(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-511810
(P2025-511810A)
(43)公表日　令和7年4月16日(2025.4.16)

(51)国際特許分類			FI			テーマコード（参考）
C09D	*163/00*	*(2006.01)*	C09D	163/00		4J038
C09D	*5/00*	*(2006.01)*	C09D	5/00	D	
C09D	*7/63*	*(2018.01)*	C09D	7/63		
C09D	*7/61*	*(2018.01)*	C09D	7/61		
C09D	*5/08*	*(2006.01)*	C09D	5/08		

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全39頁）

(21)出願番号　特願2024-559314(P2024-559314)
(86)(22)出願日　令和5年4月5日(2023.4.5)
(85)翻訳文提出日　令和6年12月3日(2024.12.3)
(86)国際出願番号　PCT/EP2023/058955
(87)国際公開番号　WO2023/194444
(87)国際公開日　令和5年10月12日(2023.10.12)
(31)優先権主張番号　22167237.1
(32)優先日　令和4年4月7日(2022.4.7)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV
最終頁に続く

(71)出願人　510326647
ヨツン エーエス
ノルウェー、３２０２ サンデフィヨルド、ポストボックス ２０２１
(74)代理人　110000040
弁理士法人池内アンドパートナーズ
(72)発明者　ソリ、アンネシュ
ノルウェー、３２２０ サンデフィヨルド、スキンモヴェイエン ４８２
(72)発明者　カールセン、トール アンドレ
ノルウェー、３７２５ シーエン、オースムン ヴィニェス ゲート ４４

Fターム（参考）　4J038　CR012 DA022 DB001 DB061
GA15 JA62 JB01 JB02
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　コーティング

(57)【要約】
（ｉ）エポキシ樹脂；（ｉｉ）２．０～１５重量%のシラン；（ｉｉｉ）硬化剤；（ｉｖ）グリコールエーテル溶媒；および（ｖ）１．０～９．０重量%の微小球を含むプライマーコーティング組成物。
【選択図】なし

10

20

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ｉ）エポキシ樹脂；
（ｉｉ）２．０～１５重量％のシラン；
（ｉｉｉ）硬化剤、例えばアミン系硬化剤；
（ｉｖ）グリコールエーテル溶媒；および
（ｖ）１．０～９．０重量％の微小球を含む、プライマーコーティング組成物。
【請求項２】
前記微小球が、マルバーンマスターサイザー２０００を用いてＩＳＯ　１３３２０：２００９により決定された、３０～１５０μｍ、より好ましくは５０～９０μｍ、さらに好ましくは５０～８０μｍのＤ９０直径を有する、請求項１に記載のプライマーコーティング組成物。
【請求項３】
反応性希釈剤を更に含む、先行する請求項のいずれかに記載のプライマーコーティング組成物。
【請求項４】
前記エポキシ樹脂が、液体である、先行する請求項のいずれかに記載のプライマーコーティング組成物。
【請求項５】
前記エポキシ樹脂が、ビスフェノール系、好ましくはビスフェノールＡ系である、先行する請求項のいずれかに記載のプライマーコーティング組成物。
【請求項６】
前記グリコールエーテル溶媒が、式（Ｉ）で示される、先行する請求項のいずれかに記載のプライマーコーティング組成物。
【化９】

$$R\text{-}[O\text{-}R']_x\text{-}OH \quad (I)$$

［式中、
ｘは１～３であり；
Ｒは、C_1～C_{16}脂肪族基であり；
Ｒ’は、C_1～C_{16}脂肪族基である。］
【請求項７】
前記グリコールエーテル溶媒が、式（ＩＩ）で示され、好ましくはプロピレングリコールｎ－ブチルエーテルである、先行する請求項のいずれかに記載のプライマーコーティング組成物。
【化１０】

$$R\text{-}O\text{-}R'\text{-}OH \quad (II)$$

［式中、
Ｒは、C_1～C_8直鎖状または分岐状アルキル基であり；
Ｒ’は、エチレンまたはプロピレン基である。］
【請求項８】
前記微小球が、ガラス球を含む、先行する請求項のいずれかに記載のプライマーコーティング組成物。
【請求項９】
前記シランが、エポキシシランである、先行する請求項のいずれかに記載のプライマーコーティング組成物。
【請求項１０】

前記硬化剤が、Ｎ－ベンジル化ポリアルキレンアミンまたはフェナルカミン、特に１，３－ビス（アミノメチル）ベンゼンおよびエチレンジアミンをベースとするフェナルカミンを含む、先行する請求項のいずれかに記載のプライマーコーティング組成物。
【請求項１１】
形成直後の組成物の粘度が、２３℃で２００～１０００ｍＰａｓである、先行する請求項のいずれかに記載のプライマーコーティング組成物。
【請求項１２】
グリコールエーテル溶媒が、前記組成物の１．０～１０重量％の量で存在する、先行する請求項のいずれかに記載のプライマーコーティング組成物。
【請求項１３】
２３℃でのポットライフが、少なくとも３０分である、先行する請求項のいずれかに記載のプライマーコーティング組成物。
【請求項１４】
２２０ｇ／Ｌまたはそれ以下のＶＯＣを有する、先行する請求項のいずれかに記載のプライマーコーティング組成物。
【請求項１５】
（ｉ）１０～４０重量％のエポキシ樹脂；
（ｉｉ）２．５～１０重量％のシラン；
（ｉｉｉ）硬化剤；
（ｉｖ）２．０～１０重量％のグリコールエーテル溶媒；
（ｖ）２．０～９．０重量％の微小球；
（ｖｉ）０～１０重量％（例えば、２．０～１０重量％）の炭化水素樹脂；および
（ｖｉｉ）０～１５重量％（例えば、２．０～１５重量％）の反応性希釈剤を含む、
先行する請求項のいずれかに記載のプライマーコーティング組成物。
【請求項１６】
（ｉ）エポキシ樹脂；
（ｉｉ）シラン；
（ｉｖ）グリコールエーテル溶媒；および
（ｖ）微小球；を含む成分（Ａ）と、
少なくとも一つの硬化剤を含む成分（Ｂ）とを含む、
請求項１～１５に記載のプライマーコーティング組成物の製造用キット。
【請求項１７】
請求項１～１５のいずれかに記載のプライマーコーティング組成物をその上に塗布した金属基材。
【請求項１８】
湿潤および／または錆びた基材に適用するための、請求項１～１５のいずれかに記載のプライマーコーティング組成物の使用。
【請求項１９】
湿潤金属基材上に塗装する方法であって、前記方法は、
１）成分Ａと成分Ｂとをブレンドする工程であって、
成分（Ａ）は、エポキシ樹脂を含み；
成分（Ｂ）は、硬化剤を含み；
成分（Ａ）または（Ｂ）の少なくとも一つが、シラン、グリコールエーテル溶媒および微小球を含み、成分（Ａ）および（Ｂ）が合わさったとき、生じる組成物が２．０～１５重量％のシランと１．０～９．０重量％の微小球を含むようにする、ブレンド工程、
２）湿潤基材へ前記組成物を適用する工程、
３）前記組成物をフィルム状にし、硬化させる工程を含む方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】

本発明は、湿気のある、湿った、湿潤した、または錆びた基材に適用して、基材上に防錆プライマー層を設けることが可能なプライマー コーティング組成物に関する。本発明は、エポキシ樹脂、シラン、微小球およびグリコールエーテル溶媒の組合せを必要とする。

【背景技術】

【０００２】

［発明の背景］

プライマーを適用する前に、多くの場合、適切な粗さと清浄度を得るために表面を適切に準備する必要がある。これは通常、洗浄とサンドブラストによって達成される。粗さと清浄度が不十分な場合、防錆プライマーによる長期的な基材保護は期待できない。

【０００３】

下地処理が不十分な表面には、一般的なエポキシプライマーよりも表面耐性に優れたコーティングが必要である。マスチック・タイプのエポキシプライマーは、下地処理が不十分な場合に適していることが分かっている。しかし、まだ解決されていない問題がある。湿ったもしくは湿潤した基材または、錆びた基材、特にフラッシュ錆びた表面への適用である。

【０００４】

この問題を解決する重要性は、近年、従来のサンドブラストの代わりに超高圧ウォータージェット（ＵＨＰＷＪ）による表面処理が登場したことで高まっている。基材をウォータージェットで噴射する場合、鋼鉄の表面形状は粗くならず、古い塗料の残留物が基材上に残る可能性がある。残留水も表面に残るため、時間短縮の目的だけでなく、形成されるフラッシュ錆の量を最小限に抑えるためにも、表面が乾燥する前にコーティングできれば好ましい。暑い気候では、乾燥が急速に進むことがあるが、その結果、表面にフラッシュ錆が発生することがある。湿ったまたは湿潤した基材、フラッシュ錆びた基材および古い塗料の残留がある基材に付着するコーティング組成物を提供することは有益であろう。

【０００５】

基材に水分が残り、湿潤した鋼材にフラッシュ錆が発生するため、ＵＨＰＷＪ基材への防錆プライマーの適用は難しい。そのため、湿った基材や湿潤した基材への適用に適し、古い塗料の残留にも耐えるコーティング組成物が有益である。また、優れた防錆特性に加えて、高い体積固形分比（揮発性有機化合物（ＶＯＣ）の含有量が低い）、低密度、良好な適用特性のための低粘度、長いポットライフを有するコーティング組成物が有利である。

【０００６】

湿った、かつ湿潤した表面耐性には、ケチミン系またはアルジミン系の硬化剤が一般的に使用される。ケチミンやアルジミンは水の存在下で加水分解され、遊離アミンとケトンまたはアルデヒドを提供する。遊離アミンはエポキシ官能性樹脂と反応し、ケトンまたはアルデヒドはコーティングフィルムから好ましくは蒸発する。このため、ケチミンやアルジミンは湿った基材や湿潤した基材への使用に適している。ケチミンやアルジミンを使用することの欠点は、ＶＯＣであり健康や安全性に悪影響を及ぼすケトンやアルデヒドが放出されることである。

【０００７】

さらに、湿潤したフィルムの膜厚が厚いと、ケトンやアルデヒドの放出が妨げられ、揮発性成分の封じ込めにつながる可能性がある。さらに、ケチミン類やアルジミン類は加水分解的に不安定であるため、その製造や貯蔵に伴う課題もある。また、ケチミンやアルジミンは加水分解して遊離アミンを形成する必要があるため、ある程度の水分が必要となる。したがって、ケチミンやアルジミンの硬化物を乾燥しすぎた状態で適用すると、硬化が非常に遅くなる。

【０００８】

特開２０２１-１４３２７０号公報には、湿潤した基材に適用可能な海洋構造物用防錆コーティングが記載されている。このコーティング組成物は、特定のポリアミン硬化剤を含み、湿潤面に適用可能なコーティング組成物を提供する。

【０００９】
特開平6-629540号公報には、湿潤面に適用可能な防錆コーティング組成物が記載されている。ポリオキシアルキレンポリアミン、マンニッヒ変性アミンまたはケチミン硬化剤を使用して、湿潤表面に適用可能なコーティングを提供する。
【００１０】
特開平6-629539号公報には、水洗以外の前処理なしに劣化した塗装上に適用できるコーティング組成物が記載されている。また、特開平6-629539号公報は、ポリオキシアルキレンポリアミン、マンニッヒ変性アミン、またはケチミン系硬化剤を使用することで実現している。
【００１１】
WO2020/253732には、LNGの流出から鋼鉄を絶縁できるコーティング組成物が記載されている。WO2020/253732は、低密度の充填材とジェファミン硬化剤を使用することでこれを実現している。
【００１２】
WO2012/035520には、エポキシ樹脂、微小球、アミンまたはイソシアネート硬化剤をベースとする耐衝撃性多層コーティングが記載されている。 シランとグリコールエーテルの重要性は強調されていない。
【００１３】
US2020/017711には、バインダーとポリシロキサン樹脂を含む履物用硬化性組成物が記載されている。ポリウレタンバインダーの使用が好ましい。
【００１４】
CN106024946には、太陽電池裏打ち層が記載されている。 パターン層は第1のホスト樹脂を含み、中間層は第2のホスト樹脂を含み、耐候層はフッ素樹脂を含む。
【００１５】
US2007/048445には、車両用消音コーティングが記載されている。実施例では、エポキシ樹脂が使用されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１６】
【特許文献１】特開2021－143270号
【特許文献２】特開平6-629540号
【特許文献３】特開平6-629539号
【特許文献４】国際公開第2020/253732号
【特許文献５】国際公開第2012/035520号
【特許文献６】米国特許出願公開2020/017711号
【特許文献７】中国特許106024946
【特許文献８】米国特許出願公開2007/048445号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１７】
WO2020／065588には、アミノ官能性シランと光輝性化合物とを含む組成物が記載されている。
【課題を解決するための手段】
【００１８】
本発明者らは現在、フラッシュ錆および湿潤した基材または湿った基材に対して耐性があるプライマーコーティング組成物を考案した、すなわち、本発明のプライマー層組成物は湿潤または錆びた基材に適用することができ、それに付着する。本発明のコーティング組成物はまた、良好な適用特性、長いポットライフおよび良好な防錆特性を有する。理論に束縛されることを望むものではないが、これらの効果は、規定されたレベルのシランおよび微小球とともに、コーティング組成物に使用される特定の溶剤に関連していると推測

