

(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2008-528746

(P2008-528746A)

(43) 公表日 平成20年7月31日(2008.7.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO9D 201/00 (2006.01)</b>	CO9D 201/00	4D075
<b>CO9D 5/00 (2006.01)</b>	CO9D 5/00	D 4J038
<b>CO9D 7/12 (2006.01)</b>	CO9D 7/12	
<b>CO9D 133/08 (2006.01)</b>	CO9D 133/08	
<b>CO9D 125/10 (2006.01)</b>	CO9D 125/10	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-552635 (P2007-552635)  
 (86) (22) 出願日 平成18年1月24日 (2006.1.24)  
 (85) 翻訳文提出日 平成19年9月21日 (2007.9.21)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/050416  
 (87) 国際公開番号 W02006/079629  
 (87) 国際公開日 平成18年8月3日 (2006.8.3)  
 (31) 優先権主張番号 102005004292.9  
 (32) 優先日 平成17年1月28日 (2005.1.28)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
 (31) 優先権主張番号 102005061318.7  
 (32) 優先日 平成17年12月20日 (2005.12.20)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 508020155  
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア  
 BASF SE  
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)  
 D-67056 Ludwigshafen, Germany  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聡明  
 (72) 発明者 ゲトリッヒ, アレクサンダー  
 ドイツ, 68163, マンハイム, カルミトシュトラッセ, 10

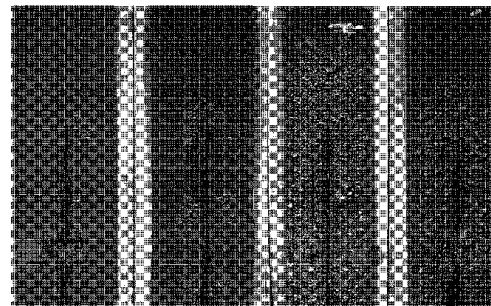
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 腐食防止被膜を施すための調剤及び腐食防止被膜を施す方法

(57) 【要約】

腐食防止被膜を金属性表面、特に、金属性構造物又は金属建築物の表面に施すための調剤及び方法であり、調剤物は、少なくとも1種の、大気条件下に硬化可能なバインダー組成物、ジカルボン酸 - オレフィンコポリマー、及び微粒子状充填物、顔料及び染料を含む。本方法によって得られる被覆金属性表面、特に金属性構造物又は金属建築物の表面。

【選択図】 図1



BB Beispiel 1 BB Beispiel 2  
 AA Im Salzsprühnebel getestete Blöcke cc Vergleichsbeispiel 1 cc Vergleichsbeispiel 2  
 AA ... SHEET METAL TESTED IN SALT SPRAY TEST  
 BB ... EXAMPLE  
 CC ... REFERENCE EXAMPLE

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも以下の成分：

(A) 15 質量% ~ 70 質量%の、大気条件下で硬化可能な少なくとも 1 種のバインダー組成物 (A)、

(B) 0.1 質量% ~ 40 質量%の少なくとも 1 種のポリマー防蝕剤、

(C) 5 質量% ~ 83.9 質量%の少なくとも 1 種の溶媒、

(D) 1 質量% ~ 70 質量%の、微粒子状の充填剤、顔料及び染料から成る群から選ばれる、少なくとも 1 種の成分 (D)、

(但し、量はそれぞれ、上記処方全成分の合計量に対する量である。)

を含む、腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤であって、

防蝕剤が、以下のモノマー性構造単位：

(b1) 70 モル% ~ 30 モル%の、少なくとも 1 種のモノエチレン性不飽和炭化水素 (b1a) 及び / 又は官能基  $X^1$  で変性されたモノエチレン性不飽和炭化水素 (b1b') 及びビニルエーテル (b1b'') から成る群から選ばれる少なくとも 1 種のモノマー (c1b)、

(b2) 30 モル% ~ 70 モル%の少なくとも 1 種の、4 ~ 8 C 原子を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸、及び / 又はその無水物 (b2a) 及び / 又はその誘導体 (b2b)、

(但し、誘導体 (b2b) が、ジカルボン酸と一般式が  $HO - R^1 - X^2_n$  (I) のアルコールとのエステル、及び / 又はジカルボン酸とアンモニア及び / 又は一般式が  $HR^2N - R^1 - X^2_n$  (II) のアミンとのアミド又はイミドであり、そして、

$R^1$  が、非隣接 C 原子が O 及び / 又は N によって置換されても良い、1 ~ 40 C 原子を有する (n + 1) - 価の炭化水素基を表し、

$R^2$  が、H、 $C_1 \sim C_{10}$  炭化水素基、又は  $-(R^1 - X^2_n)$  であり、

n が、1、2 又は 3 であり、

$X^2$  が、官能基を表す。)、及び、

(b3) 0 モル% ~ 10 モル%の、(b1) 及び (b2) とは異なるが、(b1) 及び (b2) と共重合可能な、他のエチレン性不飽和モノマー、(但し、量はそれぞれ、コポリマー中の全モノマー単位の合計量に対する量である。)

から合成される少なくとも 1 種のコポリマー (B) であることを特徴とする腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 2】

モノマー (b2a) がマレイン酸及び / 又は無水マレイン酸であることを特徴とする請求項 1 に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 3】

コポリマー (B) が、少なくとも 1 種のタイプ (b1a) のモノマーを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 4】

モノマー (b1a) が、6 ~ 30 C 原子を有するモノエチレン性不飽和炭化水素であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 5】

モノマー (b1a) が、9 ~ 27 C 原子を有するモノエチレン性不飽和炭化水素であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 6】

コポリマーが更に、全モノマー (b1) の量に対して 1 ~ 60 モル%の、少なくとも 1 種の反応性ポリイソブテンを含むことを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

10

20

30

40

50

## 【請求項 7】

官能基  $X^2$  が、 $-Si(OR^3)_3$  (但し、 $R^3 = C_1 \sim C_6$ アルキル)、 $-OR^4$ 、 $-SR^4$ 、 $-NR^4_2$ 、 $-COOR^4$ 、 $-(C=O)R^4$ 、 $-COCH_2COOR^4$ 、 $-CSNH_2$ 、 $-CN$ 、 $-PO_2R^4_2$ 、 $-PO_3R^4_2$ 、 $-OPO_3R^4_2$ 、(但し、 $R^4 = H$ 、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、アール)又は $-SO_3H$ の群から選ばれる一種であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 8】

官能基  $X^2$  が、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-COOH$ 、 $-CSNH_2$ 、 $-CN$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-SO_3H$ 、又はこれらの塩の群から選ばれる一種であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

10

## 【請求項 9】

成分(D)の量が、10質量% ~ 50質量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 10】

クロム非含有調合剤であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 11】

バインダー組成物が、ポリアクリレート及びスチレン-アクリレートコポリマー(A1)、スチレン-アルカジエンポリマー(A2)、ポリウレタン(A3)、又はアルキド樹脂(A4)の水性又はほぼ水性の分散物の群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

20

## 【請求項 12】

バインダー組成物が、ポリアクリレートの水性又はほぼ水性の分散物であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 13】

バインダー組成物が、スチレン-アクリレートコポリマーの水性又はほぼ水性の分散物であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

30

## 【請求項 14】

バインダー組成物が、スチレン-ブタジエンコポリマーの水性又はほぼ水性の分散物であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 15】

少なくとも以下の工程、

(1) 大気条件下で硬化可能な調合剤を、露出した、又は予備被覆された金属性表面に施す工程、及び、

(2) 施した被膜を大気条件下に硬化させる工程、

を含む、少なくとも15  $\mu m$ の厚さを有する少なくとも1種の腐食防止被膜を金属性表面に施すことにより腐食制御する方法であって、

40

請求項 1 ~ 14 の何れか 1 項に記載の調合剤の使用を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 16】

金属性表面が、スチール、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であることを特徴とする請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 17】

表面が、金属性構造物、又は金属建築物の表面であることを特徴とする請求項 15 又は 16 に記載の方法。

## 【請求項 18】

硬化した被膜の厚さが少なくとも25  $\mu m$ であることを特徴とする請求項 15 ~ 17 の

50

何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

前記調合物で被覆する前の金属性表面が、追加的な準備工程(0)で洗浄されることを特徴とする請求項 15～18の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

腐食防止被膜が、露出した金属表面に施される下地被膜(I)であることを特徴とする請求項 15～19の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 21】

下地被膜(I)が、別の工程で、中間被膜(II)及び頂部被膜(III)で被覆されることを特徴とする請求項 20に記載の方法。

10

【請求項 22】

腐食防止被膜が、統合された下地被膜(Ia)であり、該統合された下地被膜(Ia)は別の工程で、頂部被膜(III)で直接的に被覆されることを特徴とする請求項 20に記載の方法。

【請求項 23】

腐食防止被膜が統合された腐食防止被膜(Ib)であり、該統合された腐食防止被膜(Ib)は、更なる被覆がされないことを特徴とする請求項 20に記載の方法。

【請求項 24】

請求項 15～23の何れか 1 項に記載の方法を使用して得られる被覆金属性表面。

【請求項 25】

金属性構造物の表面、又は金属建築物の表面であることを特徴とする請求項 24に記載の被覆金属性表面。

20

【請求項 26】

橋、パワーマスト、タンク、コンテナ、化学設備、ビルディング、屋根、パイプ、カップリング、フランジ、船、クレーン、ポスト又は隔壁の表面であることを特徴とする請求項 25に記載の被覆金属性表面。

【請求項 27】

少なくとも DIN-EN-ISO 12944 に従うカテゴリ C2 の腐食負荷にさらされることを特徴とする請求項 24～26の何れか 1 項に記載の被覆金属性表面。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属性表面、特に金属性構造物又は金属建築物の表面に腐食防止被膜(腐食制御被覆)を施すための調剤及び腐食防止被膜を施す方法に関し、大気条件下で硬化可能なバインダー組成物、ジカルボン酸-オレフィンコポリマー、及び微細に粉碎された(微粒子状)充填剤、顔料又は染料を少なくとも 1 種含む調剤に関する。更に、本発明は、上記方法によって得られる被覆金属性表面に関する。

【背景技術】

【0002】

通常金属性材料から製造される金属性物品、部品、建造物又は金属建築物は、通常腐食から保護されなければならない。ここで、金属性表面を腐食性媒体から保護する被膜は、腐食制御において重要な地位を占めている。適切な腐食防止被膜組成物は、一般的には、1 種以上のバインダー、防腐食顔料、所望により有機腐食抑制剤(有機腐蝕防止剤)、及び他の補助剤、及び添加剤を含んでいる。

40

【0003】

例えば、金属パネル又はコイル等のシート状金属性ワークピース、又は他に、例えば自動車車体、又は車体部分等の成形されているが可動性のワークピースに、腐食防止被膜を工業ラインで施すことができる。一般的には、例えば適切なオープン内において、比較的高い温度で乾燥と硬化が行なわれ、又他に、適切な照射装置を使用して光化学的に乾燥と硬化が行なわれても良い。

50

## 【0004】

例えば、ビルディング、橋、パワーマスト、オイルタンク、パイプライン、パワーステーション、又は化学プラント等の静的金属性構造物は、当然、上述した方法で腐食防止被膜を施すことができないが、しかしこの替わりに通常、ブラシがけ又はスプレーがけにより現場で施される。この種の腐食防止被膜の乾燥と硬化は、大気条件下そして従って、周囲温度で、及び空気と通常の大気湿度の存在下で行なわれる。

## 【0005】

表面に必要とされる腐食制御は、局所的に広がる腐食負荷に依存する。必要とされる制御の程度に依存して、表面上での腐食防止被膜を使用した腐食制御も、軽位、中位及び重位腐食制御に標示される。重位腐食制御は、例えば工業的雰囲気、多湿雰囲気及び/又は塩含有雰囲気等、腐食負荷が重大(過酷)である場合であっても、適切な保護を提供しなければならない。

10

## 【0006】

従って、腐食負荷が重大である場合、通常、金属性表面に下地被膜、中間被膜及び頂部被膜が行なわれる。下地被膜は、防蝕剤及び/又は耐腐食顔料を含み、そして腐食制御機能(腐食防止機能)に大きく貢献する。更に、下地被膜は、金属性表面と後の被膜との間の適切な接着を確実なものとする。中間被膜は、特に遮断被膜(バリア被膜)として作用する。この目的のために、中間被膜は、例えば、葉状顔料(leaflet-shaped pigment)を含んで良い。頂部被膜の主な目的は、雨、湿分、UV光、浮遊汚染物、化学物質、ダスト、又は鳥の排泄物等の環境上の影響から被膜組成物を保護することであり、そして当然、被膜は装飾的な目的にも作用する。腐食防止被膜の一般的な推奨厚さは、被膜の特性に依存して15 µm ~ 500 µmである。

20

## 【0007】

各場合、腐食防止被膜を更新する必要が生じるが、3種類被膜(3層被覆)の適用は、コストが相当にかかり、そして古い被膜の除去と新しい被膜の施与(塗装)に不便であることに加え、更新の間、プラントやビルディングが利用できない。

## 【0008】

腐食防止被膜用の、最も効果的な防腐食顔料の一つは、亜鉛黄(zinc chromate)である。しかしながら、環境上の理由で、市場は、クロム非含有腐食防止被膜(特にクロム(V)非含有のもの)の需要が高まっている。しかしながら、亜鉛ホスフェート等の一般的な代用物は、通常、亜鉛黄よりも効果が低い。

30

## 【0009】

従って、表面の再処理までの時間が延長できる、より高い効果を有するクロム非含有の腐食制御の需要がある。更に、必要とされる被膜の数が低減可能であり、従って、少なくとも1層の下地被膜と1層の頂部被膜のみが効果的な被膜に必要とされるか、又は3層の全被膜の機能を有する単一被膜となる、被膜組成物(coating system)を提供することが望ましい。

## 【0010】

腐食防止被膜用の被膜材料を製造するためのバインダーは、原則として公知である。

## 【0011】

特許文献1(EP-A157133)は、ポリ(メタ)アクリレートコポリマーの水性分散物及びポリマー性ポリカルボン酸の亜鉛錯体塩を含む水性腐食防止被膜用のバインダー組成物を開示している。この処方物は、防蝕剤及び耐腐食顔料(anticorrosion pigment)も含んで良い。ポリマー防蝕剤は開示されていない。

40

## 【0012】

特許文献2(WO99/46337)は、例えば、ホスフェート基含有乳化剤と結合して、アルキル(メタ)アクリレート、ビニルエステル又はビニル芳香族を含む水性ポリマー分散物を開示しており、そして塗装物又は腐食防止被膜材料用のバインダーとしてのその使用を開示している。ポリマー防蝕剤は、開示されていない。

## 【0013】

50

防蝕剤としての種々のオレフィン - マレイン酸コポリマーの使用が、原則として公知である。

【0014】

Mullerらは、「Corrosion Science, 2000, 42, 577-84」及び「Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1994, 221, 177-85」で、スチレン - マレイン酸コポリマーを、亜鉛顔料及び/又はアルミニウム顔料用の防蝕剤として使用することを開示している。

