

(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2013-540203

(P2013-540203A)

(43) 公表日 平成25年10月31日(2013.10.31)

(51) Int.Cl.

C23C 22/06

(2006.01)

F 1

C 23 C 22/06

テーマコード(参考)

4 K 0 2 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2013-532160 (P2013-532160)
 (86) (22) 出願日 平成23年10月4日 (2011.10.4)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年6月5日 (2013.6.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/067262
 (87) 国際公開番号 WO2012/045713
 (87) 国際公開日 平成24年4月12日 (2012.4.12)
 (31) 優先権主張番号 10186565.7
 (32) 優先日 平成22年10月5日 (2010.10.5)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 B A S F S E
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshaf e
 n, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】界面活性剤を含有する水性組成物で金属表面を不動態化する方法

(57) 【要約】

金属表面を、酸性基を含む少なくとも1種の水溶性ポリマー(X)と、アルコキシリ化アルコールをベースとする少なくとも1種の界面活性剤(T)とを含有する水性組成物と接触させ、その際に該組成物のpH値が0.5~5の範囲内である、金属表面を不動態化する方法は、該表面の耐久性の保護を可能にする。

【特許請求の範囲】

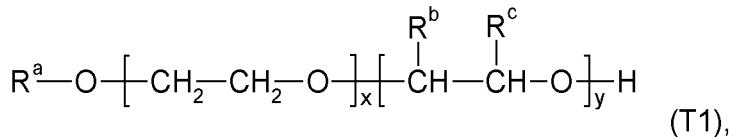
【請求項 1】

金属表面を、次の成分：

a) 酸性基を含む少なくとも 1 種の水溶性ポリマー (X) 、ここでポリマー (X) は、ポリマー 100 gあたり少なくとも 0.6 モルの酸基を有する；

b) 一般式 (T 1)

【化 1】



10

[式中、

R^a は、炭素原子 8 ~ 18 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、

x は、2 ~ 12 の整数であり、

y は、1 ~ 10 の整数であり、

R^b は、水素であるか又は炭素原子 1 ~ 4 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、

R^c は、水素であるか又は炭素原子 1 ~ 4 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、

但し、基 R^b 又は R^c のうち少なくとも 1 種は水素ではない] で示される、少なくとも 1 種の界面活性剤；

c) 任意に、少なくとも 1 種の補助界面活性剤 (T 2) ；

d) 水を少なくとも 80 質量 % 含有する、少なくとも 1 種の溶剤 (L) ；

e) 任意に、少なくとも 1 種の更なる成分 (K)

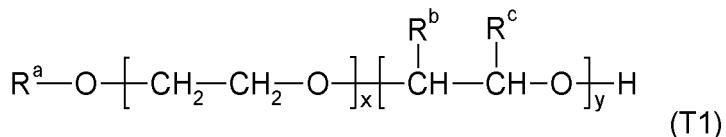
を含有する水性組成物と接触させ、その際に該組成物の pH 値が 0.5 ~ 5 の範囲内である、金属表面を不動態化する方法。

【請求項 2】

a) 酸性基を含む少なくとも 1 種の水溶性ポリマー (X) 10 ~ 40 質量 % 、ここでポリマー (X) は、ポリマー 100 gあたり少なくとも 0.6 モルの酸基を有する；

b) 一般式 (T 1)

【化 2】



30

[式中、

R^a は、炭素原子 8 ~ 18 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、

x は、5 ~ 8 の整数であり、

y は、1 ~ 4 の整数であり、

R^b は、水素であるか又は炭素原子 1 ~ 4 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、

R^c は、水素であるか又は炭素原子 1 ~ 4 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり；

但し、基 R^b 又は R^c のうち少なくとも 1 種は水素ではない] で示される、少なくとも 1 種の界面活性剤 0.1 ~ 1 質量 % ；

c) 少なくとも 1 種の補助界面活性剤 (T 2) 0 ~ 2 質量 % ；

d) 水を少なくとも 80 質量 % 含有する、少なくとも 1 種の溶剤 (L) 20 ~ 89 質量 % ；

40

50

e) 少なくとも 1 種の更なる成分 (K) 0 ~ 30 質量 %

を含有する組成物を使用する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

水性組成物が、一般式 (T 1) の少なくとも 1 種の界面活性剤を含有し、ここに、
R^a が炭素原子 10 ~ 14 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、

x が 5 ~ 8 の整数であり、

y が 1 ~ 4 の整数であり、

R^b がメチル及びエチルから選択されており、

R^c が水素である、請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 4】

水性組成物が、C_{8 ~ 20} - アルキル硫酸塩、C_{8 ~ 20} - アルキルアリール硫酸塩、C_{8 ~ 2} - アルキルスルホン酸塩、C_{8 ~ 20} - アルキルアリールスルホン酸塩及び線状又は分枝鎖状の、飽和又は不飽和の C_{8 ~ 20} - アルキル基を含み、かつ 2 ~ 14 個のエチレンオキシド単位を含むエトキシリ化アルコールからなる群から選択される、少なくとも 1 種の補助界面活性剤 (T 2) 0.1 ~ 2 質量 % を含有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

水溶性ポリマー (X) が、次のモノマー :

M 1 : メタクリル酸及び / 又はアクリル酸 30 ~ 90 質量 % ;

M 2 : (M 1) とは異なる、1 個以上の酸性基を有する少なくとも 1 種の更なるモノエチレン系不飽和モノマー 10 ~ 70 質量 % ;

任意に、M 3 : OH 基を有する少なくとも 1 種のメタクリル酸エステル及び / 又はアクリル酸エステル 0 ~ 40 質量 % ;

任意に、M 4 : (M 1) 、(M 2) 又は (M 3) とは異なる、少なくとも 1 種の更なるエチレン系不飽和モノマー 0 ~ 30 質量 %

から構成されているコポリマーである、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

水溶性ポリマー (X) が、次のモノマー :

M 1 : アクリル酸 20 ~ 60 質量 % ;

M 2 : ビニルホスホン酸 20 ~ 60 質量 % ;

M 3 : ヒドロキシエチルアクリラート 1 ~ 40 質量 %

から構成されているコポリマーである、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

金属表面が、亜鉛 (Zn) 、アルミニウム (Al) 及びマグネシウム (Mg) からなる群から選択される 1 種以上の金属から本質的になる表面である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

水性組成物を、金属表面上に湿潤皮膜の形態で塗布し、その際に水性組成物を 0.3 ~ 2 g / m² の範囲内の塗布質量 (水性組成物の固形物の合計を基準として) で金属表面上に塗布する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

亜鉛めっきに引き続いて帯材コーティング設備中で亜鉛めっき鋼帯材を連続的に不動態化する方法である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

a) 酸性基を含む少なくとも 1 種の水溶性ポリマー (X) 10 ~ 40 質量 % 、ここでポリマー (X) は、ポリマー 100 gあたり少なくとも 0.6 モルの酸基を有する ;

b) 一般式 (T 1)

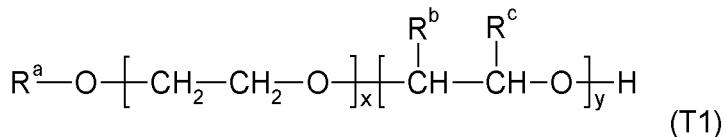
10

20

30

40

【化3】



[式中、

R^aは、炭素原子8～18個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、

xは、2～12の整数であり、

yは、1～10の整数であり、

10

R^bは、水素であるか又は炭素原子1～4個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、R^cは、水素であるか又は炭素原子1～4個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、但し、基R^b又はR^cのうち少なくとも1種は水素ではない]で示される、少なくとも1種の界面活性剤 0.1～1質量%；

c)少なくとも1種の補助界面活性剤(T2) 0～2質量%；

d)水を少なくとも80質量%含有する、少なくとも1種の溶剤(L) 20～89質量%；

e)少なくとも1種の更なる成分(K) 0～30質量%

20

を含有する、金属表面を不動態化するための組成物。

【請求項11】

該組成物中に、C_{8～20}-アルキル硫酸塩、C_{8～20}-アルキルアリール硫酸塩、C_{8～20}-アルキルスルホン酸塩、C_{8～20}-アルキルアリールスルホン酸塩及び線状又は分枝鎖状の、飽和又は不飽和のC_{8～20}-アルキル基を含み、かつ2～14個、好ましくは4～10個のエチレンオキシド単位を含むエトキシリ化アルコールからなる群から選択される、少なくとも1種の補助界面活性剤(T2) 0.1～2質量%が含まれている、請求項10記載の組成物。

【請求項12】

亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)及びマグネシウム(Mg)の群から選択される1種以上の金属から本質的になる金属表面を不動態化するための、請求項10又は11のいずれか1項記載の組成物の使用。

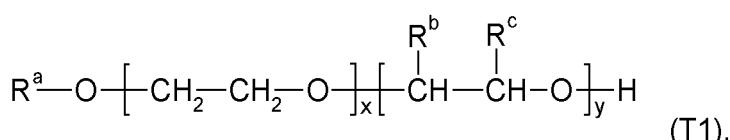
【請求項13】

金属表面を、次の成分：

a)酸性基を含む少なくとも1種の水溶性ポリマー(X)、ここでポリマー(X)は、ポリマー100gあたり少なくとも0.6モルの酸基を有する；

b)一般式(T1)

【化4】



[式中、

R^aは、炭素原子8～18個、特に10～14個；特に炭素原子10～13個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、

xは、2～12、好ましくは5～8の整数であり、

yは、1～10、好ましくは1～4の整数であり、

R^bは、水素であるか又は炭素原子1～4個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、好ましくはR^bは、メチル又はエチルから選択されており、

50

R° は、水素であるか又は炭素原子1～4個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり；好ましくは R° は水素であり、

但し、基 R^{\flat} 又は R° のうち少なくとも1種は水素ではない]で示される、少なくとも1種の界面活性剤；

c)任意に、少なくとも1種の補助界面活性剤(T2)；

d)水を少なくとも80質量%含有する、少なくとも1種の溶剤(L)；

e)任意に、少なくとも1種の更なる成分(K)；

を含有する水性組成物と接触させることにより得られ、その際に該組成物のpH値が0.5～5の範囲内である、金属表面上のコーティング。

【請求項14】

10

コーティングが付加的に1種以上の塗装層を有する、請求項13記載のコーティング。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸性基を含むポリマー並びにアルコキシリ化アルコール系非イオン界面活性剤を含有する酸性の水性組成物を使用して、金属表面を不動態化する方法に関する。

