

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5225746号  
(P5225746)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月22日(2013.3.22)

(51) Int.Cl. F I  
**C09D 133/14 (2006.01)** C O 9 D 133/14  
**C09D 5/03 (2006.01)** C O 9 D 5/03  
**C09D 7/12 (2006.01)** C O 9 D 7/12

請求項の数 12 外国語出願 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-126066 (P2008-126066)	(73) 特許権者	500286643
(22) 出願日	平成20年5月13日 (2008.5.13)		アクゾ ノーベル コーティングス インターナショナル ビー ヴィ
(65) 公開番号	特開2009-209341 (P2009-209341A)		オランダ アルンヘム 6824 ベー
(43) 公開日	平成21年9月17日 (2009.9.17)		エム フェルベルウェッヒ 76
審査請求日	平成20年5月13日 (2008.5.13)	(74) 代理人	110000589
(31) 優先権主張番号	61/068037		特許業務法人センダ国際特許事務所
(32) 優先日	平成20年3月4日 (2008.3.4)	(72) 発明者	アンドリュウ・ティー・ダリー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国ペンシルバニア州19608, シンキング・スプリング, ゴダード・アベニュー・2505
前置審査		(72) 発明者	ザビネ・モリトルーリーンベルク
			ドイツ, 59889, エスロヘ, ツ・デン・アイヒェン・11

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ官能性アクリルコーティング粉体および向上された糸状腐食耐性を有する前記粉体からの粉体塗膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

クリアコートまたは着色クリアコート粉体塗膜を提供するコーティング粉体組成物であって、

当該コーティング粉体組成物は、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分と、アクリルコポリマーのための1種以上の架橋剤とを含み；

前記エポキシ官能性アクリルコポリマー成分は1種のエポキシ官能性アクリルコポリマーまたは2種以上のコポリマーの混合物であり；

前記エポキシ官能性アクリルコポリマー成分の少なくとも1種のエポキシ官能性アクリルコポリマーは40 ~ 90 のT<sub>g</sub>を有し、共重合されたモノマーとして、i) 10 ~ 40重量%の1種以上のエポキシ官能性不飽和モノマー、ii) 2.0重量% ~ 13重量%の1種以上の疎水性アクリルモノマー、ただし、当該1種以上の疎水性アクリルモノマーは3.5g/L以下の水中での質量溶解度を有し、それ自体が50 ~ 175 のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有するホモポリマーを形成するであろうものである、およびiii) 残部を構成する、疎水性アクリルモノマーii)とは異なる1種以上の非イオン性モノマーを含み、各モノマーの重量%はエポキシ官能性アクリルコポリマー成分において共重合されたモノマーの合計重量を基準とし；

前記エポキシ官能性アクリルコポリマー成分が1種のエポキシ官能性アクリルコポリマーを含む場合には、コーティング粉体は接着促進剤と、疎水性サブミクロン粒子、光安定化剤および紫外線(UV)吸収剤から選択される1種以上のアジュバントとをさらに含む

; コーティング粉体組成物。

【請求項 2】

1 種以上の疎水性アクリルモノマー (i i) がビシクロアルキル(メタ)アクリラートを含む、請求項 1 に記載のコーティング粉体。

【請求項 3】

1 種以上の架橋剤が有機ジカルボン酸もしくは無水物、またはそれとポリエステルもしくはポリイソシアナートとの付加物である請求項 1 に記載のコーティング粉体。

【請求項 4】

エポキシ官能性アクリルコポリマー成分が、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分において共重合されたモノマーの合計重量を基準にして、12 重量%以下のビニル芳香族モノマー (i v) を有するコポリマーまたはコポリマー混合物を含む、請求項 1 に記載のコーティング粉体。

10

【請求項 5】

1 種以上の接着促進剤をさらに含む請求項 1 に記載のコーティング粉体。

【請求項 6】

エポキシ官能性アクリルコポリマー成分が 1 種以上のエポキシ官能性アクリルコポリマーと、共重合された疎水性アクリルモノマー (i i) の含有量が共重合されたモノマーの合計重量を基準として 2.0 重量%以下である、1 種以上の第 2 のコポリマーとのコポリマー混合物を含む、請求項 1 に記載のコーティング粉体。

【請求項 7】

20

第 2 のコポリマーと混合される 1 種以上のエポキシ官能性アクリルコポリマーが、共重合されたビニル芳香族モノマー (i v) を含まない、請求項 6 に記載のコーティング粉体。

【請求項 8】

第 2 のコポリマーが、エポキシ官能性アクリルコポリマーにおいて共重合されたモノマーの合計重量を基準にして 30 重量%までの 1 種以上のビニル芳香族モノマー (i v) を共重合された形態でさらに含むエポキシ官能性アクリルコポリマーである、請求項 7 に記載のコーティング粉体。

【請求項 9】

エポキシ官能性アクリルコポリマー成分と、熱硬化性アクリルコポリマーのための 1 種以上の架橋剤とを含むコーティング粉体から製造された、金属基体上の塗膜であって；

30

前記エポキシ官能性アクリルコポリマー成分が 1 種のエポキシ官能性アクリルコポリマーまたは 2 種以上のコポリマーの混合物であり；

前記エポキシ官能性アクリルコポリマー成分の少なくとも 1 種のエポキシ官能性アクリルコポリマーは 40 ~ 90 の  $T_g$  を有し、共重合されたモノマーとして、i) 10 ~ 40 重量%の 1 種以上のエポキシ官能性不飽和モノマー、ii) 2.0 重量% ~ 13 重量%の 1 種以上の疎水性アクリルモノマー、ただし、当該 1 種以上の疎水性アクリルモノマーは 3.5 g/L 以下の水中での質量溶解度を有し、それ自体が 50 ~ 175 のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を有するホモポリマーを形成するであろうものである、および iii) 残部を構成する、疎水性アクリルモノマー (i i) とは異なる 1 種以上の非イオン性モノマーを含み、各モノマーの重量%はエポキシ官能性アクリルコポリマー成分において共重合されたモノマーの合計重量を基準にし；

40

前記エポキシ官能性アクリルコポリマー成分が 1 種のエポキシ官能性アクリルコポリマーを含む場合には、コーティング粉体が接着促進剤と、疎水性サブミクロン粒子、光安定化剤および紫外線 (UV) 吸収剤から選択される 1 種以上のアジュバントとをさらに含む；金属基体上の塗膜。

【請求項 10】

金属がアルミニウムまたは鍛造合金である、請求項 9 に記載の塗膜。

【請求項 11】

ビニル芳香族モノマーがスチレンを含む、請求項 4 に記載のコーティング粉体。

【請求項 12】

50

非イオン性モノマーが12重量%以下のスチレンを含む、請求項9に記載の塗膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1種以上の疎水性アクリルモノマーと1種以上のエポキシとの共重合生成物を含む熱硬化性エポキシ官能性アクリルコポリマーコーティング粉体に関し、並びにそれから製造された糸状腐食耐性塗膜に関する。より詳細には、本発明は、エポキシ官能性アクリルコポリマーまたはそのようなコポリマーと1種以上の第2のコポリマーとの混合物であるエポキシ官能性アクリルコポリマー成分を含むコーティング粉体に関し、およびそれから製造された糸状腐食耐性塗膜、例えば、被覆されたアルミニウムまたは鍛造合金ホイールに関する。