【0015】

特許文献3 (EP - A 1 2 2 2 2 9)、特許文献4 (CA 9 9 0 0 6 0)、特許文献5 (JP 6 0 - 2 4 3 8 4) 及び特許文献6 (JP - A 2 0 0 4 - 6 8 0 6 5) は、マレイン酸、及びスチレン、他のオレフィン及び/又は他のビニルモノマー等の他の種々のモノマーのコポリマーの(水性組成物中における防蝕剤としての)使用を開示している。

【0016】

特許文献7 (EP - A 2 4 4 5 8 4) は、変性マレイン酸単位及びスチレン及びスルホン化スチレン、アルキルビニルエーテル、 $C_2 \sim C_6$ オレフィン及び(メタ)アクリルアミドのコポリマーを冷却水への添加物として使用することを開示している。変性マレイン酸単位は、官能基を有しており、該官能基は、例えば、-OH、-OR、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-COOH$ 又は好ましくは $-SO_3H$ 等のスペーサーを介して結合している。

【0017】

特許文献8 (JP - A 2 0 0 4 - 2 0 4 2 4 3) 及び特許文献9 (JP - A 2 0 0 4 - 2 0 4 2 4 4) は、結合性(はんだ付性)が改良されたスチールシートを開示しており、該スチールシートは、第1に錫で後処理され、次に亜鉛、及び後に水性処方物で、(結合性改良を目的として)後処理されている。水性処方物は、 $100 \sim 800 g/l$ の水ベースのアクリレート樹脂、 $50 \sim 600 g/l$ の水溶性樹脂、 $10 \sim 100 g/l$ の防蝕剤、及び $1 \sim 100 g/l$ の抗酸化剤(antioxidant)を含んでいる。この発明の他の実施例では、処方物(処方)は、 $100 \sim 900 g/l$ の水ベースのポリウレタン樹脂、 $10 \sim 100 g/l$ の防蝕剤、及び $1 \sim 100 g/l$ の抗酸化剤を含んでいる。使用可能な腐食防止材料は、アミン及びスチレン - 無水マレイン酸コポリマーを含む。ポリマー単位としてマレインモノエステルのアンモニウム塩を含むポリマーを使用することが好ましい。処方物は、充填剤又は顔料を含まない。被膜は90 で乾燥される。被膜の厚さは、各場合、 $0.05 \sim 10 \mu m$ である。特許文献10 (JP - A 2 0 0 4 - 2 1 8 0 5 0) 及びまた特許文献11 (JP - A 2 0 0 4 - 2 1 8 0 5 1) は、対応する処方物及びこれにより被覆されたスチールシートを開示しており、この場合、処方物は水に分散可能な $SiO_2$ を付加的に含んでいる。

【0018】

特許文献12 (JP - A 6 0 - 2 1 9 2 6 7) は、放射硬化性被覆処方物を開示しており、該放射硬化性被覆処方物は(被膜処方物)、5%~40%のスチレン及び不飽和ジカルボン酸及び/又はこれらのモノエステルのコポリマー、及び5%~30%のフェノール性樹脂、及び30%~90%のモノマー性アクリレートを含んでいる。被覆材料を使用することにより、アルカリによって除去可能であり、そして厚さが $5 \sim 50 \mu m$ の耐錆(防錆)フィルムが得られる。

【0019】

特許文献13 (EP - A 1 2 8 8 2 3 2) 及び特許文献14 (EP - A 1 2 8 8 3 3 8) は、変性マレイン酸単位及び例えば、アクリレート、ビニルエステル又はオレフィン等の他のモノマーのコポリマーを開示している。変性マレイン酸単位は、N-置換マレイアミド及び/又はマレイミドである。N-置換物は、スペーサーを介して結合したヘテロ環式化合物である。この刊行物は、この種のポリマーの、例えば冷却水回路等の水性装置中の腐食防止材料としての使用、及び水性腐食防止被膜用の成分としての使用を開示している。腐食防止被膜用に、これらは、一般的な塗装成分と共に処方され得る。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 0 】

特許文献 15 ( W O 9 9 / 2 9 7 9 0 ) は、少なくとも 2 個の第 2 窒素原子を有するヘテロ環を有する化合物を開示している。これらの化合物は、40 未満の温度でエポキシ被覆材料を硬化させるための架橋剤として使用される。この刊行物は、構造用鋼用の、厚さが 112 ~ 284  $\mu\text{m}$  の腐食防止被膜について記載している。窒素化合物は、N - 置換されたメラミン単位及びスチレン又は 1 - オクテンのコポリマーであっても良い。メラミン単位は、スペーサーを介して結合したピペラジン単位によって置換される。

## 【 0 0 2 1 】

特許文献 16 ( U S 6 0 9 0 8 9 4 ) は、OH - 官能化したコポリマー及び金属又はプラスチック被服用の被覆材料を製造するためにこれらを使用する方法を開示している。OH - 官能コポリマーは、エポキシ化合物とマレインモノ - 又はジエステルの COOH - 含有コポリマー、及び - オレフィンカルボン酸、及び所望により別のモノマーとのポリマー類似反応により得られる。マレインモノエステル又はジエステルは、単官能性アルコール、特にメタノール又はエタノールとのエステルである。エポキシ化合物の場合、含まれるものは、例えば、グリシジル化合物、エチレンオキシド、又は好ましくはプロピレンオキシドである。

10

## 【 0 0 2 2 】

- 【特許文献 1】EP - A 1 5 7 1 3 3
- 【特許文献 2】WO 9 9 / 4 6 3 3 7
- 【特許文献 3】EP - A 1 2 2 2 2 9
- 【特許文献 4】CA 9 9 0 0 6 0
- 【特許文献 5】JP 6 0 - 2 4 3 8 4
- 【特許文献 6】JP - A 2 0 0 4 - 6 8 0 6 5
- 【特許文献 7】EP - A 2 4 4 5 8 4
- 【特許文献 8】JP - A 2 0 0 4 - 2 0 4 2 4 3
- 【特許文献 9】JP - A 2 0 0 4 - 2 0 4 2 4 4
- 【特許文献 10】JP - A 2 0 0 4 - 2 1 8 0 5 0
- 【特許文献 11】JP - A 2 0 0 4 - 2 1 8 0 5 1
- 【特許文献 12】JP - A 6 0 - 2 1 9 2 6 7
- 【特許文献 13】EP - A 1 2 8 8 2 3 2
- 【特許文献 14】EP - A 1 2 8 8 3 3 8
- 【特許文献 15】WO 9 9 / 2 9 7 9 0
- 【特許文献 16】US 6 0 9 0 8 9 4

20

30

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 2 3 】

本発明の目的は、効力を有する寿命 ( サービスライフ ) が長い、腐食防止被膜を施す改良された方法を提供することを目的とする。更に、本発明では、適用されるべき腐食防止被膜の数を低減させるべきである。この方法は、好ましくはクロム非含有 ( クロムを含有しない ) 方法であるべきである。

40

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 2 4 】

従って、少なくとも以下の成分：

- ( A ) 15 質量% ~ 70 質量% の、大気条件下で硬化可能な少なくとも 1 種のバインダー組成物 ( A )、
  - ( B ) 0 . 1 質量% ~ 40 質量% の少なくとも 1 種のポリマー防蝕剤、
  - ( C ) 5 質量% ~ 83 . 9 質量% の少なくとも 1 種の溶媒、
  - ( D ) 1 質量% 1 ~ 70 質量% の、微粒子状の充填剤、顔料及び染料から成る群から選ばれる少なくとも 1 種の成分 ( D )、
- ( 但し、量はそれぞれ、処方物 ( 処方 ) の全成分の合計量に対する量である。 )

50

を含む、腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤であって、  
防蝕剤が、以下のモノマー性構造単位：

(b 1) 70モル%～30モル%の、少なくとも1種のモノエチレン性不飽和炭化水素 (b 1 a) 及び/又は、官能基  $X^1$  で変性された、モノエチレン性不飽和炭化水素 (b 1 b') 及びビニルエーテル (b 1 b'') から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー (c 1 b)、

(b 2) 30モル%～70モル%の少なくとも1種の、4～8Cを有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸、及び/又はその無水物 (b 2 a) 及び/又はその誘導体 (b 2 b)

(但し、誘導体 (b 2 b) が、ジカルボン酸と一般式が  $HO - R^1 - X^2_n$  (I) のアルコールとのエステル、及び/又は (ジカルボン酸と) アンモニア及び又は一般式が  $HR^2N - R^1 - X^2_n$  (II) のアミンとのアミド又はイミドであり、そして、

$R^1$  が、非隣接C原子がO及び/又はNによって置換されても良い、1～40Cを有する (n+1) - 価の炭化水素基を表し、

$R^2$  が、H、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、又は  $-(R^1 - X^2_n)$  を表し、

n が、1、2又は3を表し、

$X^2$  が、官能基を表す。) 及び、

(b 3) (b 1) 及び (b 2) とは異なるが、しかし (b 1) 及び (b 2) と共重合可能な、0モル%～10モル%の他のエチレン性不飽和モノマー、(但し、量はそれぞれ、コポリマー中の全モノマー単位の合計量に対する量である。)

から合成される少なくとも1種のコポリマー (B) であることを特徴とする腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤が見出された。

#### 【0025】

本発明の第2の局面では、少なくとも以下の工程、

(1) 大気条件下で硬化可能な調合剤を、露出した (光輝金属表面が表れた)、又は予備被覆された金属性表面に施す工程、及び、

(2) 施した被膜を大気条件下に硬化させる工程、

を含む、少なくとも15 $\mu$ mの厚さを有する少なくとも1種の腐食防止被膜を金属性表面に施すことにより腐食制御する方法が見出された。

#### 【0026】

本発明の第3の局面では、本方法に従い得られる被膜表面が見出された。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0027】

以下に本発明を詳細に説明する。

#### 【0028】

本発明の方法を使用することにより、原則として全ての種類の金属を被覆することが可能である。しかしながら、一般的には建造物の金属材料として使用され及び、腐食からの保護が必要とされる卑金属又は合金が好ましい。

#### 【0029】

特に、鉄、スチール (鋼)、亜鉛、亜鉛合金、アルミニウム又はアルミニウム合金が扱われる。スチールは、当業者にとって公知の通常の合金成分を含む。表面は、上述した金属及び/又は合金で全てが構成されるボディのものであって良い。この代わりに、これらは、Zn、Zn合金、Al又はAl合金で被覆されたボディの表面であって良く、ボディは、例えば他の金属、合金、ポリマー又は合成物等の他の材料であることが可能である。本発明の好ましい一実施の形態では、扱う表面は、スチールの表面、又は (亜鉛) メッキされた及び/又はアルミニウム処理されたスチールの表面である。

#### 【0030】

亜鉛合金又はアルミニウム合金は、当業者にとって公知である。亜鉛合金の一般的な成分は、特に、Al、Pb、Si、Mg、Sn、Cu、又はCdを含む。アルミニウム合金の一般的な成分は、特にMg、Mn、Si、Zn、Cr、Zr、Cu、又はTiを含む。

「亜鉛合金」という用語は、AlとZnがおおよそ等しい量で存在するAl/Zn合金を含むことが意図されている。所望の使用の目的に従い、当業者は、合金の成分の種類と量を選択する。Zn被膜又はアルミニウム被膜は、例えば、ホットディップメッキ等のホットディップ法を使用して、又はセラダイズによりスチールに施すことができる。構成部分が据付のものであるか、又はその幾何学形状（ジオメトリー）が上記方法を許容しない場合、熱スプレー（スプレーメッキ、スプレーアルミニウム処理）を使用して対応する被膜を施すこともできる。

#### 【0031】

本発明の方法では、その使用において大気中の空気と接触する、特に金属性表面を腐食から保護することができるが、本発明の方法はまた、その使用において、水、土壌、又は他の腐食媒体と接触する表面を扱うことも可能である。

10

#### 【0032】

本発明の方法を使用して腐食から保護される金属性表面は、原則として所望する如何なる表面であっても良い。しかしながら、金属性表面は、金属性構造物又は金属建築物及び/又はその必要とされる構成部分の表面であることが好ましい。金属構造物及び建築物は、一般的には、スチール梁、スチールパイプ、又はスチールパネル等の構造物用スチールをリベット留、溶接又はネジ留することにより、対応する構造を形成するように結合させているものである。例は、橋、パワーマスト、タンク、コンテナ、化学プラント、ビルディング、屋根、パイプ、カップリング、フランジ、船、起重機、ポスト又はバルクヘッドである。

20

#### 【0033】

特に好ましくは、本発明の方法は、(DIN-EN-ISO 12944に従う) カテゴリーC2の腐食負荷又はより高い腐食負荷、好ましくはカテゴリーC3の腐食負荷又はより高い腐食負荷、及び好ましくはカテゴリーC4の腐食負荷又はより高い腐食負荷に付される金属性表面を保護するために使用可能である。

#### 【0034】

DIN-EN-ISO 12944に従うこれら腐食カテゴリーは、その表面が定義された腐食負荷に1年間付された非合金スチール又は亜鉛の単位面積当たりの質量損失又は厚さの減少量によって定義される。

#### 【0035】

30

C 2 (低腐食性) :	非合金スチール :	質量損失 > 10 ~ 200 g / m <sup>2</sup>
		厚さ減少 > 1.3 ~ 25 μm
	亜鉛 :	質量損失 > 0.7 ~ 5 g / m <sup>2</sup>
		厚さ減少 > 0.1 ~ 0.7 μm

C 3 (中腐食性) :	非合金スチール :	質量損失 > 200 - 400 g / m <sup>2</sup>
		厚さ減少 > 25 ~ 50 μm
	亜鉛 :	質量損失 > 5 ~ 15 g / m <sup>2</sup>
		厚さ減少 > 0.7 ~ 2.1 μm

40

C 4 (高腐食性) :	非合金スチール :	質量損失 > 400 ~ 650 g / m <sup>2</sup>
		厚さ減少 > 50 ~ 80 μm
	亜鉛 :	質量損失 > 15 ~ 30 g / m <sup>2</sup>
		厚さ減少 > 2.1 ~ 4.2 μm

#### C 5 - 1 / M (非常に高い) :

非合金スチール :	質量損失 > 650 - 1500 g / m <sup>2</sup>
	厚さ減少 > 80 ~ 200 μm
亜鉛 :	質量損失 > 30 ~ 60 g / m <sup>2</sup>
	厚さ減少 > 4.2 ~ 8.4 μm

50

## 【0036】

本発明の方法は、好ましくはクロム(VI)非含有の方法であり、より好ましくはクロム非含有の方法である。本発明において、「クロム(VI)非含有」又は「クロム非含有」という用語は、使用される調合物がそれ自身、如何なるクロム(VI)化合物も含まないこと、及び如何なるクロム化合物も全く含まず、及びこれに加え、クロム(VI)化合物又はクロム化合物での金属表面の腐食防止予備処理が行なわれないことを意味する。このことは、被膜中に(それ自身は意図されずに)微量のクロムが存在することを除外するものではないと解される。これらは、例えば、クロムを含有するスチールの被覆の間、スチールから浸出する微量のクロム(chromium traces)であって良い。