【0002】

本発明の更なる対象は、金属表面を不動態化するための、酸性の水性組成物であり、その際に該組成物は、酸性基を含むポリマーと、特殊な非イオン界面活性剤とを含有する。本発明は、金属表面を不動態化するための、該酸性の水性組成物の使用にも関する。

20

【0003】

同様に、本発明は、本発明により記載された方法により得ることができる、金属表面上のコーティングに関する。

【0004】

金属材料、特に鉄及び鋼は通常、これらを腐食性環境の影響から保護するために、亜鉛めっきされる。亜鉛の防食は、亜鉛が金属材料自体よりも卑であり、ゆえにまず最初に自ら腐食することに基づく。亜鉛は該金属表面に対するいわゆる犠牲電極として機能しうる。亜鉛層自体も腐食(白さび)にさらされているので、そのような亜鉛層への腐食作用は、しばしばいわゆる不動態化層の適用により遅れる。不動態化層は、該金属表面への腐食作用を遅らせ、かつ同時に、場合により適用されうる塗装層の付着の改善に利用することができる。不動態化層という語の代わりに、化成層という語がしばしば同義に使用される。

30

【0005】

不動態化層の適用は例えば、亜鉛めっきされた金属部品(例えば電気亜鉛めっき又は溶融亜鉛めっきされた支持体)の場合に行われ、これらは引き続き塗装される。該適用は、塗装せずに使用される部品の場合にも行われる。同じように、アルミニウム又はアルミニウム合金の金属表面に、特にこれらが引き続き塗装される場合には、しばしば不動態化層が設けられる。

【0006】

平面状の金属加工物、例えば自動車部品、車体部品、装置外装材、ファサード外装材、天井外装材又は窓用形材を製造するために、原料として今日では通常、長い金属帯材が使用され、該金属帯材は適した技術を用いて、所望の成形品に成形される及び/又は接合される。この種の金属材料の防食処理は通常、多段階プロセスにおいて行われる。処理された金属の表面は、しばしば複数の異なる層を有する。防食処理は、該製造プロセスの異なる箇所で行うことができる。これは一時防食並びに永久防食であってよい。一時保護は例えば、金属加工物、例えば金属帯材の貯蔵又は輸送のためにのみ適用され、かつ最終加工の前に再び除去される。

40

【0007】

技術的及び経済的に特に重要であるのは、亜鉛めっきされた表面を有する帯材、特に電気亜鉛めっき又は溶融亜鉛めっきされた鉄もしくは鉄合金、例えば鋼の帯材である。更に

50

重要であるのは、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の金属帯材である。

【0008】

通例、不動態化された表面上に1種以上の付加的な塗装層が適用される。これらは例えば、該不動態化層及び該金属を、腐食性のガス及び/又は液体から及び/又は機械的損傷(例えばストーンチッピング)から保護するのに利用される。これは、美的な目的にも利用することができる。塗装層は通常、不動態化層よりも明らかに厚い。塗装の層に典型的な厚さは4μm~400μmにわたる。

【0009】

技術水準では、亜鉛表面又はアルミニウム表面上の不動態化層は通常、保護すべき加工物をクロメート(例えばCrO₃)の酸性水溶液又はCr(III)塩の酸性水溶液で処理することにより(欧州特許出願公開(EP-A)第0907762号明細書を参照)、得られていた。

10

【0010】

空気酸素の存在下で、亜鉛又は亜鉛合金、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面上に、まず最初に薄い酸化物層が形成され、該酸化物層は、その下にある金属への腐食作用を遅らせる。典型的には、クロム化合物をベースとする不動態化法の場合に、この存在している酸化物皮膜及び保護すべき金属の一部が溶解し、かつ少なくとも部分的に該金属表面上の皮膜中へ取り込まれる。この皮膜は、典型的には天然に存在している酸化物皮膜に似ており、かつ通例、意図的に導入されたリン酸塩、重金属及び/又はフッ化物を含有する。こうして得られた不動態化層又は化成層は、その下にある金属を効果的に腐食作用から保護するものである。

20

【0011】

より最近では、例えば、有機皮膜形成要素としてポリマーをベースとする、金属コーティングされた鋼板及び個物(Stueckgut)(例えば溶融亜鉛めっき鋼)の不動態化法も開発されている。この場合に、例えばカルボキシル基、リン酸基及び/又はホスホン酸基を有する多様な皮膜形成ポリマーのたいてい酸性の水溶液が、該不動態化層の形成に使用される。該酸性配合物の塗布後に、典型的には金属表面(例えば亜鉛)が部分的に溶ける(angeleost)。通例、多価金属イオン(例えばZn²⁺)が遊離し、かつ該金属表面付近のpH値は上昇する。該酸性ポリマーと該多価金属イオンの架橋及び皮膜形成を行うことができる。

30

【0012】

酸性ポリマーの使用下での前記の不動態化法の場合に、クロムのような重金属の使用は回避されるので、ポリマーベースのこれらの不動態化法は、重要性が増し続けている。技術水準では、通例、水溶性の酸基含有の皮膜形成ポリマーを含有する、たいてい酸性の多様な不動態化製剤が知られている。これらの製剤の使用下での不動態化法も既に記載されていた。

【0013】

独国特許出願公開(DE-A)第19516765号明細書は、有機皮膜形成要素並びにキレートを形成するカルボン酸及びリン酸との水溶性錯体の形態のアルミニウムイオンを含有する酸性溶液での処理による、亜鉛又はアルミニウムの表面上に化成層を生成する方法に関する。有機皮膜形成要素として、カルボキシル基含有ポリマー、特にアクリル酸及び/又はメタクリル酸のホモポリマー及び/又はコポリマーが挙げられている。

40

【0014】

国際公開(WO)第2004/074372号には、アクリル酸及びビニルホスホン酸及び/又はマレイン酸を有するコポリマーを使用した、金属表面の不動態化が記載されており、その際に該不動態化配合物は更なる成分を含有していてよい。

【0015】

国際公開(WO)第2008/012248号には、疎水性基を有するモノメタクリル酸エステル(例えばヒドロキシエチルアクリラート)、ホスホン酸基を有するモノマー(例えばビニルホスホン酸)及びカルボキシル基を有するモノマー(例えばアクリル酸)から構成されるコ

50

ポリマーを含有する、金属表面を不動態化するための酸性製剤が記載されている。

【0016】

国際公開(WO)第2006/134116号には、金属表面を、酸基含有ポリマーと、多価カチオン、例えば亜鉛イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン又はアルミニウムイオンとを含有する水性組成物での該表面の処理により、不動態化する方法が記載されている。

【0017】

国際公開(WO)第2006/134117号には、金属表面を、ワックス(例えばポリエチレンワックス)の添加下での酸性ポリマーを含有する水性組成物での該表面の処理により、不動態化する方法が記載されている。

【0018】

防食を改善するためのそのような水性の不動態化溶液は、しばしば亜鉛めっきライン(例えば溶融亜鉛めっき)の直後に、該亜鉛めっき鋼帯材上へ塗布される。該塗布は通例、ロール技術を用いて行われ、その際に例えば単純な絞りロール又は技術的により費用のかかるロールコーティングが使用される。

【0019】

技術的に単純で安価に実現されうる絞りロールの場合に、典型的には不動態化溶液は、亜鉛めっき鋼帯材上へ塗布され(例えば噴霧され)、次いでロールを用いて絞り取られる。絞りロール技術を用いると、しばしば質的に不十分な、すなわちより不均一な不動態化層が得られうるに過ぎない。適用される層への特別な要求が課される場合には、たいてい、より繁雑でより費用集約的な"ロールコーティング技術"が使用される。通例、この場合に、不動態化溶液はまず最初に1種以上のロール上に適用され、次いで該鋼帯材上へ移される。この方法を用いると、相対的に均一な層厚のたいていより均質な不動態化層を得ることができる。

【0020】

該酸性ポリマーの皮膜形成、すなわち架橋に利用できる時間は通常、比較的短い。鋼帯材の連続的な不動態化の場合に、該配合物を該鋼帯材上へ塗布してから乾燥器中でコーティングされた帯材を乾燥するまで、帯材速度に応じてたいてい数秒のみ、典型的には例えば2~10秒である。

【0021】

国際公開(WO)第2009/047209号には、鋼帯材を連続的にコーティングする方法が記載されており、その際に該不動態化組成物がまず最初にコーティングロール上へ適用され、ドクターブレードにより引き取られ(abgerakelt)、次いで鋼帯材上へ移される。

【0022】

該不動態化層を該金属帯材上へ適用する際の一般的な問題は、いわゆる"うね形成(Ribbing)"である。まだ水性の不動態化溶液が該鋼帯材を完全に湿らせる前に、ロール塗布された薄い水性液体皮膜は、乾燥しつつまだ温かい帯鋼上に極めて迅速に皮膜形成する。そして、不均一な層厚を有する波状構造(山及び谷)が該板上に生じうる。不動態化層の防食は典型的には該不動態化層の最も薄い箇所により限定されるので、そのような不均一に厚い層は、不足した防食を有する。

【0023】

しかし、経済的及び生態学的な理由から、通例、できるだけ薄い不動態化層を得ようと努力される。典型的には、不動態化コーティングの塗布される量は 2 g / m^2 を上回らない。これは、約 $2\text{ }\mu\text{m}$ の層厚に相当する。ゆえに、同じ平均塗布量で、山及び谷なしの均一な層は、不均一な層に比べて有利である。

【0024】

本発明の課題は、金属表面上の不動態化層の形成に適している、金属表面を処理するための組成物及び方法を提供することであり、その際に該不動態化皮膜層のできるだけ均一な付着が、特に該層中の波形構造("Ribbing")なしで、達成されるものである。この均質な不動態化皮膜層は更にまた、できるだけ薄いべきであり、かつ良好な又は改善された耐食性を有するべきである。本発明による不動態化層は、単純なロール技術を用いて(例

10

20

30

40

50

えば絞りロールを用いて) 金属帯材の表面上へ連続的な方法において塗布されることができるものである。

【0025】

得られた不動態化層は、引き続き塗装される加工物、並びに塗装せずに使用される加工物に適しているものである。その際に、該加工物を引き続き塗装する際に、該不動態化層上での次の塗装層の十分な付着が保証されていることを顧慮すべきである。このことは、該不動態化層上での塗装付着を改善する(又は少なくとも悪化させない)べきであることを意味する。塗装付着の品質は、平らな金属表面及び/又は規定のへこんだ金属表面のいわゆるクロスカット試験(DIN-ISO規格2409を参照)を用いて決定することができる。このためには、定められたクロスカットパターンを、コーティングされた素地に達するまでコーティングに切り込む。次いで、規定の粘着テープを該クロスカット上にのせ、かつはがす。コーティングされた格子部分のはがれを引き続き目視評価し、かつクロスカット特性値に基づき通常0~5のスケールで示す。

