに製造されたLDH材料についてよりも少し小さかった。全体的なか焼については、これらのアニオンおよび分子Aのわずかな部分がまたはさらには大部分が、か焼中になくなるだろうということが起こり得る。部分的なか焼については、これらのアニオンおよび分子Aの量はより小さいものであり得る。粒子は十分に結晶化していた。

【0143】

粒子状ハイドロタルサイトを、空气中300～650の範囲の温度まで炉中で加熱した。最高温度ならびに加熱および冷却速度に依存して、ある一定程度のか焼に達した。詳細は、表2および3から理解され得る。か焼後か、再水和（実施される場合）後のみか、のいずれかに、粒子状LDH材料を、2～24時間にわたってエタノールおよびジルコニアボールを添加したボールミルで粉砕した。か焼した試料の粉砕後に、粒子は、プレート様粒子のプレートの平面の直径について走査電子顕微鏡SEMで測定したとき、0.01～5μmの範囲の平均粒子径を示した。しかしながら、透過電子顕微鏡法TEMでプレートの平面に対して垂直に測定したとき、かかる粒子の平均高さは、2～200nmの範囲にあった。かかる試料は、結晶構造の基底間隔の方向に2～80nmの範囲のX線回折XRD測定の平均結晶子サイズを示した。しかしながら、か焼LDH粒子のモルフォロジは、粒子がほとんど十分に結晶化してはいたが、か焼後に異なっている。

【0144】

B2)部分的に再水和されたハイドロタルサイト粒子への腐食防止性アニオンまたは分子Aの存在下での部分的にまたは全体的にか焼された合成ハイドロタルサイト粒子の再水和および構造再構築：

部分的にまたは全体的にか焼された合成ハイドロタルサイト材料の再水和および多くの場合起こる構造再構築は、水または腐食防止性アニオンAでの塩のおよび/または分子Aの水溶液を入れた浴にて行った。要求に応じて、再水和は、か焼した合成ハイドロタルサイト材料を浸漬することによって4～72時間にわたって行った。

【0145】

その後、スラリーを遠心分離し、イオンを含まない水中で洗浄した。このスラリーを、アニオンおよび/または分子Aのさらなるインターカレーションのために、所望のタイプのアニオンおよび/または分子Aを希薄濃度で含有する新鮮な水溶液に添加した。次に再水和された生成物を、24時間室温で一定攪拌下におよび不活性雰囲気ブローイング下に保持した。必要に応じて、これらのプロセス工程を繰り返した。所望の場合には、LDHを、懸濁液として水性もしくは有機ベースの溶剤中で調整させるか、または乾燥させ、粉末形態で貯蔵した。ある場合には、LDH材料を、たとえばシランとの化学反応または界面活性剤との物理的相互作用によって、分散系の安定性のための安定剤で表面官能化することができる。腐食防止性アニオンまたは分子Aを含有するこのLDH材料は、所望の状態にあり、いつでもコーティング組成物に添加される状態になっていた。

【0146】

次に、粒子状LDH材料を、2～24時間にわたってエタノールおよびジルコニアボールを添加したボールミルで粉砕した。か焼し、そして再水和した試料を粉砕後、粒子は、プレート様粒子のプレートの平面の直径について走査電子顕微鏡SEMで測定したとき、0.1～5μmの範囲の平均粒子径を示した。原子間力顕微鏡法AFMで、または透過電子顕微鏡法TEMでプレートの平面に対して垂直に測定したとき、かかる粒子の平均高さは、2～200nmの範囲にあった。かかる試料は、結晶構造の基底間隔の方向に2～80nmの範囲のX線回折XRD測定の平均結晶子サイズを示した。得られたLDH粒子は、十分に結晶化していた。

【0147】

異なる製造方法の粒子状LDH材料は、品質および一連の異なるプロセス工程に依存して、共沈澱させそしてアニオン交換したLDH材料については5～40重量%の範囲の、

ならびに少なくとも部分的にか焼し、再水和しそしてアニオンロードしたLDH材料については3～25重量%の範囲の、腐食防止性アニオンおよび/または分子Aのローディング度を示した。

【0148】

表2および3：出発原料、製造条件および異なるタイプのLDH粒子についての特性：

VC = 共沈澱中の集塊および粒子径の低減のための超音波振動セルの使用；Stabiliz. = 合成後の水性分散系の安定化のための安定剤；LDH相前駆体製造中：第1工程 = 化学薬品の添加および第2工程 = 反応；Atm. = 共沈澱の雰囲気；SH = 合成ハイドロタルサイト；すべての試料は、プレート様粒子を示した。

【0149】

【表 2】

LDH相前駆体	試料	製造及び処理の条件	熱処理	VC	～への交換	Atm.
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A1	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A2	共沈殿, 第1工程のみVC	100 °C 4時間	VC	-	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A3	共沈殿, 第1及び第2工程にてVC	-	VC	-	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A4	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	Ar-N ₂
Mg(3)Al(1)-NO ₃	A5	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	Ar-N ₂
Zn(2)Cr(1)-NO ₃	A6	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A7	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → MoO ₄	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A8	共沈殿, 第1工程にてVC, アニオン交換	100 °C 4時間	VC	NO ₃ → MoO ₄	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A9	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A10	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → VO _x	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A11	共沈殿, 第1工程にてVC, アニオン交換	100 °C 4時間	VC	NO ₃ → VO _x	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A12	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → H ₂ PO ₄	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A13	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → サリチレート	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A14	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → MBT	Ar-N ₂
Mg(3)Al(1)-NO ₃	A15	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → MBT	Ar-N ₂
Mg(3)Al(1)-NO ₃	A16	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → VO _x	Ar-N ₂
Zn(2)Cr(1)-NO ₃	A17	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → MoO ₄	Ar-N ₂
Ca(2)Al(1)-CO ₃	A18	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Zn(2)Co(1)Co(0.8)-CO ₃	A19	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Mg(3)Al(1)Ce(0.05)-CO ₃	A20	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Ni(2)Cr(1)-CO ₃	A21	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Fe(2)Fe(1)-CO ₃	A22	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Mg(3)Ga(1)-CO ₃	A23	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気

10

20

30

40

LDH相前駆体	試料	製造及び処理の条件	熱処理	VC	～への交換	Atm.
Ni(4)Mn(1)-CO ₃	A24	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Mg/Al/Zr ^{IV} -CO ₃	A25	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Mg/Al/Sn ^{IV} -CO ₃	A26	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
(Co,Ni) ^{II} /Al/Sn ^{IV} -CO ₃	A27	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
(Mg,Ni,Zn) ^{II} /Al/Sn ^{IV} -CO ₃	A28	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Mg/Al/Si ^{IV} -CO ₃	A29	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Mg/Al/Ti ^{IV} -CO ₃	A30	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Mg/Al/Zr ^{IV} -CO ₃	A31	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Zn/Ti ^{IV} -CO ₃	A32	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Zn/Zr ^{IV} -CO ₃	A33	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Cu/Ni/Al-CO ₃	A34	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Cu/Ni/Mg/Al-CO ₃	A35	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Co(2)Al(1)-CO ₃	A36	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Fe(2)Al(1)-CO ₃	A37	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Ni(3)Al(1)-CO ₃	A38	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Mg(2)Mn(1)-CO ₃	A39	共沈殿	100 °C 4時間	-	-	空気
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A40	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → モノアミノ / ホスホネート	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A41	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → ホスホモリブデート	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A42	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → オキサレート	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A43	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → ベンゾエート	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A44	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → ベンゾトリアゾール	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A45	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → キナルデート	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A46	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → ドデシルベンゼンスルホネート	Ar-N ₂

10

20

30

40

Zn(2)Al(1)-NO ₃	A47	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → MBT	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃ **	A48	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → VO _x , 次いで官能化	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-CO ₃	A49	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	CO ₃ → PO ₄	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A66	共沈殿 / アニオン交換, ペースト状	-	-	NO ₃ → VO _x	Ar-N ₂
Mg(2)Al(1)-NO ₃	A67	共沈殿 / アニオン交換, 懸濁液	-	-	NO ₃ → MBT	Ar-N ₂
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A68	共沈殿 / アニオン交換	100 °C 4時間	-	NO ₃ → MBT	Ar-N ₂

