

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期：1998.09.23 案號：60/101,550，☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (/)

發明領域和背景

本發明係有關於一種同時為在水中之分散液和溶液之自動沈積含水組成物的用途。即使含水組成物在不與活性金屬接觸下可長時間地穩定並可耐任何固態相的自動沈積或絮凝作用，但僅藉由與這些自動沈積液體組成物的接觸，接觸時間愈長在活性金屬表面可塗覆上一層愈厚的黏附聚合物膜。(為了本發明說明書之目的，『活性金屬』一詞可了解係廣義地包括在電動序上比氫更具活性的所有金屬和合金，或者換句話說係為一種金屬，當其與氫離子活性為每升 1.00 當量的非氧化酸水溶液接觸時，在熱力學上能夠溶解而由金屬中生成已溶解陽離子且伴隨有氫氣體的逸出。)此等液體組成物在本說明書和本技藝中普遍地係以『自動沈積作用』或『自動沈積』組成物、分散液、乳液，分散液、水浴、水溶液說明，或以其他的相似名詞說明。自動沈積通常與電沈積相對，電沈積可產生非常相似的黏附膜，但需要令欲塗覆的表面與直流電電源相接以產生塗覆作用。

通常在本技藝中咸信自動沈積為可行，因為陽離子由欲塗覆之金屬表面溶解出時當然在初期為局限在與金屬表面直接接近的接觸液體體積中，由之陽離子溶解，及這些新近溶解的陽離子係以下列方法中的至少一種與液態自動沈積組成物互相作用：(i)溶解的陽離子使先前溶解的聚合物沈澱，其係先前結合之陽離子或陽離子形成部份與易溶解聚合物之組合被新溶解的陽離子與較不溶解聚合物之組

五、發明說明（一）

合取代；及／或(ii)溶解的陽離子在具有本質上為低水溶解度之聚合物分散液中使數目個別分散的相單位去穩定化，然而其能在不具有溶解之多價陽離子時長時期地保持在穩定分散液態，此係因為分散的相單位外部表面攜有一個淨負電荷，其係源自已分散聚合物本身的陰離子部份及／或源自製備自動沈積組成物所使用之陰離子分散劑。在自動沈積液體組成物中分散相單位上的淨負電荷咸信會受到圍繞在分散液連續相中的過量陽離子，通常為單價陽離子，之擴散而電平衡。這種過量的陽離子共同與在分散相單位上的負電荷組成一種例子習知為『電雙層』或『亥姆霍茲(Helmholz)雙層』，其係為含有荷電溶質粒子的液態相和與該液體相接觸的固體之間的大多數界面特徵。只要這個雙層維持完整性，在分散相每個單位外部上的淨負電荷會造成與亦攜有淨負電荷的其他分散相單位相斥，及藉此避免分散相單位的自動聚結。

該雙層可藉由導入新的陽離子，各種分散相單位的聚合部份及／或溶質聚合物分子聚集體而充分地分佈(或在溶解度降低時為可溶解聚合物的情況)。聚集的聚合物分子，連同一些已溶解或已分散的液體會在最初形成一種濕式塗覆層，其具有至少為足夠的內聚力使得在地球重力的影響下可抵抗完全的滴落。在進一步的乾燥中，如果聚合物的化學性質有利於此種轉變且乾燥期間的溫度為足夠地遠高於該聚合物的玻璃轉變溫度時，此種濕式塗覆層形成一種連續的乾式固態膜。此種具有由在液態分散液介質或溶劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(ㄅ)

的最初完全分散或溶解的聚合物粒子中形成連續的固態膜或本體性質之聚合物定義為『成膜』聚合物，且此種聚合物的至少一種對於每種習知之自動沈積浴而言為一種必需的組成。自動沈積浴中所含的成膜聚合物可組成完全固化且熟化的自動沈積塗覆物，而且任何的例子一般均可組成固化且熟化自動沈積塗覆物的唯一連續固態相。對於熟化的自動沈積塗覆物通常亦包括至少一種非連續相，最平常者為一種顏料，例如碳黑。

在其他種類的聚合物中，同時包含塗覆物和固態物體，通常包含一種非連續的固態相一般稱為『填充劑』或『強化劑』，其係分散於連續的聚合物相中且作用為改變由連續和非連續固態相所形成之複合物材料的性質，但其係僅存在於連續相中。在許多例子中，其可能藉由在聚合物中併入無機填充劑，例如黏土，碳酸鈣，或相似者，而同時降低每單位體積的費用且增強機械強度。雖然在自動沈積塗覆物內併入此種物質已在以往的專利中教示，其仍無法令人相信，在自動沈積浴中的分散固態相除了在染色作用的用途外對於任何目的均已達到成功的經濟性施用。在自動沈積浴中使用二種或多種類型的成膜樹脂亦已經教示，但是再次地，其無法令人相信已達到成功的經濟性施用。

本發明的一個主要目的係提供一種自動沈積液體組成物，其可能沈積在與之接觸且含有分散固態相的金屬表面塗覆物上，其相較於施用其他加入填充劑及／或使用含有多於一種類型聚合物的複合材料結構的聚合物所達到者，

五、發明說明（4）

其對自動沈積之塗覆物至少提供一些優點。其他實施例及／或並存的標的可由下列的進一步敘述而顯而易知。

除了在申請專利範圍和實施例之外，或其中指出說明者，本說明書中表示物質質量或反應條件量及／或所使用量的所有數量可理解將以『約』一字修飾以說明本發明的最廣的範圍。然而，通常在所限制狀態的數值下工作為較佳者。亦及，在整份說明書中，除非相對性地述及，否則百分率，『部份』和比例數值為重量計或重量；『聚合物』一詞包括『低聚物』，『共聚物』，『三元共聚物』和相似者；與本發明有關之欲達到目的中，對於適用或較佳之物質族群或種類的敘述亦可意為該族群或種類之任何二種或多種部份之混合物為同樣地適用或較佳；在化學名詞中成份(ingredient)之敘述係為加至在敘述中所界定的任何組合當時，或在於說明書中所提及化學反應組成物之間原地生成當時，在一或多個新加入成份與一或多個在其他成份加入時已存在成份之間的成份，且一旦混合時該混合物成份之間並未預先排除非界定的化學交互作用；離子形式成份的界定另外意指存有充份的抗衡離子，使整體的組成物和加至組成物中的任何物質生成電中立；因此所意指的任何抗衡離子較佳係儘可能地選自一定為離子形式的其他成份；否則除了避免抗衡離子對本發明目的有不利作用之外，該等抗衡離子可自由地選擇；『莫耳』一字意為『克莫耳』，同時該字的本身與它的全部文法變化可使用至以所有類型和存於其中的原子數來定義的任何化學種類，且無論該種類

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(ㄙ)

是否為離子的，中性的，和不穩定的，假設的，或事實上為具有完整定義分子的穩定中性物質；『水溶液』，『溶解』，『均質』，和相似者等詞可了解係為不僅包括真實平衡的水溶液或均質液，亦可為在超過至少 100，或較佳為至少 1000 小時的觀察期間下對於相分離並未顯示出目視可觀察到的傾向，於其間該物質為機械性未擾亂且該物質的溫度維持在 18-25℃的範圍內；及第一個定義的字首或其他簡寫可使用至後來出現的相同字首或其他簡寫。