10

【0026】

更に、ポリマー含有不動態化層の光学的特性は重要であり、その際に透明かつ透明な層が望ましい。該光学的特性はいわゆる"白亜化"により損なわれうる。この場合に、該層はもはや完全に透明かつ透明ではなくて、多少不透明な白い斑点を有する。"白亜化"は、白さび形成と取り違えられやすく、かつ該品質管理を困難にしうる。ゆえに、本発明による方法でもしくは本発明による組成物を用いて製造される不動態化層は、透明で透明な光学的特性及び白亜化する低い傾向を有するべきである。

20

【0027】

特殊に選択される界面活性剤を含有する不動態化組成物を用いて、極めて均一で均質な不動態化層を得ることができることが、意外なことに見出された。

【0028】

本発明による組成物は、該金属表面の意外に良好な及び極めて迅速な湿潤を示すので、均質な皮膜形成が、簡素で費用のかからない絞りロール技術を使用する場合にも、保証されている。

【0029】

更に、特殊な界面活性剤と、更なるアニオン補助界面活性剤(Co-Tensid)及び/又は非イオン補助界面活性剤との組合せが使用される場合に、極めて良好な耐食性を達成できることが見出された。

30

【0030】

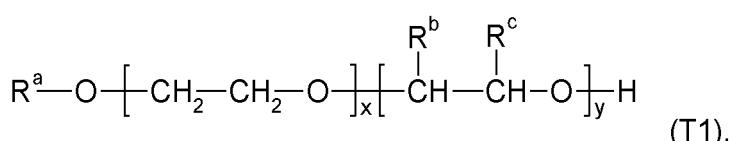
本発明は、金属表面を、次の成分を含有する(又はからなる)水性組成物と接触させることによる、金属表面を不動態化する方法に関する:

a) 酸性基を含む少なくとも1種の水溶性ポリマー(X)、その際にポリマー(X)は、ポリマー100gあたり少なくとも0.6モルの酸基を有し;特に、該酸性基は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基及び/又はホスホン酸基から選択されている;

b) 一般式(T1)

【化1】

40



[式中、

R^aは、炭素原子8~18個、特に10~14個;特に10~13個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、

xは、2~12、好ましくは5~8の整数であり、

yは、1~10、好ましくは1~4の整数であり、

R^bは、水素であるか又は炭素原子1~4個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であ

50

り、好ましくは R^b は、メチル又はエチルから選択されており、
 R^c は、水素であるか又は炭素原子 1 ~ 4 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり；好ましくは R^c は、水素であり、
 但し、基 R^b 又は R^c のうち少なくとも 1 種は水素ではない] で示される、少なくとも 1 種の界面活性剤；

c) 任意に、少なくとも 1 種の補助界面活性剤 (T 2) 、特に C_{8-20} -アルキル硫酸塩、 C_{8-20} -アルキルアリール硫酸塩、 C_{8-20} -アルキルスルホン酸塩、 C_{8-20} -アルキルアリールスルホン酸塩及び線状又は分枝鎖状の、飽和又は不飽和の C_{8-20} -アルキル基を含み、かつエチレンオキシド単位を 2 ~ 14 個、好ましくは 4 ~ 10 個含むエトキシル化アルコールからなる群から選択される；

d) 水を少なくとも 80 質量 % 含有する、少なくとも 1 種の溶剤 (L) ；

e) 任意に、少なくとも 1 種の更なる成分 (K) ；

その際に、該組成物の pH 値は、0.5 ~ 5 の範囲内、特に 0.5 ~ 2 の範囲内である。

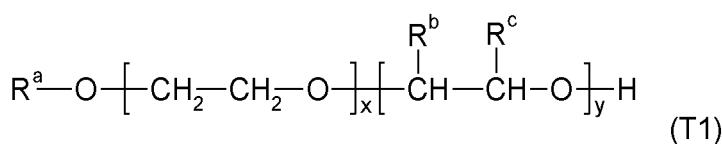
【0031】

特に、本発明は、次のもの：

a) 酸性基を含む少なくとも 1 種の水溶性ポリマー (X) 10 ~ 40 質量 %、その際にポリマー (X) は、ポリマー 100 gあたり少なくとも 0.6 モルの酸基を有する；

b) 一般式 (T 1)

【化 2】



[式中、

R^a は、炭素原子 8 ~ 18 個、特に 10 ~ 14 個、特に 10 ~ 13 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、

x は、2 ~ 12、好ましくは 5 ~ 8 の整数であり、

y は、1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 4 の整数であり、

R^b は、水素であるか又は炭素原子 1 ~ 4 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、好ましくは R^b は、メチル及びエチルから選択されており、

R^c は、水素であるか又は炭素原子 1 ~ 4 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり； R^c は、好ましくは水素であり；

但し、基 R^b 又は R^c のうち少なくとも 1 種は水素ではない] で示される、少なくとも 1 種の界面活性剤 0.1 ~ 1 質量 %；

c) 少なくとも 1 種の補助界面活性剤 (T 2) 0 ~ 2 質量 %、特に C_{8-20} アルキル硫酸塩、 C_{8-20} アルキルアリール硫酸塩、 C_{8-20} アルキルスルホン酸塩、 C_{8-20} アルキルアリールスルホン酸塩及び線状又は分枝鎖状の、飽和又は不飽和のアルキル基を含み、かつエチレンオキシド単位を 2 ~ 14 個、好ましくは 4 ~ 10 個含むエトキシル化 C_{8-20} アルコールからなる群から選択される；

d) 水を少なくとも 80 質量 % 含有する、少なくとも 1 種の溶剤 (L) 20 ~ 89 質量 %、

e) 少なくとも 1 種の更なる成分 (K) 0 ~ 30 質量 %

を含有する（もしくはからなる）組成物が使用されることにより特徴付けられる、前記のような金属表面を不動態化する方法に関する。

【0032】

本発明は、該配合物もしくは組成物自体及びそれらの製造にも関する。

【0033】

本発明による方法を用いる不動態化のために、酸性基を含む少なくとも 1 種の水溶性ポリマー (X) を含む、酸性の水性配合物が使用される。使用されるポリマー (X) は、ホ

10

20

30

40

50

モポリマー及び／又はコポリマーであってよい。複数の異なるポリマーの混合物を使用することもできる。

【0034】

本発明により使用される配合物は、該配合物の全ての成分（該溶剤を含めて）の量を基準として、1種のポリマーもしくは複数のポリマー（X）を好ましくは10～40質量%、より好ましくは15～35質量%、特に好ましくは15～30質量%及びしばしば18～25質量%含む。

【0035】

"水溶性"という語は、本発明の意味で、使用される一種又は複数のポリマー（X）が均質に、しかも該組成物に挙げた量で、水溶性であると理解できる。好ましくは、使用されるポリマー（X）は、ギャップなしに（制限なく）水と混和性であるべきである。特に、使用されるポリマーは、室温及びpH 7で少なくとも50g/l、好ましくは少なくとも100g/l及び特に好ましくは少なくとも200g/lの水への溶解度を有するべきである。しかしながら、前記の酸性基を含むポリマー（X）の水への溶解度が通例、pH値にも依存していることを顧慮すべきである。特定のpH値で、所期の使用目的に十分ではない溶解度を有するポリマーが、他のpH値では、なお十分な溶解度を有しうる。

10

【0036】

本発明によれば、使用されるポリマー（X）は、ポリマー100gあたり少なくとも0.6モルの酸基を有する。これらの量の記載は特に該遊離酸基を基準とする。好ましくは、該ポリマーは、ポリマー100gあたり少なくとも0.9モルの酸基、特に好ましくは100gあたり少なくとも1モルの酸基及びしばしばそれどころか100gあたり少なくとも1.2モルの酸基を有する。本発明の実施態様において、ポリマーX中に存在している酸基の25モル%以下、好ましくは20モル%以下及び特に好ましくは12モル%以下が中和されているべきである。

20

【0037】

ポリマー（X）の酸性基は通例、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基及び／又はホスホン酸基から選択されている。好ましくは、該酸性基は、カルボキシル基、リン酸基及びホスホン酸基から選択されている。特に好ましくは、使用されるポリマー（X）は、少なくとも2種の異なる酸基含有モノマーから、特にカルボキシル基を有するモノマーとホスホン酸基を有するモノマーとから構成されるコポリマー（X1）である。

30

【0038】

特に好ましくは、本発明を実施するために、アクリル酸単位及び／又はメタクリル酸単位を含む、ホモポリマー又はコポリマーが使用される。

【0039】

特に、ポリマー（X）は、アクリル酸モノマー単位及び／又はメタクリル酸モノマー単位（M1）と、それとは異なる、酸性基を有するモノエチレン系不飽和モノマー（M2）とから構成される1種以上の水溶性コポリマー（X1）である。任意に、更にOH基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル（M3）が含まれていてよい。任意に、更なるモノマー（M4）が構成単位として存在していてよい。

40

【0040】

本発明の好ましい実施態様において、水溶性ポリマー（X）は、次のモノマーから構成されている（もしくはこれらを含有する）コポリマー（X1）である：

M1：メタクリル酸及び／又はアクリル酸 30～90質量%；

M2：（M1）とは異なる、1種以上の酸性基を有する少なくとも1種の更なるモノエチレン系不飽和モノマー（特に炭素原子4～7個を有するモノエチレン系不飽和ジカルボン酸、モノエチレン系不飽和リン酸、モノエチレン系不飽和ホスホン酸、好ましくはモノエチレン系不飽和ホスホン酸） 10～70質量%；

任意に、M3：OH基を有する少なくとも1種のメタクリル酸エステル及び／又はアクリル酸エステル 0～40質量%；

任意に、M4：（M1）、（M2）及び（M3）とは異なる、少なくとも1種の更なる工

50

チレン系不飽和モノマー 0 ~ 30 質量%。

【0041】

これらの質量%の記載は、コポリマー(X1)中の全てのモノマーの合計(100質量%)を基準とする。

【0042】

更に、国際公開(WO)第2009/047209号に記載された酸性基を含む好ましいポリマー(X)は、本発明の範囲内で使用することができる。本発明による方法において使用されるポリマー(X)のためには、国際公開(WO)第2009/047209号に記載されたモノマー(M1)、(M2)、(M3)及び(M4)に関する実施態様を使用することができる。