** 希釈した水性エタノールAPS溶液中にて数時間浸漬し、その後数回洗浄して乾燥することによる
アミノプロルトリエトキシランAPSで更に表面が官能化された粒子

10

20

30

40

【表 3】

出発LDH相	試料	か焼の処理条件 及び LDH 相の存在	再水和: アニオンの種類及び濃度, 水浸漬の時間及び浸漬物を攪拌する時間
SH 出発原料	A50	-	-
SH	A51	全か焼: LDH相存在せず	-10 °/分
SH	A52	全焼成: LDH相存在せず	-10 °/分
SH	A53	全か焼: LDH相存在せず	-10 °/分
SH	A54	部分か焼: 依然としてLDH相存在	-10 °/分
SH	A55	部分か焼: LDH相存在せず	-10 °/分
SH	A56	部分か焼: LDH相存在せず	-10 °/分
SH	A57	全か焼: LDH相存在せず その後検出.	-10 °/分
SH	A58	全か焼: LDH相存在せず	-10 °/分
SH	A59	全か焼: LDH相存在せず	-10 °/分
Mg(3)Al(1)-NO ₃ + *	A60	部分か焼: 依然としてLDH相存在	-10 °/分
Zn(2)Al(1)-NO ₃ + *	A61	部分か焼: LDH相存在せず	-10 °/分
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A62	部分か焼: LDH相存在せず	-10 °/分
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A63	ほぼ全か焼: LDH相存在せず	-10 °/分
Zn(2)Al(1)-NO ₃	A64	全か焼: LDH相存在せず	-10 °/分
Mg(3)Al(1)-NO ₃	A65	全か焼: LDH相存在せず	-10 °/分

SH = 合成ハイドロタルサイト * + 保存条件下にてNO₃ から CO₃ へのアニオン交換

LDH試料A49は、カーボネートに取って代わる非常に低含有量のホスフェートアニ

10

20

30

40

50

オンを含有したカーボネートベースのLDH前駆体のアニオン交換の結果である。共沈澱したLDH相の腐食防止性アニオンおよび/または分子Aは、主としてLDH粒子中にまたはLDH粒子中のみにインターカレートしていたが、SH試料の腐食防止性アニオンおよび/または分子Aは、主としてLDH粒子の外面上にまたはLDH粒子の外面上のみに配置されていた。用語「LDH相」は、典型的なLDH構造に関するにすぎず、LDH様相さえも包含する広範な用語によって包含されるすべての構造変形に関するわけではない。

【0151】

次のコーティング組成物を、きれいな金属シート上にまたはきれいにした金属シート上に適用される以下の実施例および比較例で使用する：

1.) LDH粒子が粉末、ペーストまたは懸濁液として添加された、水性前処理組成物としての：

B1 = pH 9 ± 1 の水ガラスおよびZr化合物に基づいた組成物；

B2 = pH 11 ± 0.5 の水ガラスおよびアミノシランに基づいた組成物；

B3 = pH 4 ± 0.5 のアミノシランおよびビスシランに基づいた組成物；

B4 = pH 9 ± 0.5 のガンマ-アミノプロピルトリエトキシシランAPSに基づいた組成物；

B5 = pH 4 ± 0.5 の少なくとも1つの有機官能性シランに、チタンおよび/またはジルコニウム化合物に、金属カチオンにならびに少なくとも1つの添加剤に基づいた組成物。

【0152】

2.) LDH粒子が懸濁液として添加された、水性不動態化組成物としての：

B6 = pH 5.5 ± 0.5 のリン酸亜鉛、錯化剤、さらなるカチオン、シランおよび添加剤に基づいた無機組成物；

B7 = pH 6 ± 0.5 のリン酸亜鉛、錯化剤、さらなるカチオン、シラン、カチオン性有機ポリマーおよび添加剤に基づいた無機-有機組成物。

【0153】

3.) LDH粒子が粉末または懸濁液として添加された、前処理プライマー組成物としての：

C1 = ポリカーボネートおよび添加剤を含有するpH 8.5 ± 0.5 の市販の水性有機組成物のポリマーシステムに基づいた前処理プライマー；

C2 = 反応性の高いシンナー、有機ポリマー、光開始剤、腐食防止剤および添加剤に基づいた水を含まない前処理プライマー。

【0154】

前処理プライマー組成物の適用前にいかなる前処理組成物も適用されなかった。

4.) LDH粒子が粉末または懸濁液として添加された、プライマー組成物としての：

D1 = 水を含まないエポキシアミン樹脂、有機溶剤、ブロックトイソシアネートおよび添加剤に基づいた、腐食防止性ナノ粒子を含まない非水性組成物；プライマーコーティングの適用前に、まず有機ポリマー/コポリマー、ホスフェート、シラン/シラノール/シロキサンおよび金属カチオンに基づいた前処理組成物を適用して前処理コーティングを生成した。

【0155】

D2 = ここでLDH粒子の5重量%の含有量に対して合計100重量%と計算される、38% m/mの樹脂含有量のビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルの30重量%の水性エマルジョン、16重量%の二酸化チタン粒子、3重量%のリン酸亜鉛粒子、17重量%のタルク粉末、艶消粒子としての2.5重量%の沈澱ケイ酸、7.5重量%分散剤、7重量%のアルコール混合物および12重量%の水に基づいた水性プライマー組成物。D2のための硬化成分として、250モル/kgのNHの濃度のポリアミン付加体を使用した。

【0156】

10

20

30

40

50

D 3 = ここでLDH粒子の5重量%の含有量に対して合計100重量%と計算される、40% m/mの樹脂含有量のポリウレタン樹脂の31重量%の水性分散系、20重量%の二酸化チタン粒子、3重量%のリン酸亜鉛粒子、13重量%のタルク粉末、艶消粒子としての2重量%の沈澱ケイ酸、7重量%分散剤、3重量%のアルコール混合物および16重量%の水に基づいた水性プライマー組成物。D 3のための硬化成分として、20モル/kgのイソシアネートの濃度の90重量%の脂肪族オリゴマーイソシアネートと10重量%の溶剤または溶剤混合物との混合物を使用した。

【0157】

5.) e-コートをしランベースの前処理コーティング上に生成するための、LDH粒子が懸濁液として添加された、エレクトロコーティング組成物としての：

E 1 = pH 5.5 ± 0.5のエポキシ樹脂に基づいた市販の水性有機陰極電着コーティング組成物。シランおよびジルコニウムベースの前処理組成物がエレクトロコーティング組成物の適用前に適用された。

【0158】

6.) ベースコートまたはトップコートコーティングを生成するための、LDH粒子が粉末または懸濁液として添加された、ペイント組成物としての：

F 1 = 上に述べられたD 2のような類似の組成を有するが、より高い樹脂含有量の、ベースコートまたはトップコートのために使用されてもよい、水性組成物。生成されるコーティングは、灰色であり、透明ではなかったが、容易に他の色を灰色の代わりに生成することができた。

【0159】

F 2 = 上に述べられたD 3のような類似の組成を有するが、より高い樹脂含有量の、ベースコートまたはトップコートのために使用されてもよい、水性組成物。生成されるコーティングは、灰色であり、透明ではなかったが、灰色の代わりに容易に他の色を生成することができた。

【0160】

表4～8に示されるような前処理組成物および不動態化組成物についての実施例および比較例：

前処理組成物の主構成要素を含むベース組成物、LDH粒子および任意選択的にさらなる成分を添加した、DI水に基づいた、いくつかの水性コーティング組成物を製造した。ベース組成物B 1として、カリウム水ガラスおよびZr化合物に基づいたpH 9 ± 0.5の水性希薄組成物を使用した。要求に応じて、2-メルカプトベンゾチアゾールMBTのような追加量の腐食防止剤Bまたはとりわけ水性分散系の安定化のための追加量の表面改質剤を添加した。有機コーティング前の第1シリーズの前処理組成物について、表4は、同一の、しかしながらLDHを含まない組成物の比較例CE 7～CE 9と比較した、ならびに典型的なおよび商業的に使用されるクロメートベースの前処理組成物の比較例CE 10と比較した、実施例E 1～E 6の優れた結果を示す。自動車品質の溶融亜鉛めっき鋼板、HDG EA上へ、これらの組成物を、実験室でパーコーティングによって適用した。その結果これらのシートの非常にわずかな波形のためでさえ、適用液体および乾燥フィルムのわずかな相違が生じた。80ピーク-金属-温度(p.m.t.)で乾燥した後、約5μm乾燥フィルム厚さのアーキテクチュラルプライマーおよび約20μm乾燥フィルム厚さのアーキテクチュラルトップコートからなる2成分ペイント系P 1を適用した。次にDIN EN ISO 9227に従って塩水噴霧試験NSS Tを、DIN EN 13523-7に従ってT-曲げ試験を行った。NSS Tについては、データは典型的には、3つの異なるパネルのそれぞれに関して測定した。T-曲げ試験については、データは典型的には、2つの異なるパネルそれぞれの4つの表面に関して測定した。T-曲げ試験の塗膜密着性データについては、0～5の範囲のデータT 0またはT 1は優れたデータであり、その結果、LDH含有コーティングについてのデータは本当に優れている。クロメート標準についてのCE 10は、耐腐食性および塗膜密着性について既に非常に良好なデータを示している。