## 【0037】

腐食制御のための本発明の方法は、調合剤を使用して本発明に従い行なわれるが、この調合剤は、大気条件下で硬化可能な、少なくとも1種のバインダー組成物(A)、少なくとも1種のポリマー防蝕剤(B)、少なくとも1種の溶媒(C)、及び微粒子状の充填剤、及び/又は顔料(D)を含む。

## 【0038】

バインダー(A)

大気条件下で硬化可能なバインダー組成物(A)は、腐食防止被膜の分野において一般的なバインダー組成物であって良い。この種のバインダー又はバインダー組成物は、この技術分野の当業者にとって公知である。混合が望ましくない効果を生ずるものでなければ、異なるバインダー組成物の混合物も使用して良い。

## 【0039】

以下に記載する「バインダー組成物」は、原則として公知の方法で、フィルムの形成の役割を担う処方物(処方)の成分を意味する。

## 【0040】

「大気条件下で硬化可能」という記載は、一般的な周囲条件下(すなわち、略室温で、空気存在下及び一般的な湿分の存在下)で表面に施した後に、追加的な装置又は設備なしに、バインダー組成物が硬化するという受容力(capacity)を有していることを意味する。一般的な硬化温度は、環境に依存して、0~40、好ましくは5~35、及び例えば、15~25である。個々のバインダー組成物の硬化が完了するまでの時間は、実際に存在する周囲条件に従い異なる。

## 【0041】

硬化は、使用するバインダーの性質に依存して、種々のメカニズムによって進行する。例えば、これに含まれる硬化は、使用した溶媒が蒸発することによってなされる、純粋な物理的硬化であって良い。硬化は、バインダー組成物と空气中酸素との反応による酸化性硬化であっても良い。最後に、硬化は、化学的架橋(反応性架橋)であっても良い。反応性バインダー組成物は、架橋可能な成分を含む。架橋可能な成分は、低分子量の、オリゴマー性又はポリマー性のものであって良い。この組成物は、好ましくは単一成分(1K)又は他に、2成分(2K)組成物であって良い。反応性架橋組成物は、湿分-硬化バインダー組成物(大気湿分が、硬化成分として機能する)をも含む。バインダー組成物が、異なる硬化方法の組合せによって硬化しても良いと理解される。2K組成物の場合、処方物が使用される前に、バインダー組成物及び硬化成分が、それ自身は公知の方法で混合される。

## 【0042】

本発明は、水溶性又は有機溶媒に溶解性のバインダー組成物を使用して行うことができる。水性ベースのバインダー組成物が好ましい。

## 【0043】

腐食防止被膜用のバインダー、特に水性ベースの腐食制御組成物は、この技術分野の当業者にとって、原則として公知である。腐食防止被膜用のバインダーは、例えば、エポキシ樹脂、ポリアクリレート、スチレン-アクリレートポリマー、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリウレタン又はスチレン-ブタジンポリマーであって良い。

10

20

30

40

50

## 【0044】

処方物中のバインダー（A）の量は、処方物の全成分の量（溶媒を含む）に対して15～70質量%である。この量は、被膜の所望の特性に従い、この技術分野の当業者によって設定される。この量は、好ましくは、20質量%～60質量%及びより好ましくは、25質量%～50質量%である。

## 【0045】

本発明を実施するための好ましいバインダー組成物を以下に記載する。

## 【0046】

ポリアクリレート又はスチレン-アクリレートコポリマー（A1）

本発明の好ましい1実施の形態では、バインダー組成物は、ポリアクリレート又はスチレン-アクリレートコポリマー（A1）の水性又はほぼ水性分散物である。

## 【0047】

腐食防止被膜物を製造するためのポリアクリレート又はスチレン-アクリレートコポリマー（A1）の水性分散物は、この技術分野の当業者にとって、原則として公知である。ポリアクリレート（A1）の水性分散物は、第1(primary)分散物、又は第2(secondary)分散物の何れであっても良い。適切なポリアクリレートは、主たるモノマーとして、例えば、メチル(メト)アクリレート、エチル(メト)アクリレート、ブチル(メト)アクリレート又は2-エチルヘキシル(メト)アクリレート等の少なくとも1種のアシル(メト)アクリレートを含む。これらは、別の主たるモノマーとして、ビニル芳香族、特にスチレンを有していることが好ましい。主たるモノマーの量(合わせたもの)は、通常、少なくとも60質量%、好ましくは少なくとも80質量%である。スチレン-アクリレートコポリマーは、上述した主たるモノマーとしてのアシル(メト)アクリレートに加え、通常、少なくとも30質量%、好ましくは少なくとも40質量%、及びより好ましくは少なくとも50質量%のスチレンを含む。ポリアクリレート又はスチレンアクリレートコポリマー（A1）は、同様に追加的に別のコモノマー、特に、ヒドロキシル、カルボキシル又はカルボキシアミド基等の官能基を有するものを有しても良い。例は、(メト)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、(メト)アクリルアミド又はヒドロキシアルキル(メト)アクリレートを含む。更なるコモノマーは、酸性コモノマーが好ましい。これに加え、任意に、同様に架橋モノマーが少量、一般的には4質量%未満、好ましくは2質量%未満存在して良い。例は、ブタンジオール(メト)アクリレート、ヘキサジオールジ(メト)アクリレート又はアリルアクリレートを含む。

## 【0048】

ポリアクリレート（A1）は、乳濁重合を使用して、それ自体は公知の方法で製造することができる。このようなポリマーの更なる詳細及びその製造は、例えば、EP-A157133、WO99/46337又はUllmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6th Edition 2000, Electronic Release中の「Paints and Coatings, 2.5. Acrylic Coatings」に開示されている。この技術分野の当業者は、原則として可能なポリアクリレート（A1）から、被膜の所望の特性に従い、適切な選択を行なう。

## 【0049】

特に、本発明を行なうのに適切なものは、主たるモノマーとして、例えば、n-ブチル(メト)アクリレート、n-ヘキシル(メト)アクリレート、n-オクチルアクリレート又は2-エチルヘキシル(メト)アクリレート等の少なくとも1種のエラストマー性アクリレートを、スチレンとの混合物の状態で含み、及びまた、第2モノマーとして、例えば(メト)アクリル酸等の少なくとも1種の酸性モノマーを含むスチレン-アクリレートコポリマーである。処方物用のバインダーとして使用するために、酸基(acid group)を部分的に又は全てをアンモニア等の適切な塩基で中和することが可能である。

## 【0050】

使用するポリアクリレートは、通常、ガラス遷移温度 $T_g$ を0～60の範囲、好まし

10

20

30

40

50

くは5～40の範囲に有しているべきである(DIN-EN-ISO11357に従い、DSC法で測定)。ガラス遷移温度は、原則として公知の方法で、硬質モノマーと軟質モノマーの選択と割合により、この技術分野の当業者によって選択されて良い。

【0051】

平均粒径が50nm～400nm、より好ましくは80nm～250nm(Malvern(登録商標)Autosizer2C)であるポリアクリレート(A1)を追加的に使用することが可能であり、また好ましい。

【0052】

腐食防止被膜を製造するための適切なアクリレート分散物及びスチレン-アクリレート分散物は、例えば、Acronal(登録商標)S760又はAcronal(登録商標)LR8977(BASF Aktiengesellschaft)又はAcronal(登録商標)Optive(BASF Corporation)として市販されている。

10

【0053】

スチレン-アルカジエンポリマー(A2)

本発明の第2の好ましい実施の形態では、バインダー組成物は、スチレン-アルカジエンポリマー(A2)の水性又は主として水性分散物である。

【0054】

腐食防止被膜を製造するためのスチレン-アルカジエンポリマー(A2)の水性分散物は、原則としてこの技術分野の当業者にとって公知であり、そして例えば、EP-A47380に記載されている。これらは、第1分散物又は他に第2分散物であって良い。

20

【0055】

適切なポリマー(A2)は、主たるモノマーとしてスチレン及びまた、少なくとも1種の共役脂肪族ジエン(アルカジエン)を含む。アルカジエンは、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、又はジメチルブタジエンである。スチレンは、アルキル基によって置換されても良い。例は、-メチルスチレン、又は4-メチルスチレンを含む。主たるモノマーは、スチレン及びブタジエンが好ましい。通常、ポリマーは、少なくとも20質量%のスチレン、及び20質量%のアルカジエンを含み、主たるモノマーの量は(合わせて)、通常、少なくとも60質量%、好ましくは少なくとも80質量%である。量は、各場合において、全てのモノマーの合計に対する量である。これらは、同様に、追加的に別のモノマーを有して良い。ここで、一方では、(メト)アクリル酸、マレイン酸又はイタコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸及び/又はジカルボン酸を挙げて良い。追加的に、モノマーは、(メト)アクリロニトリル等のエチレン性不飽和カルボニトリル、及びメチル(メト)アクリレート、n-ブチル(メト)アクリレート、n-ヘキシル(メト)アクリレート、n-オクチルアクリレート又は2-エチルヘキシル(メト)アクリレート等のアルキル(メト)アクリレートであって良い。

30

【0056】

スチレン-アルカジエンポリマー(A2)は、原則として公知の方法で、乳濁重合を使用して製造することができる。被覆材料用のスチレン-ブタジエンポリマーの更なる詳細及びその製造方法は、例えばUllmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6th Edition 2000, Electronic Release中の「Paints and Coatings, 2.4.8. Polystyrene and Styrene Copolymers」に開示されている。

40

【0057】

本発明を行なうのに特に適切なものは、第2のモノマーとして1種以上の(メト)アクリル酸等の酸性モノマーを、好ましくは0.5質量%～5質量%含むスチレン-ブタジエンポリマーである。処方物用のバインダーとして使用するために、酸基の一部又は全てをアンモニア等の適切な塩基で中和することが可能であり、そして好ましい。

【0058】

50

使用するスチレン-ブタジエンポリマー(A2)は、通常、ガラス遷移温度 $T_g$ を0~60の範囲、好ましくは5~40の範囲に有しているべきである。ガラス遷移温度は、この技術分野の当業者によって、硬質モノマーと軟質モノマーの選択と割合により、原則として公知の方法で選択され得る。

【0059】

本発明を行なうために(また好ましくは)、更に、平均粒径が50nm~400nm、より好ましくは80nm~250nm(上記のように測定)のスチレン-ブタジエンポリマー(A2)を使用することが可能である。

【0060】

ポリウレタン(A3)

本発明の、第3の好ましい実施の形態では、バインダー組成物は、ポリウレタン(A3)の水性又は主として水性分散物である。

【0061】

腐食防止被膜を製造するためのポリウレタン(A3)の水性分散物は、この技術分野の当業者にとって原則として公知である。被覆材料用のポリウレタンとその製造方法は、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6th Edition 2000, Electronic Release中の「Paints and Coatings, 2.9. Polyurethane Coatings」に開示されている。ポリウレタン(A3)の水性分散物は、第1分散物又は第2分散物の何れであっても良い。

【0062】

水性分散物のポリウレタンは、通常ジイソシアネート及びジオールから、原則として公知の方法で合成可能である。効果的なフィルム形成及び良好な弾性という観点から、この目的のために特に適切なジオールは、数平均の分子量 $M_n$ が、約500~5000g/モル、好ましくは約1000~3000g/モルのものである。この目的のために、ポリエーテルジオールとポリエステルジオールの両方を使用することが可能である。比較的高分子量のこのようなジオールの量は、全ジオールの合計に対して、一般的に10~100モル%である。このフィルムの所望の硬度と弾力性は、上述したジオールに加え、数平均分子量 $M_n$ が、約60~500g/モルの低分子量のジオールを使用して制御することができる。

【0063】

水性分散物用のポリウレタンの合成のために、少なくとも1種のイソシアネート基又はイソシアネート基に対して反応性の少なくとも1種の基、及びまた、追加的に少なくとも1種の親水性の基を含むモノマーを更に使用することができる。例えば、これらはポリオキシエチレン基等の非イオン性基、COOH等の酸基、スルホネート又はホスホネート基、又はアミノ基等の塩基であって良い。好ましくは、これらは酸基である。処方物用のバインダーとして使用するために、酸基の一部又は全てを適切な塩基で中和することが可能であり、また好ましい。この目的のために適切なものは、アンモニア又はアミンである。このようなポリウレタン分散物及びその製造方法についての更なる詳細は、WO2005/005565, 第4頁13行目~第14頁14行目に記載されている。適切なポリウレタンの更なる詳細は、US5707941又はWO2004/101638、特に第2頁31行目~第14頁11行目に開示されている。

【0064】

ポリウレタンは、変性(改質)されていても良い。例えば、扱う化合物は、酸化により硬化するウレタンアルキドであって良い。製造のために、例えば、不飽和脂肪酸のトリグリセリドを部分的な加水分解に処理することが可能である。結果物であるOH基は、ポリウレタンの製造の過程でイソシアネート基と反応させることができる。

【0065】

本発明を行なうために、平均粒径が1000nm以下、好ましくは500nm未満、より好ましくは200nm未満、及び特に20~200nmであるポリウレタン(A3)を

10

20

30

40

50

追加的に使用することができる。

【0066】

アルキド樹脂 (A4)

本発明の、第4の好ましい実施の形態では、バインダー組成物は、アルキド樹脂 (A4) の水性又は主として水性分散物である。

【0067】

腐食防止被膜を製造するためのアルキド樹脂 (A4) の水性分散物は、原則としてこの技術分野の当業者にとって公知である。アルキド樹脂 (A4) は、酸化により硬化する、ポリオール及び多塩基カルボン酸の重縮合樹脂であり、ここで、該重縮合樹脂において、ポリオールの少なくとも1種のOH基が脂肪油及び又は天然及び/又は合成モノ-又は多不飽和脂肪油でエステル化されており、使用する少なくとも1種のポリオールが3以上の官能性を有している必要がある。

10

【0068】

好ましい多水酸基アルコールの例は、グリセロール、ペンタエリチリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、エタンジオール/プロパンジオール等の種々のジオール、ジエチレングリコール及びネオペンチルグリコールを含む。

【0069】

好ましい多塩基のカルボン酸は、フタル酸 (無水物) (PA<sub>n</sub>)、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメル性(trimellitic)無水物、アジピン酸、アゼル酸、セバシン酸であり、フタル酸 (無水物) が特に好ましい。

20

【0070】

適切なオイル化合物又は脂肪酸の例は、亜麻仁油、オイシカ油、桐油等の乾性油、大豆油、ひまわり油、ベニバナ油、リシニン油、トール油等の準乾性油、ひまし油、ココナッツ油、又はピーナッツ油等の非乾燥油、又は上述した油の脱脂酸である。

【0071】

一般的なアルキド樹脂のモル量(molar mass)は、1500と20000g/モルの間、好ましくは3500と6000g/モルの間である。酸価は、耐水性樹脂の場合、好ましくは2~30mg KOH/g又は他に35~65mg KOH/gである。OH価は、通常、300以下、好ましくは100mg KOH/g以下である。