【0043】

コポリマー(X1)中のアクリル酸単位及び/又はメタクリル酸単位(M1)の量は30~90質量%、好ましくは40~80質量%及び特に好ましくは50~70質量%であり、その際にこの記載は、該ポリマー中の全てのモノマーの合計を基準としている。

【0044】

コポリマー(X1)中のモノマー(M2)の量は、それぞれ、該ポリマー中の全てのモノマーの合計を基準として、10~70質量%、好ましくは20~60質量%、及び特に好ましくは30~50質量%である。

【0045】

モノマー(M2)は、(M1)とは異なるが、しかし(M1)と共に重合可能な、1個以上の酸性基を有する少なくとも1種のモノエチレン系不飽和モノマーであり、その際に該酸性基は、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基又はスルホン酸基から選択されている。複数の異なるモノマー(M2)を使用することができる。モノマー(M2)の好ましい実施態様に関して、国際公開(WO)第2009/047209号の文献が参照される。

【0046】

この種のモノマー(M2)の例は、クロトン酸、ビニル酢酸、モノエチレン系不飽和ジカルボン酸のC₁~C₄ハーフエステル、ステレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸(AMPS)、ビニルホスホン酸、リン酸モノビニルエステル、マレイン酸、フマル酸又はイタコン酸を含む。好ましくは、ビニルホスホン酸がモノマー(M2)として使用される。

【0047】

コポリマー(X1)は更にまた、任意に、OH基を有する少なくとも1種のアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルをモノマー構成要素(M3)として含有している。好ましくは、モノヒドロキシアクリル酸エステル及び/又はモノヒドロキシメタクリル酸エステルである。好ましくは、ヒドロキシエチルアクリラートがモノマー(M3)として使用される。

【0048】

コポリマー(X1)中のモノマー(M3)の量は、0~40質量%、好ましくは1~40質量%、好ましくは1~30質量%である。

【0049】

モノマー(M3)の更に好ましい実施態様に関して、国際公開(WO)第2009/047209号の文献が参照される。

【0050】

モノマー(M1)、(M2)、並びに場合により(M3)に加え、(M1)、(M2)及び(M3)とは異なる、少なくとも1種の更なるエチレン系不飽和モノマー(M4)0~30質量%を任意に使用することができる。更にまた、好ましくは他のモノマーは使用されない。

【0051】

モノマー(M4)は、コポリマー(X1)の性質の微調整に利用することができる。複数の異なるモノマー(M4)も使用することができる。これらは、当業者により、該コポリマーの所望の性質に応じて選択されるが、但し、これらはモノマー(M1)、(M2)

10

20

30

40

50

及び (M 3) と共に重合可能でなければならない。好ましくは、モノエチレン系不飽和モノマーである。しかし、特別な場合に、少量の、複数の重合可能な基を有するモノマーを使用することもできる。これにより、該コポリマーは僅かに架橋されていてよい。適したモノマー (M 4) の例は、特に (メタ) アクリル酸の脂肪族アルキルエステル、例えばメチル (メタ) アクリラート、エチル (メタ) アクリラート、ブチル (メタ) アクリラート又は 2 - エチルヘキシル (メタ) アクリラートを含む。更に適しているのは、ビニルエーテル又はアリルエーテル、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル、ビニル - 4 - ヒドロキシブチルエーテル、デシルビニルエーテル、2 - (ジエチル - アミノ) エチルビニルエーテル、2 - (ジ - n - ブチル - アミノ) エチルビニルエーテル又はメチルジグリコールビニルエーテルもしくは相応するアリル化合物である。同様に使用できるのは、ビニルエステル、例えば酢酸ビニル又はプロピオン酸ビニルである。塩基性コモノマー、例えばアクリルアミド及びアルキル置換アクリルアミドも使用することができる。

10

【0052】

架橋性モノマーの例は、複数のエチレン系不飽和基を有する分子、例えばジ (メタ) アクリラート、例えばエチレングリコールジ (メタ) アクリラート又はブタンジオール - 1 , 4 - ジ (メタ) アクリラート又はポリ (メタ) アクリラート、例えばトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリラートあるいはオリゴアルキレングリコール又はポリアルキレングリコールのジ (メタ) アクリラート、例えばジエチレングリコールジ (メタ) アクリラート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリラート又はテトラエチレングリコールジ (メタ) アクリラートを含む。更なる例はビニル (メタ) アクリラート又はブタンジオールジビニルエーテルを含む。

20

【0053】

本明細書で使用されるような "(メタ) アクリル" という表現は、アクリル基又はメタクリル基のいずれかを呼ぶ。

20

【0054】

使用される全てのモノマー (M 4) の量は合わせて、使用されるモノマーの全量を基準として、0 ~ 30 質量 % である。好ましくは、該量は 0 ~ 20 質量 %、特に好ましくは 0 ~ 10 質量 % である。架橋作用のあるモノマー (M 4) が存在している場合には、それらの量は、通常 5 %、好ましくは 2 質量 % (該方法に使用される全てのモノマーの全量を基準として) を超えるべきではない。これは例えば 10 ppm ~ 1 質量 % であってよい。

30

【0055】

モノマー (M 4) の好ましい実施態様に関して、国際公開 (WO) 第 2009/047209 号の文献が参照される。

【0056】

好ましい実施態様は、水溶性ポリマー (X) が、次のモノマーから構成されている (もしくはこれらを含有する) コポリマー (X1) であることにより特徴付けられる、前記の方法に関する :

40

M 1 : アクリル酸 20 ~ 60 質量 % ;

M 2 : ビニルホスホン酸 20 ~ 60 質量 % ;

M 3 : ヒドロキシエチルアクリラート 1 ~ 40 質量 % 。

【0057】

ポリマー (X) もしくはコポリマー (X1) の製造は、当業者に知られた方法により行うことができる。好ましくは、該コポリマーは、水溶液中での前記の成分 (M 1)、(M 2) 及び任意に、(M 3) 及び / 又は (M 4) のラジカル重合により製造される。ラジカル重合を実施するための詳細は当業者に知られている。コポリマー (X1) の製造方法は、例えば国際公開 (WO) 第 2006/021308 号に又は国際公開 (WO) 第 2006/134116 号に記載されている。

40

【0058】

50

合成されたコポリマー(X 1)は、該水溶液から、当業者に知られた常用の方法を用いて、例えば該溶液の蒸発、噴霧乾燥、凍結乾燥又は沈殿により、単離することができる。好ましくは、コポリマー(X 1)は重合後に該水溶液から単離されるのではなく、該コポリマーの得られた溶液が、(場合により更なる添加剤の添加後に) それ自体として本発明による方法に使用される。そのような直接の更なる使用を容易にするために、重合に使用される水性溶剤の量は、最初から、該溶剤中の該ポリマーの濃度が用途に適しているように合わせるべきである。まず最初に、濃縮物を製造してもよく、該濃縮物が現場で初めて、水又は任意に他の溶剤で所望の濃度に希釈される。

【 0 0 5 9 】

本発明による方法に使用されるポリマー(X)もしくはコポリマー(X 1)の、特に質量平均分子量 M_w を基準とする、分子量は、当業者により所望の用途に応じて定められる。使用できるのは、例えば、3 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0 g / モルの分子量 M_w を有するポリマーである。5 0 0 0 g / モル ~ 5 0 0 0 0 0 g / モル、好ましくは 1 0 0 0 g / モル ~ 2 5 0 0 0 0 g / モル、特に好ましくは 1 5 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 g / モル及び極めて特に好ましくは 2 0 0 0 0 ~ 7 5 0 0 0 g / モルを有するポリマーが特に有用であると判明している。

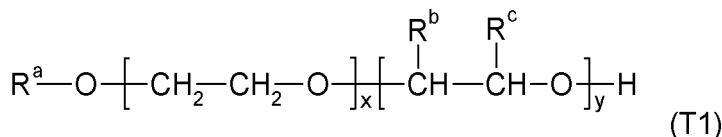
【 0 0 6 0 】

界面活性剤成分(T 1)は、本発明による方法において使用される水性組成物中に通常 0.1 ~ 1 質量 %、好ましくは 0.2 ~ 0.5 質量 %、特に 0.1 ~ 0.4 質量 % の量で含まれている。

【 0 0 6 1 】

前記の水性組成物は、特に、一般式(T 1)

【 化 3 】



[式中、

R^a は、炭素原子 8 ~ 18 個、特に炭素原子 10 ~ 13 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、

x は、2 ~ 12、好ましくは 5 ~ 8 の整数であり、

y は、1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 4 の整数であり、

R^b は、水素であるか又は炭素原子 1 ~ 4 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、好ましくは R^b は、メチル又はエチルから選択されており、

R^c は、水素であるか又は炭素原子 1 ~ 4 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり；好ましくは R^c は、水素であり、

但し、基 R^b 又は R^c のうち少なくとも 1 種は水素ではない] で示される、少なくとも 1 種の界面活性剤を含有する。

【 0 0 6 2 】

好ましい実施態様において、 R^a は、分枝鎖状アルキル基である。特に、 R^a は、少なくとも 1 個の基 $(CH_3)_2-CH-$ を含み、炭素原子 8 ~ 18 個、特に炭素原子 10 ~ 13 個を有するイソアルキル基であつてよい。

【 0 0 6 3 】

本発明の好ましい実施態様では、前記の本発明による方法において前記の一般式(T 1)の界面活性剤が使用され、ここに、

R^a は、炭素原子 10 ~ 14 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、

x は、5 ~ 8 の整数であり、

y は、1 ~ 4 の整数であり、

R^b は、メチル及びエチルから選択されており、好ましくは R^b は、メチルであり、

10

20

30

40

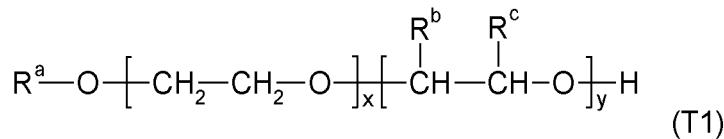
50

R^cは、水素である。

【0064】

本発明の更に好ましい実施態様では、前記の本発明による方法において一般式(T1)

【化4】



[式中、

10

R^aは、炭素原子10~14個を有するイソアルキル基であり、

xは、5~8の整数であり、

yは、1~4の整数であり、

R^bは、メチルであり、

R^cは、水素である]で示される界面活性剤が使用される。

【0065】

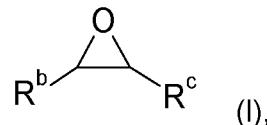
本発明により使用される界面活性剤は通例、ブロック構造を有し、その際にエチレンオキシド単位及びアルキレンオキシド単位は、式(T1)中に示されたように配置されている。