10

【背景技術】

【0002】

走る車の金属ホイールの露出した部分は保護塗膜を摩耗させる激しい砂粒に曝される。硬質および強靱な膜が必要とされる。その膜は理想的には孔なしであるべきであり、かつ膜および金属の界面での腐食の広がりを妨げるために金属に対する優れた接着性を維持するべきである。しかし、糸状腐食の出現は劣化の何らかの証拠に先行し、例えば有機塗膜の金属表面にまで到達する目に見える塗膜の穴あきは糸状腐食の成長に必須ではない。例えば、本発明の前には、保護アクリルおよびポリエステルクリアコート粉体塗膜がアルミニウムホイール上の匹敵するフィルム厚さにおいて使用されてきた。このような塗膜は、この塗膜自体が目に見える受け入れられない劣化を受けていなかったとしても、時間の経過とともに糸状腐食を妨げることができないことが観察されてきた。

20

【0003】

現在、アルミニウムホイール上に適用されるクリアコートは、アルミニウムホイールの明るい色を保つ単原子単層(SAM)前処理のような非クロム前処理上に適用される。このような前処理は高い毒性の六価クロム前処理剤を回避するが、エポキシ官能性アクリルクリアコート粉体塗膜を有するアルミニウムホイールおよびトリムは、六価クロム使用前処理アルミニウムホイールおよびトリム上に適切な糸状腐食耐性をもたらすことができず、結果として許容できない塗膜不合格率となる。このような塗膜は所望の化学薬品耐性、ひっかき抵抗性および耐候性を提供する。

30

【0004】

六価クロム使用前処理アルミニウムホイールおよびトリム上のポリエステルクリアコート粉体塗膜は適切な糸状腐食耐性をもたらす。しかし、ポリエステル粉体塗膜は、適切な化学薬品耐性、ひっかき抵抗性および耐候性を提供するために液体で上塗りされなければならない。

Luらの米国特許出願公開第2007/0078235A1号は、粉体塗膜における向上された適合性、上塗り可能性、柔軟性および顔料分散をもたらすグリシジル(メタ)アクリレートおよびカプロラクトン(メタ)アクリレートのコポリマーを含むコーティング粉体を開示する。しかし、Luらの公報は従来のエポキシ官能性アクリルクリアコート粉体塗膜よりも優れた糸状腐食耐性を有する塗膜を提供するコーティング粉体を開示できていない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許出願公開第2007/0078235A1号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、粉体塗膜の滑らかさ、透明性またはコーティング粉体の安定性を損なうことなく、アルミニウム、鍛造合金または金属基体のための糸状腐食耐性粉体塗膜を形成する

50

ためのアクリルコーティング粉体を提供する、特に、六価クロム不使用前処理剤で前処理されたアルミニウムまたは鍛造合金ホイールおよび自動車トリムのための粉体塗膜における前記アクリルコーティング粉体を提供するという課題を解決しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に従って、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分およびアクリルコポリマーのための1種以上の架橋剤を含む、クリアコートまたは着色クリアコート粉体塗膜における向上された系状腐食耐性を提供するコーティング粉体であって、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分はエポキシ官能性アクリルコポリマーまたは2種以上のコポリマーの混合物であり、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分は40 ~ 90 の $T_g$ を有し、共重  
10  
合されたモノマーとしてi) 10 ~ 40重量%の1種以上のエポキシ官能性不飽和モノマー、例えばグリシジル(メタ)アクリレート; ii) 2.0重量% ~ 13重量%、または12重量%以下、または好ましくは8.0重量%以下、またはより好ましくは6.0重量%以下の1種以上の疎水性アクリルモノマー、ただし、当該疎水性アクリルモノマーは3.5 g/L以下の水中での質量溶解度を有し、それ自体が50 ~ 175 のガラス転移温度( $T_g$ )を有するホモポリマーを形成するであろうものである; 並びにiii) 残部を構成する、疎水性アクリルモノマーii)とは異なる1種以上の非イオン性コモノマー、好ましくは30 g/L以下の水中での質量溶解度を有する非イオン性コモノマーを含み、各モノマーの重量%はエポキシ官能性アクリルコポリマー成分において共重合されたモノマーの合計重量を基準にする。任意に、コーティング粉体は、疎水性サブミクロン粒子  
20  
、接着促進剤、光安定化剤および紫外線(UV)吸収剤から選択される1種以上のアジュバントをさらに含む。好ましくは、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分は、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分において共重合されたモノマーの合計重量を基準にして12重量%以下、または好ましくは8.5重量%以下のビニル芳香族モノマーiv)を含む。

【発明を実施するための形態】

【0008】

好ましくは、疎水性アクリルモノマーii)はビシクロアルキル(メタ)アクリレート、例えばイソボルニル(メタ)アクリレートまたはジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレートを含む。  
30

【0009】

別の実施形態においては、コーティング粉体は2種以上のコポリマーの混合物であるエポキシ官能性アクリルコポリマー成分と、1種以上の架橋剤とを含む。コポリマー混合物はエポキシ官能性アクリルコポリマー並びに1種以上の第2のコポリマーを含むことができ、当該1種以上の第2のコポリマーは第2のエポキシ官能性アクリルコポリマー、1種以上のカルボン酸官能性モノマーと1種以上の非イオン性コモノマーとの共重合生成物、1種以上のリンの酸[phosphorus acid]官能性モノマーと1種以上の非イオン性コモノマーとの共重合生成物、並びにこれらの混合物および組み合わせから選択される。  
40

【0010】

コーティング粉体は1種以上の接着促進剤、例えばエポキシ樹脂をさらに含むことができる。  
40

【0011】

好ましくは、第2のコポリマーは共重合された疎水性アクリルモノマー(ii)を実質的に含まず; すなわち、疎水性アクリルモノマーii)は、コポリマーにおいて共重合されたモノマーの合計重量を基準として、2.0重量%以下を構成する。

【0012】

好ましくは、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分は、共重合されたビニル芳香族モノマー(iv)を実質的に含まない1種以上のエポキシ官能性アクリルコポリマー; および第2のコポリマーにおいて共重合されたモノマーの合計重量を基準にして30重量%以  
50

下の、1種以上のビニル芳香族モノマー ( i v )、例えばスチレンまたはビニルトルエンの共重合生成物を含む1種以上の第2のコポリマー；の混合物を含む。

【 0 0 1 3 】

別の好ましい実施形態においては、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分はエポキシ官能性アクリルコポリマー、および1種以上の第2のエポキシ官能性アクリルコポリマーを含み、当該1種以上の第2のエポキシ官能性アクリルコポリマーは、共重合された疎水性アクリルモノマー ( i i ) を実質的に含まず、共重合された疎水性アクリルモノマー ( i i ) の合計量は、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分において共重合されたモノマーの合計重量を基準にして2.0重量%～13重量%の範囲である。より好ましくは、第2のエポキシ官能性アクリルコポリマーは、エポキシ官能性アクリルコポリマーにおいて共重合されたモノマーの合計重量を基準にして30重量%までの、1種以上のビニル芳香族モノマー ( i v ) を共重合された形態でさらに含む。

10

【 0 0 1 4 】

好ましくは、1種以上の架橋剤は有機ジカルボン酸もしくは無水物、またはそれとポリエステルとの付加物である。

【 0 0 1 5 】

さらに、本発明に従って、粉体被覆された金属、例えば、アルミニウムまたは鍛造合金基体は本発明のコーティング粉体から製造された塗膜を含む。好ましくは、アルミニウムまたは鍛造合金基体は洗浄され、例えば、リン酸亜鉛またはリン酸鉄前処理剤で前処理される。基体には、例えばアルミニウムホイールおよび自動車トリムが挙げられうる。

20

【 0 0 1 6 】

挿入語句を含むすべての語句は挿入事項を含むことおよび挿入事項がないことのいずれかまたは両方を意味する。例えば、語句「(コ)ポリマー」はポリマー、コポリマーおよびその混合物を選択的に包含する。