される。
【発明を実施するための形態】
【００１９】
［発明の要旨］
したがって、一側面から見ると、本発明は、以下を含むプライマーコーティング組成物を提供する：
（ｉ）エポキシ樹脂；
（ｉｉ）２．０～１５重量％のシラン；
（ｉｉｉ）硬化剤；
（ｉｖ）グリコールエーテル溶媒；および
（ｖ）１．０～９．０重量％の微小球。
【００２０】
本発明の任意の実施形態において、グリコールエーテル溶媒は式（Ｉ）で表されるのが好ましい。
【００２１】
【化１】

$$R\text{-}[O\text{-}R']_x\text{-}OH \quad (I)$$

【００２２】
式中、ｘは１～３であり；
Ｒは、C_1～C_{16}脂肪族基であり；かつ
Ｒ’は、C_1～C_{16}脂肪族基である。
【００２３】
一側面から見ると、本発明は、
（ｉ）エポキシ樹脂；
（ｉｉ）２．０～１５重量％のシラン；
（ｉｉｉ）硬化剤；
（ｉｖ）グリコールエーテル溶媒；
（ｖ）１．０～９．０重量％の微小球；および
（ｖｉ）炭化水素樹脂
を含むプライマーコーティング組成物を提供する。
【００２４】
一側面から見ると、本発明は、
（ｉ）エポキシ樹脂；
（ｉｉ）２．０～１５重量％のシラン；
（ｉｉｉ）硬化剤；
（ｉｖ）グリコールエーテル溶媒；
（ｖ）１．０～９．０重量％の微小球；および
（ｖｉ）反応性希釈剤
を含むプライマーコーティング組成物を提供する。
【００２５】
一側面から見ると、本発明は、
（ｉ）エポキシ樹脂；
（ｉｉ）２．０～１５重量％のシラン；
（ｉｉｉ）硬化剤；
（ｉｖ）グリコールエーテル溶媒；
（ｖ）１．０～９．０重量％の微小球；
（ｖｉ）炭化水素樹脂；および
（ｖｉｉ）反応性希釈剤

を含むプライマーコーティング組成物を提供する。
【００２６】
別の側面から見ると、本発明は、
エポキシ樹脂を含む成分（Ａ）；および
硬化剤を含む成分（Ｂ）；を含むキットであって、
成分（Ａ）または（Ｂ）の少なくとも一方は、シラン、グリコールエーテル溶媒および微小球を含み；成分（Ａ）および（Ｂ）が合わされるとき、生じるプライマー層組成物は、２．０～１５重量％のシランおよび１．０～９．０重量％の微小球を含むようにした、本発明のプライマーコーティング組成物の調製に適したキットを提供する。
【００２７】
別の側面から見ると、本発明は、本明細書において定義されたプライマーコーティング組成物でコーティングされた金属基材を提供する。
【００２８】
別の側面から見ると、本発明は、硬化された、本明細書において定義されたプライマーコーティング組成物を有する金属基材を提供する。
【００２９】
別の側面から見ると、本発明は、本明細書において定義されたプライマーコーティング組成物の製造方法を提供する。前記方法は、成分（Ａ）と（Ｂ）をブレンドする工程を含み、
成分（Ａ）は、エポキシ樹脂を含み；
成分（Ｂ）は、硬化剤を含み；
成分（Ａ）または（Ｂ）の少なくとも一方が、シラン；グリコールエーテル溶媒および微小球を含み、成分（Ａ）および（Ｂ）を合わせたときに、生じるプライマー層組成物が、２．０～１５重量％のシランおよび１．０～９．０重量％の微小球を含むようにする。
【００３０】
別の側面から見ると、本発明は、基材へプライマーコーティング組成物を適用する方法を提供する。前記方法は、成分（Ａ）と（Ｂ）をブレンドする工程であって、
成分（Ａ）は、エポキシ樹脂を含み；
成分（Ｂ）は、硬化剤を含み；
成分（Ａ）または（Ｂ）の少なくとも一方が、シラン；グリコールエーテル溶媒および微小球を含み、成分（Ａ）および（Ｂ）を合わせたときに、生じるプライマー層組成物が、２．０～１５重量％のシランおよび１．０～９．０重量％の微小球を含むように、プライマー層組成物を形成する、ブレンドする工程；と、
前記組成物を基材に適用する工程、例えば、エアレススプレーにより適用し、任意に前記コーティングを硬化させる、適用する工程とを含む。その基材は、理想的には、湿ったおよび／または錆びたものである。
【００３１】
別の側面から見ると、本発明は、湿潤した金属基材に塗装する方法を提供する。前記方法は、
１）成分Ａと成分Ｂをブレンドする工程であって；
成分（Ａ）はエポキシ樹脂を含み；
成分（Ｂ）は硬化剤を含み；成分（Ａ）または（Ｂ）の少なくとも一方がシラン；グリコールエーテル溶媒および微小球を含み、成分（Ａ）および（Ｂ）が合わされるとき、生じる組成物が２．０～１５重量％のシランおよび１．０～９．０重量％の微小球を含むようにする、ブレンドする工程と、
２）前記組成物を湿潤した基材へ適用する工程と
３）前記組成物をフィルム状にし、硬化させる工程とを含む。
【００３２】
別の側面から見ると、本発明は、本明細書において定義されたプライマーコーティング組成物の製造に適したキットを提供する。前記キットは、

（ｉ）エポキシ樹脂；
（ｉｉ）シラン；
（ｉｉｉ）グリコールエーテル溶媒；および
（ｉｖ）微小球；を含む成分（Ａ）と
少なくとも一つの硬化剤を含む成分（Ｂ）とを含む。

【００３３】

別の側面から見ると、本発明は、湿潤した、および/または錆びた基材への適用のための、本明細書において定義されたプライマーコーティング組成物の使用を提供する。

【００３４】

全ての実施態様において、前記エポキシ樹脂は液体であるのが好ましい。

全ての実施態様において、前記溶媒はプロピレングリコールｎ－ブチルエーテルを含むのが好ましい。

全ての実施態様において、前記シランはエポキシシランであるのが好ましい。

【００３５】

［定義］

本発明は、プライマーコーティング組成物に関する。コーティング組成物という用語は、第1の組成物（成分A）と第2の組成物（成分B）との組み合わせから形成される組成物を定義するために使用される。早期硬化を防止するために、本発明のプライマーコーティング組成物は、エポキシ樹脂を含む第1の組成物（成分A）と、硬化剤を含む第2の組成物（成分B）との2つの部分で供給される。組成物の他の成分は、好ましくは成分（A）中に存在するが、成分（B）を介して添加されてもよい。本明細書における重量%は、プライマー層組成物全体を基準とする。成分（A）および（B）内の構成成分の重量パーセントは、最終的なプライマー層組成物中の重量パーセントならびに成分（A）および（B）の混合比に基づいて容易に決定することができる。

【００３６】

［発明の詳細な説明］

本発明は、金属基材、特に鋼基材のような基材用のプライマーコーティング組成物に関する。このプライマーコーティング組成物は、湿った、湿潤した、または錆びた基材に適用することができる。基材は、プライマーコーティングを適用する必要がある任意の物品、例えば大型金属構造物の一部を形成する可能性がある。

【００３７】

プライマーコーティング組成物は、基材上にエポキシプライマー層を形成する。そのプライマー層は、トップコート、タイコート、防汚コーティング、発煙性コーティングで所望によりオーバーコートすることができる。従って、本発明のプライマーコーティングは、基材に適用される唯一の層であってもよいし、または前記プライマーコーティングと追加の層とを含むコーティングシステム内の層であってもよい。追加のトップコート層やオーバーコート層は必要ない。しかし、基材が船舶の船体の外側である場合、プライマーは通常、防汚塗料でコーティングされ、任意にプライマー層と防汚層との間のタイコートで被覆されることが理解される。さらに、基材が屋外の条件（例えば、太陽からの紫外線放射）にさらされる場合、プライマーを耐紫外線および耐候性のトップコートでコーティングすることが有益である。プライマーコーティングは、良好な防錆性を提供する。

【００３８】

一実施態様において、プライマーコーティング組成物は、単層として、または２層以上として適用されてもよい。プライマーコーティング組成物の２つのコートが基材に適用されることもあり得る。また、２つの異なるプライマーコーティング組成物が適用されることも可能である。

【００３９】

プライマーコーティング組成物は、トップコートでオーバーコートされてもよい。プライマーコーティング組成物はまた、タイコートおよび防汚コーティング層でオーバーコートされてもよい。これらの実施形態におけるプライマーコーティング組成物は、それ自体

、単一のコートとして、または２つのコートとして塗布されてもよい。
【００４０】
適したシステムは、２つのプライマーコート＋トップコートを含む。
適したシステムは、２つのプライマーコート＋タイコート＋防汚を含む。
適したシステムは、１つのプライマーコート＋トップコートを含む。
【００４１】
基材が船体の外側でない場合、または基材が屋外条件（太陽光による紫外線）にさらされない場合は、オーバーコートは必要ないかもしれない。しかし、コーティングシステムの耐候性および耐ＵＶ性を確保するために、プライマーコーティング組成物は、好ましくはトップコートでオーバーコートされる。オーバーコート層が存在する場合、任意の公知のオーバーコート層を使用してもよい。コーティング組成物を２回適用、すなわち２回の適用工程で適用するのが好ましいことに留意されたい。しかし、前記組成物は１回塗りで単独で適用してもよい。
【００４２】
［プライマーコーティング組成物］
本発明のプライマーコーティング組成物の特別な特徴は、高い固形分含量であり、それによって存在する揮発性有機化合物（ＶＯＣ）の含量が低いことである。プライマー層コーティング組成物は、好ましくは少なくとも７０重量％、例えば少なくとも７５重量％、より好ましくは少なくとも８０重量％の固形分含量を有する。体積固形分（％で表される）は、しばしば「ＶＳ％」と呼ばれる。ＶＳ％はＡＳＴＭ　Ｄ５２０１－０５ａ（２０２０）に従って決定される。プライマーコーティング組成物は、少なくとも７０％、例えば少なくとも７５％、好ましくは少なくとも８０％の体積固形分％を有する。
【００４３】
固形分量が多いと、ＶＯＣ含有量が低くなる。ＶＯＣ含有量は、好ましくは２２０ｇ／Ｌまたはそれ以下、より好ましくは２００ｇ／Ｌまたはそれ以下、さらに好ましくは１８０ｇ／Ｌまたはそれ以下、例えば１６０ｇ／Ｌまたはそれ以下である。ＶＯＣは理論的に決定することができる（ＡＳＴＭ　Ｄ５２０１－０５ａ（２０２０））。
【００４４】
本発明のプライマーコーティング組成物のポットライフは、好ましくは少なくとも３０分、より好ましくは少なくとも６０分、例えば２３℃で９０～１２０分である。ポットライフとは、第１成分および第２成分（Ａ）および（Ｂ）の混合後、組成物がエアレススプレー手順によって基材に依然適用可能である時間を意味する。組成物が急速に硬化しすぎると、コーティング組成物のポットライフは非常に短くなる。３０分未満のポットライフは、船のブロックのような大きな物体をコーティングするのにかかる時間や、スプレーガンに供給する１５０ｍまでのホースの長さを考慮すると、商業的に困難である。
【００４５】
本発明の組成物の重要な特性の多くは、請求される組成物の高固形分でありながら相対的に低い粘度の結果である。
【００４６】
２つの成分の組み合わせ直後に測定されるプライマーコーティング組成物の粘度は、２３℃で２００～１１００ｍＰａｓ、例えば２００～１０００ｍＰａｓ、特に４５０～８００ｍＰａｓであってもよい。
【００４７】
組成物は時間と共に硬化し、従って組成物の粘度は硬化中に増加することが理解されよう。引用した粘度は、混合直後、従って硬化プロセスがかなりの程度行われる前に測定された初期粘度である。混合直後とは、混合後１０分以内を意味する。
【００４８】
６０分後に測定したプライマーコーティング組成物の粘度は、理想的には２２００ｍＰａｓ未満、より理想的には２０００ｍＰａｓ未満である。
【００４９】

本発明のプライマーコーティング組成物の顔料体積濃度は、好ましくは３０～４５％、例えば３２～４２％である。

【００５０】

［エポキシ樹脂］

プライマーコーティング組成物は、少なくとも1つのエポキシ樹脂をベースとするバインダーを含む。エポキシ樹脂の混合物を使用することもできる。複数のエポキシ樹脂が使用される場合、プライマー層組成物内のバインダーを形成するのは、これらのエポキシ樹脂の組み合わせである。

【００５１】

プライマー層組成物を基材に塗布する直前に、エポキシ樹脂を含む第1の組成物（成分A）を硬化剤含む第2の組成物（成分B）と混合してプライマー層組成物を形成する。次いで、そのプライマー層組成物を基材に適用し、硬化させて基材上にプライマー層を形成する。

【００５２】

プライマー層組成物中のバインダーは、１またはそれ以上のエポキシ樹脂を含んでもよい。理想的には、プライマー層組成物は、少なくとも１つの液状エポキシ樹脂を含む。液状という用語は、室温および圧力２３℃、１気圧におけるエポキシ樹脂の状態を指す。

【００５３】

エポキシ樹脂またはエポキシバインダーという用語は、本明細書では互換的に使用される。好ましくは、エポキシ樹脂は芳香族または脂肪族エポキシバインダーであり、好ましくは１分子当たり１個以上のエポキシ基を含む。エポキシ基は、エポキシバインダーの内部もしくは末端位置にあるか、またはエポキシバインダーに組み込まれた環状構造上にあってもよい。好ましくは、エポキシ系バインダーは、架橋ネットワークを形成できるように、少なくとも２つのエポキシ基を含む。

【００５４】

本発明のエポキシバインダーは、従来のエポキシ骨格を有するが、エポキシ末端基がエポキシ基と同じ硬化剤で硬化可能なアクリルまたはメタクリル官能基で修飾されたバインダーも包含することを理解すべきである。