【0066】

20

本発明により使用される界面活性剤(T1)は、相応するアルコールから出発して、エチレンオキシドとの反応及び引き続き次の一般式(I)

【化5】



[式中、

30

R^bは、炭素原子1~4個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、好ましくはR^bは、メチル又はエチルから選択されており、

R^cは、水素であるか又は炭素原子1~4個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり；好ましくは、R^cは、水素である]で示される、少なくとも1種のアルキレンオキシドとの反応により、得ることができる。

【0067】

好ましくは、一般式(I)のアルキレンオキシドとしてプロピレンオキシドが使用される。界面活性剤(T1)の示された一般的な構造は、当業者に知られているような結合の全ての可能な形態を含むものとする。当業者には、更に、アルコキシリ化アルコールの製造に適している方法及び触媒が知られている。

【0068】

40

補助界面活性剤(T2)

アニオン補助界面活性剤又は非イオン補助界面活性剤(T2)の添加により、特に該ポリマー溶液の貯蔵安定性及び透明度を高めることができる。補助界面活性剤(T2)は特に、界面活性剤(T1)の溶解度を改善するのに利用することができる。

【0069】

前記の方法において使用される水性組成物は、特にC_{8~20}-アルキル硫酸塩、C_{8~20}-アルキルアリール硫酸塩、C_{8~20}-アルキルスルホン酸塩、C_{8~20}-アルキルアリールスルホン酸塩及び線状又は分枝鎖状の、飽和又は不飽和のC_{8~20}-アルキル基を含み、かつエチレンオキシド単位を2~14個、好ましくは4~10個含むエトキシリ化アルコールからなる群から選択される、少なくとも1種の補助界面活性剤(T2)を任意に使

50

用して含有していてよい。同様に、前記のアニオン界面活性剤のアルコキシル化された、特にエトキシル化された誘導体を補助界面活性剤（T2）として、本発明による方法において使用することができる。

【0070】

好ましくは、少なくとも1種の補助界面活性剤（T2）は、クメン硫酸塩、2-エチルヘキシル硫酸塩、C_{8~20}-アルキルベンゼンスルホン酸塩、線状又は分枝鎖状の、飽和又は不飽和のC_{8~20}-アルキル基を含み、かつエチレンオキシド単位を2~14個、好ましくは4~10個含むエトキシル化アルコールからなる群から選択される。

【0071】

補助界面活性剤（T2）は、特に0~2質量%、好ましくは0~1質量%の範囲内で、該水性組成物中に含まれていてよい。

10

【0072】

好ましい実施態様において、本発明は、使用される組成物が、C_{8~20}-アルキル硫酸塩、C_{8~20}-アルキルアリール硫酸塩、C_{8~20}-アルキルスルホン酸塩、C_{8~20}-アルキルアリールスルホン酸塩及び線状又は分枝鎖状の、飽和又は不飽和のC_{8~20}-アルキル基を含み、かつエチレンオキシド単位を2~14個、好ましくは4~10個含むエトキシル化アルコールからなる群から選択される、少なくとも1種の補助界面活性剤（T2）を0.1~2質量%、好ましくは0.1~1質量%、特に好ましくは0.1~0.8質量%含有することにより特徴付けられる、前記のような方法に関する。特に、補助界面活性剤（T2）は、界面活性剤（T1）と同じ量ないし二倍の量で含まれている（すなわち1:1~2:1のT2:T1の比で）。

20

【0073】

溶剤（L）として、該組成物中で、好ましくは専ら水が使用される。該溶剤は、水に加えて、水と混和性の有機溶剤を少量で含んでいてよい。特に、モノアルコール、例えばメタノール、エタノール又はプロパノール、高次のアルコール、例えばエチレングリコール又はポリエーテルポリオール、エーテルアルコール、例えばブチルグリコール又はメトキシプロパノール及びN-メチルピロリドンから選択される、少量の有機溶剤を使用することができる。通例、該水の量は、少なくとも80質量%（溶剤の全量を基準として）、好ましくは少なくとも90質量%（溶剤の全量を基準として）及びしばしば少なくとも95質量%（溶剤の全量を基準として）である。

30

【0074】

該溶剤は好ましくは、20~89質量%、好ましくは20~80質量%、好ましくは20~70質量%、好ましくは20~60質量%、好ましくは20~50質量%の量で、前記の水性組成物中に含まれている（全水性組成物を基準として）。

【0075】

更なる成分（K）として、前記の水性組成物は、次の成分のうち少なくとも1種を含有していてよい：

- a. 特に0~10質量%、好ましくは0.1~5質量%の量の、リン酸イオン含有成分；
- b. 特に0~10質量%の量の、無機酸及び有機酸（例えばリン酸、硝酸、メタンスルホン酸、ギ酸、酢酸）；
- c. 特に0~10質量%、好ましくは0.01~2%の量の、多価金属イオンの化合物（例えばZn²⁺、Mn²⁺、Ca²⁺、Al³⁺、Mg²⁺化合物）；
- d. 特に0~1質量%の量の、可溶化剤（アニオン性、非イオン性、カチオン性）；
- e. 有機架橋剤；例えばポリアミン；それらのプロトン化された形態でも；特に0~10質量%の量で；
- f. 特に0.001~0.1質量%の量の、消泡剤（例えばシラン、変性シラン）；
- g. 特に0.001~0.1質量%の量の、脱気剤（例えば長鎖アルコール）；
- h. 特に0~2質量%、好ましくは0~0.5質量%の量の、活性剤（例えばニトロート、ニトロベンゼンスルホナート）；
- i. 特に0~2質量%、好ましくは0~0.5質量%の量の、水素捕捉剤（例えばヒドロ

40

50

キシリアンモニウム塩、過酸化水素 (H_2O_2)、ニトラート) ;

j. 特に 0 ~ 5 質量%、好ましくは 0.1 ~ 2 質量% の量の、助溶剤 (例えば 2 - エチルヘキシリエトキシラート、ブチルジグリコール、プロピルジグリコール) ;

k. 特に 0.01 ~ 5 質量%、好ましくは 0.1 ~ 2 質量% の量の、防食添加剤 (例えば 窒素含有ヘテロ環式化合物、リン酸エステル、有機のモノカルボン酸、ジカルボン酸及びトリカルボン酸) ;

l. 特に 0.01 ~ 5 質量%、好ましくは 0.1 ~ 1 質量% の量の、錯化剤 (例えば アミノ酢酸誘導体、ホスホン酸誘導体)。

【0076】

付加的な成分 (K) の量は、合計で、30 質量% 以下、特に 20 質量% 以下、好ましくは 10 質量% 以下及び特に好ましくは 5 質量% 以下 (それぞれ、全組成物を基準として) であるべきである。

【0077】

本発明による方法において使用される水性組成物は通常、5 未満の pH 値を有し、特に 0.5 ~ 5、好ましくは 0.5 ~ 2.0 の pH 値を有する。該製剤の pH 値は、使用されるポリマー (X) の種類及び濃度に依存している。しかしながら、該 pH 値は該配合物中の更なる塩基性成分又は酸性成分の添加により影響を受けうる。そして、使用される配合物は、該酸性ポリマーに加え、更に無機酸又は有機酸又はそれらの混合物を含有していてよい。この種の酸の選択は、該水性組成物の他の成分と一緒にになって不利な効果を生じないという前提で、限定されていない。

【0078】

適した酸の例は、リン酸、ホスホン酸又は有機ホスホン酸、例えば 1 - ヒドロキシエタン - 1, 1 - ジホスホン酸 (HEDP)、2 - ホスホノブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸 (PBTC)、アミノトリ (メチレンホスホン酸) (ATMP)、エチレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸) (EDTMP) 又はジエチレントリアミンペント (メチレンホスホン酸) (DTPMP)、スルホン酸、例えばメタンスルホン酸、アミドスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、m - ニトロベンゼンスルホン酸及びそれらの誘導体、硝酸、ギ酸又は酢酸を含む。好ましいのは、リン含有酸、例えばリン酸 (H_3PO_4)、ホスホン酸 (H_3PO_3)、前記の有機ホスホン酸、硝酸 (HNO_3) 又はメタンスルホン酸である。好ましくは、リン酸 (H_3PO_4) 又は他のリン含有酸であってよい。

【0079】

使用される水性組成物の酸性度は本質的には、ポリマー (X) の酸性基によっても引き起こされうる。

該水性組成物中のポリマー (X) に加え、付加的な酸の量は、ゆえに特に 30 質量% (該組成物中の全ての成分の量に関して) を超えない。好ましくは、25 質量%、特に好ましくは 20 質量% 及び極めて特に好ましくは 10 質量% を超えるべきではない。本発明の特に好ましい第二実施態様において、付加的な酸は存在していない。ポリマー (X) の酸基は好ましくは遊離酸基として存在する。

【0080】

本発明の好ましい実施態様において、使用される水性組成物は、付加的な成分として、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 及び Al^{3+} からなる群から選択される少なくとも 1 種類の多価金属イオンを含有していてよい。好ましくは、 Zn^{2+} 及び / 又は Mg^{2+} 、特に好ましくは Zn^{2+} である。好ましくは、該組成物は更なる金属イオンを含まない。特に、該イオンは、該ポリマーの酸性基への錯体結合を有していてよい。存在している場合には、多価金属イオン (Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 及び Al^{3+} からなる群から選択される) を有する化合物の添加の量は 0 ~ 10 質量%、好ましくは 0.01 ~ 2 % である。

【0081】

金属イオン又は金属化合物が存在している場合には、好ましくは、クロム化合物を含有しない組成物が重要である。更に、好ましくは、金属フッ化物もしくは錯体金属フッ化物は存在しないべきである。本発明による不動態化はすなわち、好ましくはクロムフリーの

10

20

30

40

50

不動態化、特に好ましくはクロムフリー及びフッ化物フリーの不動態化である。

【0082】

本発明により使用されうる水性組成物は、前記の成分の混合により、得ることができる。

【0083】

処理すべき金属表面として、一般的に各々任意の金属表面が使用可能であり、特に卑金属の表面が重要である。例えば鉄、鉄合金、鋼、Zn、Zn合金、Al又はAl合金、Sn及びSn合金、Mg又はMg合金を含有するかもしくはそれらから本質的になる表面であってよい。該鋼は、低合金鋼並びに高合金鋼であってよい。しばしば、該金属表面は、アルミニウム又はアルミニウム合金もしくは亜鉛又は亜鉛合金であり、その際に亜鉛又は亜鉛合金の表面は、一般的に金属材料、例えば鉄又は鋼の亜鉛めっき工程により得られる。