發明簡述

經發現，本發明至少其中一個主要目的之達成可藉由在自動沈積浴中，將亦存在於自動沈積浴中且與成膜樹脂共沈積之適當量已分散非成膜有機物質加至濕式自動沈積膜。

發明詳述

本發明之自動沈積液體組成物較佳為實質地包含，或更佳為包含水和下列各組成：

(A) 基於總組成物至少 1.0% 之已溶解，已分散，或已溶解且已分散的成膜聚合物分子組成；

(B) 可乳化任何其他組成之任何水不可溶部份之足夠量乳化劑組成，因此製備自動沈積液體組成物之後在 25℃ 儲存至少 24 小時的期間，自動沈積液體組成物未與任何金屬的接觸之下，依一般未藉助他力的人類視覺觀察，該自動沈積液體組成物中未有巨相的分離或集聚，其中該金屬係為可與自動沈積液體組成物反應以生成具有至少為 2 的電

五、發明說明（b）

荷的已溶解金屬陽離子者；

（C）已溶解促進劑組成，其係選自包含不屬於前述（A）或（B）組成之酸，氧化劑，和配位劑，該促進劑組成具有足夠的氧化傾向且數量為足以給予總自動沈積液體組成物一個氧化還原電位為比標準氫電極氧化作用至少高100毫伏特（以下通常簡寫為『mV』）；及

（D）已分散之非成膜有機粒子組成，其不屬於任何前述（A）至（C）組成；及選擇性地包含一或多種下列組成：

（E）顏料，填充劑，或其他已分散的固相物質組成，其不同於形成任何前述（A）至（D）組成任何部份的物質；

（F）染料或其他已溶解的染色物質組成，其不同於形成前述（A）至（E）組成任何部份的物質；

（G）聚結劑組成，其不同於形成前述（A）至（F）組成任何部份的物質；

（H）溶劑組成，其不同於形成前述（A）至（G）組成任何部份的物質，其中至少一種或同時兩種不溶解於水之（A）與（D）組成在製備自動沈積液體組成物的一些操作期間溶解；及

（J）增塑劑組成，其不同於形成前述（A）至（H）組成任何部份的物質。

於此敘述之中：『已分散或已溶解且已分散的成膜聚合物分子』句子意為所述及之分子與可與之共分散或共溶

五、發明說明 (7)

解且共分散的任何其他物質分離時會自動形成連續本體，其中該物質為一層均質液體混合物的至少 5 釐米厚度形式且其中聚合物為該混合物總重之至少 5 %，該本體在 30℃ 的乾燥期間或在溫度為至少 30℃ 時由該層移除水期間係為固體；『溶劑組成』一詞意為單一相，由(i)在 25℃ 時為液體及(ii)並非排他地僅由水和無機溶質的單一化學物質或化學物質混合物所組成；及『聚結劑』一詞意為一種物質，其中(i)在 100℃ 時為液體，(ii)在正常大氣壓時具有沸點為至少 110℃，或較佳為依增加的順序而更佳地為至少 120，130，140，150，160，或 165℃，且分別為不高於 300℃，或較佳為依增加的順序而更佳地為不高於 290，280，270，265，260，255，250，245℃，及(iii)促進乾燥塗覆物之形成且沒有使用正常人類視覺可輕易觀察到的塗覆不規則物（例如凸出物，突出氣泡，厚點，裸露點，或相似者），該測定係相較於所得到的塗覆不規則物密度，且在相同的加工條件下，利用(iii.i)含有欲測定聚結性質之物質之自動沈積液體組成物進行自動沈積作用，接著熟化由之沈積之膜，及(iii.ii)使用相同的方法，但其中本方法中所使用的自動沈積液體組成物中欲測定聚結性質之物質以相同重的水取代。

除了上述的一種完整自動沈積液體組成物之外，本發明的另一個具體實施例為一種液體補足劑組成物，其有用於取代本發明自動沈積液體組成物中所使用耗盡的成膜聚合物和其他物質及／或利用以水稀釋及選擇性地加入其他

五、發明說明（ 8 ）

物質而製造本發明之工作組成物。本發明的此種液體補足劑組成物較佳為實質上包含，或更佳為包含水和：

（A'）基於總組成物至少 10% 之已溶解，已分散，或已溶解且已分散的成膜聚合物分子；

（B'）可乳化任何其他組成之任何水不可溶部份之足夠量乳化劑組成，因此製備液體補足劑組成物之後在 25°C 儲存至少 24 小時的期間，液體補足組成物未與任何金屬接觸之下，依一般未藉助他力的人類視覺觀察，該液體補足劑組成物中未有巨相的分離或集聚，其中該金屬係為可與液體補足劑組成物反應以生成具有至少為 2 的電荷的已溶解金屬陽離子者；

（D'）已分散之非成膜有機粒子組成，其不屬於任何前述（A'）或（B'）組成；及選擇性地包含一或多種下列組成：

（C'）已溶解促進劑組成，其係選自包含不屬於前述（A'），（B'）或（D'）組成之酸，氧化劑，和配位劑；

（E'）顏料，填充劑，或其他已分散的固相物質組成，其不同於形成任何前述（A'）至（D'）組成任何部份的物質；

（F'）染料或其他已溶解的染色物質組成，其不同於形成前述（A'）至（F'）組成任何部份的物質；

（G'）聚結劑組成，其不同於形成前述（A'）至（F'）組成任何部份的物質；

（H'）溶劑組成，其不同於形成前述（A'）至（G'）組

五、發明說明（9）

成任何部份的物質，其中至少一種或同時兩種不溶解於水之（A'）與（D'）組成在製備液體補足劑組成物的一些操作期間溶解；及

（J'）增塑劑組成，其不同於形成前述（A'）至（H'）組成任何部份的物質。

一般而言，上述中以字母上撇來定義的較佳補足劑組成物之每一組成較佳為每一組成之化學成份與更早之前所述之工作組成物中相同的字母未上撇組成之化學成份相同，該組成需要補足或由補足劑組成物製得。因此，於下文中將述及的每一組成及其副組成之較佳成份在化學專有名詞上僅以未上撇的組成和副組成表示，但是除非特別述及，否則與相同字母的上撇組成同樣地使用。然而，各種不同組成間的比例在補足劑和工作組成物之間可能不同，其係為了在使用工作組成物時，在工作組成物中更迅速消耗的一些組成比相同組成物中其他組成得到更多補充。如果工作自動沈積液體組成物副組成的消耗率與在工作自動沈積液體組成物中各成份的濃度並不成比例時，在補足劑中單一主要組成的副組成之間或之內的比率例比在工作組成物中更不同。在所有的情況下，除了存在於補足劑組成物中的水之外，所有組成的濃度通常較佳為更大於本發明自動沈積液體工作組成物的相對應組成濃度，且因子依增加的順序而更佳地為至少 1.5，2.0，2.5，3.0，3.5，4.0，4.5，或 5.0，且分別較佳為依增加的順序而更佳地為不高於 20，15，10，8，或 6。如果在補足劑組成物中不同於水的

五、發明說明 (10)

組成具有過低的濃度，裝船運送的價格將比經濟性考量時更高，然而如果這些組成的濃度過高時，儲存穩定性將會降低。

上述之補足劑組成物較佳在未含有上述之選擇性組成 (C') 或其任何副組成時，其可儲存數星期或更久，因為所有的這些副組成對補足劑組成物的儲存穩定性有害。因此，如同於本技藝中所習知者，本發明工作自動沈積液體組成物中之促進劑組成較佳為由至少一種分離的補足劑組成物所提供，其可在使用該工作組成物期間維持氧化能力和氟化物活性的值實質不變。