【0072】

「アルキド樹脂」という用語は、スチレン変性アルキド樹脂、ウレタンアルキド、ウレタンオイル又はエポキシ樹脂-変性アルキド樹脂等の変性アルキド樹脂を含む。この種の変性アルキド樹脂は、この技術分野の当業者にとって公知である。

30

【0073】

被覆材料用のアルキド樹脂 (A4) 及びその製造方法の更なる詳細は、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6th Edition 2000, Electronic Release 中の「Paints and Coatings, 2.6. Alkyd Coatings」及び「Lackformulierung und lackrezeptur」[Paint Formulation and paint Formula]、編集 Ulrich Zorll, p.188ff., Curt R. Vinzentz Verlag, Hanover, 2003.に開示されている。

40

【0074】

使用するアルキド樹脂 (A4) は、通常、ガラス遷移温度 $T_g$ を、0~60、好ましくは5~40の範囲に有しているべきである。

【0075】

コポリマー (B)

本発明に従い、この合成物は、更に、防蝕剤 (腐食防止材料) として少なくとも1種のコポリマー (B) を含んでいる。このコポリマーは、モノマー (b1) 及び (b2) 及び任意に (b3) から合成されるが、当然、各場合において、2種以上の異なるモノマー (

50

b 1) 及び/又は (b 2) 及び/又は (b 3) を使用可能である。(b 1)、(b 2) 及び任意に (b 3) 以外には、他のモノマーは存在しない。

【0076】

使用するモノマー (b 1) は、70 ~ 30 モル%の、少なくとも1種のモノエチレン性不飽和炭化水素 (b 1 a) 及び/又は少なくとも1種のモノマー (b 1 b) を含み、ここでモノマー (b 1 b) は、官能基 X<sup>1</sup> で変性されたモノエチレン性不飽和炭化水素 (b 1 b') 及びまた、モノエチレン性不飽和エーテル (b 1 b'') から選ばれる。ここで量は、コポリマー中の全モノマー単位の合計に対してのものである。

【0077】

(b 1 a)

モノマー (b 1 a) は、原則として、エチレン性不飽和基を含む全ての炭化水素であって良い。これらは、直鎖状又は分岐脂肪族炭化水素 (アルケン) 及び/又は脂環式炭化水素 (シクロアルケン) であって良い。これらは、エチレン性不飽和基の他に、芳香族基、特にビニル芳香族化合物を含む炭化水素であっても良い。二重結合が 1 位に位置しているエチレン性不飽和炭化水素が好ましい。通常、使用するモノマー (b 1 a) の少なくとも 80% が二重結合を 1 位に有しているべきである。

【0078】

「炭化水素」という用語は、プロペンのオリゴマー又は非分岐又は好ましくは分岐した (エチレン性不飽和基を有する) C<sub>4</sub> ~ C<sub>10</sub> オレフィンのオリゴマーを含むことが意図されている。使用するオリゴマーは、通常、数平均分子量 M<sub>n</sub> が、2300 g / モル以下である。好ましくは、M<sub>n</sub> は、300 ~ 1300 g / モル、及びより好ましくは 400 ~ 1200 g / モルである。イソブタンのオリゴマーが好ましく、該オリゴマーは、任意に付加的な C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> オレフィンをコモノマーとして含んで良い。イソブテンに基づいているこの種のオリゴマーは、通常の使用に従い、以下の記載では、「ポリイソブテン」と称されている。使用するポリイソブテンは、好ましくは 二重結合含有量が、少なくとも 70%、より好ましくは少なくとも 80% であるべきである。この種のポリイソブテン (反応性ポリイソブテンとも称されているが) は、この技術分野の当業者にとって公知であり、そして市販されている。

【0079】

上述したオリゴマーとは別に、本発明を行なうために適切なモノマー (b 1 a) は、特に、6 ~ 30 C 原子を含むモノエチレン性不飽和炭化水素を含む。このような炭化水素の例は、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、テトラデセン、ヘキサデセン、オクタデセン、エイコサン、ドコサン、ジイソブテン、トリイソブテン又はスチレンを含む。

【0080】

9 ~ 27 個、より好ましくは 12 ~ 24 個の C 原子 (炭素原子)、及び例えば 18 ~ 24 個の C 原子を有するモノエチレン性不飽和炭化水素を使用することが好ましい。異なる炭化水素の混合物を使用することも可能である。これらは、異なる炭化水素の技術的混合物 (technical mixture)、例えば技術的 C<sub>20-24</sub> 混合物であっても良い。

【0081】

モノマー (b 1 a) として、アルケン、好ましくは上述した数の C 原子を有する 1 - アルケンを使用することが特に好ましい。アルケンは、直鎖状又は少なくとも実質的に直鎖状であることが好ましい。「実質的に直鎖状」とは、存在する側基 (side group) がメチル又はエチル基のみ、好ましくはメチル基のみであることを意味することを意図している。

【0082】

また、上述したオリゴマー、好ましくはポリイソブテンも特に適切である。これにより、水性組成物中の処理性が改良されたことは驚くべきことであった。しかしながらオリゴマーは、唯一のモノマーとしてではなく、他のモノマー (b 1 a) との混合物の状態で使用することが好ましい。オリゴマー含有量が、全モノマー (b 1) の合計に対して 60 モル%を超えないことが適切であることが分かった。存在する場合には、オリゴマーの量は

10

20

30

40

50

、通常 1 ~ 60 モル%、好ましくは 10 ~ 55 モル%、及びより好ましくは 20 ~ 50 モル%、及び例えば約 20 モル%である。ポリイソブテンとの組み合わせのために適切なものは、特に、12 ~ 24 C 原子を有するオレフィンである。

【0083】

(b1b')

官能基 X<sup>1</sup> で変性されたモノエチレン性不飽和炭化水素 (b1b') は、原則として、エチレン性不飽和基を有し、及び炭化水素の 1 個以上の H が官能基 X<sup>1</sup> で置換された、全ての炭化水素である。

【0084】

これらは、アルケン、シクロアルケン、又は芳香族基を含むアルケンであって良い。これらは、二重結合が 位に位置するエチレン性不飽和炭化水素であることが好ましい。通常、モノマー (b1b') は、3 ~ 30 C 原子、好ましくは 6 ~ 24 C 原子、及びより好ましくは 8 ~ 18 C 原子を有している。これらは、1 個の官能基 X<sup>1</sup> を有していることが好ましい。モノマー (b1b') は、3 ~ 30 個の C、好ましくは 6 ~ 24 個の C、及びより好ましくは 8 ~ 18 個の C 原子を有する、直鎖状、又は実質的に直鎖状 - 不飽和 - 官能化アルケン及び / 又は 4 - 置換スチレンであることが好ましい。

10

【0085】

官能基 X<sup>1</sup> を使用して、処方物中のコポリマー (B) の溶解度、及び金属表面及び / 又はバインダーマトリックス中での固定 (anchoring) に影響を及ぼすことが可能であり、有利である。バインダー組成物及び金属表面の特性に依存して、この技術分野の当業者は、官能基の適切な選択を行う。官能基は、Si(OR<sup>3</sup>)<sub>3</sub> (R<sup>3</sup> = C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル)、-OR<sup>4</sup>、-SR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup><sub>2</sub>、-NH(C=O)R<sup>4</sup>、COOR<sup>4</sup>、-(C=O)R<sup>4</sup>、-COCH<sub>2</sub>COOR<sup>4</sup>、-(C=NR<sup>4</sup>)R<sup>4</sup>、-(C=N-NR<sup>4</sup><sub>2</sub>)R<sup>4</sup>、-(C=N-NR<sup>4</sup>-(C=O)-NR<sup>4</sup><sub>2</sub>)R<sup>4</sup>、-(C=N-OR<sup>4</sup>)R<sup>4</sup>、-O-(C=O)NR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup>(C=O)NR<sup>4</sup><sub>2</sub>、-NR<sup>4</sup>(C=NR<sup>4</sup>)NR<sup>4</sup>、-CSNR<sup>4</sup><sub>2</sub>、-CN、-PO<sub>2</sub>R<sup>4</sup><sub>2</sub>、-PO<sub>3</sub>R<sup>4</sup><sub>2</sub>、-OPO<sub>3</sub>R<sup>4</sup><sub>2</sub>、(R<sup>4</sup> = 各場合に独立して、H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル、アリール、アルカリ (ne earth) 金属塩) 又は -SO<sub>3</sub>H の群から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

20

【0086】

基 X<sup>1</sup> は、Si(OR<sup>3</sup>)<sub>3</sub> (R<sup>3</sup> = C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル)、-OR<sup>4</sup>、-NR<sup>4</sup><sub>2</sub>、-NH(C=O)R<sup>4</sup>、COOR<sup>4</sup>、-CSNR<sup>4</sup><sub>2</sub>、-CN、-PO<sub>2</sub>R<sup>4</sup><sub>2</sub>、-PO<sub>3</sub>R<sup>4</sup><sub>2</sub>、-OPO<sub>3</sub>R<sup>4</sup><sub>2</sub>、(R<sup>4</sup> = 各場合に独立して、H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル、アリール、アルカリ (ne earth) 金属塩) 又は -SO<sub>3</sub>H であることが特に好ましい。-COOH が極めて好ましい。

30

【0087】

適切なモノマー (b1b') の例は、例えばビニル酢酸、又は 10 - ウンデセンカルボン酸等の C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> (、) - エテニルカルボン酸、例えばビニルホスホン酸等の C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> (、) - エテニルホスホン酸、そのモノエステル、又はジエステル又は塩、アクリロニトリル、アルリルニトリル、1 - ブテンニトリル、2 - メチル - 3 - ブテンニトリル、2 - メチル - 2 - ブテンニトリル、1 - 、2 - 、3 - 又は 4 - ペンテンニトリル、又は 1 - ヘキセンニトリル等の C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> エテニルカルボニトリル、又は 4 - ヒドロキシスチレン又は 4 - カルボキシスチレン等の 4 - 置換スチレンを含む。2 種以上の異なるモノマー (b1b') の混合物を使用することも当然可能である。(b1b') は、10 - ウンデセンカルボン酸であることが好ましい。

40

【0088】

(b1b'')

ビニルエステル (b1b'') は、原則として公知の方法で、一般式 H<sub>2</sub>C = CH - O - R<sup>6</sup> のエーテル (但し、R<sup>6</sup> は、直鎖、分岐又は環式の、1 ~ 30 個の C 原子、好ましくは 2 ~ 20 個の C 原子、及びより好ましくは 6 ~ 18 個の C 原子を有する、好ましくは脂肪族炭化水素基である) である。このビニルエーテルは、基 R<sup>6</sup> 中の 1 個以上の H が、官能

50

基  $X^1$  (但し、 $X^1$ は、上述のように定義される)で置換された変性ビニルエーテルであっても良い。 $R^6$ は、直鎖状又は実質的に直鎖状の基で、存在する官能基  $X^1$ が任意に末端に位置することが好ましい基であることが好ましい。当然、2種以上の異なるビニルエーテル (b 1 b ") を使用しても良い。

【0089】

適切なモノマー (b 1 b ") の例は、1, 4 - ジメチルオールシクロヘキサンモノビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、又は *tert* - ブチルビニルエーテルを含む。

10

【0090】

本発明に使用されるコポリマー (C) を製造するために、モノマー (b 1 a) のみ、又はモノマー (b 1 b) のみ、又は他にモノマー (b 1 a) とモノマー (b 1 b) の混合物を使用することができる。モノマー (b 1 a) のみ、又はモノマー (b 1 a) とモノマー (b 1 b) の混合物を使用することが好ましい。モノマー (b 1 a) とモノマー (b 1 b) の混合物の場合、モノマー (b 1 a) とモノマー (b 1 b') の混合物が好ましい。混合物の場合、モノマー (b 1 b) の量は、全モノマー (b 1) の合計に対し、通常、0.1 ~ 60 モル%、好ましくは1 ~ 50 モル%、及びより好ましくは5 ~ 30 モル%である。

【0091】

20

モノマー (b 2)

本発明に従い、モノマー (b 2) として、30 ~ 70 モル%の、少なくとも1種の、4 ~ 8 C 原子を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸及び/又はその無水物 (b 2 a) 及び/又はその誘導体 (b 2 b) が使用される。ここで、量 (の数) は、コポリマー (B) 中の全モノマー単位の合計量に対してのものである。

【0092】

(b 2 a)

モノエチレン性不飽和ジカルボン酸 (b 2 a) の例は、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、メチレンマロン酸、又は4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸を含む。このモノマーは、ジカルボン酸の塩及び (可能な場合には) その環式無水物であっても良い。好ましいモノマー (b 1 a) は、マレイン酸及び/又はマレイン無水物である。

30

【0093】

(b 2 b)

モノエチレン性不飽和ジカルボン酸の誘導体 (b 2 b) は、ジカルボン酸と一般式が  $HO - R^1 - X^2_n$  (I) のアルコールとのエステル、及び/又はアンモニア及び/又は一般式が  $HR^2N - R^1 - X^2_n$  (II) のアミンとのアミド又はイミドである。各場合において、1, - 官能性アルコール及びアミンがそれぞれ好ましい。

【0094】

上記式中、 $X^2$ は、何れかの官能基である。同様に、官能基  $X^2$ を使用して、処方物中のコモノマー (B) の溶解度及び金属表面及び/又はバインダーマトリックス中の固定状態 (anchoring) に影響を及ぼすことが可能であり、有利である。この技術分野の当業者は、バインダー組成物と金属表面の特性に従い、官能基の適切な選択を行う。この基は、例えば、酸基又は酸基から誘導される基であって良い。特に、官能基は、 $-Si(OR^3)_3$  (但し、 $R^3 = C_1 \sim C_6$  アルキル)、 $-OR^4$ 、 $-SR^4$ 、 $-NR^4_2$ 、 $-NH(C=O)R^4$ 、 $-COOR^4$ 、 $-(C=O)R^4$ 、 $-COCH_2COOR^4$ 、 $-(C=NR^4)R^4$ 、 $-(C=N-NR^4_2)R^4$ 、 $-(C=N-NR^4-(C=O)-NR^4_2)R^4$ 、 $-(C=N-OR^4)R^4$ 、 $-O-(C=O)NR^4$ 、 $-NR^4(C=O)NR^4_2$ 、 $-NR^4(C=NR^4)NR^4$ 、 $-CSNR^4_2$ 、 $-CN$ 、 $-PO_2R^4_2$ 、 $-PO_3R^4_2$ 、 $-OPO_3R^4_2$ 、( $R^4 =$ 各場合に独立して、H、 $C_1 \sim C_6$  アルキル、アリール、アルカリ (ne earth) 金属塩) 又

40

50

は - S O<sub>3</sub>H の群から選ばれる 1 種であって良い。官能基は、- S H、- C S N H<sub>2</sub>、- C N、- P O<sub>3</sub>H<sub>2</sub> 又は S i ( O R<sup>3</sup> )<sub>3</sub> 及び / 又はこれらの塩が好ましく、及び - C N、又は - C S N H<sub>2</sub> が非常に好ましい。

## 【 0 0 9 5 】

( I ) 又は ( I I ) 中、官能基 X<sup>2</sup> の数 n は、通常 1、2 又は 3、好ましくは 1 又は 2 及びより好ましくは ( I ) である。

