

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4225467号
(P4225467)

(45) 発行日 平成21年2月18日 (2009.2.18)

(24) 登録日 平成20年12月5日 (2008.12.5)

(51) Int. Cl. F I
C09D 5/08 (2006.01) C O 9 D 5/08
C09D 7/12 (2006.01) C O 9 D 7/12
C09D 163/00 (2006.01) C O 9 D 163/00
C09D 167/08 (2006.01) C O 9 D 167/08

請求項の数 32 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-573866 (P2002-573866)	(73) 特許権者	391010758
(86) (22) 出願日	平成14年3月8日 (2002.3.8)		キャボット コーポレイション
(65) 公表番号	特表2004-525222 (P2004-525222A)		CABOT CORPORATION
(43) 公表日	平成16年8月19日 (2004.8.19)		アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/007274		210-2019, ボストン, トゥー シ
(87) 国際公開番号	W02002/074869	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成14年9月26日 (2002.9.26)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成17年3月8日 (2005.3.8)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	60/276,051		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成13年3月15日 (2001.3.15)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100080919
			弁理士 田崎 豪治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性被覆用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 樹脂系、および

(b) 疎水性金属酸化物、

を含み、前記金属酸化物が、湿式法により製造されて表面にシリル部分を有する疎水性金属酸化物エーロゲルであり、かつ少なくとも $350 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有する、耐食性表面被覆用組成物。

【請求項 2】

前記疎水性金属酸化物エーロゲルが、シリカエーロゲル又はシリカキセロゲルである、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

前記組成物が、基体に塗布したときに 40 光沢単位以下の 60° 光沢レベルを有することによりさらに特徴づけられる、請求項 1 もしくは 2 記載の組成物。

【請求項 4】

前記組成物が、基体に塗布したときに 30 光沢単位以下の 60° 光沢レベルを有することにより特徴づけられる、請求項 3 記載の組成物。

【請求項 5】

前記樹脂系が、アルキド、エポキシ、ウレタン、ポリエステル、セルロース、アクリルおよびそれらの混合物からなる群より選ばれる、請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の組成物。

【請求項 6】

前記樹脂系が、少なくとも1つのアルキドを含む、請求項5記載の組成物。

【請求項7】

前記樹脂系が、少なくとも1つのエポキシを含む、請求項5記載の組成物。

【請求項8】

前記疎水性金属酸化物エーロゲルが、トリメチルシリル、ビニルジメチルシリル、アクリルジメチルシリルおよびジメチルシリルからなる群より選ばれる1つ以上の表面部分を有する、請求項1～7のいずれか記載の組成物。

【請求項9】

前記組成物がさらにキャリアを含む、請求項1～8のいずれか記載の組成物。

【請求項10】

前記キャリアが、炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、エーテルおよびそれらの混合物からなる群より選ばれる有機溶媒である、請求項9記載の組成物。

【請求項11】

前記疎水性金属酸化物エーロゲルが、少なくとも40%の疎水性度により特徴づけられる、請求項1～10のいずれか記載の組成物。

【請求項12】

前記疎水性金属酸化物エーロゲルが、0.2～15μmのメジアン粒径を有する、請求項1～11のいずれか記載の組成物。

【請求項13】

前記樹脂が10～95wt%の量で存在し、かつ前記疎水性金属酸化物エーロゲルが0.5～15wt%の量で存在する、請求項1～12のいずれか記載の組成物。

【請求項14】

前記疎水性金属酸化物エーロゲルが、少なくとも500m²/gの表面積を有する、請求項1～13のいずれか記載の組成物。

【請求項15】

請求項1～14のいずれか記載の表面被覆用組成物で被覆された表面を有する基体。

【請求項16】

前記基体の表面が金属である、請求項15記載の基体。

【請求項17】

基体の表面を請求項1～14のいずれか記載の組成物で被覆することを含む、基体に耐食性を付与する方法。

【請求項18】

前記基体の表面が金属である、請求項17記載の方法。

【請求項19】

(a) 表面にシリル部分を有する疎水性金属酸化物エーロゲルを用意すること、ここでこの疎水性金属酸化物エーロゲルは、湿式法により製造され、かつ少なくとも350m²/gの表面積を有する、ならびに

(b) 前記疎水性金属酸化物エーロゲルを樹脂と混合して、表面被覆用組成物を生成させること、

を含む、耐食性表面被覆用組成物を製造する方法。

【請求項20】

前記疎水性金属酸化物エーロゲルが、シリカエーロゲル又はシリカキセロゲルである、請求項19記載の方法。

【請求項21】

前記組成物が、基体に塗布したときに40光沢単位以下の60°光沢レベルを有することによりさらに特徴づけられる、請求項19もしくは20記載の方法。

【請求項22】

前記組成物が、基体に塗布したときに30光沢単位以下の60°光沢レベルを有することにより特徴づけられる、請求項21記載の方法。

【請求項23】

10

20

30

40

50

前記樹脂系が、アルキド、エポキシ、ウレタン、ポリエステル、セルロース、アクリルおよびそれらの混合物からなる群より選ばれる、請求項 19 ~ 22 のいずれか記載の方法。

