

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5623423号
(P5623423)

(45) 発行日 平成26年11月12日(2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日(2014.10.3)

(51) Int.Cl.		F I
CO9D 201/02	(2006.01)	CO9D 201/02
CO9D 5/02	(2006.01)	CO9D 5/02
CO9D 163/00	(2006.01)	CO9D 163/00
CO9D 133/14	(2006.01)	CO9D 133/14
CO9D 7/12	(2006.01)	CO9D 7/12

請求項の数 13 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-544463 (P2011-544463)	(73) 特許権者	390008981
(86) (22) 出願日	平成21年12月16日(2009.12.16)		ビーエーエスエフ コーティングス ゲゼル ルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
(65) 公表番号	特表2012-514107 (P2012-514107A)		BASF Coatings GmbH
(43) 公表日	平成24年6月21日(2012.6.21)		ドイツ連邦共和国 ミュンスター グラズ ーリトシュトラッセ 1
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/068162		Glaseritstrasse 1, D-48165 Muenster, Ge rmany
(87) 国際公開番号	W02010/077901	(74) 代理人	100114890
(87) 国際公開日	平成22年7月8日(2010.7.8)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
審査請求日	平成24年12月13日(2012.12.13)	(74) 代理人	100099483
(31) 優先権主張番号	12/344,860		弁理士 久野 琢也
(32) 優先日	平成20年12月29日(2008.12.29)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	12/345,025		
(32) 優先日	平成20年12月29日(2008.12.29)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 水性の電着コーティング組成物、リン酸塩前処理の代用法を含む金属の自動車車体をコーティングするための方法、及び、該水性の電着コーティング組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バインダーを含む水性の電着コーティング組成物であって、
前記バインダーが、
アミン官能性のリン酸化樹脂であってエポキシ樹脂であるリン酸化樹脂と、
前記アミン官能性のリン酸化樹脂と反応性のある架橋剤と、
前記架橋剤と反応性のある第二のアミン官能性樹脂であって、リン含有基を含まない
第二のアミン官能性樹脂とを含む、
水性の電着コーティング組成物。

【請求項 2】

前記リン酸化樹脂が、モノホスフェートエステル基、モノホスホン酸エステル基もしくはその両方、ジホスフェートエステル基、ジホスホン酸エステル基もしくはその両方、又はトリホスフェートエステル基を含む、請求項 1 に記載の水性の電着コーティング組成物。

【請求項 3】

前記リン酸化樹脂が、平均して、一分子当たり 1 個より多くのリン原子を有する、請求項 1 に記載の水性の電着コーティング組成物。

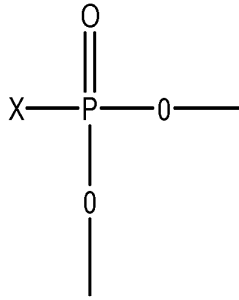
【請求項 4】

前記アミン官能性のリン酸化樹脂以外のエポキシ樹脂を含まない、請求項 1 に記載の水性の電着コーティング組成物。

【請求項 5】

前記アミン官能性樹脂が、少なくとも 1 個の基

【化 1】



10

[式中、X は、水素、一価の炭化水素基、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基又は酸素原子であり、その酸素原子は、リン原子に対して単独の共有結合を有し、かつそれぞれの酸素原子は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基又は前記アミン官能性樹脂に対して共有結合を有するが、但し、少なくとも 1 個の酸素原子は、前記アミン官能性樹脂に対して共有結合を有する] を有する、請求項 1 に記載の水性の電着コーティング組成物。

【請求項 6】

酸化ビスマス、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化イットリウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、ランタン系列の元素の酸化物及びそれらの組み合わせからなる群から選択される金属酸化物を含む、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の水性の電着コーティング組成物。

20

【請求項 7】

全バインダー固形分の質量に対して、0.01 質量% ~ 1 質量% の金属酸化物を含む、請求項 6 に記載の水性の電着コーティング組成物。

【請求項 8】

有機金属化合物を含む、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の水性の電着コーティング組成物。

【請求項 9】

前記有機金属化合物が、有機スズ化合物、有機亜鉛化合物、有機ビスマス化合物及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 8 に記載の水性の電着コーティング組成物。

30

【請求項 10】

全バインダー固形分の質量に対して、0.005 質量% ~ 10 質量% の有機金属化合物を含む、請求項 8 に記載の水性の電着コーティング組成物。

【請求項 11】

金属の自動車車体をコーティングするための方法であって、

(a) 金属の自動車車体を清浄化する工程と、
 (b) 前記の清浄化した金属の自動車車体を、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の水性の電着コーティング組成物中に入れる工程と、
 (c) 前記金属の自動車車体をカソードとして電気回路に接続し、そして前記水性の電着コーティング組成物に電流を流して、前記金属の自動車車体上にコーティング層を析出させる工程と、
 を含む、方法。

40

【請求項 12】

前記金属の自動車車体が、リン酸塩前処理されていない、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 に記載の水性の電着コーティング組成物の製造方法であって、ポリエポキシ樹脂と、第三級アミン基を有する延長剤又は第三級アミン基を有する一官能性の反応体とを

50

反応させて、第三級アミン官能性の樹脂を得てから、該第三級アミン官能性樹脂をリン酸化させることによって、アミン官能性のリン酸化樹脂を製造する、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電着コーティング組成物、その製造方法、導電性基材上にコーティングを電着する方法並びに電着されたコーティングに関する。

【0002】

開示の背景

この箇所の記載は、単に、本開示に関連した情報を提供するだけで、先行技術を成さないこともある。

10

【0003】

腐蝕性環境で使用される金属物品の工業的コーティングには、1つ以上の無機の及び有機の処理及びコーティングの適用が含まれる。自動車組み立て工場での塗装システム("塗装作業場")は、大きく、複雑で、かつ高価である。金属の自動車車体("ボディ・イン・ホワイト")及び部品には、Claffeyによる米国特許第5,868,820号に記載されるように、1つ以上のクリーニング浴もしくは吹き付けタンクにおけるクリーニング、リン酸塩処理浴における金属前処理段階としての水性リン酸塩コーティング材料の適用、続いての様々なすすぎ、そして追加の仕上げ処理という多段階処理がなされる。リン酸塩前処理段階は、金属の耐腐食性の改善と、引き続いてのコーティングと金属との付着性の改善のために着手される。クリーニング段階とリン酸塩処理段階は、10又は12個の吹き付け装置の個別の処理ステーション又は浸漬タンクを有することがある。

20

【0004】

電着コーティング("電着")は、前処理段階の後に、金属車体へと適用される。電着浴は、通常は、水中もしくは水と有機助溶剤との混合物中でイオン性安定化を有する、主たる皮膜形成性のエポキシ樹脂(本開示では"ポリマー"及び"樹脂"が同義で使用される)の水性の分散液もしくはエマルジョンを含む。耐久性の電着被膜が望まれる自動車もしくは工業的な用途においては、電着組成物は、硬化性(熱硬化性)の組成物として調合される。これは、通常は、主たる被膜形成性の樹脂と一緒に、該主たる樹脂上の官能基と好適な条件下で、例えば熱を加えることで反応することができ、こうしてコーティングを硬化しうる架橋剤を乳化させることによって達成される。電着の間に、比較的低い分子量を有するイオンの荷電された樹脂を含有するコーティング材料は、導電性基体上へと、電着浴中に前記基体を浸し、次いで該基体と反対の電荷の極、例えばステンレス鋼電極との間に電位をかけることによって析出される。荷電されたコーティング材料は、導電性の基体上に移動し、そこに析出する。コーティングされた基体は、次いで加熱され、コーティングは硬化もしくは架橋する。

30

【0005】

電着組成物及び電着方法の利点の1つは、適用されたコーティング組成物が、形状もしくは構造にかかわらず、様々な金属製の基材上に均一かつ連続した層を形成することである。これは、該コーティングが、車両車体などの不規則な表面を有する基材上に耐蝕性コーティングとして適用される場合に特に好ましい。金属製の基材の全ての部分上での連続的なコーティング層でさえも、最高の耐蝕効果を提供する。しかしながら、リン酸塩前処理は、今まで、自動車車体については腐蝕から保護するにあたり不可欠な段階であった。McMurdie他による米国特許第6,110,341号は、ヒドロカルビルリン酸塩及びホスホン酸エステルであってポリエポキシド結合基を含みうるものは、腐蝕保護の改善のために、浴質量全体に対して500ppmまでの量で電着浴中に導入できることを教示している。フェニルホスホン酸を含む例は、未処理のスチールパネル上での腐蝕保護において僅かな増加を有すると報告された。

40

【0006】

December他による米国特許出願公開第2008/0102214号、同第20

50

08/0103268号及び同第2008/0103269号は、コーティングされた金属基材へのコーティングの付着は、皮膜形成成分（例えば架橋可能な樹脂又は架橋剤）中に非イオン性の金属配位構造を含めることによって改善できることを開示している。米国特許出願公開第2007/0244270号は、ヒドロキシル官能性樹脂又は架橋剤とコーティング中に組み込まれた環式無水物とを反応させて金属触媒を錯化させ、より容易にかつ効果的に金属触媒を組み込むことによって製造されたポリマー型配位子を開示している。改善された硬化反応、耐チップング性及び耐蝕性が報告されている。

【0007】

有機金属化合物は、電着コーティング組成物において使用されている。Grosse-Brinkhaus 他による米国特許出願公開US2007/0027238号は、殺細菌剤及び殺真菌剤としてビスマス化合物、特にビスマスカルボキシレートを導入することを記載している。Bossert 他による米国特許第6,001,900号は、有機スズ触媒を、ビスマス化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物、銅化合物、亜鉛化合物、ゲルマニウム化合物又はアンチモン化合物、例えばアセチルアセトネート、ラクテート及びアセテートから選択される助触媒と一緒に電着コーティング組成物中に導入することを記載している。Bossert 他は、電着配合物中に幾つかの触媒を分散させることの困難性を指摘している。

【0008】

多くの特許は、電着コーティング組成物又は他の金属コーティングにおいて一定の金属酸化物を使用することを開示している。なかでも、Gros 他による米国特許出願公開第2006/0058423号（酸化マンガ）；Poulet 他による米国特許出願公開第2006/0261311号（イットリウム、ジルコニウム、ランタン、セリウム、プラセオジム及びネオジムの酸化物又は塩）；Maze 他による米国特許第7,081,157号（ MoO_3 ）；Matsuda 他によるJP2003226982号（酸化ビスマス、五酸化バナジウム）；Mizoguchi 他によるJP2003129005号（酸化亜鉛）；及びKawaraya 他による米国特許出願公開第2007/0149655号（酸化ジルコニウム）が存在する。

【0009】

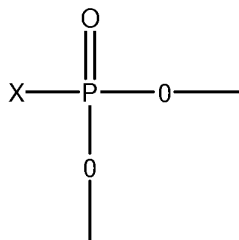
開示の要旨

リン酸塩処理されていない金属の基材（すなわち、リン酸塩前処理されていない金属の基材）であってよい金属の基材上に電着コーティングを電着する組成物及び方法であって、その電着コーティングが優れた腐蝕保護を提供するものが開示される。リン酸塩前処理法のための工程及び装置の排除により、新たな塗装作業場の構築における主要なコスト削減を可能にし、目下の自動車生産プラントにおける塗装作業場の運転での簡素化とコスト削減とを可能とする。

【0010】

本方法は、水性の電着コーティング組成物（電着浴とも呼ばれる）であって、少なくとも1個のリン含有基

【化1】



〔式中、Xは、水素、一価の炭化水素基（すなわちヒドロカルビル基）、アルキル基、例えばアミノアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基又は酸素原子であり、その酸素原子は、リン原子に対して単独の共有結合を有し、かつそれぞれの

