

(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2014-500338
(P2014-500338A)

(43) 公表日 平成26年1月9日(2014.1.9)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C09D 163/00 (2006.01)	C09D 163/00	4 D 075
C09D 201/00 (2006.01)	C09D 201/00	4 J 038
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	
C09D 5/08 (2006.01)	C09D 5/08	
C09D 5/00 (2006.01)	C09D 5/00	D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-534054 (P2013-534054)	(71) 出願人	513092327 ブンゲ アモルプヒク ソルトイオンス エルエルシー
(86) (22) 出願日	平成23年10月14日 (2011.10.14)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 106 06 ホワイト ブラインス 7トフ フ
(85) 翻訳文提出日	平成25年6月7日 (2013.6.7)		ロオル マイン ストリート 50
(86) 國際出願番号	PCT/US2011/056459	(74) 代理人	100097456
(87) 國際公開番号	W02012/051589		弁理士 石川 徹
(87) 國際公開日	平成24年4月19日 (2012.4.19)	(72) 発明者	ライモンド イー. フオスカンテ アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92 886 ヨルバ リンダ マンザニタ ア ベニュー 20547
(31) 優先権主張番号	12/906,005		F ターム (参考) 4D075 AE03 BB24Z BB93Z CA33 DB01 EA06 EA07 EA41 EB22 EB33 EB35 EB36 EB38 EB43 EC15
(32) 優先日	平成22年10月15日 (2010.10.15)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	米国(US)		

(54) 【発明の名称】耐食性を有するコーティング組成物

(57) 【要約】

耐食性コーティング組成物は、結合ポリマー及びその中に分散している非晶質リン酸アルミニウム腐食防止顔料を含む。コーティング組成物は、1~25重量%のリン酸アルミニウムを含む。結合ポリマーは、溶剤系ポリマー、水性ポリマー、無溶剤型ポリマー、及びこれらの組み合わせを含み得る。リン酸アルミニウムは、アルミニウム源をリン源と合わせて、非晶質リン酸アルミニウム固体縮合物を形成することにより製造される。コーティング組成物は、50~500 ppmのホスフェートアニオンの制御された送達を与えるように特に設計されており、1500 ppm未満の総可溶物含量を有する。非晶質リン酸アルミニウムは、好ましくは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属を含まない。非晶質リン酸アルミニウムは50未満の吸油量及び約20 m²/g未満の表面積を有する。コーティング組成物は、最大25重量%の水の水吸着能力を有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

結合ポリマー；

該結合ポリマー内に分散しているリン酸アルミニウム縮合物；

を含む耐食性コーティング組成物であって、該コーティング組成物が金属基材に適用される時に、該リン酸アルミニウムが非晶質リン酸アルミニウムから基本的になり、該リン酸アルミニウムが約50未満の吸油量を有し；

該コーティング組成物が、約1～25重量%の範囲のリン酸アルミニウムを含み、約50～1500 ppmの範囲の制御されたホスフェート送達を与える、前記耐食性コーティング組成物。

【請求項 2】

前記リン酸アルミニウムが、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含まない、請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項 3】

前記リン酸アルミニウムが、BET法により測定された約20 m²/g未満の表面積を有する、請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項 4】

前記リン酸アルミニウムが、BET法により測定された約10 m²/g未満の表面積を有する、請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項 5】

約800 ppm未満の総可溶物含量を有する、請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項 6】

約400 ppm未満の総可溶物含量を有する、請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項 7】

約100～250 ppmの総可溶物含量を有する、請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項 8】

前記制御されたホスフェート送達が約100～200 ppmである、請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項 9】

亜鉛、カルシウム、ストロンチウム、クロメート、ボレート、バリウム、マグネシウム、モリブデン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される成分をさらに含む、請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項 10】

前記リン酸アルミニウムが、最大約25重量%の水の水吸着能力を有する、請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項 11】

金属基材上に配置された、請求項1記載のコーティング組成物から形成されたプライマーコーティング。

【請求項 12】

前記金属基材又は前記金属基材上に配置されたプライマー層に接触している、請求項1記載のコーティング組成物から形成されたコーティング系のミッドコート又はトップコート。

【請求項 13】

前記結合ポリマーが、ポリウレタン、ポリエステル、溶剤型エポキシ、無溶剤型エポキシ、水性エポキシ、エポキシコポリマー、アクリル、アクリルコポリマー、シリコーン、シリコーンコポリマー、ポリシロキサン、ポリシロキサンコポリマー、アルキド、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項 14】

金属基材に適用され、硬化されてフィルムを形成するコーティング組成物を含む耐食性保護を与える系であって、該硬化したコーティング組成物が、結合ポリマーとその中に分散している非晶質リン酸アルミニウム腐食防止顔料を含み、該非晶質リン酸アルミニウム

10

20

30

40

50

が、約20 m²/g未満の表面積を有する非晶質リン酸アルミニウムを含み、該コーティング組成物が、該コーティング組成物の総重量に対して約1~25重量%の範囲の非晶質リン酸アルミニウムを含み、ホスフェートアニオンの制御された送達を有する、前記系。

【請求項 1 5】

前記ホスフェートアニオンの制御された送達が約1500 ppm未満である、請求項 1 4 記載の系。

【請求項 1 6】

腐食防止顔料が非晶質リン酸アルミニウムからなる、請求項 1 4 記載の系。

【請求項 1 7】

前記コーティング組成物と前記金属基材の表面との間に置かれた不動態化フィルムを含み、該不動態化フィルムが、ホスフェートアニオンと該金属基材との間で形成された反応生成物である、請求項 1 4 記載の系。

10

【請求項 1 8】

前記結合ポリマーがエポキシを含み、前記非晶質リン酸アルミニウムが、前記硬化したフィルムに侵入する水を最大約25重量%吸収する、請求項 1 4 記載の系。

【請求項 1 9】

前記コーティング組成物が約800 ppm未満の総可溶物含量を有する、請求項 1 4 記載の系。

【請求項 2 0】

前記コーティング組成物が約400 ppm未満の総可溶物含量を有する、請求項 1 4 記載の系。

20

【請求項 2 1】

前記コーティング組成物が約100~250 ppmの総可溶物含量を有する、請求項 1 4 記載の系。

【請求項 2 2】

前記非晶質リン酸アルミニウムが実質的にアルカリ金属を含まない、請求項 1 4 記載の系。

【請求項 2 3】

前記非晶質リン酸アルミニウムが、最大約25重量%の水の水吸着能力を有する、請求項 1 4 記載の系。

30

【請求項 2 4】

前記コーティング組成物が、前記金属基材上に配置されたプライマーコーティングである、請求項 1 4 記載の系。

【請求項 2 5】

前記コーティング組成物が、前記金属基材上又は前記金属基材上に配置されたプライマー層上に配置されたミッドコート又はトップコートコーティングである、請求項 1 4 記載の系。