【００５５】

好適な脂肪族エポキシ系バインダーとしては、シクロ脂肪族ジグリシジルエーテル、例えばジグリシジルエーテル系水素化ビスフェノールＡ、水素化ビスフェノールＦ、およびジシクロペンタジエン系バインダー、グリシジルエーテル、例えば多価アルコールのポリグリシジルエーテル、エポキシ官能性アクリル樹脂、またはそれらの組み合わせから選択される、エポキシおよび変性エポキシバインダーが挙げられる。

【００５６】

適切な芳香族エポキシ系バインダーには、ビスフェノール型エポキシ系バインダー、例えばビスフェノールＡ、ビスフェノールＦおよびビスフェノールＳのジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル（ＲＤＧＥ）、ノボラック型エポキシ系バインダー、例えばエポキシフェノールノボラック樹脂、エポキシクレゾールノボラック樹脂およびビスフェノールＡエポキシノボラック樹脂、ジヒドロキシナフタレンのグリシジルエーテルまたはそれらの任意の組合せから選択される、エポキシおよび変性エポキシバインダーが挙げられる。

【００５７】

好ましい一実施態様において、前記エポキシ系バインダーは、芳香族エポキシ系バインダーである。好ましくは、前記芳香族エポキシ系バインダーは、少なくとも２つのヒドロキシル基を含む芳香族共反応剤と、少なくとも１つのエポキシド官能基を含む化合物の組合せから誘導される。

【００５８】

好ましいエポキシバインダーは、ビスフェノールエポキシバインダーである。好ましいエポキシ系バインダーは、ビスフェノールＡエポキシ系バインダーおよびビスフェノール

Ｆエポキシ系バインダーまたはビスフェノールＡ／Ｆエポキシバインダーである。好ましい実施態様において、前記エポキシ系バインダーは、ビスフェノールＡエポキシ系樹脂であり、最も好ましくは前記エポキシ系バインダーは未変性液状ビスフェノールＡ系エポキシ樹脂である。

【００５９】

前記エポキシ系バインダーは、変性エポキシ系バインダーであってもよい。好ましくは、前記エポキシ系バインダーは、脂肪酸、ポリプロピレンオキシドおよび／またはポリエチレンオキシド、アクリル酸、カルボン酸もしくはカルボキシ末端ブタジエンアクリロニトリル（ＣＴＢＮ）で変性されている。

【００６０】

前記エポキシ系バインダーにおける固形分含量は、好ましくは７０重量％より多く、好ましくは８０重量％より多く、好ましくは９０より多く、最も好ましくは９９重量％より多い。更に好ましい実施態様において、前記エポキシ系バインダーは、溶媒を含まない。

【００６１】

市販されている適切なエポキシ系バインダーの例は、

－ ビスフェノールＡ型エポキシ系バインダー：オリンエポキシ社製のＤ．Ｅ．Ｒ．３３１およびＤ．Ｅ．Ｒ．３３２

－ ビスフェノールＦエポキシ系バインダー：ヘキシオン社製のエピコート（Ｅｐｉｋｏｔｅ）８６２、オリンエポキシ社製のＤ．Ｅ．Ｒ．３５４

－ ビスフェノールＡエポキシ系バインダーとビスフェノールＦエポキシ系バインダーの混合物：オリンエポキシ社製のＤ．Ｅ．Ｒ．３５２、ヘキシオン社製のエピコート２３５である。

【００６２】

前記エポキシ系バインダーは、液状エポキシ系バインダー、半固体エポキシバインダーもしくは固体エポキシ系バインダーまたはそれらの組合せであってもよい。「液体、液状」および「固体、固形」は、周囲温度および圧力（２３℃および１気圧）におけるエポキシ系バインダーの物理的状態を指すことを理解すべきである。好ましい一実施態様では、前記エポキシ系バインダーは液状エポキシ系バインダーである。好ましい一実施態様では、前記エポキシ系バインダーは液状ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂である。

【００６３】

前記エポキシ系バインダーは、１４０～１０００のエポキシ当量（ＥＥＷ）値を有してもよい。ＥＥＷが５００未満、例えば１５０～２７０、特に１６０～２００であれば特に好ましい。

【００６４】

「エポキシ当量」の数は、１またはそれ以上のエポキシ樹脂のそれぞれからの寄与と、前記シランおよび反応性希釈剤のようなエポキシを含む他の成分の寄与の合計である。エポキシ当量に対する１またはそれ以上のエポキシ樹脂の各々からの寄与は、エポキシ樹脂のグラムをエポキシ樹脂のエポキシ当量重量で割ったものとして定義され、ここでエポキシ樹脂のエポキシ当量重量は、エポキシ基１ｍｏｌに相当するエポキシ樹脂のグラムとして決定される。エポキシ樹脂との付加物の場合、付加前の反応物の寄与が、エポキシ系バインダーシステムにおける「エポキシ当量」の数の決定に使用される。

【００６５】

液状エポキシ系バインダーの粘度は、好ましくは１０００～２００００ｍＰａｓ、より好ましくは２０００～１５０００ｍＰａｓである。液状のビスフェノールＡ型エポキシ系バインダーの使用が最も好ましい。

【００６６】

エポキシ系バインダーシステムに液状、半固体および固体のエポキシ系バインダーが存在する場合、液状のエポキシ系バインダーが半固体および／または固体のエポキシ系バインダーに対して過剰であるのが好ましい。

【００６７】

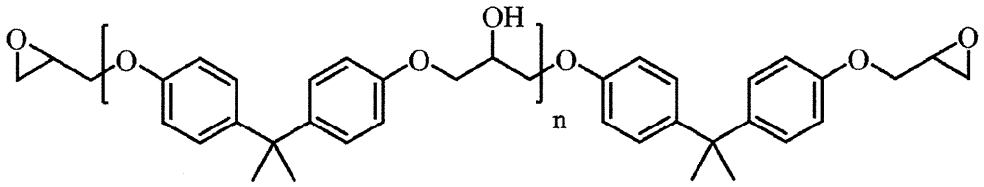
前記エポキシ樹脂は、好ましくは前記プライマーコーティング組成物の５．０～４０重量％、例えば前記プライマーコーティングの１０～４０重量％で存在する。より好ましくは、前記エポキシ樹脂は、２０～４０重量％、特に２０～３０重量％の量で存在する。エポキシ樹脂のブレンドが使用される場合、これらのパーセンテージは全エポキシ樹脂含有量を指し、すなわちそれぞれの重量％を加える。

【００６８】

好ましい一実施態様において、前記エポキシ系バインダーは、ビスフェノールＡ系バインダー、例えば４，４’－イソプロピリデンジフェノール－エピクロロヒドリン樹脂、ビスフェノールＦ系バインダーおよび／またはノボラック系バインダーを含む。好ましい一実施態様において、前記エポキシ系バインダーシステムは、１またはそれ以上のビスフェノールＡエポキシ系バインダーを含む。ビスフェノールＡエポキシ系バインダーは、当業者には公知であり、以下の一般式を有する。

【００６９】

【化２】



【００７０】

一実施態様において、前記エポキシ系バインダーシステムは、１またはそれ以上のビスフェノールＦエポキシ系バインダーを含む。

【００７１】

前記ビスフェノールＦエポキシ系バインダーのＥＥＷ値は、１００～３５０であってもよい。しかし、ＥＥＷは好ましくは３００またはそれ以下、例えば１００～３００、特に１５０～２００であれば好ましい。好ましくは、ビスフェノールＦエポキシ系バインダーは液体である。

【００７２】

ビスフェノールＦ樹脂のＭｗは３００ｇ／ｍｏｌより大きくてもよい。好ましいビスフェノールＦ（４’，４’－メチレンビスフェノール）エポキシ系バインダーは、ビスフェノールＦとエピクロロヒドリンの組み合わせから得られる。二官能性エポキシ系ビスフェノールＦバインダーの使用が特に好ましい。

【００７３】

２つまたはそれ以上のビスフェノールＦバインダーを組み合わせて使用してもよい。ビスフェノールＦバインダーの粘度は、好ましくは１０００～１００００ｍＰａｓ、より好ましくは２０００～５０００ｍＰａｓである。

【００７４】

［シラン］

本発明のコーティング組成物は、少なくとも1つのシランも含有する。 シランは、低温での乾燥特性、柔軟性、基材への接着性および防錆性能を向上させることができる。

【００７５】

シランは、成分Ａの一部として、および／または成分Ｂの一部として、好ましくは成分Ａとして提供することができる。理想的には、前記シランはエポキシ基を含有するものである。本発明で使用するシランは、一般に、４００ｇ／ｍｏｌ未満のような低Ｍｗのものである。好適なシランは、一般式（ＩＩＩ）または（ＩＶ）で表される。

【００７６】

【化３】

$$Y\text{-}R^{2}_{(4-z)}SiX_z \qquad (III) \qquad \text{または}$$

$$Y\text{-}R^{2}_{(3-y)}R^{1}SiX_y \qquad (IV)$$

【００７７】
式中、ｚは、１～３の整数であり、
ｙは１～２の整数であり、
Ｒ^{2}は、１～１２のＣ原子を有し、任意にエーテルまたはアミノリンカーを含む、ヒドロカルビレン基であり、
Ｒ^{1}は、１～１２のＣ原子を有するヒドロカルビル基であり；
Ｙは、対応する硬化剤またはバインダー官能基と反応しうる、Ｒに結合した官能基であって、好ましくはアミン基またはエポキシ基であり、
各Ｘは、独立して、ハロゲン基またはアルコキシ基を表す。
【００７８】
官能基Ｙとして、イソシアネート基、エポキシ基、グリシジルエーテル基、アミノ基、ヒドロキシ基、チオール基、カルボキシ基、アクリレート基またはメタクリレート基が好ましい。前記Ｙ基は、鎖Ｒのいずれの部分とも結合しうる。Ｙがエポキシ基を表す場合、Ｒは少なくとも２つの炭素原子を有してエポキシド環システムを形成することが理解されるであろう。
【００７９】
Ｙはアミノ基またはエポキシ基であるのが特に好ましい。アミノ基は、NH_2であるのが好ましい。Ｙは、エポキシ基であるのが好ましい。
【００８０】
Ｙ基がエポキシである場合、前記シランが前記アミン系硬化剤組成物とは別に、例えば前記エポキシバインダーと共に提供されるのが好ましい。一般に、本発明のキットにおいて、前記シランはシランが存在するキットの成分のいかなる成分とも反応すべきではない。
【００８１】
Ｘはアルコキシ基、例えばＣ１－６アルコキシ基、特にメトキシまたはエトキシ基が特に好ましい。２または３つのアルコキシ基が存在する場合も、特に好ましい。従って、ｚは、理想的には２または３、特に３である。下付き文字ｙは、２が好ましい。
【００８２】
Ｒ^{1}は、C_{1-4}アルキル、例えばメチルが好ましい。
【００８３】
Ｒ^{2}は、１２までの炭素原子を有するヒドロカルビレン基である。ヒドロカルビレンとは、Ｃ原子とＨ原子のみを含む基を意味する。アルキレン鎖または、アルキレン鎖と環、例えばフェニレン環もしくはシクロヘキシレン環の組合せを含んでもよい。用語「エーテルリンカーまたはアミノリンカーを任意に含む」は、炭素鎖が、その鎖中において－Ｏ－または－ＮＨ－基によって中断されてもよい、例えば、シラン、例えば［３－（２，３－エポキシプロポキシ）プロピル］トリメトキシシラン：$H_2COCHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$を形成してもよいことを意味する。基Ｙがこのようなリンカー－Ｏ－または－ＮＨ－に結合している炭素原子と結合していないのが好ましい。
【００８４】
従って、Ｒ^{2}は、－(C_6H_4)－ＮＨ－$(CH_2)_3$－または(C_6H_4)－$(CH_2)_3$等を表しうる。
【００８５】
Ｒ^{2}は、任意にエーテルリンカーまたはアミノリンカーを有し、２～８のＣ原子を有する非置換（Ｙを明らかに除く）、非分岐状アルキレン鎖であるのが好ましい。