上文所述之 (A)，(B)，和 (C) 組成對於自動沈積浴而言為習用，且它們的適當且較佳化學組成物已教示於下列多項美國專利與專利申請之一，其等的所有揭示在不違反本文所述的範圍下係併於本文用為參考：申請序號 60/087,983，09/029,708，09/000,928，08/958,710，08/745,550，08/740,522，和 08/696,958；國際申請號 PCT/US96/12540；及專利號 5,688,560，5,667,845，5,646,211，5,578,199，5,545,319，5,538,644，5,372,853，5,510,410，5,427,863，5,409,737，5,393,416，5,385,798，5,372,853，5,342,694，5,300,323，5,248,525，5,164,234，5,114,751，5,080,937，5,061,523，5,011,715，4,994,521，4,800,106，4,758,621，4,661,385，4,637,839，4,632,851，4,564,536，4,554,305，4,414,350，4,411,950，4,373,050，4,366,195，4,357,372，4,347,172，4,318,944，4,243,704，

五、發明說明 (11)

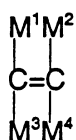
4,242,397 , 4,229,492 , 4,206,169 , 4,199,624 , 4,191,676 ,
4,186,226 , 4,186,219 , 4,178,400 , 4,177,180 , 4,160,756 ,
4,108,817 , 4,104,424 , 4,030,945 , 4,012,351 , 3,960,610 ,
3,955,532 , 3,936,546 , 3,914,519 , 3,839,097 , 3,795,546 ,
3,776,848 , 3,791,431 , 3,592,699 , 和 3,585,084 。

在本發明的一個特別佳具體實施例中，組成 (A) 的聚合物分子較佳包括副組成¹ (A1) 因此在均勻形成之自動沈積塗覆物乾燥和熟化期間可促進交聯作用反應，其中副組成 (A1) 係選自丙烯酸和甲基丙烯酸與此等酸的鹽類進行聚合作用之殘基。甲基丙烯酸為該副組成中最佳者。組成 (A) 中的副組成 (A1) 殘基平均百分率依增加的順序而更佳地為至少 0.50 , 1.0 , 1.5 , 2.0 , 2.5 , 3.0 , 3.5 , 4.0 , 4.5 , 或 4.9 , 且分別較佳為依增加的順序而更佳地為不高於 15 , 10 , 9.0 , 8.0 , 7.0 , 6.5 , 6.0 , 5.5 , 或 5.1 。如果副組成 (A1) 的百分率過低，所形成的自動沈積塗覆物所具有之耐熱性似乎比所需要者為低，但如果該百分率過高，所形成的自動沈積塗覆物對機械性震動而至的損害敏感性似乎比所需者為高。

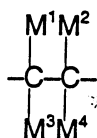
¹ 於本文中所使用之『副組成』一詞除了進一步之限定，其並不必要意指為所指稱的物質無法形成整個以副組形成形容之的組成，例如用於說明一個部份係低於 100% 由副組形成之總組成。在這個特別的例子中，副組成一詞係為一或多個單一聚合物分子的部份，該聚合物分子具有

五、發明說明 (15)

一種包括可聚合碳-碳雙鍵且可定義為特別種類單體的『殘基』之特別結構。一種化學化合物（單體）具有下列化學式：



其中 M^1 ， M^2 ， M^3 ，和 M^4 分別表示任何的單價部位，但該等部位並不預先排除加成聚合作用於一般式中所示之雙鍵，當其聚合時形成下列一般化學式的部位：



其中 M^1 至 M^4 與上文所示化合物的一般式具有相同意義，且在碳原子上顯示的開放鍵係與聚合物分子的其他部位相接。該部位於本附註中最先提及的一般化學式之化合物或單體之聚合物分子中定義為『殘基』。

第一個特別佳具體實施例的組成（A）聚合物分子較佳為進一步包括副組成（A2），其係選自丙烯酸與甲基丙烯酸的酯類與醇類進行聚合作用之殘基，其中醇類依增加的順序而更佳地為每分子至少含有 4，5，6，7，或 8 個碳原子，且分別較佳地依增加的順序而更佳地為每分子含有不高於 20，18，16，14，12，或 10 個碳原子。更甚者且分別地，副組成（A2）酯類的相對應醇類較佳為非直鏈醇類，且較佳為在該醇分子的最長碳-碳鏈上含有至少一個支鏈，該支鏈最佳在第二位置且較佳為具有二個碳原子長度。

五、發明說明 (17)

對此種副組成而言，丙烯酸 2-乙基己基酯殘基為最佳者。依其特別的化學性質而定，由副組成 (A2) 分子部份所組成之總組成 (A) 依增加的順序而更佳地為至少 5, 10, 15, 20, 23, 26, 29, 或 32, 且分別較佳地依增加的順序而更佳地為不高於 60, 50, 45, 42, 39, 36, 或 34。如果副組成 (A2) 的百分率過低，所形成的自動沈積塗覆物對機械性震動而至的損害似乎比所需要者更敏感，但如果副組成 (A2) 百分率過高，所形成的自動沈積塗覆物之耐熱性似乎比所需者為低。

本發明第一個特別佳具體實施例的組成 (A) 分子主要為了經濟性的理由較佳為進一步包括副組成 (A3)，其係選自可加成聚合之烴分子殘基，其中為了促進均勻形成自動沈積塗覆物之耐熱性其更佳為包括一個芳香族核的烴分子。該種單一最佳的烴共聚單體為苯乙烯。在組成 (A) 中的副組成 (A3) 百分率在整數上依增加的順序而更佳地為至少 10, 15, 20, 23, 26, 29, 32, 或 35, 且分別較佳地依增加的順序而更佳地為不高於 60, 50, 47, 44, 41, 或 38。如果副組成 (A3) 的百分率過高，由該組成物所形成的自動沈積塗覆物所具有之耐熱性與對機械性震動而至的損害敏感性似乎均比所需要者為低，但如果副組成 (A3) 的百分率過低，所形成的塗覆物由觀察到之任何改良性的經濟性判斷係更耗費成本。

本發明第一個特別佳具體實施例的組成 (A) 分子較佳為進一步包括副組成 (A4)，其為丙烯酸系單體的殘基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

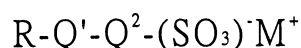
線

五、發明說明 (14)

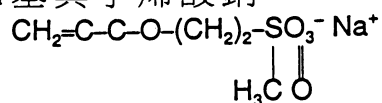
且不屬於上文所述副組成 (A1) 或 (A2) 兩者之一。該種單一最佳的殘餘物為丙烯腈。在組成 (A) 中的副組成 (A4) 百分率在整數上依增加的順序而更佳地為至少 5, 10, 13, 15, 17, 19, 21, 或 23, 且分別較佳地依增加的順序而更佳地為不高於 50, 45, 40, 35, 32, 30, 28, 或 26。

在第二個特別佳具體實施例中, 組成 (A) 所選用之分子包括二氯乙烯殘基以形成 50 至 99% 分子重量, 及磺基乙基甲基丙烯酸酯殘基以形成 0.1 至 5% 的分子重量, 亦可選擇性地包括一或多種其他共聚單體殘基且係選自包含氯乙烯, 丙烯腈, 丙烯醯胺, 和甲基丙烯醯胺。

上述之組成 (B) 可藉由與組成 (A) 中所述的其他單體共聚合作用而加至組成 (A) 中, 其中該其他單體係為選自磺酸基團及其等鹽類的離子性水易溶物質且具有下列一般式:



其中『R』係選自包含乙烯基和經取代乙烯基, 例如經烷基取代之乙烯基; 符號『Q¹』代表雙官能性連結基, 其可活化在乙烯基基團中的雙鍵; 『Q²』代表在不同碳原子具有價鍵的二價烴部份; 及符號『M⁺』代表一個陽離子。具下式的磺基乙基異丁烯酸鈉:



使用為組成 (B) 的極佳可共聚合作用物質為可形成『自乳化作用』聚合物或『自穩定』乳膠。有關於更詳細使用

五、發明說明 (15)

此類型乳化組成已示於 1989 年一月 24 日之美國專利 4,800,106，欄 7 第 45 行至欄 8 第 49 行。然而，當使用含有大多數二氯乙烯殘基的塗覆物樹脂時則與自動沈積作用的技藝相反，如同於本發明中使用丙烯酸系塗覆樹脂，習用的外部乳化劑與做為本身聚合物分子一部份進行共聚合作用的內部乳化劑同樣地令人滿意。更特別地，商業供應商所供應丙烯酸系乳膠中所使用的乳化劑及其數量通常符合所需且較佳為使用至本發明，此種較佳性主要係因為無需特別製備僅用於自動沈積作用之聚合物而節省下經費。這些商用的乳化劑通常為專用，但咸信它們全為陰離子界面活性劑且最可能包括芳基磺酸基團。

做為上述之促進劑組成 (C) 可選自於自動沈積作用前案技藝中用為該目的的習用物質或物質混合物，或選自己發現可得到滿意結果者。最佳的組成 (C) 包含下列三種副組成：

(C1) 氟化物離子濃縮液，其在工作自動沈積浴中每升總自動沈積浴依增加的順序而更佳地含有至少 0.4，1.8，1.0，1.2，1.40，1.50，1.55，1.60，1.65，1.70，1.75，或 1.79 克之氟離子，此為後文中使用為任何其他成份與氟離子的濃度單位且之後將縮寫為『克／升』，且分別較佳地依增加的順序而更佳地為不高於 5，4.0，3.6，3.3，3.0，2.8，2.60，2.50，2.40，2.30，2.25，2.20，2.15，2.10，2.05，2.00，1.95，1.90，或 1.85 克/升氟離子（溶解在本發明自動沈積浴中任何陰離子形式氟來源的全部氟原子含量，無論離子

五、發明說明 (16)

化作用，聚結作用，配位離子形成作用，或類似者可能產生的實質程度，爲了順應這些較佳氟化物離子濃度之測試目的而視爲氟化物離子)；

(C2) 氧化劑，較佳係選自包含過氧化氫和鐵離子，其數量足以對工作自動沈積液體組成物提供氧化電位，該氧化電位可利用白金或其他惰性金屬電極與自動沈積液體組成物接觸而測得，其比標準氫電極氧化作用依增加的順序而更佳地至少高 150，175，200，225，250，275，300，325，340，或 350 mV，且分別較佳地比標準氫電極氧化作用依增加的順序而更佳地不高於 550，525，500，475，450，425，410，或 400 mV；及

(C3) 氫陽離子源，其數量爲足以使自動沈積浴的 pH 依增加的順序而更佳地爲至少 1.0，1.4，1.6，1.8，或 2.0，且分別較佳地依增加的順序而更佳地爲不高於 3.8，3.6，3.4，3.2，3.0，2.8，或 2.6。

可理解者爲，副組成 (C1) 至 (C3) 並不需要全部源自不同的物質。特別是氫氟酸爲 (C1) 和 (C3) 兩者的來源，及可由溶解鐵而製得之氟化鐵可同時供給 (C1) 和 (C2)。

最佳者爲鐵陽離子，氫氟酸，及過氧化氫均用於形成組成 (C)。在本發明的工作組成物中，每種成份分別爲：鐵陽離子濃度較佳爲依增加的順序而更佳地爲至少 0.5，0.8，1.0，1.20，1.30，1.40，或 1.45 克/升，且分別較佳地依增加的順序而更佳地爲不高於 2.95，2.90，2.85，2.80，

五、發明說明 (17)

2.75, 2.70, 2.65, 2.60, 2.55, 或 2.50 克/升；氟陰離子濃度較佳為依增加的順序而更佳地為至少 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.50, 1.55, 1.60, 1.65, 1.70, 1.75, 或 1.79 克/升，且分別較佳地依增加的順序而更佳地為不高於 10, 7.0, 5.0, 4.0, 3.0, 2.75, 2.50, 2.40, 2.30, 2.20, 2.15, 2.10, 2.05, 2.00, 1.95, 1.90, 1.85, 或 1.81 克/升；及加至新製備好的工作組成物之過氧化氫數量²較佳為依增加的順序而更佳地為至少 0.050, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.54, 或 0.57 克/升，且分別較佳地依增加的順序而更佳地為不高於 2.1, 1.8, 1.5, 1.2, 1.00, 0.90, 0.80, 0.70, 0.65, 或 0.61 克/升。

² 因為包括自然分解作用的很多種化學反應中過氧化氫亦參與，它做為分析測試的濃縮液常被認為係低於所加入之數量。

上述之組成 (D) 較佳為包含，更佳為實質包括，或又更佳為包括之粒子具有平均粒子大小（亦即最大的線性尺寸）依增加的順序而更佳地為至少 3.05, 0.10, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 或 0.40 微米（以下通常簡寫為『 μm 』），且分別較佳地依增加的順序而更佳地為不高於 4.0, 3.0, 2.0, 1.0, 0.80, 0.70, 0.65, 0.60, 或 0.55 μm 。對於其實際大小較佳係為狹窄的大小分佈。更特別地，對於每種較佳的敘述分別為：(i) 依增加的順序而更佳地為至少 50,

五、發明說明 (13)

65, 70, 75, 80, 85, 90, 或 95 數目百分率的粒子大小為平均大小之至少 62% ; (ii)依增加的順序而更佳地為至少 40, 50, 60, 65, 70, 75, 80, 或 85 數目百分率的粒子大小為平均大小之至少 76% ; (iii)依增加的順序而更佳地為至少 20, 30, 40, 45, 50, 55, 或 60 數目百分率的粒子大小為平均大小之至少 86% ; (iv)依增加的順序而更佳地為至少 40, 30, 25, 20, 或 15 數目百分率的粒子大小為平均大小之至少 114% ; (v)依增加的順序而更佳地為至少 20, 15, 12, 10, 8, 6, 或 4 數目百分率的粒子大小為平均大小之至少 124% ; 和(vi)依增加的順序而更佳地為至少 170 %。

已分散的非成膜粒子外部表面利用組成 (D) 的定義係為一有機物質，較佳為非成膜聚合物，但是這些粒子的內部至少為了經濟性而較佳為一種氣體，最佳為空氣。此類型分散於液態水的粒子可為商用者且得自 Rohm 和 Haas 公司，商標名為 ROPAQUE™，並稱為 indicia OP-62 LO 和 OP-96。這種裝填氣體的聚合物壁類型的粒子具有引起興趣的性質，其在目視下為不透明，但實質為白色之顏料。然而，經發現一旦那些粒子併至自動沈積的塗覆物時，如果將塗覆物充份地加熱，其會不可回復地為透明。因此，藉由使用這些物質做為組成 (D) 時，可得到白色和其他光不透明顏色的自動沈積塗覆物，或在充份加熱後得到透明的自動沈積塗覆物。因此，雖然獲得自動沈積塗覆物的此種淺色不透明光學性質可能性已教示在各種不同專利中，

五、發明說明 (2)