10

20

30

40

50

【0161】

実際に、同じ優れた結果は、同じ組成物および条件が維持されたが、振動セルVCが使用されなかったので、製造中に小さくならなかった、LDH粒子A66にLDH粒子A11が交換された、表4の実験について得られた。

【0162】

比較例CE7～CE9の組成物については、LDH粒子を添加しなかったが、本発明による実施例におけるように別個の腐食防止剤BとしてのMBTの同じ濃度および同じ添加を用い、低いMBT含有量については著しくより悪い耐腐食性を、および常に-MBT濃度とは無関係に-はるかにより悪い塗膜密着性を示した。

【0163】

市販のクロメート組成物Gardobond(登録商標)C4504をDI水に添加してCE10用の45g/L濃度の浴溶液を得た。生じたコーティング量は約17mg/m²Crであった。この相対的に高いCrコーティング量のために、わずか3～8mg/m²のLDH含有前処理液についてのデータは、非常に少量のまたは少ない追加量の腐食防止剤と一緒にそれぞれLDH粒子の非常に少ない添加のLDH粒子の非常に少ない添加でさえもが本当に秀でたコーティング特性をもたらすことを示す。

【0164】

表5において、異なる粒子状LDH材料の量の影響、異なる粒子状LDH材料の組み合わせの影響、および別個の腐食防止剤Bの任意選択の添加の影響が検討された。

前処理組成物についての表5において、LDH粒子と、任意選択的に別の種類の腐食防止性アニオンの別々に添加される腐食防止剤Bと、の添加のプラス効果(E18)が明らかに実証されている。耐腐食性の向上についての、または、耐腐食性および塗膜密着性の向上についての、a)LDH粒子の添加、およびb)別個の腐食防止材Bの添加、の本発明の効果が非常に明確に示されている。

【0165】

実際にA11およびA66に関して同じ優れた結果は、表5～7に示されるように、同じ組成物が使用され、かつ同じ条件が維持されたが、LDH粒子A11が異なる製造の、異なるベース組成物の、および/またはアニオンおよび/または分子Aの異なるローディングの、LDH粒子に交換された、実験について得られた。

【0166】

塩水噴霧試験のデータは、許容できるものから優れているものまでであることが明らかとなった。5超から6までの範囲のT-曲げ試験のデータは優れたものであるが、0のような場合のみが、かかるコーティングにとっては優れている。E11が再び製造され、それはE4に匹敵する。E13は、おそらくフィルム内の余りにも多くの部位が支障をきたし得ることが起こり得るので、LDH粒子の過度に多量の添加が時としてより悪い結果をもたらし得ることを示す。

【0167】

さらに、表6に示されるような幾らかの場合には、0.001～2重量%の量で一般に好ましくは添加される、表面改質剤を、中間製造段階で、または最終段階でLDH分散系の安定化のために添加した。

【0168】

表7において、同等な結果が、異なる前処理組成物で達成された。

それぞれ同じ、類似の組成物が使用され、そして同じ条件がまた維持された、表8において、LDH粒子A11を、市販の前処理組成物および2つの異なる不動態化組成物に使用したが、異なる製造方法の、異なる組成の、および異なるアニオンローディングの、異なるLDH粒子の混合物についても試験した。

【0169】

表9および10に示されるようなプライマー組成物、前処理プライマー組成物およびエレクトロコーティング組成物についての実施例および比較例：

表9において、電気亜鉛めっき鋼(EG)の表面を、それぞれ、か焼された、か焼され

10

20

30

40

50

そして再水和された、共沈澱された、LDH粒子を含有する非水性プライマー組成物で試験した。

【0170】

表10において、Galvalume（登録商標）塗装鋼板（GA）および溶融亜鉛めっき鋼板（HDG）の表面を、それぞれ、水性、非水性前処理プライマー組成物および水性エレクトロコーティング組成物で試験した。ここで、異なって製造されたLDH粒子の使用の比較は、か焼されたLDH粒子、およびか焼されそして再水和されたLDH粒子、をさらに使用することによって示される。

【0171】

水性および非水性コーティング組成物は、DI水に基づいて、または少なくとも1つの有機溶剤もしくは反応性の高い希釈剤に基づいて、製造した。非水性プライマー組成物の、水性もしくは非水性前処理プライマー組成物の、または水性陰極電着コーティング組成物の、主たる構成要素を含むベース組成物に、LDH粒子と、任意選択的に添加剤のようなさらなる成分と、を添加した。非水性プライマー組成物については、LDH粒子は、パールミルでのミリング工程の前に添加した。組成物D1およびE1のコーティングの前に、前処理を、上に述べたように適用した。コーティング組成物は、パーコーターで適用した。C1の湿潤コーティングは、80ピーク-金属-温度（p.m.t.）で乾燥させた。C2については、UV照射を用いて乾燥コーティングを架橋した。D1およびE1については、150～250の範囲の温度を、所要の架橋状態に依存して用いた。さらなる有機コーティングはその後適用しなかった。次に試験を行った。NSSTについては、データは典型的には、3つの異なるパネルそれぞれに関して測定した。

【0172】

表11～13のそれぞれプライマー、ペイント組成物D2、D3、F1およびF2の製造についての一般的な指示：

まず、水および有機溶剤を冷却用の水ジャケット中にて混合した。次に消泡剤、湿潤剤および/または防汚添加剤のようなプライマーもしくはペイント組成物のために典型的に使用されるもののような添加剤を、溶解機中900～1000rpmの周速度で歯車で攪拌することによってこの混合物に添加した。次に着色および美白顔料（たとえば二酸化チタン）、充填材（たとえばタルク粉末）ならびに腐食防止性顔料（たとえばリン酸亜鉛）のようなすべての粉末状添加物を同じように、しかしながら900～2000rpmの周速度で添加した。次に、所望の場合、2000rpmの周速度にてさらに15分攪拌する前に、LDH粒子を混ぜ合わせた。LDH粒子は、粉末として、または、より好ましいことには分散系として、添加することができる。次に、歯車をポリエチレンディスクと取り替えた。ガラスのパールを次に、好ましくはスパウト（spout）効果を生み出すための条件下に、スラリー中へ攪拌下で添加した。次にスラリーを、2000～3000rpmの周速度で、溶解機中で挽いた。このスラリーは、磨砕度を使ってISO 1524に従って測定されるようにミリング後に20μm最大のミリング度を示した。次にガラスパールをふるい分けした。次に、有機バインダーのエマルジョンおよび/または分散系を、歯車を再び用いることによって溶解機中で攪拌下に添加した。次に均染剤、艶消顔料および/またはフィルム形成剤としての溶剤のようなさらなる添加剤を攪拌下に添加した。集塊を回避するために、それを900～1000rpmの周速度で攪拌した。さらに、レオロジー剤および水を混ぜ合わせた。強い攪拌下により敏感であるLDH粒子が使用されるべきである場合には、かかる粒子は、900～1000rpmの周速度でここでようやく添加されるべきである。最後に、スラリーを、15分間、1000～1500rpmの周速度で均一な分散系を得るために攪拌し、そしてこれらのマスターバッチの含水量を、必要であるならば調整した。表12および13のプライマーおよびペイント組成物にとって典型的には、マスターバッチの非揮発性構成要素の含有量は、64～68重量%の範囲にあるべきである。