【 0 0 1 7 】

他に示されない限りは、言及するすべてのプロセスおよびすべての実施例は標準温度および圧力 ( S T P ) の条件下で行われた。

【 0 0 1 8 】

本明細書において挙げられるすべての範囲は包括的で組み合わせ可能である。例えば、ある材料が0.05重量%以上、1.0重量%までの量で、および0.5重量%までの量で存在する場合には、その材料は0.05～1.0重量%、0.5～1.0重量%、または0.05～0.5重量%の量で存在することができる。

30

【 0 0 1 9 】

本明細書において使用される用語「平均粒子サイズ」は、他に示されない限りは、Malvern Mastersizer<sup>商標</sup> 2000装置 ( Malvern Instruments Inc. , サウスボロ、マサチューセッツ州 ) を製造者の推奨する手順で用いたレーザー光散乱により決定される、粒子の分布における粒子の最大寸法または粒子直径を意味する。

【 0 0 2 0 】

本明細書において使用される語句「コーティング粉体」は粉体コーティング組成物をいい、語句「粉体塗膜」は粉体コーティング組成物から形成された塗膜をいう。

40

【 0 0 2 1 】

本明細書において使用される用語「コポリマー」は2種以上の異なるモノマーから製造された任意のポリマーを意味する。

【 0 0 2 2 】

他に示されない限りは、本明細書において使用される、何らかの樹脂または(コ)ポリマーの「ガラス転移温度」または「 $T_g$ 」の用語は、示差走査熱量計 ( D S C ) ( 1分間あたり20の加熱率 ) を用いて測定され、 $T_g$  は変曲の midpoint を採用する。あるいは、 $T_g$  は Fox による Bull. Amer. Phys. Soc. , 1 , 3 , ページ 1 2 3 ( 1 9 5 6 ) に記載されるように計算されうる。

50

## 【0023】

本明細書において使用される、何らかの(コ)ポリマーまたは樹脂の「ハイブリッド」の用語は、付加物、グラフトまたはブロックコポリマーおよびそのような(コ)ポリマーまたは樹脂の相溶性または相溶化したブレンドをいい、例えば、エポキシポリエステルハイブリッドが挙げられる。

## 【0024】

本明細書において使用される、用語「質量溶解度」は、アドバンストケミストリーデベロプメント'Advanced Chemistry Development (ACD/Labs)'ソフトウェアV9.04(1994-2007 ACD/Labs)を使用して決定される、所与の物質の水中で算出された溶解度をいい、ケミカルアブストラクツレジストリー'Chemical Abstracts' Registry'において利用可能である。

10

## 【0025】

本明細書において使用される、用語「(メタ)アクリラート」はアクリラートまたはメタクリラートをいい、用語「(メタ)アクリル」はアクリルまたはメタクリルをいう。

## 【0026】

本明細書において使用される、用語「分子量」は、他に示されない限りは、ポリスチレン標準を用いて較正される、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定されたポリマーの重量平均分子量をいう。

## 【0027】

本明細書において使用される、用語「非イオン性モノマー」は酸性基もしくは塩、塩基性基もしくは塩、ポリアール[polyal]基(例えば、OH、SH、NH)または縮合架橋性基を有しないモノマーをいう。

20

## 【0028】

本明細書において使用される、用語「オリゴ有機ケイ素」は2~20の任意の数のケイ素含有単位を含み、接頭語「ポリ有機ケイ素」は20より多いケイ素含有単位を含む。

## 【0029】

本明細書において使用される、用語「リンの酸基[phosphorus acid group]」とは、水素原子がイオン化可能なPOH部分を有するリンのオキシ酸をいう。用語「リンの酸基」には、リンのオキシ酸の塩、すなわち少なくとも1つの酸プロトン金属イオンまたはアンモニウムイオンの様なカチオンで置き換えているリンのオキシ酸の塩も含む。リンの酸基の例としては、ホスフィン酸、ホスホン酸、リン酸、ピロホスフィン酸、ピロリン酸、これらの部分エステル、およびこれらの塩から形成される基が挙げられる。

30

## 【0030】

本明細書において使用される、用語「phr」は樹脂系100重量部あたりのある物質の重量による量を意味する。樹脂系は樹脂またはポリマーおよび架橋剤または硬化剤を含む。

## 【0031】

本明細書において使用される、用語「ポリマー」には、ランダム、ブロック、セグメント化およびグラフトコポリマー、並びにこれらの混合物または組み合わせが挙げられる。

40

## 【0032】

本明細書において使用される、用語「樹脂」および「ポリマー」は交換可能である。

## 【0033】

本明細書において使用される、用語「樹脂系」は、エポキシ樹脂、強化樹脂、および架橋構造の一体の部分となるあらゆる架橋剤、硬化剤またはハードナー(しかし触媒ではない)の全体をいう。

## 【0034】

本明細書において使用される、用語「(特定の)共重合されたモノマーを実質的に含まない」とは、アクリルコポリマーが、共重合されたモノマーの合計重量を基準にして2重

50

量%以下しかその特定の共重合されたモノマーを含まないことを意味する。

【0035】

本明細書において使用される、用語「wt.%」は重量%を意味する。

【0036】

ここで、特に示されない限りは、すべてのパーセントは重量パーセントである。

【0037】

本発明のコーティング粉体は、従来のコーティング適用技術を用いても、かつ今までは受け入れられない大きな糸状腐食不合格率を有する粉体塗膜を製造することとなっていた従来のアクリルコポリマー樹脂を用いても、アルミニウムまたは鍛造合金基体、例えば、自動車ホイール基体上で優れた糸状腐食耐性を示す、透明のまたは着色された粉体塗膜を提供する。このコーティング粉体は、接着促進剤を欠く塗膜においても、優れた糸状腐食耐性を可能にする。よって、本発明のコーティング粉体は、コーティング粉体のコストまたはその使用のコストを実質的に増大させることなく、糸状腐食について、顧客によって不合格とされるホイールおよびトリムの割合を非常に低減させうる。さらに、本発明のコーティング粉体は鉄、鋼、マグネシウム合金および真ちゅう基体上の腐食耐性塗膜を提供する。

10

【0038】

本発明のコーティング粉体は、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分において共重合されたモノマーの合計重量基準で、i) 10~40重量%の1種以上のエポキシ官能性不飽和モノマー、例えばグリシジル(メタ)アクリレート; ii) 2.0重量%~13重量%、または12重量%以下、または好ましくは8.0重量%以下、またはより好ましくは6.0重量%以下の1種以上の疎水性アクリルモノマー、ただし当該1種以上の疎水性アクリルモノマーは3.5g/L以下の水中での質量溶解度を有し、それ自体が50~175のガラス転移温度( $T_g$ )を有するホモポリマーを形成するであろうものである; 並びに iii) 残部を構成する、疎水性アクリルモノマー iv) とは異なる1種以上の非イオン性コモノマー: を含むコポリマーまたはコポリマー混合物であるエポキシ官能性アクリルコポリマー成分を含む。エポキシ官能性アクリルコポリマー成分は、共重合されたビニル芳香族モノマー v) を、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分において共重合されたモノマーの合計重量を基準にして、3重量%以上、または12重量%以下、または好ましくは8.5重量%以下の量でさらに含むことができる。

20

30

【0039】

混合物を含むコポリマー成分を製造するために、コポリマーは混合されることができ、例えば、重合後の任意の時点で混合されることができ、またはすでに形成されたコポリマーの存在下で、1種のコポリマーが共重合されることができ。