【請求項 24】

前記樹脂系が、少なくとも 1 つのアルキドを含む、請求項 23 記載の方法。

【請求項 25】

前記樹脂系が、少なくとも 1 つのエポキシを含む、請求項 23 記載の方法。

【請求項 26】

前記疎水性金属酸化物エーロゲルが、トリメチルシリル、ビニルジメチルシリル、アクリルジメチルシリルおよびジメチルシリルからなる群より選ばれる 1 つ以上の表面部分を有する、請求項 19 ~ 25 のいずれか記載の方法。

10

【請求項 27】

前記組成物が、さらにキャリアを含む、請求項 19 ~ 26 のいずれか記載の方法。

【請求項 28】

前記キャリアが、炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、エーテルおよびそれらの混合物からなる群より選ばれる有機溶媒である、請求項 27 記載の方法。

【請求項 29】

前記疎水性金属酸化物エーロゲルが、少なくとも 40 % の疎水性度により特徴づけられる、請求項 19 ~ 28 のいずれか記載の方法。

【請求項 30】

20

前記疎水性金属酸化物エーロゲルが、0.2 ~ 1.5 μm のメジアン粒径を有する、請求項 19 ~ 29 のいずれか記載の方法。

【請求項 31】

前記樹脂が 10 ~ 95 wt% の量で存在し、かつ前記疎水性金属酸化物エーロゲルが 0.5 ~ 1.5 wt% の量で存在する、請求項 19 ~ 30 のいずれか記載の方法。

【請求項 32】

前記疎水性金属酸化物エーロゲルが、少なくとも 500 m²/g の表面積を有する、請求項 19 ~ 31 のいずれか記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は耐食性被覆用組成物およびそのような被覆用組成物を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属酸化物、特にシリカは、「つや消し」(“mattness”)の感じを得るために特定の表面被覆用材料に配合されてきた。基体に付着される湿潤膜は表面張力により最初は平らに保持され、それにより光沢のある表面が得られる。その膜は乾燥し、硬化するので、ゾル-ゲル転移に関連して増加する粘弾性は粒子の膜内への移動を妨げ、そして表面はつや消し剤粒子に順応するように変形する。この粗さは固化膜において維持され、それはつや消し仕上げにより特徴づけられる。特定の金属酸化物に基因するつや消し効果はある用途に対する望ましい表面外観を与えるが、表面被覆用組成物は種々の用途に対する有用性を高めるために、耐食性のような付加的特性を有するのが望ましい。

40

【0003】

耐食性は、水および/または他の物質(たとえば液体)による湿潤もしくはその吸収後に、または被覆された基体にその最初の機能を生じさせやすいような不利な条件にさらされた後に、損傷(たとえば、発泡、クラック発生および汚損)に抵抗する組成物の特性である。表面被覆用組成物にもっと耐食性を付与しようとする従来の試みは、組成物に、特定の金属酸化物、特に、処理されたフュームドシリカ、を配合してきた。

【0004】

基本構造単位として二酸化ケイ素(SiO₂)を有する無機材料であるシリカは、種々

50

の分子形態で存在し、たとえばモノマー、ダイマー、オリゴマー、環状形態およびポリマーを含む。さらに、シリカは無定形、結晶性、水和、溶媒和、もしくは無水(dry)であり得、種々の粒状および凝集状態で存在しうる。

【0005】

無定形シリカは、たとえば過飽和溶液を冷却し、不飽和溶液を濃縮することにより、または SiCl_4 、シリカエステル、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 等のような反応活性シリカ前駆体の溶液の入念な加水分解により、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の過飽和溶液を与え、そこから無定形シリカを沈殿させる。

【0006】

熱分解すなわち「フュームドシリカ」(“fumed silica”)は約2~20 nmの粒径を有し、蒸気相から生成される。たとえば、シリカ(通常ケイ砂)は約2000 で蒸発され、そして冷却されて無水の無定形シリカ粒子を生成しうる。あるいは、シリカは還元剤(たとえばコークス)の存在下で約1500 で昇華されて SiO を生成し得、それは酸化されて粒状シリカを形成する。フュームドシリカを製造する他の方法は、たとえば高温での SiCl_4 の酸化、またはメタンもしくは水素存在下での SiCl_4 の燃焼、を含む。