10

20

30

40

50

酸素原子は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基又はカソード電着可能な樹脂に対して共有結合を有するが、但し、少なくとも1個の酸素原子は、カソード電着可能な樹脂に対して共有結合を有する]を有するカソード電着可能な樹脂を含むバインダーを有する前記組成物を使用する；場合により、前記の電着コーティング組成物は、更に、酸化ビスマス、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化イットリウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、ランタン系列の元素の酸化物及びこれらの組み合わせからなる群から選択される金属酸化物を含む；また場合により、前記の電着コーティング組成物は、更に、有機金属化合物を含む。アルキル基は、シクロアルキル基であってよい。アルキル基及びアリール基は、ヒドロカルビル基であってよく、又はヘテロ原子を含んでよい。便宜上、本願においては、"樹脂"は、樹脂、オリゴマー及びポリマーを含めて使用され、かつリン含有基を有する電着可能な樹脂は、アミン官能性のリン酸化樹脂を指す。"バインダー"は、コーティング組成物の被膜形成性の成分を指す。一般に、バインダーは、熱硬化性又は硬化性である。

10

【0011】

一実施態様においては、アミン官能性のリン酸化樹脂は、ポリエポキシ樹脂のアミン官能性のモノリン酸エステル又はモノホスホン酸エステルを含む。もう一つの実施態様においては、アミン官能性のリン酸化樹脂は、ポリエポキシ樹脂のアミン官能性の二リン酸エステル、三リン酸エステル又は二ホスホン酸エステルを含む。他の実施態様においては、アミン官能性のリン酸化樹脂は、これらのエステルの組み合わせを含む。樹脂とリン原子との間で共有結合されていないリン原子上の残りの酸素は、エステル化されていてもよい。一定の実施態様においては、少なくとも1個のP-OH基はエステル化されていない状態のままである。すなわち、リン含有基は、少なくとも1個のP-OH基を有する。

20

【0012】

様々な実施態様においては、アミン官能性のリン酸化樹脂は、1個のリン原子又は複数のリン原子を有する。アミン官能性のリン酸化樹脂は、ポリエポキシドを使用して、1種以上の連鎖延長剤との反応により連鎖延長して製造することができる。その際、連鎖延長剤は、少なくとも2個の活性水素含有基を有する材料である。

【0013】

一定の実施態様においては、アミン官能性のリン酸化樹脂は、電着コーティング組成物中でバインダー全体の質量に対して、約0.01%から約99%までであってよい。とりわけ、これらの実施態様は、アミン官能性のリン酸化樹脂が、電着コーティング組成物中でバインダー全体の質量に対して、約1%から約90%までである実施態様と、アミン官能性のリン酸化樹脂が、電着コーティング組成物中でバインダー全体の質量に対して、約5%から約80%までである実施態様である。一定の実施態様においては、バインダーは、アミン官能性のリン酸化樹脂のための架橋剤を含む。一定の実施態様においては、バインダーは、前記のアミン官能性のリン酸化樹脂とは異なる第二のアミン官能性の樹脂を含む。これらのいずれの実施態様においても、バインダーは、電着されたコーティング層の硬化の間に、アミン官能性のリン酸化樹脂が、第二のアミン官能性の樹脂が、又はその両方と反応する架橋剤を含んでもよい。

30

40

【0014】

一定の実施態様においては、電着コーティング組成物は、全バインダー固形分の質量に対して、約0.01質量%~約1質量%の金属酸化物を含む。

【0015】

一定の実施態様においては、電着コーティング組成物は、全バインダー固形分の質量に対して、約0.005質量%~約10質量%の有機金属化合物又は有機金属化合物の組み合わせを含む。様々な実施態様においては、電着コーティング組成物は、全バインダー固形分の質量に対して、約0.05質量%~約5質量%の又は0.1質量%~約2質量%の有機金属化合物又はかかる化合物の組み合わせを含む。

【0016】

50

本願には、また、導電性基材、例えば金属製の自動車車体又は部品のコーティング方法であって、前記導電性基材を、酸と塩形成されたアミン官能性のリン酸化樹脂を含むバインダーを有し、場合により酸化ビスマス、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化イットリウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、ランタン系列の元素の酸化物及びこれらの組み合わせからなる群から選択される金属酸化物を含み、場合により有機金属化合物を含む水性の電着コーティング組成物中に入れ、導電性基材をカソードとして使用して、前記水性の電着コーティング組成物に電流を流して、バインダーと、場合により金属酸化物又は有機金属化合物とを含むコーティング層を導電性基材上に析出させることを含む前記方法が開示される。次いで、析出されたコーティング層を硬化させて、硬化されたコーティング層とすることができる。後続のコーティング層を、（任意に硬化された）電着されたコーティング層上に適用してよい。例えば、電着されたコーティング層は、プライマー層及び他の層、例えば任意の吹き付け適用されたプライマーサーフェイサー層であってよく、該電着されたコーティング層上に、1層もしくはそれより多層のトップコート層（例えば着色されたベースコート層及びクリアーコート層）を適用してよい。

10

【0017】

前記方法の一実施態様においては、導電性の基材は、それがリン酸化樹脂と、場合により金属酸化物及び/又は有機金属化合物とを含む電着されたコーティングでコーティングされる前に、リン酸塩処理されていない。すなわち、前記基材は、リン酸塩前処理を含まない。

20

【0018】

前記方法の一実施態様においては、金属の自動車車体は清浄化され、そして清浄化された金属の自動車車体は、酸と塩形成されたアミン官能性のリン酸化樹脂と、場合により金属酸化物及び/又は有機金属化合物とを含む水性のコーティング組成物で電着される。このように、リン酸塩前処理は使用されない。電着コーティング組成物のバインダーは、リン含有基を有さない第二のアミン官能性の樹脂を含んでよく、かつ一般的に一方もしくは両方のアミン官能性の樹脂と反応性の架橋剤がコーティング組成物に含まれているので、電着されたコーティング層は硬化されうる。

【0019】

コーティングされた導電性の基材は、該基材上に電着されたコーティング層を含み、その際、該電着されたコーティング層は、アミン官能性のリン酸化樹脂と、場合により金属酸化物及び/又は有機金属化合物とを含むバインダーから形成される硬化されたコーティングを含む。様々な実施態様においては、前記バインダーは、更に、リン酸化されたエポキシ樹脂、つまり前記の第二の樹脂又はその両方と反応性の架橋剤を含み、該架橋剤は硬化の間に反応して硬化されたコーティングを形成する。様々な実施態様においては、有機金属化合物が含まれ、該化合物は、析出されたコーティングの硬化反応の触媒であり、例えば有機スズ化合物、有機ビスマス化合物及び有機亜鉛化合物からなる群から選択されるものである。

30

【0020】

リン酸化された樹脂を電着可能にすることによって、より多量のリン含有基がコーティング組成物中に導入されてよく、それにより、未処理の、特にリン酸塩処理されていない金属製基材、例えば冷間圧延鋼上での腐蝕保護における相当の改善がもたらされる。硬化されたコーティングは、予想外に強い耐蝕性を提供する。金属酸化物が含まれる場合に、予想外の耐蝕性は、樹脂のリン含有基と、金属酸化物と、金属製の基材との間での相互作用によるものと考えられる。理論に縛られるものではないが、樹脂のリン含有基は、金属基材と金属酸化物の両方と相互作用して、金属酸化物の耐蝕性の効力を増強すると考えられる。含まれる場合に、有機金属化合物、例えば有機スズ化合物、有機亜鉛化合物及び有機ビスマス化合物は、バインダーの硬化反応を触媒して、コーティングの硬化により低い焼き付け温度を提供するため、焼き付け外の条件で良好な腐蝕性を提供する。リン酸化樹脂は、鋼製基材と配位して改善された付着性を提供するだけでなく、有機スズ触媒及び有

40

50

機ビスマス触媒とも配位すると考えられる。

【 0 0 2 1 】

"1つの"など、"その"など、"少なくとも1つ"など、"1もしくはそれより多く"などは、同義で、少なくとも1つのそのものが存在すること、複数のそのものが存在してよいことを示すために使用される。詳細な説明の終わりにある実施例以外では、特許請求の範囲を含む明細書中のパラメータ（例えば量もしくは条件）の全てのパラメータ値は、全ての場合において、その数値の前に実際に"約"があろうとなかろうと、用語"約"によって修飾されるものと理解されるべきである。"約"は、示された数値が幾らかの僅かな不正確さを可能にすることを示している（数値の正確さに対するいくらかのアプローチを伴って；その値にほぼ又はかなり近い；ほとんど）。"約"により与えられる不正確さがそれにもかかわらず当該技術分野においてこの通常の意味をもって理解されないのであれば、本願で示される"約"は、少なくとも、通常の測定法からかかるパラメータを用いて生じうるずれを示している。加えて、範囲の開示は、全ての値と、全範囲内の更に細分された範囲の開示も含む。

10

【 0 0 2 2 】

更なる適用範囲の領域は、本願にある詳細な説明から明らかになる。詳細な説明及び特定の実施例は、説明を目的とするに過ぎず、本開示の範囲を制限することを意図するものではないと理解されるべきである。

【 0 0 2 3 】

詳細な説明

以下の詳細な説明は、単に例示を性質とするものであり、本開示、用途もしくは使用を制限することを意図するものではない。

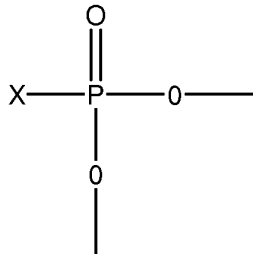
20

【 0 0 2 4 】

金属基材は、リン酸処理されていなくてよいが、それは、アミン官能性のリン酸化樹脂と、場合により有機金属化合物、例えば有機スズ化合物、有機ビスマス化合物、有機亜鉛化合物及びこれらの有機金属化合物の組み合わせからなる群から選択される化合物及び/又は酸化ビスマス、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化イットリウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、ランタン系列の元素の酸化物からなる群から選択される金属酸化物とを含むバインダーを有する水性の電着コーティング組成物で電着される。アミン官能性のリン酸化樹脂は、酸と塩形成されている。電着されたコーティング層は、硬化されてよく、1層もしくはそれより多層の追加のコーティング層で上塗りされてよい。前記のアミン官能性のリン酸化樹脂は、少なくとも1個の共有結合されたリン含有基であって、構造

30

【化2】



40

[式中、Xは、水素、一価の炭化水素基、アルキル基、例えばアミノアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基又は酸素原子であり、その酸素原子は、リン原子に対して単結合を有し、かつそれぞれの酸素原子は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基又はカソード電着可能な樹脂に対して共有結合を有するが、但し、少なくとも1個の酸素原子は、カソード電着可能な樹脂に対して共有結合を有する]を有する基を有する。それぞれの場合に、アルキル基は、シクロアルキル基であってよい。

【 0 0 2 5 】

50

アミン官能性のリン酸化樹脂は、任意の樹脂又は重合可能なモノマーであって、リン含有基とエステル化されうるものを使用して製造できる。電着コーティングバインダーは、しばしば、エポキシ樹脂を含み、かつアミン官能性のリン酸化樹脂は、例えばエポキシ樹脂であってよい。