【請求項 2 6】

前記コーティング組成物が、100~200 ppmのホスフェートアニオンの制御された送達を有する、請求項 1 4 記載の系。

40

【請求項 2 7】

前記リン酸アルミニウムが約50未満の吸油量を有する、請求項 1 4 記載の系。

【請求項 2 8】

耐食性コーティング組成物を製造する方法であって、アルミニウム源からなる出発物質をリン源と合わせ、合わせた出発物質を室温で反応させて、リン酸アルミニウム縮合物を含む溶液を形成することにより、非晶質リン酸アルミニウム腐食防止顔料を製造する工程；該縮合物を約200 未満の温度で乾燥させる工程であって、該乾燥した縮合物が非晶質リン酸アルミニウムを含む前記工程；及び

該非晶質リン酸アルミニウムを結合ポリマーと混合して、該コーティング組成物を形成す

50

る工程であって、該コーティング組成物が、約25重量%未満の該コーティング組成物の総重量を含む前記工程を含む、前記方法。

【請求項 2 9】

前記溶液がアルカリ金属又はアルカリ土類金属を全く含まない、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 0】

前記非晶質リン酸アルミニウムが約1500 ppm未満の総可溶物含量を有する、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 1】

前記非晶質リン酸アルミニウムが約50未満の吸油量を有する、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 2】

前記非晶質リン酸アルミニウムが約20 m²/g未満の表面積を有する、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 3】

前記非晶質リン酸アルミニウムが約10 m²/g未満の表面積を有する、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 4】

前記アルミニウム源が、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、及びこれらの組み合せからなる群から選択される、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 5】

前記リン源がリン酸である、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 6】

前記非晶質リン酸アルミニウムが約400 ppm未満の総可溶物含量を有する、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 7】

前記コーティング組成物が、約500 ppm未満のホスフェートアニオンの制御された送達を有する、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 8】

前記コーティング組成物が、100 ~ 200 ppmのホスフェートアニオンの制御された送達を有する、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 3 9】

前記アルミニウム源と合わせられる前に、前記ホスフェート源が水で希釈される、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 4 0】

前記ホスフェート源と合わせられる前に、前記アルミニウム源が水で希釈されない、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 4 1】

前記乾燥工程の後、前記非晶質リン酸アルミニウムが最大約25重量%の水の水吸着能力を有する、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 4 2】

前記耐食性コーティング組成物を金属基材に適用し、該適用したコーティング組成物を完全に硬化したフィルムに形成する工程をさらに含み、前記結合ポリマーが溶剤系であり、かつ該硬化したフィルム中の前記非晶質リン酸アルミニウムが、該フィルムに侵入する水を吸着及び/又は吸収することと、不動態化ホスフェートアニオンを与えることの両方により、下にある前記基材の腐食を制御する、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 4 3】

前記結合ポリマーがエポキシを含む、請求項 4 2 記載の方法。

【請求項 4 4】

前記混合工程の間に、前記結合ポリマーが、ポリウレタン、ポリエステル、溶剤型エポ

10

20

30

40

50

キシ、無溶剤型エポキシ、水性エポキシ、エポキシコポリマー、アクリル、アクリルコポリマー、シリコーン、シリコーンコポリマー、ポリシロキサン、ポリシロキサンコポリマー、アルキド、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項28記載の方法。

【請求項45】

金属基材上に配置された、請求項28記載の方法により製造された前記耐食性コーティング組成物から形成されたプライマーコーティング。

【請求項46】

金属基材上又は金属基材上に配置されたプライマー層上に配置された、請求項28記載の方法により製造された該耐食性コーティング組成物から形成されたミッドコート又はトップコートコーティング。

10

【請求項47】

該混合工程の前に、前記非晶質リン酸アルミニウムが200 を超える熱処理に付されない、請求項28記載の方法。

【請求項48】

前記出発物質を合わせた後、遊離の水が前記プロセスに加えられない、請求項28記載の方法。

【請求項49】

耐食性コーティング組成物を製造する方法であって、
水酸化アルミニウム及びリン酸からなる出発物質を、遊離水の非存在下で合わせ、リン酸
アルミニウム縮合物を含む溶液を形成することにより、非晶質リン酸アルミニウム腐食防
止顔料を製造する工程であって、該縮合物が約1,500 ppm未満の総可溶物含量を有する前
記工程；

20

該縮合物を約200 未満の温度で乾燥させる工程であって、該乾燥した縮合物が非晶質リ
ン酸アルミニウムを含む前記工程；

該乾燥した非晶質リン酸アルミニウムを、約0.01～25ミクロンの範囲の粒径を有するよう
に分粒する工程；及び

該非晶質リン酸アルミニウムを結合ポリマーと混合して、該コーティング組成物を形成す
る工程であって、該コーティング組成物が約25重量%未満の該コーティング組成物の総重
量を含む前記工程

30

を含む、前記方法。

【請求項50】

前記溶液がアルカリ金属又はアルカリ土類金属を全く含まない、請求項49記載の方法
。

【請求項51】

前記非晶質リン酸アルミニウムが約1,500 ppm未満の総可溶物含量を有する、請求項4
9記載の方法。

【請求項52】

前記非晶質リン酸アルミニウムが約50未満の吸油量を有する、請求項49記載の方法。

40

【請求項53】

前記非晶質リン酸アルミニウムが約20 m²/g未満の表面積を有する、請求項49記載の
方法。

【請求項54】

前記非晶質リン酸アルミニウムが約10 m²/g未満の表面積を有する、請求項49記載の
方法。

【請求項55】

前記コーティング組成物が、約500 ppm未満のホスフェートアニオンの制御された送達
を有する、請求項49記載の方法。

【請求項56】

前記コーティング組成物が、100～200 ppmのホスフェートアニオンの制御された送達を

50

有する、請求項 4 9 記載の方法。

【請求項 5 7】

前記結合ポリマーが溶剤系ポリマーを含み、前記コーティング組成物が金属基材に適用され、乾燥されて完全に硬化したフィルムを形成し、前記非晶質リン酸アルミニウムが、該フィルムに侵入する水を吸収及び/又は吸着することと、不動態化アニオンを生成することの両方により腐食を制御する、請求項 4 9 記載の方法。

【請求項 5 8】

前記結合ポリマーがエポキシポリマーを含む、請求項 4 9 記載の方法。

【請求項 5 9】

前記製造工程が加熱なしに実施される、請求項 4 9 記載の方法。

10

【請求項 6 0】

前記混合工程の前に、前記非晶質リン酸アルミニウムが、200 を超える熱処理に付されない、請求項 4 9 記載の方法。

【請求項 6 1】

前記合わせる工程の前に、リン酸が水で希釈される、請求項 4 9 記載の方法。

【請求項 6 2】

前記合わせる工程の前に、リン酸が水で希釈される、請求項 4 9 記載の方法。

【請求項 6 3】

前記混合工程の間に、前記結合ポリマーが、ポリウレタン、ポリエステル、溶剤型エポキシ、無溶剤型エポキシ、水性エポキシ、エポキシコポリマー、アクリル、アクリルコポリマー、シリコーン、シリコーンコポリマー、ポリシロキサン、ポリシロキサンコポリマー、アルキド、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 4 9 記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

(発明の分野)

本発明は、耐食性を有するコーティング組成物に関し、より詳細には、非晶質リン酸アルミニウム腐食防止顔料を含むように特に配合されたコーティング組成物及びそれを製造する方法に関する。

30

【背景技術】

【0 0 0 2】

(発明の背景)