【0007】

シリカ溶液は重合挙動を示し、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合の増加ならびに $\text{Si}-\text{OH}$ 結合の減少をもたらす。水性媒体において、無定形のシリカは溶解(および/または解重合)し、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ を形成し、それは重合を受けて、粒子表面の内側に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合、および外側に $\text{Si}-\text{OH}$ 結合を有する分散粒子を形成する。ある条件下では、このようにして形成されたポリマーシリカ粒子は、さらに会合して個々の粒子を含む鎖およびネットワークを与える。

【0008】

通常、中性もしくはアルカリ性条件(pH7以上)下で、粒子は大きさを増加させ、数を減少させ易く、一方において、酸性条件(pH<7)下で、粒子は凝集して、クラスター、そして最終的には三次元ネットワークを形成する傾向が比較的大きい。塩は存在して粒子間の静電反発を低下させうるので、粒子の凝集は中性もしくはアルカリ性条件下でもっと生じやすい。

【0009】

「ゾル」(“sol”)という用語は、水性媒体における、たとえば無定形シリカの離散したコロイド粒子の分散体をいう。適切な条件下で、ゾルは数年間の貯蔵後でさえ、ゲル化せず、もしくは沈降せず、そして約50%までのシリカおよび300nmまでの粒径を含み得るが、約70nmより大きい粒子はゆっくりと沈降しうる。ゾルは、たとえば弱アルカリ溶液中である大きさに粒子を成長させることにより、またはpHが約8-10に低下するまで、急速攪拌しながらケイ酸ナトリウム(たとえば Na_2SiO_3)の溶液に希釈酸を添加し、ついで Na^+ を除去(たとえばイオン交換もしくは電気透析により)することにより、形成されうる。シリカの種類、粒径および粒子の性質に依存して、シリカゾルは不安定化され、温和な酸性ないし強い酸性下でゲルを形成しうる。

【0010】

「ゲル」(“gel”)という用語はコロイド粒子の密着した(coherent)、強固な(rigid)、連続した三次元ネットワークをいう。シリカゲルはコロイドシリカ粒子の凝集により製造され(通常、中性塩が存在しないときに酸性条件下で)、三次元ゲル微細構造を形成しうる。しかし、ゲルが特定の一連の条件下で生成するか否かは、たとえば粒径および粒子表面の性質のようなシリカの特性に依存しうる。「ハイドロゲル」(“hydrogel”)という用語は、細孔(ゲル微細構造内の空間)が水で充されているゲルをいう。同様に、「アルコゲル」(“alcogel”)という用語は、細孔がアルコールで充されているゲルをいう。ゲルが乾燥してキセロゲルを生成するとき、蒸発はゲルの実質的な崩壊をもたらし得、比較的高密度の崩壊粉末を生じる。対照的に、ゲル微細構造が実質的に保存される手段(たとえば、米国特許第3,652,214号明細書

10

20

30

40

50

に記載される超臨界乾燥)で乾燥されるとき、「エーロゲル」(“aerogel”)として知られる低密度キセロゲルが生成される。シリカエーロゲルは、たとえば光学的透明性、非常に低い密度および新規な低熱伝導性のような、並はずれて望ましい特性を有する。HerrmannらのJournal of Non-Crystalline Solids, 186, 380~387 (1995)を参照されたい。

【0011】

上述のような合成シリカは、シリカ粒子の表面に存在するシラノール基により、通常親水性である。しかし、それらを種々の用途にもっと有用にするために、これらのシリカは数多くの方法により疎水性にされうる。そのような1つの方法はシリカの形態をシランで化学的に処理してシラノール基をメチル基で置換することを含む。あるいは、シリカは高温で有機アルコールでエステル化することにより、または有機ポリマーの物理的吸着により、疎水性にされうる。しかし、後者の場合には、そのような化学剤は活性なまま残り得、水のような他の反応性化学種の存在下でシリカから消失されうる。耐食性は、そのような疎水性金属酸化物により組成物に付与されていると、組成物がそのような化学剤にさらされるとき、劣化されうる。

10

【0012】

化学的に処理されたフュームド金属酸化物は、他のさび止め剤に加えて組成物に添加され、耐食性を促進しうる。これに関して、米国特許第5,098,938号明細書は、膜形成ポリマー、腐食防止剤(たとえば金属クロム酸塩)、ならびに熱分解および結晶性シリカの混合物を含む被覆用組成物を記載し、それは疎水性である。上述の組成物に類似する組成物は基体に塗布されるときに腐食に対して保護を付与するが、これらの組成物により与えられる耐食性のレベルを増大させるのが好適であり、それにより不利な条件に供されたときに、被覆基体を比較的良好に保護しうる。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