【0173】

表11～13のD2、D3、F1およびF2についての実施例および比較例については

、架橋硬化剤として、商業的に入手可能なポリアミン付加体を、エポキシベースの組成物について使用したが、20モル/kgのイソシアネート基を含む脂肪族オリゴマーイソシアネートおよび有機溶剤を含む脂肪族オリゴマーイソシアネートを、ポリウレタンベースの組成物について使用した。その適用前に、硬化剤をそれぞれこれらのエポキシ、ポリウレタンベースのマスタバッチに、それぞれエポキシ基およびNH基の量に関して1:1の重量比で、ヒドロキシ基およびイソシアネート基の量に関して1:1.5の重量比で混ぜ合わせた。これらの組成物を、均一になるまで手で攪拌し、いつでも適用できるように水で希釈した。

【0174】

ペイント組成物F1およびF2として、それぞれD2、D3のもののような類似の組成物を、同じ硬化剤を使用することによって同じように製造した。それぞれ組成物D2、D3を次に、クロム酸に基づいた酸洗い組成物、または酒石酸および硫酸に基づいた水性組成物を使った陽極酸化、のいずれかによって、以前に処理された、アルミニウム合金AA2024アンクラッドのシートの表面に適用した。これらの2つの合金および2つのタイプの「前処理」の変形は、本明細書では、「A）」の下でおよび表11および12の特性の相当する分野にまとめる。

10

【0175】

シートA)を、2.5パール(250kPa)の噴霧圧でペイント噴霧ガンシステムSATAJE3000を用いてプライマー組成物D2またはD3でコーティングした。周囲空気が21および50%湿度での各シートの一面上で横方向に作業中に、約20μmのプライマーコーティングに相当する、約50μmの湿潤コーティングを適用した。これらのシートを、室温にて7日間にわたって、または室温にて15分間のフラッシュオフ時間と引き続く80以下の温度にて1時間のオープンにて、乾燥させ、熟成した。

20

【0176】

ペイント組成物F1およびF2を、ここでA1)と呼ばれるアルミニウム合金AA2024の下塗りしたシート上に適用した。これらのシートを、商業的に入手可能な標準アルカリ性脱脂溶液Metaclean(登録商標)T2001中または標準アルカリ性クリーニング溶液P3Almecco(登録商標)51中で、および標準酸性スマット除去溶液Turco(登録商標)Liquid Smut Go NC中で最初に洗浄し、水中で濯ぎ、乾燥させ、クロム(III)化合物およびジルコニウム複合フルオリドに基づいた水性化成コーティング組成物で前処理し、乾燥させ、次に20μm乾燥フィルムコーティングの比較例CE78におけるような組成物D3のプライマーコーティングでコーティングし、最後に同一の方法でプライマーコーティングを乾燥させ、熟成した後に、ペイント噴霧ガンシステムを用いて噴霧し、そしてこれらのかかるコーティングされたシートを以前のプライマーコーティングと同じように処理することによってトップコート組成物F1またはF2でコーティングした。次に、かかるコーティングされたシートを、室温にて7日間にわたって、または室温にて15分間のフラッシュオフ時間と引き続く80以下の温度にて1時間のオープンにて乾燥させた。このようにして、ベースコートまたはトップコートとして使用することができる、約20μm厚さのコーティングを生成した。

30

【0177】

表13のLDH粒子を含有する少なくとも2つの異なるタイプのコーティングをベースとするコーティング系の製造のために：

40

異なる組成物を、上述の記載と同様に、しかしながら以下に述べる例外を含み、ここでA1)と称されるアルミニウム合金AA2024アンクラッドのシート上に適用した。これらのシートを、F1およびF2について上記したアルカリ性クリーニング溶液中で最初に洗浄し、濯ぎ、乾燥させ、有機官能性シランに、チタンおよびジルコニウム化合物に、金属カチオンに、添加剤に、ならびに任意選択的に1重量%のLDH粒子A11に、基づいた水性化成コーティング組成物B5で前処理し、乾燥させ、次に20μm乾燥フィルムコーティングの実施例E83におけるような5重量%のLDH粒子A16を任意選択的に含有する組成物D3のプライマーコーティングでコーティングし、最後に室温にて7日間

50

にわたって、または室温にて15分間のフラッシュオフ時間と引き続く80以下の温度にて1時間のオープンにて乾燥させ、熟成した。

【0178】

そのとき2つの異なるコーティングでコートされたシートが準備できた。3つの異なるコーティングでコートされたシートについては、前述の方法を先ず用いた。次に実施例E86におけるような5重量%のLDH粒子A68を任意選択的に含有するトップコート組成物F1を、上記したものと同様に適用し、乾燥させ、約20μm厚さのトップコートコーティングを生成した。実施例E93におけるようなMBTアニオンの含有量を示すLDH粒子を使用するとき、100°~120°の範囲の接触角を示す疎水性トップコート表面が得られた。その結果、生成されるコーティングの表面のある一定の疎水性は、汚染防止特性を可能にする。

10

【0179】

とりわけ表11~13の試料のコーティングされたシートを次の試験法で試験した：

1.) DIN EN ISO 9227に従った塩水噴霧試験は、金属材料を損傷するまでグラボグラフ(gravograph)で彫り込むことによって十字「X」皿穴を開けた後に行った。5%塩化ナトリウム水溶液の連続的な塩水噴霧を塩水噴霧室で3000時間実施した。ISO 4628-8に従った引っ掻き傷からの腐食クリーページの程度およびISO 4628-2に従ったプリスター形成の程度の測定：クリーページ結果は、基準系と比較して評価した。プリスターは許容されない：0(S0)。

20

【0180】

2.) DIN EN 3665に従った糸状試験(Filiform Test)は、金属材料を損傷するまでグラボグラフで彫り込むことによって「T」皿穴を開けた後に行い、室温で発煙塩酸中1時間、次に40および80%空気湿度での気候室中で1000時間にわたって試験した。6つの最長腐食フィラメントの測定およびそれらの平均値。

【0181】

3.) 粘着ストリップTesa(登録商標)4657でのDIN EN ISO 2409に従った付着性試験(Adhesion Test)：Gt0の付着性が必要とされる。

【0182】

4.) 室温でのISO 1519に従ったマンドレル屈曲試験における2mm直径のマンドレル上でのコーティングされたシートの曲げ。コーティング中の亀裂は許容されない。

30

【0183】

すべての他の試験B)：すべての試験結果は、要求されるデータ範囲内にあらねばならない。

5.) 1mmのスパイク付きのハンドヘルドエリクセン(Erichsen)試験器でのISO 1518に従った引っ掻き抵抗性。コーティングの破砕は目視検査にて許容されない。

【0184】

6.) 追加の試験3(付着性)および試験5(引っ掻き抵抗性)付きのならばISO 4628-2に従ったプリスター形成の程度の目視測定付きのISO 2812-2に従った室温での水中の14日貯蔵時間。付着性：Gt1の最大が許容される。引っ掻き抵抗性：少なくとも12Nがペイントコーティングを基板材料に至るまで損傷することなしに必要とされる。プリスターは許容されない：0(S0)。

40

【0185】

7.) 石油スピリットでのクリーニング後の追加の試験5(引っ掻き抵抗性)付きのISO 2812-1に従った70での、Skydrol LD-4、認可リン酸エステル油圧油中での1000時間貯蔵時間。引っ掻き抵抗性：少なくとも12Nがペイントコーティングを基板材料に至るまで損傷することなしに必要とされる。

【0186】

50

これらの試験の結果を、表 1 2 および 1 3 に金属表面のおよび前処理 A) のすべてのこれらの変形についてまとめる。

【 0 1 8 7 】

【表 4】

表 4 : クロメートと比較した、共沈殿及びアニオン交換によるLDH粒子の量及び種類と腐食防止剤Bとに依存する
前処理組成物B1に基づくコーティング組成物及びコーティング特性の概要