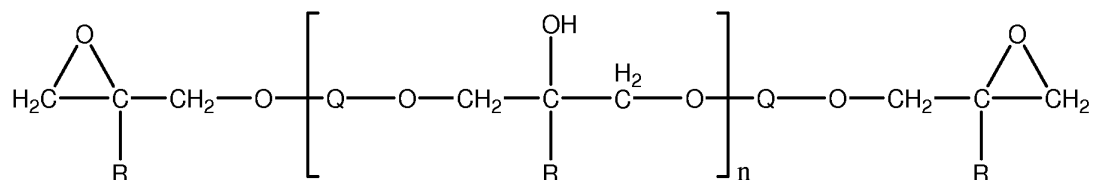
【0026】

アミン官能性のリン酸化されたエポキシ樹脂は、様々な様式で製造されうる。第一の様式においては、アミン官能性のリン酸化されたエポキシ樹脂は、エポキシ官能性の又はヒドロキシル官能性のエポキシ樹脂と、 $-P(OR)_2=O$ 基含有の酸又は酸誘導体との反応によって製造でき、その際、少なくとも1つのRは、水素原子又は低級アルキル基（これは、1～4個の炭素原子を有するアルキル基を意味する）、特にメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、ブチル又はt-ブチルであり、前記酸は、エステル交換されていてよく、例えばリン酸、リン酸のモノエステルもしくはジエステル、次リン酸、次リン酸のモノエステル、アルキルホスホン酸もしくはアリアルホスホン酸、アルキルホスホン酸もしくはアリアルホスホン酸のモノエステル及びこれらの組み合わせである。反応で使用されるリン酸又はリン酸源は、非水性のリン酸、水中85%のリン酸、より希釈された水性リン酸、ピロリン酸又はポリリン酸であってよい。他の好適なリン酸源は、Campbell他による米国特許第4,397,970号に記載されており、それは参照をもって開示されたものとする。エポキシ官能性の樹脂は、リン含有の酸又は酸誘導体との反応のために少なくとも1つのエポキシ基又はヒドロキシル基を有し、アミン基か、又はアミン基を含む化合物との反応のための更なる基（エポキシ基であってもよい）のいずれかを有する。

【0027】

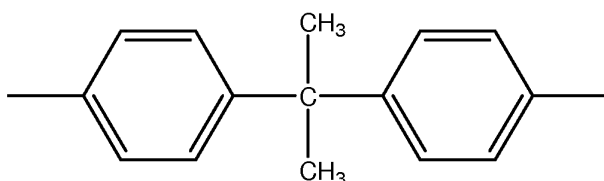
ポリエポキシド樹脂であって、 $-P(OR)_2=O$ 基を有する酸又は酸誘導体と反応されうる樹脂の好適な制限されない例は、複数のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、例えばジグリシジル芳香族化合物、例えば多価フェノール類、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ジヒドロキシアセトフェノン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-t-ブチルフェニル)プロパン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、2-メチル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1,5-ジヒドロキシ-3-ナフタレン及び他のジヒドロキシナフチレン類、カテコール、レゾルシノールなどのジグリシジルエーテル、例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテル及び構造

【化3】



[式中、Qは

【化4】



であり、RはH、メチル又はエチルであり、かつnは、0～10の整数である]を有する

ビスフェノールAを基礎とする樹脂を含む。一定の実施態様においては、nは、1～5の整数である。また好適なのは、脂肪族ジオールのジグリシジルエーテル、例えば1,4-ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリ(テトラヒドロフラン)、1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンなどのジグリシジルエーテルである。ジカルボン酸のジグリシジルエステルは、またポリエポキシドとして使用することもできる。特定の化合物の例は、シュウ酸、シクロヘキサン二酢酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などのジグリシジルエステルを含む。ポリグリシジル反応物は、好ましくは少量でジエポキシド反応物と組み合わせて使用してよい。ノボラックエポキシドは、ポリエポキシド官能性反応物として使用してよい。ノボラックエポキシ樹脂は、エポキシフェノールノボラック樹脂もしくはエポキシクレゾールノボラック樹脂から選択できる。他の好適な高級官能性ポリエポキシドは、トリオール及び高級ポリオールのグリシジルエーテル及びエステル、例えばトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール及びグリセロール；トリカルボン酸もしくはポリカルボン酸のトリグリシジルエーテルである。また、ポリエポキシドとして有用なのは、エポキシ化アルカン、例えばシクロヘキセンオキシド及びエポキシ化脂肪酸及び脂肪酸誘導体、例えばエポキシ化大豆油である。他の有用なポリエポキシドは、制限されないが、ポリエポキシドポリマー、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂及びエポキシ樹脂及びポリマー並びにエポキシ変性されたポリブタジエン、ポリイソプレン、アクリロブタジエンニトリルコポリマー又は他のエポキシ変性されたゴムを基礎とする複数のエポキシ基を有するポリマーを含む。

【0028】

ポリエポキシ樹脂を、延長剤と反応させて、-ヒドロキシエステル結合を有するより高分子量を有するポリエポキシ樹脂を製造することができる。好適な延長剤の制限されない例は、ポリカルボン酸、ポリオール、ポリフェノール、及び2個以上のアミノ水素を有するアミン、特にジカルボン酸、ジオール、ジフェノール及びジアミンを含む。特に、好適な延長剤の制限されない例は、ジフェノール、ジオール及び二酸、例えばポリエポキシの形成に関連して前記されたもの；ポリカプロラクトンジオール及びエトキシ化ビスフェノールA、例えばBASF Corporation社から商品名MACOL(登録商標)として入手できるものを含む。他の好適な延長剤は、制限されないが、カルボキシ官能性もしくはアミン官能性のアクリル、ポリエステル、ポリエーテル及びエポキシ樹脂及びポリマーを含む。更なる他の好適な延長剤は、制限されないが、ポリアミン、例えばジアミン、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノブチルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノブチルアミン、ジプロピルアミン及びピペリジン、例えば1-(2-アミノエチル)ピペラジン、ポリアルキレンポリアミン、例えばトリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、トリプロピレンテトラミン、テトラプロピレンペンタミン、ペンタプロピレンヘキサミン、N,N-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)プロパン-1,3-ジアミン並びにポリオキシアルキレンアミン、例えばBASF AG社から商品名POLYAMIN(登録商標)として得られるもの又はHuntsman社から商品名JEFFAMINE(登録商標)として得られるものを含む。

【0029】

一官能性の反応物は、場合によりポリエポキシ樹脂及び延長剤と、又はポリエポキシドと延長剤とが反応されて、エポキシ官能性樹脂が製造された後に反応されてよい。好適な一官能性反応物の制限されない例は、フェノール、アルキルフェノール、例えばノニルフ

10

20

30

40

50

エノール及びドデシルフェノール、他の一官能性のエポキシ反応性化合物、例えばジメチルエタノールアミン及びモノエポキシド、例えばフェノールのグリシジルエーテル、ノニルフェノールのグリシジルエーテル又はクレゾールのグリシジルエーテル及び二量体脂肪酸を含む。

【 0 0 3 0 】

ポリエポキシ樹脂と延長剤及び任意に一官能性の反応物との反応のために有用な触媒は、オキシラン環を活性化する触媒、例えば第三級アミンもしくは第四級アンモニウム塩（例えばベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノシクロヘキサン、トリエチルアミン、N-メチルイミダゾール、テトラメチルアンモニウムブロミド及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシド）、スズ及びノ又はリンの錯塩（例えば $(\text{CH}_3)_3\text{SNi}$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{PI}$ 、トリフェニルホスフィン、エチルトリフェニルホスホニウムヨージド、テトラブチルホスホニウムヨージド）などを含む。当該技術分野においては、第三級アミン触媒は、幾つかの反応で好ましいことがあると知られている。該反応は、約100 ~ 約350（他の実施態様においては160 ~ 250）の温度で溶剤中又はストレートで実施してよい。好適な溶剤は、制限されないが、不活性有機溶剤、例えばケトン、例えばメチルイソブチルケトン及びメチルアミルケトン、芳香族溶剤、例えばトルエン、キシレン、Aromatic 100及びAromatic 150並びにエステル、例えばブチルアセテート、n-プロピルアセテート、ヘキシルアセテートを含む。

10

【 0 0 3 1 】

ポリエポキシ樹脂と、リン含有の酸又は酸誘導体とは、ポリエポキシ樹脂と延長剤及び任意の一官能性の反応物との反応の前、その間又はその後に反応されうる。前記の酸又は酸誘導体との反応は、延長剤との反応の前又は後に行われる場合には、約50 ~ 約150の温度で、既に挙げられた任意の溶剤を含む溶剤中で又はストレートで実施してよい。ポリエポキシ樹脂は、また、リン含有の酸又は酸誘導体及び任意に一官能性の反応物、例えば既に記載したものと反応されて、延長剤と反応されていなくてよい。

20

【 0 0 3 2 】

アミン官能性のリン酸化樹脂は、少なくとも1個のアミン基を有し、このアミン官能性は、リン酸化反応の前又は後に導入されうる。前に導入される場合に、アミン官能性は、ポリエポキシ樹脂と、第三級アミン基を有する延長剤又は第三級アミン基を有する一官能性の反応物との反応によって導入することができる。アミン基を有する延長剤及び一官能性の反応物の好適な制限されない例は、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジブタノールアミン、ジイソブタノールアミン、ジグリコールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルアミノプロピルアミン及び第一級アミン基を有する化合物であって、ケチミンの形成により保護されているもの、例えばジエチレントリアミンのケチミンを含む。

30

【 0 0 3 3 】

ポリエポキシ樹脂、延長されたポリエポキシ樹脂又はエポキシ官能性の樹脂を、次いで、リン含有の酸又は酸誘導体、例えば前記のいずれかのもので反応させて、リン酸化樹脂が製造される。一定の特定の実施態様においては、ポリエポキシ樹脂、延長されたポリエポキシ樹脂又はエポキシ官能性の樹脂は、リン酸又はリン酸源と反応されて、リン酸化樹脂が製造される。リン酸又はリン酸源であって、反応で使用されるものは、非水性のリン酸、水中85%のリン酸、より希釈された水性リン酸、ピロリン酸又はポリリン酸であってよい。他の好適なリン酸源は、Campbell他による米国特許第4,397,970号に記載されており、それは参照をもって開示されたものとする。他の実施態様においては、ポリエポキシ樹脂、延長されたポリエポキシ樹脂又はエポキシ官能性の樹脂は、他のリン含有の酸又は酸誘導体、例えば前記の1つと反応される。

40

【 0 0 3 4 】

リン酸化樹脂は、モノホスホン酸エステル、ジホスホン酸エステル、モノリン酸エステル、二リン酸エステル及び三リン酸エステル並びにこれらの組み合わせを含んでよい。更に、リン酸化樹脂は、1個又は複数個のリン含有のエステル基を有してよい。リン含有の

50

酸又は酸誘導体のエステル化の程度並びに樹脂中に導入されたリン含有のエステル基の数は、とりわけ、反応物の相対当量によって制御される。一例では、約1当量から約3当量の樹脂（エポキシ基及びヒドロキシル基に対して）を、それぞれの当量のリン酸又はリン酸誘導体と反応させる。もう一つの例では、約1当量から約2当量の樹脂（エポキシ基及びヒドロキシル基に対して）を、それぞれの当量のリン酸又はリン酸誘導体と反応させる。樹脂の反応性基の当量は、酸又は酸誘導体の過剰な当量であってもよい。樹脂及びリン酸もしくはホスホン酸又はそれらの酸誘導体を一緒に混合し、所望の反応の程度が得られるまで反応させてよい。一定の実施態様においては、エポキシ官能性樹脂の反応後のエポキシ当たりの質量は、約180～約1200である。

【0035】

樹脂及びリン含有の酸又は酸誘導体に加えて使用できる他の反応物は、アルコール、例えばn-ブタノール、イソプロパノール及びn-プロパノール；グリコールエーテル、例えばエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル；アミン、例えば上述のいずれか；水及びこれらの組み合わせを含んでよい。これらの反応物は、また、樹脂と酸又は酸誘導体との反応の後に過剰のオキシラン基と反応させるために使用することもできる。

【0036】

アミン官能性は、2つの様式のいずれかでリン酸化樹脂に付与することができる。第一の様式では、エポキシ基と反応性の少なくとも1つの活性水素を有するアミンは、エポキシ官能性樹脂及びリン酸又はリン酸源の反応における反応物として含まれる。第二の様式では、エポキシ官能性のエポキシ樹脂及びリン酸の反応生成物（及び任意の更なる反応物）は、エポキシ官能性の生成物であり、それは次いで更に、エポキシ基と反応性の少なくとも1つの活性水素を有するアミンと反応される。好適なアミン化合物の例は、制限されないが、ジメチルアミノプロピルアミン、N,N-ジエチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、N-アミノエチルピペラジン、アミノプロピルモルホリン、テトラメチルジプロピレントリアミン、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジブチルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジメチルアミノブチルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノブチルアミン、ジプロピルアミン、メチルブチルアミン、アルカノールアミン、例えばメチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、アミノプロピルモノメチルエタノールアミン並びにジエタノールアミン、ジケチミン（1モルのジエチレントリアミンと2モルのメチルイソブチルケトンとの反応生成物）及びポリオキシアルキレンアミンを含む。