，或 0.8 ml/g。

選擇使用至本發明組成物之顏料及／或填充劑組成（E）和溶解的著色劑組成（F）的物質通常為類似地使用至其他的有機性成膜液體組成物中且具有令人滿意結果，特別為在習用自動沈積浴中曾使用者。此等選用組成的其中一種或兩者是否較佳地使用至本發明組成物中係主要依據是否需要額外染色及／或著色的塗覆物。如果的確需要，適當的顏料例如包括碳黑，酞菁藍，酞菁綠，喹吖啶酮紅，聯苯胺黃，和二氧化鈦。傾向於與本發明組成物的其他成份產生化學反應，或使存在於組成物中的任何已分散粒子去穩定的任何顏料或著色劑一般均應該避免使用。所使用的任何顏料及／或溶解的著色劑加入該組成物的數量應該為可給予該塗覆物所需的顏色及／或所需色調的深度或程度。應理解者為，所使用的特定數量需依所使用之特定染色物質與塗覆物所需的顏色而定。

通常，當組成（A）依所述地選擇使用至上述之第一個較佳具體實施例時，在本發明自動沈積液體組成物中較佳存有聚結劑組成（G），因為未存有該組成時自動沈積塗覆物通常在乾燥期間對氣泡形成，龜裂，及／或剝離極敏感。這種組成較佳較佳係選自包含二元醇類的單醚和單酯，較佳為具有至少一個羥基末端的二元醇類。乙二醇的單醚類係易於取得且可有效地降低塗覆物不規則性的密度，但是這些乙二醇的單醚類在許多地區的反污染法令中受到限制，同時已發現似乎比丙二醇的單醚類更易對由本發明

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明（>/）

產物所形成之乳液去穩定。因此，這些單醚類中，丙二醇的單醚，特別為丙二醇的正丁基和苯基單醚為較佳者。一種特別佳的單酯為 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇的丙酸 2-甲基酯；這是所有使用為組成（G）的最佳者。

較佳者，商業可得的聚結劑實施例示於表 1。

表 1

聚結劑		分子 量	沸點， ℃	飽和水 溶液 %
商標名	化學名			
Dowanol™ PM	丙二醇單甲基酯	90.1	120.1	可溶混
Dowanol™ PtB	丙二醇單三級丁基酯	132.2	151*	14.5
Dowanol™ PnB	丙二醇單正丁基酯	132.2	170.2	6.4
Dowanol™ DPnB	二丙二醇單正丁基酯	190.3	229	5
Dowanol™ TPM	三丙二醇單甲基酯	206.3	242.4	可溶混
Dowanol™ PPh	丙二醇單苯基酯	152.2	242.7	5.4
Texanol™	2,2,4-三甲基-1,3-戊 二醇單-2-乙基丙酸酯	216.3	244- 247	<0.1

表 1 的附註

*該物質與水形成共沸物且於 95℃ 沸騰。

無論其實際的化學成份為何，在本發明第一個較佳具體實施例自動沈積液體組成物中的組成（G）百分率較佳為上述自動沈積液體組成物中組成（A）總固體，依增加的順序而更佳地為至少 5，10，12，14，16，18，或 20%，及分別較佳為基於相同基準，依增加的順序而更佳地為不高於 30，28，26，24，或 22%。

相對地，在上述第二個較佳具體實施例中，並不需要使用組成（G），因此為了經濟因素而較佳為省略。對於使

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明（✓✓）

用其他類型聚合物做為組成（A）時，所使用聚結劑（G）的效果可由含有相同類型聚合物做為組成（A）之習用自動沈積組成物的使用經驗而推論得之。

在製備本發明自動沈積液體組成物之期間可能需要使用選擇性的溶劑組成（H），但在大多數的案例中無法令人相信其對於所形成的最終自動沈積液體組成物的任何所需性質有所助益，且其甚至可能降低這些自動沈積液體組成物的儲存穩定性。因此，當不需使已述及之兩種較佳類型組成（A）中的任一種時，溶劑組成（H）較佳為一起省略。當製備期間需要使用溶劑時，例如在將實質數量之環氧樹脂併至自動沈積組成物之情形，因為需要或必要符合反污染的要求，所使用的溶劑可利用習知於此技藝中的設備而移除，例如在形成本發明自動沈積液體組成物所需最終組成之油包水類型分散液之前，溶劑與所需活性成份混合物在減壓下蒸餾使活性成份在該蒸餾溫度維持液態。然而，在一些例子中，溶劑對本發明最終自動沈積液體組成物的技術利益並不會無法接受地降低，且如果並不違反法令其可留置於本發明自動沈積液體組成物中。任何的此種剩餘溶劑一般會在熟化該自動沈積塗覆物期間一起移除。

可做為增塑劑的任何有效物質可使用為選擇性的組成（J），例如該技藝中所習知者，如鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯。然而，如果係使用兩種特別佳類型聚合物之其中一種做為組成（A）時，通常無需使用額外的增塑劑。

本發明自動沈積組成物的製備方面並無特別的困難；

五、發明說明（ㄣㄣ）

一旦組成（A）和（D）均分別地使用陰離子乳化劑適當地乳化使其在水溶液中維持分散態，該等組成可以簡易地共同混合。一般而言，組成（C）的加入係在開始使用自動沈積組成物的短時間之前。

本發明之方法係為使用最簡單形式之本發明自動沈積液體組成物，其包含，較佳為實質地包括，且更佳為包括下列之操作：

（I）將一個表面與本發明之自動沈積浴接觸達一段足夠之時間使接觸的固體表面上形成濕式連續塗覆物，該表面足以與本發明之自動沈積浴作用以生成溶解於該自動沈積浴且具有價位至少為2的陽離子，其中該塗覆物含有衍生自本發明自動沈積液體組成物組成（A）的分子與衍生自組成（D）的粒子，該濕式連續塗覆物充份黏結且至少一部份黏附至固體表面且維持在固體表面上以抵抗天然的環境重力，而固體表面與本發明自動沈積液體組成物的任何非黏附部份可由相互接觸狀態中分開；

（II）在上述之操作（I）之後，在固體表面上形成之濕式連續塗覆物與已在操作（I）中接觸的本發明自動沈積液體組成物任何非黏附部份可由接觸狀態中分開，及選擇性地使用至少一種不同於自動沈積組成物的液體清洗組成物清洗該塗覆物；及

（III）在操作（II）之後，由濕式連續塗覆物中移除充份量的水，及選擇性的其他物質，使濕式連續塗覆物轉變成為乾式連續固體塗覆物且置於在操作（I）時用於接觸之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

固體表面上。

在形成含有本發明特徵組成 (D) 之濕式自動沈積組成物後，習用自動沈積作用方法的所有操作均可依本發明方法中的相同方式進行，除了在上述之本發明較佳具體實施例之自動沈積塗覆物所產生的不透明敏感性需利用加熱而將之轉變為透明。由於此種敏感性，當需要一種非透明塗覆物時，其可能需要依據之前的操作，利用在高溫熟化以取代在較低溫度下進行較長熟化而得。對於使用上述最佳類型的組成 (D) 時，在 176°C 加熱 15 分鐘可使得每克 (乾燥) 組成 (A) 含有 0.10 毫升組成 (D) 之原先幾乎不透明塗覆物變成完全透明，其中該塗覆物先前已在 125°C 熟化 20 分鐘。

當使用前案之自動沈積方法時，對於大多數的物質表面而言，耐腐蝕性可藉由加入上述操作 (II) 之濕式自動沈積塗覆物與清洗液體之間的接觸而達到實質的改良。適當地，但是並非絕對地適當地，於下列的每一個美國專利案中述及的清洗液體均某程度地教示在乾燥濕式自動沈積塗覆物之前清洗它們，其並未違背本文中之敘述，因此均併於本文以為參考：Roberio 等人於 1997 年九月 16 日之 5,667,845 號專利；Ahmed 等人於 1994 年八月 30 日之 5,342,694 號專利；Siebert 於 1993 年九月 28 日之 5,248,525 號專利；及 Hall 於 1987 年一月 20 日之 4,637,839 號專利。更特而言之，於上文中之第一個特別佳具體實施例中，較佳係使用丙烯酸系成膜樹脂，含有六價鉻，選擇性地共同