添加 / 特性 / 実施例	試料	E1	E2	E3	E4	E5	E6	CE7	CE8	CE9	CE10
水性前処理ベース組成物		B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	GB C 4504
水性ベース組成物の濃度		1 %W	1 %W	1 %W	1 %W	1 %W	1 %W	1 %W	1 %W	1 %W	0
Zn(2)Al(1)-VO _x VC	A11	A11	A11	A11	-	-	-	-	-	-	-
Mg(2)Al(1)-VO _x	A66	-	-	-	A66	A66	A66	-	-	-	-
LDH 含量		1 %W	1 %W	1 %W	1 %W	1 %W	1 %W	0	0	0	0
追加の腐食防止剤 B = MBT		0	0.01 %W	0.1 %W	0	0.01 %W	0.1 %W	0	0.01 %W	0.1 %W	0
Si に対するコーティング重量:約... mg/m ²		3	7	3	7	7	7	4	8	8	0
ペイント系		P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
金属表面		HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG
塩水噴霧試験:											
216 時間		2.2	< 1.0	1.4	1.4	< 1.0	1.0	2.8	2.9	2.2	< 1.0
504 時間		2.8	1.0	2.3	2.0	1.0	1.2	4.0	4.1	2.4	1.2
696 時間		3.1	1.9	2.3	2.3	1.4	1.6	> 5.0	4.6	2.5	1.9
1008 時間		3.5	2.4	3.3	2.7	2.2	2.3	n.d.	> 5.0	3.1	2.4
T- 曲げ試験:											
T0		< 5	≤ 5	7.5	7.5	6	6	18	< 17	38	20
T1		< 5	≤ 5	< 5	< 5	< 5	< 5	18	15	33	5

【表 5】

表 5 : 共沈殿及びアニオン交換によるLDH粒子の量及び種類と選択的に添加された腐食防止剤Bとに依存する異なる前処理組成物に基づくコーティング組成物及びコーティング特性の概要

添加 / 特性 / 実施例	試料	E11	E12	E13	E14	E15	E16	E17	E18	CE19	E20
水性前処理ベース組成物		B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B2	B2
水性ベース組成物の濃度		1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1.5 %w	1.5 %w
Mg(2)Al(1)-VOx	A66	1 %w	-	1 %w	0.5 %w	1 %w	0.25 %w	0.5 %w	0.5 %w	0	1 %w
Mg(2)Al(1)-MBT	A67	-	1 %w	1 %w	0.5 %w	0.25 %w	1 %w	0	0	0	0
全 LDH 含量		1 %w	1 %w	2 %w	1 %w	1.25 %w	1.25 %w	0.5 %w	0.5 %w	0	1 %w
追加の腐食防止剤 B = MBT		-	-	-	-	-	-	-	0.01 %w	-	-
Si に対するコーティング重量:約... mg/m ²		7	3	3-7	7-12	5	10-19	12	8	19	16
ペイント系	5 + 20 μm	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
金属表面		HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG
塩水噴霧試験:											
240 時間		1.0	1.2	1.5	1.0	1.3	1.7	<1	1.2	<1	<1
504 時間		1.5	1.7	2.6	1.4	1.7	2.7	1.8	1.7	<1	1.0
696 時間		1.7	1.9	3.4	1.5	1.9	2.9	2.0	2.3	1.0	1.1
1008 時間		2.9	2.9	4.8	2.3	2.8	3.0	2.9	3.5	1.3	1.6
T - 曲げ試験:											
T0		6	21	36	60	<5	±11	6	9	14	7.5
T1		<5	7.5	15	10	0	<5	6	7	11	6

【表 6】

表 6 : E 2 1 ~ E 2 3 についての、新たに共沈殿し、かつ選択的にアニオン交換したLDH粒子の種類と、安定化剤の添加と、に依存する前処理組成物 B 1 に基づくコーティング組成物及びコーティング特性の概要

添加 / 特性 / 実施例	試料	E21	E22	E23	E24	E25	E26	E27	E28	E29	E30
水性前処理組成物		B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1	B1
水性ベース組成物の濃度		1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w
Zn(2)Al(1)-VO _x VC	A11	A11	A11	A11	-	-	-	-	-	-	-
Zn(2)Al(1)-H ₂ PO ₄	A12	-	-	-	A12	-	-	-	-	-	-
Zn(2)Al(1)-サリチレート	A13	-	-	-	-	A13	-	-	-	-	-
Mg(3)Al(1)-MBT	A15	-	-	-	-	-	A15	-	-	-	-
Mg(3)Al(1)-VO _x	A16	-	-	-	-	-	-	A16	-	-	-
Zn(2)Cr(1)-MoO ₄	A17	-	-	-	-	-	-	-	A17	-	-
Mg/Al/IT ^{IV} -CO ₃	A30	-	-	-	-	-	-	-	-	A30	-
Zn/Zr ^{IV} -CO ₃	A33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A33
全 LDH 含量		1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w
安定化剤: ~%wの添加		0 PVP	0.25 PVP	0.5 PVP	-	-	-	-	-	-	-
沈降	8 時間後	顕著	ある程度	ほぼ無し	-	-	-	-	-	-	-
Si に対するコーティング重量: 約	mg/m ²	3	4	4	7-12	5	10-19	12	8	19	16
ペイント系	5 + 20 μm	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
金属表面		HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG
塩水噴霧試験 NSS: 240 時間		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T- 曲げ試験:											
T0		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T1		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【表 7】

表 7 : E 3 1 ~ E 4 0、CE 3 7 及び CE 3 9 についての、LDH 粒子の種類に依存する異なる前処理組成物に基づく
コーティング組成物及びコーティング特性の概要

添加 / 特性 / 実施例	試料	E31	E32	E33	E34	E35	E36	CE37	E38	CE39	E40
水性前処理組成物		B1	B1	B1	B1	B1	B1	B3	B3	B4	B4
水性ベース組成物の濃度		1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w
Fe(2)Al(1)-CO ₃	A37	A37	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg(2)Al(1)- モノアミノホスホネ ート	A40	-	A40	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg(2)Al(1)- ホスホモリブデート	A41	-	-	A41	-	-	-	-	-	-	-
Mg(2)Al(1)- オキサレート	A42	-	-	-	A42	-	-	-	-	-	-
Mg(2)Al(1)- ペンゾトリアゾール	A44	-	-	-	-	A44	-	-	-	-	-
か焼・+再水和・Mg(3)Al(1) +MoO ₄	A52	-	-	-	-	-	A52	-	-	-	-
Zn(2)Al(1)-VO _x VC	A11	-	-	-	-	-	-	-	A11	-	A11
全 LDH 含量		1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	0 %w	1 %w	0 %w	1 %w
Si に対するコーティング重量: 約	mg/m ²	7	3	3-7	7-12	5	10-19	6	6	6	6
全コーティング重量: 約	mg/m ²	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ペイント系 (µm)	5 + 20	P1	P1	P1	P1	P1	P1	-	-	-	-
金属表面		HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG
塩水噴霧試験:											
20 % の赤さび出現: 約~日後		-	-	-	-	-	-	4	3	4	3
クロスハッチング試験DIN EN ISO 2409 1 mm		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【表 8】

表 8 : LDH粒子の種類に依存する前処理組成物 B 1 及び B 5 並びに不動態化組成物 B 6 及び B 7 に基づく

コーティング組成物及びコーティング特性の概要

添加 / 特性 / 実施例	試料	CE41	E42	E43	E44	E45	E46	CE47	E48	CE49	E50
水性前処理/不動態化 ベース組成物		B5	B5	B1	B1	B1	B1	B6	B6	B7	B7
水性ベース組成物の濃度		1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w	1 %w
か焼ハイドロタルサイト Mg(3)Al(1)	A51	-	-	A51 0.5%	A51 1 %w	-	-	-	-	-	-
共沈殿 Zn(2)Al(1)-VOx	A10	-	-	A10 0.5%	A10 1 %w	-	A11 0.5%	-	-	-	-
Zn(2)Al(1)-VO _x VC	A11	-	-	-	-	A11 0.5%	-	-	-	-	-
Mg(3)Al(1)-MBT	A15	-	-	-	-	A15 0.5%	-	-	-	-	-
Zn(2)Al(1)-MBT	A68	-	-	-	-	-	A68 0.5%	-	-	-	-
Zn(2)Al(1)-VO _x VC	A11	-	A11	-	-	-	-	-	A11	-	A11
全 LDH 含量		0 %w	1 %w	1 %w	2 %w	1 %w	1 %w	0 %w	1 %w	0 %w	1 %w
Si に対するコーティング重量: 約	mg/m ²	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-
全コーティング重量: 約	mg/m ²	-	-	-	-	-	-	1300	1300	1300	1300
ペイント系 (µm)	5 + 20	P1	P1	P1	P1	P1	P1	-	-	-	-
金属表面		HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG
塩水噴霧試験:											
20 % の赤さび出現: 約~日後		-	-	-	-	-	-	5	4	約 5	約 4
クロスハッチング試験DIN EN ISO 2409 1 mm		-	-	-	-	-	-	Gt2	Gt2	Gt2	Gt2