## 【 0 0 9 6 】

式 ( I ) 及び ( I I ) 中、R<sup>1</sup> は、( O H 基及び / 又は N H R<sup>2</sup> 基を、1 以上の官能基 X<sup>2</sup> に結合させる) 1 ~ 4 0 C 原子を有する ( n + 1 ) - 価の炭化水素基である。この基の中で、非隣接 C 原子が O 又は N によって置換されることも可能である。ここで、この基は 1、  
- 官能性の基であることが好ましい。

10

## 【 0 0 9 7 】

上述した式 ( I ) 及び ( I I ) 中、R<sup>2</sup> は、H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 炭化水素基、好ましくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル基、又は基 - R<sup>1</sup> - X<sup>2</sup><sub>n</sub> ( 但し、R<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> が上述の定義である ) である。R<sup>2</sup> は、好ましくは H 又はメチル、及びより好ましくは H である。

## 【 0 0 9 8 】

2 価の結合基の場合、R<sup>1</sup> は、1 ~ 2 0 個の C 原子、好ましくは 2 ~ 6 個の C 原子を有する直鎖状 1、  
- アルキレン基であることが好ましい。1, 2 - エチレン、1, 3 - プロピレン、1, 4 - ブチレン、1, 5 - ペンチレン、又は 1, 6 - ヘキシレン基が特に好ましい。更に好ましい基は、O 原子を有する基、例えば - C H<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> - O - C H<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> - 又は一般式が C H<sub>2</sub> - C H R<sup>7</sup> - [ - O - C H<sub>2</sub> - C H R<sup>7</sup> - ]<sub>m</sub> - ( 但し、m が 2 ~ 1 3 の自然数、及び R<sup>7</sup> が H 又はメチルである ) のポリアルコキシ基である。この種の結合基 R<sup>1</sup> を有する化合物 ( I ) 及び ( I I ) の例は、H O - C H<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> - C S N H<sub>2</sub>、H O - C H<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> - S H、H<sub>2</sub> N - C H<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> - S i ( O C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub>、H<sub>2</sub> N - ( - C H<sub>2</sub> - )<sub>6</sub> - C N、H<sub>2</sub> N - C H<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> - O H、又は H<sub>2</sub> N - C H<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> - O - C H<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> - O H を含む。

20

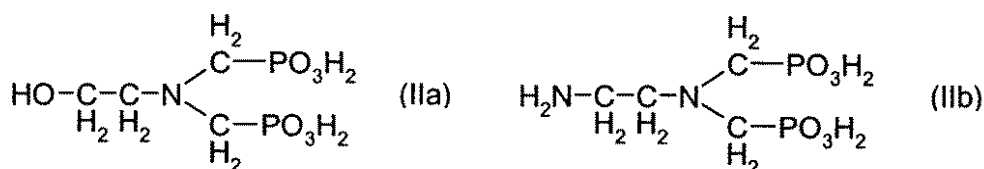
## 【 0 0 9 9 】

この基が 2 個以上の官能基を結合することが意図される場合、原則として、2 個以上の官能基が末端 C 原子に結合することが可能である。しかしながら、この場合、R<sup>1</sup> は 1 個以上の分岐を有していることが好ましい。分岐は、C 原子、又は好ましくは ( 1 個の ) N 原子を含んで良い。このような基を有する化合物 ( I I ) の例は、( ヒドロキシエチル ) アミノビスメチレンホスホン酸 ( I I a ) 又は ( アミノエチル ) アミノビスメチレンホスホン酸 ( I I b ) である。

30

## 【 0 1 0 0 】

## 【 化 1 】



40

## 【 0 1 0 1 】

ジカルボン酸の誘導体 ( b 2 b ) について、各場合において、ジカルボン酸の両 C O O H 基が化合物 ( I ) 及び / 又は ( I I ) でエステル化又はアミド化されていても良い。しかしながら各場合において、2 個の C O O H 基の内、1 個の C O O H 基のみがエステル化又はアミド化されることが好ましい。一般的に、イミドは、2 C O O H 基でのみ形成され得る。当然、これらは、2 個の隣接する C O O H 基であることが好ましいが、しかしながら、これらは、非隣接基であっても良い。

## 【 0 1 0 2 】

50

### モノマー ( b 3 )

本発明に従い使用されるコポリマー ( B ) は、構造単位として更に、 ( b 1 ) 及び ( b 2 ) とは異なるが、しかし ( b 1 ) 及び ( b 2 ) と共同重合可能な、 0 ~ 10 モル %、好ましくは 0 ~ 5 モル %、より好ましくは 0 ~ 3 モル % の他のエチレン性不飽和モノマーを含んで良い。この種のモノマーは、必要である場合には、コポリマーの特性の微調整に使用して良い。モノマー ( b 3 ) を含まないことが好ましい。

#### 【 0 1 0 3 】

モノマー ( b 3 ) の例は、特に、 ( メト ) アクリル酸又は ( メト ) アクリルエステル等の ( メト ) アクリル性化合物、又はブタジエン又はイソプレン等の共役二重結合を有する炭化水素を含む。 ( メト ) アクリルエステルは、例えば、 OH 又は COOH 基等の別の官能基を含んでも良い。追加的に、このモノマーは、2個以上の分離 ( isolate ) したエチレン性不飽和二重結合を有する、架橋作用を有するモノマーであっても良い。しかしながら、コポリマーは、過度に架橋されるべきではない。架橋モノマーが存在する場合、その量は全モノマーの合計に対して、通常 5 モル % を超えるべきではなく、好ましくは 3 モル % を超えるべきではなく、より好ましくは 2 モル % を超えるべきではない。

10

#### 【 0 1 0 4 】

本発明に従い使用されるモノマー ( b 1 )、 ( b 2 ) 及び ( b 3 ) の量については、既に上述した。 ( b 1 ) の量は、好ましくは 35 ~ 65 モル %、及び ( b 2 ) の量は、65 ~ 35 モル % ; 特に好ましくは、 ( b 1 ) の量は、40 ~ 60 モル %、及び ( b 2 ) の量は、60 ~ 40 モル % ; 及び極めて好ましくは、 ( b 1 ) の量は、45 ~ 55 モル %、及び ( b 2 ) の量は、55 ~ 45 モル % である。例えば、 ( b 1 ) と ( b 2 ) の量は、各場合において、約 50 モル % であって良い。

20

#### 【 0 1 0 5 】

##### コポリマー ( B ) の製造

本発明に従い使用されるコポリマー ( B ) の製造は、モノマーの遊離基重合を使用して行われることが好ましい。遊離基重合の実施については、必要とされる装置を含み、原則として、この技術分野の当業者にとって公知である。重合は、熱分解重合開始剤を使用することが好ましい。熱重合開始剤として、過酸化物 ( peroxide ) を使用することが可能であり、好ましい。当然、重合は、光化学的に行うこともできる。

30

#### 【 0 1 0 6 】

モノマー ( b 2 a ) として、 ( 化学的に可能である場合には ) ジカルボン酸の環式無水物を使用することが好ましい。無水マレイン酸を使用することが可能である。

#### 【 0 1 0 7 】

使用可能な溶媒は、好ましくは、トルエン、キシレン、脂肪族、アルカン、ベンジン又はケトン等の非プロトン性溶媒を含む。比較的高沸点 ( 特に沸点が約 150 以上 ) の長鎖モノエチレン性不飽和炭化水素モノマーが使用される場合、溶媒なしで処理 ( 操作 ) することも可能である。この場合、不飽和炭化水素自体が溶媒として作用する。

#### 【 0 1 0 8 】

熱重合開始剤を使用しての遊離基重合は、60 ~ 250、好ましくは 80 ~ 200、より好ましくは 100 ~ 180 の範囲、及び特に 130 ~ 170 の範囲で行うことができる。重合開始剤の量は、モノマーの量に対して、0.1 質量 % ~ 10 質量 %、好ましくは 0.2 質量 % ~ 5 質量 %、及び特に好ましくは 0.5 質量 % ~ 2 質量 % である。一般に、約 1 質量 % の量が好ましい。重合時間は、一般的には 1 ~ 12 h ( 時間 )、好ましくは 2 ~ 10 h、及び非常に好ましくは 4 ~ 8 h である。コポリマーは、この技術分野の当業者にとって公知の方法で、溶媒から分離することが可能であり、又この代わりに、溶媒を有しない状態で直接的に得ることが可能である。

40

#### 【 0 1 0 9 】

コポリマーが更に誘導体 ( b 2 b ) へと反応しない場合、存在する無水物基は、通常、加水分解されて対応するジカルボン酸単位を形成する。この場合、コポリマーの意図された使用に従い、進行手順は慎重に扱われる。

50

## 【 0 1 1 0 】

コポリマーが、水性バインダー組成物中で使用されるならば、水中での加水分解を行うことが望ましい。この目的のために、無水物基を含むコポリマーを水中に導入し、適切にゆるやかな加熱を行い、及び塩基を加えて加水分解することができる。100 以下の温度が適切であることがわかった。適切な塩基は、特に例えば、ジメチルエタノールアミン等の第3級アミンを含む。塩基の量は、(ポリマー中のジカルボン無水物単位に対して) 0.1 ~ 2当量、好ましくは0.5 ~ 1.5当量、及びより好ましくは0.7 ~ 1.2当量である。一般的には、使用する塩基の量は、無水物基(anhydride group)につき約1当量である。結果物であるコポリマーの水性溶液又は分散物は、この方法のための本発明の調合物を製造するために、直接的に使用することができる。しかしながら、当然、コポリマーは、この技術分野の当業者にとって原則として公知の方法で、分離(単離)することも可能である。

10

## 【 0 1 1 1 】

コポリマーが、有機溶媒に基づいたバインダー組成物中で使用される場合、コポリマーを例えば、THF、ジオキサソラン又はトルエン等の有機溶媒に溶解又は分散させ、そして化学両論的に必要とされる量の水を加え、そして塩基も加えることができる。上述のように、ゆるやかに加熱し、加水分解を行っても良い。この代わりに、水中での加水分解に続き、溶媒の交換を行うことも可能である。

## 【 0 1 1 2 】

モノエチレン性不飽和ジカルボン酸(b2b)の誘導体を含むコポリマーは、原則として、2種の異なる合成法(合成工程)により製造することができる。一方では、実際の重合用に、モノマーとして誘導体(b2b)を使用することが可能である。これらモノマーは、別の合成工程で、官能アルコール(I)及び/又は官能アミン(II)及びまた、ジカルボン酸、又は好ましくはこれらの無水物から予め製造して良い。

20

## 【 0 1 1 3 】

本発明の好ましい1実施の形態では、上述のように、第1に、モノマー(b1)及び非誘導エチレン性不飽和ジカルボン酸(b2a)から、コポリマーが製造される。好ましくは、この目的用のジカルボン酸は、(可能な場合には)実質的な無水物(internal anhydride)の状態で使用することが好ましく、無水マレイン酸の状態で使用することが特に好ましい。コポリマーが形成された後、(この合成の変形例において、)共重合したジカルボン酸単位、好ましくは対応するジカルボン酸無水物単位、及びより好ましくは無水マレイン酸単位を、官能性アルコール $\text{HO} - \text{R}^1 - \text{X}^2_n$  (I)及び/又はアンモニア及び/又は官能性アミン $\text{HR}^2\text{N} - \text{R}^1 - \text{X}^2_n$  (II)と、反応(重合反応に類似する反応)させることが可能である。

30

## 【 0 1 1 4 】

反応は、バルクで(溶媒なしで)行って良く、又は好ましくは適切な非プロトン性溶媒中に行なって良い。適切な非プロトン性溶媒の例は、特に、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、ジオキサソラン又はTHF等の極性非プロトン溶媒、及び所望により、トルエン又は脂肪族炭化水素等の非極性炭化水素を含む。

## 【 0 1 1 5 】

反応のために、例えば、非変性コポリマーを反応器中の溶媒中に導入することが可能であり、そして次に、所望の官能性アルコール $\text{HO} - \text{R}^1 - \text{X}^2_n$  (I)、アンモニア又は所望の官能基アミン $\text{HR}^2 - \text{N} - \text{R}^1 - \text{X}^2_n$  (II)を所望の量で加えることができる。官能化用の試薬(reagent)は、適切な溶媒中に事前に溶解させることが有利であって良い。誘導体化は、加熱して行なうことが好ましい。2 ~ 25 hの反応時間が適切であることがわかった。第1級アミン又はアンモニアを100 以下で使用する場合、対応するアミドが選択的に得られ、温度が高くなるに従い、イミドの形成も増加する。130 ~ 140 度では、既にイミドが専ら形成される。イミド構造の形成は避けられるべきであり、避けることが好ましい。

40

## 【 0 1 1 6 】

50

官能化のために使用される試薬の量は、官能化の所望の程度に依存する。適切であることがわかった量は、ジカルボン酸単位につき、0.5～1.5当量、好ましくは0.6～1.2当量、より好ましくは0.8～1.1当量、及び極めて好ましくは約1当量である。1当量未満が使用された場合、残った無水物基は、次の工程（段階）で加水分解して開かれる（オープンする：open）。

【0117】

2種以上の官能性アルコール  $\text{HO}-\text{R}^1-\text{X}^2_n$  (I) 及び/又はアンモニア、又は官能性アミン  $\text{HR}^2\text{N}-\text{R}^1-\text{X}^2_n$  (II) を使用することも、それぞれ当然可能である。最初にアルコール/アンモニア/アミンとの反応が起こり、その反応の後、更にアルコール/アンモニア/アミン成分が反応のために使用される一連の反応（反応シーケンス）も可能である。

10

【0118】

得られた変性コポリマーの有機溶媒は、架橋可能な有機調合物を処方するために直接的に使用可能である。しかしながら、この技術分野の当業者にとって公知の方法で、これら溶媒からポリマーを分離することも可能である。

【0119】

水性処方物中に導入するために、溶液中に水を適切に加え、そしてこの技術分野の当業者にとって公知の方法で有機溶媒を分離（除去）することが可能である。

【0120】

ポリマーの酸基の一部又は全てを中和することも可能である。水中での十分な溶解度又は分散性を確保するために、コポリマー溶液のPHは、通常少なくとも6、好ましくは少なくとも7であるべきである。非官能化コポリマーの場合、この価は、ジカルボン酸単位に対する約1当量の塩基に相当する。官能化コポリマーの場合、官能基  $\text{X}^1$  又は  $\text{X}^2$  は、当然、コポリマーの溶解特性に影響を及ぼす。中和のための適切な塩基の例は、アンモニア、アルカリ金属、及び水酸化アルカリ土類金属、酸化亜鉛、直鎖状、環式及び/又は分岐  $\text{C}_1-\text{C}_8$  モノ、ジ-、及びトリアルキルアミン、直鎖状又は分岐  $\text{C}_1-\text{C}_8$  モノ、ジ-、又はトリアルカノールアミン、特に、モノ、ジ-、又はトリアルカノールアミン、（直鎖状又は分岐  $\text{C}_1-\text{C}_8$  モノ、ジ-、又はトリアルカノールアミンの）直鎖状又は分岐  $\text{C}_1-\text{C}_8$  アルキルエーテル、及び、オリゴアミン及び例えば、ジエチレントリアミン等のポリアミンである。塩基は、無水物基の加水分解の後、又は（有利なことに）実際の加水分解中に使用可能である。

