

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-513275

(P2005-513275A)

(43) 公表日 平成17年5月12日(2005.5.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**C23C 22/53**  
**C08K 5/00**  
**C08L 101/02**  
**C23C 18/16**  
**C23C 22/56**

F 1

C23C 22/53  
C08K 5/00  
C08L 101/02  
C23C 18/16  
C23C 22/56

テーマコード(参考)

4 J 002  
4 K 022  
4 K 026  
4 K 044

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-556576 (P2003-556576)	(71) 出願人	595123069 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 テーー 67056 ル ートビヒシャフェン (番地なし)
(86) (22) 出願日	平成14年12月27日 (2002.12.27)	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(85) 翻訳文提出日	平成16年8月25日 (2004.8.25)	(72) 発明者	フェルナンデス ゴンザレス, モニカ ドイツ、69121、ハイデルベルク、シ ュトイベンシュトラーセ、14
(86) 國際出願番号	PCT/EP2002/014786	(72) 発明者	イエーガー, ハンス-ウルリヒ ドイツ、67434、ノイシュタット、エ ルシヒヴェーク、31
(87) 國際公開番号	W02003/056062		
(87) 國際公開日	平成15年7月10日 (2003.7.10)		
(31) 優先権主張番号	101 64 671.2		
(32) 優先日	平成13年12月27日 (2001.12.27)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属処理のためのポリマー誘導体

## (57) 【要約】

本発明は、a) アミノ基含有ポリマー(成分A a)、少なくとも1種の芳香族化合物(成分A b)、および場合によりアルデヒド(成分A c)から構成される成分Aとしての少なくとも1種のポリマー、b) 成分Bとしての上記ポリマーを溶解し、分散させ、懸濁させ、または乳化させるのに適した水または別の溶媒、c) 場合により、成分Cとしての界面活性化合物、分散剤、懸濁剤、および/または乳化剤、を含む金属表面処理のための組成物、および金属または合金をプラスチック表面上に堆積させるための組成物に関する。本発明はさらに、金属またはプラスチック表面を上記ポリマー(成分A)と接触させる、金属表面処理のための方法および金属または合金をプラスチック表面上に堆積させるための方法に関する。本発明はさらに、金属表面処理および金属または合金のプラスチック表面上への堆積のために上記ポリマー(成分A)を使用する方法、および特別な成分A a'、A b'、およびA c'から構成されるポリマーに関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- a ) 成分 A としての、  
 a a ) 成分 A a としての少なくとも 1 種のアミノ基含有ポリマー、  
 a b ) フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である、成分 A b としての少なくとも 1 種の芳香族化合物、  
 a c ) 場合により、成分 A c としてのアルデヒド、  
 から構成される、少なくとも 1 種のポリマー、  
 b ) 成分 B としての、前記ポリマー（成分 A ）を溶解し、分散させ、懸濁させ、または乳化させるのに適した水または別の溶媒、  
 c ) 場合により、成分 C としての、界面活性化合物、分散剤、懸濁剤、および / または乳化剤、  
 を含む、金属表面を処理するための組成物。

## 【請求項 2】

- a ) 成分 A としての、  
 a a ) 成分 A a としての少なくとも 1 種のアミノ基含有ポリマー、  
 a b ) フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である、成分 A b としての少なくとも 1 種の芳香族化合物、  
 a c ) 場合により、成分 A c としてのアルデヒド、  
 から構成される、少なくとも 1 種のポリマー、  
 b ) 成分 B としての、前記ポリマー（成分 A ）を溶解し、分散させ、懸濁させ、または乳化させるのに適した水または別の溶媒、  
 c ) 場合により、成分 C としての、界面活性化合物、分散剤、懸濁剤、および / または乳化剤、  
 を含む、プラスチック表面上に金属または合金を堆積させるための組成物。

## 【請求項 3】

- 前記成分 A 、成分 B 、および場合により成分 C の他に、  
 d ) 成分 D としての、遷移金属のカチオン、遷移金属のオキソアニオン、フルオロメタラートまたはランタノイドを基礎とした少なくとも 1 種の塩、酸、または塩基、および / または、  
 e ) 成分 E としての、リン酸、硫酸、スルホン酸、硝酸、フッ化水素酸、および塩化水素酸からなる群から選択された少なくとも 1 種の酸、および / または、  
 f ) 成分 F としての、少なくとも 1 種の別の腐蝕防止剤、および / または、  
 g ) 成分 G としての、C e 、N i 、C o 、V 、F e 、Z n 、Z r 、C a 、M n 、M o 、W 、C r 、および / またはB i の化合物、および / または、  
 h ) 成分 H としての、別の助剤および添加剤、  
 を含む、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 4】

- 前記成分 A 、成分 B 、および場合により成分 C の他に、  
 i ) 成分 I としての、少なくとも 1 種の金属酸化物および / または金属塩、  
 j ) 場合により、成分 J としての少なくとも 1 種の錯化剤、  
 k ) 場合により、成分 K としての、少なくとも 1 種の酸またはその酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、および、  
 l ) 場合により、成分 L としての別の付加物、  
 を含む、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

## 【請求項 5】

- 金属表面を、  
 a a ) 成分 A a としての少なくとも 1 種のアミノ基含有ポリマー、  
 a b ) フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である、成分 A b としての少なくとも 1 種の芳香族化合物、および、

10

20

30

40

50

a c ) 場合により、成分 A c としてのアルデヒド、  
から構成されるポリマー（成分 A ）と接触させることを含む、金属表面を処理する方法。

【請求項 6】

金属表面を請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物と接触させることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法

【請求項 7】

- a ) 場合により、金属表面を洗浄して油、脂肪、および埃を除去する工程、
  - b ) 場合により、水で洗浄する工程、
  - c ) 場合により、本発明において使用される前記ポリマー（成分 A ）の存在下または不存在下で酸洗いして鏽または他の酸化物を除去する工程、
  - d ) 場合により、水で洗浄する工程、
  - e ) 本発明において使用される前記ポリマー（成分 A ）の存在下で金属表面を処理する工程、
  - f ) 場合により、水で洗浄する工程、
  - g ) 場合により、本発明において使用される前記ポリマー（成分 A ）の存在下または不存在下で後処理する工程、
- を含むことを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

金属表面を請求項 2 または 4 に記載の組成物と接触させることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 9】

プラスチック表面を、  
a a ) 成分 A a としての少なくとも 1 種のアミノ基含有ポリマー、  
a b ) フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である、成分 A b としての少なくとも 1 種の芳香族化合物、および、  
a c ) 場合により、成分 A c としてのアルデヒド、  
から構成されるポリマー（成分 A ）と接触させることを含む、プラスチック表面上に金属または合金を堆積させる方法。

【請求項 10】

プラスチック表面を請求項 2 または 4 に記載の組成物と接触させることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

化学的なまたは電気化学的な金属の堆積を行なうことを特徴とする、請求項 8 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】

金属表面の処理のために、  
a a ) 成分 A a としての少なくとも 1 種のアミノ基含有ポリマー、  
a b ) フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である、成分 A b としての少なくとも 1 種の芳香族化合物、および、  
a c ) 場合により、成分 A c としてのアルデヒド、  
から構成されるポリマーを使用する方法。

【請求項 13】

プラスチック表面上に金属または合金を堆積させるために、  
a a ) 成分 A a としての少なくとも 1 種のアミノ基含有ポリマー、  
a b ) フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である、成分 A b としての少なくとも 1 種の芳香族化合物、および、  
a c ) 場合により、成分 A c としてのアルデヒド、  
から構成されるポリマーを使用する方法。

【請求項 14】

a ) 成分 A ' a としての、ビニルアミン、ビニルホルムアミドおよびリシンからなる群

10

20

40

50

から選択された少なくとも 1 種の繰返し単位から構成された少なくとも 1 種のポリマーまたはコポリマー、

b ) 成分 A ' b としての、ベンゾキノン、フェノール、またはピロカテコール、および

c ) 場合により、成分 A ' c としてのアルデヒド、

から構成されるポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属表面を処理するための組成物、腐蝕保護のために金属表面を処理する方法、金属表面を処理するためにポリマーを使用する方法、および金属表面を処理するのに適したポリマーに関する。本発明はまた、プラスチック表面上に金属または合金を堆積させるための方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

金属を含む製品の製造、加工および使用において、金属の腐蝕が問題となっている。そのため、腐蝕を阻止したまま遅延させる目的で、保護膜および腐蝕防止剤が使用される。保護膜は金属に恒久的に適用されるのに対し、腐蝕防止剤は金属と接触すると腐蝕を起すかまたは加速する物質、特に液体混合物に添加されるのが好ましい。保護膜および腐蝕防止剤の両方ともが、ポリマーを含むかまたはポリマーの形態で存在する。特に、毒性のあるクロム酸塩を使用する必要のない組成物が注目されている。このような組成物は、先行技術においても知られている。

20

【0003】

U S 4 9 9 2 1 1 6 号公報は、クロムを含まない水性組成物およびアルミニウムを処理する方法を記載している。この組成物は、リン酸イオンと Zr 、 Ti 、 Hf および Si からなる群から選択された元素を含む化合物であってフルオロジルコン酸、フルオロチタン酸、フルオロハフニウム酸、およびフルオロ珪酸を基礎とした化合物とを含んでいる。この組成物はさらに、ポリアルケニルフェノールおよびタンニンからなる群から選択された化合物とアミンとのマンニッヒ反応によって得られたポリフェノールを含む。 U S 4 9 9 2 1 1 6 号によると、上述の組成物によって処理されたアルミニウム表面は、接着力および腐蝕耐久性について、クロムを基礎とした組成物に匹敵する。

30

【0004】

W O 9 2 / 0 7 9 7 3 号パンフレットは、アルミニウムまたはアルミニウム合金を処理するための水溶性または水分散性のポリマーを含みクロムを含まない腐蝕保護剤に関する。 W O 9 2 / 0 7 9 7 3 号の組成物は、水の他に、フルオロジルコン酸、場合により分散 SiO<sub>2</sub> 、非水溶媒、界面活性剤および 3 - ( N - C<sub>1</sub> - 4 アルキル - N - 2 - ヒドロキシエチルアミノメチル ) - 4 - ヒドロキシスチレンを含む酸性水溶液を含有する。 W O 9 2 / 0 7 9 7 3 号によると、この特別な組成物は、アルミニウム表面を処理するのに特に適している。

40

【0005】

D E - A - 1 0 0 1 0 7 5 8 号公報は、少なくとも 90 % が亜鉛、アルミニウムおよび / またはマグネシウムおよび / またはこれらの金属どうしの合金またはこれらの金属と他の成分との合金からなる金属性の表面を少なくとも部分的に有する車体または家庭用品の腐蝕保護のための処理方法に関する。この方法により、表面の洗浄、不動態化、および被覆が行なわれる。不動態化のために、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Si および / または B の複合フッ化物に加えて有機ポリマーを含む水溶液が使用される。使用される有機ポリマーは、ポリ - 4 - ビニルフェノール化合物が好ましい。これらのポリビニル化合物は、好ましくはホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドと二級有機アミンとポリビニルフェノールを縮合させることによって得ることができる。

50

【0006】

【特許文献 1】 U S 4 9 9 2 1 1 6 号公報

【特許文献 2】 W O 9 2 / 0 7 9 7 3 号のパンフレット

【特許文献 3】 D E - A - 1 0 0 1 0 7 5 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