このように、種々の基体に塗布されたときに改良された耐食性を与える表面被覆用組成物に関して要請が存続する。本発明の目的はこのような表面被覆用組成物を提供することである。本発明の、これらおよび他の利点、ならびに付加的な発明の特徴は、以下の本発明の記載から明らかであろう。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は樹脂系および疎水性金属酸化物を含む耐食性表面被覆用組成物を提供する。金属酸化物自体は湿式法により製造され、そして少くとも約 $350\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有することにより特徴づけられる。さらに、本発明はそのような耐食性表面被覆用組成物を製造する方法を提供する。さらに、本発明は本発明の表面被覆用組成物で被覆された表面を有する基体、ならびに基体の表面に耐食性を付与する方法を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば耐食性に優れた表面被覆用組成物が得られる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明は、(a)樹脂系、ならびに(b)疎水性金属酸化物を含み、金属酸化物は湿式法により製造され、かつ少くとも $350\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する、耐食性表面被覆用組成物を提供する。

【0017】

樹脂系はいかなる適切な樹脂も含有しうる。このように、樹脂は表面被覆における使用に適していることが当業者に知られているいかなる樹脂であってもよい。適切な樹脂は、たとえば、アルキド、エポキシ、ウレタン、ポリエステル、セルロース、アクリル、ならびにそれらの混合物および前駆体を含む。好適には、樹脂は少なくとも1つのエポキシも

50

しくは少なくとも1つのアルキドを含む。適切なエポキシ樹脂はVianova-Resins / Solutia Inc.,からのBeckopox (登録商標)樹脂ならびにResolution Performance ProductsからのEpikote (登録商標)樹脂を含む。もっと好ましくは、樹脂は少なくとも1つのアルキドを含む。とりわけ有用なアルキド樹脂はCargill 57-5806 (McWhorter Technologies, Inc.)として知られているものである。

【0018】

いかなる適切な量の樹脂も表面被覆用組成物中に存在しうる。たとえば、樹脂は約10~95wt%の量で表面被覆用組成物中に存在しうる。好適には、樹脂は約20~75wt%の量で、もっと好適には、約25~50wt%の量で、表面被覆用組成物中に存在する。

【0019】

いかなる適切な金属酸化物も本発明に関して使用されうる。適切な金属酸化物はシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、マグネシアならびにそれらの混合物を含むが、シリカが最も好適である。本発明に関して用いられる金属酸化物は湿式法により製造される。合成無定形シリカは通常乾式もしくは湿式法により製造される。Degussaにより製造されるAerosil (登録商標R972)のような、従来の疎水性もしくは他の化学修飾シリカは、乾式法により製造される熱分解(すなわち、フュームド)シリカである。このような方法で、シリカは水素酸素炎中でテトラクロロシランのようなクロロシランの蒸気相加水分解により製造される。製造されたシリカは凝縮して小滴を形成し、互いに部分的に融合してフュームドシリカの一次凝集体を形成する。対照的に、通常の湿式方法は水性ケイ酸ナトリウム溶液(水ガラス)の使用を含む。12を超える通常のpHで、シリカはずっと溶液を保つ。しかし、酸(たとえばHCl)の添加によるpHの添加は溶解されたケイ酸種を成長させ、凝集させる。pH、温度および塩濃度の変動に依存して、シリカは沈殿して沈殿シリカの個別の凝集体、もしくはシリカゲルの伸びた構造を形成する。シリカ製造のための種々の方法はIlerの「The Chemistry of Silica」(Wiley-Interscience, 1978)に記載されている。

【0020】

湿式法により製造される金属酸化物にしたがって、本発明で使用される金属酸化物は通常コロイド、沈降もしくはエーロゲルとして特徴づけられが、エーロゲルが特に好適である。「エーロゲル」("aerogel")という用語は細孔内に空気を有する無定形の有機もしくは無機のゲルをいう。最も好ましくは、エーロゲルはシリカを含み、そしてヒドロゲルの表面をシリル化剤で修飾し、表面を修飾されたゲルを乾燥することにより調製される。このプロセスにより製造されるシリカエーロゲルはシリル化の程度および種類に依存して部分的にもしくは完全に疎水性でありうる。WO 98 / 23366に開示されるシリカエーロゲルは本発明の表面被覆用組成物における金属酸化物として特に望ましい。

【0021】

金属酸化物は離散した個別の粒子の形態であり得、それは凝集もしくは非凝集でありうる。金属酸化物はいかなる適切な径を有していてもよい。通常、金属酸化物は約0.2~15 μ mのメジアン粒径を有する。もしつや消し仕上げが望まれると、金属酸化物は約2~10 μ mのメジアン粒径を有するのが好適である。あるいは、粒子ははじめに比較的大きく(たとえば、約5mm)、ついで表面被覆用組成物の製造時に所望の大きさに破碎される。