【0040】

エポキシ官能性アクリルコポリマーとの混合に好適な第2のコポリマーは、エポキシ官能性アクリルコポリマー、エポキシ官能性ビニルコポリマー、カルボン酸官能性アクリルコポリマー、カルボン酸官能性ビニルコポリマー、リンの酸官能性アクリルコポリマー、リンの酸官能性ビニルコポリマー、並びにそれらの混合物および組み合わせから選択されうる。混合物中のアクリルコポリマーの合計重量を基準にした1種以上の第2のアクリルコポリマーの量は1~60重量%、好ましくは10~50重量%、またはより好ましくは40重量%以下の範囲であり得る。

40

【0041】

第2のアクリルコポリマーが1種以上のカルボン酸官能性モノマーと1種以上のコモノマーとの共重合生成物を含む実施形態においては、カルボン酸官能性モノマーは、コポリマーにおいて共重合されたモノマーの合計重量を基準にして、10重量%まで、または0.1重量%以上、好ましくは5重量%以下の量で使用されうる。

【0042】

第2のアクリルコポリマーが1種以上のリンの酸官能性モノマーと1種以上のコモノマーとの共重合生成物を含む実施形態においては、リンの酸官能性モノマーは、コポリマー

50

において共重合されたモノマーの合計重量を基準にして、5重量%まで、または0.1重量%以上、好ましくは3重量%以下の量で使用されうる。

【0043】

ある実施形態においては、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分は、1種以上のエポキシ官能性アクリルコポリマーと1種以上の第2のコポリマーとの混合物を含み、当該1種以上の第2のコポリマーは共重合された疎水性アクリルモノマー(i i)を実質的に含まない。好ましくは、第2のコポリマーはi)共重合されたモノマーの合計重量を基準にして、5~80重量%の1種以上のエポキシ官能性不飽和モノマー、および1種以上の非イオン性コモノマー(i i i)の共重合生成物を含む。

【0044】

別の実施形態においては、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分は、共重合されたビニル芳香族モノマー(i v)を実質的に含まない1種以上のエポキシ官能性アクリルコポリマー、および1種以上の第2のコポリマーを含む。好ましくは、第2のコポリマーは、第2のコポリマーにおいて共重合されたモノマーの合計重量を基準にして2~30重量%または25重量%以下の共重合されたビニル芳香族モノマー(i v)を含む。

【0045】

他の好適なポリマー混合物は、例えば、1種以上のエポキシ官能性アクリルコポリマーと第2のコポリマーとの混合物を含むことができ、当該第2のコポリマーは共重合されたビニル芳香族モノマー(i v)を実質的に含まないエポキシ官能性アクリルコポリマー、共重合されたビニル芳香族モノマー(i v)を実質的に含まないカルボン酸官能性アクリルコポリマー、共重合されたビニル芳香族モノマー(i v)を実質的に含まないリンの酸官能性アクリルコポリマー、並びにこれらの混合物から選択される。

【0046】

アクリルコポリマーは以下により詳細に記載される：

エポキシ官能性アクリルコポリマーまたはコポリマー混合物は、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分において共重合されたモノマーの合計重量を基準にして、10~40重量%のエポキシ官能性不飽和モノマーの共重合生成物を含む。使用されるエポキシ官能性不飽和モノマーの量が、共重合されたモノマーの合計重量を基準にして10重量%未満である場合には、それは耐溶媒性および機械的強度の向上について測定できる程度に貢献しない。一方で、その量が40重量%を超える場合には、腐食耐性においてさらなる向上が得られない。

【0047】

好ましいエポキシ官能性アクリルコポリマーまたはコポリマー混合物は1種以上のエポキシ官能性モノマーと、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分において共重合されたモノマーの合計重量を基準にして2.0重量%~13重量%、または12重量%以下、または好ましくは8.0重量%以下、またはより好ましくは6.0重量%以下の1種以上の疎水性アクリルモノマー(i i)との共重合反応生成物を含み、前記1種以上の疎水性アクリルモノマー(i i)は、3.5g/L以下、好ましくは2.5g/L以下の水中での質量溶解度を有し、それ自体が50~175、好ましくは65以上のガラス転移温度( $T_g$ )を有するホモポリマーを形成するであろうものであり、好ましくはビシクロアルキル(メタ)アクリレートである。好適なアクリルコポリマーの $T_g$ を維持することは、適切な流動および膜形成特性を保持しつつ、適切なブロッキング耐性またはパッケージ安定性を確実にする。

【0048】

適切な糸状腐食耐性を確実にするために、エポキシ官能性アクリルコポリマー成分において共重合されたビニル芳香族コモノマー(i v)、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンおよび他の $\alpha$ -アルキル置換スチレンの量はエポキシ官能性アクリルコポリマー成分において共重合されたモノマーの合計重量を基準にして、0~12重量%、好ましくは10重量%以下、またはより好ましくは8.5重量%以下の範囲であるべきである。よって、2種のアクリルコポリマーの50/50 w/w混合物は0重量%の

10

20

30

40

50

共重合されたスチレンを有するエポキシ官能性アクリルコポリマーと、第2のコポリマーにおいて共重合されたモノマーの合計重量を基準にして24重量%までのスチレンを有する第2のコポリマーを含むことができる。

【0049】

何らかのエポキシ官能性アクリルコポリマーを製造するために使用するための好適なエポキシ官能性不飽和モノマー(i)には、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸またはイタコン酸の1種以上のグリシジルエステル、およびアリルグリシジルエーテルを挙げることができる。好ましくは、エポキシ官能性モノマーは式 $H_2C=C(R^8)C(O)OR^9$ のグリシジル(メタ)アクリレートモノマーから選択され、式中、 $R^8$ は水素または低級アルキル基であり、 $R^9$ はグリシジル末端の分岐または非分岐の、1~4の炭素原子を含有するアルキレン残基であり、すなわちグリシジル環が不飽和に対して最も遠い端部にある。式(I)の定義の範囲内の化合物の例は、グリシジルアクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、および1,2-エポキシブチルアクリレート、好ましくは前記式の $R^8$ がメチルで $R^9$ がグリシジルメチレン基であるグリシジル(メタ)アクリレートである。グリシジル(メタ)アクリレートモノマーは、式Iのモノマーの混合物を含むことができる。グリシジル(メタ)アクリレートはイーストマンケミカル社(カルバートシティ、ケンタッキー州)から商業的に入手することができ、またはグリシジル(メタ)アクリレートモノマーは当業者に知られた従来の反応条件下で製造されうる。

【0050】

好適な疎水性アクリルモノマー(ii)には、例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジヒドロシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレートおよびt-ブチル(メタ)アクリレートから選択される1種以上のモノマーを挙げることができる。そのようなモノマーはアルミニウム例えばアルミニウムホイール上の耐候性塗膜の糸状腐食耐性を向上させる。好ましくは、疎水性アクリルモノマーは、二環式シクロアルキル(メタ)アクリレート、例えば、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレートおよびイソボルニル(メタ)アクリレートから選択される。本発明のアクリルコポリマーに使用される量においてさえ、そのような二環式モノマーはそれを含むアクリルコポリマーの流動性並びにそれを含むアクリルコポリマーと他のポリマーおよび樹脂との相溶性を向上させる。