【表 9】

表 9 : E52~E60、CE51及びCE56についての、それぞれ、か焼、か焼かつ再水和、又は共沈殿したLDH粒子の量及び種類に依存する非水プラマイマー組成物D1に基づくコーティング組成物及びコーティング特性の概要
 - ここでは100重量%を超えて計算されているベースプラマイマー組成物の含量のみ100重量%である

添加 / 特性 / 実施例	試料	CE51	E52	E53	E54	E55	CE56	E57	E58	E59	E60
非水ベースプラマイマー組成物		D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1	D1
ベース組成物の濃度		100 %w	100 %w	100 %w	100 %w	100 %w	100 %w	100 %w	100 %w	100 %w	100 %w
か焼ハイドロタルサイト Mg(3)Al(1)	A51	-	A51	A51	A51	A51	-	-	-	-	-
共沈殿 Zn(2)Al(1)-VOx	A10	-	-	-	-	-	-	A10	-	-	-
か焼+再水和. Mg(3)Al(1)+MoO4	A52	-	-	-	-	-	-	-	A52	A52	-
か焼+再水和. Mg(3)Al(1)+MBT	A57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A57
LDH 含量		0 %w	1 %w	2 %w	4 %w	8 %w	0 %w	1 %w	3.25 %w	6.5 %w	3.7 %w
乾燥フィルム厚: 約	µm	7	7	7	7	7	3.9	4.2	4.1	3.8	4.1
金属表面		EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG
塩水噴霧試験:											
10% の赤さび出現 : 約~日後		n.d.	n.d.	n.d.	90	>> 90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
20% の赤さび出現 : 約~日後		27	44	63	> 90	>> 120	< 22	22	< 36	≤ 41	22
耐アルカリ性: 重量損失 (%)		-	-	-	-	-	25	24	17	15	20
耐化学性: MEK 二重ハブ		-	-	-	-	-	32	28	38	> 50	28
エリクセン試験値 6 mm		-	-	-	-	-	合格	不合格	不合格	合格	合格
エリクセン試験値 8 mm		-	-	-	-	-	合格	不合格	不合格	合格	合格

【表 10】

表 10: E62~E70及びCE67~CE69についての、LDH粒子の量及び種類に依存する前処理プライマー組成物C1及びC2並びに水性陰極電着コーティング組成物E1に基づくコーティング組成物及びコーティング特性の概要—ここでは100重量%のベース組成物を用いて100重量%を超えて計算されている

添加 / 特性 / 実施例	試料	CE61	E62	E63	E64	E65	E66	CE67	E68	CE69	E70
ベース組成物		C1	C1	C1	C1	C1	C1	C2	C2	E1	E1
ベース組成物の濃度		100 %w	100 %w	100 %w	100 %w	100 %w	100 %w	100 %w	100 %w	100 %w	100 %w
か焼ハイドロタルサイト Mg(3)Al(1)	A51	-	A51	-	-	-	-	-	-	-	-
か焼+再水和. Mg(3)Al(1)+MoO4	A52	-	-	A52	-	-	-	-	-	-	-
か焼+再水和. Mg(3)Al(1)+MBT	A57	-	-	-	A57	-	-	-	-	-	-
共沈殿. Zn(2)Al(1)-VO _x VC	A11	-	-	-	-	A11	-	-	A11	-	A11
共沈殿. Mg(3)Al(1)-MBT	A15	-	-	-	-	-	A15	-	-	-	-
LDH 含量		0 %w	3.85 %w	5 %w	5 %w	4 %w	4 %w	0 %w	4 %w	0 %w	4 %w
乾燥フィルム厚: 約	μm	1	1	1	1	1	1	8	8	38	38
金属表面		GA	GA	GA	GA	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG
塩水噴霧試験:											
240 時間 白さび (%)		25	< 2	15	< 5	< 10	< 10	-	-	-	-
10 % の赤さび出現: 約~日後								16	14	-	-
塩水噴霧試験 DIN 50021 SS: 1008 時間		-	-	-	-	-	-	-	-	4.5	3.5
KK 試験: 白さび (%):											
1080 時間		合格	合格	合格	合格	-	-	-	-	-	-
1680 時間		合格	合格	不合格	不合格	-	-	-	-	-	-

【 0 1 9 4 】

【表 1 1】

表 1 1 : E 7 2 ~ E 8 0、C E 7 1 及び C E 7 8 についての、共沈殿による LDH 粒子の種類に依存する水性ペイント組成物
D 2 及び D 3 に基づくコーティング組成物及びコーティング特性の概要

添加 / 特性 / 実施例	試料	CE71	E72	E73	E74	E75	E76	E77	CE78	E79	E80
プライマー組成物		D2	D2	D2	D2	D2	D2	D2	D3	D3	D3
Zn(2)Al(1)	A1	-	A1	-	-	-	-	-	-	A1	-
Zn(2)Al(1)-VOx	A10	-	-	A10	-	-	-	-	-	-	A10
Zn(2)Al(1)-MBT	A68	-	-	-	A68	-	-	-	-	-	-
Mg(3)Al(1)	A5	-	-	-	-	A5	-	-	-	-	-
Mg(3)Al(1)-VOx	A16	-	-	-	-	-	A16	-	-	-	-
Mg(3)Al(1)-MBT	A15	-	-	-	-	-	-	A15	-	-	-
LDH 含量		0 %w	5 %w	5 %w	5 %w	5 %w	5 %w	5 %w	0 %w	5 %w	5 %w
乾燥フィルム厚: 約	µm	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
金属表面及び変形した前処理		A)	A)	A)	A)	A)	A)	A)	A)	A)	A)
塩水噴霧試験		1.2 mm	0.6 mm	0.2 mm	0.8 mm	0.4 mm	0.3 mm	0.8 mm	3.0 mm	2.1 mm	1.3 mm
ISO 9227 3000 時間 / クリーページ		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	-
塩水噴霧試験		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	-
ISO 9227 3000 時間 / プリスター形成		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	-
糸状試験 DIN EN 3665 1 + 1000 時間		3.0 mm	2.0 mm	1.5 mm	1.3 mm	2.8 mm	1.8 mm	1.8 mm	4.0 mm	3.0 mm	2.5 mm
付着性試験 DIN EN ISO 2409		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
マンドレル屈曲試験 ISO 1519, 2 mm 直径		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	-
引っかき硬度エリクセン試験値 1 mm		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
水中での保存		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
skydro® 中での保存		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	-	-	-

【表 1 2】

表 1 2 : CE85及びCE87並びに表11のCE78と比較したE81～E88についての、

共沈殿によるLDH粒子の種類に依存する、それぞれ、水性プライマー組成物D3、ペイント組成物

F1及びF2に基づくコーティング組成物及びコーティング特性の概要

添加 / 特性 / 実施例	試料	E81	E82	E83	E84	CE85	E86	CE87	E88
プライマー組成物		D3	D3	D3	D3	F1	F1	F2	F2
Zn(2)Al(1)-MBT	A68	A68	-	-	-	-	A68	-	-
Mg(3)Al(1)	-	-	A5	-	-	-	-	-	-
Mg(3)Al(1)-VOx	-	-	-	A16	-	-	-	-	-
Mg(3)Al(1)-MBT	-	-	-	-	A15	-	-	-	A15
LDH 含量	%W	5 %W	5 %W	5 %W	5 %W	0 %W	5 %W	0 %W	5 %W
乾燥フィルム厚: 約	20	20	20	20	20	20	20	20	20
金属表面及び変形した前処理		A)	A)	A)	A)	A1)	A1)	A1)	A1)
20 μm の従来のプライマーコーティング		-	-	-	-	-	C)	C)	C)
塩水噴霧試験		1.9 mm	2.0 mm	1.3 mm	1.8 mm	2.6 mm	2.0 mm	2.5 mm	2.0 mm
ISO 9227 3000 時間 / クリーページ		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
塩水噴霧試験									
ISO 9227 3000 時間 / プリスター形成									
糸状試験 DIN EN 3665 1 + 1000 時間		1.9 mm	3.0 mm	1.9 mm	2.1 mm	4.5 mm	2.5 mm	3.5 mm	2.2 mm
付着性試験 DIN EN ISO 2409		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
マンドレル屈曲試験ISO 1519, 2 mm直径		合格	合格	-	合格	-	-	-	-
引っかき硬度エリクセン試験値 1 mm		合格	合格	-	合格	-	-	-	-
水中での保存		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