【0022】

金属酸化物はいかなる適切な表面積を有しうる。通常、金属酸化物は少なくとも約350 m^2/g 、好ましくは少なくとも約400 m^2/g 、最も好ましくは少なくとも約500 m^2/g 、の表面積を有する。ある態様において、金属酸化物は少なくとも約600 m^2/g 、少なくとも約700 m^2/g 、さらに約800 m^2/g 、の表面積を有するのが適切である。通常、金属酸化物の表面積は約900 m^2/g を超えず、そして約350~900 m^2/g である。金属酸化物の表面積はこの分野で知られているいかなる適切な方法により測定されうる。通常、金属酸化物の表面積は、BET法について述べているS. Brunauer, P.H. EmmetおよびI. TellerのJ. Am. Chemical Society, 60, 309 (1938)の方法により測定され

10

20

30

40

50

る。

【0023】

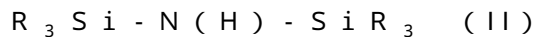
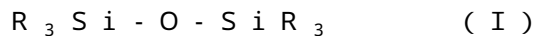
金属酸化物は約 $0.01 \sim 0.1 \text{ g/cm}^3$ のようないかなるタップ密度を有しうる。タップ密度を測定するために、乾燥粉末の知られている質量が、 10 cm^3 のメスシリンダーに移され、そして手により40回タップされる。ついで、容積が書き留められ、密度が/容積が計算される。

【0024】

金属酸化物はいかなる気孔率をも有しうる。通常、金属酸化物は約50%以上、好ましくは約70%以上、そして最も好ましくは約80%以上の、気孔率を有する。

【0025】

金属酸化物をシリル化剤で処理することにより、金属酸化物は疎水性の性格を示す。実際に、シリル化剤は金属酸化物粒子の表面にシリル部分を与える。いかなる適切なシリル部分もその効果を得るために本発明の金属酸化物に結合されうる。適切なシリル部分は、たとえば次の一般式の化合物（たとえば、シリル化剤）から得られる：



ここで遊離基 R は同一もしくは異なったものであり、そしてそれぞれ水素、または非反応性、有機、線状、分枝、環状、飽和もしくは不飽和、芳香族もしくはヘテロ芳香族の遊離基、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のアルキルもしくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ のアリアル、そしてもっと好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル、シクロアルキル、フェニル、ビニルもしくはアクリルである。等しく適切な疎水性部分は式 $\text{R}^{1}_{4-n}\text{SiCl}_n$ もしくは $\text{R}^{1}_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^2)_n$ のシランから得られることができ、ここで $n = 1 \sim 4$ 、そして R^1 および R^2 は同一もしくは異なり、そしてそれぞれ水素、または非反応性、有機、線状、分枝、環状、飽和もしくは不飽和、芳香族もしくはヘテロ芳香族遊離基、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のアルキルもしくは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ のアリアル、そしてもっと好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル、シクロヘキシル、もしくはフェニルである。遊離基は、さらにフッ素もしくは塩素のようなハロゲン置換基を含みうる。最も好ましくは疎水性部分はトリメチルシリル、ビニルジメチルシリル、アクリルジメチルシリル、もしくはジメチルシリルであり、金属酸化物はトリメチルシリル、ビニルジメチルシリル、アクリルジメチルシリル、およびジメチルシリルからなる群より選ばれる1つ以上の表面部分を有する。

【0026】

シリル化剤での処理後に、金属酸化物は疎水性の程度により特徴づけられる。「疎水性の程度」は金属酸化物をぬらす水-メタノール混合物中のメタノールの容量比をいい、それにより均一な懸濁液を形成する。金属酸化物は好ましくは少なくとも約40 vol%の疎水性の程度により特徴づけられる。疎水性の程度はできる限り高いのが望ましい。なぜなら疎水性のより高い程度は改良された耐食性を与えるのが通常であるからである。

【0027】

金属酸化物粒子とシリル化剤の間の接触はいかなる適切な手段によっても達成されうる。たとえば、シリル化剤はキャリアと混合される前に金属酸化物粒子にスプレーされる。しかし、金属酸化物粒子とシリル化剤の間の接触は適切なキャリアもしくは溶媒（たとえば水）中で少なくとも1つのシリル化剤を金属酸化物に添加することを含むのが好適である。たとえば、水中のシリル化剤は金属酸化物の水性混合物に添加されうる。

【0028】

金属酸化物の合計量に対するシリル化剤の合計量の相対的な比は十分な量の金属酸化物粒子がシリル化剤と接触するのに十分でなければならない。したがって、金属酸化物は約 $0.1 \sim 30 \text{ wt} \%$ 、好ましくは $0.2 \sim 25 \text{ wt} \%$ 、そして最も好ましくは $0.5 \sim 15 \text{ wt} \%$ 、の量で表面被覆用組成物中に存在しうる。