金属基材の表面にフィルム層を形成するために使用される、耐食性を与えるための1つ以上の材料を含むように配合されたコーティング組成物は、当分野に公知である。そのようなコーティング組成物は、3つの異なる機構の1つにより腐食に対するある程度の保護を与えることが知られている材料を利用する。

【0 0 0 3】

コーティング組成物における腐食制御の第一の機構は、生じる硬化したフィルムに高度の耐湿性及び耐水拡散性を与える結合剤組成物が、フィルム組成物のバリア性を高める顔料又は固体成分と組み合わされ、それにより、硬化したコーティングフィルムに入る水に対する物理的バリアを提供して、その下の被覆された金属基材表面を腐食から保護する配合物により与えられるものである。この点で有用な顔料材料又は固体成分には、粒子及び/又はフレークの形態のアルミニウム、酸化鉄、マイカ、タルク、タルク、ケイ酸カルシウム、及び硫酸バリウムがある。

40

【0 0 0 4】

コーティング組成物における腐食制御の第二の機構は、硬化したコーティングフィルムの中に入る水及び酸素との接触で犠牲腐食するように選択された所望の材料を金属基材表面に隣接して配置し、それにより犠牲腐食してカソード防食し、下にある金属基材を腐食から守ることにより与えられるものである。亜鉛金属はこの点で有用な例示的な材料であ

50

り、コーティング組成物の構成成分として基材の表面に与えることができ、或いはそれとは別に与えることができる。

【0005】

腐食制御の第三の機構は、コーティング組成物が、腐食防止性である材料（例えば、腐食防止顔料）であって、水及び酸素と接触すると、基材表面に拡散し、基材に吸着して不浸透性層を形成するか、又は金属基材の表面との反応生成物を形成し、それにより、それが、水、酸素、及び他の腐食性物質と反応するのを防ぐ物質を放出するという点で腐食防止性である前記材料を利用するものである。これは基材表面を不動態化するように作用し、それにより表面を腐食から保護する。この点で有用であると知られている材料には、リンモリブデン酸カルシウム亜鉛、三リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、リン酸亜鉛鉄、リンケイ酸亜鉛ストロンチウム、リンケイ酸カルシウム、リン酸亜鉛アルミニウム、鉛含有物質、及びクロム酸塩含有物質がある。

10

【0006】

当分野に公知である耐食性コーティング組成物は、望まれない腐食に対してある程度の保護を与えるが、そのような公知のコーティング組成物は、環境に対して危険/危険要因を、及び/又は人々に対して健康上若しくは安全上の危険要因を呈する物質の使用に依存することがあり、これらの理由から、そのようなコーティング組成物の使用は、制限又は完全に禁止されたか、そうされつつある。さらに、そのような公知のコーティング組成物は、ある程度の腐食保護を与えるが、特定の最終使用用途の要求を満たすのに十分な、望まれるレベル又は必要とされるレベルの腐食制御を与えることができない。

20

【0007】

したがって、耐食性コーティング組成物が、規制されている物質、或いは、環境に対して危険要因/危険性を、及び/又は人々に対して健康上若しくは安全上の問題を呈すると知られている物質を使用せずに、所望の程度の腐食制御/耐性を与えるように配合されることが望ましい。そのような耐食性コーティング組成物が、公知のコーティング組成物に比べて、所望の改善された程度の耐食性を与え、それにより特定の最終使用用途のニーズを満たすように配合されることが望ましい。そのような耐食性コーティング組成物が、容易に入手可能な物質から配合され、かつ/又は新型の装置の使用を必要とせず、過度に労働集約的でなく、経済的に実現可能であるようにコーティング組成物の製造を容易にする方法により製造されることがさらに望ましい。

30

【発明の概要】

【0008】

本明細書に開示される耐食性コーティング組成物は、結合ポリマー及び該結合ポリマー内に分散しているリン酸アルミニウムを含む。結合ポリマーは、ポリウレタン、ポリエスチル、溶剤型エポキシ、無溶剤型エポキシ、水性エポキシ、エポキシコポリマー、アクリル、アクリルコポリマー、シリコーン、シリコーンコポリマー、ポリシロキサン、ポリシロキサンコポリマー、アルキド、及びこれらの組み合わせを含む群から選択できる。リン酸アルミニウムは非晶質リン酸アルミニウムを含む。好ましくは実施態様において、リン酸アルミニウムは、結合ポリマーと組み合わされる時点で、かつ該コーティング組成物が金属基材の表面に適用される時点で、非晶質リン酸アルミニウムである。コーティング組成物は、約1~25重量%の範囲のリン酸アルミニウムを含む。

40

【0009】

例の実施態様において、コーティング組成物は、約50~500 ppmの範囲の、好ましくは約100~200 ppmの範囲の例えばホスフェートアニオンの制御されたホスフェートの送達を与える。例の実施態様において、コーティング組成物は、総可溶物含量が、約1500 ppm未満、800 ppm未満、好ましくは約400 ppm未満、より好ましくは約100~250 ppmである。非晶質リン酸アルミニウムは、好ましくはアルカリ金属及びアルカリ土類金属を実質的に含まない。

【0010】

耐食性コーティング組成物は、アルミニウム源を含む出発物質をリン源と合わせ、合わ

50

せた出発物質を反応させて、非晶質リン酸アルミニウム固体縮合物を含む溶液を形成することにより形成される。アルミニウム源は、アルミニン酸ナトリウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、及びこれらの組み合わせを含む群から選択でき、リン源は、リン酸又はリン酸塩でよい。例の実施態様において、リン酸アルミニウムを製造するプロセスは、低減された/低い可溶物含量と共に、制御されたホスフェートアニオン放出の所望の設計された性質を有する非晶質リン酸アルミニウムを製造するように具体的に制御される。

【0011】

非晶質リン酸アルミニウムは、約50未満の低い吸油量及び約20 m²/g未満の低い表面積の性質を有する。さらに、好ましい実施態様において、製造される非晶質リン酸アルミニウムは、アルカリ金属もアルカリ土類金属も含まない。非晶質リン酸アルミニウムは、約200 未満の温度で乾燥される。その後、非晶質リン酸アルミニウムは、結合ポリマーと混合されて、耐食性コーティング組成物を形成する。

10

【0012】

そのような耐食性コーティング組成物は、特定の配合物及び/又は最終使用用途により、プライマーコート、ミッドコート、及び/又はトップコートコーティングとして使用できる。耐食性コーティング組成物は金属基材に塗布され、乾燥されて、完全に硬化したフィルムを形成できる。結合ポリマーが溶剤系である場合、硬化したフィルム中の非晶質リン酸アルミニウムが、フィルムに入る水を吸着及び/又は吸収することと、不動態化ホスフェートアニオンを与えることとの両方により、下にある基材の腐食を制御する。

20

【0013】

本明細書に開示される耐食性コーティング組成物は、規制されている物質又は環境に対して危険要因/危険性を、及び/若しくは人々に対して健康上若しくは安全上の問題を呈すると知られている物質を使用せずに、所望の程度の腐食制御/耐性を与えるように配合される。さらに、そのような耐食性コーティング組成物は、公知のコーティング組成物に比べて、所望の向上した程度の耐食性を与えるように配合されており、それにより特定の最終使用用途のニーズを満たす。そのような耐食性コーティング組成物は、容易に入手可能な物質から配合され、かつ新型の装置の使用を必要とせず、過度に労働集約的でなく、経済的に実現可能であるように製造を容易にする方法により製造される。