【 0 1 9 6 】

【表 1 3】

表 1 3 : CE 8 9 ~ CE 9 6 と比較した E 9 0 ~ E 9 8 についての、異なる種類の組成物を順次用いて形成された
 2 層コーティング及び 3 層コーティングのコーティング系及びこれらコーティング系のコーティング
 特性の概要

添加 / 特性 / 実施例	試料	CE89	E90	CE91	E92	E93	CE94	E95	CE96	E97	E98
金属表面		A1)	A1)	A1)	A1)	A1)	A1)	A1)	A1)	A1)	A1)
前処理組成物		B5	-	B5	-	-	B5	-	B5	-	-
1 %w A11 を用いた前処理組成物		-	B5	-	B5	B5	-	B5	-	B5	B5
プライマー組成物		D2	-	D2	-	-	D3	-	D3	-	-
5 %w A16 を用いたプライマー組成物		-	D2	-	D2	D2	-	D3	-	D3	D3
トップコート組成物		-	-	F2	F2	-	-	-	F2	F2	-
3 %w A68 を用いたトップコート組成物		-	-	-	-	F2	-	-	-	-	F2
全 LDH 含量		0 %w	6 %w	0 %w	6 %w	9 %w	0 %w	6 %w	0 %w	6 %w	9 %w
乾燥フィルムの全厚: 約	µm	20	20	50	50	50	20	20	50	50	50
塩水噴霧試験		2.7 mm	2.0 mm	2.5 mm	2.0 mm	1.6 mm	3.1 mm	2.4 mm	2.9 mm	2.1 mm	1.9 mm
ISO 9227 3000 時間 / クリーページ		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
塩水噴霧試験		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
ISO 9227 3000 時間 / プリスター形成		5.6 mm	2.5 mm	4.5 mm	2.5 mm	1.8 mm	5.0 mm	2.6 mm	4.4 mm	2.1 mm	1.9 mm
糸状試験 DIN EN 3665 1 + 1000 時間		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
付着性試験 DIN EN ISO 2409		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

10

20

30

40

表 9 の実施例を行うときに、か焼した非再水和 LDH 粒子が、実施例 E 5 2 ~ E 5 5、
 ここでは非水性プライマー組成物で、電気亜鉛めっき鋼表面 (EG) 上での非常に高い耐

50

腐食性の結果を意外にももたらすことは非常に驚くべきことであった。

【0197】

驚くべきことに、表10の実施例E62にて、か焼した非再水和の、そして特にアニオンがロードされてはいないLDH粒子を水性前処理プライマー組成物に添加し、それは意外にも優れた結果を与えた。従って、か焼LDH粒子は、水性分散系C1でのコーティング製造の時間スケールで再水和によって部分的に、しかしながら完全にではなく再構築されていたと予測される。これらのLDH粒子は、クロリドおよび水ナノトラップとして有効であり得るように思われる。クロリドアニオンは、腐食のための最も危険なアニオンであるので、これらのか焼LDH粒子は非常に有用であるように思われる。

【0198】

かかるか焼した非再水和LDH粒子が水ナノトラップとしておよびクロリドナノトラップとして有効であることが驚くべきことに観察され、そして実験で確認された。

表10において、LDH粒子をさらに含有する市販の優れたコーティング組成物でコーティングされたGalvalume（登録商標）塗装鋼板が、かかるLDH粒子なしの高レベルの耐腐食性から既に開始して、NSS試験で耐腐食性の高い向上を驚くべきことに示した。本明細書で、水性プライマー組成物のコーティング厚さはわずか $1 \pm 0.2 \mu\text{m}$ であったこと、および、かかる優れた結果はその下に前処理コーティングを用いることなく得られたこと、が指摘されなければならない。

【0199】

表11~13のいくつかのコーティング特性は十分に要件に合格したが、塗膜密着性および耐腐食性についての定量化データは、それぞれLDH粒子の量での改善、LDH粒子を含有するコーティング系のコーティングの数での改善、を明らかに示す。

【0200】

表11~13において、アルミニウム合金AA2024は、それぞれ水性エポキシまたはポリウレタンプライマー組成物のコーティングで、コーティング系でコーティングする。付着性および引っ掻き抵抗性のような典型的なペイント試験は、それぞれLDH含有組成物、コーティングについて優れた結果を示す。糸状腐食試験でのおよび塩水噴霧試験でのクリーページは、それぞれ標準クロメート・フリーコーティング、LDH粒子を含有しないコーティング系と比較してそれぞれLDH含有コーティング、コーティング系について著しくより低い。

【0201】

糸状腐食試験でのおよび塩水噴霧試験でのクリーページは、それぞれLDH含有コーティング、コーティング系を、それぞれ標準クロメート・フリーコーティング、LDH粒子を含有しないコーティング系と比較して試験するとき著しくより低い。エポキシプライマー組成物D2で得られる結果は、ポリウレタンプライマーD3で得られる結果よりも少し良好な結果を示す。

【0202】

すべての種類のコーティング組成物について、これらのコーティング組成物へのある量のLDH粒子の添加は、既に十分に耐腐食性のコーティングの耐腐食性をさらに向上させるのに大いに役立つことを見出すことができた。ここで、コーティング組成物およびその組成物から生成されるコーティングは、LDH粒子の添加なしで既に非常に耐腐食性であることが指摘されなければならない。従って、さらなる向上は予期できなかったが、それにもかかわらず向上が確立された。さらなる有機組成物が後で適用された場合には、塗膜密着性さえも向上した。

【0203】

浴の前処理組成物については、かかるナノ粒子の具体的な特性にももちろん依存し得るが、約6重量%超または約3重量%超のLDH粒子を添加しないことが多くの場合有利であることが見出された。時として、最適添加は、水性系については約0.5~約2重量%のLDH粒子の範囲に特定されている。前処理組成物については、プライマーについては、前処理プライマーについてはまたはエレクトロコーティング組成物についてはよりも少し少ない

10

20

30

40

50

L D H 粒子を添加することが多くの場合有利であることが見出された。

【 0 2 0 4 】

浴のプライマー組成物については、もちろんかかるナノ粒子の具体的な特性に依存し得るが、約 1 2 重量 % 超または約 8 重量 % 超の L D H 粒子を添加しないことが多くの場合有利であることが見出された。時として、最適添加は、水性系について L D H 粒子の約 2 ~ 約 6 重量 % の範囲に特定されている。

【 0 2 0 5 】

プライマー組成物またはコーティングについては、防食の最適性能は多くの場合、L D H 粒子の 3 ~ 6 重量 % の範囲にあることがさらに見出された。1 0 重量 % 超のより高い含有量の L D H 粒子が使用される場合、これは、いかなる利点ももたらし得ない。結果は、L D H 粒子のおよび防止性アニオンのタイプに依存する。

10

【 0 2 0 6 】

ペイント組成物もしくはその組成物から生成されるコーティングについては、とりわけトップコートについては、シングルトップコートの有益な効果は、プライマー組成物から生成されるコーティングについてよりも低い場合もあることが見出された。

【 0 2 0 7 】

コーティング系については、L D H 粒子を含有する少なくとも 2 つのコーティングについてのプラス効果は、相当するコーティング系の L D H 粒子を含有するただ 1 つのコーティングの使用と比較して明らかに改善されることが見出された。さらに、コーティング系の総防止剤ローディング能力が高ければ高いほど、より高い長期保護性能を提供することが期待される。