【0029】

いかなる適切なキャリア（たとえば、溶媒）も、所望ならば表面被覆用組成物に使用されうる。キャリアは適切な基体の表面への樹脂および金属酸化物の付着を容易にするため

10

20

30

40

50

に用いられうる。適切なキャリアは、水、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、芳香族化合物、アルカン、およびそれらの混合物を含む。いかなる適切な濃度のキャリアも、たとえば約 80 wt% まで、表面被覆用組成物中に存在しうる。

【0030】

本発明の表面被覆用組成物は、さらに、表面被覆用組成物に配合するのに適切であることがこの分野で知られている種々のいかなる成分、特に耐食効果を与えるもの、も含みうる。このような添加剤は、たとえば、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤（たとえば、長鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩および長鎖、好ましくは分枝鎖の、アルキルスルホコハク酸エステル）、ノニオン界面活性剤（たとえば、長鎖、好ましくは分枝鎖の、アルキル基含有フェノールのポリアルキレンオキシドエステル、長鎖アルキルアルコールのポリアルキレンオキシドエステル、ならびにフッ素化界面活性剤）、硬化剤（たとえば、活性ハロゲン化合物、ビニルスルホン化合物、アジリジン化合物、エポキシ化合物、アクリロール化合物、イソシアナート化合物、等）、顔料分散体、増粘剤、流動性向上剤、消泡剤（たとえば、オクチルアルコール、シリコン系消泡剤、等）、気泡抑制剤、解除剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、増白剤（たとえば蛍光増白剤）、保存剤（たとえば、p-ヒドロキシ安息香酸エステル化合物、ベンズイソチアゾロン化合物、イソチアゾロン化合物、等）、抗カビ剤、黄ばみ抑制剤（たとえば、ヒドロキシメタンズルホン酸ナトリウム、p-トルエンズルフィン酸ナトリウム、等）、紫外線吸収剤、（たとえば2-位にヒドロキシジアルキルフェニル基を有するベンゾトリアゾール化合物）、抗酸化剤（たとえば立体障害フェノール化合物）、帯電防止剤、pH調節剤、防水剤、湿潤教化剤、および乾燥強化剤を含む。

10

20

【0031】

耐食剤は耐食性をさらに高めるために表面被覆用組成物中に存在しうる。被覆用組成物への配合のために適切な耐食材料は、クロム酸塩、ホウ酸塩、タンニン、リン酸塩（リン酸亜鉛）、ホスホン酸塩、ケイサン塩（たとえばケイ酸カルシウム）、ポリピロール、等を含む。

【0032】

金属酸化物以外の付加的な顔料は、表面被覆用組成物中に存在しうる。このような顔料は、たとえば炭酸カルシウム、クレー、ケイ酸アルミニウム、尿素ホルムアルデヒドファイバー等を含みうる。他の適切な顔料はアルミナ（たとえば、アルミナゾル、コロイドアルミナ、カチオン性酸化アルミナもしくはその水和物、シュードベーマイト等）、ケイ酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、二酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サテン白、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水和ハロイサイト、水酸化マグネシウム、ポリオレフィン（たとえば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等）、プラスチック（たとえばアクリル）、尿素樹脂、ならびにメラミン樹脂を含む。

30

【0033】

いくつかの他の添加剤が水に基づく被覆用組成物における使用のために特に考慮されうる。たとえば、融合助剤、流動性向上剤、消泡剤、界面活性剤、さび止め剤、およびpH調節剤は、すべて、所望ならば配合されうる適切な添加剤である。

40

【0034】

融合助剤は表面被覆用組成物の成分の乾燥時に、樹脂の軟化を促進するために存在し得、そしてこのような物質はよく知られている。融合助剤の1例はBUTYL CELLULOSE SOLVE (ARCO Chemical Company, Newton Square, ペンシルベニア州) である。いかなる適切な濃度の融合助剤も、たとえば約1~35 wt% で、表面被覆用組成物中に存在しうる。

【0035】

流動性向上剤は、表面被覆用組成物による基体のぬれ、および表面被覆用組成物の水平化 (levelling) を促進する。典型的な流動性向上剤はDISBERBYK 301 (BYK- Chemie, ドイツ) である。いかなる適切な濃度の流動性向上剤も、たとえば約

50

0.5 ~ 4 wt% で表面被覆用組成物中に存在しうる。

【0036】

消泡剤は成分の混合に際して表面被覆用組成物中の泡の存在を低減するために添加されうる。いかなる適切な消泡剤も本発明の表面被覆用組成物に使用されうる。1つの好適な消泡剤はDISBERBYK 035 (BYK - Chemie、ドイツ)である。いかなる適切な濃度の消泡剤も、たとえば約0.01 ~ 3 wt%で、表面被覆用組成物中に存在しうる。