【0037】

一定の実施態様においては、リン酸化樹脂は、延長剤、つまり上述のいずれかと反応されているエポキシ官能性樹脂である。

【0038】

アミン官能性のリン酸化樹脂は、電着コーティング組成物（電着浴としても知られる）の製造に使用される。一般に、バインダーは、アミン官能性のリン酸化樹脂を含めて製造され、次いで該バインダーは、水性媒体中に、該バインダー中に存在するアミン基を酸と塩形成させることにより分散させる。

【0039】

一定の実施態様においては、アミン官能性のリン酸化樹脂は、電着コーティング組成物中で約0.01質量%から約99質量%までのバインダーを含む。アミン官能性のリン酸化樹脂は、電着コーティング組成物中で、約0.01～約99質量%のバインダーを、1～約90質量%のバインダーを、又は約5～約80質量%のバインダーを含んでよい。

【0040】

該バインダーは、また、基材上に形成されるコーティング層の硬化の間にアミン官能性のリン酸化樹脂と反応する架橋剤を含んでよい。架橋剤の好適な例は、制限されないが、ポリイソシアネート（特にブロックポリイソシアネート）及びアミノプラストを含む。芳香族の、脂肪族のもしくは脂環式のポリイソシアネートの例は、ジフェニルメタン - 4

10

20

30

40

50

、4 - ジイソシアネート (MDI)、2, 4 - もしくは 2, 6 - トルエンジイソシアネート (TDI)、p - フェニレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4 - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、フェニルメタン - 4, 4 - ジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、2 - イソシアナトプロピルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン 2, 4 - ジイソシアネート、1, 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、二量体脂肪酸から誘導されるジイソシアネートの混合物であって、Henkel社によって市販名DDI 1410として販売されているもの、1, 8 - ジイソシアナト - 4 - イソシアナトメチルオクタン、1, 7 - ジイソシアナト - 4 - イソシアナト - メチルヘプタンもしくは 1 - イソシアナト - 2 - (3 - イソシアナトプロピル) シクロヘキサン並びに高級ポリイソシアネート、例えばトリフェニルメタン - 4, 4, 4 - トリイソシアネート又はこれらのポリイソシアネートの混合物を含む。好適なポリイソシアネートは、また、ポリイソシアネートであって、これらから誘導され、イソシアヌレート、ピウレット、アロファネート、イミノオキサジアジンジオン、ウレタン、ウレアもしくはウレットジオン基を有するものを含む。ウレタン基を有するポリイソシアネートは、例えば、幾つかのイソシアネート基とポリオール、例えばトリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール及びグリセロールなどのポリオールとを反応させることによって得られる。イソシアネート基は、ブロッキング剤と反応される。

10

【0041】

好適なブロッキング剤の例は、フェノール、クレゾール、キシレノール、 - カプロラクタム、 - バレロラクタム、 - ブチロラクタム、ジエチルマロネート、ジメチルマロネート、エチルアセトアセテート、メチルアセトアセテート、アルコール、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノール、イソブタノール、t - ブタノール、ブタノール、グリコールモノエーテル、例えばエチレンもしくはプロピレングリコールモノエーテル、酸アミド (例えばアセトアニリド)、イミド (例えばスクシンイミド)、アミン (例えばジフェニルアミン)、イミダゾール、ウレア、エチレンウレア、2 - オキサゾリドン、エチレンイミン、オキシム (例えばメチルエチルケトキシム) などを含む。

20

【0042】

バインダーは、1種又はそれより多種の付加的な樹脂を含んでよい。好適な付加的な樹脂の制限されない例は、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ビニル樹脂、例えばポリアクリレート樹脂及びポリブタジエン樹脂を含む。付加的な樹脂は、例えば既に上述した、いずれかのポリエポキシ樹脂、延長されたポリエポキシ樹脂又はエポキシ官能性樹脂であって、場合により少なくとも1つのエポキシ反応性基を有する化合物と反応されたものであってよい。

30

【0043】

当業者に理解されるように、アミノプラスト樹脂は、ホルムアルデヒド及びアミンの反応生成物によって形成され、その際、好ましいアミンは、尿素又はメラミンである。尿素及びメラミンは好ましいアミンであるが、他のアミン、例えばトリアジン、トリアゾール、ジアジン、グアニジン又はグアナミンは、また、アミノプラスト樹脂の製造のために使用できる。更に、ホルムアルデヒドはアミノプラスト樹脂の形成のために好ましいが、他のアルデヒド、例えばアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド及びベンズアルデヒドも使用できる。好適なアミノプラスト樹脂の制限されない例は、モノマーの又はポリマーのメラミン - ホルムアルデヒド樹脂、例えば好ましくは 1 ~ 6 個の、より好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルコールを使用して部分的に又は完全にアルキル化されたメラミン樹脂、例えばヘキサメトキシメチル化メラミン；尿素 - ホルムアルデヒド樹脂、例えばメチロール尿素及びシロキシ尿素、例えばブチル化された尿素ホルムアルデヒド樹脂、アルキル化されたベンゾグアニミン、グアニル尿素、グアニジン、ピグアニジン、ポリグアニジンなどを含む。

40

【0044】

一定の実施態様においては、該バインダーは、別のアミン官能性樹脂を含む。好適なア

50

ミン官能性樹脂の制限されない例は、アミン官能性のエポキシ樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ビニル樹脂、例えばポリアクリレート樹脂及びポリブタジエン樹脂を含む。アミン官能性のエポキシ樹脂は、既に上述した、いずれかのポリエポキシ樹脂、延長されたポリエポキシ樹脂又はエポキシ官能性樹脂と、アミン官能性のリン酸化樹脂の製造に適していると上述されたいずれかを含むアミンとの反応によって製造されうる。

【0045】

カチオン性のポリウレタン及びポリエステルを使用してもよい。かかる材料は、例えばアミノアルコールでの末端封鎖によって製造でき、又はポリウレタンの場合には、上記の塩形成可能なアミン基を含む同じ化合物が有用なこともある。

【0046】

ポリブタジエン、ポリイソブレン、又は他のエポキシ変性ゴムベースのポリマーは、本発明において樹脂として使用することができる。エポキシゴムは、塩形成可能なアミン基を含む化合物で封鎖することができる。

【0047】

カチオン性のアクリル樹脂は、アミノ含有モノマー、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート、t - ブチルアミノエチルメタクリレート、2 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジン、ビニルピロリジン又は他のかかるアミノモノマーによってカソード性に行うことができる。選択的に、エポキシ基は、重合反応でエポキシ官能性モノマーを含めることによって導入することができる。かかるエポキシ官能性のアクリルポリマーは、エポキシ基とアミンとを、エポキシ樹脂について上述した方法に従って反応させることによってカソード性に行うことができる。重合は、また、ヒドロキシ官能性モノマーを含んでもよい。有用なヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーは、制限されないが、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、メタクリル酸とスチレンオキシドとの反応生成物などを含む。好ましいヒドロキシルモノマーは、メタクリル酸又はアクリル酸のエステルであって、該化合物のヒドロキシル基を有するアルコール部が、直鎖状又は分枝鎖状の1 ~ 約8個の炭素原子を有するヒドロキシアシル部であるものである。

【0048】

ヒドロキシル基を有するモノマー及び塩形成のための基（カチオン性基についてはアミン又はアニオン性基については酸もしくは無水物）を有するモノマーは、1種又はそれより多種の他のエチレン性不飽和モノマーと一緒に重合させてよい。共重合のためのかかるモノマーは、当該技術分野で公知である。実例は、制限されないが、アクリル酸又はメタクリル酸のアシルエステル、例えばメチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、t - ブチルアクリレート、t - ブチルメタクリレート、アミルアクリレート、アミルメタクリレート、イソアミルアクリレート、イソアミルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレート、デシルメタクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、ドデシルアクリレート、ドデシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、置換シクロヘキシルアクリレート及びメタクリレート、3, 5, 5 - トリメチルヘキシルアクリレート、3, 5, 5 - トリメチルヘキシルメタクリレート、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸及びイタコン酸の相応のエステルなど；及びビニルモノマー、例えばスチレン、t - ブチルスチレン、 - メチルスチレン、ビニルトルエンなどを含む。他の有用な重合可能なモノマーは、例えばアルコキシエチルアクリレート及びメタクリレート、アクリルオキシアクリレート及びメタクリレート並びにアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクロレイン及びメタクロレインなどの化合物を含む。これらの組

10

20

30

40

50

み合わせが通常は使用される。

【0049】

バインダーは、また、基材上に形成されるコーティング層の硬化の間にリン酸化樹脂以外のアミン官能性樹脂と反応する架橋剤を含んでよく、又はバインダーは、また、基材上に形成されるコーティング層の硬化の間にリン酸化樹脂以外のアミン官能性樹脂及びリン酸化樹脂の両方と反応する架橋剤を含んでよい。場合により、可塑剤もしくは溶剤又はその両方は、バインダー混合物に添加してよい。凝集溶剤の制限されない例は、アルコール、グリコールエーテル、ポリオール及びケトンを含む。特定の凝集溶剤は、エチレングリコールのモノブチル及びモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールのフェニルエーテル、エチレングリコールのモノアルキルエーテル、例えばエチレングリコールもしくはプロピレングリコールのモノメチル、モノエチル、モノプロピル及びモノブチルエーテル；エチレングリコールもしくはプロピレングリコールのジアルキルエーテル、例えばエチレングリコールジメチルエーテル及びプロピレングリコールジメチルエーテル；ブチルカルビトール；ジアセトンアルコールを含む。可塑剤の制限されない例は、ノニルフェノール、ビスフェノールA、クレゾールのエチレンもしくはプロピレンオキシド付加物又は他のかかる材料、又はエチレンオキシド及びノ又はプロピレンオキシドを基礎とするポリグリコールを含む。凝集溶剤の量は、決定的ではなく、一般に、樹脂固体の全質量に対して、約0～15質量%、好ましくは約0.5～5質量%である。可塑剤は、樹脂固体に対して15質量%までの水準で使用できる。

10

【0050】

バインダーは、酸の存在下で水中に乳化される。好適な酸の制限されない例は、リン酸、ホスホン酸、プロピオン酸、ギ酸、酢酸、乳酸又はクエン酸を含む。塩形成する酸は、バインダーを水に添加する前に、バインダーと配合してよく、水と混合してよく、又はその両方であってよい。該酸は、水分散性をバインダーに付与するのに十分なアミノ基を中和するのに十分な量で使用される。該アミノ基は、完全に中和されてもよいが、部分中和は、通常は、所望の水分散性の付与に十分である。樹脂が少なくとも部分的に中和されているとは、該バインダーの少なくとも1個の塩形成可能な基が中和され、かかる基の全てまでが中和されていてよいことを意味する。特定のバインダーに必要な水分散性を与えるのに必要な中和の程度は、その組成、樹脂の分子量、アミン官能性樹脂の質量割合及び他のかかる要素に依存し、それは当業者によって簡単な実験を通じて容易に決定することができる。