金属表面に腐蝕防止剤および保護フィルムを適用する際の重要性および広範な用途の観点から、保護膜および腐蝕防止剤に対しては、金属表面に対する付着性、防護性能および疎水性のような保護膜および腐蝕防止剤の種々の特性によって、処理された金属表面に要求される厳しい要求を満足できるようにすることが特に要求される。その上、保護フィルムおよび／または腐蝕防止剤の成分は、十分な量を得ることができると共にできるだけ安価であるべきである。

【0008】

本発明の目的は、改良された腐蝕保護性、続いて適用される被覆（例えば、表面被覆または金属付着）に対する改良された付着特性、不動態化、（艶だし、酸洗い、電解研磨と組み合わせた）平滑度の向上した表面、のような改良点の少なくとも1つを金属表面にもたらすような金属表面を処理するための組成物を提供することである。本発明の別の目的は、金属または本発明の組成物のための成分として好適なポリマーの表面処理法であって上述の要求を満足する表面処理法を提供することである。さらに、本発明の別の目的は金属を堆積させるための添加物を提供することである。さらなる目的は、プラスチック表面上に金属または合金を堆積させるための組成物および方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

発明者等は、上記目的が、

a ) 成分 A としての、

  a a ) 成分 A a としての少なくとも1種のアミノ基含有ポリマー、

  a b ) フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である、成分 A b としての少なくとも1種の芳香族化合物、

  a c ) 場合により、成分 A c としてのアルデヒド、

から構成される、少なくとも1種のポリマー、

  b ) 成分 B としての、上記ポリマー（成分 A ）を溶解し、分散させ、懸濁させ、または乳化させるのに適した水または別の溶媒、

  c ) 場合により、成分 C としての、界面活性化合物、分散剤、懸濁剤、および／または乳化剤、

を含む、金属表面を処理するための組成物によって達成されることを発見した。

【0010】

本発明の組成物は、金属処理のための全ての工程、特に金属表面の腐蝕が起こる可能性のある金属処理工程において使用することができる。このような工程の例としては、金属表面の好ましくはクロムを含まない不動態化処理、特にリン酸塩処理、金属表面の酸洗い、金属表面の密封処理、例えばニッケル、亜鉛、スズ、銅、合金の堆積による金属表面上への金属の堆積処理が挙げられる。さらに、組成物を表面被覆材料または錆転換剤を製造するために使用することができる。上述の工程において、特に金属表面の不動態化および金属表面への金属堆積と関連する工程において、本発明において新規に使用されるポリマー（成分 A ）を含む組成物は、効果的な保護作用を示し、かつ保護フィルムおよび／またはその上に施された被覆（例えば表面被覆、または化学的にまたは電気化学的に堆積された金属被覆）の効果的な付着特性をもたらす。さらに、本発明の組成物は、例えばプリント配線基板の製造において、プラスチック表面上に金属を堆積するために使用することもできる。

【0011】

本発明の組成物は、金属表面の腐食が発生する可能性があるかまたは腐蝕を防止する必

10

20

30

40

50

要のある金属の表面処理の工程において使用される腐蝕防止剤組成物を含むのが好ましい。

【0012】

好適な金属表面は、一般的には、アルミニウム合金、マグネシウム合金、鋼、銅、亜鉛、スズ、ニッケル、クロム、およびこれらの金属の慣用的な工業用合金からなる群から選択される慣用の工業用材料のものである。さらに、好適な金属表面は、貴金属、特に金、銀およびこれらの合金のものである。また、一般的に、亜鉛およびその合金、好ましくは金属亜鉛、亜鉛／鉄、亜鉛／ニッケル、亜鉛／マンガン、または亜鉛／コバルト合金、スズおよびその合金、好ましくは金属スズ、Cu、Sb、Pb、Ag、BiおよびZnを含むスズの合金、特に例えばプリント配線基板の製造および加工においてはんだとして使用される合金、および銅、好ましくはプリント配線基板および金属化されたプラスチック部品上に使用される形態の銅からなる群から選択された、化学的にまたは電気化学的に製造可能な慣用の工業用金属被覆も好ましい。

【0013】

本発明の組成物を金属表面の不動態化または酸洗い、特にリン酸塩処理のために使用するためには、使用される金属表面は、鋼、鉄、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、および／またはこれらの金属どうしまたはこれらの金属と他の成分との合金のものであるのが好ましい。このような場合には、亜鉛、アルミニウムおよびこれらの金属と他の成分との合金のものであるのが特に好ましい。

【0014】

本発明の組成物が金属表面への金属の堆積のために使用される場合には、亜鉛、亜鉛合金、銅およびニッケルを堆積させる場合には鋼表面が、スズ（スズ合金を含む）を堆積させる場合には銅および鋼が好ましい。

【0015】

本発明の組成物を前処理していない金属表面を処理するために使用することもできる。しかしながら、好ましくは、金属表面は、少なくとも本発明の組成物による処理の前に洗浄しておくのが好ましい。この洗浄は、種々の操作の中でも特に金属表面の脱脂操作を含むのが好ましい。好適な洗浄方法および脱脂方法は、当業者に公知である。本発明の組成物を、金属表面の酸洗い操作または不動態化操作に続く加工工程、例えば表面被覆工程において使用することもできる。本発明の組成物は、当業者に公知の添加物を含む洗浄用、酸洗い用、または研磨用調製物として使用することもでき、それに対応する工程において使用することができる。

【0016】

本発明の組成物は、プラスチック表面上への金属または合金の堆積のために使用することもできる。従って、本発明はさらに、

a) 成分Aとしての、

a a) 成分Aaとしての少なくとも1種のアミノ基含有ポリマー、

a b) フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である、成分Abとしての少なくとも1種の芳香族化合物、

a c) 場合により、成分Acとしてのアルデヒド、

から構成される、少なくとも1種のポリマー、

b) 成分Bとしての、上記ポリマー（成分A）を溶解し、分散させ、懸濁させ、または乳化させるのに適した水または別の溶媒、

c) 場合により、成分Cとしての、界面活性化合物、分散剤、懸濁剤、および／または乳化剤、

を含む、プラスチック表面上に金属または合金を堆積させるための組成物をも提供する。

【0017】

本発明の組成物は、プラスチック表面にニッケルおよび銅を堆積させるため、例えばプリント配線基板を製造する際に銅を堆積させるために好ましい。プラスチック表面は、金

10

20

30

40

50

属化処理のために、慣用の工業的な工程を使用して準備される。本発明の組成物は、プラスチックを金属化するために使用されるが、適当な場合には、金属化操作の前処理として使用することもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本明細書において、「組成物」と言う語は、直接使用可能な組成物と濃縮物の両方を示すために使用される。各成分について以下に示される濃度は、直接使用可能な組成物に対するものである。濃縮物においては、各成分の濃度は対応して大きくなることは当業者に自明である。

【0019】

成分 A

成分 A は、成分 A a としての少なくとも 1 種のアミノ基含有ポリマー、および、フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である成分 A b としての少なくとも 1 種の芳香族化合物、から構成される。場合により、このポリマーは、成分 A c として、アルデヒドとの反応から生じる構造ブロックを含む。

【0020】

「ポリマー」という語は、一般的には、少なくとも 3 個の繰返し単位、好ましくは 10 個以上の繰返し単位を含む化合物を意味する。新規に使用されるポリマーの重量平均分子量は、一般的には 500 ~ 5000000 の範囲、好ましくは 1000 ~ 1500000 の範囲である。ポリマーは架橋形態であってもよく、ポリマーは慣用的な工業用溶媒中で分散、乳化または懸濁可能であるが、これらの形態における分子量の制限はない。

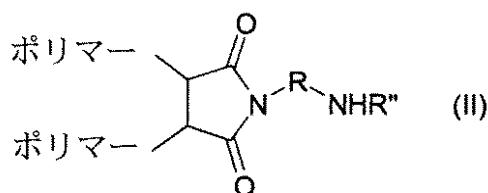
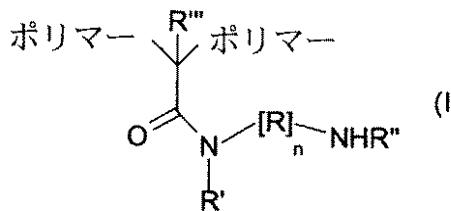
【0021】

成分 A a

成分 A a は、アミノ基含有ポリマーである。好ましく使用されるポリマーには、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ビニルホルムアミド / ビニルアミンコポリマー、ポリリシン、およびポリアミノスチレンが含まれる。また、アミノ基を少なくとも含んでいるポリアミン誘導体、例えばポリアミンとカルボン酸および / またはスルホン酸との反応生成物、またはポリアミンのカルボキシメチル化物も好ましい。さらに、ポリカルボキシラートのアミノ基含有誘導体、特にジアミンとマレイン酸、アクリル酸またはメタクリル酸繰返し単位を含むコポリマーとの反応生成物、例えばスチレン - 無水マレイン酸コポリマーとジアミンとの反応生成物、が好適であり特に好ましい。中でも、以下の式 (I) および (II) で表わされるポリマーが極めて好ましい。

【0022】

【化 1】



【0023】

これらの式において、R は有機基、好ましくはアルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、アリールアルキレン、またはアルキルアリーレン基である。この基は、異原子で中断されていてもよく、また場合により置換されていてもよい。好ましい置換基は、アルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリールまたはアリールアルキル基であるが、これらの置換基もまた異原子で中断されていてもよく、異原子を含む基で置換されていてもよい。R は、C<sub>2</sub> ~ C<sub>2</sub> - C<sub>2</sub> - アルキレン基であるのが好ましく、C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> - アルキレン基で

10

20

30

40

50

あるのが特に好ましい。 $C_{2-14}$ -アルキレン基は、-N-および-O-から選択された異原子で中断されていてもよく、 $C_{1-6}$ -アルキル基または異原子を含む基、例えばアミノ基を有していてもよい。エチル、n-ブチル、およびn-ヘキシル基が特に好ましい基である。

【0024】

$R'$ 、 $R''$ 、および $R'''$ は、互いに独立に、水素または適当な有機基を表わす。好適な有機基は、一般的にはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、およびアリールアルキルである。これらの基は、場合により、異原子で中断されていてもよくおよび/または異原子を含む基で置換されていてもよい。好ましくは、 $R'$ 、 $R''$ 、および $R'''$ は、互いに独立に、水素または炭化水素を表わし、特に好ましくは、水素、 $C_{1-6}$ -アルキル、 $C_{6-10}$ -アリールを表わし、極めて好ましくは、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピルまたはフェニルを表わす。

【0025】

アミノ基含有ポリマーは、市販されており(ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン)、また、当業者に公知の方法により製造することができる。ポリビニルアミンの好適な製造方法は、例えば、EP-A-216387、DE-A-3842820、DE-A-19526626、DE-A-19515943に記載されている。式(I)および(II)で表わされる特に好ましく使用されるポリマーは、例えば、US4046748に記載された方法に従って製造することができる。

【0026】

上記ポリマーを低分子量のアミンとの混合物の形態で使用することもできる。この場合の好適な低分子量アミンは、エチレンジアミン、 $H_2N(-C_2H_4-NH)_n-H$ ( $n=2 \sim 4$ )および $H_2N(-CH_2)_n-H$ ( $n=1 \sim 18$ 、好ましくは2、3、4、6、8、10または12)からなる群から選択される。

【0027】

アミノ基含有ポリマーは、一般的には脱塩の形態である。ビニルアミンおよびビニルホルムアミド繰返し単位を含むコポリマーの場合には、加水分解率は一般的には0.5~100%であり、好ましくは50~100%である。