【0037】

界面活性剤は被覆組成物の表面張力を低減するために添加されうる。いかなる適切な界面活性剤も本発明の表面被覆用組成物において使用されうる。1つの好適な界面活性剤はSURFYNOL 104 BC (Air Products & Chemicals, Inc.)である。いかなる適切な濃度の界面活性剤も、たとえば約0.01 ~ 3 wt%で、表面被覆用組成物中に存在しうる。

10

【0038】

表面被覆用組成物の耐食性をさらに高めるために、さび止め剤が組成物中に存在しうる。種々のさび止め剤が本発明に適切である。1つの好適なさび止め剤は安息香酸アンモニウムである。いかなる適切な濃度のさび止め剤も、たとえば約0.01 ~ 2 wt%で、表面被覆用組成物中に存在しうる。

【0039】

pH調節剤は表面被覆用組成物のpHを調節するために添加されうる。組成物のpHは表面被覆用組成物に通常適切な範囲に維持される。いかなる適切なpH調節剤も本発明の表面被覆用組成物に使用されうる。たとえば、pHは酸(たとえば鉱酸、酸性カチオン交換樹脂等)または塩基(たとえばアルカリ金属水酸化物、塩基性アニオン交換樹脂等)の添加により調節されうる。1つの好適なpH調節剤は水酸化アンモニウムである。いかなる適切な濃度のpH調節剤もたとえば約1 ~ 4 wt%で、表面被覆用組成物中に存在しうる。

20

【0040】

耐食性は、基体の表面が引っかかれ塩スプレーにさらされた後に、本発明の表面被覆用組成物で被覆された表面の発泡、クラック発生、汚損および/または他の目だった損傷(たとえば、さび)の程度(もしあれば)を視覚的に検査することにより特徴づけられうる。好適には、表面被覆用組成物は約6ヶ月以上(たとえば約1年以上)その組成物耐性を保持する。本発明の表面被覆用組成物はこの分野で従来公知の被覆用組成物に比べて、望ましくは少ない発泡を示し、被覆は引っかきの領域内で汚損が少なく、そして引っかきの付近での基体への損傷は、被覆基体の表面が引っかかれ、塩スプレーにさらされた後も少ない。

30

【0041】

本発明の表面被覆用組成物は、基体への付着後に、つや消し効果によっても特徴づけられる。もしこのようなつや消し仕上げが所望ならば、表面被覆用組成物は50光沢単位以下の60°光沢レベルにより特徴づけられる(BYK - Gardner光沢計で測定して)。もっと好適には、表面被覆用組成物は、40光沢単位以下(たとえば光沢度30以下)の光60°光沢レベルにより特徴づけられる。つや消し表面は多くの用途について望ましい。たとえば、学校、病院および大学において表面の低減した輝きは目ざわりな機会を少なくし、集中力がそのような環境でもっと良好になる。そのような仕上げは、時間が経過するにつれて目ざわりになる傾向が比較的少ないことを示す。なぜなら小さなひっかき傷および欠陥が光沢表面上よりも明らかでないからである。

40

【0042】

耐食性表面被覆用組成物は単独で基体に塗布され得、または他の被覆用組成物と組合せて使用されうる。通常、耐食性表面被覆用組成物は基体への被覆用組成物に続く層の接着を高めるためにプライマー(すなわち、下塗り)として使用される。

【0043】

50

さらに本発明は、(a)疎水性金属酸化物を用意すること、そしてその金属酸化物は湿式法により製造され、かつ少なくとも $350\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有すること、ならびに(b)金属酸化物を樹脂と混合して表面被覆用組成物を生成させること、を含む耐食性被覆用組成物を製造する方法をさらに提供する。任意には、樹脂および金属酸化物は適切なキャリアとともに一緒に混合されうる。樹脂、疎水性金属酸化物、キャリア、および組成物の特性は本発明の表面被覆用組成物に関して、上述したとおりである。表面被覆用組成物の他の可能な成分も同様に上述したとおりである。

【0044】

さらに本発明はここで開示される表面被覆用組成物で被覆された表面を有する基体をも包含する。表面被覆用組成物の塗布のために適したいかなる基体も本発明により考慮される。好適には、基体は金属もしくは他の無機表面(たとえばコンクリート)を含む。

10

【0045】

さらに本発明はここで述べる表面被覆用組成物で基体表面を被覆することを含む、基体に耐食性を付与する方法を提供する。基体はいかなる適切な基体であってもよい(たとえばここで述べるように)。

