(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5477835号
(P5477835)
(45)発行日　平成26年4月23日(2014.4.23)　(24)登録日　平成26年2月21日(2014.2.21)

(51)Int.Cl.　F I
C23C 22/05 (2006.01)　C23C 22/05
C23C 22/68 (2006.01)　C23C 22/68

請求項の数 10　(全 18 頁)

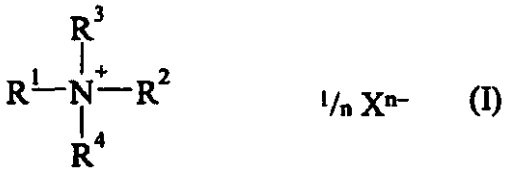
(21)出願番号　特願2007-544824(P2007-544824)
(86)(22)出願日　平成17年12月9日(2005.12.9)
(65)公表番号　特表2008-523244(P2008-523244A)
(43)公表日　平成20年7月3日(2008.7.3)
(86)国際出願番号　PCT/EP2005/013191
(87)国際公開番号　WO2006/061230
(87)国際公開日　平成18年6月15日(2006.6.15)
審査請求日　平成20年10月3日(2008.10.3)
(31)優先権主張番号　60/634,793
(32)優先日　平成16年12月9日(2004.12.9)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　592233462
ロンザ　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国、ニュージャージー州　０７４０１－１６１３、アレンデール、ボローライン・ロード　９０
(74)代理人　100108855
弁理士　蔵田　昌俊
(74)代理人　100109830
弁理士　福原　淑弘
(74)代理人　100088683
弁理士　中村　誠
(74)代理人　100103034
弁理士　野河　信久
(74)代理人　100075672
弁理士　峰　隆司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】化成被覆または塗料中の防食添加剤としての第四級アンモニウム塩

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
鉄および鉄合金から選択される金属基材の表面の塗料付着性の改善方法であって、前記方法は、前記基材を、
（ａ）式
【化１】



（式中、R^1は任意にアリール置換されたC_{1-20}アルキル基であり、R^2は任意にアリール置換されたC_{1-20}アルキル基であり、R^3およびR^4は互いに独立して、C_{1-4}アルキル基であり、X^{n-}は、炭酸塩、重炭酸塩およびグリコール酸塩から成る群から選択されるアニオンであり、ｎは上記アニオンの負電荷の適切な数字を示す）を有する

少なくとも１種の第四級アンモニウム塩、および
（ｂ）任意に溶媒
を含む組成物に接触させる工程を含む方法。
【請求項２】
R^3およびR^4がメチル基である請求項１に記載の方法。
【請求項３】
R^1がメチルであることを特徴とする請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
R^2がベンジルまたはフェニルエチルである請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
R^1およびR^2が同じC_{1-20}アルキル基である請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
R^1およびR^2がC_{10}アルキル基である請求項５に記載の方法。
【請求項７】
R^1およびR^2がｎ－C_{10}アルキル基である請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記第四級アンモニウム塩が、炭酸ジ－ｎ－デシルジメチルアンモニウムおよび／または重炭酸ジ－ｎ－デシルジメチルアンモニウムである請求項７に記載の方法。
【請求項９】
前記金属基材がスチールである請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記スチールがコイル状シートスチール（coiled sheet steel）である請求項９に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【発明の開示】
【０００１】
本発明の分野
本発明は、化成被覆としての並びに塗料およびコーティング剤の添加剤としての、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩およびグリコール酸塩のような非ハロゲンアニオンを含む第四級アンモニウム塩の使用に関する。
【０００２】
発明の背景
金属表面が水（液体の水であれ湿っぽい空気であれ）と接触するプロセスにおいて、常に腐食の危険が存在する。このことは、金属自体が腐食する傾向があり、コートされていない場合に特に問題である。
【０００３】
腐食する傾向がある金属の例は、合金鉄から作製される型打ちした金属の車両部品、機械加工されたスチール部品のような研磨された表面、および鋳鉄から作製される機械部品に見出される。
【０００４】
化成被覆が、腐食を抑制するために、また金属表面、特にスチールへの塗料の良好な付着を確実にするために用いられる。むき出しのスチールは、有機コーティング剤と良好な接着を形成しない。金属／有機コーティング剤の接着を改善するために、クロム酸塩またはリン酸塩の化成被覆がスチールと化学的に反応し、金属－リン酸塩の小板（platelet）を有する粗い表面構造を形成し、金属表面に対する有機ポリマーの機械的および化学的双方の定着（付着）を提供する。例えば、Watson, J.「A refresher: Understanding pretreatment」 Powder Coating 1996, 7(3) および Ferguson, D.；Monzyk, B.,「Nonpolluting replacement for chromate conversion coating and zinc phosphate in powder coa

ting applications」, Powder Coating 2001, 12(7) を参照されたい。本明細書中においては、化成被覆とは、金属基材表面上の保護バリア膜または層であると同時に、腐食抑制と塗料付着の双方が可能であって、（ｉ）有機膜、（ｉｉ）金属エッチングおよび再付着プロセスから生じる無機酸化物、（ｉｉｉ）真の付着プロセスから生じる無機酸化物、または（ｉｖ）（ｉ）、（ｉｉ）および（ｉｉｉ）からの無機材料および有機材料のいずれもの混合物から成ることを意味すると理解されるべきである。最も幅広く用いられている化成被覆は、クロム酸塩処理、ホスホクロム酸塩処理（phosphochromating）、および亜鉛リン酸塩処理プロセスである。クロム酸塩処理は優れた腐食抑制を与える一方で、ホスホクロム酸塩処理は優れた塗料の付着を与えることが考えられる。金属表面に対して化成被覆を塗布する前に、金属表面上のいかなる油脂をも取り除くために、金属表面を洗浄する必要がある。化成被覆は浸漬または噴霧のいずれかにより塗布することができる。クロム酸塩およびホスホクロム酸塩の化成被覆は、最も一般的な化学的な化成被覆であるが、健康、安全性および環境問題のために、他のタイプの化成被覆が必要である。