10

【0084】

本発明による方法は特に、Zn、Zn合金、Al又はAl合金の金属表面を不動態化するのに適している。それらは、前記の金属もしくは合金から完全になる物体もしくは加工物の表面であってよい。しかし、Zn、Zn合金、Al又はAl合金でコーティングされた物体の表面であってもよく、その際に該物体は、他の材料から、例えば他の金属、合金、ポリマー又は複合材料から、なっていてよい。特に、亜鉛めっきされた鉄又は鋼の表面であってよい。"亜鉛めっき"という語は、亜鉛合金でのコーティング、特にZn-Al合金での溶融亜鉛めっき及びZn-Ni、Zn-Fe、Zn/Mn合金及びZn/Co合金での電気亜鉛めっきも含む。

20

【0085】

好ましくは、本発明は、金属表面が、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)及びマグネシウム(Mg)からなる群から選択される1種以上の金属から本質的になる表面であることにより特徴付けられる、金属表面を不動態化する方法に関する。

【0086】

Zn合金又はAl合金は当業者に知られている。所望の使用目的に応じて、当業者は、合金成分の種類及び量を選択する。亜鉛合金の典型的な更なる成分は、特にAl、Mg、Pb、Si、Mg、Sn、Cu及びCdを含む。Al及びZnがほぼ同じ量で存在しているAl/Zn合金であってもよい。該コーティングは、大体において均質なコーティング又は濃度勾配を有するコーティングであってもよい。例えば、付加的にMgで蒸気めっきされた(bedampft)亜鉛めっき鋼であってよい。これにより、表面上にZn/Mg合金が生じうる。アルミニウム合金の典型的な更なる成分は、特にMg、Mn、Si、Zn、Cr、Zr、Cu及びTiである。

30

【0087】

本方法の好ましい実施態様において、好ましくはアルミニウム又はアルミニウム合金又は鉄もしくは鋼の、帯材金属の表面、特に電気亜鉛めっき又は溶融亜鉛めっきされた鋼の帯材が重要である。

【0088】

しばしば、前記の帯材金属から加工工程、例えば切断、成形及び/又は接合により、得ることができる成形体の表面が重要である。例は、自動車車体又はそれらの部品、貨物自動車のボディ、家庭電化製品(例えば洗濯機、食器洗浄機、洗濯乾燥機、ガスレンジ及び電気レンジ、電子レンジ、冷凍庫又は冷蔵庫)用の外装材、工業用機器又は装置(例えば機械、開閉器キャビネット、コンピュータケース又はそのようなもの)用の外装材、建築分野における構造部材(例えば壁部品、ファサード部材、天井部材、窓又はドア用形材又は仕切り壁)、金属材料製の家具(例えば金属キャビネット又は金属シェルフ)である。

40

【0089】

処理すべき金属表面は、薄い、酸化物、水酸化物及び/又は炭酸塩の表面層又は類似の構造の層も有していてよい。この種の層は、大気と接触して金属表面上に通常自ずから形成され、かつ"金属表面"という語に含まれている。

50

【0090】

好ましい実施態様において、該方法は、亜鉛めっき（例えば電気亜鉛めっき又は溶融亜鉛めっき）に引き続いて、帯材コーティング設備中で亜鉛めっき鋼帯材を連続的に不動態化する方法に関する。

【0091】

本発明による方法を用いて、片面又は両面で亜鉛めっき鋼帯材を不動態化することができる。亜鉛めっき鋼帯材は、0.2~0.3mmの厚さ及び0.5~2.5mの幅を有する。亜鉛めっき鋼帯材は多様な用途のために商業的に入手可能である。当業者は、所望の使用目的に応じて、適した鋼帯材を選択する。

【0092】

一般的に、本発明による方法を実施するために、例えば絞りロール技術又はロールコーティング技術に基づく公知の帯材コーティング設備を使用することができる。適した設備は、例えば国際公開(WO)第2009/047209号に記載されている。

【0093】

本発明による亜鉛めっき鋼帯材を不動態化する方法は好ましくは、絞りロールを使用して連続法を用いて行われる。このためには、該亜鉛めっき鋼帯材は駆動ローラを用いて運動する。該不動態化組成物は、例えば噴霧ステーションを用いて、該鋼帯材上へ噴霧され、かつ湿った皮膜を形成する。1本以上の絞りロールを用いて、過剰の不動態化組成物が絞り取られる。薄い、湿った皮膜が生じ、該皮膜を引き続き乾燥器中で乾燥させることができる。

【0094】

該鋼帯材は、典型的には80~200m/分、好ましくは50~150m/分の速度で該設備へ送ることができる。該処理期間は、当業者により該不動態化層の所望の性質及び他の因子に応じて定めることができる。連続法の場合に、該鋼帯材の金属表面上への該水性組成物の塗布と、該皮膜の乾燥との間の最大の期間が1~60sであることが有利である。

【0095】

前記の本発明による方法において、該金属表面を該水性組成物と、特に吹付け塗、浸し塗又はロール塗(Aufwalzen)により、接触させることができる。

【0096】

好ましい実施態様において、前記の、金属表面を不動態化する方法は、次の工程を含む：

i) 場合により、油、脂肪、汚れ及び/又は酸化物皮膜を除去するために、該金属表面を清浄化し；

ii) 場合により、該金属表面を水で洗浄し；

iii) 金属表面を前記の水性組成物と接触させ；その際に該水性組成物は湿潤皮膜の形態で該表面上へ塗布され；

iv) 工程iii)において得られた湿潤皮膜を、好ましくは20~250、特に50~250の範囲内の温度で乾燥させ；

v) 場合により、不動態化された表面を後処理する。

【0097】

好ましい実施態様において、本発明は、該水性組成物が、該金属表面上に湿潤皮膜の形態で塗布され、その際に該水性組成物が0.3~2g/m²、好ましくは0.3~1g/m²、特に0.4~0.8g/m²の範囲内の塗布量（該水性組成物の固形物の合計を基準として）で該金属表面上に塗布されることにより特徴付けられる、前記の方法に関する。

【0098】

前記の本発明による方法を用いて得ることができる不動態化層は好ましくは、1~3μm、好ましくは1~2μmの範囲内の層厚及び0.3~2g/m²、好ましくは0.3~1g/m²、特に好ましくは0.4~0.8g/m²の範囲内の塗布量（該水性組成物の固形物の合計を基準として）を有する。

10

20

30

40

50

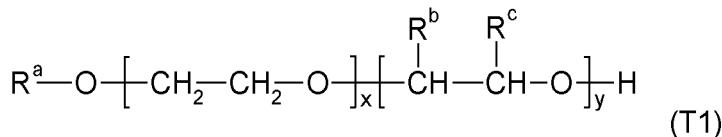
【0099】

更なる態様において、本発明は、

a) 酸性基を含む少なくとも1種の水溶性ポリマー(X) 10~40質量%、その際にポリマー(X)は、ポリマー100gあたり少なくとも0.6モルの酸基を有し；かつその際に好ましくは酸性基としてカルボキシリ基及びホスホン酸基が含まれている；

b) 一般式(T1)

【化6】



10

20

30

40

50

[式中、

R^aは、炭素原子8~18個、特に10~14個；特に10~13個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、

xは、2~12、好ましくは5~8の整数であり、

yは、1~10、好ましくは1~4の整数であり、

R^bは、水素であるか又は炭素原子1~4個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、好ましくは、R^bは、メチル又はエチルから選択されており、

R^cは、水素であるか又は炭素原子1~4個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり；好ましくはR^cは、水素であり、

但し、基R^b又はR^cのうち少なくとも1種は水素ではない]で示される、少なくとも1種の界面活性剤 0.1~1質量%；

c) 少なくとも1種の補助界面活性剤(T2) 0~2質量%、特に0.1~2質量%、特にC_{8~20}-アルキル硫酸塩、C_{8~20}-アルキルアリール硫酸塩、C_{8~20}-アルキルスルホン酸塩、C_{8~20}-アルキルアリールスルホン酸塩及び線状又は分枝鎖状の、飽和又は不飽和のC_{8~20}-アルキル基を含み、かつエチレンオキシド単位を2~14個、好ましくは4~10個含むエトキシリ化アルコールからなる群から選択される；

d) 水を少なくとも80質量%含有する、少なくとも1種の溶剤(L) 20~89質量%；

e) 少なくとも1種の更なる成分(K) 0~30質量%

を含有する、金属表面を不動態化するための組成物に関する。

【0100】

好ましくは、本発明による組成物は、C_{8~20}-アルキル硫酸塩、C_{8~20}-アルキルアリール硫酸塩、C_{8~20}-アルキルスルホン酸塩、C_{8~20}-アルキルアリールスルホン酸塩及び線状又は分枝鎖状の、飽和又は不飽和のC_{8~20}-アルキル基を含み、かつエチレンオキシド単位を2~14個、好ましくは4~10個含むエトキシリ化アルコールからなる群から選択される、少なくとも1種の補助界面活性剤(T2)を0.1~2質量%、好ましくは0.1~1質量%、特に好ましくは0.1~0.8質量%含有する。

【0101】

更にまた、該成分(ポリマー(X)、界面活性剤(T1)、補助界面活性剤(T2)、溶剤(L)、更なる成分(K))には、更に上記で本発明による方法と関連して挙げた好ましい実施態様が当てはまる。

【0102】

本発明は更に、金属表面、特に亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)及びマグネシウム(Mg)からなる群から選択される1種以上の金属から、特に亜鉛めっき鋼から本質的になる金属表面を不動態化するための前記の組成物の使用に関する。特に、本発明は、連続法において亜鉛めっき鋼帯材を不動態化するための、前記の組成物の使用に関する。

【0103】

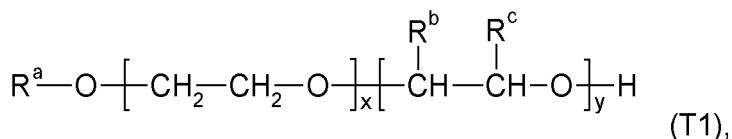
本発明の更なる対象は、金属表面を、次の成分を含有する水性組成物と接触させること

により得ることができる、金属表面上のコーティングである：

a) 酸性基を含む少なくとも 1 種の水溶性ポリマー (X) 、その際にポリマー (X) は、ポリマー 100 gあたり少なくとも 0.6 モルの酸基を有し；特に該酸性基はカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基及び／又はホスホン酸基から選択されている；

b) 一般式 (T 1)