【0051】

好適な非イオン性コモノマー(iii)は1種以上の任意の非イオン性アクリル、ビニルまたはアリルモノマー、例えば、アルキル(メタ)アクリレート、シクロアルキル(メタ)アクリレート、アルキルアリール(メタ)アクリレート、ビニルエステル、アルキルビニルエーテル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、不飽和二塩基酸のジアルキルエステル、1~20のアルコキシ基を有するポリアルコキシル化アルキル(メタ)アクリレート、およびこれらの混合物から選択される1種以上のモノマーを含むことができる。他に示されない限りは、非イオン性コモノマーには疎水性コモノマー(ii)およびビニル芳香族モノマー(iv)が挙げられる。好ましくは、非イオン性コモノマーは30g/L以下、または好ましくは25g/L以下の水中での質量溶解度を有する。コモノマーの好適な例は、(メタ)アクリル酸の $C_{1} \sim C_{20}$ (シクロ)アルキルエステル、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート、およびセチル(メタ)アクリレート、並びにトリデシル(メタ)アクリレート並びにこれらの混合物から選択されうる。好ましくは、コモノマーは1種以上の(メタ)アクリル酸の $C_{1} \sim C_{8}$ (シクロ)アルキルエステル、例えば、ブチル(メタ)アクリレートおよびメチルメタクリレートを含む。さ

10

20

30

40

50

らに、一例として、ビニルモノマーはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルエステル、例えば、酢酸ビニル、ビニルエーテル、アリルエーテル、アリルアルコール、およびこれらの混合物から選択されうる。

【0052】

エポキシ官能性アクリルコポリマー成分における使用のために好適なカルボン酸官能性アクリルコポリマーは、約1000~約30,000の重量平均分子量を有し、かつ約300~約1000、好ましくは少なくとも約500のカルボン酸当量を有する任意のコポリマー、共重合されたモノマーの合計重量を基準として2.5~25重量%の1種以上の

$\alpha$ -エチレン性不飽和カルボン酸と1種以上の非イオン性モノマーとの共重合生成物を含むことができる。好適なカルボン酸官能性アクリルコポリマーの例は、BASF社ワイアンドット、ミシガン州からのJoncryl 819およびJoncryl 821である。

【0053】

カルボン酸官能性アクリルコポリマーを製造するのに好適な $\alpha$ -エチレン性不飽和カルボン酸モノマーは、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルオキシプロピオン酸、クロトン酸、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル、イタコン酸、イタコン酸のモノアルキルエステル、およびこれらの混合物を含むことができる。

【0054】

エポキシ官能性アクリルコポリマー成分に使用するのに好適なリンの酸官能性アクリルコポリマーは、i)共重合されたモノマーの合計重量を基準として0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%の1種以上のリンの酸モノマーと、1種以上の非イオン性モノマーとの共重合生成物を含むことができる。リンの酸官能性アクリルコポリマーは、共重合されたモノマーの合計重量基準で10重量%まで、好ましくは1~5重量%の1種以上の $\alpha$ -エチレン性不飽和カルボン酸の共重合生成物をさらに含むことができる。アクリルコポリマーは1種以上のリンの酸官能性アクリルコポリマーと1種以上のエポキシ官能性アクリルコポリマーとの混合物を含むことができる。

【0055】

リンの酸官能性アクリルコポリマーを製造するのに好適なリンの酸モノマーは、リンの酸基を有するあらゆる $\alpha$ -エチレン性不飽和モノマーであってよく、リンの酸基の酸形態であっても、リンの酸基の塩として存在していてもよい。リンの酸モノマーには、例えば、ホスホアルキル(メタ)アクリレート、例えばホスホエチル(メタ)アクリレート、ホスホプロピル(メタ)アクリレート、およびホスホブチル(メタ)アクリレート；ホスホアルキルクロトナート、ホスホアルキルマレアート、ホスホアルキルフマレート、ホスホジアルキル(メタ)アクリレート、ホスホジアルキルクロトナート、ビニルホスファート、および(メタ)アリルホスファートを挙げることができる。好ましいものはホスホアルキルメタクリレートである。他の好適なリンの酸モノマーには、ジハイドロゲンホスファート官能性モノマー、例えば、アリルホスファート、ビス(ヒドロキシ-メチル)フマレートまたはイタコナートのモノ-またはジホスファート；ホスホナート官能性モノマー、例えば、ビニルホスホン酸、アリルホスホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンホスホン酸、 $\alpha$ -ホスホノスチレン、2-メチルアクリルアミド-2-メチルプロパンホスホン酸；1,2-エチレン性不飽和(ヒドロキシ)ホスフィニルアルキル(メタ)アクリレートモノマー；およびオリゴマー化リンの酸モノマー、例えば、ジホスホモノアルキル(メタ)アクリレート、すなわち、(メタ)アクリロイルオキシアルキルジホスファート、トリホスホモノアルキル(メタ)アクリレート、およびメタホスホモノアルキル(メタ)アクリレートおよびポリホスホモノアルキル(メタ)アクリレートを挙げることができる。

【0056】

好適なリンの酸官能性アクリルコポリマーは、まず、第二の共反応性基とリンの酸基と

を含む化合物と反応されうる、ペンダント第一共反応性エポキシ基を含む前駆体ポリマーを製造することにより製造されうる。例えば、グリシジル(メタ)アクリラートを使用する前駆体ポリマーを製造することができる。第二の共反応性基とリンの酸基とを含む化合物における好適な第二の共反応性基は、アミン、ヒドロキシルおよび無水リン酸である。エポキシ官能性前駆体ポリマーはポリリン酸、またはグリホサートと反応されることができ、内部ペンダントリンの酸基を有するリンの酸官能性アクリルコポリマーを生じさせることができる。

【0057】

任意の好適なアクリルコポリマーは、熱開始剤またはレドックス開始剤の存在下で、従来の重合方法により形成されうる。エポキシ官能性アクリルコポリマーの場合には、有機溶媒重合が行われることができる。別の場合には、水性乳化重合が行われうる。

10

【0058】

本発明に従ったコポリマーコーティング粉体は1種以上の架橋剤、好ましくは軟化架橋剤 [flexibilizing crosslinker] も含む。架橋剤は、アクリルコポリマーにおいて、0.7~1.3:1酸対エポキシ、好ましくは0.95~1.05:1の化学量論量で添加され、架橋剤の好適な量はコーティング粉体の全重量を基準にして5~35重量%の範囲であり得る。好適な架橋剤は、生成物塗膜において黄変を生じさせずにエポキシ基と反応する任意のもの、例えば、ジ-もしくはポリ酸、無水物または二無水物を含むことができる。好ましい架橋剤は、有機ジカルボン酸およびその無水物、例えばセバシン酸、ドデカンジオン酸、および有機ジカルボン酸または無水物をポリエステルまたはポリオールでエステル化して形成された付加物を含むことができる。架橋剤は、コーティング粉体から製造された塗膜のチップ耐性 [chip resistance] を向上させるのを助けることができる。

20

【0059】

コーティング粉体は、任意のエポキシ樹脂もしくはイソシアナート化合物または40以上のT<sub>g</sub>を有するプレポリマー、例えば、エポキシ樹脂、エポキシフェノールノボラック樹脂、イソホロンジイソシアナート (IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアナート (HMDI) もしくはトルエンジイソシアナートのダイマーおよびトリマー、ブロックイソシアナート、例えばカプロラクタムブロックIPDI、およびジイソシアナートまたはそのダイマーもしくはトリマーとポリオールまたはグリコールとからのイソシアナート末端プレポリマーを含む1種以上の接着促進剤をさらに含むことができる。好ましい接着促進剤はビスフェノールエポキシ樹脂であり、より好ましくはビスフェノールAまたはビスフェノールFエポキシ樹脂である。接着促進剤の好適な量はコーティング粉体の全重量を基準にして10重量%まで、好ましくは0.2~3重量%、またはより好ましくは1重量%までの範囲であることができる。3重量%より多い量は耐候性の問題に貢献しうる。