20

30

【0051】

バインダーエマルジョンは、その際、電着コーティング組成物（もしくは浴）の製造において使用される。電着浴は、顔料を含有せずに、無色又は澄明な電着コーティング層を生成できるが、通常は、電着浴は1種又はそれより多種の顔料を含む。電着浴は、場合により、酸化ビスマス、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化イットリウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化ランタン及びランタン系列の元素の酸化物からなる群から選択される金属酸化物を含んでよく、かつ1種又はそれより多種の顔料を含んでよい。任意の金属酸化物及び任意の追加の顔料及びノ又は充填剤は、樹脂の塩形成及び水の添加の前又は後に樹脂中に予備分散されてよく、又は任意の金属酸化物及びいかなる任意の追加の顔料も、顔料ペーストの一部として別個に添加されてよい。前記浴は、いかなる更なる所望の材料、例えば合着助剤、抑泡助剤及び樹脂の乳化の前又は後に添加できる他の添加剤を含有してよい。

40

【0052】

金属酸化物は、酸化ビスマス、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化イットリウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化ランタン及びランタン系列の元素の酸化物からなる群から選択される。金属酸化物は、これらの金属のあらゆる利用可能な酸化状態のものであってよい。様々な実施態様においては、金属酸化物は、 Bi_2O_3 、 ZnO 、 Co_3O_4 、 CoO 、 Co_2O_3 、 MnO_2 、 MnO 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 Mn_2O_7 、 MoO_2 、 SrO 、 V_2O_5 、 VO 、 VO_2 、 Y_2O_3 、 Z

50

rO_2 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 及びこれらの組み合わせを含む。様々な実施態様においては、金属酸化物は、全体のバインダーの固形分の質量に対して、約0.01質量%～約1質量%の量で含まれてよい。

【0053】

電着プライマーのための慣用の顔料は、電着コーティング組成物中に導入してもよい；かかる顔料の制限されない例は、二酸化チタン、酸化第二鉄、カーボンブラック、ケイ酸アルミニウム、沈殿硫酸バリウム、ホスホモリブデン酸アルミニウム、クロム酸ストロンチウム、塩基性のケイ酸鉛及びクロム酸鉛を含む。金属酸化物及びいかなる任意の顔料も、当該技術分野において公知の、いかなる好適な樹脂、例えば粉碎樹脂又は顔料分散剤を使用して分散させてよい。電着浴中での顔料対樹脂の質量比は、重要なことがあり、好ましくは50未満：100、より好ましくは40未満：100、通常は約10～30：100であるべきである。より高い顔料対樹脂固体の質量比は、凝集及び流動に悪影響を及ぼすことが判明した。通常は、顔料の全量は、浴中の不揮発性材料の質量に対して10～40質量%である。幾つかの実施態様においては、顔料の全量は、浴中の不揮発性材料の質量に対して15～30質量%である。電着プライマーで通常使用される任意の顔料及び充填剤が含まれていてよい。クレイなどの無機増量剤及び腐食防止顔料が通常は含まれる。

10

【0054】

電着浴は、有機金属化合物を含んでよい。一定の実施態様においては、有機金属化合物は、コーティング組成物の硬化反応のための触媒であってよい。様々な実施態様においては、有機金属化合物は、有機スズ化合物、有機ビスマス化合物、有機亜鉛化合物及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるものである。

20

【0055】

好適な有機金属化合物の例は、制限されないが、脂肪族ビスマスカルボキシレート、例えばビスマスエチルヘキサノエート、ビスマスサブサリチレート（実験式 $C_7H_5O_4Bi$ を有する）、ビスマスヘキサノエート、ビスマス、エチルヘキサノエートもしくはジメチロールプロピオネート、ビスマスオキサレート、ビスマスアジベート、ビスマスラクテート、ビスマスタータレート、ビスマスサリチレート、ビスマスグリコレート、ビスマスクシネート、ビスマスホルメート、ビスマスアセテート、ビスマスアクリレート、ビスマスメタクリレート、ビスマスプロピオネート、ビスマスブチレート、ビスマスオクタノエート、ビスマスデカノエート、ビスマスステアレート、ビスマスオレエート、ビスマスイコンサノエート、ビスマスベンゾエート、ビスマスマレート、ビスマスマレエート、ビスマスフタレート、ビスマスシトレート、ビスマスグルコネート、ビスマスアセチルアセトネート、ビス(トリオルガノスズ)オキシド、例えばビス(トリメチルスズ)オキシド、ビス(トリエチルスズ)オキシド、ビス(トリプロピルスズ)オキシド、ビス(トリブチルスズ)オキシド、ビス(トリアミルスズ)オキシド、ビス(トリヘキシルスズ)オキシド、ビス(トリヘプチルスズ)オキシド、ビス(トリオクチルスズ)オキシド、ビス(トリ-2-エチルヘキシルスズ)オキシド、ビス(トリフェニルスズ)オキシド、ビス(トリオルガノスズ)スルフィド、(トリオルガノスズ)(ジオルガノスズ)オキシド、スルホキシド及びスルホン、ビス(トリオルガノスズ)ジカルボキシレート、例えばビス(トリブチルスズ)アジベート及びマレエート、ビス(トリオルガノスズ)ジメルカプチド、トリオルガノスズ塩、例えばトリオクチルスズオクタノエート、トリブチルスズホスフェート、(トリオルガノスズ)(オルガノスズ)オキシド、トリアルキルアルキルオキシスズオキシド、例えばトリメチルメトキシスズ、ジブチルスズジアセチルアセトネート、ジブチルスズジラウレート、トリオクチルスズオキシド、トリブチルスズオキシド、ジアルキルスズ化合物、例えばジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジマレエート、ジブチルスズジステアレート、ジプロピルスズジオクトエート及びジオクチルスズオキシド、モノアルキルスズ化合物、例えばモノブチルスズトリオクチレート、モノブチルスズトリラウレー

30

40

50

ト、モノブチルスズトリミリステート、モノメチルスズトリホルメート、モノメチルスズトリアセテート、モノメチルスズトリオクチレート、モノオクチルスズトリアセテート、モノオクチルスズトリオクチレート、モノオクチルスズトリラウレート、モノラウリルスズトリアセテート、モノラウリルスズトリオクチレート並びにモノラウリルスズトリラウレート、亜鉛オクトエート、亜鉛ナフテネート、亜鉛タレート、亜鉛カルボキシレートであってカルボキシレート基中に約8～14個の炭素を有するもの及び亜鉛アセテートを含む。有機金属化合物は、組合せて使用してよい。

【0056】

有機金属化合物は、電着コーティング組成物中に、様々な様式で、一部、有機金属化合物の物理形状に依存して導入することができる。液状の有機金属化合物は、バインダーエマルジョンに、顔料ペーストに（電着コーティング組成物が顔料着色されているか又は金属酸化物を含有する場合に）、又は電着コーティング組成物浴それ自体に添加することができる。一般に、固体の有機金属化合物と、任意の金属酸化物及び/又は任意の追加の顔料及び/又は充填剤は、樹脂の塩形成及び水の添加の前又は後に樹脂中に予備分散されてよく、又は有機金属化合物及びいかなる任意の追加の顔料、金属酸化物及び/又は充填剤も、顔料ペーストの一部として別個に添加されてよい。一定の状況においては、例えば非常に微細な粒度で造粒された有機金属化合物、特に約100nm又はそれ未満のオーダーのナノ粒子の有機金属化合物については、前記非常に微細な粒度の有機金属化合物をエマルジョンに又は乳化前のバインダーに添加してからバインダーと有機金属化合物と一緒に乳化させることが実現可能である。一定の実施態様においては、有機金属化合物は、樹脂合成の間に添加されるか、又は乳化前のバインダー中に、樹脂と有機金属化合物の表面とが会合し、バインダーが乳化されたときに安定に分散されるほど十分に攪拌して添加することができる。

【0057】

様々な実施態様においては、1種又はそれより多種の有機金属化合物は、全体のバインダーの固形分の質量に対して、約0.005質量%～約10質量%の量で含まれてよい。一定の実施態様においては、電着コーティング組成物は、全バインダー固形分の質量に対して、約0.05質量%～約5質量%の又は0.1質量%～約2質量%の有機金属化合物又はこれらの組み合わせを含む。1種又はそれより多種の有機金属化合物は、基材上に析出した後に該電着コーティング層の硬化反応を触媒するのに十分な量で含まれてよい。

【0058】

前記浴は、いかなる更なる所望の材料、例えば合着助剤、抑泡助剤及び樹脂の乳化の前又は後に添加できる他の添加剤を含有してよい。電着コーティング組成物は、随意の成分、例えば染料、流動調節剤、可塑剤、触媒、湿潤剤、界面活性剤、UV吸収剤、HALS化合物、酸化防止剤、消泡剤などを含有してよい。界面活性剤及び湿潤剤の例は、アルキルイミダゾリン、例えばCiba-Geigy Industrial Chemicals社からAMINE C（登録商標）として入手されるもの、アセチレン系アルコール、例えばAir Products and Chemicals社から商品名SURFYNO L（登録商標）として入手されるものを含む。界面活性剤及び湿潤剤の量は、存在する場合には、一般に、樹脂固体の質量に対して2%までである。

【0059】

スズ触媒などの硬化触媒は、該コーティング組成物中で使用してよい。典型的な例は、制限されないが、スズ及びビスマス化合物、例えばジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキド及びビスマスオクトエートである。使用される場合に、触媒は、一般に、全体の樹脂固体の質量に対するスズの質量に対して約0.05～2質量%の量で存在する。

【0060】

電着コーティング組成物は、金属製の基材上に電着される。前記基材は、幾つかの制限されない例として、冷間圧延鋼、亜鉛メッキ（亜鉛コーティング）鋼、電気亜鉛メッキ鋼、ステンレス鋼、酸洗い鋼、GALVANNEAL（登録商標）、GALVALUME（登録商標）及びGALVAN（登録商標）亜鉛-アルミニウム合金がコーティングされ

10

20

30

40

50

た網及びそれらの組合せであってよい。有用な非鉄金属の制限されない例は、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム及びこれらの合金を含む。本発明によるコーティング調製物の電着は、公知法によって実施することができる。電着コーティング組成物は、好ましくは、乾燥膜厚10～35µmへと適用することができる。該方法の一実施態様においては、導電性の基材はリン酸塩処理されていない。すなわち、該基材は、リン酸塩での前処理が施されていない。本発明の組成物でコーティングされる物品は、金属製の自動車部品もしくは車体であってよい。導電性の基材、例えば金属の自動車の車体又は部品のコーティング方法であって、清浄化されているが、好ましくはリン酸塩前処理がなされていない前記導電性の基材を、電着コーティング組成物中に入れ、そして該導電性の基材をカソードとして使用して、コーティング層をもたらす電着コーティング組成物に電流を流して、該導電性の基材上に析出させる前記方法。適用後に、コーティングされた物品は、浴から取り出され、脱イオン水ですすぐれる。前記コーティングは、好適な条件下で、例えば約275°F～約375°Fで約15～60分の間にわたり、電着されたコーティング層上に付加的なコーティング層を適用する前に焼き付けることによって硬化させることができる。

10

【0061】

自動車の車体は、電着されていてよい。自動車の車体は、清浄化され、そして清浄化された金属の自動車の車体は、リン酸化樹脂と、場合により金属酸化物及び/又は有機金属化合物を含む水性の電着コーティング組成物で電着される。

【0062】

1つ又はそれより多くの付加的なコーティング層、例えば吹き付け適用されたプライマーサーフェイサー、単独のトップコート層又は複合カラーコート(ベースコート)及びクリヤーコート層を、電着層上に適用してよい。単層のトップコートは、またトップコートエナメルとも呼ばれる。自動車産業において、該トップコートは、一般に、ベースコートであり、それはクリヤーコート層で上塗りされる。プライマーサーフェイサー及びトップコートエナメル又はベースコート及びクリヤーコート複合トップコートは、水系、溶剤系、又は粉末の塗料であってよく、粉末の塗料は、乾燥粉末又は水性粉末スラリーであってよい。