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (55)

有一些三價鉻之清洗液體，而對於上文中之第二個特別佳具體實施例則較佳為使用主要為二氯乙烯之聚合物做為成膜樹脂組成，清洗液體為重碳酸銨。

於本發明方法中，清洗溶液與濕式未熟化自動沈積塗覆物之接觸可利用習用之方法，或例如噴霧，幕塗，或浸漬等之組合方法，且一般以後者較佳。清洗溶液和濕式未熟化自動沈積塗覆物之間的接觸時間較佳為增加的順序而更佳地為至少 5，10，20，30，40，45，50，55，或 60 秒（以下常簡寫為『sec』），及分別較佳為依增加的順序而更佳地為不高於 600，400，200，120，110，100，95，或 90 秒。清洗溶液與濕式未熟化自動沈積塗覆物接觸期間的溫度可為清洗溶液為液體的任何溫度，但一般較佳為依增加的順序而更佳地為至少 10，15，18，或 20℃，及主要為經劑理由地分別較佳為依增加的順序而更佳地為不高於 60，45，35，30，27，25，或 23℃。

在反應清洗處理之後，利用與反應清洗液接觸而改性之濕式自動沈積塗覆物在乾燥之前再次以水清洗，且較佳為使用去離子水，及如果需要時其通常較佳利用在所選擇的提高溫度下加熱使塗覆物的保護性質完全產生且未有不利的影響。處理的溫度和時間係依據在自動沈積塗覆物中之特定成膜樹脂，亦即組成（A），的性質，及塗覆物之厚度而定。對於含有多種類型之丙烯酸系有機成膜樹脂之自動沈積浴而言，自動沈積之塗覆物較佳在乾燥期間或之後進行加熱，且溫度依增加的順序而更佳地為至少 90，

五、發明說明 (56)

100, 110, 120, 130, 140, 或 145°C, 及分別較佳者為依增加的順序而更佳地為不高於 230, 220, 200, 190, 180, 170, 160, 或 165°C。當所使用的成膜樹脂為主要含有二氯乙烯殘基時, 所得到自動沈積塗覆物在乾燥與熟化期間的加熱最高溫度依增加的順序而更佳地為至少 30, 50, 70, 80, 85, 90, 95, 或 100°C, 及分別較佳地依增加的順序而更佳地為不高於 150, 140, 130, 125, 120, 115, 110, 或 105°C。

熟化的加熱時間較佳為由 5 秒至 30 分鐘的範圍, 且係依經塗覆物件之重量而定。較佳者, 塗覆物典型地在強制空氣烤箱中加熱達一段時間直至金屬基質達到加熱環境的溫度。

本發明和它的利益可由述於下文之工作實施例與比較實施例而更了解。

含有分散非成膜有機粒子之組成物的製備和用途

第 1 族: 使用丙烯酸系聚合物成膜樹脂

在這些實施例中, 由 Rohm & Haas 公司商業性供應的 RHOPLEX™ WL-91 丙烯酸系乳膠 (於下文中通常簡寫為『WL-91』) 通常以水稀釋, 及將 DOWFAX™ 2A1 界面活性劑 (於下文中通常簡寫為『2A1』) 加入做為補充的乳化劑, 其使用為第一前驅物分散液以供應本發明最後沈積的液體組成物之所有成膜聚合物組成 (A) 和至少一部份乳化劑組成 (B)。依據供應商之報告, 該 WL-91 產品包含 41-42% 的固體, 其中至少 95% 相信係為丙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (x)

酸系聚合物固體，及任何的剩餘物係為乳化劑；供應商並未說明該乳化劑之化學性質和正確數量。由 Rohm & Haas 公司商業性供應的 ROPAQUE™ OP-96 顏料分散液（於下文中通常簡寫為『OP-96』）係為組成（D）的來源；依據它的供應商報告，該物質含有 30.5% 固體係為平均 $0.55\ \mu\text{m}$ 大小之粒子形式且每個粒子一般具有至少一個充填空氣的內部空間，所以由固體含量與固體含量中粒子內含氣體空間的所佔領的總分散液體積百分率為 50%，且該乾燥分散液的每一克佔有 1.59 毫升之體積。

製備一種基礎自動沈積浴；它的組成除了水之外為：得自 WL-91 的 5.7% 固體；1.21% 的 Texanol™ 聚結劑；0.04% 的 2A1 乳化劑；足夠的已溶解氫氟酸使總組成物之 pH 為 2.3；足夠的氟化鐵連同氫氟酸使每升總組成物提供 1.8 克之氟化物離子，及足夠的過氧化氫連同另一個組成而對總溶液提供一氧化電位為比標準氫電極氧化作用高 330 mV。將 OP-96 產品連續加至鹼性自動沈積浴且生成本發明之自動沈積組成物，其具有示於表 2 之組成（A）體積對組成（A）固體比例。標準測試板之獲得係將自動沈積塗覆物浸漬於大部份之本發明自動沈積組成物達 90 秒，其係維持在 22°C 之一般環境溫度，且其他操作條件示於表 2。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

表 2

測定 號	比例,(D) 毫升數／ (A)克數	後清洗	乾燥/熟化溫度和時間				塗覆物外 觀
			第 1 次(℃)	第 1 次 (min)	第 2 次(℃)	第 2 次 (min)	
1	0.01	水	125	20	無	無	非白色
2	0.01	水	125	20	176	15	透明
3	0.01	1087RR	125	60	無	無	非白色
4	0.01	1087RR	125	30	145	30	非白色
5	0.21	1087RR	125	20	無	無	非白色
6	0.21	1087RR	145	20	無	無	非白色
7	0.21	水	125	20	無	無	比 # 1 和 2 更白*
8	0.21	水	145	20	無	無	
9,10	0.21	水	176	20	無	無	透明
11,12	0.31	水	145	30	無	無	不透明,比 # 7 和 8 更白
13	0.31	1087RR	145	25	無	無	比 # 5 和 6 更白
14	0.31	1087RR	145	45	無	無	
15,16	0.43	水	145	20	無	無	不透明白 色
17	0.43	1087RR	145	20	無	無	比 # 13 和 14 更白
18	0.31	1087RR	145	40	無	無	
19,20	0.65	水	145	20	無	無	不透明白 色
21	0.65	1087RR	145	20	無	無	均有相同 外觀
22	0.65	1087RR	145	40	無	無	
23,24	0.65	水	175	20	無	無	透明
25,26	0.65	1087RR	175	20	無	無	棕

表 2 的簡寫

『min』表示『分鐘』；『1087 RR』表示『市售產品
且為售自 Henkel 表面技術，Madison Heights，密西根州之
AUTOPHORETIC® 1087 反應清洗溶液，可在供應商售出後
直接使用』；『#』意為『測定號』。

表 2 的附註

*使用 1087 RR 時，相信有一些銻留存其中且使乾燥

五、發明說明 (9)