20

30

【0121】

コポリマーの分子量  $M_w$  は、所望の使用に従い、この技術分野の当業者によって選択される。1000～100000g/モル、好ましくは、1500～50000g/モル、より好ましくは2000～20000g/モル、極めて好ましくは3000～15000g/モル、及び例えば8000～140000g/モルの  $M_w$  が適切であることがわかった。

【0122】

本発明に従い使用される調合物を製造するために、単一のコポリマー（B）又は他に2種以上の異なるコポリマー（B）を使用することが可能である。原則として可能なこれらコポリマー（B）の中から、この技術分野の当業者は、腐食防止被膜の所望の特性に従い、所定の選択を行なうことが可能である。この技術分野の当業者にとって、コポリマー（B）の全ての種類が、バインダー組成物、溶媒又は表面の全ての種類に等しく適切であるわけではないことは明らかである。

40

【0123】

本発明に従い使用されるコポリマー（B）は、それぞれ処方物の全成分の量に対して、0.1質量%～40質量%、好ましくは0.2質量%～20質量%、及びより好ましくは0.5質量%～10質量%で使用される。

【0124】

溶媒（C）

50

成分(C)として、この調合物は、適切な溶媒を含む。適切な溶媒は、表面に調合物を均一に施すことを可能にするために、本発明に従い使用される成分を溶解、分散又は乳状化可能なものである。これらは、有機溶媒又は水であって良い。当然、異なる溶媒の混合物も可能である。

【0125】

有機溶媒の例は、トルエン、キシレン等の炭化水素又は、特に、粗製オイルの精練で得られるような特定の(与えられた)沸点範囲を有する炭化水素の混合物、THF等のエーテル、又はポリエチレングリコール等のポリエーテル、ブチルグリコール等のエーテルアルコール、ブチルグリコールアセテート等のエーテルアセテート、アセトン等のケトン、及びメタノール、エタノール又はプロパノール等のアルコールを含む。

10

【0126】

溶媒は、水又はほぼ(主として)水性溶媒の混合物が好ましい。このような溶媒は、少なくとも75質量%、好ましくは少なくとも85質量%、より好ましくは少なくとも90質量%、及び極めて好ましくは少なくとも95質量%の水を含む種の混合物として理解される。

【0127】

主として水性溶媒の混合物の別の成分は、水混和性溶媒である。例は、特に、n-ブタノール、ブチルグリコール、ブチルジグリコール、N-メチル-2-ピロロリドン又はN-エチル-2-ピロロリドン等の一般的な共溶媒(cosolvent)を含む。しかしながら、更なる成分は、水非混和性溶媒であっても良い。この種の溶媒は、フィルム形成助剤として、しばしば使用される。例は、ブチルグリコールアセテート、ブチルグリコールジアセテート又は2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール1-イソブチレート(Texanol(登録商標))を含む。

20

【0128】

溶媒又は溶媒混合物の量は、処方物の全成分の合計に対して、5質量%~83.9質量%である。この量は、被覆処方物の所望の特性に従いこの技術分野の当業者によって決定される。この量は、好ましくは10質量%~74.8質量%、より好ましくは20質量%~64.5質量%、及び例えば30~50質量%である。

【0129】

充填剤/顔料/染料(D)

30

本発明に従い使用される調合物は、更に、微粒子状の充填剤、顔料及び染料の群から選択される少なくとも1種の成分(D)を含む。

【0130】

微粒子状の充填剤は、一般的に無機充填剤である。充填剤及び/又は顔料は、当然、疎水化又は親水化の目的で追加的な有機被覆物を含んでいても良い。

【0131】

充填剤は、平均粒径が、10 $\mu$ mを超えるべきではない。好ましくは、平均粒径は、10nm~8 $\mu$ m、特に好ましくは100nm~5 $\mu$ m及び例えば2~4 $\mu$ mである。球又は略球形の場合、この数字は、直径を示し、例えば、針状形状粒子等、不規則的な形状の粒子の場合、この数字は、最も長い軸を示す。粒子サイズは、主要粒子サイズ(primary particle size)を意味する。この技術分野の当業者は、微細に分割(微粒子状)された固体が、より大きな粒子に塊状化することがしばしば発生し、使用のために強く攪拌しなければならないことを認識している。粒子径は、被膜の所望の特性に従い、この技術分野の当業者によって選択される。

40

【0132】

顔料は、特に、抗腐食性顔料であって良い。これらは、活性及び非活性(不動性)耐腐食顔料の両方を含んで良い。

【0133】

活性耐腐食顔料の例は、特に、ホスフェート(燐酸塩)、以下の物質に基づく顔料等のホスフェート含有又は変性ホスフェート物(但し、上記物質は、亜鉛ホスフェート、亜鉛

50

アルミニウムオルトホスフェート、亜鉛モリブデンオルトホスフェート、亜鉛アルミニウムモリブデンオルトホスフェート、カルシウム水素ホスフェート、亜鉛カルシウムストロンチウムオルトホスフェートシリケート、亜鉛アルミニウムポリホスフェート、ストロンチウムアルミニウムポリホスフェート、亜鉛カルシウムアルミニウムストロンチウムオルトホスフェートポリホスフェートシリケート、及びカルシウムアルミニウムポリホスフェートシリケートである)を含む。更なる例は、無機ホスフェートと電気化学的に活性な(低溶解性の)有機腐食抑制剤を含むが、該有機腐食抑制剤は、5-ニトロイソフタル酸のZn塩又はCa塩で変性された、亜鉛ホスフェート等のものである。更に、鉄ホスファイド、亜鉛ヒドロキシホスファイド、バリウムメタボレート、又は亜鉛ボロホスフェート等のホウ珪酸塩、亜鉛モリブデン酸塩、ナトリウム亜鉛モリブデン酸塩又はカルシウムモリブデン酸塩等のモリブデン酸塩、カルシウムイオンで変性されたアモルファスSiO<sub>2</sub>等のイオン交換特性を有する顔料、又は対応する変性されたシリケート、ZnO等の金属酸化物、又は他に亜鉛ダスト等の金属粉を含む。当然、例えば、5-ニトロイソフタル酸のZn塩又はCa塩等の一般的な有機耐腐食顔料も使用可能である。

10

## 【0134】

不活性耐腐食顔料は、腐食成分の拡散路(diffusion pathway)を長くし、そして従って、耐腐食性を高める。例は、特に、マイカ、ヘマタイト、フィロシリケート等の小板状又は薄板状顔料、珪灰石、タルク等の直鎖状ポリシリケート、又はアルミニウム小板、又は鉄小板等の金属小板を含む。

20

## 【0135】

耐腐食顔料の更なる例は、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 6th Edition 2000, Electronic Releaseの「Pigments, 4.2 Anticorrosive Pigments」に開示されている。

## 【0136】

この顔料は、一般的な着色顔料及び/又は有効顔料(effect pigment)であっても良い。

## 【0137】

有効顔料は、小板状構造を有し、そして表面被膜に特定の装飾色を与える全ての顔料を意味する。有効顔料は、この技術分野の当業者にとって公知である。例は、アルミニウム、鉄、又は銅顔料等の純金属顔料、二酸化チタン被覆マイカ、酸化鉄被覆マイカ、混合酸化物被覆マイカ(例えば、二酸化チタン及びFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でのもの)、金属酸化物被覆アルミニウム、又は液晶顔料を含む。

30

## 【0138】

着色顔料(color pigment)は、特に、塗装工業で使用可能な、一般的な有機又は無機吸収顔料である。有機吸収顔料の例は、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、及びピロロピロール顔料である。無機吸収顔料の例は、酸化鉄顔料、二酸化チタン、及びカーボンブラックである。

## 【0139】

染料の例は、アゾ、アジン、アントラキノン、アクリジン、シアニン、オキサジン、ポリメチン、チアジン、及びトリアリールメタン染料である。これらの染料は、塩基性又はカチオン性染料、媒染染料、直接染料(direct dye)、分散染料、地染染料(ingrain dye)、バット染料、金属錯体染料、反応性染料、酸染料、硫化染料、カップリング染料又は直接的染料(substantive dye)である。

40

## 【0140】

充填剤は、被膜の特性、例えば、硬度、流動性、又は有効顔料の配向(orientation)に影響を及ぼすために使用することができる。充填剤は、しばしば色彩的に不活性であり、すなわち、その固有の吸収性は低く、そして屈折率は被膜媒体のものに類似する。充填剤の例は、タルク、カルシウムカルボネート、カオリン、バリウムサルフェート、マグネシウムシリケート、アルミニウムシリケート、結晶性二酸化珪素、アモルファスシリカ、酸化アルミニウム、例えば、ガラス、セラミック又はポリマーで形成され、サイズが例えば0 .

50

1 ~ 10  $\mu\text{m}$ の、マイクロビーズ、又は中空マイクロビーズを含む。充填剤として、ウレア-ヒルムアルデヒド縮合物生成物、微粉化ポリオレフィンワックス又は微粉化アミドワックス等の所望の如何なる固体不活性有機粒子を使用することも追加的に可能である。不活性充填剤は、それぞれ混合物の状態で使用して良い。しかしながら、各場合において、1種のみ充填剤が使用されることが好ましい。

#### 【0141】

成分(D)は、1質量% ~ 70質量%の量で使用される。正確な量は、被膜の所望の特性に従い、この技術分野の当業者によって設定される。この量は、好ましくは5質量% ~ 60質量%、及びより好ましくは10質量% ~ 50質量%である。

#### 【0142】

顔料及び/又は充填剤を使用する場合、15体積% ~ 40体積%、好ましくは20体積% ~ 40体積%、及びより好ましくは20体積% ~ 35体積%の顔料体積濃度(PVCS)を有していることが適切であることがわかったが、本発明はこれに限られるものではない。

#### 【0143】

成分(D)の特性と量は、被膜の目的とする使用に従い、この技術分野の当業者によって決定される。本発明の特に好ましい1実施の形態では、クロム含有成分(D)は使用されない。異なる成分(D)の混合物も、当然に使用可能である。

#### 【0144】

下塗(下地)用の調合物は、一般的に、中間被膜又は頂部被膜用の調合物よりも高度に着色される。

#### 【0145】

下地用の調合物は、一般的には、少なくとも1種の活性耐腐食顔料を含み；中間被膜用の調合物は、少なくとも1種の不活性耐腐食顔料を含み；及び頂部被膜用の調合物は、少なくとも1種の着色顔料及び/又は少なくとも1種の染料を含む。

#### 【0146】

特に好ましい1実施の形態では、下地用の調合物は、少なくとも1種の活性耐腐食顔料、少なくとも1種の充填剤、及び好ましくは少なくとも1種の着色顔料を含む。

#### 【0147】

##### 更なる成分(E)

成分(A) ~ (D)以外に、本発明に従い使用される調合物が、1種上の助剤及び/又は添加剤(E)を含むことも可能である。このような助剤及び/又は添加剤は、被膜(coat)の特性を微調整するように作用する。これらの量は、(溶媒を除いて)全成分の合計に対して、通常20質量%以下、好ましくは10質量%以下である。

#### 【0148】

適切な添加剤の例は、流動性助剤、UV吸収剤、光安定剤、遊離基除去剤、温度-架橋触媒、スリップ添加剤、重合抑制剤、消泡剤、乳化剤、揮発分除去剤、湿潤剤、分散剤、粘着促進剤、流れ制御剤、フィルム形成助剤、流動性制御添加剤(シックナー)、難燃剤、乾燥促進剤、抗スキニング剤、他の腐食抑制剤、又はワックス及びマット化剤を含む。この種の添加剤は、例えば、「Lack additive」[Additives for coatings]、Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim編, New York, 1998、又はDE-A 19914896、カラム13、56行目~カラム15、54行目に開示されている。

#### 【0149】

##### 調合物の製造

本発明の調合物は、調合物の全成分を強く攪拌することにより製造することができる。適切な攪拌又は分散アセンブリは、この技術分野の当業者にとって公知である。

#### 【0150】

本発明の好ましい1実施の形態では、第1に、バインダー組成物(A)、コポリマー(B)、及び少なくとも溶媒(C)の一部から分散物を製造することができる。バインダ

10

20

30

40

50

ー ( A ) が第 1 分散物の場合、当然、このバインダーは予備分散された状態である。バインダーが固体として存在する場合には、溶液又は第 2 分散物が最初に製造される。コポリマー ( B ) は、同様に、分散物、乳濁液、又は溶媒中の溶液中に使用されることが好ましい。この目的のために、コポリマー ( B ) の製造の間に得られる、コポリマー ( B ) の溶液又は乳濁液を ( 予めコポリマーを追加的に分離することなく ) 使用することが好ましい。

【 0 1 5 1 】

次に、成分 ( D ) 及び他の何れかの成分 ( E ) を、最初の分散物中に溶解又は分散させて良い。

【 0 1 5 2 】

方法の実施

本発明の調合物は、腐食防止被膜を金属性表面 ( metallic surface ) に施すために使用される。この被膜は、下地被膜 ( I ) 、中間被膜 ( I I ) 、頂部被膜 ( I I I ) 等の全ての種類の腐食防止被膜であって良い。当然、この腐食防止被膜物は、これら被膜の少なくとも 2 種、又は 3 種の被膜の全部の特性を併せ持ち、単純化された被膜組成物に寄与する被膜であって良い。被覆は、製造被覆 ( shop coating ) であっても良い。この技術分野の当業者は、製造被覆とは、スチール部品の製造の間 ( 従って、例えば、部品部分の溶接の間 ) 、腐食制御を確実なものとするために、新しく作り出されたスチールに施すことができる被覆であることを理解する。

【 0 1 5 3 】

本発明の方法は、 O M E 保護 ( 最初の保護 ) に有効に作用し、又他に修復用に有効に作用する。

【 0 1 5 4 】

通常、本発明の方法を行なうために、工程 ( 0 ) で、金属性表面を作成することが有利であるが、このことは全てのケースに必要なわけではない。腐食防止手段を行うために表面を作成することについて、この技術分野の当業者は、洗浄により全ての汚れを除去し、そして腐食制御手段を施すのに適切な表面粗さを設定することを理解する。洗浄手段の例は、水又は溶媒での洗浄、適切な処方物での酸洗 ( pickling ) 、又は高圧洗浄を含む。更なる手段の例は、磨耗 ( アブレーション ) 、及び特に、表面のブラスト ( 吹付 ) 、例えばサンドブラスト、及び又フレームブラストを含む。このような操作において、全ての付着被膜を除去し、金属の地金 ( 光輝金属表面 ) を露出することができる。しかしながら、あまり強くない方法を使用し、付着力が弱い被膜のみを除去し、損なわれていない被膜を表面に残すことも可能である。この目的のための可能な技術として、スウィープブラストとしての技術が公知である。