【０００５】

発明の概要

重炭酸塩、炭酸塩、リン酸塩およびグリコール酸塩のような非ハロゲンアニオンを含む第四級アンモニウム塩、より具体的にはアニオンとして重炭酸塩、炭酸塩、リン酸塩およびグリコール酸塩を含むジアルキルジメチルアンモニウム塩、およびこれらの種々の組み合わせが、金属表面、特にスチールのための化成被覆としての適用性を有することが発見された。さらに、上記の第四級物は、スチール基材上の所望の表面酸化物（すなわち、マグネタイト、Fe_3O_4）の成長のような所望の表面変質をもたらすことができることが発見された。この酸化物形成は明確な結晶ドメインをもたらし、これは金属基材に対して付着し、かつこれに対して塗料のようなコーティング剤は改善された付着を示すことが期待される。加えて、上記第四級アンモニウム塩は塗料に直接的に加えることができ、金属表面に対する塗料のより優れた付着を提供し、よって耐食性を改善する。

【０００６】

炭酸第四級アンモニウムおよび重炭酸第四級アンモニウムの腐食抑制性質は、共に係属中である米国特許出願第１０／８１０７２９号（US 2005/0003978 A1）中に開示されている。さらに、防止フィルム下で、保護されたスチール表面は所望の表面酸化物（すなわち、マグネタイト、Fe_3O_4）を成長させることが見出された。この酸化物形成は、塗料のような有機コーティング剤が改善された付着を示すことが期待されるドメインを形成する。

【０００７】

発明の詳細な説明

驚くべきことに、炭酸ジ－ｎ－デシルジメチルアンモニウムのような非ハロゲンアニオンを含むある種の第四級アンモニウム塩は、鉄およびスチールのような鉄合金の表面に塗布された際に、鉄およびスチールのような鉄合金の表面上の既知の所望の変質を、従来知られているものよりも非常に穏やかな温度条件下でもたらす傾向を有することが見出された。＞１１０℃におけるスチール表面の熱的に誘発される変質は当該技術分野において知られており、これらの変質をもたらすのに必要とされる高温は、今まで、それらの商取引の開発を制限していた。しかしながら、上記の第四級アンモニウム塩は、室温程度の低い温度においてスチール表面の同様の変質をもたらすことができると思われる。

【０００８】

さらに、上記の第四級アンモニウム塩（そのままであるか、または配合物）の独特の性質は、最終的なコーティング剤塗布の前の１工程の金属表面調製プロセスを可能にする。これらの溶液への金属の浸漬は同時に洗浄をし、腐食を抑制し、および下塗剤が最終的なコーティング剤塗布に備えて金属表面にコートされることを見出した。このことは現在のプロセスに対するかなりの改善を示し、現在のプロセスは、段階的な方法で以下の個々の作用を行い、処理する必要があるかなり大量の工業廃液を伴う：

ａ）原材料をオイルを用いて不動態化して、フラッシュさびを防止し、

ｂ）不動態化オイルを除去して処理し、
ｃ）金属表面を化成被覆溶液（酸性の、重原子を含有する化学物質）により処理し、最終的なコーティング剤を塗布する前に硬化させる。

【０００９】
本発明により処理されるスチール表面はフラッシュさびに耐性を示すことを見出した。フラッシュさびは、新たに形成されたむき出しのスチール表面が水に曝されると生じ、反応して赤い水酸化鉄のさび層を形成する。

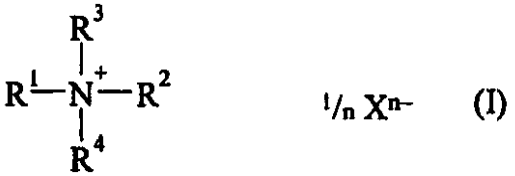
【００１０】
本発明により処理されたコイル状シートのスチールはエッジ汚れに耐性を示し、このエッジ汚れは、コイルのエッジにおいて水蒸気が凝縮する際に生じる。現在のところ、スチールシートには、貯蔵または輸送前に軽油を噴霧する。このオイルはさらなる表面処理またはコーティングの前に取り除く必要がある。

【００１１】
本発明により形成される酸化物層は、スチールの地塗りの化成被覆または下塗剤となる可能性がある。むき出しのスチールは、有機コーティング剤と良好な接着を形成しない。金属／有機コーティング剤の接着を改善するために、クロム酸塩またはリン酸塩化成被覆がスチールと化学的に反応し、金属－リン酸塩小板（platelet）を有する粗い表面構造を形成し、金属表面に対する有機ポリマーの機械的および化学的双方の定着（付着）を提供する。

【００１２】
本発明の化成被覆とさび止め塗料は、引っかいた際にある種の自己回復性質を示すことが見出され、これは引っ掻き傷における「むき出し」の金属表面でさえも、周囲のコーティング剤からの第四級アンモニウム塩の移動に起因し得るある不動態化を示すことを意味する。いくつかの場合において、長く持続する酸化物変質が、引っ掻かれた領域の長期の不動態化をもたらすことが観察される。このことは、クロムコートされた金属表面において観察される自己回復と同様の効果である。

【００１３】
とりわけ、本発明は、金属基材の表面に化成被覆を塗布するための方法に関し、上記方法は、
（ａ）非ハロゲンアニオンを含む少なくとも１種の第四級アンモニウム塩、および
（ｂ）任意に溶媒
を含む組成物に上記の基材を接触させる工程を含む。