【００８６】
従って好ましいシラン一般式は、構造（Ｖ）である。
【００８７】
【化４】

$$Y'-R^{3}{}_{(4-z')}SiX'_{z'} \qquad (V)$$

【００８８】
式中、
ｚ’は、２～３の整数であり、
R^3は、任意にエーテルリンカーまたはアミノリンカーを含み、２～８のＣ原子を有する非置換、非分岐状アルキレン鎖であり、
Ｙ’は、R^3基に結合したアミノ官能基またはエポキシ官能基であり、
Ｘ’は、アルコキシ基を表す。
【００８９】
そのようなシランの例としては、エボニックインダストリー（Evonik Industries）AGにより製造され、Dynasylan(登録商標)のブランド名で販売されている多くの代表的な製品、Momentive社が製造するSilquest(登録商標)シラン、およびWacker社が製造するGENIOSIL(登録商標)シランである。
【００９０】
具体例には、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（Dynasylan MEMO, Silquest A-174NT)、３－メルカプトプロピルトリ（メ）エトキシシラン(Dynasylan MTMO or 3201; Silquest A-189)、（３－グリシドキシプロピル）トリメトキシシラン(Dynasylan GLYMO, Silquest A-187)、（３－グリシドキシプロピル）トリエトキシシラン(Dynasylan GLYEO)、トリス（３－トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート（Silquest Y11597)、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン(Silquest A-186)、γ-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン(Silquest A-Link 35, Geniosil GF40)、（メタクリルオキシメチル）トリメトキシシラン(Geniosil XL 33)、イソシアナトメチル)トリメトキシシラン（Geniosil XL 43)、（３－アミノプロピル）トリメトキシシラン(Dynasylan AMMO; Silquest A-1110)、（３－アミノプロピル）トリエトキシシラン（Dynasylan AMEO)またはＮ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン(Dynasylan DAMO, Silquest A-1120)またはＮ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、トリアミノ官能性３－［２－（２－アミノエチルアミノ）エチルアミノ］プロピルトリメトキシシラン(Silquest A-1130)、ビス［３－（トリメトキシシリル）プロピル］アミン(Silquest A-1170)、Ｎ－エチル－３－トリメトキシシリル－２－メチルプロパンアミン(Silquest A-Link 15)、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン(Silquest Y-9669)、４－アミノ－３，３－ジメチルブチルトリメトキシシラン(Silquest Y-11637)、（Ｎ－シクロヘキシルアミノメチル）トリエトキシシラン(Geniosil XL 926)、（Ｎ－フェニルアミノメチル）トリメトキシシラン(Geniosil XL 973), Deolink Epoxy TE およびDeolink Amino TE (D.O.G Deutsche Oelfabrik)およびそれらの混合物を含む。オリゴマー型エポキシシラン、Momentive 社のCoatosil MP 200も、前記組成物において用いることができる。
【００９１】
具体的なシランとしては、（３－グリシドキシプロピル）トリエトキシシラン（$H_2COCHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$、（３－グリシドキシプロピル）トリメトキシシラン（$H_2COCHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$）が挙げられる。
【００９２】
シラン（３－グリシドキシプロピル）トリメトキシシランの使用が特に好ましい。シラ

ンの混合物も用いてもよい。

【００９３】

プライマー層組成物中に存在するシランの量は、総重量に対して、２．０～１５重量％、好ましくは２．５～１０重量％、より好ましくは２．５～８．０重量％、理想的には３．０～７．０重量％であってもよい。シランのブレンドが使用される場合、これらのパーセンテージは全シラン含有量を意味する。

【００９４】

従って、この量のシランを使用することにより、本発明のプライマー層組成物は、組成物の適用時に基材が湿潤していたり錆びていたりしても、基材に確実に接着する。シランの含有量がプライマー層組成物中２．０重量％未満であると、組成物を対象基材に適用する際に接着不良が生じる。

【００９５】

［硬化剤］

本発明のプライマーコーティング組成物は、少なくとも１つの硬化剤を含む。理想的には、それはアミン系であり、水との相溶性を高めるために何らかの方法で変性されていない。すなわち、硬化剤の分子構造中にポリエーテルセグメントのような親水性構造セグメントが存在しない。硬化剤は、好ましくは、Ｎ－ベンジル化ポリアルキレンアミン、アミン－エポキシ付加物および／またはフェナルカミンから選択される。

【００９６】

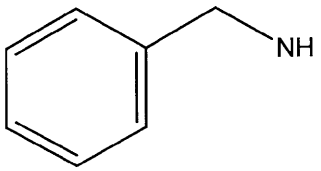
最も好ましくは、硬化剤は少なくとも２つのアミノ基を含むポリアミンである。架橋ネットワークを得るためには、硬化剤は少なくとも３つの「反応性」水素原子を含まなければならない。「反応性」水素原子とは、開環反応の際にエポキシドの酸素原子に求核剤から移動する水素原子を指す。したがって、硬化活性アミン基は３級ではありえない。しかし、第三級アミン含有化合物は、硬化促進剤として組成物に添加してもよい。硬化剤は通常、少なくとも２つの硬化反応性官能基を含む。

【００９７】

一実施態様において、前記硬化剤は、ベンジルアミンモチーフを含む:

【００９８】

【化５】



【００９９】

硬化剤中のベンジルアミンは、環、メチレンリンカー、またはＮ原子のいずれか上で任意に置換されていてもよいが、活性水素が１つ残っていなければならない。好適な置換基としては、Ｃ１～１５アルキル基、ＯＨ、Ｏ－Ｃ１～４－アルキル、ハロゲン、シアノ、アミンおよびアルキルアミン基（Ｃ１～４－Ｎ）が挙げられる。

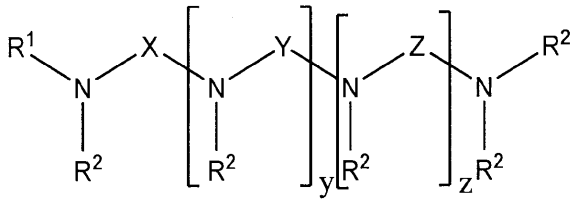
【０１００】

好ましい一実施態様において、前記硬化剤は、１またはそれ以上のベンジルアミン構造を含むポリアミン硬化剤である。

【０１０１】

より詳細には、前記硬化剤は、２つ以上の繰り返し単位を含む、すなわち、前記硬化剤は、重合体またはオリゴマーである。前記硬化剤は、ポリアミンポリマー鎖の少なくとも一端にベンジルアミン構造を含むポリアミンポリマーが好ましい。前記ポリアミンポリマーは、前記ポリマー鎖の両末端にベンジルアミン構造を含んでもよい。各繰り返し単位は、また、ベンジルアミン基を含んでもよい。前記ベンジルアミン基は、置換されていても、または非置換でもよい。

【０１０２】
好ましい一実施形態では、前記硬化剤は、少なくとも2つ以上のベンジルアミン構造を含む。
【０１０３】
一実施形態では、前記硬化剤は、ＷＯ２０１７／１４７１３８Ａに記載されているようなベンジル化ポリアルキレンポリアミン構造を含む。前記ベンジル化ポリアルキレンポリアミン構造は、好ましくは、以下に示すような構造を有する：
【０１０４】
【化６】



【０１０５】
式中、
R^1は、置換または非置換のベンジルであり；
R^2は、R^1または水素原子またはＣ１～Ｃ１６直鎖状、環状もしくは分岐状のアルキル基、アルケニル基およびアルキルアリール基から独立して選択される基であり；
Ｘ、ＹおよびＺは、Ｃ２～Ｃ１０アルキレン基およびシクロアルキレン基から独立して選択され、好ましくは、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン、シクロヘキシルジメチレンおよびシクロヘキシレンであり；
ｙは、１～７の整数であり；
ｚは、０～４の整数である。
【０１０６】
適切なベンジル化ポリアルキレンポリアミン構造の例は、ベンジル化ポリエチレンポリアミン、ベンジル化ポリプロピレンポリアミン、ベンジル化ポリエチレン－ポリプロピレンポリアミンおよびそれらの組合せである。
【０１０７】
ポリエチレンポリアミンの非限定的な例には、エチレンジアミン（ＥＤＡ）、ジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ）、トリエチレンテトラミン（ＴＥＴＡ）、テトラエチレンペンタミン（ＴＥＰＡ）、ペンタエチレンヘキサミン（ＰＥＨＡ）および他の高級ポリエチレンポリアミンが含まれる。適切なポリプロピレンポリアミンには、プロピレンジアミン（ＰＤＡ）、ジプロピレントリアミン（ＤＰＴＡ）、トリプロピレンテトラミン、および他の高級ポリプロピレンポリアミンが含まれるが、これに限定されない。他のポリアルキレンポリアミンには、Ｎ－３－アミノプロピルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジアミン、およびＮ，Ｎ，Ｎ’－トリス（３－アミノプロピル）エチレンジアミン、Ｎ－３－アミノプロピルジエチレントリアミン；Ｎ－３－アミノプロピル－［Ｎ’－３－［Ｎ－３アミノプロピル］アミノプロピル］ジエチレントリアミン；Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）ジエチレントリアミン；Ｎ，Ｎ－ビス（３－アミノプロピル）ジエチレントリアミン；Ｎ，Ｎ，Ｎ’－トリス（３－アミノプロピル）ジエチレントリアミン；Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’－トリス（３－アミノプロピル）ジエチレントリアミン；Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（３－アミノプロピル）ジエチレントリアミン；Ｎ，Ｎ－ビス（３－アミノプロピル）－［Ｎ’－３－［Ｎ－３－アミノプロピル］アミノプロピル］－［Ｎ’－３－アミノプロピル］ジエチレントリアミン；およびＮ－３－アミノプロピル－［Ｎ’－３－［Ｎ－３－アミノプロピル］アミノプロピル］－［Ｎ’－３－アミノプロピル］ジエチレントリアミンが含まれる。
【０１０８】

前記ベンジル化ポリアルキレンポリアミン構造は、通常、置換および非置換のベンズアルデヒドを含むベンズアルデヒドとポリアルキレンポリアミンとの還元的アミノ化によって調製される。置換ベンズアルデヒドの例は、芳香環が１またはそれ以上のハロゲン原子、Ｃ１～Ｃ４アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基またはシアノ基で置換されているベンズアルデヒドである。好ましいベンズアルデヒドはベンズアルデヒドおよびバニリンである。

【０１０９】

別の実施態様において、前記硬化剤は、アミンエポキシ付加物、例えばビスフェノールＡエポキシ樹脂を一級ジアミンと反応させることによって作られる付加物である。前記アミンエポキシ付加物は、エポキシ樹脂を過剰の一級ジアミンと、例えば４０～１００℃で反応させることによって合成することができる。反応は通常、ｎ－ブタノールやベンジルアルコールなどの溶媒中で行われる。

【０１１０】

好ましくは、ビスフェノールＡエポキシ樹脂は、２５０ｇ／ｅｑ未満のＥＥＷを有する。アミンエポキシ付加物の合成に適した一級ジアミンは、エチレンジアミン（ＥＤＡ）、ジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ）、トリエチレンテトラミン（ＴＥＴＡ）、テトラエチレンペンタミン（ＴＥＰＡ）、ペンタエチレンヘキサミン（ＰＥＨＡ）および他の高級ポリエチレンポリアミンであってもよい。１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブタン、１，５－ジアミノペンタン、１，５－ジアミノ－２－メチルペンタン、１，６－ヘキサンジアミンおよび２，２，４（２，４，４）－トリメチル－１，６－ヘキサンジアミンのような脂肪族一級ジアミンも使用してもよい。環状構造を含む一級ジアミン、例えば１，４－ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（アミノメチル）ベンゼンおよび１，４－ビス（アミノメチル）ベンゼンも用いてもよい。好ましい実施態様において、一級ジアミンは、１，５－ジアミノ－２－メチルペンタンおよびイソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）の混合物である。

【０１１１】

アミンエポキシ付加物は、好ましくは５００ｇ／ｍｏｌ～３０００ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは６００ｇ／ｍｏｌ～２０００ｇ／ｍｏｌの平均分子量を有する。

【０１１２】

別の実施形態では、前記硬化剤はフェノール、ホルムアルデヒド、および一級ジアミン例えばマンニッヒ塩基の反応生成物である。フェノールは、非置換または置換フェノール、例えばアルキルフェノールであってよく、一実施形態では、フェノールはカルダノールである。フェノールがカルダノールの場合、前記硬化剤はフェナルカミンと呼ばれる。マンニッヒ塩基およびフェナルカミン硬化剤は、低温条件下、例えば１０℃未満での硬化剤として特に適している。したがって、フェナルカミン硬化剤の使用は、本発明の好ましい態様を形成する。

【０１１３】

原則として、フェナルカミン硬化剤を合成するために、任意の一級ジアミンを使用することができる。一級ジアミンの非限定的な例としては、エチレンジアミン（ＥＤＡ）、ジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ）、トリエチレンテトラミン（ＴＥＴＡ）、テトラエチレンペンタミン（ＴＥＰＡ）、ペンタエチレンヘキサミン（ＰＥＨＡ）および他の高級ポリエチレンポリアミンが挙げられる。１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブタン、１，５－ジアミノペンタン、１，５－ジアミノ－２－メチルペンタン、１，６－ヘキサンジアミンおよび２，２，４（２，４，４）－トリメチル－１，６－ヘキサンジアミンのような脂肪族一級ジアミン。環状構造を含む一級ジアミン、例えばイソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチルシクロヘキサン）、１，３－ビス（アミノメチル）ベンゼンおよび１，４－ビス（アミノメチル）ベンゼンも用いてもよい。１，３－ビス（アミノメチル）ベンゼンおよびエチレンジアミンをベースとするフェナルカミンが好ましい。