20

【0063】

本発明の複合コーティングは、一層として、プライマーコーティング層を有してよく、該層は、プライマーサーフェイサー層又はフィラーコーティング層とも呼ばれうる。プライマーコーティング層は、溶剤系の組成物、水性の組成物、又は粉末の組成物、例えば粉末スラリー組成物から形成することができる。プライマー組成物は、好ましくは、熱硬化性のバインダーを有するが、熱可塑性のバインダーも公知である。好適な熱硬化性のバインダーは、自己架橋性のポリマー又は樹脂を有してよく、又は該バインダー中にポリマーもしくは樹脂と反応性の架橋剤を含んでよい。好適なバインダーポリマー又は樹脂の制限されない例は、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、及びポリウレタン樹脂を含む。かかるポリマー又は樹脂は、官能基として、ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水物基、エポキシ基、カルバメート基、アミン基などを含んでよい。とりわけ、かかる基と反応性の好適な架橋剤は、アミノプラスト樹脂(ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルバメート基及びアミン基と反応性である)、ポリイソシアネート、例えばブロックポリイソシアネート(ヒドロキシル基及びアミン基と反応性である)、ポリエポキシド(カルボキシル基、無水物基、ヒドロキシル基及びアミン基と反応性である)及びポリ酸及びポリアミン(エポキシ基と反応性である)である。好適なプライマー組成物の例は、例えば米国特許第7,338,989号;同第7,297,742号;同第6,916,877号;同第6,887,526号;同第6,727,316号;同第6,437,036号;同第6,413,642号;同第6,210,758号;同第6,099,899号;同第5,888,655号;同第5,866,259号;同第5,552,487号;同第5,536,785号;同第4,882,003号;及び同第4,190,569号に開示されており、それぞれはBASF社に譲渡されており、それぞれ参照をもって開示されたものとする。

30

40

50

【0064】

電着プライマー上に適用されたプライマーコーティング組成物を次いで硬化させて、プライマーコーティング層を形成させることができる。電着プライマーは、プライマーコーティング層と同時に、"ウェット・オン・ウェット"コーティングとして知られる方法で硬化させることができる。

【0065】

トップコート組成物は、電着層上に又はプライマーコーティング層上に適用し、好ましくは硬化させることで、トップコート層を形成することができる。好ましい実施態様においては、電着層又はプライマー層は、カラー・プラス・クリヤー（ベースコート・クリヤーコート）トップコートとして適用されるトップコートでコーティングされる。ベースコート・クリヤーコートトップコートにおいては、顔料着色されたコーティング、すなわちベースコートは、透明なコーティング、すなわちクリヤーコートの外部層で覆われる。ベースコート・クリヤーコートトップコートは、魅力的な滑らかかつ光沢のある仕上げを提供し、一般に改善された性能をもたらす。

【0066】

架橋性組成物は、1つもしくはそれより多くのトップコート層として好ましい。この種のコーティングは当該技術分野でよく知られ、それには水系の組成物、溶剤系の組成物、並びに粉末組成物及び粉末スラリー組成物が含まれる。ベースコート組成物及びクリヤーコート組成物において有用であることが当該技術分野で知られるポリマーは、制限されないが、アクリルポリマー、ビニルポリマー、ポリウレタンポリマー、ポリカーボネートポリマー、ポリエステルポリマー、アルキドポリマー及びポリシロキサンポリマーを含む。アクリルポリマー及びポリウレタンポリマーは、なかでもトップコートバインダーのために好ましいポリマーである。熱硬化性のベースコート組成物及びクリヤーコート組成物も好ましく、その目的のためには、好ましいポリマーは、1種又はそれより多くの種類の架橋可能な官能基、例えばカルバメート、ヒドロキシ、イソシアネート、アミン、エポキシ、アクリレート、ビニル、シラン、アセトアセテートなどを含む。該ポリマーは、自己架橋性であってよく、又は好ましくは該組成物は、ポリイソシアネート又はアミノプラスト樹脂などの架橋剤を含んでよい。好適なトップコート組成物の例は、例えば米国特許第7,375,174号；同第7,342,071号；同第7,297,749号；同第7,261,926号；同第7,226,971号；同第7,160,973号；同第7,151,133号；同第7,060,357号；同第7,045,588号；同第7,041,729号；同第6,995,208号；同第6,927,271号；同第6,914,096号；同第6,900,270号；同第6,818,303号；同第6,812,300号；同第6,780,909号；同第6,737,468号；同第6,652,919号；同第6,583,212号；同第6,462,144号；同第6,337,139号；同第6,165,618号；同第6,129,989号；同第6,001,424号；同第5,981,080号；同第5,855,964号；同第5,629,374号；同第5,601,879号；同第5,508,349号；同第5,502,101号；同第5,494,970号；同第5,281,443号に開示されており、それぞれはBASF社に譲渡されており、それぞれ参照をもって開示されたものとする。

【0067】

更なるコーティング層は、電着コーティング層へと、当該技術分野でよく知られる多くの技術のいずれかに従って適用することができる。これらには、例えば吹き付けコーティング、浸漬コーティング、ローラコーティング、カーテンコーティングなどが含まれる。自動車用途のためには、1つもしくはそれより多くの更なるコーティング層は、好ましくは、吹き付けコーティング、特に静電吹き付け法によって適用される。1ミルより厚いコーティング層は、通常、2つ以上のコート（パス）において、溶剤又は水性媒体の幾らかを蒸発させるか又は適用された層から"フラッシング"するのに十分な時間を隔てて適用される。フラッシングは、周囲温度又は高められた温度であってよく、例えばフラッシングは、放射熱を利用することができる。適用されたコーティングは、乾燥時に0.5ミルか

10

20

30

40

50

ら3ミルまでであってよく、十分な数のコーティングを適用して、所望の最終コーティング厚が得られる。

【0068】

プライマー層は、トップコートを適用する前に硬化させることができる。硬化されたプライマー層は、約0.5ミルから約2ミルまでの厚さであってよく、好ましくは約0.8ミルから約1.2ミルの厚さであってよい。

【0069】

カラー・プラス・クリヤートップコートは、通常はウェット・オン・ウェットで適用される。該組成物は、複数のコーティングにおいてフラッシングによって隔てられて上記のように適用され、その際、フラッシングはまたカラー組成物の最後のコーティングと最初のクリヤーなコーティングとの間でもよい。2つのコーティング層は、次いで、同時に硬化される。好ましくは、硬化されたベースコート層は、0.5~1.5ミルの厚さであり、硬化されたクリヤーコート層は、1~3ミル、より好ましくは1.6~2.2ミルの厚さである。

【0070】

選択的に、プライマー層及びトップコートは、"ウェット・オン・ウェット"で適用できる。例えば、プライマー組成物を適用でき、次いで適用された層がフラッシングされ、次いでトップコートが適用され、フラッシングされ、次いでプライマー及びトップコートが同時に硬化されうる。再び、トップコートは、ウェット・オン・ウェットで適用されたベースコート層及びクリヤーコート層を含んでよい。プライマー層は、また、未硬化の電着コーティング層に適用させて、全ての層を一緒に硬化させてもよい。

【0071】

記載されるコーティング組成物は、好ましくは熱を用いて硬化される。硬化温度は、トップコートもしくはプライマー組成物であって非封鎖酸触媒を含むものについては、好ましくは約70~約180であり、特に好ましくは約170°F~約200°Fであり、又はトップコートもしくはプライマー組成物であって封鎖酸触媒を含むものについては、約240°F~約275°Fである。前記温度での典型的な硬化温度は、15~60分の範囲であり、好ましくはその温度は、約15~約30分の硬化時間を可能にするように選択される。好ましい一実施態様においては、コーティングされる物品は自動車の車体又は部品である。

【0072】

本発明を、以下の実施例において更に説明する。実施例は、単に説明を目的とするものであって、発明の詳細な説明及び特許請求の範囲の範囲をなんら限定するものではない。全ての部は、特に記載がない限り、質量部である。

【0073】

実施例

調製物A： アミン官能性のリン酸化エポキシ樹脂の製造

攪拌機と還流凝縮器を備えた反応器に、25.85質量部のノルマルブタノール、10.20質量部のエチレングリコールモノブチルエーテル及び55.62質量部のビスフェノールAのジグリシジルエーテルを装填する。該反応器の内容物を、約15分間攪拌し、引き続き3.11質量部のジエタノールアミンを添加する。得られた混合物を77°F(25)に加熱し、次いで加熱を中止し、そして反応混合物を発熱状態にさせる。反応温度は、120.2~122°F(49~50)にまで上がり続ける。該反応混合物を、140~149°F(60~65)で30分間保持する。該反応器に、4.261質量部のリン酸(75%水性)及び1.77質量部のノルマルブタノールの混合物を添加する。その添加の間に、温度は、102.2°F(49)未満に保持する。該反応混合物を、約15分にわたり攪拌し、次いで該反応器を220~250°F(104.4~121.1)に加熱する。反応は、生成物のエポキシ当たりの質量が800又はそれより高くなるまで継続させる。次いで、脱イオン水を、0.899質量部の第一の部で添加し、該反応混合物を、220~250°F(104.4~121.1)で1時間にわたり保持

10

20

30

40

50

する。脱イオン水の第二の部、すなわち0.70質量部を、次いで該反応混合物に添加する。再び反応混合物を、220~250°F(104.4~121.1)で1時間にわたり保持する。脱イオン水の最後の部、すなわち0.70質量部を、次いで該反応混合物に添加する。再び反応混合物を、220~250°F(104.4~121.1)で1時間にわたり保持する。生成物を、次いでノルマルブタノールで72質量部の非揮発性物質にまで希釈する。

【0074】

調製物B： アミン官能性のリン酸化エポキシ樹脂を有するバインダーエマルジョンの製造

付属の加熱マントルを有する5Lのフラスコ中で、以下の材料：ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(DGEBA)(18.03部)、ビスフェノールA(BPA)(4.1部)、フェノール(1.41部)及びプロピレングリコール n-ブチルエーテル(0.36部)を合する。

【0075】

攪拌しながら、温度を257°F(125)に高める。引き続き、トリフェニルホスフィン(0.04部)を添加し、発熱が392°F(200)として記録される。該混合物を次いで275°F(135)に冷却させ、エポキシ当たりの質量(WPE)測定(ターゲット=525±25)を行い、それは526である。194°F(90)に冷却し、加熱マントルをオフにした後に、2.36部のPLURACOL(登録商標)710R(BASF Corporationにより販売)を添加し、次いで、1.73部のジエタノールアミンを導入し、発熱は、239°F(115)として記録される。該反応混合物を、発熱に至った後に、221°F(105)でさらに30分間にわたり攪拌させる。30分間攪拌した後に、3-ジメチルアミノプロピルアミンを221°F(105)で添加し(0.84部)、発熱は、280.4°F(138)として記録される。該混合物を、さらに1時間にわたり攪拌する。架橋剤(ポリマーMDI及び一官能性アルコールを基礎とするブロックイソシアネート)(13.6部)を添加する。該混合物を、221~230°F(105~110)で30分にわたり攪拌する。調製物A、すなわちアミン官能性のリン酸化エポキシ樹脂(6.47部)を添加し、そして該混合物を221~230°F(105~110)でさらに15分間にわたり攪拌する。

【0076】

均質な混合物に至った後に、樹脂と架橋剤のブレンドを、一定の攪拌をしつつ、脱イオン水(34.95部)及びギ酸(88%)(0.62部)の酸/水混合物に添加する。全ての成分を金属製のスパチュラを用いて徹底的に混ぜた後に、固体をさらに水の添加(18.55部)によって減少させる。流動添加剤パック(flow-additive package)(2.51部)を前記酸混合物に添加する。