【発明を実施するための形態】

【0014】

30

(詳細な説明)

耐食性コーティング組成物及びそれを製造する方法が本明細書に開示される。そのような耐食性コーティング組成物は、腐食を防止するための最適量の不動態化アニオン、例えばホスフェートアニオンの制御された放出/送達と、制御された量の総可溶物とが組み合わさった所望の特徴を与えるように特に設計された、所望の量の非晶質リン酸アルミニウム腐食防止顔料を含むように配合されている。そのような特徴が合わさって、耐食性コーティング組成物が、フィルム及びコンポジットの完全性及び安定性を損なわずに、下にある金属基材表面に向上した程度の耐食性を与えることができ、それによりそのような向上した耐食性を、従来の耐食性コーティング組成物に比べて長い耐用寿命の間与える。従来の耐食性コーティング組成物は、不動態化アニオンの制御された放出率を与えず、制御された量の総可溶物も有さない。

40

【0015】

本明細書に開示される耐食性コーティング組成物に使用される非晶質リン酸アルミニウムは、そのようなコーティング組成物を形成するのに有用な種々の異なる結合ポリマー又は結合ポリマー系と高レベルの適合性を持つように特に設計されてもおり、それにより、いくつもの異なる最終使用産業における種々の最終使用用途のニーズ及び条件を満たすように耐食性コーティング組成物を配合する際の高度の柔軟性及び選択肢を与える。

【0016】

耐食性コーティング組成物は、異なる最終使用用途並びに他の因子により選択できる所望の結合ポリマーを含む。例の結合ポリマーには、公知の耐食性コーティング組成物を製

50

造するのに現在使用されているものがあり、水性ポリマー、溶剤系ポリマー、及びこれらの組み合わせの一般群から選択できる。耐食性コーティング組成物を製造するのに有用な例の水性ポリマーには、アクリル及びアクリルコポリマー、アルキド、エポキシ、ポリウレタン、並びにシリコーン及びポリシロキサンポリマーがある。耐食性コーティング組成物を製造するのに有用な例の溶剤系及び/又は非水性ポリマーには、アクリル及びアクリルコポリマー、エポキシ、ポリウレタン、シリコーン、ポリシロキサン、ポリエステル、及びアルキドがある。好ましい結合ポリマーには、アクリルコポリマーラテックス、アルキド、ポリウレタン、及びエポキシポリマーがある。

【0017】

例の実施態様において、耐食性コーティング組成物は、該コーティング組成物の総重量に基づいて、約15～75重量%の範囲、好ましくは約20～60重量%の範囲、より好ましくは約20～35重量%の範囲の結合ポリマーを含む。約15重量%未満の結合ポリマーを含む耐食性コーティング組成物は、所望の程度の耐食性を与えるのに必要であるよりも多量の腐食防止顔料を含むことがある。約75重量%を超える結合ポリマーを含む耐食性コーティング組成物は、所望の程度の耐食性を与えるのに不十分である量の腐食防止顔料を含むことがある。特定の量の結合ポリマーが提供されてきたが、耐食性コーティング組成物を配合するのに使用される結合ポリマーの正確な量が、使用される結合ポリマーの種類、使用される防止顔料の種類及び/若しくは量、並びに/又は特定の最終使用用途、例えば、被覆されるべき基材及び基材に意図される腐食性の環境などの因子により変わることが理解できよう。

【0018】

耐食性コーティング組成物の製造に有用な腐食防止顔料は、リン酸塩含有化合物を含む。好ましいリン酸塩含有化合物は、リン酸アルミニウムである。この点で有用なリン酸アルミニウムには、非晶質リン酸アルミニウム、結晶質リン酸アルミニウム、及びこれらの組み合わせがある。好ましいリン酸アルミニウムは非晶質リン酸アルミニウムであり、最も好ましいリン酸アルミニウムは非晶質オルトリン酸アルミニウムである。非晶質リン酸アルミニウムは、拡散する水がコーティング中で顔料と接触する場合、金属基材に不動態化を与えるのに十分な量のホスフェートアニオンを放出することが示されたので、非晶質リン酸アルミニウムの使用が好ましい。具体的には、本明細書に開示される耐食性コーティングは、この目的のために調整されたホスフェートアニオンの制御された放出率を与えるように特に設計されている。

【0019】

さらに、硬化したフィルムが水と接触する場合、可溶物がそのフィルムの浸透圧による膨れ(osmotic blistering)を起こさないように十分に低い可溶物質含量を有する非晶質リン酸アルミニウム組成物を製造できることが見いだされた。したがって、耐食性コーティング組成物に使用される非晶質リン酸アルミニウムは、不動態化アニオン、例えばホスフェートアニオンの制御された放出若しくは送達を与えて腐食を防止するように、かつ低い総可溶物含量を有して浸透圧による膨れを回避するように特に設計されている。

【0020】

例の実施態様において、非晶質オルトリン酸アルミニウムは、非晶質ヒドロキシリジン酸アルミニウムである。非晶質ヒドロキシリジン酸アルミニウムは、組成物内で均一な分散性を与え、分散液が配合物の貯蔵寿命の間安定のままであるので好ましい。非晶質ヒドロキシリジン酸アルミニウムの水酸基含量は、配合物の結合ポリマーの好適な基、例えば、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、酸性基などとの水素結合を与えることによりマトリックスの安定性を与える独特な官能基である。この特徴は、非晶質ヒドロキシリジン酸アルミニウムに独特であり、結晶性又は他の種類の非晶性リン酸塩には存在しない。複合体中のAl-OHとAl-OP比を調整することにより、縮合プロセスにおいて物質中に混入される二次成分の放出を制御することが可能である。そのような二次成分は、合成反応から生じるリン酸ナトリウム塩を含み得る。

【0021】

耐食性コーティング組成物は、最終用途に配置された場合腐食を防止するのに十分な量

10

20

30

40

50

の不動態化アニオンを与えるように計算された特定量の防止顔料を含むように配合される。例の実施態様において、耐食性コーティング組成物は、コーティング組成物乾燥フィルムの総重量に対して、約3~25重量%の範囲、好ましくは約5~15重量%の範囲、より好ましくは約8~12重量%の範囲の非晶質リン酸アルミニウムを含む。約3重量%未満の非晶質リン酸アルミニウムを含む耐食性コーティング組成物は、所望の程度の耐食性を与えるには不十分である量を含むことがある。約25重量%を超える非晶質リン酸アルミニウムを含む耐食性コーティング組成物は、所望の程度の耐食性を与えるのに必要であるより多い量を含むことがあり、そのような追加の量は、硬化したコーティングフィルムの長期の安定性及び/又は完全性を損なうように作用し得る。特定の量の非晶質リン酸アルミニウムが与えられてきたが、耐食性コーティング組成物を配合するのに使用される正確な量の非晶質リン酸アルミニウムが、使用される結合ポリマーの種類及び/若しくは量、並びに/又は特定の最終使用用途、例えば、塗布すべき基材及び基材に意図される腐食環境などの因子により変わることが理解できよう。