【０１１４】
別の実施形態では、前記硬化剤はポリオキシアルキレンアミン、例えばジェファミンタイプの硬化剤ではない。
【０１１５】
別の実施形態では、前記硬化剤はケチミンまたはアルジミンではない。前記ケチミンまたはアルジミン硬化剤は、ポリアルキルポリアミン成分とケトンまたはアルデヒド成分を含む反応剤の反応生成物を含む。
【０１１６】
好ましい実施形態において、前記硬化剤は、ポリオキシアルキレンアミン、またはケチミンまたはアルジミンを含まない。
【０１１７】
好ましい実施形態において、前記硬化剤組成物は、上記のようなＮ－ベンジル化アルキレンアミンとアミンエポキシ付加物との混合物であり、例えば、４０対６０～６０対４０の重量比で混合される。
【０１１８】
前記硬化剤組成物は、好ましくは５０～２００ｇ／ｅｑ、より好ましくは７０～１５０ｇ／ｅｑ、最も好ましくは９０～１１０ｇ／ｅｑの活性水素当量（ＡＨＥＷ）を有する。
【０１１９】
１またはそれ以上の硬化剤に関する「活性水素当量」の数は、１またはそれ以上の硬化剤の各々からの寄与の合計である。活性水素当量への１またはそれ以上の硬化剤の各々からの寄与は、前記硬化剤の活性水素当量重量で割った前記硬化剤のグラム数として定義される。ここで、硬化剤の活性水素当量重量は、１ｍｏｌの活性水素と同等である硬化剤のグラム数として決定される。
【０１２０】
好ましくは、硬化剤全体の水素当量とエポキシ当量全体との比は、５０：１００～１２０：１００の範囲である。
【０１２１】
特に好ましいエポキシ系コーティング組成物は、前記硬化剤の活性水素当量と前記組成物のエポキシ当量との間の比が、６０：１００～１１０：１００、例えば７０：１００～１０５：１００、例えば８０：１００～９５：１００の範囲である。
【０１２２】
前記硬化剤組成物の粘度は、好ましくは２００～５０００ｍＰａｓ、より好ましくは４００～２５００ｍＰａｓ、最も好ましくは５００～１５００ｍＰａｓである。
【０１２３】
前記硬化剤は、前記プライマーコーティング組成物の好ましくは５．０～４０重量％、例えば前記プライマーコーティング組成物の８．０～４０重量％の量で存在する。より好ましくは、前記硬化剤は、前記プライマーコーティング組成物の１０～３０重量％、特に１０～２５重量％の量で存在する。硬化剤のブレンドが使用される場合、これらのパーセンテージは、プライマー層組成物中の全硬化剤含量を指す。
【０１２４】
本発明で使用する市販の硬化剤としては、エボニック社のアンカミン（Ancamine）1618、アンカミン 2422、アンカミン 2432、アンカミン 2519、アンカミン 2738、アンカミン 2739、アンカミン 2712M、およびカードライト（Cardolite）社のNX-5594、GX-5135、GX-6027、NX-6654、NC-540、NC-541、NC-541LV、LITE 2001、LITE 2001LVおよびLITE 2002が挙げられる。
【０１２５】
［溶媒］
本発明のプライマーコーティング組成物は、少なくとも１つのグリコールエーテル溶媒を含む。グリコールエーテル溶媒の使用は、長いポットライフを可能にすることが判明しており、また、湿潤または錆びた基材へのプライマー層組成物の適用を可能にするために

不可欠である。また、製剤中のエクステンダーに対する湿潤剤としても作用する。従って、この溶媒は、本発明のプライマー層組成物が、組成物の適用時に基材が湿潤していたり錆びていたりする場合でも、基材に確実に付着することを保証する。グリコールエーテル溶媒は、室温および圧力（１気圧、２３℃）で液体であるべきである。

【０１２６】

グリコールエーテル溶媒は、成分Ａの一部としておよび／または成分Ｂの一部として、好ましくは成分Ａとして、提供することができる。

【０１２７】

本発明のグリコールエーテル溶媒は、好ましくは式（Ｉ）の溶媒である。

【０１２８】

【化７】

$$R\text{-}[O\text{-}R']_x\text{-}OH \quad (I)$$

【０１２９】

式中、

ｘは、１～３であり；

Ｒは、C_1～C_{16}脂肪族基であり；

Ｒ’は、C_1～C_{16}脂肪族基である。

【０１３０】

好ましくは、ＲおよびＲ’は、独立して、C_1～C_{16}直鎖状、環状又は分岐状のアルキル基、例えばC_1～C_{16}直鎖状または分岐状のアルキル基である。

【０１３１】

好ましくは、ＲおよびＲ’は、独立して、C_1～C_8直鎖状、環状又は分岐状のアルキル基、例えばC_1～C_8直鎖状または分岐状のアルキル基である。

【０１３２】

好ましくは、ＲおよびＲ’は、独立して、C_1～C_6直鎖状または分岐状のアルキル基である。Ｒ’がエチレンまたはプロピレン繰り返し単位であるのが好ましい。ｘが１または２、特に１であるのが好ましい。ｘが２または３である場合、全てのＲ’基が同じであるのが好ましい。

【０１３３】

好ましくは、ＲはC_2～C_8直鎖状、環状又は分岐状のアルキル基、例えばC_2～C_8直鎖状または分岐状のアルキル基である。好ましくは、Ｒは、C_2～C_6直鎖状または分岐状アルキル基である。

【０１３４】

本発明のグリコールエーテル溶媒は、好ましくは式（ＩＩ）の溶媒である。

【０１３５】

【化８】

$$R\text{-}O\text{-}R'\text{-}OH \quad (II)$$

【０１３６】

式中、

Ｒは、C_1～C_8直鎖状または分岐状のアルキル基であり；

Ｒ’は、エチレン基またはプロピレン基である。

【０１３７】

好ましい実施態様において、前記溶媒は、エチレングリコールエーテルまたはプロピレングリコールエーテル、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールモ

ノエチルエーテル、プロピレングリコールｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールｎ－ブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールｎ－プロピルエーテル、ジプロピレングリコールｎ－ブチルエーテルまたはトリプロピレングリコールｎ－ブチルエーテルである。

【０１３８】

好ましい実施態様において、前記溶媒は、プロピレングリコールｎ－ブチルエーテルを含む。

【０１３９】

前記グリコールエーテル溶媒は、好ましくは２５０℃またはそれ以下、好ましくは５０～２００℃、例えば９０～１８０℃の沸点を有する。

【０１４０】

前記グリコールエーテル溶媒は、好ましくは５０～４００ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは８０～２００ｇ／ｍｏｌのＭｗ（分子量）を有する。

【０１４１】

他の溶媒も存在してもよい。他の適切な溶媒としては、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、ケトン、エステル、アルコール、およびエーテルが挙げられる。炭化水素溶媒の例としては、トルエン、キシレン、軽質芳香族溶媒ナフサ［Ｃ８－Ｃ１０］（ソルベッソ１００）、ミネラルスピリットなどが挙げられる。ケトン類の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソアミルケトンなどが挙げられる。エステル類の例としては、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ｓｅｃ－ブチル、酢酸ｔｅｒｔ－ブチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。アルコールの例としては、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ベンジルアルコールなどが挙げられる。

【０１４２】

コーティング組成物の所望の表面耐性およびポットライフを達成するために、キシレンまたは酢酸ｎ－ブチルまたは酢酸ｔｅｒｔ－ブチルをグリコールエーテル溶媒と組み合わせることが好ましい。より好ましくは、健康および安全上の理由から、グリコールエーテル溶媒はプロピレングリコールエーテルである。プロピレングリコールエーテルは、前記組成物に対して良好な粘度低減効果を有する。ジ－およびトリ－プロピレングリコールエーテルを使用してもよいが、蒸発速度の点から、（モノ）プロピレングリコールエーテルが好ましい。最も好ましいのは、プロピレングリコールｎ－ブチルエーテルである。

【０１４３】

前記プライマーコーティング組成物中のグリコールエーテル溶媒、例えば式（Ｉ）の溶媒の量は、前記コーティング組成物の総重量に対して１．０～１５重量％、好ましくは１．０～１０重量％、より好ましくは２．０～８．０重量％、理想的には２．０～６．０重量％である。グリコールエーテル溶剤のブレンドを使用する場合、これらのパーセンテージは、存在するグリコールエーテルの総含有量を意味する。

【０１４４】

前記プライマーコーティング組成物中の溶媒の総量は、前記コーティング組成物の総重量に対して２．０～１５重量％、好ましくは５．０～１５重量％、より好ましくは５．０～１２重量％、理想的には７．０～１０．５重量％である。

【０１４５】

［微小球］

本発明のプライマーコーティング組成物は、微小球、例えば有機または無機の微小球を含む。これらの微小球は、コーティングされていてもコーティングされていなくてもよい。これらの微小球は中空であっても固体であってもよい。好適な微小球は、ガラスビーズ、コーティングされていないか、またはコーティングされた中空および固体のセラミックビーズ、ポリマー材料、例えばポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（メチルメタクリレート－ｃｏ－エチレングリコールジメタクリレート）、ポリ（スチレン－ｃｏ－エチレン

グリコールジメタクリレート）、ポリ（スチレン－ｃｏ－ジビニルベンゼン）、ポリスチレン、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（フッ化ビニリデン）およびポリ（塩化ビニリデン）のビーズである。

【０１４６】

市販で入手可能な中空有機球状フィラー粒子の例としては、Chase CorporationのDualite（登録商標）グレードＥ０３０、Ｅ０５５、Ｅ０６５－１３５Ｄ、Ｅ１３０－０５５Ｄ、Ｅ１３０－０９５Ｄ、Ｅ１３０－１０５Ｄ、Ｅ１３０－０４０Ｄ、Ｅ０３５－ＦＲおよびＥ１３５－０２５Ｄが挙げられる。

【０１４７】

好ましくは、前記プライマーコーティング組成物は、固体または中空の、無機球状の、微小球を含む。適切な固体または中空の、無機球状の充填材粒子は、市販で入手可能である。市販で入手可能な中空の無機球状の充填材粒子の例には、ガラスバブルS28HS、マイクロバブルH38HS、Fillite Cenosphere、Poraver (膨張ガラス)、Eccospheres、Q-Cel、Sphericel、Thermospheres、Omega shperes (例えば、3M社, SMC Minerals, Omya, Poraver, Trelleborg, Potters, Omegaから入手可能)およびHollowlite社からの中空ガラス球を含む。

【０１４８】

無機球状微粒子が中空であるのが好ましい。これは、粒子の中心に空隙または空洞があることを意味する。この空隙または空間は気体、好ましくは空気で満たされる。本発明で使用するための好ましい無機球状充填材粒子は、実質的に中空である。したがって、好ましくは、空隙または空洞の体積は、粒子の総体積の少なくとも７０ｖｏｌ％、より好ましくは少なくとも８０ｖｏｌ％である。

【０１４９】

微小球の密度は、実用的な程度に低いのが好ましく、例えば供給者により提供される技術的明細上に明示されているように、微小球の密度は、好ましくは０．１～１ｇ／ｃｍ^3、より好ましくは０．２～０．８ｇ／ｃｍ^3、さらに好ましくは０．３～０．５ｇ／ｃｍ^{3}である。これは、粒子が固体ではなく中空であることを反映していると考えられる。

【０１５０】

したがって、微小球は、プライマー層組成物の低密度および高体積固形分を確保することができる。微小球、特に中空微小球の使用は、高い充填材含有量を維持しながらバインダー含有量を低く保つことを可能にする。

【０１５１】

好ましくは、本発明のコーティング組成物中に存在する微小球は、例えば、技術データシートにおいて供給業者によって明示されるように、少なくとも５０００ｐｓｉの静水圧破砕強度を有する。これは、充填材粒子が加工中に粉砕されず、したがって低密度のコーティング組成物を提供する能力を維持することを意味するので有益である。また、微小球は加工中に形状および／またはサイズが変化しないので、密に充填することができ、形成される最終コーティングにおいて高いビルドを達成することができることも有利である。

【０１５２】

本発明のコーティング組成物中に存在する微小球は、ガラス、セラミック、またはプラスチックを含み、より好ましくはガラス、セラミック、またはプラスチックからなる。より好ましくは、本発明のコーティング組成物中に存在する微小球は、ガラスを含み、さらに好ましくはガラスからなる。これは、ガラス粒子が破砕強度、硬度および導電性の良好なバランスを提供するからである。任意に、本発明のコーティング組成物中に存在する微小球は表面処理されていてもよい。表面処理の例としては、表面の疎水性を変化させる処理、バインダーとの相溶性を向上させる処理、および／またはバインダーへの化学的組み込みを容易にする処理などが挙げられる。好ましくは、粒子はビニルシランで処理される。

【０１５３】

従って、好ましい実施態様において、本発明の微小球はビニルシラン処理された微小球

である。
【０１５４】
本発明のコーティング組成物中に存在する微小球は、実質的に球状であり、より好ましくは球状である。これは、粒子が本発明のコーティング組成物中でより密接にパックされることを可能にするので有利である。
【０１５５】
あるいは、微小球のＤ１０直径は、マルバーンマスターサイザー（Malvern Mastersizer）２０００を用いてＩＳＯ　１３３２０：２００９により決定されるように、１～４０μｍ、より好ましくは５～３５μｍ、さらに好ましくは１０～３０μｍである。
【０１５６】
あるいは、微小球のＤ５０直径は、マルバーンマスターサイザー２０００を用いてＩＳＯ　１３３２０：２００９により決定されるように、１０～８０μｍ、より好ましくは２０～７０μｍ、さらに好ましくは３０～５５μｍである。
【０１５７】
好ましくは、微小球のＤ９０直径は、マルバーンマスターサイザー２０００を用いてＩＳＯ　１３３２０：２００９により決定されるように、３０～１５０μｍ、より好ましくは５０～９０μｍ、さらに好ましくは５０～８０μｍである。
【０１５８】
本発明の好ましいコーティング組成物は、前記組成物の総重量に基づいて、１．０～９．０重量％、より好ましくは２．０～８．０重量％、さらに好ましくは２．０～７．０重量％の微小球を含む。微小球の含有量が請求項１の範囲を超えると、前記組成物はカソード破壊試験に不合格となる可能性がある。
【０１５９】
したがって、この量の微小球により、本発明のプライマー層組成物は、前記組成物の適用時に基材が湿潤しているか錆びている場合であっても、基材下の腐食保護を確実に提供する。
【０１６０】
微小球は、成分Ａの一部として、および／または成分Ｂの一部として、好ましくは成分Ａとして、提供することができる。
【０１６１】
［炭化水素樹脂］
本発明のプライマーコーティング組成物は、炭化水素樹脂を含んでもよい。広範囲の炭化水素樹脂が、前記コーティング組成物に含まれるのに適している。前記炭化水素樹脂は、石油樹脂またはキシレンホルムアルデヒド樹脂であってもよい。
【０１６２】
本発明に好適な石油樹脂の例としては、ナフサ分解により副生する重質油から得られるＣ９留分（例えばスチレン誘導体、例えば、αメチルスチレン、ｏ、ｍ、ｐ－クレゾール、インデン、メチルインデン、クメン、ナフタレンまたはビニルトルエン）を重合して得られる芳香族石油樹脂、１，３－ペンタジエンまたはイソプレン、２－メチル－２－ブテン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンまたはシクロペンテンなどのＣ５留分を重合して得られる脂肪族石油樹脂が挙げられる。
【０１６３】
また、Ｃ９留分とＣ５留分とを共重合して得られる共重合系石油樹脂、シクロペンタジエンや１，３－ペンタジエンなどのＣ５留分の共役ジエンの一部を環化重合した脂肪族系石油樹脂、芳香族石油樹脂を水素添加して得られる樹脂、ジシクロペンタジエンを重合して得られる脂環族系石油樹脂なども本発明に採用可能である。Ｃ９ブレンドを触媒条件下で反応させて得られるジアリール化合物とトリアリール化合物の混合物の利用も可能である。
【０１６４】
好ましくは、前記炭化水素樹脂はＣ９留分を重合して得られる樹脂である。前記炭化水