【0028】

成分A b

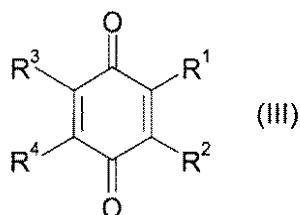
成分A bは、フェノール、またはキノン、またはフェノール構造単位またはキノノイド構造単位を有する化合物である。

【0029】

好適なキノンまたはキノン誘導体は、一般的にはo-ベンゾキノンまたはp-ベンゾキノンから誘導された化合物である。p-ベンゾキノンから誘導された化合物を使用するのが好ましい。特に好ましいのは、式(III)で表わされる化合物である。

【0030】

【化2】



【0031】

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、互いに独立に、水素またはアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、またはアリールアルキル基であることができる。好ましくは、 $R^1 \sim R^4$ は互いに独立に水素または $C_{1-14}$ -アルキル

基、C<sub>2</sub> - C<sub>14</sub> - アルケニル基、C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub> - アリール基、C<sub>5</sub> - C<sub>16</sub> - シクロアルキル基を表わす。R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> および / または R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup> は、互いに共同して飽和または不飽和の環状基を形成することもできる。この環状基は、全部で 6 個の炭素原子からなり、2 個の炭素原子は式 (I I I) における親構造から提供されている環であるのが好ましい。上述の基もアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基で置換されていてもよく、および / または、異原子で中断されていてもよく、異原子を含む基で置換されていてもよい。特に好ましくは、式 (I I I) における基 R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は互いに独立に水素およびメチルを表わす。特に好ましく使用される式 (I I I) で表わされる化合物は、ベンゾキノン、2,3,5-トリメチルベンゾキノン、2,6-ジメチルベンゾキノン、ナフトキノン、およびアントラキノンからなる群から選択される。

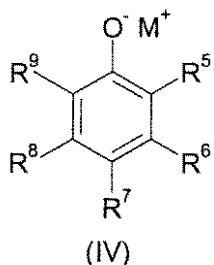
10

## 【0032】

好適なフェノールまたはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する化合物は、式 (I V) で表わされる化合物である。

## 【0033】

## 【化3】



20

## 【0034】

この式において、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> および R<sup>9</sup> は、互いに独立に、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> について示した意味を表わす。さらに、R<sup>5</sup> と R<sup>6</sup>、R<sup>6</sup> と R<sup>7</sup>、R<sup>7</sup> と R<sup>8</sup>、および / または R<sup>8</sup> と R<sup>9</sup> は、互いに共同して、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup> に対して示した環状基を形成することもできる。その上、R<sup>5</sup> ~ R<sup>9</sup> の内の 1 または 2 個の基は、-O<sup>-</sup>M<sup>+</sup> を意味することもできる。

30

## 【0035】

式 (I V) における M<sup>+</sup> は、水素またはカチオンを意味する。一般的に、M<sup>+</sup> はアルカリ金属カチオンであり、好ましくはナトリウムまたはカリウムイオンである。しかしながら、M<sup>+</sup> は 2 倍以上のカチオン、好ましくはアルカリ土類金属カチオン、Zn、Mn または Cr (I I I) カチオン、特に好ましくはマグネシウムまたはカルシウムカチオン、であってもよい。

40

## 【0036】

上述の基の他に、R<sup>5</sup> ~ R<sup>9</sup> は -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>、-NO<sub>2</sub>、ハロゲン、-COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup>、-C(O)R'、-N(R')<sub>2</sub>、-OR' (R' は水素またはアルキル、アリール、シクロアルキル、アリールアルキル、またはアルキルアリール基を意味する。)、または -SH または他の当業者に公知の官能基を意味することもできる。一般的には、基 R<sup>5</sup> ~ R<sup>9</sup> のうちの 1 個のみが最後に示した意味のうちの 1 つを有する。

40

## 【0037】

式 (I V) で表わされる好ましい化合物は、1-、2- または 3- 値のフェノールであり、これらは上述の基で置換されていてもよい。本明細書では、上述のフェノール性化合物だけでなくその塩も好ましい。

## 【0038】

式 (I V) で表わされる特に好ましい化合物は、フェノール、4',4-ジヒドロキシ

50

ジフェニルスルフィド、ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、フェノールスルホン酸、1,4-ジヒドロキシナフタレン、ニトロフェノール、(N,N-ジメチルアミノ)-1-フェノール、ヒドロキシチオアニソール、ピロガロール、フロログルシノール、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、サリチル酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸のようなトリヒドロキシ安息香酸、エチルサリチラートのようなアルキルサリチラート、エチル3,4-ジヒドロキシベンゾアートのようなアルキル3,4-ジヒドロキシベンゾアート、プロピルガラートのようなアルキルガラート、2,3-ジヒドロキシベンゾアルデヒド、2,4-ジヒドロキシベンゾアルデヒド、2,5-ジヒドロキシベンゾアルデヒド、2,3,4-トリヒドロキシベンゾアルデヒド、((4-t-ブチル-2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ)ベンジル)イミダゾリン、(s)-2-(3,4-ジヒドロキシベンジル)-2-ヒドラジノプロピオン酸、1,2-ジヒドロキシ-4-t-ブチルベンゼン、2-(4-ヒドロキシフェノキシ)プロピオン酸、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアミン、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアミン、2,3,5-トリメチルベンゼン-1,4-ジオール、2,3-ジヒドロ-1,4-ジヒドロキシアントラキノン、2,4-ジクロロフェノール、2,5-ジヒドロキシトルエン、2,5-ジメチルフェノール、2,5-ジ-t-ペンチルヒドロキノン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2-アリルフェノール、2-アミノ-4,6-ジニトロフェノール、2-ヒドロキシ-3-メチル安息香酸、2-ヒドロキシアセトフェノン、2-ヒドロキシアントラキノン、2-ヒドロキシベンゾアルデヒド、メチル2-ヒドロキシベンゾアート、2-ヒドロキシフェニル酢酸、2-ヒドロキシフェニルメチルカルバマート、2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸、2-t-ブチル-4-メチルフェノール、2-t-ブチルヒドロキノン、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、3-アミノフェノール、3-カルボキシ-2-ヒドロキシナフタレン、3-メチルフェノール、3-t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、4-(2-(3-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルプロピル)アミノ)エチル)-1,2-ジヒドロキシベンゼン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4-アセチルアミノ-1-ヒドロキシベンゼン、4-クロロフェノール、4-ジアゾ-3-ヒドロキシナフタレン-1-スルホン酸、4-ヒドロキシアセトフェノン、4-ヒドロキシ安息香酸、プロピル4-ヒドロキシベンゾアート、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシマンデル酸、4-メトキシフェノール、4-メチルフェノール、4-ニトロ-2-アミノフェノール-6-スルホン酸、5-クロロ-2-ヒドロキシトルエン、5-ニトロ-2-アミノフェノール、6-アセチルアミノ-2-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸、6-ヒドロキシナフタレン-2-スルホン酸、8-ヒドロキシ-2-メチルキノリン、8-ヒドロキシキノリン、アドレナリン、-トコフェロール、アミルメタクレゾール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビスフェノールA、ピロカテコール、ドーパミン、エストラジオール、ヒドロキノン、イサチンビスクレゾール、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシアニリン、N,N-ジエチル-m-アミノフェノール、N,N-ジメチル-2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアミンスルファート、N,N-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルエチルアミン、N,N'-ジサリチラルエチレンジアミン、オクタデシル3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート、オクチルフェノール、p-ドデシルフェノール、およびp-イソノニルフェノールである。上述のフェノール製化合物の他に、その塩も好ましい。

## 【0039】

フェノールおよびピロカテコールを使用するのが特に好ましい。

## 【0040】

## 成分A c

ポリマー(成分A)は、場合により、更なる成分として、成分A cのアルデヒドから構成される。この更なる成分は、例えば、ポリマーをマンニッヒ反応により製造する場合に存在する。一般的には、好適なアルデヒド成分A cには、全てのアルデヒドが含まれる。

10

20

30

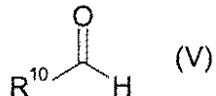
40

50

式 (V) で表わされるアルデヒドを使用するのが好ましい。

【0041】

【化4】



【0042】

上式において、R<sup>10</sup> は水素、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、またはアルキルアリールを意味する。この場合には、R<sup>10</sup> は異原子または異原子を有する基で置換されていてもよい。R<sup>10</sup> に対する上述の基は、異原子で中断されていてもよい。基 R<sup>10</sup> は、水素、C<sub>1</sub> - C<sub>14</sub> - アルキル基、C<sub>2</sub> - C<sub>14</sub> - アルケニル基、C<sub>5</sub> - C<sub>16</sub> - シクロアルキル基、C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub> - アリール基、C<sub>7</sub> - C<sub>14</sub> - アリールアルキル基、C<sub>7</sub> - C<sub>18</sub> - アルキルアリール基であるのが好ましい。これらの基は、異原子を含みハロゲン、好ましくは塩素または臭素、NO<sub>2</sub>、SH、OH、アセチル、カルボキシル、および -C(O)-フェニルからなる群から選択された基で置換されていてもよく、てもよく、異原子で中断されていてもよい。基 R<sup>10</sup> 自身もまた、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、またはアリールアルキルで置換されていてもよく、これらの基も異原子を含む基を有していてもよく、および / またはこれらの基の鎖および / または環が異原子によって中断されていてもよい。

【0043】

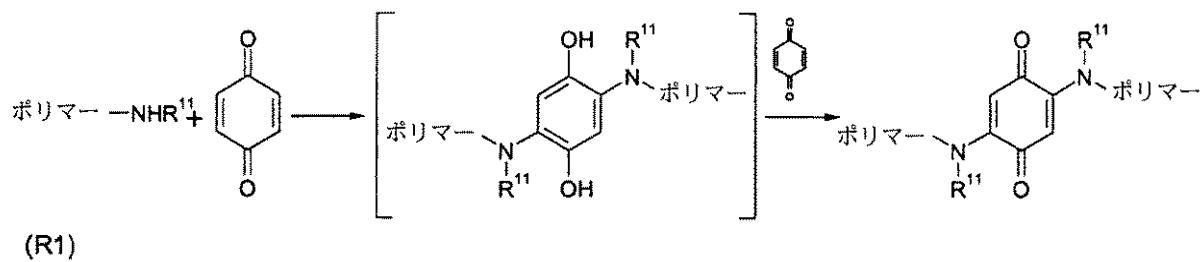
特に好ましい成分 A<sub>c</sub> は、ホルムアルデヒド、エタナール、プロパナール、ブタナール、シトロネラール、ベンゾアルデヒド、2 - クロロベンゾアルデヒド、2 - ヒドロキシベンゾアルデヒド、2 - プロペナール、3,3 - ジメチルアクリロイン、4 - メチルベンゾアルデヒド、4 - (1,1 - ジメチルエチル)ベンゾアルデヒド、アニスアルデヒド、4 - クロロベンゾアルデヒド、3 - ヒドロキシ - 2,2 - ジメチルプロパナール、7 - ヒドロキシ - 3,7 - ジメチルオクタナール、N - ヘキサナール、2 - フルフラール、メチル - 3 - メチル - 4 - オキソ - 2 - プテノアート、3 - メチルブタナール、2 - エチル - ヘキサナール、2 - メチルプロパナール、2 - フェニルプロピオンアルデヒド、3,7 - ジメチルオクタ - 2,6 - ジエン - 1 - アール、4 - (1,1 - ジメチルエチル) - 2 - メチルベンゾプロパナール、ペントナール、2 - メチルペントナール、2 - メチル - 2 - ペントナール、3 - アセチルオキシ - 2 - メチルプロパナール、4 - アセトキシ - 2 - メチル - 2 - ブテナール、3 - ホルミルピナン、4 - ベンジルオキシベンゾアルデヒド、2 - メチル - 4,4 - ジアセトキシ - 2 - ブテナール、2 - メチル - 2 - プロペナール、テレフタルアルデヒド、3 - (4 - メチルフェニル) - 2 - メチル - 2 - プロペナール、4 - ホルミル安息香酸、3 - ニトロベンゾアルデヒド、3 - ホルミル - 4 - メチルテトラヒドロピラン、2 - メチル - 3 - メチルチオプロパナール、メチル - 2 - ホルミル - 2 - メチルプロピオナート、o - フタルアルデヒド、レチナール、3 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - メチル - 2 - プロペナール、2,3 - ジフェニルプロペナール、メチル - 3 - ホルミル - 2 - メチルプロピオナート、およびシンナムアルデヒドからなる群から選択された少なくとも 1 種の成分を含む。