【００１４】
好ましくは、第四級アンモニウム塩は、式
【化４】



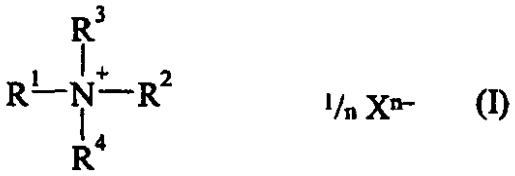
(I)

【００１５】
（式中、R^1は任意にアリール置換されたC_{1-20}アルキル基であり、R^2は任意にアリール置換されたC_{1-20}アルキル基であり、R^3およびR^4は互いに独立して、C_{1-4}アルキル基であり、X^{n-}は、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ホウ酸塩、飽和および不飽和の非環式C_{1-20}モノカルボン酸のアニオン、飽和および不飽和の非環式C_{2-20}ジカルボン酸のアニオン、およびヒドロキシ置換されたカルボン酸のアニオンから成る群から選択されるアニオンであり、ｎは上記アニオンの負電荷の適切な数字を示す）
を有する。

【００１６】
本明細書中で、C_{1-20}アルキル基は、１～２０個の炭素原子を有する直鎖のまたは分枝のアルキル基であり、限定されないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシルおよびイコシルを含む。アリール置換されたC_{1-20}アルキル基は、アリール基、特にフェニルを置換基として有するいずれもの上記した基である。アリール置換されたC_{1-20}アルキル基の好ましい例は、ベンジル、フェニルエチルおよびフェニルプロピルである。
【００１７】
「リン酸塩」という語は、酸およびリン酸の中性塩の双方を含み、すなわち、二水素リン酸塩（$H_2PO_4^-$）、一水素リン酸塩（HPO_4^{2-}）、リン酸塩（PO_4^{3-}）、および二リン酸塩（ピロリン酸塩）、および三リン酸塩のようなオリゴ－およびポリリン酸の塩を含むと理解される。
【００１８】
亜リン酸塩は、アニオン$H_2PO_3^-$および／またはHPO_3^{2-}を含むリン酸の塩である。
【００１９】
硫酸塩は、硫酸水素塩（HSO_4^-）および硫酸塩（SO_4^{2-}）、および二硫酸塩（$S_2O_7^{2-}$）および関連するアニオンである。
【００２０】
ホウ酸塩は、ホウ酸（H_3BO_3）および種々のポリホウ酸から誘導されるいずれものアニオンである。
【００２１】
飽和および不飽和の非環式C_{1-20}モノカルボン酸は、特にギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸、およびイコサン酸のようなアルカン酸、またはアクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸およびリノール酸のようなアルケン酸である。
【００２２】
飽和および不飽和の非環式C_{2-20}ジカルボン酸は、特にシュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸およびアジピン酸のようなアルカン二酸、またはフマル酸若しくはマレイン酸のようなアルケン二酸である。
【００２３】
ヒドロキシ置換されたカルボン酸は、カルボキシラート基に加えて少なくとも１つのヒドロキシ基を含むいずれものカルボン酸であって、例えばグリコール酸、リンゴ酸、クエン酸、またはサリチル酸である。
【００２４】
上記した効果を示すより好ましい第四級アンモニウム塩は、炭酸第四級アンモニウム塩、重炭酸第四級アンモニウム塩、リン酸第四級アンモニウム塩、およびグリコール酸第四級アンモニウム塩である。
【００２５】
さらにより好ましくは、式Ｉの第四級アンモニウム塩におけるR^3およびR^4はメチル基である。
【００２６】
好ましい実施形態において、R^1はメチルである。
より好ましい実施形態において、R^2はベンジルまたはフェニルエチルである。
他の好ましい実施形態において、R^1およびR^2は同じC_{1-20}アルキル基である。

より好ましい実施形態において、R^1およびR^2はC_{10}アルキル基である。
さらにより好ましい実施形態において、R^1およびR^2はｎ－C_{10}アルキル基である

。
特に好ましい実施形態において、第四級アンモニウム塩は炭酸ジ－ｎ－デシルジメチルアンモニウム、および／または重炭酸ジ－ｎ－デシルジメチルアンモニウムである。
好ましくは、金属基材はスチールである。
より好ましくは、スチールはコイル状シートスチールである。
【００２７】
本発明の他の目的は、上記した方法またはいずれものその好ましい実施形態により処理された金属基材を含む製品である。
ここでも、好ましい金属基材はスチールである。
【００２８】
本発明のさらに他の目的は、
（ａ）非ハロゲンアニオンを含む少なくとも１種の第四級アンモニウム塩、
（ｂ）バインダ、
（ｃ）任意に、溶媒、および
（ｄ）任意に、顔料
を含むさび止め塗料である。
【００２９】
上記した方法におけるように、さび止め塗料中の第四級アンモニウム塩は、好ましくは、式
【化５】