及熟化之塗覆物變暗。

第 2 族：使用聚(二氯乙烯)成膜樹脂

在這些實施例中，自乳化的聚(二氯乙烯)乳膠以額外的水稀釋，並使用為供應所有成膜聚合物組成 (A) 和有乳化劑組成 (B)，但除了任何乳化劑加至上述之 OP-96 之外。依據第 1 族的方法製備基礎自動沈積浴。在此族中，該基礎自動沈積浴除了水之外包含：5.4% 自乳化成膜聚合物；足夠的已溶解氫氟酸使總組成物之 pH 為 2.3；足夠的氟化鐵連同氫氟酸使每升總組成物提供 1.8 克之氟化物離子，及足夠的過氧化氫連同另一個組成而對總溶液提供一氧化電位為比標準氫電極氧化作用高 330 mV。將 OP-96 產品連續加至鹼性自動沈積浴且生成本發明之自動沈積組成物，其具有示於表 3 之組成 (A) 體積對組成 (A) 固體比例。標準測試板之獲得係將自動沈積塗覆物浸漬於大部份之本發明自動沈積組成物達 90 秒，其係維持在 $22 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 之一般環境溫度。這些塗覆物均在 104°C 乾燥且熟化 20 分鐘。其他操作條件示於表 3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (70)

表 3

測定 號	比例,(D)毫升 數/(A)克數	後清洗 液體	塗覆物外觀
27-32	0.12	2015RR	淺黃色*,幾乎不透明
33,34	0.12	水	白色,幾乎不透明
35,36	0.37	水	白色,不透明
37-40	0.37	2015RR	黃色*,不透明

表 3 的簡寫

『2150 RR』表示『市售產品且為售自 Henkel 表面技術，Madison Heights，密西根州之 AUTOPHORETIC® 2150 反應清洗溶液，可在供應商售出後直接使用』。

表 3 的附註

*使用 2150 RR 時，相信有很多鐵留存其中且使乾燥及熟化之塗覆物變暗。

腐蝕測試

一些在第 1 和 2 族製備之測試板依習用方法刮清，及依據美國測試和材料協會之標準程序 B-117 進行中性含鹽噴霧測試達 500 小時。在測試範圍內，組成 (D) 體積對組成 (A) 重量的比例並不實質影響耐腐蝕性。以更高時間及/或溫度乾燥和熟化可改良第 1 族之耐腐蝕性，其係與未加入組成 (D) 和此類成膜樹脂的相似自動沈積塗覆物所預期者相同。詳細結果示於表 4。

五、發明說明 (7)

表 4

測定號	500 小時後裂隙寬和任何其他觀察
4	4 毫米
5	16 毫米
6	14 毫米
13	16 毫米
14	18 毫米
17	13 毫米
18	15 毫米
21	15 毫米
22	11 毫米
25	7 毫米;不均勻裂隙
27	2 毫米
31	2 毫米
32	2 毫米
35	2-3 毫米
37	2-3 毫米;數點範圍腐蝕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

六、申請專利範圍

--50 數目百分率的粒子大小為平均大小之 86%;

--不高於 25 數目百分率的粒子大小為平均大小之 114 %;

--不高於 10 數目百分率的粒子大小為平均大小之 124 %; 及

--不高於 1 數目百分率的粒子大小為平均大小之 170 %;

在組成物中以毫升度量的組成 (D) 體積相對於在相同組成物中以克度量的總組成 (A) 和 (B) 重量的比例係在 0.20-2.0 毫升/克的範圍內。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之自動沈積液體組成物，其中：

--組成 (A) 係選自含有下列所示數量副組成之分子：

(A1)由 2.0 至 7.0 百分率之副組成，其係選自丙烯酸和甲基丙烯酸與兩者酸的鹽類進行聚合作用之殘基；

(A2)由 15 至 50 百分率之副組成，其係選自丙烯酸與甲基丙烯酸的酯類與每分子含有 4 個但不高於 20 個碳原子之醇類進行聚合作用之殘基；

(A3)由 10 至 50 百分率之副組成，其係選自可加成聚合之烴分子殘基；及

(A4)由 10 至 40 百分率之副組成，其係選自丙烯酸系單體的殘基且不屬於上述副組成(A1)或(A2)之一；及

--組成 (C) 含有下列三種副組成：

六、申請專利範圍

(C1) 由 0.8 至 4.0 克/升之氟化物離子；

(C2) 氧化劑，其數量可對自動沈積液體組成物提供一氧化電位為比標準氫電極氧化作用高 200 至 500 mV；及

(C3) 氫陽離子源，其數量使自動沈積浴的 pH 為 1.0 至 3.8。

3. 根據申請專利範圍第 2 項之自動沈積液體組成物，其中：

--組成 (A) 係選自含有下列所示數量副組成之分子：

(A1) 由 3.5 至 6.5 百分率之副組成，其係選自甲基丙烯酸與其鹽類進行聚合作用之殘基；

(A2) 由 26 至 39 百分率之副組成，其係選自丙烯酸與甲基丙烯酸的酯類與每分子含有 8 個但不高於 10 個碳原子之醇類進行聚合作用之殘基；

(A3) 由 32 至 44 百分率之副組成，其係選自含有一芳香族核之可加成聚合之烴分子殘基；及

(A4) 由 17 至 30 百分率之副組成，其係選自丙烯酸系單體的殘基且不屬於上述副組成(A1)或(A2)之一；及

--組成 (C) 含有下列三種副組成：

(C1) 由 1.60 至 2.10 克/升之氟化物離子；

(C2) 過氧化氫和鐵離子，其數量可對自動沈積液體組成物提供一氧化電位為比標準氫電極氧化作用高 350 至 400 mV；及

(C3) 氫陽離子源，其數量為使自動沈積浴的 pH 為 2.0 至 2.6；及

六、申請專利範圍

亦含有一組成 (G)，其選自包含具有一羥基末端之二元醇單醚類和單酯類，該組成 (G) 之重量為相同組成物組成 (A) 中固體重量之 10 至 30%。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之自動沈積液體組成物，其中：

--組成 (A) 併至組成 (B)，及其所選用之分子包括二氯乙烯殘基以形成 50 至 99% 分子重量，及磺基乙基甲基丙烯酸酯殘基以形成 0.1 至 5% 的分子重量，及可選擇性地為一或多種其他共聚單體殘基且係選自包含氯乙烯，丙烯腈，丙烯醯胺，和甲基丙烯醯胺；及

--組成 (C) 含有下列三種副組成：

(C1) 由 0.8 至 4.0 克/升之氟化物離子；

(C2) 氧化劑，其數量可對自動沈積液體組成物提供一氧化電位為比標準氫電極氧化作用高 200 至 500 mV；及

(C3) 氫陽離子源，其數量使自動沈積浴的 pH 為 1.0 至 3.8。

5. 根據申請專利範圍第 4 項之自動沈積液體組成物，其中組成 (C) 含有下列三種副組成：

(C1) 由 1.60 至 2.10 克/升之氟化物離子；

(C2) 過氧化氫和鐵離子，其數量可對自動沈積液體組成物提供一氧化電位為比標準氫電極氧化作用高 350 至 400 mV；及

(C3) 氫陽離子源，其數量為使自動沈積浴的 pH 為 2.0 至 2.6。

六、申請專利範圍

6．根據申請專利範圍第5項之自動沈積液體組成物，其中：

在組成物中以毫升度量的組成（D）體積相對於在相同組成物中以克度量的總組成（A）和（B）重量的比例係在0.30至1.7毫升／克的範圍內。

7．根據申請專利範圍第4項之自動沈積液體組成物，其中：

在組成物中以毫升度量的組成（D）體積相對於在相同組成物中以克度量的總組成（A）和（B）重量的比例係在0.30至1.7毫升／克的範圍內。

8．根據申請專利範圍第3項之自動沈積液體組成物，其中：

在組成物中以毫升度量的組成（D）體積相對於在相同組成物中以克度量的總組成（A）和（B）重量的比例係在0.30至1.7毫升／克的範圍內。

9．根據申請專利範圍第2項之自動沈積液體組成物，其中：

在組成物中以毫升度量的組成（D）體積相對於在相同組成物中以克度量的總組成（A）和（B）重量的比例係在0.30至1.7毫升／克的範圍內。

10．一種形成自動沈積塗覆物的方法，該方法包含下

六、申請專利範圍

列之操作：

(I) 將一個表面與根據申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之自動沈積浴接觸達一段時間使接觸的固體表面上形成濕式連續塗覆物，該表面能與自動沈積液體組成物作用以生成溶解於該自動沈積液體組成物且具有價位為 2 的陽離子，其中該塗覆物含有衍生自自動沈積液體組成物組成 (A) 的分子與衍生自組成 (D) 的粒子，該濕式連續塗覆物被黏結且一部份黏附至固體表面且維持在固體表面上以抵抗天然的環境重力，而固體表面與本發明自動沈積液體組成物的任何非黏附部份可由相互接觸狀態中分開；