30

【0060】

糸状腐食耐性を助けるために、コーティング粉体はコーティング粉体の全重量を基準にして1.5重量%までの1種以上の疎水性サブミクロン粒子、例えば無機酸化物、例えば金属酸化物またはシリカ、および有機ケイ素化合物、例えばポリジメチルシロキサン (PDMS) 処理フェームシリカをさらに含むことができる。

40

【0061】

加水分解可能なシラン類、例えば、アルコキシシランはコーティング粉体の全重量を基準にして0.01~3重量%、好ましくは0.3重量%以下の量で使用されることができ、コーティングマトリックス中に充填剤および無機酸化物顔料を結合させることができる。好適なシランの例には、グリシジルアルコキシシランおよびアミノアルコキシシラン、例えばグリシジルトリメトキシシランが挙げられる。

【0062】

耐候性を助けるためには、コーティング粉体組成物は1種以上の光安定化剤または紫外線 (UV) 吸収剤をさらに含む。そのような光安定化剤またはUV光吸収剤は0.1~15phr、好ましくは5phrまでの量で使用されることができ、好適な光安定化剤と

50

しては、例えば、ヒンダードアミン、例えばポリ(アルカノイルピペリジンアルコール)、例えば、4-ヒドロキシテトラメチルピペリジンエタノールとコハク酸ジメチルのオリゴマー、ヒンダードフェノール、またはこれらの組み合わせが挙げられ；好適なUV光吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、シュウ酸ジアリールアミド、および2-ヒドロキシベンゾフェノンが挙げられる。

【0063】

少量、例えばコーティング粉体の全重量を基準にして0.10重量%まで、好ましくは0.05重量%までの有機顔料、例えばフタロ-シアンン類が黄変を制御するために含まれうる。コーティング粉体は、コーティング粉体の全重量を基準にして0.001~1.0重量%の蛍光増白剤および/またはレベリング剤；コーティング粉体の全重量を基準にして0.1~10phrの1種以上の艶消し剤、例えばアルキル(メタ)アクリレートコポリマー、6phrまでの1種以上のワックス；並びにコーティング粉体の全重量を基準にして0.01~1.0重量%のポストブレンド添加剤[post blend additives]、例えばシリカおよびフェームアルミナのような乾燥流動助剤をさらに含むことができる。

10

【0064】

本発明のコーティング粉体は従来の方法に従って製造される。成分はブレンドされることができ、次いで、例えば有意な硬化が起こらないような熔融コンパウンディングによって、緊密に混合されうる。熔融コンパウンドは押し出されることができ、押し出し後、急速に冷却され、続いて粉碎され、必要に応じてサイズに従って微粒子を選別する。あるいは、コーティング粉体はアクリルコポリマーを含む粒子を疎水性サブミクロン粒子と結合させ、凝集粒子を形成することにより製造することができる。

20

【0065】

コーティング粉体は従来の手段で適用されうる。静電コーティングについては、粒子の平均サイズは5~200 $\mu$ mの範囲であることができ、好ましくは25 $\mu$ m以上、または75 $\mu$ m以下の範囲であり得る。

【0066】

適用された後、塗膜は熱で、例えば90~250の温度で、30秒から90分の間で硬化される。熱硬化のための熱は対流、赤外(IR)または近IR源からもたらされうる。

30

【0067】

好適な基体には、例えば、アルミニウム、鍛造合金、鉄、鋼、マグネシウム合金、例えば電子製品、および真ちゅう、例えばカギおよびドア金属製品が挙げられうる。アルミニウム基体には、例えば、アルミニウムケイ素合金、アルミニウムリチウム合金、アルミニウムマグネシウム、アルミニウム亜鉛、アルミニウムマンガン、アルミニウム銅ベース合金、例えばアルミニウムブロンズなどが挙げられうる。合金は単一金属、二成分金属であることができ、または3以上の金属を含有することができる。

【0068】

好ましくは、基体は前処理される。アルミニウムおよび鍛造合金基体は、例えば、リン有機物質の自己組織化単分子膜[self-assembled monolayer]；ジルコニウムチタナートまたはアクリル修飾ジルコニウムチタナートで前処理されうる。鋼および鉄基体はリン酸亜鉛またはリン酸鉄などの不活性化剤[passivating agents]で前処理されうる。

40

次の実施例が本発明の有用性を示す。

【実施例】

【0069】

試験方法

フィルム厚さ：乾燥フィルム厚さは、DeFelsko Corporation, Ogdensburg, ニューヨーク州のPOSITECTOR<sup>商標</sup>モデル6000-F N1 Coating Thickness Gaugeを用いて測定され、フィルム厚

50

さはASTM D1400-00「非鉄金属ベースに適用された非導電塗膜の乾燥膜厚さの非破壊的測定の標準試験方法 [Standard Test Method for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonconductive Coatings Applied to a Nonferrous Metal Base]」2000に従って測定された。フィルム厚さはパネルの中心部で測定された3つの読み取り値の範囲（低から高）として報告される。

【0070】

メチルエチルケトン（MEK）耐摩擦性：先端に綿のついたアプリケータがMEKで飽和され、約2.6cmのストロークで2-2.5Kgの適用圧力で試験塗膜の表面に対して、前後に横断するこすりつけを合計50往復おこなう。一回の前後の動きは一往復のこすりつけに等しい。アプリケータは50回の往復のこすりつけの全体にわたってMEKで飽和されたままである。4-5のMEK耐性評定を示す塗膜は許容できる硬化、物理的特性および耐溶媒性を有する。試験パネルは次のように評定される。

【0071】

【表1】

表1：MEK評定表

MEK耐摩擦性 評定	摩擦落ち	化学薬品 耐性の指標	コメント
5	なし	秀	塗膜着色の摩擦落ちなし； 塗膜表面の軟化または曇りなし
4	わずか	非常に優	塗膜または着色のわずかな摩擦落ち
3	中程度	良から優	塗膜または着色の中程度の摩擦落ち
2	重度	悪から良	塗膜または着色の重度の摩擦落ち
1	極度	非常に悪から 耐性なし	塗膜または着色の極度の摩擦落ち、または 基体から塗膜の完全な摩擦落ち

【0072】

クラックひび割れ耐性：イソプロピルアルコールに曝露されたときの、透明な粉体塗膜のひび割れに対する相対的な耐性を決定するために、粉体被覆された基体が165度のマンドレル上で曲げられた。得られたパネルは水平から30~45度の曲りを有し、イソプロピルアルコールが最大曲率の位置でコーティング上に適用される。その後直ちに、処理された領域がクラックの形成について観察された。クラックを観察するために参照される点は軸に対して垂直であった。イソプロピルアルコールが適用された1分後、ひび割れの程度が視覚的に観察され報告される。

【0073】

クロスハッチ接着：塗膜は米国材料試験協会（ASTM）により公表された方法D3359-02「テープテストにより接着を測定するための標準試験方法 [Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test]」、試験方法B-クロスカットテープテスト（2002）を用いる接着試験方法に従って試験された。この方法は、特定の間隔のクロスハッチパターンでフィルムを切断し、その切断された領域をPermacel #99テープでテープ貼り付けをし、次いでそのテープを素早く取り外すことを提供する。切断された領域は次いで塗料が緩んでいるかまたは取り除かれているかどうかを決定するために検査され、その領域に評定が与えられる。