10

【0022】

先に簡単に述べられたとおり、非晶質リン酸アルミニウムは、コーティング組成物が金属基材の表面に適用され、硬化フィルムに形成され、腐食環境に配置された場合、水及び酸素と接触すると、1種以上の不動態化アニオンの制御された放出又は送達を与えるように特に設計されている。時間が経つと、水/水分は、適用されたコーティングフィルム中に移動又は拡散し、その水は、フィルム中で利用可能なホスフェート成分と接触する。そのような水との接触は、制御された方法で非晶質リン酸アルミニウムからのホスフェートアニオンの放出/送達を促進する。これらのホスフェートアニオンは、下にある金属表面の酸化物又は金属基材自体の表面の鉄種と反応し、下にある金属表面を腐食から保護するバリアを形成するように作用する不動態膜をその上に形成する。

20

【0023】

これらの耐食性コーティング組成物を製造するのに使用される非晶質リン酸アルミニウムの特徴は、制御された量のホスフェートアニオンを放出/送達するように設計されていることである。具体的には、そうでなくては有効フィルム耐用寿命を損ない得る他のコーティング硬化フィルム性能特性を犠牲にせずに、最適レベルの腐食保護を与えるように計算されたホスフェートアニオンの量を放出/送達するには。

30

【0024】

例の実施態様において、非晶質リン酸アルミニウムは、最終使用用途に配置された硬化したフィルム中に存在する場合、約50~500 ppm、好ましくは100~200 ppmの範囲の不動態化ホスフェートアニオンを放出するように設計されている。送達すべき不動態化アニオンの量は、耐食性組成物の製造に使用される非晶質リン酸アルミニウムの装入量又は量、使用される結合ポリマーの種類、保護される金属基材の種類、及び最終使用用途に存在する腐食環境の種類などのいくつかの異なる因子による。好ましい実施態様において、保護される金属基材が鉄を含み、腐食環境が水、酸素、及び他の腐食性塩を含む場合、非晶質リン酸アルミニウムは、およそ160 ppmの不動態化ホスフェートアニオンを放出するように設計される。

40

【0025】

約50 ppm未満の不動態化アニオンの制御放出を有する非晶質リン酸アルミニウムは、腐食を防止するのに十分な量の不動態化アニオンを与えられないことがある。約500 ppmより高い不動態化アニオンの制御放出を有する非晶質リン酸アルミニウムは、腐食を防止するのには十分なレベルを与えるが、硬化したフィルムに膨れ又は他の望ましくない効果を起こし得る多すぎる不動態化アニオンを与えることがあり、これは長期の完全性及び安定性を損なうことがあり、そのためコーティングの有効な耐用寿命を短くすることがある。

【0026】

制御されたレベル又は最低レベルの可溶物を有する耐食性コーティング組成物が設計される。本明細書では、「可溶物」及び「非不動態化可溶物」は、非晶質リン酸アルミニウム製造の副生成物として通常製造される物質を意味するように交換可能に使用され、ナト

50

リウム、カリウム、及びリチウムなどのアルカリ金属、並びにサルフェート、クロリド、及びニトレートなどのアニオンを含み得るが、非晶質リン酸アルミニウム中に存在する不動態化アニオンを含まないように理解される。好ましい実施態様において、非不動態化可溶物の量は零である。非不動態化可溶物の最大量は250 ppmである。

【0027】

そのような可溶物の存在が、確認されないままの場合、耐食性コーティング組成物及び/又はそれから形成される硬化したフィルムの安定性及び/又は完全性を損なうように作用することがあり、それによりその意図される耐用寿命に悪影響を与えることが発見された。例えば、そのような可溶物の存在は、特定の腐食環境に曝露される場合、望ましくない膨れ、基材からの離層、フィルム下の腐食、及び他の種類の望ましくないフィルム破断をもたらし、そのフィルム破断は下の金属基材表面を保護されないまま曝露するように作用することが見いだされた。

10

【0028】

例の実施態様において、耐食性コーティング組成物が、約1パーセント未満(又は10,000 ppm未満)のそのような総可溶物、すなわちホスフェート不動態化アニオンを含む可溶物を、好ましくは約1,500 ppm未満の総可溶物を、より好ましくは約400 ppm未満の総可溶物を含むことが望ましい。例の実施態様において、耐食性コーティング組成物は、約50~800 ppmの範囲の総可溶物、好ましくは約100~250 ppmの範囲の総可溶物を含む。約1,500 ppm未満の総可溶物を含む耐食性コーティング組成物は、最終使用腐食環境に曝露された場合、膨れ又は他の望ましくないフィルム事象を示さない硬化したフィルムを生み出し、それにより有効耐用寿命を延ばすように作用する。したがって、耐食性コーティング組成物の特徴は、不動態化アニオンの制御放出を与えるほかに、意図される耐用寿命を確実にするために低減された量の総可溶物を有するように特に設計されている点である。

20

【0029】

(製造の二元縮合法)

一般的に、非晶質リン酸アルミニウムは、核形成力チオノンがアルミニウムのみであるか、又はカルシウム、マグネシウム、バリウムなどの他の多価力チオノンと組み合わせたアルミニウムであるホスフェート複合体である。例の実施態様において、非晶質リン酸アルミニウムを製造する方法が、他の金属力チオノン全てを含まない非晶質リン酸アルミニウム、特にアルカリ金属力チオノンを含まないものを製造するものであることが望ましい。本明細書に開示されるとおり、ホスフェート複合体は、リン酸又はリン酸塩中で、リン酸アルミニウムを形成するのに使用される特定のアルミニウム塩に応じて、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどの好適なアルミニウム塩を合わせることにより製造される。生じる縮合した固体の組成は、金属とホスフェートアニオンの比に依存する。生じる複合体、すなわち非晶質リン酸アルミニウムの性質は、アルミニウム塩の選択、温度、反応物の添加の順序、反応物の添加の速度、攪拌の程度及び期間、1種以上の反応物の前処理を含む、縮合反応の間に利用される処理パラメーターに依存する。

30

【0030】

驚くべき結果は、生じる縮合した固体が、粉碎の後ですら、他の公知の方法により製造されたリン酸アルミニウムに比べて、非常に低い吸油性及び低い表面積(BET法により測定)を有することである。吸油量は、ASTM-D-281-84のとおり、顔料の周囲の空隙を浸潤し満たすのに要する亜麻仁油の量(グラム又はポンド)と定義され、結合剤必要量(binder demand)又はある配合物中で顔料が吸収し得る結合剤樹脂の量の尺度である。高い結合剤必要量は配合コストを増し、乾燥フィルムの特定のバリア性に影響を与える。これは、本明細書に開示される二元縮合プロセスにより製造されるリン酸アルミニウムが、高表面積の粒子に通常関連する制御された放出性及び水吸着性も示すのでさらに驚くべきことである。

40

【0031】

例の実施態様において、本明細書で製造される縮合したリン酸アルミニウムは、約50未満、好ましくは約10~40の範囲の、より好ましくは約20~30の範囲の吸油量を有する。対