素樹脂は、ＯＨ官能基を含有していてもよいし、ＯＨ官能基を有していなくてもよい。

【０１６５】

前記炭化水素樹脂は、１０～１００００ｍＰａｓの粘度を有していてもよい。より好ましくは、粘度は２０～５０００ｍＰａｓであり、最も好ましくは４０～２００ｍＰａｓである。

【０１６６】

本発明のプライマーコーティング組成物は、好ましくは、前記組成物の全重量に基づいて０～１０重量％、好ましくは組成物の全重量に基づいて２．０～７．０重量％の炭化水素樹脂を含む。炭化水素樹脂のブレンドを使用する場合、これらの重量％は前記炭化水素樹脂の総含有量を意味する。

【０１６７】

前記炭化水素樹脂は、成分Aの一部として、および／または成分Bの一部として、好ましくは成分Aとして、提供することができる。

【０１６８】

好適な市販で入手可能な炭化水素樹脂の例としては、レインカーボン社のノバレス（Novares）ＴＬ１０、ノバレスＬＣ１５、ノバレスＬ１００、ノバレスＬＡ３００、コロンインダストリーズ社のヒレノール（Hirenol）ＰＬ－１５０、ヒコタック（Hikotack）ＬＰ－９８００Ｓ、エボニック社のエポディル（Epodil）ＬＶ５が挙げられる。

【０１６９】

［反応性希釈剤］

前記プライマー層コーティング組成物は、反応性希釈剤、好ましくは変性エポキシ化合物から形成される反応性希釈剤をさらに含んでもよい。

【０１７０】

そのような反応性希釈剤の例としては、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル（アルキル基中の炭素原子の数：１～１６）、バーサチック酸のグリシジルエステル（$R^4R^5R^6C-COO-Gly$、式中R^4　R^5　R^6はアルキル基、例えばＣ８～Ｃ１０アルキルであり、Ｇｌｙはグリシジル基である）、オレフィンエポキシド（$CH_3-(CH_2)_n-Gly$、式中、ｎ＝１１～１３、Ｇｌｙ：グリシジル基）、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル（$Gly-O-(CH_2)_6-O-Gly$）、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル（$Gly-O-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-O-Gly$）、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（$CH_3-CH_2-C(CH_2-O-Gly)_3$）およびＣ１－２０－アルキルフェニルグリシジルエーテル（好ましくは、Ｃ１－５アルキルフェニルグリシジルエーテル）、例えば、メチルフェニルグリシジルエーテル、エチルフェニルグリシジルエーテル、プロピルフェニルグリシジルエーテルおよびグリシジルネオデカノエートが含まれる。他の好ましい選択肢は、エピクロロヒドリンとカシューナッツの殻から得られる油との反応から得られるカードライト（Cardolite）ＮＣ－５１３である。

【０１７１】

上記の反応性希釈剤のうち、脂肪族反応性希釈剤が好ましい。前記脂肪族反応性希釈剤は、好ましくは、少なくとも１つの脂肪族エポキシド官能基を含む化合物と、脂肪族アルコールまたはポリオール、例えば１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテルまたは１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテルとの反応から形成される。鎖長８～１４の脂肪族グリシジルエーテルも好ましい。好ましい反応性希釈剤は、コーティングの柔軟性に寄与するため脂肪族である。ｐ－ＴＢＰＧＥ（パラターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル）の使用も可能である。

【０１７２】

反応性希釈剤が単官能性ではなく多官能性であると、乾燥プロセスが速くなり、架橋密度が高まるので好ましい。これはまた、より優れた防錆特性にも寄与する。

【０１７３】

上記の反応性希釈剤は、単独でまたは2つ以上を組み合わせて使用することができる。

【０１７４】
前記プライマー層組成物全体において、前記反応性希釈剤は、望ましくは０～２０重量％、好ましくは１．０～１５重量％、例えば２．０～１０重量％、特に２．０～７．０重量％の量で含有される。反応性希釈剤のブレンドを使用する場合、これらのパーセンテージは反応性希釈剤の総含有量を意味する。
【０１７５】
前記反応性希釈剤を上記の量で添加することにより、主プライマー層組成物の粘度が低下し、高固体組成物の調製が可能になる。
【０１７６】
好ましくは、前記反応性希釈剤の粘度は、＜１００ｃＰ、好ましくは＜５０ｃＰ、最も好ましくは＜３０ｃＰである。粘度は、ＩＳＯ　２８８４－１：２００６に従ってコーン・プレート法によって決定された２３℃、５０％ＲＨでの粘度である。
【０１７７】
前記反応性希釈剤のエポキシ当量（ＥＥＷ）は、好ましくは１００～５００ｇ／ｅｑ、より好ましくは１００～３００ｇ／ｅｑ、最も好ましくは１２０～１７０ｇ／ｅｑである。
【０１７８】
前記反応性希釈剤は、成分Ａの一部として、および／または成分Ｂの一部として、好ましくは成分Ａとして、提供してもよい。
【０１７９】
［充填材および顔料］
前記コーティング組成物は、充填材、着色顔料および防錆顔料を任意に含む。
前記充填材は、有機充填材および無機充填材を含み、前記無機充填材は天然由来のもの、すなわち採掘されたものであっても合成由来のものであってもよく、表面処理されていてもされていなくてもよい。
【０１８０】
好適なタイプの無機充填材は、以下の鉱物群から選択され得る；ケイ酸塩、フィロケイ酸塩、シリカ、炭酸塩、重晶石、金属酸化物、金属、リン酸塩、ハロゲン化物、硫化物および硫酸塩。前記有機充填材は、有機ポリマーまたはポリマーブレンド、グラファイト、グラフェン、酸化グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブ、炭素繊維、ならびに有機ポリマー粒子、例えば染料、樹脂および／または有機液体などの有機化合物を含むコアシェル粒子を含んでもよい。
【０１８１】
本発明によるコーティング組成物に使用することができる充填材の非限定的な例は、ネフェリンシネタイト、タルカム、プラストライト、クロライト、クリソライト、マイカ、パイロフィライト、長石、ベントナイト、カオリン、マイカ／ムスコバイト、クレー、ウォラストナイト、石英、クリストバライト、ガラスフレーク、ガラス繊維、ヒュームドシリカ、珪酸カルシウム、軽石、珪藻土、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、ドロマイト、硫酸バリウム、酸化鉄、微粒子酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミニウムフレーク、亜鉛フレーク、および一般に縮合された分岐状ポリシロキサンである固形シリコーン樹脂である。ヒュームドシリカやクレーなどの一部の充填材は、コーティング組成物に対して増粘効果を有する場合がある。染料、樹脂および／または有機液体などの有機化合物を含む無機コアシェル粒子も使用してもよい。
【０１８２】
好ましい充填材の例は、タルク、長石、硫酸バリウム、ウォラストナイト、マイカ、ドロマイト、方解石である。特に好ましいのは、タルクとドロマイト（または方解石）の組み合わせ、例えばタルクとドロマイト、またはタルクと方解石、またはドロマイト、方解石およびタルクの混合物である。
【０１８３】

前記着色顔料は、無機顔料、有機顔料、またはそれらの混合物であってもよい。前記顔料は表面処理されていてもよい。

【０１８４】

顔料の代表例は、黒酸化鉄、赤酸化鉄、黄酸化鉄、二酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、グラファイト、赤モリブデン酸塩、黄モリブデン酸塩、硫化亜鉛、酸化アンチモン、ナトリウムアルミニウムスルホケイ酸塩、キナクリドン、フタロシアニンブルーフタロシアニングリーン、インダンスロンブルー、酸化コバルトアルミニウム、カルバゾレジオキサジン、イソインドリンオレンジ、ビスアセトアセトトリジオール、ベンズイミダゾロン、キナフタロンイエロー、イソインドリンイエロー、テトラクロロイソインドリノン、キノフタロンイエロー、金属フレーク材料（例、アルミニウムフレークなど）を含む。好ましい一実施形態では、二酸化チタンは、シリコーン化合物、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物または亜鉛化合物で表面トレッド処理される。

【０１８５】

前記コーティング組成物には、防錆性能を向上させるために、防錆顔料および／または添加剤を含有させてもよい。防錆顔料および添加剤の種類は特に限定されず、任意の適切な防錆顔料および添加剤を使用することができる。前記防錆顔料は、金属または金属カチオン、例えば亜鉛、アルミニウム、モリブデン、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウムマグネシウム、バリウムなどの金属または金属カチオンと、ホウ酸塩、ホウケイ酸塩、リン酸塩、オルトリン酸塩、ポリリン酸塩、ホスホケイ酸塩、ケイ酸塩とを組み合わせたものをベースとしてもよい。防錆顔料は、変性、例えば表面変性されていてもよく、および／または錯イオンやキレートを含んでいてもよい。

【０１８６】

好適な防錆添加剤の非限定的な例としては、イミダゾール（純粋な形態、またはポリマーもしくは樹脂マトリックスに含まれる）ポリマーおよび他の有機物質、例えばＣ１２－１４－（ｔｅｒｔ）－アルキルアミン、（２－ベンゾチアゾリルチオ）－ブタンジオ酸、４－オキソ－４－ｐ－トリル酪酸、４－エチルモルホリンとの付加体、（２－ベンゾチアゾリルチオ）ブタンジオ酸、ポリ（３－アンモニウムプロピルエトキシシロキサン）ドデカノエート、安息香酸アンモニウムおよびモルホリンであってもよい。

【０１８７】

適切な市販で入手可能な防錆顔料および添加剤の例としては、以下のものが挙げられる：ハロックス（Halox）社のハロックス520、ハロックス570、ハロックス630、ハロックス350、ハロックス430、ハロックス700、ハロックスBW-11。ハロックスのハロックス BW-191、ハロックス CW-314、ハロックス CW-491、ハロックス CZ-170、ハロックス SW-111、ハロックス SZP-391、ハロックス SZP-395、ハロックス Z-Plex 111、Haloz Z-Plex 250およびハロックス Z-Plex 750、Habicor社のHabicor CS、Habicor Si、Habicor ZS、 Habicor ZA、Habicor ZN、Habicor ZO、Habicor ZM、Habicor AZ、Habicor SP、Habicor CP4295、Habicor、Habicor ZP3850、Habicor ZP3860、Habicor 1000およびHabicor 1001、およびHexigone社のAX1。

【０１８８】

前記コーティング組成物は、０～１５重量％、例えば０．１～１０重量％の防錆顔料／添加剤を含んでもよい。前記コーティング組成物は、０～１０重量％のリン酸亜鉛および／またはリン酸カルシウムを含んでもよい。

【０１８９】

顔料および充填材は、粉末の形態で、またはスラリーもしくは濃縮物として前記塗料組成物に添加してもよい。

【０１９０】

少なくとも１つの充填材または顔料の量は、好ましくは、前記コーティング組成物の総重量に基づいて、０．０５～５０重量％の範囲、好ましくは１～４５重量％の範囲、より好ましくは５～４０重量％、さらに好ましくは１０～４０重量％である。