【0044】

ポリマー (成分 A) は、当業者に公知の方法によって製造することができる。好ましいポリマーは、ミカエル反応 (R1) によって得られたポリマー、およびマンニッヒ反応 (R2) において好適なアルデヒド (成分 A<sub>c</sub>) を添加して得られたポリマーである。以下の式は、例としてベンゾキノンを含むミカエル反応 (R1) を示す。

【0045】

## 【化5】



10

## 【0046】

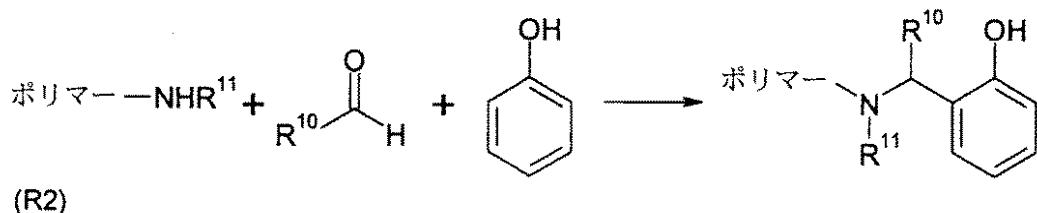
上式において、 $R^{11}$  は使用されるアミノ基含有ポリマー（成分Aa）に依存した水素または有機基を示す。好ましくは、 $R^{11}$  は水素またはメチルである。

## 【0047】

同様にポリマー（成分A）を製造するために好ましく使用されるマンニッヒ反応（R2）を、以下の式に示す。以下の式は、例としてフェノールを含んでいる。

## 【0048】

## 【化6】



20

## 【0049】

上式において、 $R^{10}$  および $R^{11}$  は、上述した意味を表わす。

## 【0050】

本発明の組成物において、成分Aは、組成物1Lに対して一般的に0.01~400g/L、好ましくは0.2~100g/L、特に好ましくは1~50g/Lの量で使用される。成分Aの適確な量は、それぞれの金属表面処理の方法および処理される金属表面に依存する。

## 【0051】

## 成分B

成分Bは、ポリマー（成分A）を溶解し、分散させ、懸濁させ、または乳化させるのに適した水または他の溶媒である。水の他の好適な溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、およびキシレンのような脂肪族または芳香族の溶媒、塩化メチレン、クロロホルムのようなハロゲン化溶媒、メタノールおよびエタノールのようなアルコール、ジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランのようなエーテル、ポリエーテル、特にポリエチレンジリコール、アセトンのようなケトン、およびこれらの溶媒どうしありおよび/またはこれらの溶媒と水との混合物が挙げられる。溶媒として水のみを使用するのが特に好ましい。

## 【0052】

pHは、用途に応じて決定される。例えば、酸洗い浴およびリン酸塩処理浴は一般的に酸性が強く、電気メッキ浴は、浴の性質に依存して酸性または塩基性を示す。特別な用途に適したpHの値は、当業者に公知である。

## 【0053】

水または他の溶媒の量は、本発明の組成物が直接使用可能な組成物であるのか濃縮物であるのかに關係し、最終用途にも關係する。典型的には、水または他の溶媒の量は、直接

30

40

50

使用可能な組成物に対して示された各成分の濃度に関係する。

【0054】

成分C

場合により、本発明の組成物は、さらに界面活性化合物、乳化剤および/または分散剤を含んでいてもよい。好適な界面活性化合物は、カチオン性、アニオン性、両イオン性、または非イオン性の界面活性剤である。好適な界面活性剤の例としては、R-EOn/POn型のアルキルおよびアルケニルアルコキシラートである。上式において、Rは一般的には直鎖状または分枝状のC<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-アルキル基、好ましくはC<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-アルキル基を意味し、EOはエチレンオキシド単位を、POはプロピレンオキシド単位を意味する。EOとPOのシーケンス配列は任意であり、nおよびmは互いに独立に1より大きく100未満であり、好ましくは3より大きく50未満である。例としては、Emulan (登録商標)、Lutensol (登録商標)、およびPlurafac (登録商標) (BASF製)、アルキルフェノールエトキシラート、EO/POブロックコポリマー (Pluronics (登録商標))、BASF製)、アルキルエーテルスルファート、およびquatsとも言われるアルキルアンモニウム塩が挙げられる。

10

【0055】

本発明の組成物におけるこれらの成分の量は、一般的には0.01~100g/L、好ましくは0.1~20g/Lである。

【0056】

好ましい1形態において、本発明の組成物は、金属表面の処理のために使用され、成分A、B、および場合によりCのほかに、

20

d) 成分Dとしての、遷移金属のカチオン、遷移金属のオキソアニオン、フルオロメタラートまたはランタノイドを基礎とした少なくとも1種の塩、酸、または塩基、および/または、

e) 成分Eとしての、リン酸、硫酸、スルホン酸、硝酸、フッ化水素酸、および塩化水素酸からなる群から選択された少なくとも1種の酸、および/または、

f) 成分Fとしての、少なくとも1種の別の腐蝕防止剤、および/または、

g) 成分Gとしての、Ce、Ni、Co、V、Fe、Zn、Zr、Ca、Mn、Mo、W、Cr、および/またはBiの化合物、および/または、

30

h) 成分Hとしての、別の助剤および添加剤、

を含む。

【0057】

これらの組成物は、特に本明細書において言及した金属表面の酸洗いまたは不動態化、特にリン酸塩処理に好適である。

【0058】

成分D

好適な成分Dは、遷移金属のカチオン、遷移金属のオキソアニオン、フルオロメタラートまたはランタノイドを基礎とした塩、酸、または塩基である。好適な遷移金属カチオンは、特にTi(IV)、Zr(IV)、Hf(IV)および/またはSi(IV)のフルオロメタラートであり、特に好適なランタノイドはCeである。また、タンゲスタートおよびモリブダートも好ましい。

40

【0059】

成分Dを含む本発明の組成物は、金属表面上に腐蝕保護被覆を堆積させるために、または既に金属表面上に堆積されている腐蝕被覆の腐蝕保護効果を強化するために、特に好適である。本発明の組成物において、新しく使用されるポリマー(成分A)は顕著な腐蝕保護効果を有している。

【0060】

本発明の組成物に成分Dが存在する場合には、成分Dの量は好ましくは0.02~20g/Lの範囲である。

【0061】

50

## 成分 E

成分 D に加えて、または成分 D の代わりに、本発明の組成物はさらに、リン酸、硫酸、メタンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、m - ニトロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸およびこれらの誘導体のようなスルホン酸、硝酸、フッ化水素酸、塩化水素酸からなる群から選択された少なくとも 1 種の酸を含むことができる。使用される酸の性質は、金属表面処理の種類に依存する。従って、リン酸は一般的には鋼表面をリン酸塩処理するためのリン酸塩処理浴中で使用される。この場合に、本発明の組成物はリン酸塩処理溶液である。この場合には、いわゆる“皮膜形成性でない”リン酸塩処理溶液、すなわち 2 価金属を含まない溶液、との間にある区別が設けられている。これらの皮膜形成性でないリン酸塩処理溶液は、例えば、鉄リン酸塩処理溶液の形態で存在する。リン酸塩処理溶液が 2 価金属イオン、例えば亜鉛および / またはマンガンのイオンを含んでいる場合には、リン酸塩処理溶液は皮膜形成性であるといわれる。硝酸を含む本発明の組成物は、特に亜鉛およびその合金の表面処理に好適であり、フッ化水素酸を含む組成物は、アルミニウムおよびその合金の表面処理のために特に好適である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 2 】

使用される酸の量は、用途に大きく依存する。成分 E が本発明の組成物中に存在する場合には、一般的には 0 . 2 ~ 2 0 0 g / L の範囲、好適には 2 ~ 1 0 0 g / L の範囲である。

## 【 0 0 6 3 】

## 成分 F

成分 D および / または E に加えて、または成分 D および / または E の代わりに、本発明の組成物は、少なくとも 1 種の別の腐蝕防止剤を含むことができる。好適な腐蝕防止剤は、ブチンジオール、ベンゾトリアゾール、アルデヒド、アミンカルボキシラート、アミノフェノールおよびニトロフェノール、アミノアルコール、アミノベンゾイミダゾール、アミノイミダゾリン、アミノトリアゾール、ベンゾイミダゾルアミン、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、ホウ酸と種々のアルカノールアミンとのエステル、例えばホウ酸ジエタノールアミンエステル、カルボン酸およびそのエステル、キノリン誘導体、ジベンジルスルホキシド、ジカルボン酸およびそのエステル、ジイソブチルコハク酸、ジチオホスホン酸、脂肪アミンおよび脂肪酸アミド、グアニジン誘導体、尿素およびその誘導体、塩化ラウリルピリジニウム、マレアミド、メルカブトベンゾイミダゾール、N - 2 - エチルヘキシル - 3 - アミノスルホプロピオン酸、ホスホニウム酸、フタルアミド、アルキルアルコールのアミン - およびナトリウム - 中和リン酸エステル、およびこれらのリン酸エステル自体、ポリアルコキシラートのリン酸エステル、および特にポリエチレングリコールのリン酸エステル、ポリエーテルアミン、スルホニウム塩、例えばメタンスルホン酸のようなスルホン酸、チオエーテル、チオウレア、チウラミドスルフィド、桂皮酸およびその誘導体、リン酸亜鉛、珪酸亜鉛、およびリン酸ジルコニウムおよび珪酸ジルコニウムからなる群から選択される。

## 【 0 0 6 4 】

別の腐蝕防止剤としては、ブチンジオールおよびベンゾトリアゾールを（特に銅の表面処理のために）使用するのが好ましい。

## 【 0 0 6 5 】

組成物中にこれらを使用する場合には、腐蝕防止剤は一般的には 0 . 0 1 ~ 5 0 g / L 、好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 g / L 、特に好ましくは 1 ~ 1 0 g / L の量で使用される。

## 【 0 0 6 6 】

## 成分 G

上述の成分に加えて、または場合により上述の成分の代わりに、Ce、Ni、Co、V、Fe、Zn、Zr、Ca、Mn、Mo、W、Cr および / または Bi の化合物を使用することができる。一般的には、本発明において組成物中に成分 A を使用すると、十分な腐蝕保護特性が得られるため、上述の化合物の添加は不必要である。好ましくは、本発明の組成物は Cr (IV) を含まない。にもかかわらず上述の化合物（成分 G ）を使用する場