50

照的に、他の方法により製造されるリン酸アルミニウムは、約50を超える、典型的には約50~110の範囲の吸油量を有する。

【0032】

例の実施態様において、本明細書で製造される縮合したリン酸アルミニウムは、約20 m²/g未満、好ましくは約10 m²/g未満の表面積を有する。例の実施態様において、表面積は、約2~8 m²/gの範囲、より好ましくは約3~5 m²/gの範囲である。対照的に、他の方法により製造されるリン酸アルミニウムは、20 m²/gを超える、例えば約30~135 m²/gの表面積を有する。

【0033】

そのため、耐食性コーティング組成物に含まれる非晶質リン酸アルミニウムは、制御された物質の送達、温度、及び攪拌の特定の条件下で、アルミニウム源及びリン源を含む選択された出発物質を合わせることにより、二元縮合生成物として製造される。出発物質及び処理条件の賢明な選択により、所望の不動態化アニオン含量、該不動態化アニオンの制御された送達/放出、並びに所望の低減された総可溶物及び高水吸着の上述の組み合わせされた設計された性質を生み出す目的で意図的に作り出された物質含量及び化学構造を有する非晶質リン酸アルミニウムが生じる。

10

【0034】

縮合により非晶質リン酸アルミニウムを形成するのに有用なアルミニウム源には、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムなどのアルミニウム塩がある。好ましいアルミニウム源には、水酸化アルミニウム及び硫酸アルミニウムがある。縮合により非晶質リン酸アルミニウムを形成するのに有用なリン源には、リン酸及びオルトリン酸塩又はポリリン酸塩としてのリンの塩がある。リンの源は、浄化され変色した、任意の出所からの肥料グレードのリン酸である。例えば、およそ54%のP₂O₅を含む市販のリン酸を、化学処理し、かつ/又は処理された水で希釈すると、およそ20%のP₂の濃度になり得る。

20

【0035】

非晶質リン酸アルミニウムは、上述の物質の選択的な組み合わせにより製造できる。下記の製造の選択された方法は、以下に例として与えられるが、具体的に開示されたものは別の他の製造方法も利用され得ることが理解できよう。

30

【実施例】

【0036】

(実施例番号1)

例の実施態様において、上述の設計された性質を有する非晶質リン酸アルミニウムは、リン酸、H₃PO₄を水酸化アルミニウム、Al(OH)₃と室温で合わせて、所望の非晶質リン酸アルミニウムを形成することにより製造する。H₃PO₄は、Al(OH)₃に加える前に水で希釈し、その添加の前にAl(OH)₃を水により湿らさなかった。そのため、この製造方法の特徴は、反応物を組み合わせた後に遊離の水を加えることを含まず、加熱せずに室温で実施したことである。例の実施態様において、H₃PO₄は、Sigma-Aldrichにより供給された85重量%水溶液であり、Al(OH)₃は、Sigma-Aldrichにより供給された試薬グレードの50-57%であった。具体的には、およそ57.3 gのH₃PO₄を、Al(OH)₃と合わせる前に50 gの水で希釈した。およそ39 gのAl(OH)₃を速やかに該溶液に加え、該混合物を室温でゆっくりと攪拌して、該パウダーを湿らした。非晶質リン酸アルミニウム縮合固体が形成し、溶液中の固体粒子の分散液として存在した。Al(OH)₃の添加前にH₃PO₄を希釈することは、非晶質リン酸アルミニウムのみを形成し、例えば結晶形が全く製造されないことの一因になると考えられている。懸濁液を濾過して、非晶質リン酸アルミニウム粒子を単離した。該粒子を洗浄し、低温条件で、例えば約130 未満で乾燥させた。このように形成された非晶質リン酸アルミニウムのさらなる特徴は、リン酸アルミニウムの所望の非晶形態の望ましくない結晶形態への転化を開始するので望ましくないさらなる熱処理、テンパリング、又は焼成、例えば200 より高温での加熱の必要なしに、耐食性コーティング組成物を形成するのに有用な所望の結合ポリマーと合わせられる点である。

40

【0037】

50

(実施例番号2)

他の例の実施態様において、上述の設計された性質を有する非晶質リン酸アルミニウムは、 H_3PO_4 を $Al(OH)_3$ と合わせて、所望の非晶質リン酸アルミニウムを形成することにより製造する。実施例1とは異なり、 $Al(OH)_3$ への添加の前に、 H_3PO_4 を希釈しなかった。しかし、合わせる前に、 H_3PO_4 を加熱した。さらに、 H_3PO_4 と合わせる前に、 $Al(OH)_3$ を水で湿らせた。この製造方法の特徴は、反応物を合わせた後に遊離の水の添加を含まなかつことである。例の実施態様において、 H_3PO_4 は、Sigma-Aldrichにより供給された85重量%水溶液であり、 $Al(OH)_3$ はSigma-Aldrichにより供給された試薬グレードの50-57%であった。具体的には、およそ57.6 gの H_3PO_4 を約80 10 の温度に加熱した。およそ39 gの $Al(OH)_3$ を約2 gの水で湿らせ、湿った $Al(OH)_3$ を、速い機械的攪拌の下で、速やかに H_3PO_4 に加えた。非晶質リン酸アルミニウム固体が形成し、パン生地状の球として存在し、それを除いて室温で保存した。このように形成された非晶質リン酸アルミニウムの特徴は、所望の非晶質リン酸アルミニウムを単離して得るために、濾過及び洗浄の形態のさらなる処理が必要でなかつた点である。実施例1と同様に、そのような非晶質リン酸アルミニウムを(乾燥し、所望の粒径に形成すると)、さらなる熱処理、テンパリング、又は焼成の必要なしに、例えば200 20 より高温で加熱することなく、耐食性コーティング組成物を形成するのに有用な所望の結合ポリマーと合わせた。

【0038】

これらの例のプロセスにおいて、化学反応は、非晶質オルトリン酸アルミニウム又はオルトリン酸アルミニウム($Al_2(HPO_4)_3$ 又は $Al(H_2PO_4)_3$)の形成をもたらす。該反応は、2成分の混合により実施する。試薬を、攪拌装置を備えた反応器に加え、短時間、例えば約10分未満反応させる。

【0039】

上述のとおり、本明細書で製造されて耐食性コーティング組成物に含まれる非晶質リン酸アルミニウムの特徴は、低減された/低い総可溶物含量を有することである。反応から製造される水以外の副生成物、例えばアルカリ金属カチオンなどの他の金属カチオンが全くないので、望ましい低い総可溶物含量はこの製造方法に固有である。したがつて、非晶質リン酸アルミニウムを製造するこの二元縮合方法の利点は、その後に可溶物の除去処理を実施する必要が全くなく、それにより製造のコスト及び時間を低減することである。むしろ、該縮合反応により形成される非晶質リン酸アルミニウムは、フィルタープレスによるもの又は液相(「リカー」と称されることもある)が固相(「ケーク」と称されることもある)から分離されるものなどの従来の方法により溶液から単離できる。ウェットケークは、およそ35%~45%の固体を含むが、望まれる場合1つ以上の工程で任意に洗浄できる。得られる単離された非晶質リン酸アルミニウムは、「ターボドライヤー」などの従来の乾燥装置を利用して、約200 30 未満、好ましくは約40~140 、より好ましくは約130 未満の温度で乾燥できる。得られる乾燥非晶質リン酸アルミニウム生成物の最終水含量は、重量で約10%~20%の水である。特定の乾燥技術の利用が開示されたが、他の種類の乾燥技術も利用できることが理解できよう。