【０１９１】
［添加剤］
本発明のコーティング組成物は、任意に1つまたはそれ以上の添加剤を含む。本発明のコーティング組成物中に存在し得る添加剤の例としては、チキソトロピー剤、増粘剤および沈降防止剤などのレオロジー調整剤、分散剤、湿潤剤、消泡剤、および可塑剤が挙げられる。好適な添加剤は、必ずしも塗料用に開発販売されている添加剤に限定されるものではない。例えば接着剤、建築材料、プラスチック／樹脂、掘削流体、紙用コーティング剤、顔料濃縮物などに使用するために開発販売されている添加剤も、コーティング組成物に適合すれば使用することができる。コーティング組成物に使用される添加剤の効率は、その中に含まれる他の原料や添加剤によって大きく影響される可能性があるため、適切な添加剤の種類と濃度を試験によって決定することが重要である。多くの場合、所望の特性／効率を達成するために、任意のタイプの複数の異なる添加剤、すなわち2つもしくはそれ以上の消泡剤または2つもしくはそれ以上のレオロジー調整剤を添加することが必要および／または有用な場合がある。
【０１９２】
消泡剤および空気放出添加剤（ここでは単に消泡剤と呼ぶ）は、前記コーティング組成物の製造および適用中に取り込まれた空気の放出を助けるために、エポキシコーティングにおいて一般的に使用される。消泡剤の種類は特に限定されず、任意の適切な種類を使用することができる。一般的な消泡剤は、鉱油系消泡剤、シリコン系消泡剤、ポリマー系消泡剤に分けることができる。市販で入手可能な消泡剤は、多くの場合、溶媒や固体粒子と組み合わせて、これらの種類の混合物を含んでいる。使用できる消泡剤の非限定的な例は、ＢＹＫ社からのＢｙｋ－０１１、Ｂｙｋ－０１２、Ｂｙｋ－０１４、Ｂｙｋ－０１５、Ｂｙｋ－０１６、ｂｙｋ－０１７、Ｂｙｋ－０１８、Ｂｙｋ－０１９、Ｂｙｋ－０２１、Ｂｙｋ－０２２、Ｂｙｋ－０２３、Ｂｙｋ－０２４、Ｂｙｋ－０２５、Ｂｙｋ－０２８、Ｂｙｋ－０３５、Ｂｙｋ－０３７、Ｂｙｋ－０３８、Ｂｙｋ－０３９、Ｂｙｋ－０４４、Ｂｙｋ－０５１Ｎ、Ｂｙｋ－０５２Ｎ、Ｂｙｋ－０５３Ｎ、Ｂｙｋ－０５４、Ｂｙｋ－０５５、Ｂｙｋ－０５７、Ｂｙｋ－０７０、Ｂｙｋ－０７２、Ｂｙｋ－０７７、Ｂｙｋ－０８１、Ｂｙｋ－０８５、Ｂｙｋ－０８８、Ｂｙｋ－０９２、Ｂｙｋ－０９３、Ｂｙｋ－０９４、Ｂｙｋ－１４１、Ｂｙｋ－１６１０、Ｂｙｋ－１６１１、Ｂｙｋ－１６１５、Ｂｙｋ－１６１６、Ｂｙｋ－１６１７、Ｂｙｋ－１６３０、Ｂｙｋ－１６４０、Ｂｙｋ－１６５０、Ｂｙｋ－１７０７、Ｂｙｋ－１７０９、Ｂｙｋ－１７１０、Ｂｙｋ－１７１１、Ｂｙｋ－１７１９、Ｂｙｋ－１７２３、Ｂｙｋ－１７２４、Ｂｙｋ－１７３０、Ｂｙｋ－１７４０、Ｂｙｋ－１７５１、Ｂｙｋ－１７５２、Ｂｙｋ－１７５８、Ｂｙｋ－１７５９、Ｂｙｋ－１７６０、Ｂｙｋ－１７７０、Ｂｙｋ－１７８０、Ｂｙｋ－１７８１、Ｂｙｋ－１７８５、Ｂｙｋ－１７８６、Ｂｙｋ－１７８８、Ｂｙｋ－１７８９、Ｂｙｋ－１７９０、Ｂｙｋ－１７９１、Ｂｙｋ－１７９４、Ｂｙｋ－１７９５、Ｂｙｋ－１７９６、Ｂｙｋ－１７９７、Ｂｙｋ－１７９９、Ｂｙｋ－Ａ５１５、Ｂｙｋ－Ａ５２５、Ｂｙｋ－Ａ５３０、Ｂｙｋ－Ａ５３５、Ｂｙｋ－Ａ５５０、Ｂｙｋ－Ａ５５５およびＢｙｋ－Ａ５６０、エボニック社からのTego Airex 901 W、Tego Airex 901 W N、Tego Airex 902 W、Tego Airex 902 W N、Tego Airex 904 W、Tego Airex 904 W N、Airase 4500、Airase 4655、Airase 5355、Airase 5655、Airase 8070、Surfonyl 104、Surfonyl 107L、Surfonyl 420、Tego Foamex 3062、Tego Foamex 8050、Tego Foamex 843、Tego Foamex 844、Tego Foamex 845 Tego Foamex 883、Tego Foamex 1488、Tego Foamex 810、Tego Foamex 811、Tego Foamex 812、Tego Foamex815、Tego Foamex822、Tego Foamex 823およびTego Foamex 825であってもよい。
【０１９３】
レオロジー調整剤は、コーティング組成物のレオロジープロファイルを調整して、沈降および浮遊の問題を防止するため、ならびに流動性を調整し、耐サグ性、作業性、適用特性、ならびに顔料およびエクステンダー粒子の安定化を改善するために採用することがで

きる。レオロジー調整剤の種類は特に限定されず、任意の適切なレオロジー調整剤を使用することができるが、どの特性を改善する必要があるか、および製剤の残りの部分との相溶性に基づいて選択すべきである。適切なレオロジー調整剤の非限定的な例としては、ベントナイト、ヘクトライト、アタパルジャイトクレーなどの有機変性クレー、非改質クレー、ヒマシ油およびヒマシ油誘導体をベースとする有機ワックスチキソトロピー、アミドワックス、アクリル、尿素、変性尿素、ポリウレタン、アミドまたはポリアミド骨格をベースとするレオロジー調整剤、およびヒュームドシリカを挙げることができる。レオロジー調整剤の活性成分は、例えばポリエーテル基やアルコール基のような官能基で変性されたり、ヒュームドシリカで一般的な例えばシランで表面処理されたりしてもよい。市販で入手可能なレオロジー調整剤の非限定的な例は、キャボット（Cabot）社のＴＳ－６１０、ＴＳ－５３０、ＥＨ－５、Ｈ－５およびＭ－５、エボニック 社のアエロジル（Aerosil）（登録商標）Ｒ９７２、アエロジル（登録商標）Ｒ９７４、アエロジル（登録商標）Ｒ９７６、アエロジル（登録商標）Ｒ１０４、アエロジル（登録商標）２００、アエロジル（登録商標）３００、アエロジル（登録商標）Ｒ２０２、アエロジル（登録商標）Ｒ２０８、アエロジル（登録商標）Ｒ８０５、アエロジル（登録商標）Ｒ８１２、アエロジル（登録商標）８１６、アエロジル（登録商標）Ｒ７２００、アエロジル（登録商標）Ｒ８２００、アエロジル（登録商標）Ｒ９２００、アエロジル（登録商標）Ｒ７１１、Elementis社のBentone SD2、Borregard社のExilva、Arkema社のCrayvallac ultraおよびCrayvallac LVであってもよい。好ましくは、レオロジー調整剤は、微粉化アミドワックスおよび／またはヒュームドシリカおよび／またはクレーを含む。前記レオロジー調整剤は、前記組成物の総重量に基づいて、好ましくは０～１０重量％、より好ましくは０．１～６重量％、さらに好ましくは０．１～３．０重量％の量で本発明の組成物中に存在する。

【０１９４】

湿潤剤および分散剤は、顔料および充填材粒子の分散および湿潤を促進するためにコーティング組成物に添加することができ、その結果、製造中に凝集物を分解しやすくし、湿潤塗料中の再凝集および沈降を防止し、硬化塗料中のベナールセルの形成を防止し、塗料の粘度を低下させ、色強度および色安定性を向上させる。湿潤剤および分散剤は、非イオン性、カチオン性、アニオン性であってもよく、または前述の混合物を含んでもよい。さらに、湿潤剤および分散剤は、ポリマーもしくは非ポリマー有機分子、またはそれらの混合物からなることができる。好適なタイプの湿潤剤および分散剤の非限定的な例としては、脂肪酸、レシチン、ポリソルベート、ポリアクリルアミド、ポリエーテルカルボキシレート、ポリカルボキシレート、ポリアルキレングリコール、ポリエーテルおよびポリアクリレートが挙げられる。市販で入手可能な湿潤剤および分散剤の非限定的な例は、BYK社からのDisperbyk-102、Disperbyk-106、Disperbyk-109、Disperbyk-142、Disperbyk-161、Disperbyk-180、Disperbyk-182、Disperbyk-2000、Disperbyk-2014、Disperbyk 2055、Disperbyk-2059、Disperbyk-2070、Disperbyk-2152、エボニック からのColorol F、ADM社からのAdlec 大豆レシチンおよびYelkin大豆レシチンであってもよい。好ましくは、湿潤剤および分散剤は大豆レシチンを含む。好ましくは、湿潤剤および分散剤は０～１．５重量％、より好ましくは０．１～１重量％の量で存在する。

【０１９５】

別の側面から見ると、本発明は、

（ｉ）５．０～４０重量％のエポキシ樹脂；

（ｉｉ）２．０～１５重量％のシラン；

（ｉｉｉ）硬化剤；

（ｉｖ）１．０～１５重量％のグリコールエーテル溶媒；

（ｖ）１．０～９．０重量％の微小球；

（ｖｉ）０～１０重量％の炭化水素樹脂；および

（ｖｉｉ）０～２０重量％の反応性希釈剤を含む、プライマーコーティング組成物を提供

する。
【０１９６】
別の側面から見ると、本発明は、
（ｉ）１０～４０重量％のエポキシ樹脂；
（ｉｉ）２．５～１０重量％のシラン；
（ｉｉｉ）硬化剤；
（ｉｖ）１．０～１０重量％のグリコールエーテル溶媒；
（ｖ）１．０～９．０重量％の微小球；
（ｖｉ）０～１０重量％の炭化水素樹脂；および
（ｖｉｉ）０～１５重量％の反応性希釈剤を含む、プライマーコーティング組成物を提供する。
【０１９７】
別の側面から見ると、本発明は、
（ｉ）１０～４０重量％のエポキシ樹脂；
（ｉｉ）２．５～８．０重量％のシラン；
（ｉｉｉ）硬化剤；
（ｉｖ）２．０～８．０重量％のグリコールエーテル溶媒；
（ｖ）２．０～８．０重量％の微小球；
（ｖｉ）０～１０重量％の炭化水素樹脂；および
（ｖｉｉ）０～１５重量％の反応性希釈剤を含む、プライマーコーティング組成物を提供する。
【０１９８】
別の側面から見ると、本発明は、
（ｉ）１０～４０重量％のエポキシ樹脂；
（ｉｉ）２．５～８．０重量％のシラン；
（ｉｉｉ）硬化剤；
（ｉｖ）２．０～６．０重量％のグリコールエーテル溶媒；
（ｖ）２．０～７．０重量％の微小球；
（ｖｉ）０～１０重量％の炭化水素樹脂；および
（ｖｉｉ）２．０～１０重量％の反応性希釈剤を含む、プライマーコーティング組成物を提供する。
【０１９９】
［前記プライマー組成物の製造］
前記プライマー組成物は、塗料製造の分野で一般的に使用される任意の適切な技術によって調製することができる。従って、高速分散機、ボールミル、パールミル、3本ロールミル、インラインミキサー等を用いて、種々の成分を一緒に混合することができる。微小球は、好ましくは、コーティング組成物の調製のレットダウン段階で添加される。本発明による塗料は、バッグフィルター、パトロンフィルター、ワイヤーギャップフィルター、ウェッジワイヤーフィルター、メタルエッジフィルター、ＥＧＬＭターノクリーンフィルター（ex Cuno社製）、DELTAストレインフィルター（ex Cuno社製）、Jenagストレーナーフィルター（ex Jenag社製）を用いて、または振動濾過によって濾過させてもよい。
【０２００】
本明細書で使用するプライマー組成物は、成分を混合することによって都合よく調製される。一例として、第１の組成物（成分Ａ）および硬化剤組成物（成分Ｂ）は、硬化剤成分Ｂをエポキシ成分Ａに添加し、混合物が均質になるまでよく撹拌することによって混合することができる。混合物は、直ちに適用可能な状態、例えばスプレー適用により直ちに適用可能な状態になるが、適用前に誘導時間を与えてもよい。混合比は、最終的なプライマー層組成物中の目標パーセンテージと、成分Ａ中のエポキシ官能性化合物の量および当量と、成分Ｂ中の活性Ｈ含有化合物（第一級および第二級アミン含有化合物）の量および

当量とに基づいて、成分の混合前に当業者によって容易に決定される。

【０２０１】

［前記プライマー組成物の適用］

前記プライマー組成物は、従来のエアスプレーのような周知の標準的な適用方法、またはエアレススプレー装置もしくはエアミックススプレー装置もしくは2Kエアレススプレーポンプによって（または代替的に、特にストライプコートとして使用される場合には、ブラシまたはローラーによって）、基材（特に鋼構造物）に適用することができる。好ましくは、前記組成物は、前記コーティング組成物を予熱することなく周囲条件で適用される。

【０２０２】

前記基材は、湿潤または湿っているもの、または錆びたもの、またはその両方、例えばフラッシュ錆びたものである。

【０２０３】

［フィルム厚み］

コーティングは通常、７５～８００μｍ、好ましくは１００～５００μｍ、例えば１５０～３５０μｍの総乾燥フィルム厚みで適用される。プライマー層の乾燥フィルム厚みは少なくとも１００μｍであることが好ましい。適用されるフィルム厚みは、コーティングされる基材の性質および予測される暴露シナリオに応じて変化する可能性がある。所望のフィルム厚みは、前記組成物の複数コート、例えば２コートの適用を必要とするかもしれない。

【０２０４】

［硬化］

基材にコーティングをコートしたら、そのコーティングは硬化されなければならない。プライマー層は自然に硬化する。硬化を促進するために照射や熱を使用することもできるが、本発明の組成物はそれ以上の介入なしに常温で硬化する。

【０２０５】

一度に適用するのが好ましいが、本発明のコーティングの揮発分は非常に低いので、プライマー層が「湿潤している」間にさらにコーティングを適用することも可能である。従って、次のコーティングを適用する前に、最初のコーティングが硬化するのを待つ必要はない。層厚を厚くするために、プライマーコーティングを複数層適用することが知られているが、従来は、各層を硬化（乾燥）させてから次の層を適用していた。本発明では、さらなる層の適用は、湿潤した（または未硬化の）プライマー層上で行うことができる。これにより、適用工程がスピードアップする。