合には、Fe、Zn、ZrおよびCaから選択された化合物を使用するのが好ましい。本発明の組成物においてこれらの化合物を使用する場合には、これらの化合物の量は一般的には0.01～100g/L、好ましくは0.1～50g/L、特に好ましくは1～20g/Lの範囲である。

【0067】

成分H

上述の成分D～Gの1種以上に加えて、本発明の組成物はさらに助剤および添加剤を含むことができる。好適な助剤および添加剤としては、伝導性顔料または伝導性充填剤、例えばリン化鉄、炭化バナジウム、窒化チタン、カーボンブラック、グラファイト、二硫化モリブデン、またはスズ-またはアンチモン-ドープ硫酸バリウム、好適にはリン化鉄が挙げられる。伝導性顔料または伝導性充填剤は、処理される金属表面の溶接性を改良するために、または後続の電気被覆材料での被覆性の改良のために、本発明の組成物に添加される。その上、特にこれらの組成物がアルミニウムを含む表面の処理のために使用される場合には、シリカの懸濁液も使用することができる。

【0068】

これらの助剤および添加剤は、一般的には微粉末、すなわち平均粒子径が一般的には0.005～5μm、好ましくは0.05～2.5μm、の形態で存在する。これらの助剤および添加剤の量は、本発明の組成物の総量に対して一般的には0.1～50質量%、好ましくは2～35質量%である。

【0069】

本発明の組成物は、さらに成形特性を改良するための添加物を含んでいてもよい。例えば、天然ロウまたは合成ロウを基礎としたロウベースの誘導体、例えばアクリル酸を基礎としたロウ、ポリエチレンロウ、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ロウまたはロウ誘導体、またはパラフィンおよびその酸化生成物が挙げられる。

【0070】

用途に依存して、本発明の組成物はスチレン、4-ヒドロキシスチレン、ブタジエン、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリラート、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリルアミド、メタクリラート、およびアクリルアミドの誘導体を基礎としたポリマー分散物を含むことができる。本発明の組成物は、ポリウレタン分散物、ポリエステルウレタン分散物またはポリウレア分散物を含むこともできる。

【0071】

本発明の組成物中に存在することができる化合物の他の群には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドのコポリマー、およびプロピレンオキシドのコポリマーが含まれる。

【0072】

本発明の組成物が粉末被覆材料中で使用される場合には、さらにエポキシ樹脂および/またはフェノール、尿素、メラミン、フェノールスルホン酸またはナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合樹脂を含むことができる。

【0073】

本発明の組成物が鋳転換剤中で使用される場合には、さらに、ポリビニルブチラールを含むことができる。

【0074】

成分Aを含む本発明の組成物の適確な調製方法に依存して、本発明の組成物は、金属表面処理のための全ての用途、特に金属表面の腐蝕が問題となる用途において使用することができる。このような用途の例としては、ベンキ剥離、金属の酸洗い、電解研磨、化学的なバリ取り、化学的または電気化学的な金属(特にCu、Ni、Pd、Zn、Co、Mn、Fe、Mg、Sn、Pb、Bi、Ag、Auおよびこれらの合金の)の堆積、化成被膜(特に濯ぎ処理しない化成被膜、すなわち、例えばアルミニウムおよび亜鉛メッキ鋼についての濯ぎ回数を減らした工程)、(特に例えばプリント配線基板における銅、および鋼についての)腐蝕保護処理、および潤滑処理および(特に常温形成における)グリース処

10

20

30

40

50

理が挙げられる。適用の方法は、慣用の工業的な方法に従うが、本発明の組成物は、目的の用途における工業的に慣用の他の成分と調合して使用され、または噴霧、浸漬、表面被覆、電気被覆のような追加の処理工程において、例えば、溶液、乳状液、分散物、懸濁物、またはエーロゾルのような本発明の腐蝕保護剤の適当な調合物を使用して金属と接触させられる。

#### 【0075】

本発明はさらに、上記成分A、成分B、および場合により成分Cの他に、  
 i ) 成分Iとしての、少なくとも1種の金属酸化物および/または金属塩、  
 j ) 場合により、成分Jとしての少なくとも1種の錯化剤、  
 k ) 場合により、成分Kとしての、少なくとも1種の酸またはその酸のアルカリ金属塩 10  
 またはアルカリ土類金属塩、および、  
 l ) 場合により、成分Lとしての別の付加物、  
 を含む、金属を堆積させるための組成物を提供する。

#### 【0076】

本発明の組成物は、金属またはプラスチック表面上に金属または合金を堆積させるのに特に好適である。好適な金属表面については既に記載した。プラスチック表面への金属または合金の堆積は、好ましくはプリント配線基板の製造において行なわれる。堆積は、化学的なまたは電気化学的な工程において行なわれるのが好ましい。

#### 【0077】

##### 成分I

好適な金属酸化物または金属塩は、Zn、Ni、Cu、Au、Pd、Sn、Co、Mn、Fe、Mg、Pb、Bi、およびAgからなる群から選択された金属の酸化物または塩である。金属は、使用される金属の形態で堆積されることもでき、また異なる金属を使用する場合には、上記金属どうしまたは上述の金属と他の金属との合金の形態で堆積させることもできる。好ましい合金は、CuZn、CuSn、CuNi、SnPb、SnAgBiCu、SnAgCu、SnBi、SnAg、SnCu、NiPd、NiP、ZnFe、ZnNi、ZnCoおよびZnMnである。合金の上述の各成分は、合金中にいかなる濃度で存在してもよい。特に好ましいのは、Zn、Cu、Niおよびこれらの金属どうしまたはこれらの金属と他の金属との合金を堆積させることである。プラスチック表面上に金属または合金を堆積させる場合には、NiおよびCuが特に好ましい。金属酸化物として使用する他に、金属は、対応する硫酸塩、スルホン酸塩、塩化物、炭酸塩、スルファミド酸塩、フッ化ホウ酸塩、シアン化物および酢酸塩から選択された金属塩として使用することができる。 30

#### 【0078】

本発明の組成物における金属イオンの濃度は、使用される金属の量に対して一般的には0.01~100g/L、好ましくは0.1~50g/L、特に好ましくは2~20g/Lの範囲である。

#### 【0079】

##### 成分J

本発明の組成物は、場合により、さらに錯化剤を含むことができる。好適な錯化剤の例には、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、エチレンジアミン(ED)、クエン酸およびこれらの化合物の塩が含まれる。 40

#### 【0080】

##### 成分K

本発明の組成物は、場合により、さらに、好ましくはHNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、蟻酸および酢酸から選択される少なくとも1種の酸またはその酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を含むことができる。酸は、一般的には0.5~700g/L、好ましくは5~200g/Lの量で使用される。

#### 【0081】

##### 成分L

20

30

40

50

上述の成分に加えて、本発明の組成物はさらに、目的の用途、堆積されるべき金属、使用される目的物および工程に依存して異なっていてもよい付加物を含むことができる。好適な付加物としては、1 - (2 - ビニルピリジニウム) - 2 - エチルスルホベタイン、1, 1 - ジメチル - 2 - プロピル - 1 - アミン、1 - ピリジニウム - 2 - エチルスルホベタイン、1 - ピリジニウム - 2 - ヒドロキシ - 3 - プロピルスルホベタイン、1 - ピリジニウム - 3 - プロピルスルホベタイン、2, 2' - ジクロロエチルエーテル、2, 5 - ジメチル - 3 - ヘキシン - 2, 5 - ジオール、2 - ブチン - 1, 4 - ジオール、2 - ブチン - 1, 4 - ジオール エトキシラート、2 - ブチン - 1, 4 - ジオール プロポキシラート、ナトリウム 3 - (2 - ベンゾチアゾリルチオ) - 1 - プロパンスルホナート、ナトリウム 3, 3' - ジチオビス(1 - プロパンスルホナート)、3 - [(アミノイミノメチル)チオ] - 1 - プロパンスルホン酸、ナトリウム 3 - [(ジメチルアミノ)チオキソメチル]チオ - 1 - プロパンスルホナート、カリウム 3 - [エトキシチオキソメチル]チオ - 1 - プロパンスルホナート、ナトリウム 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシ - 1 - プロパンスルホナート、3 - ヘキシン - 2, 5 - ジオール、ナトリウム 3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホナート、4, 4 - ジヒドロキシジフェニル スルホン、4 - メトキシベンゾアルデヒド、アルデヒド、アルキルフェニル ポリエチレンオキシド スルホプロピルエーテル カリウム塩、アルキル ポリエチレンオキシド スルホプロピル エーテル カリウム塩、例えばトリデシル / ペンタデシル ポリエチレンオキシド スルホプロピル

エーテル カリウム塩、ナトリウム アリルスルホナート、アミドスルホン酸、アルキルアルコールのアミン - およびナトリウム - 中和リン酸エステル、アミンカルボキシラート、アミノフェノールおよびニトロフェノール、アミノアルコール、アミノベンゾイミダゾール、アミノイミダゾリン、アミノトリアゾール、メチル ベンジルアセトアセタート、ベンジルアセトン、ベンゾイミダゾールアミン、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体、ベンジル ピリジン - 3 - カルボキシラート、ビスフェノールA、種々のアルカノールアミンとホウ酸のエステル、例えはホウ酸 ジエタノール エステル、カルボン酸およびそのエステル、カルボキシエチルイソチウロニウム ベタイン、キノリン誘導体、エチレンとアクリル酸のコポリマー、イミダゾールとエピクロロヒドリンのコポリマー、イミダゾール、モルフォリンおよびエピクロロヒドリンのコポリマー、N,N'-ビス[3-(ジメチルアミノ)プロピル]ウレアと1,1'-オキシビス[2-クロロエタン]とのコポリマー、n-ブチル アクリラート、アクリル酸およびスチレンのコポリマー、ジベンジル スルホキシド、ジカルボン酸およびそのエステル、ジエチレントリアミン五酢酸およびその塩、ジイソブチルコハク酸、ジナトリウム エチレンビスジオカルバマート、ジチオホスホン酸、エチルアミドスルホン酸、エチレンジアミン四酢酸およびその塩、エチルグリシン二酢酸およびその塩、エチルヘキサノール エトキシラート、脂肪アミンおよび脂肪酸アミド、ホルムアルデヒド、グリセロール エトキシラート、グアニジン誘導体、尿素およびその誘導体、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸およびその塩、イミダゾール、イソプロピルアミドスルホン酸、イソプロピルアミドスルホニル クロリド、ラウリル/ミリスチルトリメチルアンモニウム メトスルファート、ラウリルピリジニウム クロリド、マレアミド、メルカプトベンゾイミダゾール、メチルアミドスルホン酸、N,N,N',N' - テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N,N-ジエチル-2-プロピン-1-アミン、N,N-ジエチル-4-アミノ-2-ブチン-1-オール、N,N-ジメチル-2-プロピン-1-アミン、N-2-エチルヘキシル-3-アミノスルホプロピオン酸、N-アリルピリジニウム クロリド、硫酸化アルキルフェノール エトキシラートのナトリウム塩、ナトリウム 2-エチルヘキシルスルファート、ニコチン酸、ニトリロ三酢酸およびその塩、ナトリウム ニトロベンゼンスルホナート、N-メトアリルピリジニウム クロリド、o-クロロベンゾアルデヒド、ホスホニウム塩、フタルアミド、ピコリン酸、ポリエーテルアミン、ポリエチレンイミン、ポリビニルイミダゾール、プロパルギルアルコール、プロパルギルアルコール エトキシラート、プロパルギルアルコール プロポキシラート、ナトリウム プロピンスルホナート、プロピオル酸、プロピレンジアミン四酢酸およびその塩、ピロール、4級ポリビニ