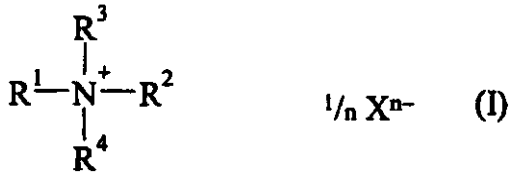
【００３０】
（式中、R^1は任意にアリール置換されたC_{1-20}アルキル基であり、R^2は任意にアリール置換されたC_{1-20}アルキル基であり、R^3およびR^4はそれぞれ独立して、C_{1-4}アルキル基であり、X^{n-}は、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ホウ酸塩、飽和および不飽和の非環式C_{1-20}モノカルボン酸のアニオン、飽和および不飽和のC_{2-12}ジカルボン酸のアニオン、およびヒドロキシ置換されたカルボン酸のアニオンから成る群から選択されるアニオンであり、ｎは上記アニオンの負電荷の適切な数字を示す）
を有する。
【００３１】
上記した方法における第四級アンモニウム塩のさらに好ましい実施形態は、同じようにさび止め塗料にもあてはまる。
【００３２】
好ましくは、バインダは、アクリル樹脂、カゼイン（牛乳のタンパク）、ビニール樹脂、ラテックス樹脂、アセテート樹脂、エポキシ樹脂、およびそれらの混合物から成る群から選択される。
【００３３】
好ましい実施形態において、さび止め塗料はラテックス塗料である。
他の好ましい実施形態において、さび止め塗料はエナメルスプレー塗料である。
さらに好ましい実施形態において、さび止め塗料はＥコーティング塗料である。
他の好ましい実施形態において、さび止め塗料はアクリル塗料である。
【００３４】
本発明のさらに他の目的は、上記したさび止め塗料を塗布した金属基材を含む製品であ

る。さび止め塗料、上記塗料中に含まれる第四級アンモニウム塩、および金属基材に関する全ての好ましい実施形態は同様に、上記製品にも当てはまる。

【００３５】

本発明のさらに他の目的は、式

【化６】



(I)

【００３６】

（式中、R^1は任意にアリール置換されたC_{1-20}アルキル基であり、R^2は任意にアリール置換されたC_{1-20}アルキル基であり、R^3およびR^4はそれぞれ独立して、C_{1-4}アルキル基であり、X^{n-}は、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ホウ酸塩、飽和および不飽和の非環式C_{1-20}モノカルボン酸のアニオン、飽和および不飽和の非環式C_{2-20}ジカルボン酸のアニオン、およびヒドロキシ置換されたカルボン酸のアニオンから成る群から選択されるアニオンであり、ｎは、塗料またはコーティング剤中の防食剤としての上記アニオンの負電荷の適切な数字を示す）

を有する第四級アンモニウム塩の使用である。

【００３７】

上記方法における第四級アンモニウム塩のさらに好ましい実施形態は、防食剤としての使用にも同様に適用される。

【００３８】

以下の例は本発明を示すが、これに限定されない。全ての割合およびパーセンテージは他に示さない限り重量で示す。

【００３９】

例１

化成被覆研究（リファレンス：ＮＢ５７５１－００１～０１８）を、ＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００（重炭酸／炭酸ジ－ｎ－デシルジメチルアンモニウム）、「Ｐｈｏｓｐｈｏｑｕａｔ」（リン酸ジ－ｎ－デシルジメチルアンモニウム）、および種々の関連する対照のいずれかの種々の水性処理によりスチールパネル（Ｓ－４６，オハイオ州，クリーブランド，Ｑ－Ｐａｎｅｌ　Ｌａｂ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓから購入）を調製することを目的として行った。

【００４０】

直径２７．９ｃｍ（１１インチ）で高さ２７．９ｃｍ（１１インチ）のプラスチックタンクを、パネルを処理するために用いた。プラスチックタンクには９６００グラムの試験溶液を満たした。

【００４１】

上端から６．３５ｍｍ（１／４インチ）に位置する直径６．３５ｍｍ（１／４インチ）のホールを有する１０．１６ｃｍ×１５．２４ｃｍ×１．５９ｍｍ（４インチ×６インチ×１／１６インチ）のスチール（Ｓ－４６）パネルを、パネルのホールを通してプラスチックピペットを配置することにより処理した。３つのパネルまで同じピペットを用いて斜めに立てかけた。これはパネルを直立させることを可能にし、パネルの底部のみがタンクの底に接触していた。その後タンクを７０℃のオーブンに１時間入れた。１時間後、パネルをタンクから取り出し、ペーパータオルで乾燥させた後、ビニールラップでラップして、ラベルを付した。調製した試験溶液は、以下のリストに含まれ得る。全ての濃度は重量パーセントで示す。ＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）およびＰｈｏｓｐｈｏｑｕａｔについて示す濃度は、活性化合物の真の濃度である。

【００４２】

試験溶液
脱イオン水
水道水（アレンデール，ＮＪ）
５％塩（ＮａＣｌ）水
脱イオン水中の０．１％ＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００
水道水中の０．１％ＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００
５％塩（ＮａＣｌ）水中の０．１％ＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００
脱イオン水中の０．１％Ｐｈｏｓｐｈｏｑｕａｔ＊＊）（ｐＨ＝２．５）
脱イオン水中の０．１％Ｐｈｏｓｐｈｏｑｕａｔ（ｐＨ＝４．０）
脱イオン水中の０．１％Ｐｈｏｓｐｈｏｑｕａｔ（ｐＨ＝７．５）
脱イオン水中の０．１％Ｇｌｙｃｏｑｕａｔ＊＊＊）（ｐＨ＝７．５）

＊）ＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００は、（重）炭酸ジ－ｎ－デシルジメチルアンモニウムの５０％水溶液である（９０モル％重炭酸塩、１０モル％炭酸塩）。

【００４３】

＊＊）Ｐｈｏｓｐｈｏｑｕａｔは、ＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００に対して特定されるｐＨを得るために必要な８５％リン酸水溶液の量を添加により調製されるリン酸水素ジ－ｎ－デシルジメチルアンモニウムの溶液である。

【００４４】

＊＊＊）Ｇｌｙｃｏｑｕａｔは、ＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００に対して特定されるｐＨを得るために必要なグリコール酸の量を添加することにより調製されるグリコール酸ジ－ｎ－デシルジメチルアンモニウムの溶液である。