【０２０６】

したがって、さらなる態様において、本発明は、プライマー層コーティング組成物のさらなるコートが、中間硬化工程なしに、プライマー層組成物のアンダーコートに適用されるプロセスを含む。あるいは、本発明は、アンダーコートが硬化する前に、プライマー層コーティング組成物のさらなるコートがプライマー層組成物のアンダーコートに適用されるプロセスを含む。

【０２０７】

次に、本発明を以下の非限定的な実施例を参照して説明する。

【０２０８】

［分析方法］

＜前記組成物の調製のための一般的手順＞

前記プライマー層の成分Ａは、当業者に公知の従来の方法で、全ての表示成分（重量部）を混合することにより製造した。次いで、成分Ａを、適用前に成分Ｂと混合した。前記プライマー層は、典型的には、鋼製基材にエアレススプレーで適用される。

【０２０９】

＜密度、体積％固形分、揮発性有機化合物および顔料の体積濃度の計算＞

前記組成物の密度、体積％固形分（体積固形分％）、および理論上の揮発性有機化合物

（ＶＯＣ）含有量は、ＡＳＴＭ　Ｄ５２０１－０５ａ（２０２０）に従って計算した。
【０２１０】
　前記組成物の顔料体積濃度（ＰＶＣ）は、式ＰＶＣ＝（（Ｖｐ＋Ｖｆ）／（Ｖｐ＋Ｖｆ＋Ｖｂ））＊１００に従った計算によって決定した。
ここで、Ｖｐは顔料の体積、Ｖｆはガラス球を含む充填材の体積、Ｖｂはバインダーの体積である。
【０２１１】
　＜粘度の測定＞
　前記バインダーおよび塗料組成物の粘度は、ＩＳＯ　２８８４－１：２００６（ＡＳＴＭＤ４２８７）に従い、温度２３℃、５０％ＲＨ、粘度測定範囲０～１０Ｐ、１００００s^{-1}に設定したコーン・プレート粘度計を用いて測定する。
　ストーマー粘度（ＫＵ）は、ＡＳＴＭ　Ｄ５６２に従い、２３℃のストーマー粘度計を用いて測定した。
【０２１２】
　＜カソード破壊試験＞
　ＡＳＴＭ　Ｇ８に従って、カソード破壊試験を実施した。試験期間は３０日間であった。前記組成物は、寸法１５０×７５×３ｍｍのサンドブラスト処理した炭素鋼パネルに、２×１５０μｍの乾燥フィルム厚み（ＤＦＴ）に相当する湿潤フィルム厚みで、清浄度Ｓａ２　１／２で適用した。コーティングは、カソード破壊試験に先立ち、常温で7日間硬化させた。
【０２１３】
　＜湿潤基材に適用したコーティングの接着試験＞
　ＩＳＯ４６２４：２０１６に従って、引き剥がし接着試験を実施した。前記組成物は、寸法１５０×７５×３ｍｍの湿潤サンドブラスト炭素鋼パネルに、乾燥フィルム厚み（ＤＦＴ）２×１５０μｍに相当する湿潤フィルム厚みで適用した。湿潤パネルは、サンドブラストした炭素鋼パネルを水に浸し、水を垂れさせ、その後すぐにコーティングを適用することによって調製した。乾燥パネルと湿潤パネルの質量の差とパネルの表面積から、湿潤パネルの残留水分は４０～４５g/m^2であった。水に浸す前の鋼パネルの清浄度はＳａ２　１／２であった。コーティングは、引き剥がし接着試験の前に、常温で７日間硬化させた。
【０２１４】
　［実施例］
以下の材料を用いた。
【０２１５】

【表１】

表１

材料	材料の特性
ビスフェノールＡ系エポキシバインダー	ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル、EEW 182~192g/eq
ジ官能性反応性希釈剤	1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、 EEW 145~160 g/eq
炭化水素樹脂	OH-官能性 0、粘度 50~150 mPas
充填材１	タルク
充填材２	マイクロドール、ドロマイト、$CaMg(CO_3)_2$
充填材３	方解石、$CaCO_3$
微小球	中空ガラス球、ビニルシランで表面処理 D90 70 μm D50 40 μm D10 22 μm 密度: 0.36～0.40 g/cm^3 破砕強度 5500 psi
顔料１	TiO_2
n-ブタノール	
プロピレングリコール n-ブチルエーテル	
酢酸 n-ブチル (nBuOAc)	
キシレン	
ベンジルアルコール(BnOH)	
湿潤剤および分散剤	大豆レシチン
レオロジー調整剤	微粉化アミドワックス
消泡剤	ポリシロキサン系消泡剤
エポキシシラン	（３－グリシドキシプロピル）トリメトキシシラン
硬化剤１	シクロ脂肪族アミンを含む硬化剤。前記硬化剤は、IPDA および 1,5-ジアミノ-2-メチルペンタンのアミン-エポキシ付加体を含む。提供時、BnOH 中 74% 固体、AHEW 100 g/eq
硬化剤２	ベンジルアミン構造モチーフを含む硬化剤。前記硬化剤は、ベンジル化ポリアルキレンポリアミンを含む、100%固体、AHEW 95 g/eq
硬化剤３	ベンジルアミン構造モチーフを含む硬化剤。前記硬化剤は、１，３－ビス（アミノメチル）ベンゼンおよび１，５－ジアミノ－２－メチルペンタンをベースとするフェナルカミンである。100%固体、AHEW 110 g/eq
硬化剤４	ベンジルアミン構造モチーフを含む硬化剤。前記硬化剤は、エチレンジアミンをベースとするフェナルカミンである。キシレンと n-BuOH の混合物中で 70%固体、AHEW 162 g/eq.
着色剤	黒色顔料と黄色顔料を含む着色剤

【０２１６】

【表２】

表 2: 発明の実施例(重量%)

	E1	**E2**	**E3**	**E4**
成分A				
ビスフェノールA系エポキシバインダー	26	27	26	26
プロピレングリコールn－ブチルエーテル	3.5	3.8	3.5	3.5
ｎＢｕＯＡｃ			4	
キシレン	4	4		4
ｎ－ブタノール				
ＢｎＯＨ	2	2	2	2
炭化水素樹脂	5	5.2	5	5
湿潤剤および分散剤	0.4	0.4	0.4	0.4
顔料１	4	4	4	4
充填材１	20	20	20	20
充填材２	19.3	19.2	19.3	19.3
充填材３				
微小球	6	4.2	6	6
ジ官能性反応性希釈剤	3	3.2	3	3
エポキシシラン	5	5.2	5	5
レオロジー調整剤	1	1	1	1
消泡剤	0.3	0.3	0.3	0.3
着色剤	0.5	0.5	0.5	0.5
合計A	100	100	100	100
成分B				
硬化剤１	50	50	50	0
硬化剤２	50	50	50	0
硬化剤３	0	0	0	60
硬化剤４	0	0	0	40
合計B	100	100	100	100
重量混合比（A：B）	100:16	100:17	100:16	100:20

【０２１７】

【表３】

表 3:比較例

	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
成分A					
ビスフェノールA系エポキシバインダー	22.4	24	26	26	26
プロピレングリコールｎ－ブチルエーテル	4.1	4		3.5	3.5
ｎＢｕＯＡｃ					
キシレン	3.6	4.5	4	4	4
ｎ－ブタノール			3.5		
ＢｎＯＨ	2	2	2	2	2
炭化水素樹脂	7.1	7	5	5	5
湿潤剤および分散剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
顔料１	4.1	4	4	4	4
充填材１	20.4	20	20	20	20
充填材２			19.3	19.3	19.3
充填材３	26.4	13.9			
微小球		11	6	6	6
ジ官能性反応性希釈剤	3.1	3	3	8	6
エポキシシラン	5.1	5	5		2
レオロジー調整剤	0.5	0.5	1	1	1
消泡剤	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
着色剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
合計A	100	100	100	100	100
成分B					
硬化剤１	50	50	50	50	50
硬化剤２	50	50	50	50	50
合計B	100	100	100	100	100
重量混合比（A：B）	100:15	100:15.7	100:16	100:17.8	100:17.3

【０２１８】

【表４】

表4: プライマー組成物の物性

	E1	E2	E3	E4	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
VOC [g/L]理論	141	150	141	126	**174**	139	141	142	142
%体積固形分	85	84	85	86	81	85	84	85	85
PVC	40	35	40	37	29	48	40	39	39
初期粘度 [mPas]	624	491	525	544	460	900	548	721	692
成分Aと成分Bの混合後1時間の粘度 [mPas]	1960	1964	1950	1754	1024	1650	**2240**	**2640**	**2700**
密度	1.235	1.279	1.236	1.223	**1.475**	1.096	1.231	1.236	1.237

【０２１９】

上記の表４では、コーティング組成物の理論的な物理パラメータと測定された粘度を比較することができる。その結果、ガラス球を含まないＣＥ１は、Ｅ１～Ｅ４よりもＶＯＣと密度が高いことがわかる。ＣＥ３～ＣＥ５は、成分ＡとＢの混合後１時間の粘度が２０００ｍＰａｓより高く、これらの組成物は他の組成物よりもポットライフが短いことを意味する。これらの組成物は、グリコールエーテル（ＣＥ３）、シラン（ＣＥ４）を欠くか、低レベルのシラン（ＣＥ５）を含む。従って、ＣＥ３～ＣＥ５のポットライフは、低レベルのシラン、またはグリコールエーテルの代わりにｎ－ブタノールを使用することで、より迅速に高い粘度が得られることを示している。

【０２２０】

カソード破壊試験と接着試験の結果を表５に示す。カソード破壊試験の結果は、以下の基準に基づいて１～３のスケールで評価された：

１：ブリスターなし、３ｍｍまでの剥離－良好

２：ブリスターなし、３～８ｍｍの剥離－可

３：ブリスターなし、および／または８ｍｍを超える融解－不合格

【０２２１】

湿った基材および湿潤基材での引き剥がし接着性試験の結果は、以下の基準に基づいて１～３のスケールで評価された：

１：１回目または２回目の塗膜の接着不良

２：部分的に（０～５０％）基材と１回目の塗膜との接着不良、残りは凝集不良

３：基材と上塗り１回目の塗膜との接着不良が５０％以上

オプション2と3は、接着テストで「不合格」と判定される。

【０２２２】

【表５】

表５–湿潤基材のカソード破壊試験と接着試験

	E1	E2	E3	E4	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
ASTM G8 カソード破壊試験	1	1	1	1	1	3		2	1
湿潤表面に対する接着試験	1	1	1	1			3 (不合格)	3 (不合格)	3 (不合格)

【０２２３】

前記基材と前記プライマー塗膜の良好な密着性は、防錆プライマーの性能にとって重要である。したがって、前記組成物が接着性試験に不合格の場合、高性能の防錆プライマーとしての使用には適さないとみなされる。

【０２２４】

接着試験の結果は、シランとグリコールエーテル溶媒が湿潤基材への付着に必須であることを示している。実施例３は、キシレンを含まない製剤を使用できることを示している。

【０２２５】

ガラス球の量が多すぎる場合（ＣＥ２）、製剤はカソード破壊試験で不合格となる。ＣＥ２はＧ８試験に不合格であったため、湿潤基材でのさらなる試験は行わなかった。同様に、ＣＥ３は湿潤基材試験で不合格であったため、この種のプライマーコーティングとしては興味深い組成物ではなく、カソード破壊試験に供されなかった。

【０２２６】

本発明のプライマー組成物（実施例１～４）は、湿った、または濡れた表面に適用することができる。また、この組成物は、錆びた基材やフラッシュ錆びた基材にも適用することができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/058955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D5/00 C09D5/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2020/017711 A1 (KABAGAMBE BENJAMIN [US] ET AL) 16 January 2020 (2020-01-16) paragraph [0021] - paragraph [0036] paragraph [0028] - paragraph [0047] abstract; claims 1-5; examples 1, 2; tables 1, 2	1-19
X	CN 106 024 946 A (HANGZHOU FIRST PV MAT CO LTD) 12 October 2016 (2016-10-12) abstract; claims 1-6; figures 1-5; examples 1-3	1-19
X	US 2007/048445 A1 (DIMARIO JOSEPH [US]) 1 March 2007 (2007-03-01) paragraph [0073] - paragraph [0093] abstract; claims 1-14; figures 1-5; examples 1-3; tables 1-5	1-19

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 May 2023	12/05/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Glomm, Bernhard

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2023/058955

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/065588 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 2 April 2020 (2020-04-02) page 34, line 10 - page 37, line 5 claims 1-15; examples 1-6; tables 1-10 -----	1-19

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2023/058955

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2020017711 A1	16-01-2020	CA 3106169 A1	16-01-2020
		CN 112513118 A	16-03-2021
		EP 3820921 A1	19-05-2021
		EP 3913009 A1	24-11-2021
		KR 20210030959 A	18-03-2021
		RU 2764133 C1	13-01-2022
		US 2020017711 A1	16-01-2020
		WO 2020014651 A1	16-01-2020
CN 106024946 A	12-10-2016	NONE	
US 2007048445 A1	01-03-2007	US 2007048445 A1	01-03-2007
		WO 2008002838 A1	03-01-2008
WO 2020065588 A1	02-04-2020	CN 112752803 A	04-05-2021
		EP 3856849 A1	04-08-2021
		US 2021371667 A1	02-12-2021
		WO 2020065588 A1	02-04-2020

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

Fターム（参考） KA03 KA05 KA06 LA06 MA07 MA10 MA14 MA15