【0077】

調製物C： 第三級アンモニウム基を有する粉碎樹脂溶液

EP0505445号B1に従って、有機粉碎樹脂水溶液を、第一段階で2598部のビスフェノールAグリシジルエーテル(エポキシ当量(E EW)188g/当量)、787部のビスフェノールA、603部のドデシルフェノール及び206部のブチルグリコールをステンレス鋼反応容器中で4部のトリフェニルホスフィンの存在下で130でE EW(エポキシ当量)が865g/当量に到達するまで反応させることによって製造する。冷却の過程で、そのバッチを、849部のブチルグリコール及び1534部のD.E.R(登録商標)732(ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、DOW Chemical, 米国)で希釈し、そしてさらに90で266部の2,2-アミノエトキシエタノール及び212部のN,N-ジメチルアミノプロピルアミンと反応させる。2時間後に、樹脂溶液の粘度は、一定である(5.3dPas; SOLVENON(登録商標)PM(メトキシプロパノール、BASF(ドイツ))中40%;コーン・プレート粘度計で23)。それを、1512部のブチルグリコールで希釈し、そしてベースの基は、201部の氷酢酸で部分的に中和され、そして該生成物をさらに1228部の脱イオン水

10

20

30

40

50

で希釈し、排出させる。それにより、60%濃度の有機樹脂水溶液であって、その10%希釈がpH6.0を有する溶液が得られる。該樹脂溶液は、ペースト製造のために直接的に使用する。

【0078】

調製物D： 顔料ペースト

まず、125部の水と594部の調製物Cの粉碎樹脂からプレミックスを形成する。次いで、7部の酢酸、9部のTetronic（登録商標）901、8部のカーボンブラック、547部の二酸化チタンTI-PURE（登録商標）R900（DuPont、米国）、44部のジ-n-ブチルスズオキシド、47部の次サリチル酸ビスマス及び120部のASP200クレイ（Langer & Co. / ドイツ）を添加する。該混合物を、高速溶解攪拌機で30分にわたり予備分散させる。該混合物を引き続き、小さい研究室用のミル（Motor Mini Mill, Eiger Engineering Ltd, 英国）中で、それが12µm未満又はそれに等しいヘグマン粒度を測定するまで分散させ、そして固体含有率を追加の水で調整する。得られた顔料ペーストは、固体含有率：67質量%（110で1時間）を有する。

【0079】

実施例1

1096.1部の調製物Bと、147.3部の調製物Dと、1256.6部の脱イオン水とを合することによって浴を調製した。水及び調製物Bの樹脂エマルジョンを一定の攪拌をしつつ一つの容器中で合し、そして調製物Dを攪拌しながら添加する。前記浴の固体含有率は、19質量%である。

【0080】

実施例1は、リン酸化された冷間圧延鋼とベアな冷間圧延鋼の両方の4インチ×6インチの試験パネルを100~225ボルト（0.5アンペア）で実施例1において浴温度88~98°F（31~36.7）で2.2分にわたりコーティングし、該コーティングされたパネルを350°F（177）で28分間にわたり焼き付けすることによって試験する。析出され、焼き付けられたコーティングは、約0.8ミル（20µm）の塗膜形成を有する。3種のパネルを、それぞれの温度及び基材についてコーティングした。

【0081】

対照群

対照パネルを、実施例1について記載される通りであるが、U32AD500（BASF Corporationにより販売される市販品）を使用して製造した。

【0082】

焼き付けの後に、それらのパネルを、以下のように試験するか、又は更にトップコートでコーティングしてから試験する。

【0083】

腐食試験GMW15288の説明： 各パネルを直接的に真っ二つにけがき、試験する。説明は以下の通りである： 月曜日に、各パネルを、60で1時間にわたり空気循環炉内で保持し、次いで冷キャビネットへと-25で30分間にわたり施す。引き続き、それらのパネルを15分にわたり水中の5質量%のNaCl（食塩水）中に浸す。除去後に、それらのパネルを室温で75分にわたり空気乾燥させる。それらのパネルを次いで湿潤キャビネット（60、85%湿度）へと15m/フィートを超えないパネルを横切る気流をもって移送し、21時間にわたり保持する。火曜日から金曜日まで、それらのパネルを、再び前記食塩水中に15分にわたり浸し、室温で75分まで空気乾燥させ、次いでそれらを湿潤キャビネットに戻す（22時間）。土曜日と日曜日で、それらのパネルは前記湿潤キャビネット中に保持する。月曜日から次の月曜日までの全曝露シーケンスは、5サイクルを構成する。次いで試験を全体で20サイクルにわたり繰り返す。完了した後に、それぞれのパネルを、水ですすぎ、金属製のスパチュラで掻き取る。腐蝕は、けがき長さに沿った選ばれたポイントのけがき幅の平均として測定される。

【0084】

SAE J 2334 DEC 2003の説明： 焼き付け後に、それぞれのパネルを直接的に真っ二つにけがき、以下のように試験する。6時間にわたり、それらの試験パネルを、100%のRH（相対湿度）に50 で施し、周囲条件で15分間塩溶液に浸す。その際、該塩溶液は、0.5%のNaCl、0.1%のCaCl₂及び0.075%のNaHCO₃からなる。残りの17時間と45分にわたり、それらの試験パネルを、60 及び50%RHで置く。そのサイクルを20回繰り返す。完了した後に、それぞれのパネルを、水ですすぎ、金属製のスパチュラで掻き取る。腐蝕は、けがき長さに沿った選ばれたポイントのけがき幅の平均として測定される。

【0085】

以下の系のそれぞれのためのトップコーティングプロセスは、以下の製品/手順を用いて手動での適用により実施した： 10

統合プロセスSB（溶剤系）：

- U28AU227（BASF Corporationにより販売される市販品）を0.9ミルまで適用し、引き続き5分間室温でフラッシングする
- E38WU466L（BASF Corporationにより販売される市販品）を0.9ミルまで適用し、引き続き8分間室温でフラッシングする
- R10CG392（BASF Corporationにより販売される市販品）を1.8ミルまで適用し、引き続き8分間室温でフラッシングし、引き続き5分間200 °Fでフラッシングし、引き続き17分間285 °Fでフラッシングする

水系のベースコート/2成分系のクリヤーコートプロセス： 20

- U28WW554（BASF Corporationにより販売される市販品）を1.0ミルまで適用し、5分間室温でフラッシングし、引き続き30分間265 °Fでフラッシングする
- E54WW301（BASF Corporationにより販売される市販品）を0.5ミルまで適用し、5分間150 °Fでフラッシングする
- E211WW328（BASF Corporationにより販売される市販品）を0.4ミルまで適用し、5分間150 °Fでフラッシングする
- E10CG081（BASF Corporationにより販売される市販品）を1.8ミルまで適用し、10分間室温でフラッシングし、引き続き10分間180 °Fでフラッシングし、25分間255 °Fでフラッシングする 30

粉末トップコートプロセス：

- 960KM0002（BASF Corporationにより販売される市販品）を2.0ミルまで適用し、20分340 °Fで硬化させる

湿分試験は、ASTM D3359に従って実施し、チップ試験は、GMW 14700に従って実施した。

【0086】

試験の結果を、以下の第1表～第3表に示す。

【0087】

第1表 腐食試験GMW15288

【表 1】

基材	20サイクル後の 平均けがき幅 (mm) GMW15288	
	対照群	実施例1
冷間圧延鋼 B958 P90	0.9	1.6
冷間圧延鋼 清浄でベアで非研磨	16.9	3.5
電気亜鉛メッキ Znベア	0.3	0.7
電気亜鉛メッキ B958 P90	2.9	2.2
亜鉛/鉄 ベア	0.3	0.3
亜鉛/鉄 B958 P90	0.3	0.3

10

【0088】

第2表 トップコートパネル上でのSAE J2334による腐蝕

【表 2】

	20サイクル後の けがきクリープ (mm) J2334
統合プロセスSBを用いた対照群	19
統合プロセスSBを用いた実施例1	13
WBBC/2Kを用いた対照群	13
WBBC/2Kを用いた実施例A	6

20

30

【0089】

第3表 トップコートパネルでのチップと湿分

【表 3】

	統合プロセスSB		水系/2K		ウレタン粉末トップコート	
	チップ*	湿分付着**	チップ*	湿分付着**	チップ*	湿分付着**
実施例A	8	5A	9	5A	9	5A
対照群	8	5A	9	5A	9	5A
*GMW 14700 (3pts; -20F; 90度)						
**ASTMD3359						

40

【0090】

均一電着性は、FORD Laboratory 試験法 B1 120-02 に従って試験した。結果を、第4表に示す。

【0091】

第4表 均一電着性

【表 4】

パネル底部 からのcm	特定の均一電着性 (cm) での皮膜形成 (ミクロン)	
	対照群	実施例A
1	19.81	18.54
2	19.3	16.76
4	17.78	14.73
6	16	12.7
8	12.95	11.18
10	10.92	8.64
12	7.87	6.35
14	4.83	4.83
16	2.54	3.56
18	0.76	1.52
20	0	0

10

20

【0092】

調製物 E : 酸化ジルコニウムを有する顔料ペースト

まず、125質量部の水と594質量部の調製物Cの粉碎樹脂からプレミックスを形成する。次いで、7質量部の酢酸、9質量部のTETRONIC(登録商標)901、8質量部のカーボンブラック、26質量部の酸化ジルコニウム、547質量部の二酸化チタンTI-PURE(登録商標)R900(DuPont、米国)、44質量部のジ-n-ブチルスズオキシド、47質量部の次サリチル酸ビスマス及び120質量部のASP200クレイ(Langer & Co./ドイツ)を添加する。該混合物を、高速溶解攪拌機で30分にわたり予備分散させる。該混合物を引き続き、小さい研究室用のミル(Motor Mini Mill, Eiger Engineering Ltd, 英国)中で、それが12 μ m未満又はそれに等しいヘグマン粒度を測定するまで分散させ、そして固体含有率を追加の水で調整する。得られた顔料ペーストは、固体含有率: 67質量%(110で1時間)を有する。

30

【0093】

調製物 F : 酸化亜鉛を有する顔料ペースト

まず、125質量部の水と594質量部の調製物Cの粉碎樹脂からプレミックスを形成する。次いで、7質量部の酢酸、9質量部のTETRONIC(登録商標)901、8質量部のカーボンブラック、17質量部の酸化亜鉛、547質量部の二酸化チタンTI-PURE(登録商標)R900(DuPont、米国)、44質量部のジ-n-ブチルスズオキシド、47質量部の次サリチル酸ビスマス及び120質量部のASP200クレイを添加する。該混合物を、高速溶解攪拌機で30分にわたり予備分散させる。該混合物を引き続き、小さい研究室用のミル(Motor Mini Mill, Eiger Engineering Ltd, 英国)中で、それが12 μ m未満又はそれに等しいヘグマン粒度を測定するまで分散させ、そして固体含有率を追加の水で調整する。得られた顔料ペーストは、固体含有率: 67質量%(110で1時間)を有する。

40

【0094】

調製物 G : 酸化バナジウムを有する顔料ペースト

50

まず、125質量部の水と594質量部の調製物Cの粉碎樹脂からプレミックスを形成する。次いで、7質量部の酢酸、9質量部のTETRONIC（登録商標）901、8質量部のカーボンブラック、19質量部の酸化バナジウム、547質量部の二酸化チタンTI-PURE（登録商標）R900（DuPont、米国）、44質量部のジ-n-ブチルスズオキシド、47質量部の次サリチル酸ビスマス及び120質量部のASP200クレイを添加する。該混合物を、高速溶解攪拌機で30分にわたり予備分散させる。該混合物を引き続き、小さい研究室用のミル（Motor Mini Mill, Eiger Engineering Ltd, 英国）中で、それが12 μ m未満又はそれに等しいヘグマン粒度を測定するまで分散させ、そして固体含有率を追加の水で調整する。得られた顔料ペーストは、固体含有率：67質量%（110 で1時間）を有する。