【００４５】

スチールパネルを試験溶液で処理した後に、これらに３つの異なる塗料工程を用いて塗布した。２つのパネルは各々の塗布工程で塗布された。１つの塗布工程において、スチールパネルに、Ｒｕｓｔ－Ｏｌｅｕｍ（登録商標）’ｓ Ｐｅｏｆｅｓｓｉｏｎａｌ Ｈｉｇｈ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ Ｅｎａｍｅｌ（Ｈｕｎｔｅｒ Ｇｒｅｅｎ）ｓｐｒａｙ ｐａｉｎｔを用いてスプレー塗布した。４つのスチールパネルを端と端をくっつけて平らに横たえ、約１８ｇの塗料を用いてスチールパネルの上面にスプレイ塗布し、終夜乾燥させておいた。翌日、パネルの下側を同様の方法で処理した。第２の一組のパネルに、Ｒｕｓｔ－Ｏｌｅｕｍ（登録商標）’ｓ Ｐａｉｎｔｅｒｓ Ｔｏｕｃｈ（登録商標）（Ｈｕｎｔｅｒ Ｇｒｅｅｎ）ｌａｔｅｘ ｐａｉｎｔを用いて塗布した。塗料はスチールパネルにフォームローラー（foam roller）を用いて塗布した。全部で塗料の２回コートをスチールパネルの両側で行った。第３の一組のパネルを、Ｅコーティング（ポリマーベースのコーティング）として知られる工業用の塗布工程を用いて塗布した。これらのサンプルに、特許方法を用いてＲｏｙａｌ Ｅコート（コスタメサ，カリフォルニア）で塗布した。第４の一組のスチールパネル（未処理）に、ＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００を０．１％、０．５％または１．０％加えたＲｕｓｔ－Ｏｌｅｕｍ（登録商標）’ｓ Ｐａｉｎｔｅｒｓ Ｔｏｕｃｈ（登録商標）（Ｈｕｎｔｅｒ Ｇｒｅｅｎ）ｌａｔｅｘ ｐａｉｎｔを塗布した。第５の一組のスチールパネル（未処理）を、ＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００、Ｐｈｏｓｐｈｏｑｕａｔまたはｇｌｙｃｏｑｕａｔを示す濃度で加えたＲｕｓｔ－Ｏｌｅｕｍ（登録商標）’ｓ Ｇｌｏｓｓ Ｐｒｏｔｅｃｔｉｖｅ Ｓｐｒａｙ Ｅｎａｍｅｌ（Ｈｕｎｔｅｒ Ｇｒｅｅｎ）ペイントを用いて塗布した。

【００４６】

全ての塗布したサンプルを、塩水噴霧試験（ＡＳＴＭ Ｂ１１７）についてＡｓｓｕｒｅｄ Ｔｅｓｔｉｎｇ Ｓｅｒｖｉｃｅｓ（２２４Ｒｉｖｅｒ Ｒｄ．，リッジウエー，ＰＡ １５８５３）に送った。１組のパネルに、パネルの中心に「Ｘ」の刻みをつけた。刻みＸについて剥がれた塗料の量を５つの異なる位置で測定した。測定を平均化した。より低い平均値であるほど、より優れた処理能力であった。サンプルを試験の過程中、異なる時間間隔で測定した。第２の組みはエッジ効果を防止するようにワックスでエッジコー

トした。刻みをつけないパネル表面を、全ての視覚可能なさびについて周期的に評価し、０～１００％で評価した。

【００４７】

化成被覆／塗料／塩水噴霧試験結果

噴霧塗布した（エナメル）パネルは、対照パネルに対して、塗料付着における大きな改善を示した。評価したサンプルの殆どについて、ラテック塗料サンプルは、試験サンプルと対応する対照との間で違いを示さなかった。Ｅコートサンプルは、１４４時間後に剥がれる最小の塗料の量を示した。試験サンプルと対照との間に存在する差異に適切な結果を、以下の表１および２にまとめる。

【表１】

表1

用いた水の種類	添加剤処理	塗料タイプ	評価*)(144 時間後)(剥がれた塗料の量)
5%塩水	CarboShield(登録商標)1000	エナメル噴霧塗料	7.36
5%塩水	なし	エナメル噴霧塗料	12.36（対照）
なし	なし	エナメル噴霧塗料	13.89（対照）
脱イオン水	Phosphoquat (pH=7.5)	エナメル噴霧塗料	5.71
脱イオン水	CarboShield(登録商標)1000	エナメル噴霧塗料	7.63
脱イオン水	リン酸（pH=4.0）	エナメル噴霧塗料	8.86
脱イオン水	Phosphoquat (pH=2.5)	エナメル噴霧塗料	9.87
脱イオン水	Phosphoquat (pH=4.0)	エナメル噴霧塗料	9.98
なし	なし	エナメル噴霧塗料	13.89（対照）
脱イオン水	なし	エナメル噴霧塗料	15.20（対照）
水道水	CarboShield(登録商標)1000	エナメル噴霧塗料	10.04
水道水	なし	エナメル噴霧塗料	11.86（対照）
なし	なし	エナメル噴霧塗料	13.89（対照）
水道水	CarboShield(登録商標)1000	ラテックス塗料	7.65
水道水	なし	ラテックス塗料	9.10（対照）
水道水	なし	ラテックス塗料	9.12（対照）
脱イオン水	Phosphoquat (pH=2.5)	ラテックス塗料	5.95
脱イオン水	なし	ラテックス塗料	6.87（対照）

*)平均塗料剥がれ(mm)

【００４８】

データは、試験パネルがＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００およびＰｈｏｓｐｈｏｑｕａｔ材料で予備処理された際に、市販のスプレーエナメルの場合における塗料剥がれに対する劇的な改善を示す。