ルイミダゾール、2-ブチン-1,4-ジオールおよびプロパンスルトンの反応生成物、2-ブチン-1,4-ジオールおよびエピクロロヒドリンの反応生成物、サッカリンおよびプロパンスルトンの反応生成物、アルキルエトキシラート/プロポキシラートとプロパンスルトンとの反応生成物、ポリエチレンイミンとプロパンスルトンとの反応生成物、-ナフトールエトキシラート/プロポキシラートとプロパンスルトンとの反応生成物、レゾルチノールエトキシラート、サッカリン、-ナフトールエトキシラート、ナトリウム-ナフトールエトキシラートスルファート、スルホニウム塩、例えばメタンスルホン酸のようなスルホン酸、チオジグリコール、チオジグリコールエトキシラート、チオエーテル、チオウレア、チウラミドスルフィド、ナトリウムビニルスルホナート、桂皮酸およびその誘導体、リン酸亜鉛および珪酸亜鉛、リン酸ジルコニアおよび珪酸ジルコニア、次亜リン酸塩(例えば次亜リン酸ナトリウム)、NaBH<sub>4</sub>、ジメチルアミノボラン、ジエチルアミノボラン、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、ウロトロピン、塩化パラジウム、スズ酸ナトリウム、HF<sub>x</sub>BF<sub>3</sub>、分子量100~100000のポリエチレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマー、例えばBASF社(ルードヴィッヒスハーフェン/ライン在)製Pluronicsグレード、およびエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダムコポリマー、特に分子量100~2000のもの、が挙げられる。

10

## 【0082】

この形態の本発明の組成物を使用すると、特に電気化学的または化学的手法によって金属の堆積を得ることができる。化学的堆積が行なわれるか電気化学的堆積が行なわれるかは、金属、金属表面、または目的特性に依存する。

20

## 【0083】

金属またはプラスチック表面の処理方法

本発明はさらに、金属表面を、

- a a) 成分A aとしての少なくとも1種のアミノ基含有ポリマー、
- a b) フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である、成分A bとしての少なくとも1種の芳香族化合物、
- a c) 場合により、成分A cとしてのアルデヒド、

から構成されるポリマー(成分A)と接触させることを含む、金属表面を処理する方法を提供する。

30

## 【0084】

このポリマーおよびポリマーの好ましい形態および好適な製造方法は、成分Aに関する部分に既に示した。好適な金属表面および金属表面の好適な形態もまた上述した。

## 【0085】

好適な方法には、例えば、ベンキ剥離、金属の酸洗い、電解研磨、化学的なバリ取り、化学的または電気化学的な金属の堆積、化成被膜(特にすぎ処理しない化成被膜)、(特に例えばプリント配線基板における銅、および鋼についての)腐蝕保護、および潤滑および(特に常温形成の場合の)クリース処理の各方法が含まれる。

## 【0086】

本発明の方法では、ポリマーは溶液、乳状物、懸濁物またはエーロゾルとして存在することができる。好ましくはポリマー(成分A)は、本発明の上述の組成物の1種の中に存在する。

40

## 【0087】

適法方法は、慣用的な工業的方法に対応するが、本発明において使用されるポリマー(成分A)は、目的の用途に対して工業的に慣用の他の成分と共に使用され、または噴霧、浸漬、表面被覆、電気被覆のような追加の処理工程において、適当なポリマーの調合物を使用して金属と接触させられる。

## 【0088】

本発明の方法の好ましい1形態では、金属表面は、成分A、Bおよび場合によりCを含む組成物と、または、成分A、Bおよび場合によりCだけでなく他の成分として成分Dお

50

および／またはEおよび／またはFおよび／またはGおよび／またはHを含む組成物と接触させられる。好適な成分B～Hについては上述した。本発明のこの好ましい形態では、金属表面の酸洗いまたは不動態化、特にリン酸塩処理を行なうのが好ましい。金属表面の不動態化、特にリン酸塩処理のために好適な方法および装置、または金属表面の酸洗いのために好適な方法および装置は、当業者に公知である。

【0089】

一般的には、金属表面処理、特に不動態化、特に好ましくはリン酸塩処理または酸洗い処理は、処理されるべき部品の数、大きさおよび形状に依存して、本発明の組成物を金属表面に噴霧することにより、または本発明の組成物中に金属表面を浸漬することにより行なわれる。

10

【0090】

金属線のリン酸塩処理を行う場合には、成分Eとしてリン酸を含む本発明の組成物をホールオン法、現場で乾燥する方法、または濯ぎ洗いを行なわない方法によって適用することができ、本発明のリン酸塩処理用組成物が金属線に適用され、濯ぎ洗いされずに乾燥され、ポリマー膜が形成される。

【0091】

本発明はさらに、

- a) 場合により、金属表面を洗浄して油、脂肪、および埃を除去する工程、
  - b) 場合により、水で洗浄する工程、
  - c) 場合により、本発明において使用される上記ポリマー（成分A）の存在下または不存在下で酸洗いして錆または他の酸化物を除去する工程、
  - d) 場合により、水で洗浄する工程、
  - e) 本発明において使用される上記ポリマー（成分A）の存在下で金属表面を処理する工程、
  - f) 場合により、水で洗浄する工程、
  - g) 場合により、本発明において使用される上記ポリマー（成分A）の存在下または不存在下で後処理する工程、
- を含む方法を提供する。

20

【0092】

工程e)における金属表面の処理は、当業者に公知の方法に従った不動態化処理、特にリン酸塩処理であることができる。保護被覆、膜、または含浸物が金属に適用される。工程e)においてリン酸塩処理を行う場合には、工程g)において不動態化用添加剤で金属表面を後処理することができる。

30

【0093】

水洗は、次の工程のために必要な溶液が前の工程で使用された成分によって汚染されるのを防止するために、各工程の間に行なわれる。しかしながら、本発明の方法を濯ぎ洗いをしない方法によって実行する、すなわち工程b)、d)およびf)を行なわずに実行することもできる。

【0094】

金属表面の浄化工程（工程a））および本発明において使用されるポリマー（成分A）の存在下で金属表面を処理する、好ましくは不動態化する工程（工程e））は、1工程で行なうこともできる。すなわち、慣用的な浄化剤だけでなく本発明の組成物も含む調合物によって1工程で行なうこともできる。

40

【0095】

工程a)～g)に続いて、金属表面に表面被覆材料を施してもよい。表面被覆も当業者に公知の方法により行われる。

【0096】

本発明の別の好ましい形態は、金属表面上への金属または合金の堆積方法に関し、この形態では、金属表面は、成分A、Bおよび場合によりCを含む組成物、または、成分A、Bおよび場合によりCだけでなく他の成分として成分I、場合によりJ、場合によりK、

50

および場合により L を含む組成物と接触させられる。好適な成分 A、B、C、I、J、K および L については既に示した。

【 0 0 9 7 】

本発明の別の形態は、プラスチック表面を、  
 a a ) 成分 A a としての少なくとも 1 種のアミノ基含有ポリマー、  
 a b ) フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である、成分 A b としての少なくとも 1 種の芳香族化合物、および、  
 a c ) 場合により、成分 A c としてのアルデヒド、  
 から構成されるポリマー（成分 A ）と接触させる、プラスチック表面上に金属または合金を堆積させる方法に関する。

10

【 0 0 9 8 】

好ましくは、本発明の方法では、プラスチック表面は、成分 A、B および場合により C を含む組成物、または、成分 A、B および場合により C だけでなく他の成分として成分 I、場合により J、場合により K、および場合により L を含む組成物と接触させられる。好適な成分 A、B、C、I、J、K および L については既に示した。

【 0 0 9 9 】

プラスチック表面上への金属または合金の堆積は、一般にはプラスチックのメタル化を目的として、特にプリント配線基板の製造において行なわれる。

【 0 1 0 0 】

本発明の方法の特に好ましい 1 形態において、金属またはプラスチック表面上への金属または合金の堆積は、それぞれ化学的にまたは電気化学的に行なわれる。このような方法は当業者に公知である。特に好ましくは、本発明の方法は、金、銅またはニッケルの化学的または電気化学的堆積、パラジウムの化学的堆積、亜鉛の電気化学的堆積、および / またはスズの電気化学的堆積を含む。これらの方法には、特定の金属の堆積だけでなく、他の元素との合金の堆積も含まれ、この場合は特に CuZn、CuSn、CuNi、SnPb、SnAgBiCu、SnAgCu、SnBi、SnAg、SnCu、NiPd、NiP、ZnFe、ZnNi、ZnCo、ZnMn の堆積が好ましい。この場合、合金の各成分は合金中に所望の濃度で存在する。

20

【 0 1 0 1 】

本発明は、最も広義では金属として扱われる伝導性ポリマーの堆積方法も含む。このような伝導性ポリマーの 1 例としてはポリピロールが挙げられる。

30

【 0 1 0 2 】

本発明の方法の別の形態には、例えば浄化、エッティング、艶だし、酸洗い方法が含まれ、これらの方の場合には、本発明で使用される成分 A だけでなく、同時に酸、酸化剤、および腐蝕防止剤、および可溶性金属塩が使用される。また、本発明の方法の別の形態にはプリント配線基板の製造方法も含まれ、この方法の場合には、成分 A を含む組成物は回路基板内のバイアスを含めて金属化するためだけではなく、回路基板の表面処理のためにも使用することができる。回路基板上に存在する金属の表面処理において、例えば腐食防止のために、またはハンダ付けの容易性を改良するために成分 A を含む組成物を使用することができる一方、非伝導性表面を本発明で使用される成分 A を含む組成物で、金属堆積方法の一部として、例えばプリント配線基板のスルーホールのメッキのために処理する工程において成分 A を含む組成物を使用することもできる。

40

【 0 1 0 3 】

上述の方法、特に金属表面の酸洗いまたは不動態化、特にリン酸塩処理における、または金属表面またはプラスチック表面上への金属の堆積方法における本発明で使用されるポリマー（成分 A ）の使用に加えて、本発明で使用されるポリマー（成分 A ）を腐蝕防止が望まれる部位に配置することができる。

【 0 1 0 4 】

本発明はさらに、金属の処理のために、

a a ) 成分 A a としての少なくとも 1 種のアミノ基含有ポリマー、

50

a b ) フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である、成分 A b としての少なくとも 1 種の芳香族化合物、

a c ) 場合により、成分 A c としてのアルデヒド、  
から構成されるポリマーを使用する方法を提供する。ポリマー（成分 A ）は、金属表面の腐食防止のために好ましく使用される。

【 0 1 0 5 】

好ましく使用されるポリマーおよび好適な金属表面および好適な腐蝕防止方法および上述のポリマーを使用することができる工程については、既に説明した。

【 0 1 0 6 】

本発明の別の好ましい使用方法は、プラスチック表面上に金属または合金を堆積させるために、

a a ) 成分 A a としての少なくとも 1 種のアミノ基含有ポリマー、

a b ) フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である、成分 A b としての少なくとも 1 種の芳香族化合物、および。