10

【0095】

調製物H： 酸化イットリウムを有する顔料ペースト

まず、125質量部の水と594質量部の調製物Cの粉碎樹脂からプレミックスを形成する。次いで、7質量部の酢酸、9質量部のTETRONIC（登録商標）901、8質量部のカーボンブラック、23質量部の酸化イットリウム、547質量部の二酸化チタンTI-PURE（登録商標）R900（DuPont、米国）、44質量部のジ-n-ブチルスズオキシド、47質量部の次サリチル酸ビスマス及び120質量部のASP200クレイを添加する。該混合物を、高速溶解攪拌機で30分にわたり予備分散させる。該混合物を引き続き、小さい研究室用のミル（Motor Mini Mill, Eiger Engineering Ltd, 英国）中で、それが12 μ m未満又はそれに等しいヘグマン粒度を測定するまで分散させ、そして固体含有率を追加の水で調整する。得られた顔料ペーストは、固体含有率：67質量%（110 で1時間）を有する。

20

【0096】

調製物I： 酸化コバルトを有する顔料ペースト

まず、125質量部の水と594質量部の調製物Cの粉碎樹脂からプレミックスを形成する。次いで、7質量部の酢酸、9質量部のTETRONIC（登録商標）901、8質量部のカーボンブラック、17質量部の酸化コバルト、547質量部の二酸化チタンTI-PURE（登録商標）R900（DuPont、米国）、44質量部のジ-n-ブチルスズオキシド、47質量部の次サリチル酸ビスマス及び120質量部のASP200クレイを添加する。該混合物を、高速溶解攪拌機で30分にわたり予備分散させる。該混合物を引き続き、小さい研究室用のミル（Motor Mini Mill, Eiger Engineering Ltd, 英国）中で、それが12 μ m未満又はそれに等しいヘグマン粒度を測定するまで分散させ、そして固体含有率を追加の水で調整する。得られた顔料ペーストは、固体含有率：67質量%（110 で1時間）を有する。

30

【0097】

調製物J： 酸化モリブデンを有する顔料ペースト

まず、125質量部の水と594質量部の調製物Cの粉碎樹脂からプレミックスを形成する。次いで、7質量部の酢酸、9質量部のTETRONIC（登録商標）901、8質量部のカーボンブラック、26質量部の酸化モリブデン、547質量部の二酸化チタンTI-PURE（登録商標）R900（DuPont、米国）、44質量部のジ-n-ブチルスズオキシド、47質量部の次サリチル酸ビスマス及び120質量部のASP200クレイを添加する。該混合物を、高速溶解攪拌機で30分にわたり予備分散させる。該混合物を引き続き、小さい研究室用のミル（Motor Mini Mill, Eiger Engineering Ltd, 英国）中で、それが12 μ m未満又はそれに等しいヘグマン粒度を測定するまで分散させ、そして固体含有率を追加の水で調整する。得られた顔料ペーストは、固体含有率：67質量%（110 で1時間）を有する。

40

【0098】

調製物K： 顔料ペースト

まず、125質量部の水と594質量部の調製物Cの粉碎樹脂からプレミックスを形成する。次いで、7質量部の酢酸、9質量部のTETRONIC（登録商標）901、8質

50

量部のカーボンブラック、547質量部の二酸化チタンT I - P U R E (登録商標) R 9 0 0 (DuPont、米国)、44質量部のジ-n-ブチルスズオキシド、47質量部の次サリチル酸ビスマス及び120質量部のASP200クレイを添加する。該混合物を、高速溶解攪拌機で30分にわたり予備分散させる。該混合物を引き続き、小さい研究室用のミル(Motor Mini Mill, Eiger Engineering Ltd, 英国)中で、それが12 μ m未満又はそれに等しいヘグマン粒度を測定するまで分散させ、そして固体含有率を追加の水で調整する。得られた顔料ペーストは、固体含有率: 67質量%(110 で1時間)を有する。

【0099】

実施例2

964.4質量部の調製物Bと、144.8質量部の調製物Fと、1290.8質量部の脱イオン水とを合することによって浴を調製した。水及び調製物Bの樹脂エマルジョンを一定の攪拌をしつつ1つの容器中で合し、そして調製物Fを攪拌しながら添加する。前記浴の固体含有率は、19質量%である。

【0100】

実施例3

964.4質量部の調製物Bと、144.8質量部の調製物Eと、1290.8質量部の脱イオン水とを合することによって浴を調製した。水及び調製物Bの樹脂エマルジョンを一定の攪拌をしつつ1つの容器中で合し、そして調製物Eを攪拌しながら添加する。前記浴の固体含有率は、19質量%である。

【0101】

比較例4

964.4質量部のU32CD500エマルジョン(BASF Corporation社によって販売される市販品であり、リン含有基を有さないエポキシ樹脂のエマルジョンである)と、144.8質量部の調製物Fと、1290.8質量部の脱イオン水とを合することによって浴を調製した。水及びU32CD500エマルジョンを一定の攪拌をしつつ1つの容器中で合し、そして調製物Fを攪拌しながら添加する。前記浴の固体含有率は、19質量%である。

【0102】

比較例5

964.4質量部のU32CD500エマルジョンと、144.8質量部の調製物Eと、1290.8質量部の脱イオン水とを合することによって浴を調製した。水及びU32CD500エマルジョンを一定の攪拌をしつつ1つの容器中で合し、そして調製物Eを攪拌しながら添加する。前記浴の固体含有率は、19質量%である。

【0103】

実施例6

964.4質量部の調製物Bと、144.8質量部の調製物Iと、1290.8質量部の脱イオン水とを合することによって浴を調製した。水及び調製物Bの樹脂エマルジョンを一定の攪拌をしつつ1つの容器中で合し、そして調製物Iを攪拌しながら添加する。前記浴の固体含有率は、19質量%である。

【0104】

実施例7

964.4質量部の調製物Bと、144.8質量部の調製物Jと、1290.8質量部の脱イオン水とを合することによって浴を調製した。水及び調製物Bの樹脂エマルジョンを一定の攪拌をしつつ1つの容器中で合し、そして調製物Jを攪拌しながら添加する。前記浴の固体含有率は、19質量%である。

【0105】

実施例2~7は、リン酸化された冷間圧延鋼とベアな冷間圧延鋼の両方の4インチ×6インチの試験パネルを100~225ボルト(0.5アンペア)で実施例において浴温度88~98°F(31~36.7)で2.2分にわたりコーティングし、該コーティン

10

20

30

40

50

グされたパネルを350°F(177℃)で28分間にわたり焼き付けすることによって試験する。析出され、焼き付けられたコーティングは、約0.8ミル(20μm)の塗膜形成を有する。3種のパネルを、それぞれの温度及び基材についてコーティングした。対照パネルを、同様であるが、U32AD500(BASF Corporationにより販売される市販品)を使用して製造した。

【0106】

焼き付け後に、それぞれのパネルを直接的に真っ二つにけがき、腐食試験GMW15288によって試験する。GMW15288の説明は以下の通りである：月曜日に、各パネルを、60℃で1時間にわたり空気循環炉内で保持し、次いで冷キャビネットへと-25℃で30分間にわたり施す。引き続き、それらのパネルを15分にわたり水中の5質量%のNaCl(食塩水)中に浸す。除去後に、それらのパネルを室温で75分にわたり空気乾燥させる。それらのパネルを次いで湿潤キャビネット(60%、85%湿度)へと15m/フィートを超えないパネルを横切る気流をもって移送し、21時間にわたり保持する。火曜日から金曜日まで、それらのパネルを、再び前記食塩水中に15分にわたり浸し、室温で75分まで空気乾燥させ、次いでそれらを湿潤キャビネットに戻す(22時間)。土曜日と日曜日で、それらのパネルは前記湿潤キャビネット中に保持する。月曜日から次の月曜日までの全曝露シーケンスは、5サイクルを構成する。次いで試験を全体で20サイクルにわたり繰り返す。完了した後に、それぞれのパネルを、水ですすぎ、金属製のスパチュラで掻き取る。腐蝕は、けがき長さに沿った選ばれたポイントのけがき幅の平均として測定される。

10

20

【0107】

【表5】

	20サイクル後の けがき幅 (mm) GMW15288
対照群	16.89
比較例4	11.4
実施例2	8.5
比較例5	4.3
実施例3	4.1

30

【0108】

もう一つの試験において、焼き付け後に、それぞれのパネルを直接的に真っ二つにけがき、GMW14872によって試験する。試験の説明は、以下の通りである：8時間にわたり、試験パネルを0.5%NaCl、0.1%CaCl₂及び0.075%NaHCO₃からなる塩溶液の夾雑物吹き付けを25%及び45%の相対湿度(RH)で行う。次いで、それらの試験パネルを、49%及び100%の相対湿度に晒し、引き続きパネルを<30%相対湿度で8時間にわたり60℃にする乾燥段階を行う。そのサイクルを、冷間圧延鋼(CRS)(SAEJ2329CRIEによる、未コーティング)のクーポンが3.9gmの質量損失に至るまで繰り返す。完了した後に、それぞれのパネルを水ですすぎ、金属スパチュラで掻き取る。腐蝕は、けがき長さに沿った選ばれたポイントのけがき幅の平均として測定される。

40

【0109】

【表 6】

	平均けがきクレーブ GMW14872 (3.9gmの質量損失後)
対照群	14.34
実施例2	9.37
実施例6	8.23
実施例7	7.11

10

【0110】

実施例 8

964.4質量部の調製物Bと、144.8質量部の調製物Gと、1290.8質量部の脱イオン水とを合することによって浴を調製した。

【0111】

水及び調製物Bの樹脂エマルジョンを一定の攪拌をしつつ1つの容器中で合し、そして調製物Gを攪拌しながら添加する。前記浴の固体含有率は、19質量%である。

【0112】

実施例 9

964.4質量部の調製物Bと、144.8質量部の調製物Hと、1290.8質量部の脱イオン水とを合することによって浴を調製した。水及び調製物Bの樹脂エマルジョンを一定の攪拌をしつつ1つの容器中で合し、そして調製物Hを攪拌しながら添加する。前記浴の固体含有率は、19質量%である。

20

【0113】

実施例 10

964.4質量部の調製物Bと、144.8質量部の調製物Kと、1290.8質量部の脱イオン水とを合することによって浴を調製した。水及び調製物Bの樹脂エマルジョンを一定の攪拌をしつつ1つの容器中で合し、そして調製物Kを攪拌しながら添加する。前記浴の固体含有率は、19質量%である。

30

【0114】

コーティングされたパネルの製造。リン酸化された冷間圧延鋼とベアな冷間圧延鋼の両方の4インチ×6インチのパネルを100～225ボルト(0.5アンペア)で実施例8～10から浴温度88～98°F(31～36.7℃)で2.2分にわたりメッキし、そのコーティングされたパネルを350°F(177℃)で28分間にわたり焼き付けする。析出され、焼き付けられたコーティングは、約0.8ミル(20μm)の塗膜形成を有する。

【0115】

詳細な説明は、単に例示的な性質にすぎず、従って本開示の骨子から逸脱しない別形も本発明の一部である。それらの別形は、本開示の趣旨及び範囲から逸脱するものとして見なされるべきではない。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 9 D 5/44	(2006.01)	C 0 9 D 5/44		A
C 2 5 D 13/06	(2006.01)	C 2 5 D 13/06		E
C 2 5 D 13/12	(2006.01)	C 2 5 D 13/12		Z

- (31)優先権主張番号 12/344,623
(32)優先日 平成20年12月29日(2008.12.29)
(33)優先権主張国 米国(US)

前置審査

- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (72)発明者 アブデルラティフ チョウアイ
アメリカ合衆国 テキサス レイク ジャクソン ローガンベリー ストリート 111 アパー
トメント 817
- (72)発明者 ティモシー エス. ディッセンパー
アメリカ合衆国 ミシガン ロチェスター ヒルズ パークランド ドライブ 546
- (72)発明者 ロバート ディー. シラー
アメリカ合衆国 ミシガン サウス ライアン デヴォン コート 975

審査官 内藤 康彰

- (56)参考文献 国際公開第2008/127744(WO,A1)
特開昭63-284217(JP,A)
特開平08-053644(JP,A)
米国特許出願公開第2006/0127678(US,A1)
特表2000-513762(JP,A)
特開2000-007959(JP,A)
特開2002-167696(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0