20

【 0 2 0 8 】

本発明につながる研究は、契約番号 F P 7 - 2 1 4 2 6 1 の下で European Community ' s Seventh Framework Programme (欧州共同体の第 7 次枠組み計画) からの資金提供を受けてきた。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/058032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B05D3/10 B05D7/00 C09D5/08 ADD.		
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) B05D C09D C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 840 113 A1 (TAYCA CORP [JP]) 3 October 2007 (2007-10-03) page 2, paragraph 6 page 3, paragraph 9-11 page 4, paragraph 14-18 page 6, paragraph 32-37 page 8; table 3 page 10, paragraph 45 - page 11, paragraph 56 -----	1-22
X	EP 1 069 074 A1 (RYOWA CORP [JP]; N T S CORP [JP]) 17 January 2001 (2001-01-17) page 2, paragraphs 2,3,8-10 page 3, paragraphs 15,18 page 3, paragraph 22 - page 4, paragraph 30 ----- -/--	1-22
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "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		Date of mailing of the international search report
18 July 2013		30/07/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Joffreau, P

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/058032

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/065514 A1 (JFE STEEL CORP [JP]; HOSHINO KATSUYA [JP]; KUBOTA TAKAHIRO [JP]; MIYOS) 3 June 2011 (2011-06-03) page 3, paragraph 12 page 6, paragraph 22 - page 7, paragraph 27 page 10; table 1 page 13, paragraph 41	1-22
X,P	& EP 2 505 351 A1 (JFE STEEL CORP [JP]) 3 October 2012 (2012-10-03) page 3, paragraph 12 page 4, paragraphs 16,18,21-24 page 6; table 1 page 7, paragraph 41 page 10; table 3	1-22
X	----- WO 2012/043511 A1 (JFE STEEL CORP [JP]; HOSHINO KATSUYA [JP]; OOTSUKA SHINJI [JP]; YANO T) 5 April 2012 (2012-04-05) page 3, paragraphs 13,14 page 5, paragraph 22 - page 6, paragraph 26 page 9; table 1 page 11, paragraph 39	1-22
X	----- DE 10 2009 021069 A1 (BASF COATINGS AG [DE]; UNIV BLAISE PASCAL [FR]) 18 November 2010 (2010-11-18) page 2, paragraphs 7,8 page 5, paragraph 26 - page 6, paragraph 36	1-22
X	----- DE 10 2009 021070 A1 (BASF COATINGS AG [DE]; UNIV BLAISE PASCAL [FR]) 18 November 2010 (2010-11-18) page 2, paragraphs 6,7 page 5, paragraph 24 - page 7, paragraph 37	1-22
X	----- DE 10 2009 021071 A1 (BASF COATINGS AG [DE]; UNIV BLAISE PASCAL [FR]) 18 November 2010 (2010-11-18) page 2, paragraphs 6,7 page 5, paragraph 25 - page 7, paragraph 38 -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/058032

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1840113	A1	03-10-2007	CN 101111466 A	23-01-2008
			EP 1840113 A1	03-10-2007
			JP 5022038 B2	12-09-2012
			KR 20070091672 A	11-09-2007
			US 2008021115 A1	24-01-2008
			WO 2006068118 A1	29-06-2006

EP 1069074	A1	17-01-2001	DE 60001127 D1	13-02-2003
			DE 60001127 T2	17-07-2003
			EP 1069074 A1	17-01-2001
			US 6383270 B1	07-05-2002

WO 2011065514	A1	03-06-2011	CN 102630199 A	08-08-2012
			EP 2505351 A1	03-10-2012
			JP 2011131586 A	07-07-2011
			KR 20120094066 A	23-08-2012
			TW 201126020 A	01-08-2011
			US 2012321908 A1	20-12-2012
			WO 2011065514 A1	03-06-2011

WO 2012043511	A1	05-04-2012	CA 2811656 A1	05-04-2012
			CN 103124636 A	29-05-2013
			EP 2623312 A1	07-08-2013
			JP 2012071490 A	12-04-2012
			KR 20130045937 A	06-05-2013
			TW 201219600 A	16-05-2012
			WO 2012043511 A1	05-04-2012

DE 102009021069	A1	18-11-2010	DE 102009021069 A1	18-11-2010
			WO 2010130309 A1	18-11-2010

DE 102009021070	A1	18-11-2010	CN 102414238 A	11-04-2012
			DE 102009021070 A1	18-11-2010
			EP 2430064 A1	21-03-2012
			JP 2012526865 A	01-11-2012
			US 2012264858 A1	18-10-2012
			WO 2010130312 A1	18-11-2010

DE 102009021071	A1	18-11-2010	CN 102421873 A	18-04-2012
			DE 102009021071 A1	18-11-2010
			EP 2430120 A1	21-03-2012
			JP 2012526864 A	01-11-2012
			KR 20120026091 A	16-03-2012
			US 2012135246 A1	31-05-2012
			WO 2010130308 A1	18-11-2010

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
C 0 9 D 1/02 (2006.01)	C 0 9 D	1/02	
C 0 9 D 185/00 (2006.01)	C 0 9 D	185/00	
C 0 9 D 5/44 (2006.01)	C 0 9 D	5/44	
C 0 9 D 5/08 (2006.01)	C 0 9 D	5/08	
B 0 5 D 7/14 (2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 3 J
C 2 3 C 26/00 (2006.01)	B 0 5 D	7/14	Z
	C 2 3 C	26/00	A

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI , NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(71) 出願人 514264097
 マンキーウィッツ ゲブリューダー ウント コー . ゲーエムベアー ウント コー . カーゲー
 MANKIEWICZ GEBR. & CO. GMBH & CO. KG
 ドイツ連邦共和国 21107 ハンブルク ゲオルク - ヴィルヘルム - シュトラッセ 189

(71) 出願人 510283535
 ユニベルシダージ デ アベイロ
 UNIVERSIDADE DE AVEIRO
 ポルトガル ペー - 3810 - 193 アベイロ カンプス ユニベルシタリオ デ サンティア
 ゴ

(74) 代理人 100105957
 弁理士 恩田 誠

(74) 代理人 100068755
 弁理士 恩田 博宣

(74) 代理人 100142907
 弁理士 本田 淳

(72) 発明者 フェヘイラ、マリオ
 ポルトガル国 P - 1000 - 268 リスボン アベニダ ロビスコ パイス 36 - キント

(72) 発明者 ジェルドケビッチ、ミハイル
 ポルトガル国 P - 3810 - 465 アベイロ ルア ロ ウシャ 80 エヒエリサー - セー

(72) 発明者 テディム、ジョアン
 ポルトガル国 P - 3800 - 205 アベイロ ルア ホセ ルチアーノ デ カストロ ヌメ
 ロ166 テルセイロデー

(72) 発明者 ガンドゥベルト、ヴァレリー
 ドイツ連邦共和国 60487 フランクフルト ロッシッテナー シュトラッセ 5ペー

(72) 発明者 シュミット - ハンスベルク、トーマス
 ドイツ連邦共和国 61250 ウージンゲン アム クルベルク 30

(72) 発明者 ハック、テオ
 ドイツ連邦共和国 85635 ヘーエンキルヒェン - ジーガーツブルン エーグマツィンガー
 シュトラッセ 3ツェー

(72) 発明者 ニクソン、ゾーニャ
 ドイツ連邦共和国 81373 ミュンヘン ビルクハイマーシュトラッセ 6

(72)発明者 ラプス、ドミニク

ドイツ連邦共和国 8 1 5 4 7 ミュンヘン エーラーズシュトラッセ 1 1

(72)発明者 ベッカー、ディアーナ

ドイツ連邦共和国 2 1 6 2 9 ノイ-ヴルムシュトルフ シファーシュトラッセ 1 0

(72)発明者 シュレーダー、スヴェン

ドイツ連邦共和国 2 0 0 9 9 ハンブルク リンデンシュトラッセ 2 3

F ターム(参考) 4D075 CA33 DB01 DC12 EA10 EB05 EB11 EB43 EC02 EC23 EC31
4J038 CG001 DB001 DB061 DB381 DG001 DG302 DL031 DL081 DM001 HA206
HA216 HA246 HA266 HA326 HA406 HA446 HA451 HA536 JB04 JB31
JB36 JC18 JC38 KA03 KA05 KA08 KA20 MA08 MA10 NA03
PA04 PA14 PA18 PA19 PA20 PC02
4K044 AA02 BA10 BA11 BA12 BA14 BA21 BB01 BB03 BC02 CA11
CA18 CA53