【 0 1 0 7 】

a c ) 場合により、成分 A c としてのアルデヒド、  
から構成されるポリマーを使用する方法に関する。

【 0 1 0 8 】

本発明において使用されるポリマー（成分 A ）は、少なくとも 1 種のアミノ基含有ポリマーと芳香族化合物および場合によりアルデヒドとの反応によって得られたポリマーを含む。好適なアミノ基含有ポリマーは、成分 A a について上述したポリマーであり、ポリビニルアミン、ポリビニルホルムアミド、およびポリリシン、繰返し単位としてビニルアミン、ビニルホルムアミドおよびリシンを含むコポリマーが含まれる。これらのアミノ基含有ポリマーとフェノール、キノン、または、フェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物、特にミカエル反応（R 1 ）におけるベンゾキノンとの反応生成物、またはマンニッヒ反応（R 2 ）におけるアルデヒドの存在下でのフェノールまたはピロカテコールとの反応生成物は、現在までに知られていない。

【 0 1 0 9 】

従って、本発明はさらに、

a ) 成分 A ' a としての、ビニルアミン、ビニルホルムアミドおよびリシンからなる群から選択された少なくとも 1 種の繰返し単位から構成された少なくとも 1 種のポリマーまたはコポリマー、

b ) 成分 A ' b としての、ベンゾキノン、フェノールまたはピロカテコール、

c ) 場合により、成分 A ' c としてのアルデヒド、  
から構成されるポリマーを提供する。

【 0 1 1 0 】

好適なアルデヒドは、成分 A c の説明部分において示した。本発明のポリマーの好適な製造方法も既に示した。

【 0 1 1 1 】

これらのポリマーは、本発明の組成物において、および本発明の金属またはプラスチック表面の処理方法、特に金属の処理方法において特に好適に使用され、また金属またはプラスチック表面の処理のために、好ましくは金属表面の腐蝕防止のために好適に使用される。

【 実施例 】

【 0 1 1 2 】

以下の実施例によって、本発明をさらに説明する。

【 0 1 1 3 】

例

成分 A の製造例

実施例 A 1 - A 3

10

20

30

40

50

N1部のポリビニルアミン水溶液(水中に11.15%に溶解させた脱塩形態のポリマー。K値)<sup>\*</sup>;36。ポリビニルホルムアミドの加水分解によって製造。加水分解率;96.2%。ポリマー100gあたりアミン243.5mmolに相当)に、N2部のピロカテコールを加え、次いでN3部の濃度37%のホルムアルデヒド水溶液を加えた。反応混合物を60で1時間加熱し、冷却後に成分Aとして使用した。

## 【0114】

)<sup>\*</sup>: K値は平均分子量を評価するためのFikentscher定数である。H.-G. EliasによるMakromolekulare 1巻、第5編、Huetting & Weppf社、Basel 1990、99頁参照。

## 【0115】

## 【表1】

部	実施例 A1	実施例 A2	実施例 A3
N1	208.3 g	188.3 g	282.5 g
N2	0.55 g	0.022 g	0.003 g
N3	0.41 g	0.016 g	0.002 g

## 【0116】

20

## 実施例A4

ピロカテコール0.275gをポリリシン32gを62.7gの水に溶解させた液に添加した。反応混合物を60~70に加熱し、0.203gのホルムアルデヒド水溶液(濃度37質量%)を添加した。冷却後に反応生成物を成分Aとして使用した。

## 【0117】

## 実施例A5

p-ベンゾキノン0.081gを冷却し、50gのポリエチレンイミン(BASF社(ルードヴィッヒスハーフェンアムライン在)製Lupasol PR 8515)と100gの水の混合物中に導入した。反応生成物を成分Aとして使用した。

## 【0118】

30

## 実施例A6~A9

ピロカテコール0.083gを冷却し、N4部のポリマーと100gの水の混合物中に導入した。室温で、0.203gのホルムアルデヒド水溶液(濃度37質量%)を添加し、混合物を60~70に加熱した。冷却後に反応生成物を成分Aとして使用した。

## 【0119】

## 【表2】

	実施例 A6	実施例 A7	実施例 A8	実施例 A9
N4	ポリエチレンイミン (ドイツ、ルートヴィッヒスハーフェン、アム、ライン在BASF 社製 Lupasol PR8515) 150 g	ポリビニルアミン 154 g	ビニルアミン-ビニルホルムアミドコポリマー 100 g 及びポリビニルホルムアミド 20 g の混合物	ポリリシン 546 g 及び水 150 g の混合物

## 【0120】

本発明の方法の例

## 実施例B1~B4

亜鉛で電気化学的に被覆した鋼板を、以下の調合物に50で60秒間浸漬して処理し

50

40

た。

【0121】

【表3】

	実施例 B1	実施例 B2	実施例 B3	実施例 B4
実施例 A1 の 反応生成物	60	60		
実施例 A2 の 反応生成物			50	
実施例 A6 の 反応生成物				40
MgCl <sub>2</sub>	8.5			
酢酸ナトリウム	45	8.5		
蟻酸ナトリウム	80	64		
65% 硝酸		40 ml/l		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			5.5	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			16	
NaNO <sub>3</sub>				50
蟻酸				75
酢酸				16

【0122】

表中の数値は、水中での各物質の濃度（表中に単位が示されていない場合は g / L）を示している。

【0123】

実施例 B5 ~ B8

ZnFe (Fe含有量10質量%)で電気化学的に被覆した鋼板を使用した以外は、B1 ~ B4の手順を繰り返した。

【0124】

実施例 B9

アルミニウム板を、以下の組成の溶液中で、電流密度15A/dm<sup>2</sup>で100で陽極処理した。

【0125】

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ; 70質量%、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; 10質量%、HNO<sub>3</sub> ; 4質量%、ホウ酸 ; 0.5質量%、NH<sub>5</sub>F<sub>2</sub> ; 16質量%、実施例(A2)の反応生成物 ; 9.5質量%  
実施例 B10

鋳鉄を、室温で、10%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>および実施例A5の反応生成物30質量%の溶液中に、15秒間浸漬した。

【0126】

実施例 B11

100gのポリマー分散物(47質量%のn-ブチルアクリラート、50質量%のスチレン、3質量のアクリル酸の組成を有するコポリマーから構成、固体含有量30%)を100gの水および2gの実施例A1の反応生成物と混合し、HNO<sub>3</sub>(0.05質量%)で不動態化した亜鉛メッキ鋼板を被覆するために使用した。

【0127】

10

20

30

40

50

実施例 B 1 2 : 亜鉛合金の電気化学的堆積

亜鉛および他の金属Mを含む合金被覆の40 および電流密度1.5 A / dm<sup>2</sup>での電気化学的堆積のために、以下の組成の電解メッキ浴を使用した。

## 【0128】

10 g / L	亜鉛、酸化亜鉛として	
2 g / L	金属M、硫酸塩として	
100 g / L	水酸化ナトリウム	
15 g / L	実施例1のカルボキシメチル化ポリエチレンイミン、ナトリウム塩	
5 g / L	BASF社(ルードヴィッヒスハーフェン アム ライン在) 製ポリエチレンイミン Luggalvan(登録商標) G 20	10
5 g / L	実施例A3の反応生成物	
1 g / L	ビリジニウム プロピルスルホベタイン	

金属Mは、Co、Fe、NiまたはMnのいずれかである。

## 【0129】

性能評価 B 1 ~ B 1 2

例B1~B11の生成物を塩水噴霧試験にかけたところ、ポリマーを使用しない比較例の方法の場合よりも5~30%大きな値の耐久時間を示した。

## 【0130】

小平板試験

それぞれ1gの化合物A1~A9を0.04MのNaCl水溶液99gに導入し、その中に計量後の鋼(1.0037)小平板を導入し、7日間放置した。次いで小平板から付着した錆を除去し、濯ぎ洗いし、乾燥し、計量した。物質A1~A9の保護効率を、以下の式を用いて、放置中の質量減少  $m_{sample}$  と保護剤を使用しない液に放置した場合の質量減少  $m_0$  との比較から求めた。

## 【0131】

$$E = (m_0 - m_{sample}) / m_0$$

化合物A1~A9に対しては、Eの値は5~50%であった。

## 【0132】

リン酸塩処理試験

物質A1~A9のそれぞれを、試験物質として、以下の試験に使用した。

## 【0133】

リン酸塩処理溶液A: 25gのリン酸(85%)、10gの酢酸ナトリウム、5gの試験物質、960gの水

リン酸塩処理溶液B: 25gのリン酸(85%)、10gの酢酸ナトリウム、15gの試験物質、950gの水

リン酸塩処理溶液C: 25gのリン酸(85%)、10gの酢酸ナトリウム、45gの試験物質、920gの水

リン酸塩処理溶液D(比較例): 25gのリン酸(85%)、10gの酢酸ナトリウム、965gの水

7枚の鋼パネルをそれぞれ以下のように処理した。(1)鋼パネルの浄化// (2)流水中での濯ぎ洗い(20秒)// (3)リン酸塩処理溶液への90で含浸// (4)流水中での濯ぎ洗い(20秒)// (5)風乾// (6)空气中(23、湿度50%)で1週間保存

パネル1: 溶液Aに1分

パネル2: 溶液Aに25分

パネル3: 溶液Bに5分

パネル4: 溶液Cに1分

パネル5: 溶液Cに25分

パネル6: 溶液Dに1分

20

30

40

50

パネル7：溶液Dに25分

物質A1～A9の全てに關し、パネル1～5における錆は、パネル6、7のものに比較して顯著に減少していた。

【手続補正書】

【提出日】平成16年3月12日(2004.3.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

b) 成分Bとしての、ポリマー(成分A)を溶解し、分散させ、懸濁させ、または乳化させるのに適した水または別の溶媒、

c) 場合により、成分Cとしての、界面活性化合物、分散剤、懸濁剤、および/または乳化剤、

を含む金属表面を処理するための、または、プラスチック表面上に金属または合金を堆積させるための組成物であつて、該組成物が、

a) 成分Aとしての、

a a) 成分Aaとしての少なくとも1種のアミノ基含有ポリマー、

a b) フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である、成分Abとしての少なくとも1種の芳香族化合物、

a c) 場合により、成分Acとしてのアルデヒド、

の反応により構成される少なくとも1種のポリマー、

を含むことを特徴とする組成物。

【請求項2】

前記成分A、成分B、および場合により成分Cの他に、

d) 成分Dとしての、遷移金属のカチオン、遷移金属のオキソアニオン、フルオロメタラート、またはランタノイドを基礎とした少なくとも1種の塩、酸、または塩基、および/または、

e) 成分Eとしての、リン酸、硫酸、スルホン酸、硝酸、フッ化水素酸、および塩化水素酸からなる群から選択された少なくとも1種の酸、

を含む、金属表面を処理するための請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

さらに、

f) 成分Fとしての、少なくとも1種の別の腐蝕防止剤、および/または、

g) 成分Gとしての、Ce、Ni、Co、V、Fe、Zn、Zr、Ca、Mn、Mo、W、Cr、および/またはBiの化合物、および/または、

h) 成分Hとしての、別の助剤および添加剤、

を含む、請求項2に記載の組成物。

【請求項4】

前記成分A、成分B、および場合により成分Cの他に、

i) 成分Iとしての、少なくとも1種の金属酸化物および/または金属塩、

j) 場合により、成分Jとしての少なくとも1種の錯化剤、

を含む、請求項1に記載の金属表面を処理するための、または、プラスチック表面上に金属または合金を堆積させるための組成物。

【請求項5】

さらに、

k) 場合により、成分Kとしての、少なくとも1種の酸またはその酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、および、

1) 場合により、成分 L としての別の付加物、  
を含む、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