【表２】

表2:Eコートした表面についての平均塗料剥がれのまとめ

		塩水噴霧時間			
サンプル ID	説明	48	144	384	552
B10	Eコート対照, 塩	0.97	3.31	6.22	7.32
A10	Eコート, 対照, 未処理	1.15	2.42	4.61	7.24
E32	リン酸, 対照	0.79	2.49	5.57	6.22
B16	CS1000, Eコート	1.65	2.71	5.74	7.11
F8	EコートMP10	1.12	2.43	3.85	5.76
D16	EコートCS 1000	1.07	3.04	5.53	5.59
E14	PQ2.5	1.10	2.36	4.40	5.46
E16	PQ4.0 Eコート	1.53	3.07	4.15	4.93
E18	PQ7.5, Eコート	1.12	2.00	2.76	3.09

PQ = Phosphoquat; CS = CarboShield（登録商標）; DI = 脱イオン水

【００４９】
表２に示す結果を図５にも示す。
【００５０】
刻みをつけていない塗装パネルのもう１組を調製し、塩水噴霧曝露試験に供した。以下の表３は、試験サンプルと対照間に差異が存在する主要な結果の集計表である。

【表３】

表3:主要な、刻みをつけない試験パネル表面の塩水噴霧試験のまとめ

用いた水	添加剤処理	塗布タイプ	%視覚できるさび	時間(h)
脱イオン水	Phosphoquat (pH 2.5)	ラテックス	20%	288
脱イオン水	Phosphoquat (pH=4.0)	ラテックス	20%	288
脱イオン水	Phosphoquat (pH 7.5)	ラテックス	40%	288
脱イオン水	リン酸(pH=4.0)	ラテックス	10% (対照)	288
脱イオン水	なし	ラテックス	75% (対照)	288
5%塩水	CarboShield(登録商標)1000	エナメルスプレー	20%	288
5%塩水	なし	エナメルスプレー	75% (対照)	288
脱イオン水	Phosphoquat (pH=2.5)	エナメルスプレー	10	456
脱イオン水	CS MP10	エナメルスプレー	15	456
脱イオン水	CarboShield(登録商標)1000	エナメルスプレー	15	456
脱イオン水	Phosphoquat (pH=4.0)	エナメルスプレー	40	456
脱イオン水	リン酸(pH=4.0)	エナメルスプレー	40%(対照)	456
脱イオン水	なし	エナメルスプレー	40	456
脱イオン水	Phosphoquat (pH=7.5)	エナメルスプレー	50	456
水道水	CarboShield(登録商標)1000	エナメルスプレー	5	624
水道水	なし	エナメルスプレー	15	624

【００５１】

全体的に、このデータは、塩水噴霧試験における市販のラテックスおよびスプレーエナメル処理の全体のさびを有意に低減させるための、ＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００およびＰｈｏｓｐｈｏｑｕａｔ双方の型の「化成被覆」予備処理の劇的な能力を示す。

【表４】

表4:CarboShield(登録商標)1000を加えたはけ塗り用ラテックスについての剥がれデータ

「混合」処理	剥がれ評価 (144 h)
1.0% CarboShield(登録商標) ラテックス塗料中	3.79
0.1% CarboShield(登録商標) ラテックス塗料中	5.97
0.5% CarboShield(登録商標) ラテックス塗料中	6.98
0.0% CarboShield(登録商標) ラテックス塗料中	9.12

【００５２】

このデータは、ＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００を市販の塗料配合中に直接的に取り込んだ際の塗料の剥がれにおける劇的な改善を示す。

【００５３】
他の試験において、２４～４５６時間の塩水噴霧曝露後の視覚できるさびの量（％）を、種々の量のＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００（ＣＳ）を混ぜたラテックス塗料で塗布した刻みをつけない試験パネル表面について示す。データを以下の表５にまとめ、かつ図６に示す。
【表５】

表5：CarboShield（登録商標）1000を混合したラテックス塗料についての刻みをつけない試験パネル表面

時間 (h)	サンプル G1 0.1% CS 混合，はけ塗り	サンプル G3 0.5% CS 混合	サンプル G5 1% CS 混合	サンプル A5 はけ塗り；未処理
24	1	1	1	1
48	1	1	1	1
120				20
144	15		20	30
192			25	
216	25			45
288	35	3		80
312		5	35	
336		10		
360	45			85
456	75	15	40	95

サンプルをはけ塗り塗布で調製。

【００５４】
他の試験において、２４～１６８時間の塩水噴霧曝露後に視覚できるさびの量（％）を、種々の量のＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００（ＣＳ）、Ｐｈｏｓｐｈｏｑｕａｔ、およびｇｌｙｃｏｑｕａｔを用いて光沢保護スプレーエナメルを用いて塗布した試験パネル表面について示す。データを以下の表６にまとめ、かつ図７に示す。

【表６】

表6：CarboShield（登録商標）1000(CS)、phosphoquat(PQ)、および glycoquat(GQ)を混合した光沢保護スプレーエナメルについての刻みをつけない試験パネル表面

	時間(h)				
サンプル説明	24	48	72	96	168
GPE スプレーエナメル（対照）	0.5	15	45	80	87.5
0.25% GQ (混合)	0	0	0	0	12.5
0.50% GQ (混合)	0	0	0	0	2.5
0.25% CS (混合)	0	0	0	0.5	12.5
0.50% CS (混合)	0	0	0	0	1.5
0.25% PQ4.0 (混合)	0	0	0.5	0	3
0.50% PQ4.0 (混合)	12.5	12.5	0	35	77.5

全てのサンプルを、塗布される場所での混合を可能にするために、はけ塗りにて調製した。

【００５５】

表５および６に示すデータは、ＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００または関連するＰｈｏｓｐｈｏｑｕａｔ若しくはｇｌｙｃｏｑｕａｔ材料を市販の塗料配合に取り込んだ場合の、耐食性における劇的な改善を示す。