【0074】

5Bの評定は完全な評定であり、塗膜が取り除かれていないことを必要とする。評定0Bは塗膜の65%以上が取り除かれたことを示し、それにより塗膜の基体への接着性が悪

いことを示す。最低の許容可能な接着の評価は3Bである。

【0075】

化学薬品試験：基準燃料Bおよびウォッシャー液：被覆されたパネル上に、室温で、それぞれの溶媒を含む綿パッドが、特定の時間の間表面上に配置され、蒸発速度を遅らせるためその上につぼが置かれる。基準燃料B（70%イソオクタンおよび30%トルエン）試験について、綿パッドが基体上に1時間の間配置され、DI水で洗浄され、紙タオルで乾燥される。ウォッシャー液試験（パート・No. 8710320、ボルボオリジナル）について、綿パッド上の50%酢酸メチルおよび50%エタノールの混合物が基体上に2時間の間配置され、DI水で洗浄され、紙タオルで乾燥される。評価は試験の終了から24時間後に行われる。塗膜の表面は膨潤について0から3の評価、「0」は膨潤を示さず、「3」は重度の膨潤である、で評価され、および変色について0から3の評価、「0」は塗膜の変色がなく、「3」は塗膜の重度の変色がある、で評価される。「合格」は表面の変化または軟化がないことを意味する。塗膜は次いで接着試験にかけられる。試験に合格するためには、爪でこすることにより、試験下で表面の塗膜を取り除くことができるべきではない。

10

【0076】

銅加速酢酸塩噴霧（CASS）DIN ISO EN 9227（10/2006）：粉体塗膜の腐食耐性試験はホイールセクションにおいて、セクションあたり2つのスクライブを、互いに最小20mmの距離で、最小100mmのスクライブ長さおよび1mmのスクライブ幅で、Sikkens 1mm/Erichsenモデル463手動スクライブツールを用いて、金属基体に達するまで下方に塗膜を貫通するように（Erichsen, Hemer, ドイツ）切りつけ、最大20のホイールセクション標本を、アクリルガラスノズルおよび脱イオン（DI）水飽和塔を有するフィルター付き空気加圧アトマイザーを備えた加速塩噴霧チャンバー（タイプSC1000塩噴霧試験器、Weiss Umwelttechnik GmbH, Reiskirchen, ドイツ）内に配置し、脱イオン水中の $50 \pm 5$  g/l塩化ナトリウム（NaCl）および $0.26 \pm 0.02$  g/l塩化銅（II）二水和物（ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）の、pH 3.1~3.3の溶液（VIN 50021 CASS溶液）を基体ホイールセクションの各 $80 \text{ cm}^2$ の領域あたり、 $1.5 \text{ ml/h} \pm 0.5 \text{ ml/h}$ で、 $50 \pm 2$  の温度で、24時間の間受け取るように調節することにより行われた。各標本上のフィラメントのすべての長さはメートル定規で測定され、平均クリーページ [creepage]（フィラメントの長さ）および最大クリーページ（最長のフィラメント長さ）が以下の表4および5で報告される。

20

30

【0077】

ダイムラーDC糸状腐食耐性PPAP3002（TA762）手順：

被覆されたホイールセクションにおける糸状腐食耐性を測定するために、DIN ISO EN 9227 CASS手順が、リンスすることなく続いた。次いで、得られた標本は82%RH、60に672時間の間、直接に配置された。それぞれの標本上のフィラメントのすべての長さはメートル定規で測定され、平均クリーページ（フィラメントの長さ）および最大クリーページ（最長のフィラメント長さ）が以下の表3に報告される。

【0078】

CASS前/後でのチップ耐性：（DIN 55996 - 1B、2001年4月）

CASS試験前および試験後の両方において、被覆された基体がErichsen Model 508ストーンチップ試験機（Erichsen, Hemer, ドイツ）における4-5mm鋼粒で撃たれた acc. DIN EN ISO 11124 - 2（2002）。報告されるK値は1/2増大点において0.5~5の範囲であり、DIN 55996 - 1文献における10「K」参照フォトとの比較により評価される、損傷した領域のパーセント（%）およびチッピングの程度を表す。K値は損傷した表面積の比率に関連する。より低いK値はより良好であり；2.0またはそれより良好なK値は試験に合格する。

40

【0079】

外観/滑らかさ：これは粉体コーティング機関（Powder Coating In

50

stitute, PCI) 標準パネルを用いて塗膜を比較することによって評定され、1 (悪い) のスコアは重度のオレンジピールとして評定され、10 は最も滑らかな評定である。

#### 【0080】

QUV-B: それぞれの被覆されたパネルの初期光沢および色 (比色) が決定され、次いでそのパネルは平均波長 313 nm で、3000 時間の間、Pausch Messtechnik GmbH (ハーン, ドイツ) により製造された UV-B 試験器中で、放射線に曝露され、続いて最終光沢および色変化 (e) の決定が行われた。

#### 【0081】

実施例 1 ~ 5: 配合および適用

原料成分が Prism ミキサーで 30 秒間、2100 RPM でブレンドされ、ついで ZSK 30 (Coperion Werner & Pfleiderer, シュトゥットガルト, ドイツ) において、400 rpm、15 - 30% トルクおよび 90 - 130 パレル温度セッティングで押し出されたという方法に従って、コーティング粉体は次の表 2 に示された実施例 2 の成分から形成された。得られる溶融押し出し混合物は冷却されたチルロールを通して供給され、固体シートを形成し、これはその後にはチップ形態に顆粒化された。袋を 0.25 - 0.5 分の間振ることにより乾燥流動添加剤がそのチップと混合された。次いで、ポストブレンド処理されたチップは、ZM 100 ラボミル (Retzsch, ヴッパータール - ハーン, ドイツ) 中、18.000 rpm で、0.5 mm スクリーンサイズスクリーンを用いて微細粉体に粉碎された。得られる粉碎された粉体は 125 μm メッシュサイズのふるいを通して選別され、Nordson Versa-spray 商標 静電噴霧ガン (Nordson 社、アマースト、オハイオ) を用いて、示された厚さまで、示された基体に適用され、次いで、175 で 20 分間、電気加熱ラボオープン中で硬化され、粉体塗膜を形成した。

#### 【0082】

実施例 1、3、4 および 5 のコーティング粉体は、ZSK 25 (Coperion Werner & Pfleiderer, シュトゥットガルト, ドイツ) 中、500 rpm、15 - 30% トルクおよび 90 - 130 パレル温度セッティングで、示された成分の単純な溶融混合により形成された。得られる溶融押し出し混合物は冷却されたチルロールを通して供給され、固体シートを形成し、これはその後にはチップ形態に顆粒化された。ポストブレンド (乾燥流動) 添加剤は、0.25 - 0.5 分の間、袋を振ることによりそのチップと混合された。ポストブレンド処理されたチップは、次いで、ZM 100 ラボミル (Retzsch, ヴッパータール - ハーン, ドイツ) 中、18.000 rpm で、0.5 mm スクリーンサイズスクリーンを用いて微細粉体に粉碎された。得られる粉碎された粉体は、その後の塗膜を形成するための適用のために 125 μm メッシュサイズのふるいを通して選別され、GEMA Optiflex-Optistar CG 07 (ザンクトガレン, スイス) 静電噴霧ガンを用いて、示された厚さまで、示された基体に適用され、次いで、175 で、20 分の間、電気加熱ラボオープン Heraeus UT 60 - 61 20 (ハーナウ, ドイツ) 中で硬化された。