金属表面を、

a a ) 成分 A a としての少なくとも 1 種のアミノ基含有ポリマー、

a b ) フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である、成分 A b としての少なくとも 1 種の芳香族化合物、および、

a c ) 場合により、成分 A c としてのアルデヒド、

の反応により構成されるポリマー（成分 A ）と接触させることを含む、金属表面を処理する方法。

【請求項 7】

金属表面を請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物と接触させることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

a ) 場合により、金属表面を洗浄して油、脂肪、および埃を除去する工程、

b ) 場合により、水で洗浄する工程、

c ) 場合により、請求項 1 に記載のポリマー（成分 A ）の存在下または不存在下で酸洗いして鏽または他の酸化物を除去する工程、

d ) 場合により、水で洗浄する工程、

e ) 請求項 1 に記載のポリマー（成分 A ）の存在下で金属表面を処理する工程、  
を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

さらに、

f ) 場合により、水で洗浄する工程、

g ) 場合により、請求項 1 に記載のポリマー（成分 A ）の存在下または不存在下で後処理する工程、

を含むことを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

金属表面を請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物と接触させることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 11】

金属表面を処理するために、

a a ) 成分 A a としての少なくとも 1 種のアミノ基含有ポリマー、

a b ) フェノール、キノン、またはフェノール性構造単位またはキノノイド構造単位を有する芳香族化合物である、成分 A b としての少なくとも 1 種の芳香族化合物、および、

a c ) 場合により、成分 A c としてのアルデヒド、

の反応により構成されるポリマーを使用する方法。

【請求項 12】

前記アミノ基含有ポリマーが、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ビニルホルムアミド - ビニルアミンコポリマー、ポリリシン、ポリアミノスチレン、ポリカルボキシラートのアミノ基含有誘導体、ポリアミンとカルボン酸および / またはスルホン酸との反応生成物、およびポリアミンのカルボキシメチル化物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT																
				In int'l Application No PCT/EP 02/14786												
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C23C22/05 C23C18/31 C23C18/48 C23C22/06 C25D11/08 C09D125/08 C25D3/56 C08G8/10																
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C23C C25D C09D C08G																
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ																
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">WO 01 48264 A (HONDA TAKUMI ; SAKO RYOSUKE (JP); UENO KEIICHI (JP); HENKEL CORP (U) 5 July 2001 (2001-07-05) abstract page 3, line 26 -page 8, line 4 page 9, line 15 - line 31 page 11, line 8 - line 25 page 13, line 3 page 19</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-8,12</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">DE 196 21 184 A (HENKEL KGAA) 4 December 1997 (1997-12-04) page 3, line 36 - line 54; examples 3-6 page 6 -page 8; examples A-D page 10 -page 11</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-8,12</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>					Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 01 48264 A (HONDA TAKUMI ; SAKO RYOSUKE (JP); UENO KEIICHI (JP); HENKEL CORP (U) 5 July 2001 (2001-07-05) abstract page 3, line 26 -page 8, line 4 page 9, line 15 - line 31 page 11, line 8 - line 25 page 13, line 3 page 19	1-8,12	X	DE 196 21 184 A (HENKEL KGAA) 4 December 1997 (1997-12-04) page 3, line 36 - line 54; examples 3-6 page 6 -page 8; examples A-D page 10 -page 11	1-8,12		-/-	
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.														
X	WO 01 48264 A (HONDA TAKUMI ; SAKO RYOSUKE (JP); UENO KEIICHI (JP); HENKEL CORP (U) 5 July 2001 (2001-07-05) abstract page 3, line 26 -page 8, line 4 page 9, line 15 - line 31 page 11, line 8 - line 25 page 13, line 3 page 19	1-8,12														
X	DE 196 21 184 A (HENKEL KGAA) 4 December 1997 (1997-12-04) page 3, line 36 - line 54; examples 3-6 page 6 -page 8; examples A-D page 10 -page 11	1-8,12														
	-/-															
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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														
25 July 2003		08.08.03														
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Hintermaier, F														

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No  
PCT/EP 02/14786

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 10 758 A (HENKEL KGAA) 6 September 2001 (2001-09-06) cited in the application the whole document ---	1-8,12
X	US 4 978 399 A (KODAMA KENJI ET AL) 18 December 1990 (1990-12-18) abstract column 19 -column 28; example 9; table 2 ---	1-8,12
A	US 5 494 535 A (KELLER HARALD ET AL) 27 February 1996 (1996-02-27) column 1, line 17 -column 2, line 48 ---	
A	DE 31 21 015 A (BLASBERG GMBH & CO KG FRIEDR) 16 December 1982 (1982-12-16) abstract page 10, line 6 - line 9 page 11, line 5 - line 15 examples 1-7 ---	9-11,13
A	EP 0 250 867 A (IBM) 7 January 1988 (1988-01-07) column 1 -column 2; example 4 ---	9-11,13
A	US 4 199 417 A (BORRUSO MARIANO) 22 April 1980 (1980-04-22) abstract column 3, line 17 - line 25; examples 1-5 ---	9-11,13
A	EP 0 649 918 A (ROHCO INC MCGEAN) 26 April 1995 (1995-04-26) abstract page 6, line 21 -page 7, line 34 examples 1-11 ---	9-11,13
A	US 3 386 898 A (RUSHMERE JOHN D) 4 June 1968 (1968-06-04) the whole document ---	9-11,13
X	US 5 478 463 A (BROWNAWELL DARRELL W ET AL) 26 December 1995 (1995-12-26) abstract column 13, line 56 - line 67 column 16, line 59 - line 67 ---	14
X	US 5 134 176 A (SHU PAUL) 28 July 1992 (1992-07-28) abstract column 4, line 22 -column 5, line 7 column 7, line 54 - line 64 ---	14
X	EP 0 736 770 A (ANDA BIOLOG SA) 9 October 1996 (1996-10-09) page 7, line 1 - line 3 ---	14
		-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/14786

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 705 537 A (HARTMAN JR JOHN J ET AL) 6 January 1998 (1998-01-06) abstract column 1, line 40 - line 61	14
A	US 4 181 787 A (ENGLIN BORIS ET AL) 1 January 1980 (1980-01-01) abstract; example 40	14

<b>INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT</b>		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/14786
<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
<b>IPK 7</b> C23C22/05 C23C18/31 C23C18/48 C23C22/06 C25D11/08 C09D125/08		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK C25D3/56 C08G8/10		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
<b>IPK 7</b> C23C C25D C09D C08G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 01 48264 A (HONDA TAKUMI ;SAKO RYOSUKE (JP); UENO KEIICHI (JP); HENKEL CORP (U) 5.Juli 2001 (2001-07-05)</p> <p><b>Zusammenfassung</b></p> <p><b>Seite 3, Zeile 26 - Seite 8, Zeile 4</b></p> <p><b>Seite 9, Zeile 15 - Zeile 31</b></p> <p><b>Seite 11, Zeile 8 - Zeile 25</b></p> <p><b>Seite 13, Zeile 3</b></p> <p><b>Seite 19</b></p> <p>---</p> <p>-/-</p>	1-8,12
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen bedeutsamen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		
<p>Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>25.Juli 2003 (2003-25-07)</b></p>		<p>Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <b>08.August 2003 (2003-08-08)</b></p>
<p>Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016</p> <p>Telefaxnr.</p>		<p>Bevollmächtigter Bediensteter <b>Hintermaier, F</b></p> <p>Telefonnr.</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/14786
C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 21 184 A (HENKEL KGAA) 4. December 1997 (1997-12-04) <b>Seite 3, Zeile 36 - Zeile 54; Beispielen 3-6</b> <b>Seite 6 - Seite 8; Beispielen A-D</b> <b>Seite 10 Seite 11</b> ---	1-8,12
X	DE 100 10 758 A (HENKEL KGAA) 6. September 2001 (2001-09-06) <b>In Der Anmeldung Erwahnt</b> <b>Das Ganze Dokument</b> ---	1-8,12
X	US 4 978 399 A (KODAMA KENJI ET AL) 18. December 1990 (1990-12-18) <b>Zusammenfassung</b> <b>Spalte 19 - Spalte 28; Beispiele 9; Tabelle 2</b> ---	1-8,12
A	US 5 494 535 A (KELLER HARALD ET AL) 27. Februar 1996 (1996-02-27) <b>Spalte 1, Zeile 17 - Spalte 2, Zeile 48</b> ---	
A	DE 31 21 015 A (BLASBERG GMBH & CO KG FRIEDR) 16. December 1982 (1982-12-16) <b>Zusammenfassung</b> <b>Zeile 10, Zeile 6 - Zeile 9</b> <b>Zeile 11, Zeile 5 - Zeile 15</b> <b>Beispielen 1-7</b> ---	9-11,13
A	EP 0 250 867 A (IBM) 7. Januar 1988 (1988-01-07) <b>Spalte 1 - Spalte 2; Beispiele 4</b> ---	9-11,13
A	US 4 199 417 A (BORRUSO MARIANO) 22. April 1980 (1980-04-22) <b>Zusammenfassung</b> <b>Spalte 3, Zeile 17 - Zeile 25; Beispielen 1-5</b> ---	9-11,13
A	EP 0 649 918 A (ROHCO INC MCGEAN) 26. April 1995 (1995-04-26) <b>Zusammenfassung</b> <b>Seite 6, Zeile 21 - Seite 7, Zeile 34</b> <b>Beispielen 1-11</b> ---	9-11,13
A	US 3 386 898 A (RUSHMERE JOHN D) 4. Juni 1968 (1968-06-04) <b>Das Ganze Dokument</b> ---	9-11,13
X	US 5 478 463 A (BROWNAWELL DARRELL W ET AL) 26. December 1995 (1995-12-26) <b>Zusammenfassung</b> <b>Spalte 13, Zeile 56 - Zeile 67</b> <b>Spalte 16, Zeile 59 - Zeile 67</b> ---	14
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/14786
C (Fortsetzung), ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 134 176 A (SHU PAUL) <b>28. Juli 1992 (1992-07-28)</b> <b>Zusammenfassung</b> <b>Spalte 4, Zeile 22 - Spalte 5, Zeile 7</b> <b>Spalte 7, Zeile 54 - Zeile 64</b> _____	14
X	EP 0 736 770 A (ANDA BIOLOG SA) <b>9. Oktober 1996 (1996-10-09)</b> <b>Seite 7, Zeile 1 - Zeile 3</b> _____	14
X	US 5 705 537 A (HARTMAN JR JOHN J ET AL) <b>6. Januar 1998 (1998-01-06)</b> <b>Zusammenfassung</b> <b>Spalte 1, Zeile 40 - Zeile 61</b> _____	14
A	US 4 181 787 A (ENGLIN BORIS ET AL) <b>1. Januar 1980 (1980-01-01)</b> <b>Zusammenfassung; Beispiele 40</b> _____	14

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> F I テーマコード(参考)  
C 2 3 C 28/00 C 2 3 C 28/00 C

(81) 指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72) 発明者 ノイマン,ペーター  
ドイツ、6 8 3 0 9、マンハイム、ポストシュトラーセ、2 8  
(72) 発明者 ヴィテラー,ヘルムート  
ドイツ、6 7 1 5 7、ヴァヘンハイム、イム、ヘーンハウゼン、1 6

F ターム(参考) 4J002 BC101 BJ001 CL001 CM011 GH02 HA01  
4K022 AA13 AA42 BA03 BA08 BA14 BA18 BA35 DA01 DB01  
4K026 AA07 AA09 AA12 AA22 BA01 BA03 BA12 BB08 CA17 CA23  
CA37 CA39 DA02  
4K044 AA02 AA06 AB02 BA06 BA10 BA13 BA17 BA21 BB03 BB04  
BC02 CA16 CA18 CA53