【００５６】

例２および比較例１

ラテックス塗料を、表７に示す成分の量および順番並びに工程段階に従って配合した。１つの配合（例２）はＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００を含むが、一方他方の配合（比較例１）は非イオン性界面活性剤（Ｔｒｉｔｏｎ　Ｘ－１００）と一般的なさび止め剤（Ｃａｎｇｕａｒｄ（登録商標）３２７）の組み合わせを含んだ。

【表７】

表7:調合した成分のまとめ

材料／工程段階	比較例1	例2
水	57.34 L	57.34 L
プロピレングリコール	15.42 kg	15.42 kg
Natrosol(登録商標)250HBR	816.5g	816.5g
混合 30分		
Tamol(登録商標) 850	4.536 kg	4.536 kg
Triton(登録商標) X-100	1.043 kg	−
CarboShield(登録商標) 1000	−	1.043 kg
Drewplus(登録商標) L-493	861.8 g	861.8 g
Canguard(登録商標) 327	1.021 kg	−
AMP-95™	453.6g	453.6g
混合		
Ti-Pure(登録商標)R-931	87.32 kg	87.32 kg
Imsil(登録商標) A-15	87.32 kg	87.32 kg
30分間 4,000RPMで高速で撹拌したのち、1,000 RPMまで速度を落とす		
UCAR(登録商標) 123 ラテックス	154.0 kg	154.0 kg
Texanol(登録商標)	3.080 kg	3.080 kg
Drewplus(登録商標) L-493	997.9 g	997.9 g
Acrosol(登録商標) RM-825	907.2 g	907.2 g
水	81.29L	81.29L
材料を試験する前に安定性および分散性について試験するために48時間放置する		

【００５７】

Ｎａｔｒｏｓｏｌ（登録商標）２５０ ＨＢＲは、Ｈｅｒｃｕｌｅｓ Ｉｎｃ．，ウィルミントン，デラウェアの水溶性ヒドロキシエチルセルロースである。

Ｔａｍｏｌ（登録商標）８５０は、Ｒｏｈｍ ａｎｄ Ｈａａｓ Ｃｏ．，フィラデルフィア，ペンシルバニアのポリアクリル酸ナトリウムである。

Ｔｒｉｔｏｎ（登録商標）Ｘ－１００は、Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙのオクチルフェノールエトキシレートである。

Ｄｒｅｗｐｌｕｓ（登録商標）Ｌ－４９３は、Ａｓｈｌａｎｄ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．，ブーントン，ニュージャージーの消泡剤である。

Ｃａｎｇｕａｒｄ（登録商標）３２７は、Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙの子会社であるＡＮＧＵＳ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙのオキサゾリジンベースのさび止め剤である。

ＡＭＰ－９５（登録商標）は、ＡＮＧＵＳ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから入手できる５％水を含む２－アミノ－２－メチル－１－プロパノールである。

Ｔｉ－Ｐｕｒｅ（登録商標）Ｒ－９３１は、ＤｕＰｏｎｔ Ｔｉｔａｎｉｕｍ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ，ウィルミントン，デラウェアのルチル型二酸化チタン顔料である。

【００５８】

Ｉｍｓｉｌ（登録商標）Ａ－１５は、Ｕｎｉｍｉｎ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｍｉｎｅｒａｌｓ Ｉｎｃ．，Ｔａｍｍｓ，イリノイの微晶質シリカである。

ＵＣＡＲ（登録商標）１２３は、ＵＣＡＲ Ｅｍｕｌｓｉｏｎ Ｓｙｓｔｅｍｓ，カリー，ノールカロライナの高固体スチレン－アクリルバインダである。

Ｔｅｘａｎｏｌ（登録商標）は、Ｅａｓｔｍａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙ，キングズポート，テネシーの２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオールモノイソブチラートである。

Ａｃｒｏｓｏｌ（登録商標）ＲＭ－８２５は、ＢＡＳＦ ＡＧ，ルートウィヒスハーフェン，ドイツのアクリレートコポリマーベースのレオロジー改変剤である。

【００５９】

表７の調合物を、貯蔵安定性および粘度、並びに金属表面に対する塗布フィルムの耐洗浄性（scrub resistance）と隠蔽力について試験した。

【００６０】

例２の調合物は、殆ど分離せずに幾日も安定であり、比較例１のものと比べてずっと優れていた。調合物はまた、比較調合物と比べて「よりクリーム状」（より望ましい）であった。この観察は、ＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００は、ラテックス系に適合することを確認する。

【００６１】

黒色点（を隠すコーティングの能力である隠蔽力は、比較例において９６．８％であり、本発明による例において９７．２％であった。このことは、ＣａｒｂｏＳｈｉｅｌｄ（登録商標）１０００が、Ｔｒｉｔｏｎ（登録商標）Ｘ－１００と比べてより良好に働くことを示す。隠ぺい力は、標準的なＬｅｎｅｔａ（タイプ２Ｃ）カード上に引き下ろされたバードバー（bird bar）（７６．２μｍ＝３ミル）を用いるコントラスト比により測定し、黒色および白色のＬ値（ＬＡＢカラーシステム）の比として表現される。

【００６２】

例２の調合物から調製した塗膜の耐洗浄性（scrub resistance）は、４８０サイクルで失われたが、比較例１の調合物から調製された塗膜の耐洗浄性はたった３７０サイクルで失われた。これは著しい約３０％の改善である。耐洗浄性は、標準ＡＳＴＭ Ｄ２４８６方法を用いて測定した。