【 0 1 5 5 】

本発明の方法を行なうために、大気条件下で架橋可能な上述した調合物を使用して、厚さが少なくとも 1 5  $\mu$  m の少なくとも 1 種の腐食防止被膜が金属性表面に施される。

【 0 1 5 6 】

この腐食制御 ( 防蝕 ) は、光輝金属性表面 ( bright metallic surface ) に直接的に施すことができる他、腐食防止被膜で既に予備被覆された表面に施しても良い。

【 0 1 5 7 】

この少なくとも 1 種の腐食防止被膜は、下地被膜 ( I ) であることが好ましく、該下地被膜 ( I ) は、光輝金属 ( 金属の地金 ) に直接的に施すことが可能であり、又製造被覆された金属表面に施すことができる。任意に施され得る製造被覆は、同様に、本発明の処方物、又は他に異なる処方物を使用して得ることができる。

【 0 1 5 8 】

被覆は、この技術分野の当業者にとって公知の方法で行うことができる。調合物は、ブラシがけ又はスプレーがけにより施すことが好ましい。

【 0 1 5 9 】

表面を被覆した後、工程 ( 2 ) において、大気条件下で、施された被膜が硬化される。

10

20

30

40

50

最も単純な場合には、硬化は、溶媒体が徐々に蒸発することによって行なわれる。使用するバインダーの性質に依存して、他の架橋工程を行っても良い。これについての詳細はすでに上述した。

【0160】

所望の腐食防止被膜の厚さに依存して、単一操作で被膜の全てを施しても良く、又は他に、腐食防止被膜を所望の厚にするために、同種類の複数の層を次々に施し、及び各場合に硬化させることも可能である。

【0161】

下地被膜(I)の上に別の腐食防止被膜を施すことも可能である。更なる被膜の特性と数は、この技術分野の当業者によって決定される。特に、更なる操作で、下地被膜(I)に、中間被膜(II)と頂部被膜(III)を設けることができる。下地被膜(I)と結びついて、望ましくない効果が発生しなければ、この目的のために、原則として任意の被膜組成物を使用することができる。本発明に従い使用されるコポリマー(B)は、更なる被膜の下地被膜への粘着(付着)を改良する。有利なことに、下地被膜(I)のために、中間被膜(II)のために、及び頂部被膜(III)のために、本発明に従う調合物を使用することができる。

10

【0162】

本方法の、好ましい別の実施の形態では、最初に、統合された下地被膜(Ia)が施されるが、該統合された下地被膜(Ia)には、頂部被膜(III)を直接的に施すことができる。従って、統合された下地被膜は、下地被膜(I)と中間被膜(III)の特性を結合する(合わせ持つ)ものである。

20

【0163】

本方法の、別の好ましい実施の形態では、上部からの被覆を必要としない統合された下地被膜(Ib)のみが施される。従って、統合された腐食防止被膜は、3種の全被膜の特性を合わせ持つものである。

【0164】

本発明に従う、硬化した、少なくとも1種の腐食防止被膜の厚さは、少なくとも15 μm、好ましくは少なくとも25 μm、より好ましくは少なくとも40 μm、極めて好ましくは少なくとも60 μm、及び例えば少なくとも100 μmである。この厚さは、被膜の所望の特性と、最終的な使用状態に従い、この技術分野の当業者にとって公知の方法で設定される。

30

【0165】

製造被覆は、一般的には薄く、例えば、15~25 μmである。製造被覆のものではない腐食防止被膜の厚さは、通常、少なくとも25 μm、好ましくは少なくとも40 μm、特に好ましくは少なくとも60 μm、及び極めて好ましくは、少なくとも100 μmである。

【0166】

全体の被膜厚さ、すなわち施した腐食防止被膜全部の合計の厚さの上限は、2 mm、好ましくは1.5 mm未満、より好ましくは1 mm未満、非常に好ましくは800 μm未満、及び特に500 μm未満である。

40

【0167】

以下に実施例を用いて本発明を説明する。

【0168】

パートA - 使用するコポリマーの合成

コポリマーA

MAN(無水マレイン酸)/C<sub>12</sub>オレフィンのコポリマー(モル割合1/1)

2 lのパイロットスケールの攪拌器に、176.4 g(1.05モル)のn-ドデセン-1-eneを挿入し、窒素ガスを吹き込み、そして150 に加熱した。6時間の過程にわたり、147.1 gの溶融無水マレイン酸(80、1.50モル)の供給流1、及び75.6 g(0.45モル)のn-ドデセン-1-ene中、4.1 gのジ-tert

50

- ブチルペルオキシド (モノマーに対して1%) の供給流2を滴下させて加えた。反応混合物を、150 で2時間攪拌した。これにより、薄く黄色がかった固体樹脂が得られた。

【0169】

第2の方法工程(method step)では、コポリマーに導入されたMAn単位が、加水分解して開かれた(オープンされた)。

【0170】

この目的のために、1l(リットル)の丸底フラスコ中に、上述のように得られた124.9gのコポリマーを粉碎し、332gの水中に懸濁させ、そして100 に加熱した。1時間の過程にわたり、41.7gのジメチルエタノールアミンを滴下して加え、そしてこの混合物を100 で更に6時間攪拌した。これにより、固体含有量が25.8%の溶液を得た。

10

【0171】

コポリマーB

MAn/C<sub>12</sub>オレフィン/ポリイソブテン1000(モル割合1/0.8/0.2)のコポリマー

アンカー攪拌器と内部温度計を有する2lのパイロットスケールの攪拌器中で、1000g/モルのM<sub>n</sub>を有する、600.0g(0.6モル)の高反応性ポリイソブテン(-オレフィン含有量>80%)(Glossopal(登録商標)、BASF)及び322.5g(1.92モル)のC<sub>12</sub>オレフィンを攪拌し、そして窒素を導入しながら150 で加熱した。次に、6h(時間)に渡り、294.0gの無水マレイン酸(80、3.0モル)からなる供給流1、及び13.0gのジ-tert-ブチルペルオキシド(モノマーに対し、1%)と80.6g(0.48モル)のC<sub>12</sub>オレフィンからなる供給流2を計量導入した。供給流1及び2の後に、150 で更に2時間攪拌した。これにより、黄色がかった固体ポリマーを得た。

20

【0172】

MAn単位の加水分解性オープニング(開放)のために、上述のように得られた150gのコポリマーを粉碎し、400gの水中に懸濁させ、そして100 に加熱した。1時間の過程にわたり、30.9gのジメチルエタノールアミンを滴下して加え、そして、この混合物を100 で更に6時間攪拌した。これにより、固体含有量が26.8%の溶液を得た。

30

【0173】

コポリマーBのK値は、22.6(H.Fikentscher, Cellulose-Chemie, vol.13, pp58-64及び71-74(1932)の方法により、25、及び未修正pHで、1質量%濃度中で測定)であった。

【0174】

パートB - 挙動試験

市販の塗装用の水性スチレン-アクリレート分散物(Acronal(登録商標)Optive 410, BASF Corp.)に基づいた腐食防止処方物を使用し、挙動試験(performance testing)を行った。使用した分散物は、以下の特性を有していた。

40

【0175】

【表 1】

固体含有量	49 - 51 %
pH	7.5 - 8.5
ブルックフィールド粘度	500 - 1000 cps
密度	1.06 g/cm <sup>3</sup>
MFFT (フィルム形成最低温度 (ASTM D 2354))	約 12°C
粒子径	約 110 nm

10

## 【0176】

本発明の処方物を製造するために、3質量%の各コポリマーA又はBを上述したスチレン-アクリレート分散物に加えた(分散物の固体部分に基づいて、固体コポリマーとして計算)。これは、コポリマーA及びBの上述した水性乳濁液を使用して、それぞれ行なわれた。比較を目的として、3質量%の、市販の通常のスチレン-アクリル酸コポリマーを分散物の他の試料に加えた。追加的に、ポリマー防蝕剤を加えることなく、別の試料を作成した。使用した分散物を表1にまとめた。

## 【0177】

【表 2】

No.	使用した腐食防止ポリマー
本発明の実施例 1	コポリマー A (MAn/C <sub>12</sub> オレフィン (1/1))
本発明の実施例 2	コポリマー B (MAn/C <sub>12</sub> オレフィン/ポリイソブテン 1000 (1/0.8/0.2))
比較例 1	-
比較例 2	スチレン-アクリル酸コポリマー (約 35 モル% アクリル酸)、 M <sub>w</sub> 4700 g/mol

20

表 1: 被覆材料 (被膜材料) の調合用に使用した分散物

30

## 【0178】

腐食防止プライマー (下塗剤) 用のガイドライン処方物

スチレン-アクリレートコポリマーの得られた水性分散物を使用し、及び腐食防止ポリマーを添加、及び添加することなく、以下の規定に従って調合物を製造した。

## 【0179】

それぞれ 393.4 g の水性ポリマー分散物を、被覆材料用の 2.2 g の市販されている消泡剤 (ポリシロキサンとポリグリコール中疎水性固体の混合物; BYK (登録商標) 022, Byk) と混合し、この後、0.6 g の陰イオン性分散物 (脂肪アルコールアルコキシレートの酸性燐エステル; Lutensit (登録商標) A-EP, BASF AG)、11.0 g の濃縮 (凝縮) アンモニアから成る混合物、及び 58.6 g の水を、ディスペーマットを使用して加えた。これに加え、7.2 g のフェノキシプロパノール (フィルム-形成助剤) 及び 7.2 g のベンジンの混合物、180-210 (フィルム形成助剤) を攪拌させながら加えた。

40

## 【0180】

次に、85.0 g のヘマタイト顔料 (Bayferrox (登録商標) 130M, Lanxess)、亜鉛ホスフェートに基づいた 82.1 g の耐腐食顔料 (変性亜鉛ホスフェートからの Heucophos (登録商標) ZPZ, Heubach)、36.0 g のマグネシウムシリケート (充填剤; タルク 20M2, Luzenac)、及び硫酸バリウムと硫化亜鉛に基づく 127.8 g の充填剤 (30質量% ZnS) (Litopone (登録商標) L) を加えた。全混合物をガラスビーズ (3 mm) で、少なくとも 30 分分散

50

させた。

【0181】

この後、更に攪拌させながら、更に166.4gのポリマー分散物、1.9gのBYK（登録商標）022、及び3.7gの水と市販されている腐食抑制剤（腐食防止剤L1，Erbsloh）の1：1混合物を加え、篩によりガラスビーズを除去した。最後に、このバッチ（堆積物：batch）を3.7gの市販されているウレアベースのシックナー（Collacral PU85、BASF AG）の25%濃度(strength)溶液、及び13.2gのブチルグリコール（溶媒）と混合し、及び所望により濃縮アンモニアを使用してpHを約9.5に調製した。これにより、固体含有量が61%で、顔料/体積濃度(PVC)が23%の1000gの腐食防止プライマーを得た。

10

【0182】

処方物のスチールパネルへの被覆、塩スプレー試験のための調合

試験下のプライマーを、所望の粘度(300~1000mPa (ICIRototinner sphere))にまで、完全に脱イオンした水で希釈し、そしてボックスセクションドクターブレードを使用し、洗浄された、メッキされていないスチールパネル(200x80x0.9mm)に塗装した。スロットサイズは、乾燥したフィルムの厚さが60~85µmになるように選択された。

【0183】

室温で6日間、そして50の温度調節で1日間乾燥させた後、腐食防止のために、テストパネルの反対側を溶媒ベースの被覆材料で被覆し、そして、縁部をセロハンテープでマスクした。

20

【0184】

最後に、この金属テストパネルの（試験される側である）プライマーで被覆された側に、傷付器(scorer)で、支持体までひっかき傷を付けた。

【0185】

塩スプレー試験/評価

テストパネルを使用し、DIN-EN-ISO7253に従い、塩スプレー試験を行った（試験の継続時間：240h）。

【0186】

腐食挙動の評価について

表面腐食

金属試験パネルの合計表面積に対する腐食された表面の割合、[%]で表示。

30

【0187】

クロスカット (DIN-EN-ISO2409に従う)

被膜の支持体への粘着(付着)を測定するために、クロスカット試験を行った。この目的のために、塩スプレー試験の後、複数個の切込(カット)(直線距離、2mm)を含む格子を被膜に刻み、この格子に粘着テープを貼り、そしてその後、粘着テープを除去した。テープを除去した後、格子の外観を評価した。以下の基準に従い、0~5のスコアで評価した。

【0188】

GT0 切込の縁は、完全に滑らかで、格子の四角領域は剥離されていない。

40

【0189】

GT1 切込の縁に沿って、被膜が剥離されているが、しかし、剥離された領域は、実質的にクロスカット領域の15%以下である。

【0190】

GT2 剥離された格子領域が、有意に15%を超え、しかし、実質的に35%以下である。

【0191】

GT3 切込の縁に沿ったスジ(strip)の広範囲にわたり、被膜が部分的又は広範囲に剥離しているか、又は、四角領域が部分的又は完全に剥離している。

50

【 0 1 9 2 】

G T 4 しかしながら、影響を受けたクロスカット領域が 6 5 % 以下である。

【 0 1 9 3 】

G T 5 剥離が G T 4 よりも大きい ( 厳しい ) ものに分類されるもの。

【 0 1 9 4 】

塩スプレー試験の直後、このテストを 1 度行い、そして金属試験パネルを 1 日間乾燥させた後 2 回目を行った。

【 0 1 9 5 】

試験の結果を表 2 に示す。

【 0 1 9 6 】

試料表面の写真を図 1 に示す。

10

【 0 1 9 7 】

表 1 及び写真 1 のデータは、ポリマー防蝕剤 ( 腐蝕防止剤 ) を使用しなかった試料と比較してのみならず、アクリル酸及びスチレンのコポリマーを比較しても、本発明に従い使用されたコポリマー ( B ) にり、腐食が大きく抑制されていることを示している。これに対し、腐食防止剤のない比較試料では、表面の約 9 0 % が腐食を被り、スチレン - アクリル酸ポリマーを使用した第 2 の比較試料では、表面の約 6 0 % が腐食を被り、本発明の例では、その値は表面の 5 % ~ 1 5 % のみであった。本発明に従い使用したコポリマーは、腐食防止被膜に特に有利である。

【 0 1 9 8 】

20

【表 3】

	本発明の実施例 1	本発明の実施例 2	比較例 1	比較例 2
ポリマー性腐食防止剤	コポリマー A MAN/C <sub>12</sub> オレフィン コポリマー (1/1)	コポリマー B MAN/C <sub>12</sub> オレフィン/PIB1000 (1/0.8/0.2)	無	アクリル酸-スチレン コポリマー
処方物の pH	9.3	9.2	9.6	9.6
被覆厚さ [ $\mu\text{m}$ ]	65 から 82	67 から 77	66 から 84	76 から 89
表面腐食	約 5%	約 15%	約 90%	約 60%
再乾燥後の クロスカット フロイングテスト	0-2 0-2	1-2 0-2	5 0-2	0-2 0-2