【0040】

上述のプロセスによる非晶質リン酸アルミニウムは、約0.5:1~1.5:1のP:AI比を有する。非晶質ヒドロキシリリン酸アルミニウムがこの範囲のP:AI比を有することが望ましいが、これが、対象とするコーティング配合物化学作用と適合性を持つ粒子の形態及び性質の好適な範囲を与えるからである。また、この範囲のそのような固体のホスフェート放出率は、腐食防止のために望ましいレベルの不動態化を与える。

【0041】

非晶質リン酸アルミニウム縮合固体を形成した後、該固体を処理すると、所望の粒径又は粒度分布を有する白色パウダーを与える。粒径は、結合ポリマー、特定の最終使用用途、及びコーティング組成物の適用方法などの因子によるだろう。例の実施態様において、非晶質リン酸アルミニウムは、D50が約0.5~8ミクロンの粒度分布を有する。例の実施態様において、非晶質ヒドロキシリリン酸アルミニウムが、約0.9~1のP:AI比を有し、D50が

10

20

30

40

50

約1ミクロンでD90が約4ミクロン未満の粒度分布を有することが望ましい。耐食性コーティング組成物に使用するために、非晶質リン酸アルミニウムが、約20ミクロン未満、好ましくは約0.5~10ミクロンの範囲、より好ましくは約1.0~8.0ミクロンの範囲の粒径を有することが望ましい。約0.5ミクロン未満の粒径は、コーティング配合物の処理に干渉し、結合剤樹脂吸収の増大によりフィルムの性質に悪影響を与える。

【0042】

非晶質リン酸アルミニウムの基本的な特性に対する制御増大は、アルミニウム源の濃度を操作することにより達成されるが、それは、得られる非晶質リン酸アルミニウムのP:Al比を上述の望ましい量に調整及び微調整するように作用し、それにより、不動態化アニオンの所望の制御された送達を与えることができる非晶質リン酸アルミニウムの形成を促進する。さらに、上述の製造方法は、望ましくない可溶物の含量を制御する固有のプロセスを与えるが、それはそのような可溶物が形成反応の副生成物ではないためであり、それにより所望のフィルム安定性及び完全性を有するコーティング組成物の形成を促進する。

10

【0043】

上述のとおり製造された非晶質リン酸アルミニウムは、非晶構造を維持し結晶構造への転化を避ける目的のため、好ましくは高温乾燥又は他の熱処理に付されない。このように形成された非晶質リン酸アルミニウムが、低温乾燥の後ですら、望ましい非晶構造を保持することを発見したが、この構造は腐食防止顔料として使用するための独特な利点/特徴を与える。そのような非晶質リン酸アルミニウムは、結晶性リン酸アルミニウムと比べると著しく増大した水吸着能力又は再水和の程度を示すが、それにより、そのような非晶質リン酸アルミニウムは、乾燥によりいったん脱水すると、再水和して最大約25重量%の水を含むことができる。この特徴は、非晶質リン酸アルミニウムが、非水性結合ポリマーを含む耐食性コーティング組成物と共に使用される場合、特に有用である。そのようなコーティング組成物において、非晶質リン酸アルミニウムは、腐食防止顔料であるほかに、水分捕捉剤として、硬化したフィルムへの水の侵入を遅くさせ、硬化したフィルムへの水の拡散を制限する両方の役割を果たす。そのため、この水吸着特性は、腐食制御の他の水分バリア機構を与えるように機能する。この効果は、電気インピーダンス分光法(EIS)の使用により示された。

20

【0044】

耐食性コーティング組成物は、選択された結合ポリマーを上述の量の非晶質リン酸アルミニウムと合わせることにより製造する。非晶質リン酸アルミニウムは、配合状態又は好みにより、乾燥したパウダーの形態の組成配合物のために提供でき、又はスラリー若しくは液体懸濁液の形態で提供できる。

30

【0045】

表1は、参考のために本明細書に開示した方法で製造したエポキシ-ポリアミドプライマー組成物の形態の、例の耐食性コーティング組成配合物を表す。

【表1】

表1－例のエポキシ系耐食性コーティング組成物

溶剤系2部エポキシプライマー配合	
1部	
エポキシ樹脂	238.1bs
添加剤	3ポンド
顔料分散剤	5ポンド
溶媒1	75ポンド
溶媒2	20.4ポンド
沈降防止添加剤	10.2ポンド
赤色酸化鉄顔料	120.4ポンド
耐食性顔料	150ポンド
体质顔料1	341.3ポンド
体质顔料2	120.3ポンド
体质顔料3	78.5ポンド
高速でHegman5~6に分散させる	
エポキシ樹脂	24.8ポンド
溶媒	96.3ポンド
2部	
硬化剤	142.2ポンド

10

20

30

40

50

【0046】

この例において、第一エポキシ樹脂は、EPON 828(Hexion Chemical社製)などのジグリシジルエーテル又はビスフェノールAに基づく液体エポキシ樹脂であり、添加剤は、フィルム形成における流延性を高めるポリマーであり(Cytec社製)、顔料分散剤はAnti-terra U (BykChemie社製)などの添加剤であり、溶媒1はトルエン又はキシレンなどの芳香族溶媒であり、溶媒2はグリコールエーテルであり、沈降防止添加剤はBentone SDなどのチキサトロープ(thixatropic)であり、主要な着色顔料は赤色酸化鉄であり、耐食性顔料は先に開示された製造方法により製造した非晶質リン酸アルミニウムであり乾燥パウダーの形態で与えられ、体质顔料1は硫酸バリウムであり、体质顔料2はケイ酸マグネシウムであり、体质顔料3はマイカであり、第二のエポキシ樹脂は第一の添加と同じであり、第三の溶媒はキシレンであり、硬化剤はEPIKURE 3175(Hexion社製)などのポリアミド樹脂である。非晶質リン酸アルミニウムの装入量は、組成物の総重量に対しておよそ10重量%であった。さらに、この例の配合物の変形を、5及び15重量%の非晶質リン酸アルミニウム装入レベルで製造する。

【0047】

エポキシ系の例の試料を、電気インピーダンス分光法(EIS)で試験した。EIS試験から得た予期せぬ結果は、エポキシ系試料への最大15重量%の非晶質リン酸アルミニウムの混入により、対照に比べて最大一桁エポキシフィルムのインピーダンスの増加が示された観察であった。この結果は、エポキシ中への非晶質リン酸アルミニウムの5%及び15%の装入量の両方に見いだされた。この結果は、これらの試料の非晶質リン酸アルミニウムが、水捕捉剤として働いて、それにより拡散している水をマトリックスから除去したことにより、エポキシ結合ポリマーのバリア性を高めるように作用することを示す。

【0048】

水がフィルムに浸透するにつれ、水はフィルム中に存在する非晶質リン酸アルミニウム粒子に引きつけられ、該粒子に蓄積する。水は、優先的に非晶質リン酸アルミニウムに吸着され、局所的な粒子飽和の後で初めて水はその位置を越えてフィルム中に進行する。こ