【００６３】

光沢測定は、両方の調合物から調製されたコーティング間で殆ど違いがないことを示した。

【００６４】

例２の調合物のストーマー粘度は比較例１のものよりもわずかに高く、８３ＫＵ対７３ＫＵであった。このことは、調合物に添加する会合性増粘剤の量を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【００６５】

【図１】炭酸ジ－ｎ－デシルジメチルアンモニウムを０．１％含む、３．５％の水性ＮａＣｌ溶液中に２週間浸漬した後のスチール表面のＳＥＭ顕微鏡写真（表面上の六方晶系の小板の形成に注目）。

【図２】炭酸ジ－ｎ－デシルジメチルアンモニウムを０．１％含む、３．５％の水性ＮａＣｌ溶液中に２ヶ月浸漬した後のスチール表面のＳＥＭ顕微鏡写真（これらの層の１つは、強磁性体（マグネタイト，Fe_3O_4）である）。

【図３】水道水中のグリコール酸ジ－ｎ－デシルジメチルアンモニウムの０．１％溶液中に７０℃で４８時間浸漬した後のスチール表面のＳＥＭ顕微鏡写真。

【図４】水道水中に７０℃で１時間浸漬した後のスチール表面のＳＥＭ顕微鏡写真（対照実験）。

【図５】塩水噴霧に曝露した後のいくつかのＥコートされたスチールサンプルを用いた塗料の剥がれ試験の結果。

【図６】第四級アンモニウム塩の添加によるさび止め剤で作られたラテックス塗料を塗布したスチールサンプルの塩水噴霧試験の結果。
【図７】種々の量の第四級アンモニウム塩を含む光沢保護スプレーエナメルを塗布したスチールサンプルの塩水噴霧試験の結果。

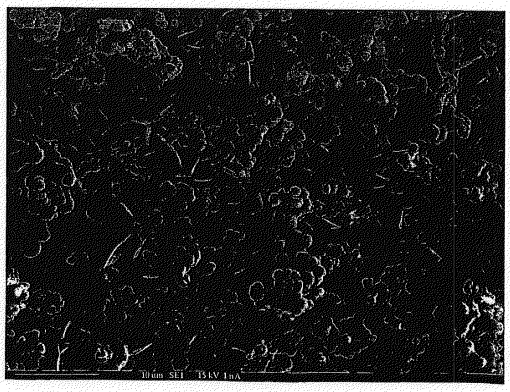
【図１】

Fig. 1



【図２】

Fig. 2



【図３】

Fig. 3



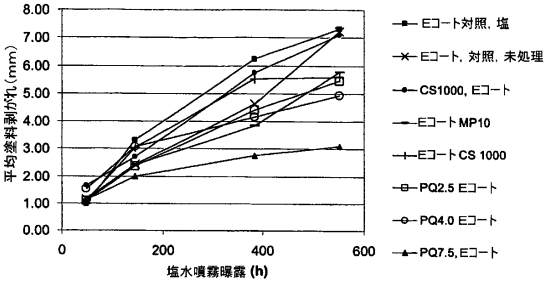
【図４】

Fig. 4



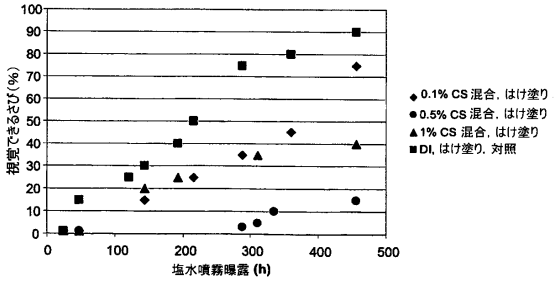
【図５】

Fig.5　Ｅコート塗料剥がれ結果



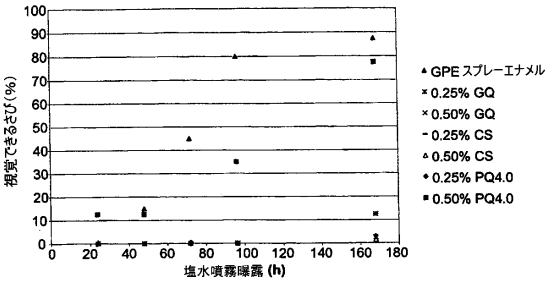
【図６】

Fig.6　混合したラテックスサンプルの塩水噴霧不良



【図７】

Fig.7　混合した光沢保護スプレーエナメルサンプルの塩水噴霧不良



フロントページの続き

(74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
(74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎
(74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
(74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
(74)代理人 100100952
弁理士 風間 鉄也
(72)発明者 ビダード、トマス
アメリカ合衆国、ペンシルベニア州 １７７０１－９２０１、ウィリアムスポート、ウッドブリン・ドライブ ２９
(72)発明者 バーレイ、トマス
アメリカ合衆国、ニューメキシコ州 ８７８０１－４６３４、ソコッロ、スクール・オブ・マインズ・ロード ３０１
(72)発明者 ホール、ラリー・ケー.
アメリカ合衆国、ペンシルベニア州 １８０４５－５４３６、イーストン、チャードナイ・ドライブ １７９２
(72)発明者 キムラー、ジョセフ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 ０８６２０－２６０１、ヤードビル、デイリー・ドライブ ５

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 特許第４４４８１３７（ＪＰ，Ｂ２）
特許第４９４４１８１（ＪＰ，Ｂ２）
特開２００２－３３２４４７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０６２３６９（ＪＰ，Ａ）
特表２００１－５１５８８０（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０３１２１０９１（ＵＳ，Ａ）
特開２００３－０４０８４６（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－３４８５３８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１５６２７９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０６２５５５（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－３６３４９８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２３Ｃ ２２／００－２２／８６