#### 【0083】

【表 2】

表 2 : 配合

実施例	1 比較	2	3	4	5
原料成分	量 (重量部)				
第 2 のコポリマー 24 wt.% GMA; 40 wt.% MMA; 23 wt.% BMA; 13 wt.% スチレン	2250	825	825	--	--
エポキシ官能性アクリル コポリマー 28 wt.% GMA; 12 wt.% IBOMA; 34 wt.% MMA; 22 wt.% nBMA; 4 wt.% スチレン	--	--	825	1625	1625
エポキシ官能性アクリル コポリマー 28 wt.% GMA; 47 wt.% MMA; 8 wt.% nBMA; 6 wt.% IBOMA; 11 wt.% スチレン	--	800	--	--	--
第 2 のコポリマー 23 wt.% GMA; 38 wt.% MMA; 11 wt.% nBA; 28 wt.% スチレン	750	--	--	--	--
セバシン酸	552.5	310	552.5	552.5	552.5
<sup>3</sup> アクリラートコポリマー 流動調節剤	30	18	30	30	30
<sup>1</sup> ベンゾイン	15	10	15	15	15
ジオキサジンバイオレット	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018
<sup>4</sup> ベンゾトリアゾール	15	14	15	15	15
コハク酸ジメチルと 4-ヒドロ キシテトラメチルピペリジンエ タノールとからのポリエステル	15	14	15	15	15
<sup>2</sup> Aerosil <sup>TM</sup> R-972	--	4	4	4	4
<sup>5</sup> ビスフェノール A エポキシ	--	--	--	--	30
グリシジルトリメトキシシラン	6	6	6	6	6
ヒュームドアルミニウム酸化物 乾燥流動	0.20%	0.20%	0.20%	0.20%	0.20%

## 【 0 0 8 4 】

1. Mi Won ベンゾイン、GCA Chemical 社、ブレードントン、フロリダ州

2. Aerosil 商標 R-972、ジメチルジクロロシラン処理されたフュームドシリカ、約 70% の表面ヒドロキシルがメチル化されている；Degussa 社、Parsippany、ニュージャージー州。

3. Resiflow 商標 PL200、ただし実施例 2 においては Resiflow 商標 PW155、Estron, Chemical、カルバートシティ、ケンタッキー州。

4. Tinuvin 商標 928、ただし実施例 2 においては Tinuvin 商標 900、Ciba Specialty Chemicals、タリタウン、ニューヨーク州。

5. Epikote 商標 GT1003、Hexion Specialty Chemicals、コロンバス、オハイオ州。

## 【 0 0 8 5 】

適用：コーティング粉体は以下のものに適用された：

実施例 1 ~ 5 におけるホイールセクション：クロム不使用自己組織化単分子膜 (Gar 50

dobond 商標 X - 4707 X - 4661、Chemetal1, フランクフルト  
 アム マイン, ドイツ) 前処理された、機械加工されたアルミニウム合金 (Ford ス  
 ポーク7M2J - 1007 - AA (AlSi7Mgwa)) ホイールセクション、これは  
 6.5 ~ 7.5% のケイ素、0.25 ~ 0.45 重量% の Mg、0.10 重量% 未満の F  
 e、0.03 重量% 未満の Cu、0.06 ~ 0.07 重量% の Zn、0.14 重量% の T  
 i、および 0.02 重量% の Mn でドーブされたアルミニウムから構成される、Ford  
 Motor Company, ディアボーン、ミシガン州。

実施例 1 ~ 5 におけるパネル: Gardobond 商標 X - 4707 X - 4661 前  
 処理された、10.16 cm x 15.24 cm (4" x 6") AA6016 アルミニウム  
 パネル、Chemetal1, フランクフルト アム マイン, ドイツから入手可能。塗  
 膜は 15 分間硬化され、190.6 (375 °F) の基体表面温度を達成し、50 - 7  
 5 μm の厚さを有する塗膜を与えた。

【0086】

【表3】

表3：結果

Test	実施例				
	1 比較	2	3	4	5
フィルム厚さ (ホイールセクション)	70-120 μm	70-120 μm	70-110 μm	70-120 μm	70-120 μm
MEK (50 往復摩擦) (パネル)	4	5	5	5	5
ひび割れクラッキング (パネル)	合格	合格	合格	合格	合格
クロスハッチ接着 ASTM(パネル)	5B	5B	5B	5B	5B
クロスハッチ接着 4-5milsで再被覆後(パネル)	5B	5B	5B	5B	5B
化学薬品試験 基準燃料B (パネル)	0 (影響なし)	0 (影響なし)	0 (影響なし)	0 (影響なし)	0 (影響なし)
化学薬品試験 ウォッシャー液(パネル)	0 (影響なし)	0 (影響なし)	0 (影響なし)	0 (影響なし)	0 (影響なし)
糸状腐食耐性 (ホイールセク ション) 最大クリーページ(mm)	5.75	2.95	2.8	2.2	2.15
糸状腐食耐性 (ホイールセク ション) 平均クリーページ(mm)	1.0	0.12	0.6	0.4	0.3
PCI 滑らかさ(パネル)	8	8	8	8	8
パネルの QUV-B (光沢保持 %/ Δe)	63%/ 2.1	79%/ 1.4			

【0087】

表3に示されるように、実施例2、3、4および5における本発明の上記コーティング  
 粉体は、実施例1における従来の市販のエポキシ官能性アクリルコポリマー粉体塗膜の外  
 観特性を保持している。さらに、実施例2は、12重量%のビニル芳香族モノマー(i v)  
 とわずか2.95重量%の疎水性アクリルモノマー(i i)を含む2種のエポキシ官能性ア  
 クリルコポリマーのポリマー混合物が、実施例1の化学薬品耐性特性を維持し、かつQ  
 U V - B 耐候性をわずかに向上させつつ、実施例1と比較してより向上された糸状腐食耐性  
 をもたらすことを示す。さらに、実施例4と比較して、実施例5におけるエポキシ接着促  
 進剤の使用は、12重量%の疎水性アクリルモノマー(i i)を有するエポキシ官能性ア  
 クリルコポリマー成分から製造されるコーティングにおける向上された糸状腐食耐性をもた  
 らす。

【0088】

## 【表4】

表4：ホイールセクションにおけるCASSの結果

実施例	フィルム厚さ ( $\mu\text{m}$ )	最大 クリーページ (mm)	平均 クリーページ [mm]	CASS前/後でのチップ (TL239-VW: 前での最大K2.0)
1	85-115	1.0	0.15	K1.5/ K2.0
2	70-105	2.0	0.35	K2.0/ K2.0
3	80-130	1.2	0.25	K2.0/ K2.0-2.5
4	95-115	2.0	0.60	K2.0/ K2.0-2.5
5	80-110	1.8	0.30	K2.0/ K2.0-2.5

10

## 【0089】

すべてのセクションにおいてエッジ腐食は観察されなかった。CASS試験の結果は、本発明の粉体塗膜は実施例1の従来の比較塗膜のチップ耐性を保持していることを示す。さらに、実施例2および3は、混合物中のコポリマーのすべてにおける共重合されたモノマーの合計重量基準で、それぞれ2.95重量%および6重量%の共重合された疎水性アクリルモノマー(i i)と、それぞれ12重量%および8.5重量%の共重合されたビニル芳香族モノマー(i v)とを含むコポリマー混合物が、チップ耐性とCASS腐食耐性の最もよい組み合わせを示すことを示す。

20

---

フロントページの続き

審査官 松原 宜史

- (56)参考文献 特開2003-118046(JP,A)  
米国特許出願公開第2008/0038301(US,A1)  
特開2002-069368(JP,A)  
特表平09-500415(JP,A)  
特開平09-078010(JP,A)  
特開2007-091795(JP,A)  
特開平07-166103(JP,A)  
特表平06-506154(JP,A)  
特開平11-080652(JP,A)  
特開2002-179992(JP,A)  
特開2003-321643(JP,A)  
特開2007-269844(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00-201/10