【化 7】



10

〔式中、

R^aは、炭素原子 8 ~ 18 個、特に 10 ~ 14 個；特に 10 ~ 13 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、

x は、2 ~ 12、好ましくは 5 ~ 8 の整数であり、

y は、1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 4 の整数であり、

R^bは、水素であるか又は炭素原子 1 ~ 4 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり、好ましくは R^bは、メチル又はエチルから選択されており、

R^cは、水素であるか又は炭素原子 1 ~ 4 個を有する分枝鎖状又は線状のアルキル基であり；好ましくは R^cは、水素であり、

20

但し、基 R^b又は R^cのうち少なくとも 1 種は水素ではない] で示される、少なくとも 1 種の界面活性剤；

c) 任意に、少なくとも 1 種の補助界面活性剤 (T 2) 、特に C₈ ~ 20 - アルキル硫酸塩、C₈ ~ 20 - アルキルアリール硫酸塩、C₈ ~ 20 - アルキルスルホン酸塩、C₈ ~ 20 - アルキルアリールスルホン酸塩及び線状又は分枝鎖状の、飽和又は不飽和の C₈ ~ 20 - アルキル基を含み、かつエチレンオキシド単位を 2 ~ 14 個、好ましくは 4 ~ 10 個含むエトキシル化アルコールからなる群から選択される；

d) 水を少なくとも 80 質量 % 含有する、少なくとも 1 種の溶剤 (L) ；

e) 任意に、少なくとも 1 種の更なる成分 (K) ；

その際に該組成物の pH 値は 0.5 ~ 5 の範囲内、特に 0.5 ~ 2 の範囲内である。

30

【0104】

前記の成分 (ポリマー (X) 、界面活性剤 (T 1) 、補助界面活性剤 (T 2) 、溶剤 (L) 、更なる成分 (K)) には、更に上記で本発明による方法と関連して挙げた好ましい実施態様が当てはまる。

【0105】

特に、本発明は、コーティングが、付加的に 1 種以上の塗装層を有することにより特徴付けられる、前記のコーティングに関する。

【0106】

本発明は、次の実験例に基づいて、より詳細に説明される。

【0107】

例 1 :

国際公開 (WO) 第 2008/612248 号に記載されたように製造され、アクリル酸 (モノマー M 1) 約 50 %、ビニルホスホン酸 (モノマー M 2) 約 30 %、ヒドロキシエチルアクリラート (モノマー M 3) 約 20 質量 % からなる酸基含有ポリマー (ポリマー X) の水溶液をそれぞれ使用した。酸基含有ポリマー (ポリマー (X)) 約 20 質量 %、85 % リン酸 (H₃PO₄)、酸化亜鉛 (ZnO)、メタンスルホン酸 (MSA)、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム (MBS) からなる出発配合物を、場合により該成分を水中に溶解させ、かつ該成分を混合することにより、製造した。該出発配合物の成分の正確な量 (質量 % での記載) は、第 2 表にまとめられている。

40

【0108】

50

該出発配合物に、それぞれ異なる量の多様な比較界面活性剤並びに本発明による界面活性剤（T1）及び／又は補助界面活性剤（T2）を添加した。正確な量（質量%での記載）は第2表にまとめられている。

【0109】

次の配合物C1～C4を、前記の界面活性剤を該出発配合物に添加することにより製造した：

C1 = 更なる界面活性剤を添加しない前記の出発配合物 [参考]

C2 = 非イオン界面活性剤T-01の添加 [比較例]

C3 = アニオン界面活性剤T-02の添加 [比較例]

C4 = アニオン界面活性剤T-03の添加 [比較例]。 10

【0110】

次の本発明による配合物V1～V6は、異なるアルコキシリ化脂肪酸アルコール（界面活性剤（T1））及び部分的に補助界面活性剤（T2）及び／又は第2表に示されるような変性シランをベースとする消泡剤AF-01を含有する。

V1 = 界面活性剤T-04の添加

V2 = 界面活性剤T-04及び補助界面活性剤CT-01の添加

V3 = 界面活性剤T-05の添加

V4 = 界面活性剤T-05及び補助界面活性剤CT-01の添加

V5 = 界面活性剤T-05及び補助界面活性剤としての界面活性剤T-02の添加

V6 = 界面活性剤T-05、補助界面活性剤CT-01及び消泡剤の添加。 20

【0111】

使用された成分（界面活性剤、補助界面活性剤、消泡剤）の化学的な説明は第1表にまとめられている。

第1表：使用された成分の説明

【表1】

界面活性剤T-01	EO単位8個を有する2-エチルヘキシリエトキシラート
界面活性剤T-02	アルキル-フェノールエーテル硫酸ナトリウム
界面活性剤T-03	脂肪アルコールエーテルホスファート
界面活性剤T-04	全部で7～11molのアルコキシ単位（エチレンオキシド及びプロピレンオキシド）を有するアルコキシリ化C ₈₋₁₂ -アルコール 30
界面活性剤T-05	全部で7～11molのアルコキシ単位（エチレンオキシド及びプロピレンオキシド）を有するアルコキシリ化イソトリデカン-1-オール
補助界面活性剤CT-01	C ₁₃ -オキソ-アルコール-エトキシラート
消泡剤AF-01	変性シラン

【0112】

第2表：コーティング配合物の組成

（質量%での記載） 40

【表2】

	C1 参考	C2	C3	C4	V1	V2	V3	V4	V5	V6
ポリマーX	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7
H ₃ PO ₄	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
MSA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ZnO	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
MBS	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
T-01		0.8								
T-02			0.8						0.5	
T-03				0.8						
T-04					0.3	0.3				
T-05							0.3	0.3	0.3	0.3
CT-01						0.5		0.5		0.5
AF-01										0.01

【0113】

例2：接触角測定

第2表に記載されたコーティング配合物を用いて、23での接触角測定を、装置Contact Angle System、型式OCA 15 Plus (Dataphysics社)及び4μlの液滴の大きさを使用して、実施した。接触角を、液滴の適用後5s、30s及び120s後に測定した。表面として、前もって例3に記載されたように清浄化し、洗い流し、乾燥させた試験板(Surtech 133、Surtech社)を使用した。接触角測定の結果は第3表にまとめられている。

【0114】

第3表：接触角[°] (23)

【表3】

	C1 参考	C2	C3	C4	V1	V2	V3	V4	V5	V6
5s	28	22	25	27	14	13	12	12	10	12
20s	26	20	22	25	13	12	11	10	9	11
120s	24	17	20	24	12	11	10	9	8	10

【0115】

本発明による界面活性剤を有する組成物(V1～V6)が、5s後に既に比較組成物C2～C4及び参考C1よりも、明らかにより僅かな接触角、ひいてはより良好な湿潤を有することが明らかになる。

更に、5s後の接触角はもはや決定的に変わらない、すなわち該表面の完全な湿潤が、本発明による界面活性剤の使用下に明らかにより迅速に行われることが明らかになる。それゆえ、該湿潤皮膜の乾燥の際に、均一な不動態化層を形成することができる。

【0116】

例3：

例1に記載された組成物を使用して、溶融亜鉛めっき鋼製のコーティングされた試験板(Gardobond OE HDG 3、105×190mm)を製造した。

【0117】

前処理として、該試験板を、弱アルカリ性クリーナー溶液(Surtech 133、Surtech社)中に約30秒間浸漬し、直ちに脱塩水で洗い流し、引き続き窒素で乾燥させた。清浄化した板を、室温でそれぞれ1s、第1表に記載された配合物中へ浸漬し、ローラーシステム

で絞り取り、乾燥器中で 160 °C で 12 s 乾燥させた。該乾燥の過程での最高到達温度 (PMT) はこの場合に 50 °C を上回らなかった。

【0118】

こうして得られたコーティングした試験板を、それらの耐食性に関して試験した。塩水噴霧試験、結露水霧囲気におけるサイクル試験 (Kondenswasser-Wechselklima-Test ; KWT) 及びスタック試験を、例 4 に記載されたように実施した。試験結果は、第 4 表にまとめられている。

【0119】

第 4 表：耐食性についての試験結果

【表 4】

10

		C1 参考	C2	C3	C4	V1	V2	V3	V4	V5	V6
付着	[g/m ²]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
塩水噴霧 試験 DIN ISO 9227	24h	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	48h	8	8	8	8	10	10	10	10	10	10
	72h	3	3	3	3	9	9	10	9	9	9
	96h	0	0	0	0	8	8	9	8	8	8
KWT DIN ISO 6270-2	21 サイクル	0-1	0-1	0-1	0-1	1	1	1	1	0-1	1
スタック 試験	1日	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	7日	3	3	3	3	1	1	1	1	1	1
	14日	4	4	4	4	2	2	2	2	2	2

20

【0120】

本発明による組成物でのコーティングが、比較溶液でコーティングされた試験板と比較して明らかにより良好な耐食性を有することが明らかになった。

30

【0121】

更にまた、前記のようにコーティングされた試験板を、これらをDIN EN ISO 6270-2に記載の霧囲気条件下で 1 日貯蔵した後で、均一な塗布に関して目視評価した。参考溶液 C 1 並びに比較溶液 C 2 でコーティングされた試験板は、縞又は斑点の形態の明らかな塗布パターンを有していた。それに対して、本発明による配合物 V 2 でコーティングした試験板は、塗布パターンなしで平らな表面を有していた。

【0122】

例 4

該不動態化層を評価するために、以下に記載され、かつ第 4 表にまとめられた試験方法を実施した。

40

【0123】

a) 塩水噴霧試験 (DIN EN ISO 9227)

例 2 に従いコーティングした試験板の防食の品質を、DIN EN ISO 9227による中性塩水噴霧試験において、所定の基準に従い、0 ~ 10 のレイティングナンバを付与することによって評価した。レイティングナンバ又はレイティンググレードは、該板上の白さびの発生の尺度である。

【0124】

レイティングナンバが高ければ高いほど、腐食面積 [%] の割合はより僅かになり、かつ防食はより良好になる。レイティングナンバの付与を、第 5 表に従い行った。平均値は

50

5枚の板から形成されている：

第5表：塩水噴霧試験のレイティングスキーム

【表5】

腐食面積 [%]	レイティングナンバ	
欠陥なし	10	10
0<A<0.1	9	
0.1<A<0.25	8	
0.25<A<0.5	7	
0.5<A<1.0	6	
1.0<A<2.5	5	
2.5<A<5.0	4	
5.0<A<10	3	
10<A<25	2	20
25<A<50	1	
50<A	0	

【0125】

b) 結露水霧囲気におけるサイクル試験KWT (DIN EN ISO 6270-2)