【0046】

基体はいかなる適切な方法によっても表面被覆用組成物で処理されうる。たとえば、表面被覆用組成物はエアレス、および静電スプレー、ブラッシング、ディップ、フローコートおよびロールコーティングにより基体に塗布されうる。本発明の表面被覆用組成物の1回の塗布は基体に耐食性を付与するのに十分でありうるが、1回より多い被覆が塗布されうる。さらに、被覆の柔軟性および接着性は種々の製造作業のための部分に基体のおくれた形成を可能にするのに十分である。

20

【実施例】

【0047】

さらにこの例は本発明を説明するが、もちろんその範囲を決して限定するように解釈されるべきでない。特に、この例は従来 of 表面被覆用組成物と比べて、本発明の表面被覆用組成物の優れた耐食特性を例示する。

【0048】

本発明でない2つの比較例(組成物AおよびB)および本発明の組成物(組成物C)が表1に述べるような出発時点の組成物を用いて調製され、そして組成物BおよびCについては、つづいて製造の粉碎段階で、疎水性シリカを添加した。

30

【0049】

【表 1】

表 1

成分	量 (wt. %)
長油エポキシエステル樹脂	40
脂肪族アルカン	10.25
オクトン酸カルシウム	0.2
大豆レシチン	0.2
酸化亜鉛	4
有機修飾ケイ酸塩	4
二酸化チタン	14
酸化鉄	0.8
タルク	7
炭酸カルシウム	9
雲母	6
メチルプロポキシプロパノール	3.5
ナフテン酸コバルト6%	0.15
ナフテン酸カルシウム10%	0.3
メチルエチルケトオキシム	0.6

10

20

【 0 0 5 0 】

組成物 A はそれに疎水性シリカを添加しないで出発時点の配合から生成される。組成物 B および C は、出発時点の配合に、乾式法により製造された疎水性シリカ（たとえば、Degussa から入手しうる 0.5% Aerosil（登録商標）972 フュームドシリカ）もしくは、湿式法で製造された疎水性シリカ（たとえば、0.5 wt% シリカエーロゲル）をそれぞれ添加して生成された。ついで、これらの 3 つの表面被覆用組成物の性能が耐食性試験で評価された。特に、組成物 A ~ C のそれぞれは別々の金属基体に塗布され、乾燥された。ついで、それぞれの被覆基体は下にある金属をさらすために引っかかれた。ついで、標準的な塩スプレー試験が Liebig SL1000 塩スプレーキャビネットを用いて DIN 53167 にしたがって実施され、そこでは各被覆基体は約 168 時間、約 35 の温度にさらされて、5 wt% NaCl 溶液に連続してスプレーされ、この期間経過後に被覆基体は腐食試験について視覚的に試験された（たとえば発泡、クラック発生および汚損）。この試験の結果は表 2 に示される。

30

【 0 0 5 1 】

【表 2】

表 2

表面被覆用組成物	表面積 (m^2/g)	メジアン粒径 (μm)	タップ密度 (g/cm^3)	目立った損傷
組成物 A	— (n/a)	— (n/a)	— (n/a)	著しい発泡、クラック発生および汚損
組成物 B	110	0.02	0.05	著しい発泡および汚損；わずかなクラック発生
組成物 C	690	7.6	0.04	わずかな発泡、クラック発生および汚損

10

【 0 0 5 2 】

これらの結果に示されるように、本発明の表面被覆用組成物（組成物 C）は金属基体に塗布されたときに腐食に対して改良された保護を示した。疎水性シリカを含まない組成物（組成物 A）は腐食に対して最小の保護を与えるが、疎水性フェームドシリカを含む組成物（組成物 B）はクラック発生の可能性を減少させるようにみえた。しかし、乾燥法により得られる疎水性シリカを含む組成物（組成物 B）はある程度の耐腐食性を示すけれども、この組成物は本発明の表面被覆用組成物（組成物 C）のようには成し遂げないことが、この結果から明らかである。

20

【 0 0 5 3 】

刊行物、特許出願、および特許を含む、ここで引用されるすべての文献は、参照により全体をここに組み入れられる。

【 0 0 5 4 】

本発明は、好適な態様について強調して説明されているが、好適な態様の変形も使用され得、そして本発明は特にここに説明されていない別の方法で実施されうることが意図されていることは当業者に明らかであろう。したがって、本発明は、請求項に記載される本発明の精神および範囲内に包含されるすべての変更を含む。

30

フロントページの続き

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 フィエルト, レクス ヤメス

ドイツ連邦共和国, 67549 ボルムス, イム レメルガルテン 9

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開平08-209029(JP, A)

特開平04-176366(JP, A)

特開平09-208215(JP, A)

特開2003-510443(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D