表 2: 塩スプレーテストの結果

【図面の簡単な説明】

【0199】

【図 1】 試料表面の写真を示した図である。

10

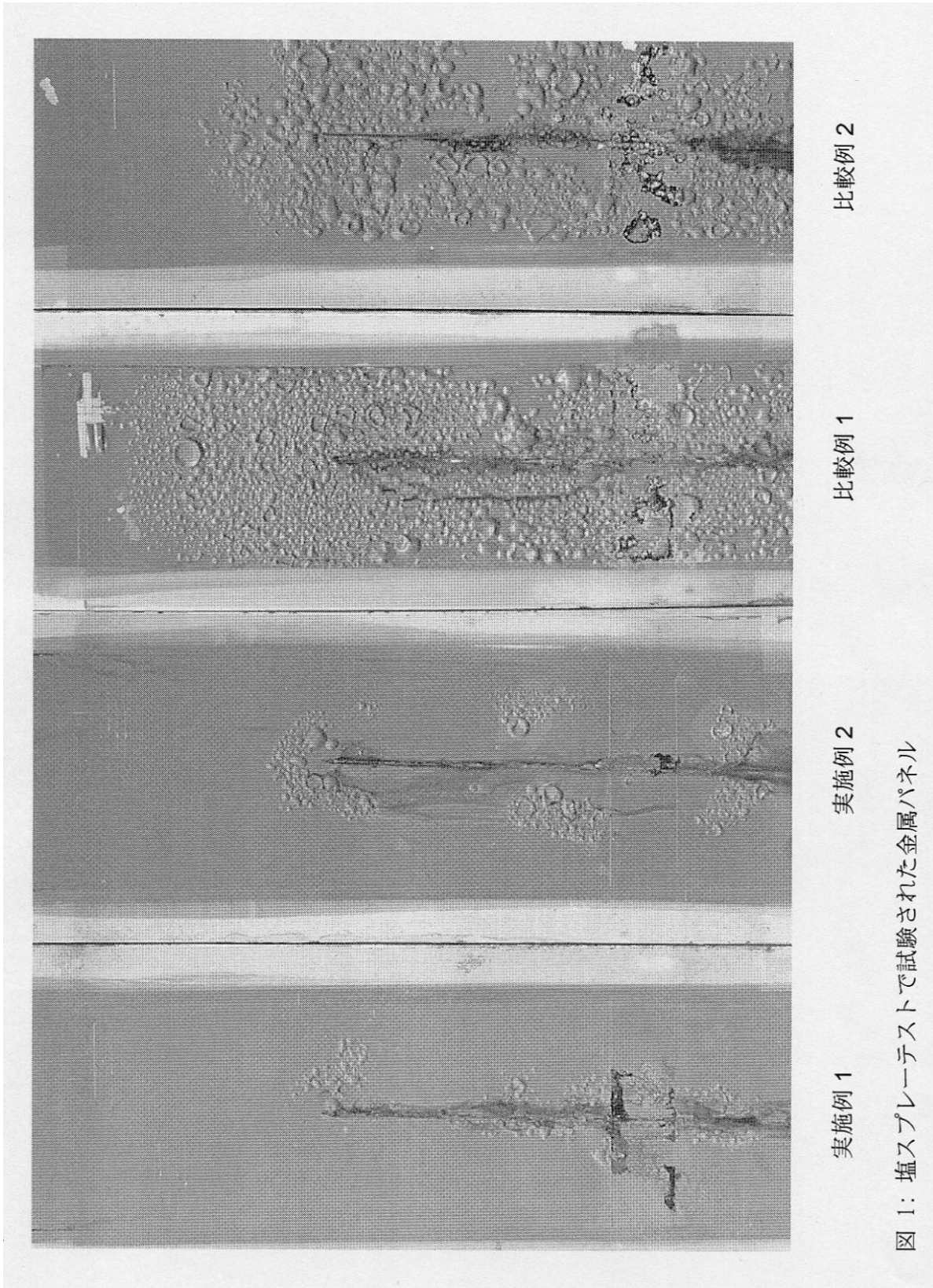
20

30

40

50

【 図 1 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成18年11月15日 (2006.11.15)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

## 【補正の内容】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

少なくとも以下の成分：

(A) 15質量%～70質量%の、大気条件下で硬化可能な少なくとも1種のバインダー組成物(A)、

(B) 0.1質量%～40質量%の少なくとも1種のポリマー防蝕剤、

(C) 5質量%～83.9質量%の少なくとも1種の溶媒、

(D) 1質量%～70質量%の、微粒子状の充填剤、顔料及び染料から成る群から選ばれる、少なくとも1種の成分(D)、

(但し、量はそれぞれ、上記処方全成分の合計量に対する量である。)

を含む、腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤であって、

防蝕剤が、以下のモノマー性構造単位：

(b1) 70モル%～30モル%の、少なくとも1種の、9～27C原子を有するモノエチレン性不飽和炭化水素(b1a)及び/又は官能基 $X^1$ で変性されたモノエチレン性不飽和炭化水素(b1b')及びビニルエーテル(b1b'')から成る群から選ばれる少なくとも1種のモノマー(c1b)、

(b2) 30モル%～70モル%の、少なくとも1種の、4～8C原子を有するモノエチレン性不飽和ジカルボン酸、及び/又はその無水物(b2a)及び/又はその誘導体(b2b)、

(但し、誘導体(b2b)が、ジカルボン酸と一般式が $HO-R^1-X^2_n$ (I)のアルコールとのエステル、及び/又はジカルボン酸とアンモニア及び/又は一般式が $HR^2N-R^1-X^2_n$ (II)のアミンとのアミド又はイミドであり、そして、

$R^1$ が、非隣接C原子がO及び/又はNによって置換されても良い、1～40C原子を有する(n+1)-価の炭化水素基を表し、

$R^2$ が、H、 $C_1$ ～ $C_{10}$ 炭化水素基、又は $-(R^1-X^2_n)$ であり、

nが、1、2又は3であり、

$X^2$ が、 $-Si(OR^3)_3$ (但し、 $R^3=C_1$ ～ $C_6$ アルキル)、 $-OR^4$ 、 $-SR^4$ 、 $-NR^4_2$ 、 $-COOR^4$ 、 $-(C=O)R^4$ 、 $-COCH_2COOR^4$ 、 $-CSNH_2$ 、 $-CN$ 、 $-PO_2R^4_2$ 、 $-PO_3R^4_2$ 、 $-OPO_3R^4_2$ 、(但し、 $R^4=H$ 、 $C_1$ ～ $C_6$ アルキル、アリール)又は $-SO_3H$ の群から選ばれる官能基を表す。)、及び、

(b3) 0モル%～10モル%の、(b1)及び(b2)とは異なるが、(b1)及び(b2)と共重合可能な、他のエチレン性不飽和モノマー、(但し、量はそれぞれ、コポリマー中の全モノマー単位の合計量に対する量である。)

から合成される少なくとも1種のコポリマー(B)であることを特徴とする腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項2】

モノマー(b2a)がマレイン酸及び/又は無水マレイン酸であることを特徴とする請求項1に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項3】

コポリマー(B)が、少なくとも1種のタイプ(b1a)のモノマーを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項4】

モノマー(b1a)が、12～24C原子を有するモノエチレン性不飽和炭化水素であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項5】

コポリマーが更に、全モノマー(b1)の量に対して1～60モル%の、少なくとも1種の反応性ポリイソブテンを含むことを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 6】

官能基  $X^2$  が、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-COOH$ 、 $-CSNH_2$ 、 $-CN$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-SO_3H$ 、又はこれらの塩の群から選ばれる一種であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 7】

成分 (D) の量が、10 質量% ~ 50 質量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 8】

クロム非含有調合剤であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 9】

バインダー組成物が、ポリアクリレート及びスチレン - アクリレートコポリマー (A1)、スチレン - アルカジエンポリマー (A2)、ポリウレタン (A3)、又はアルキド樹脂 (A4) の水性又はほぼ水性の分散物の群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 10】

バインダー組成物が、ポリアクリレートの水性又はほぼ水性の分散物であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 11】

バインダー組成物が、スチレン - アクリレートコポリマーの水性又はほぼ水性の分散物であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 12】

バインダー組成物が、スチレン - ブタジエンコポリマーの水性又はほぼ水性の分散物であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の腐食防止被膜を金属性表面に施すための調合剤。

## 【請求項 13】

少なくとも以下の工程、

(1) 大気条件下で硬化可能な調合剤を、露出した、又は予備被覆された金属性表面に施す工程、及び、

(2) 施した被膜を大気条件下に硬化させる工程、

を含む、少なくとも  $15 \mu m$  の厚さを有する少なくとも 1 種の腐食防止被膜を金属性表面に施すことにより腐食制御する方法であって、

請求項 1 ~ 11 の何れか 1 項に記載の調合剤の使用を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 14】

金属性表面が、スチール、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であることを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

## 【請求項 15】

表面が、金属性構造物、又は金属建築物の表面であることを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載の方法。

## 【請求項 16】

硬化した被膜の厚さが少なくとも  $25 \mu m$  であることを特徴とする請求項 13 ~ 15 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 17】

前記調合物で被覆する前の金属性表面が、追加的な準備工程 (0) で洗浄されることを特徴とする請求項 13 ~ 16 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 18】

腐食防止被膜が、露出した金属表面に施される下地被膜 (I) であることを特徴とする

請求項 13 ~ 17 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

下地被膜 (I) が、別の工程で、中間被膜 (II) 及び頂部被膜 (III) で被覆されることを特徴とする請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

腐食防止被膜が、統合された下地被膜 (Ia) であり、該統合された下地被膜 (Ia) は別の工程で、頂部被膜 (III) で直接的に被覆されることを特徴とする請求項 18 に記載の方法。

【請求項 21】

腐食防止被膜が統合された腐食防止被膜 (Ib) であり、該統合された腐食防止被膜 (Ib) は、更なる被覆がされないことを特徴とする請求項 18 に記載の方法。

【請求項 22】

請求項 13 ~ 21 の何れか 1 項に記載の方法を使用して得られる被覆金属性表面。

【請求項 23】

金属性構造物の表面、又は金属建築物の表面であることを特徴とする請求項 22 に記載の被覆金属性表面。

【請求項 24】

橋、パワーマスト、タンク、コンテナ、化学設備、ビルディング、屋根、パイプ、カップリング、フランジ、船、クレーン、ポスト又は隔壁の表面であることを特徴とする請求項 23 に記載の被覆金属性表面。

【請求項 25】

少なくとも DIN - EN - ISO 12944 に従うカテゴリ C2 の腐食負荷にさらされることを特徴とする請求項 22 ~ 24 の何れか 1 項に記載の被覆金属性表面。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/050416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C09D5/08	C08F222/06
	C09D135/02	C09D133/00
		C08F8/34
		C23F11/12
		C09D133/06
		C09D133/02
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)		
C09D C23F C08F		
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, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/024135 A1 (VERGE CHRISTOPHE ET AL) 5 February 2004 (2004-02-05) paragraph [0062]; examples 1-4,6,14,20-22	1-27
X	WO 99/29790 A (INTERNATIONAL COATINGS LIMITED; CAMERON, COLIN; THORNTON, ANNA; FLETCH) 17 June 1999 (1999-06-17) cited in the application example 17	1-27
<input 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	*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	
*E* earlier document but published on or after the international filing date	*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	
*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)	*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.	
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*&* document member of the same patent family	
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
7 July 2006	04/08/2006	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Friederich, P	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/050416

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004024135 A1	05-02-2004	AU 4254901 A	17-09-2001
		EP 1297078 A1	02-04-2003
		FR 2806089 A1	14-09-2001
		WO 0166658 A1	13-09-2001
WO 9929790 A	17-06-1999	AU 1442399 A	28-06-1999
		CA 2313326 A1	17-06-1999
		CN 1281491 A	24-01-2001
		DK 1047740 T3	26-06-2006
		EP 1047740 A1	02-11-2000
		GB 2332202 A	16-06-1999
		JP 2001525480 T	11-12-2001
		NO 20002936 A	08-08-2000
		PL 341140 A1	26-03-2001
		RU 2214434 C2	20-10-2003
		US 6576297 B1	10-06-2003

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2006/050416
---

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C09D5/08	C08F222/06	C08F8/34
C09D135/02	C09D133/00	C23F11/12
C09D133/06 C09D133/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C09D C23F C08F		
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, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2004/024135 A1 (VERGE CHRISTOPHE ET AL) 5. Februar 2004 (2004-02-05) Absatz [0062]; Beispiele 1-4,6,14,20-22	1-27
X	WO 99/29790 A (INTERNATIONAL COATINGS LIMITED; CAMERON, COLIN; THORNTON, ANNA; FLETCH) 17. Juni 1999 (1999-06-17) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 17	1-27
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden 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 **X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden **V* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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 *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts
7. Juli 2006		04/08/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Friederich, P

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/050416

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2004024135	A1	05-02-2004	AU	4254901 A	17-09-2001
			EP	1297078 A1	02-04-2003
			FR	2806089 A1	14-09-2001
			WO	0166658 A1	13-09-2001
WO 9929790	A	17-06-1999	AU	1442399 A	28-06-1999
			CA	2313326 A1	17-06-1999
			CN	1281491 A	24-01-2001
			DK	1047740 T3	26-06-2006
			EP	1047740 A1	02-11-2000
			GB	2332202 A	16-06-1999
			JP	2001525480 T	11-12-2001
			NO	20002936 A	08-08-2000
			PL	341140 A1	26-03-2001
			RU	2214434 C2	20-10-2003
			US	6576297 B1	10-06-2003

## 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 125/14	(2006.01)	C 0 9 D 125/14	
C 0 9 D 175/04	(2006.01)	C 0 9 D 175/04	
C 0 9 D 167/08	(2006.01)	C 0 9 D 167/08	
C 0 9 D 5/02	(2006.01)	C 0 9 D 5/02	
C 0 9 D 5/08	(2006.01)	C 0 9 D 5/08	
B 0 5 D 5/00	(2006.01)	B 0 5 D 5/00	Z

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

(72)発明者 ファンデルモイレン, グイド

ドイツ、6 8 5 4 9、イルフェスハイム、ケーニヒスバッハー、シュトラーセ、1 8

(72)発明者 ロシュマン, コンラート

ドイツ、6 7 0 6 9、ルートヴィヒスハーフェン - エディッヒハイム、ギーゼルヘルシュトラーセ、7 1

(72)発明者 フィッシャー, ゲールハルト

ドイツ、6 7 2 4 6、ディルムシュタイン、アム、ヘルゴットザッカー、1 1

(72)発明者 ヴィテラー, ヘルムート

ドイツ、6 7 1 5 7、ヴァヘンハイム、イム、ヘーンハウゼン、1 6

(72)発明者 フェルナンデス ゴンザレス, モニカ

ドイツ、6 7 2 2 7、フランケンタール、クロイツシュトラーセ、1

F ターム(参考) 4D075 BB26Z CA33 DB02 DB05 DB07 DC02 DC05 DC08 EA06 EA10  
EB12 EB14 EB22 EB36 EB38  
4J038 CA041 CB132 CC041 CC061 CF012 CG072 CG141 CG152 DD131 DD231  
DG001 KA06 KA08 KA20 MA08 MA10 NA01 NA03 NA08 NA12  
PA07 PA18 PB05 PC02