れが起こる場合、次の非晶質リン酸アルミニウムの層が水を吸着するだろう。非晶質リン酸アルミニウムによるこの水の吸収は、フィルムを通る水の拡散を著しく遅くし、それによりフィルムの耐用寿命を増加させる。さらに、再水和し飽和した非晶質リン酸アルミニウム粒子の周りの水の存在は、移動しつつある水へのホスフェートアニオンの放出をもたらす。したがって、フィルムを通って基材へ水が拡散できるほど十分に耐用寿命が長い場合ですら、基材に到達する水溶液は不動態化ホスフェートアニオンを含み、それにより鋼鉄基材の腐食を防止するだろう。さらに、非晶質リン酸アルミニウムが、防止するほどの量のホスフェートアニオンを放出する能力は、フィルム中の物理的欠陥又は損傷の部位で腐食防止を与える。

【0049】

10

上述のとおり、固体の独特な形態の性質にもかかわらず（低い吸油量及び低い表面積）、二元縮合により製造されるリン酸アルミニウムは、水捕捉剤として有効である。さらに、そのようなプロセスで製造される非晶質リン酸アルミニウムは、低い吸油量測定値を有し、コーティング組成物中に混入される場合に低い結合剤必要量を有することを示す。これは、この方法の非晶質リン酸アルミニウムの混入が配合物のコストを増加させず、得られる乾燥フィルムの発色又は光沢外観性に干渉もしないことを確実にする。

【0050】

この発見は、プライマーだけではなくミッドコート及びトップコートにおけるバリア促進剤としての非晶質リン酸アルミニウムの実際的な混入を可能にする。従来の防止顔料は、腐食制御の不動態化機構のみを与えるので、プライマーにおいてしか価値がない。非晶質リン酸アルミニウム及び本明細書に開示されるとおり含むコーティング組成物は、水吸着によるコーティングのバリア性の促進と不動態化アニオンの放出との二重の機構により腐食から保護する。

20

【0051】

表2は、参考のために、本明細書に開示される方法で製造したアクリルラテックスプライマー組成物の形態の、例の耐食性コーティング組成配合物を表す。

【表2】

表2-例のアクリルラテックス系耐食性コーティング組成物

水性プライマー配合	
水	111ポンド
顔料分散剤 - Surfynol CT-131	23.4ポンド
TiO ₂ 着色顔料	104.4ポンド
水酸化アンモニウム 25%	1.6ポンド
腐食防止顔料	50ポンド
体質顔料 - 炭酸カルシウム	183.7ポンド
高剪断下で30分間分散させる	
次いで下記に混合する	
消泡剤 - Drewplus L-475	1.1ポンド
融合剤 - I Eastman EB	49.2ポンド
ラテックス樹脂 - Aquamac 740	506ポンド
融合剤 II - Texanol エステルアルコール	9ポンド
融合剤 III - Dowanol DPnB	14ポンド
分散剤/界面活性剤 - Surfynol DF 210	2.4ポンド
添加剤	12.3ポンド
可塑剤 - Santicizer 160	12.3ポンド
フッシュさび防止剤 - 安息香酸アンモニウム	3ポンド
HASE 増粘剤 - Acrysol TT 615	4.06ポンド
消泡剤	1.4ポンド

30

40

50

【0052】

この例において、顔料分散剤はSurfynol CT-131であり、腐食防止顔料は、先に開示された方法により製造した非晶質リン酸アルミニウムでありパウダーの形態で与えられ、消泡剤はDrewplus L-475であり、融合剤1はEastman EBであり、融合剤2はDowanol DPnBであり、融合剤3はTexanolエステルアルコールであり、分散剤/界面活性剤はSurfynol DF 210であり、可塑剤はSanticizer 160であり、フラッシュさび防止剤は安息香酸アンモニウム塩であり、HASE増粘剤はAcrysol TT 615である。この配合物中の非晶質リン酸アルミニウムの装入量は、組成物の総重量に対しておよそ4.6重量%であった。

【0053】

先に示されたとおり、本発明の実施態様は、非晶質リン酸アルミニウムを含む新規な耐食性コーティング組成物を与える。本発明は限定された数の実施態様に関して記載されてきたが、1つの実施態様の具体的な特徴を本発明の他の実施態様に帰するべきではない。どの単一の実施態様も、本発明の全態様を代表するものではない。いくつかの実施態様において、組成物又は方法は、本明細書に言及されない多くの化合物又は工程を含み得る。他の実施態様において、組成物又は方法は、本明細書に言及されない化合物又は工程を含まないか、又は実質的に含まない。

10

【0054】

例えば、所望ならば、非晶質リン酸アルミニウムに加えて、耐食値を有すると知られている1種以上の成分、例えば、亜鉛、カルシウム、ストロンチウム、クロメート、ボレート、バリウム、マグネシウム、モリブデン、及びこれらの組み合わせなどのカチオンを含む耐食性コーティング組成物を製造できる。そのような他の成分の添加は、コーティング組成物の耐食性効果を増加又は補うように作用することができる。

20

【0055】

さらに、本明細書に記載される耐食性コーティング組成物は、非晶形態のリン酸アルミニウムを含むように設計されているが、本明細書に記載される耐食性組成物が公知の結晶形態のリン酸アルミニウムを含み得ることが理解できよう。例えば、そのような結晶質リン酸アルミニウムは、コーティング組成物の設計された耐食性機構及び/又は性質に悪影響を与えないか、又は損なわないような量で存在できる。

【0056】

記載された実施態様からの変形及び改良が存在する。コーティング組成物及び/又は非晶質リン酸アルミニウムを製造する方法は、いくつかの行為又は工程を含むものとして記載されている。これらの工程又は行為は、特記されない限り、任意の配列又は順番で実施できる。最後に、本明細書に開示される数は、その数を記載するのに「約」又は「およそ」という言葉が使用されているかどうかにかかわらず、近似を意味するように解釈されるべきである。添付される請求項は、そのような改良及び変形の全てを本発明の範囲内にあるものとして含むものとする。

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2011/056459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D5/00
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 practical, 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 2008/085965 A1 (IMAKITA KOJI [JP] ET AL) 10 April 2008 (2008-04-10) claims 1,5,6; examples 1-5 -----	1-63
X	GB 2 221 684 A (TIOXIDE GROUP PLC [GB]) 14 February 1990 (1990-02-14) claims 1,15-19; example 1 -----	1-63
X	DE 32 33 092 C1 (GREINACHER EKKEHARD DR RER NAT) 27 October 1983 (1983-10-27) claims 1,5-7; examples 1-7 -----	1-63



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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 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

10 January 2012

20/01/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glomm, Bernhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2011/056459

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008085965 A1	10-04-2008	CN 101035874 A DE 112005002448 T5 US 2008085965 A1 WO 2006038491 A1	12-09-2007 19-03-2009 10-04-2008 13-04-2006
GB 2221684 A	14-02-1990	NONE	
DE 3233092 C1	27-10-1983	NONE	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 05D 7/14 (2006.01)	B 05D 7/14	Z
B 05D 7/24 (2006.01)	B 05D 7/24	303B

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

F ターム(参考) 4J038 CG011 DB001 DD001 DG001 DL031 HA166 HA216 HA296 HA406 KA05
KA08 NA03 NA12 PC02