更に、該板を、DIN EN ISO 6270-2に記載の結露水霧囲気におけるサイクル試験 (KWT) において試験した。これは、それぞれ2つの試験区分を有する1回以上の霧囲気サイクルからなる。

30

【0126】

第一区分において、該試験体を8時間、40の温度及び100%の相対大気湿度で、第二区分において18~28の温度で100%未満の大気湿度(周囲条件)で、負荷した。1サイクルの期間は24時間である。該試料の目視評価を、次の基準に従い3枚の板の平均値として行った：

- 0 白亜化なし
- 1 軽度の白亜化
- 2 中程度の白亜化
- 3 激しい白亜化
- 4 極めて激しい白亜化。

40

【0127】

c) スタック試験"Stack-Test"

前記のようにコーティングした試験板の該耐性を、いわゆるスタック試験"Stack-Test"において互いに比較した。

【0128】

このためには、3枚のコーティングした板を中央で分割し、蒸留水各5mlで湿らせ、試験側で積み重ねてのせた。試験を、霧囲気サイクルチャンバ中で行い、そこではスタック ("Stacks") に5kgのおもりをのせ、定義された数のサイクルに暴露した (DIN EN ISO 6270-2、AHT)。

50

【0129】

腐食のレイティングを、3枚の板の平均値として次のレイティングスキームに従い行った：

- 0 = 目視で申し分なく新しい板と比べて変化なし
- 1 = 初期の白化 / 白亜化（面積の0 ~ 20 %が白い）
- 2 = 明らかな白化 / 白亜化及び初期の白さび（面積の20 ~ 50 %が白い）
- 3 = 激しい白化 / 白亜化（面積の50 ~ 80 %が白い）
- 4 = 完全に腐食（面積の80 ~ 100 %が白い）。

【0 1 3 0】

d) 付着質量の決定

付着質量の決定を、該試験板のそれぞれ消磁されかつ乾燥状態で、コーティング前後の質量の差を測定することにより、重量分析により決定した。該質量を次いでそれぞれの板の面積で換算し、[g / m²] で示す。 10

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/067262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C22/06 C23C22/50 C23C22/53
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)
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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2005 027568 A1 (BASF AG [DE]) 21 December 2006 (2006-12-21)	1-3,5, 7-10, 12-14
A	paragraph [0080] - paragraph [0081]; claims 1-15 page 10, paragraph 88 - paragraph 90 -----	4,6,11
Y	DE 195 10 825 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 26 September 1996 (1996-09-26)	1-3,5, 7-10, 12-14
A	page 3, line 3 - line 33; claims 1-8; examples 1-3 ----- -/-	4,6,11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document 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

9 January 2012

16/01/2012

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

Teppo, Kirsi-Marja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/067262

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/052064 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; RECKITT BENCKISER UK LTD [GB]; PREUSCHEN JU) 10 May 2007 (2007-05-10) page 19 page 13 page 3, line 9 - line 15 ----- A US 2006/042726 A1 (KEYS ANDREA [US] ET AL) 2 March 2006 (2006-03-02) the whole document ----- A US 2006/112972 A1 (PEITERSEN NATHAN D [US] ET AL) 1 June 2006 (2006-06-01) page 4, paragraph 46; claims 1,5,7; table 1 ----- A WO 2008/110816 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; GERET LAURENCE [DE]; JACKSON CLAIRE LOUISE) 18 September 2008 (2008-09-18) page 27 - page 28 page 32, line 21 - line 26 -----	10,11 1-14 1-14 1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/067262

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 102005027568 A1	21-12-2006	AT 441738 T		15-09-2009
		BR P10611608 A2		21-09-2010
		CA 2611399 A1		21-12-2006
		CN 101194043 A		04-06-2008
		DE 102005027568 A1		21-12-2006
		EP 1893787 A1		05-03-2008
		JP 4808773 B2		02-11-2011
		JP 2008544080 A		04-12-2008
		KR 20080032082 A		14-04-2008
		US 2008199714 A1		21-08-2008
		WO 2006134117 A1		21-12-2006
DE 19510825	A1 26-09-1996	AU 702394 B2		18-02-1999
		AU 5144896 A		16-10-1996
		BR 9607763 A		19-01-1999
		CA 2216462 A1		03-10-1996
		DE 19510825 A1		26-09-1996
		EP 0817871 A1		14-01-1998
		ES 2133191 T3		01-09-1999
		JP 3812950 B2		23-08-2006
		JP H11502568 A		02-03-1999
		TR 9701024 T1		21-02-1998
		US 6060122 A		09-05-2000
		WO 9630558 A1		03-10-1996
WO 2007052064	A1 10-05-2007	AU 2006310249 A1		10-05-2007
		BR P10618040 A2		16-08-2011
		CA 2628174 A1		10-05-2007
		CN 101300332 A		05-11-2008
		EP 1948770 A1		30-07-2008
		EP 2261313 A2		15-12-2010
		US 2008261849 A1		23-10-2008
		US 2010081599 A1		01-04-2010
		US 2011207647 A1		25-08-2011
		WO 2007052064 A1		10-05-2007
US 2006042726	A1 02-03-2006	AU 2005282751 A1		16-03-2006
		BR P10515626 A		29-07-2008
		CA 2578965 A1		16-03-2006
		CN 101018888 A		15-08-2007
		EP 1838898 A2		03-10-2007
		US 2006042726 A1		02-03-2006
		US 2008223490 A1		18-09-2008
		WO 2006028894 A2		16-03-2006
US 2006112972	A1 01-06-2006	NONE		
WO 2008110816	A1 18-09-2008	AU 2008224705 A1		18-09-2008
		CA 2681168 A1		18-09-2008
		EP 2134827 A1		23-12-2009
		US 2010197546 A1		05-08-2010
		WO 2008110816 A1		18-09-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/067262

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C23C22/06	C23C22/50	C23C22/53
ADD.		

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2005 027568 A1 (BASF AG [DE]) 21. Dezember 2006 (2006-12-21)	1-3,5, 7-10, 12-14
A	Absatz [0080] - Absatz [0081]; Ansprüche 1-15 Seite 10, Absatz 88 - Absatz 90 -----	4,6,11
Y	DE 195 10 825 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 26. September 1996 (1996-09-26)	1-3,5, 7-10, 12-14
A	Seite 3, Zeile 3 - Zeile 33; Ansprüche 1-8; Beispiele 1-3 -----	4,6,11
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rechercheberichts
9. Januar 2012	16/01/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Europäische Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Teppo, Kirsi-Marja

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/067262

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2007/052064 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; RECKITT BENCKISER UK LTD [GB]; PREUSCHEN JU) 10. Mai 2007 (2007-05-10) Seite 19 Seite 13 Seite 3, Zeile 9 - Zeile 15 -----	10,11
A	US 2006/042726 A1 (KEYS ANDREA [US] ET AL) 2. März 2006 (2006-03-02) das ganze Dokument -----	1-14
A	US 2006/112972 A1 (PEITERSEN NATHAN D [US] ET AL) 1. Juni 2006 (2006-06-01) Seite 4, Absatz 46; Ansprüche 1,5,7; Tabelle 1 -----	1-14
A	WO 2008/110816 A1 (RECKITT BENCKISER NV [NL]; GERET LAURENCE [DE]; JACKSON CLAIRE LOUISE) 18. September 2008 (2008-09-18) Seite 27 - Seite 28 Seite 32, Zeile 21 - Zeile 26 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/067262

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005027568 A1	21-12-2006	AT 441738 T BR P10611608 A2 CA 2611399 A1 CN 101194043 A DE 102005027568 A1 EP 1893787 A1 JP 4808773 B2 JP 2008544080 A KR 20080032082 A US 2008199714 A1 WO 2006134117 A1	15-09-2009 21-09-2010 21-12-2006 04-06-2008 21-12-2006 05-03-2008 02-11-2011 04-12-2008 14-04-2008 21-08-2008 21-12-2006
DE 19510825 A1	26-09-1996	AU 702394 B2 AU 5144896 A BR 9607763 A CA 2216462 A1 DE 19510825 A1 EP 0817871 A1 ES 2133191 T3 JP 3812950 B2 JP H11502568 A TR 9701024 T1 US 6060122 A WO 9630558 A1	18-02-1999 16-10-1996 19-01-1999 03-10-1996 26-09-1996 14-01-1998 01-09-1999 23-08-2006 02-03-1999 21-02-1998 09-05-2000 03-10-1996
WO 2007052064 A1	10-05-2007	AU 2006310249 A1 BR P10618040 A2 CA 2628174 A1 CN 101300332 A EP 1948770 A1 EP 2261313 A2 US 2008261849 A1 US 2010081599 A1 US 2011207647 A1 WO 2007052064 A1	10-05-2007 16-08-2011 10-05-2007 05-11-2008 30-07-2008 15-12-2010 23-10-2008 01-04-2010 25-08-2011 10-05-2007
US 2006042726 A1	02-03-2006	AU 2005282751 A1 BR P10515626 A CA 2578965 A1 CN 101018888 A EP 1838898 A2 US 2006042726 A1 US 2008223490 A1 WO 2006028894 A2	16-03-2006 29-07-2008 16-03-2006 15-08-2007 03-10-2007 02-03-2006 18-09-2008 16-03-2006
US 2006112972 A1	01-06-2006	KEINE	
WO 2008110816 A1	18-09-2008	AU 2008224705 A1 CA 2681168 A1 EP 2134827 A1 US 2010197546 A1 WO 2008110816 A1	18-09-2008 18-09-2008 23-12-2009 05-08-2010 18-09-2008

フロントページの続き

(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,MD,RU,TJ,TM),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,R0,RS,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,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,HU,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(72)発明者 ハイド ファンダーミューレン

 ドイツ連邦共和国 イルフェスハイム ケニヒスバッハ シュトラーセ 18

(72)発明者 アヒム フェッセンベッカー

 ドイツ連邦共和国 ヴァークホイゼル オーベレ バッハシュトラーセ 46

(72)発明者 ベアント ラウブッシュ

 ドイツ連邦共和国 ビュアシュタット バーンホーフシュトラーセ 8

(72)発明者 ヘルムート ヴィッテラー

 ドイツ連邦共和国 ヴァッヘンハイム イム ヘーンハウゼン 16

(72)発明者 ユルゲン トローパシュ

 ドイツ連邦共和国 レーマーベルク イム オーベレン ベルク 81

F ターム(参考) 4K026 AA02 AA07 AA09 AA11 AA22 BA01 BB08 CA13 CA18 CA26
 CA37 CA38 CA39 DA02 DA03 DA06 DA10 DA11 EA08