(II) 在上述之操作 (I) 之後，在固體表面上形成之濕式連續塗覆物與已在操作 (I) 中接觸的本發明自動沈積液體組成物任何非黏附部份可由接觸狀態中分開，及選擇性地使用一種不同於自動沈積組成物的液體清洗組成物清洗該塗覆物；及

(III) 在操作 (II) 之後，由濕式連續塗覆物中移除水的份量，及選擇性的其他物質，使濕式連續塗覆物轉變成為乾式連續固體塗覆物且置於在操作 (I) 時用於接觸之固體表面上，其中：

--使用於操作 (I) 之自動沈積液體組成物包含組成 (D) 係選自氣體填充至非成膜聚合物壁之粒子且作用為自動沈積液體組成物之白色顏料；

--在組成物中以毫升度量的該氣體填充至非成膜聚合物壁之粒子體積相對於在相同組成物中以克度量的總組成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

(A)和 (B) 重量的比例係為 0.20-2.0 毫升／克；

--於操作 (Ⅲ) 中控制固體塗覆物之溫度，使得該自動沈積塗覆物並不變成透明。

11. 一種液體補足劑組成物，其包含水和：

(A') 基於總組成物 10% 之已溶解，已分散，或已溶解且已分散的成膜聚合物分子；

(B') 可乳化任何其他組成中任何水不可溶部份之量的乳化劑組成，因此製備液體補足劑組成物之後在 25°C 儲存 24 小時的期間，液體補足劑組成物未與任何金屬的接觸之下，在該液體補足劑組成物中維持水和前述任何其他組成中水不可溶部分之良好分散或混合，其中該金屬係為可與液體補足劑組成物反應以生成具有為 2 的電荷的已溶解金屬陽離子者；

(D') 已分散之非成膜有機粒子組成，其不屬於任何前述 (A') 或 (B') 組成，其中組成 (D') 係選自氣體充填至非成膜聚合物壁之粒子且具有大小為：

--粒子的平均大小（亦即最大的線性尺寸）為由 0.2 至 1.0 微米；

--85 數目百分率的粒子大小為平均大小之 62%；

--75 數目百分率的粒子大小為平均大小之 76%；

--50 數目百分率的粒子大小為平均大小之 86%；

--不高於 25 數目百分率的粒子大小為平均大小之 114%；

六、申請專利範圍

--不高於 10 數目百分率的粒子大小為平均大小之 124%；

及

--不高於 1 數目百分率的粒子大小為平均大小之 170%；及在組成物中以毫升度量的組成 (D') 體積相對於在相同組成物中以克度量的總組成 (A') 和 (B') 重量的比例係在 0.20 至 2.0 毫升/克的範圍內。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之液體補足劑組成物，其中組成 (A') 係選自含有下列所示數量副組成之分子：

(A'1) 由 2.0 至 7.0 百分率之副組成，其係選自丙烯酸和甲基丙烯酸與兩者酸的鹽類進行聚合作用之殘基；

(A'2) 由 15 至 50 百分率之副組成，其係選自丙烯酸與甲基丙烯酸的酯類與每分子含有 4 個但不高於 20 個碳原子之醇類進行聚合作用之殘基；

(A'3) 由 10 至 50 百分率之副組成，其係選自可加成聚合之烴分子殘基；及

(A'4) 由 10 至 40 百分率之副組成，其係選自丙烯酸系單體的殘基且不屬於上述副組成 (A'1) 或 (A'2) 之一。

13. 根據申請專利範圍第 12 項之液體補足劑組成物，其中=：

--組成 (A') 係選自含有下列所示數量副組成之分子：

(A'1) 由 3.5 至 6.5 百分率之副組成，其係選自甲基丙烯酸與其鹽類進行聚合作用之殘基；

(A'2) 由 26 至 39 百分率之副組成，其係選自丙烯酸與甲基

六、申請專利範圍

丙烯酸之酯類與每分子含有 8 個但不高於 10 個碳原子之醇類進行聚合作用之殘基；

(A'3)由 32 至 44 百分率之副組成，其係選自含有一芳香族核之可加成聚合之烴分子殘基；及

(A'4)由 17 至 30 百分率之丙烯酸系單體殘基之副組成(A'4)，其不屬於上述副組成(A'1)或(A'2)之一；及

--亦含有一組成 (G')，其選自包含具有一羥基末端之二元醇單醚類和單酯類，該組成 (G') 之重量為相同組成物組成 (A') 中固體重量之 10 至 30%。

14. 根據申請專利範圍第 11 項之液體補足劑組成物，其中組成 (A') 併至組成 (B')，及其選用之分子包括：

--二氯乙烯殘基以形成 50 至 99% 分子重量；及

--磺基乙基甲基丙烯酸酯殘基以形成 0.1 至 5% 的分子重量；及可選擇性地

--一或多種其他共聚單體殘基，其係選自包含氯乙烯，丙烯腈，丙烯醯胺，和甲基丙烯醯胺。

15. 根據申請專利範圍第 11 至 14 項中任一項之液體補足劑組成物，其中

在組成物中以毫升度量的組成 (D') 體積相對於在相同組成物中以克度量的總組成 (A') 和 (B') 重量的比例係在 0.30 至 1.7 毫升／克的範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告本

91.12.25 修正
年 月 日

補充

申請日期	88.9.13
案 號	88115871
類 別	cosk 9/00, C04B9/02

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

568932

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	含有分散非成膜聚合物之自動沈積含水組成物
	英 文	Autodepositable aqueous compositions including dispersed non-film-forming polymers
二、發明 創作人	姓 名	瑞傑特 K. 愛格華
	國 籍	美 國
	住、居所	美國.密西根州 48310,史塔林高地,海岸大道 34271 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	日本派克乃成股份有限公司
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本東京都中央區日本橋 1-15-1
	代 表 人 姓 名	里見菊雄

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

但淺色不透明的自動沈積塗覆物並不實際地可得。

無論它的實際化學及／或結構性質，當本發明方法需要使用至少在最初為非透明的已乾燥和已熟化自動沈積塗覆物時，以毫升為度量體積（在下文中通常簡寫為『ml』）存在之組成（D）相對於在該相同組成物中以克（在下文中通常簡寫為『g』）度量的總組成（A）和（B）組合重量的比例依增加的順序而更佳地至少為 0.01，0.03，0.051，0.070，0.080，0.090，或 0.100 ml/g。使用於測量該比例之組成（D）體積不但包括組成（D）固體部份的體積且包括在組成（D）粒子之氣密式固態壁空間內的任何氣體。此外，在由本發明方法所形成之已乾燥且已熟化自動沈積塗覆物中所併入之組成（D），其每單位體積的費用比在該已乾燥且已熟化自動沈積塗覆物中所併入之組成（A）和（B）時每相同單位體積所需的費用更低，及至少在經濟性而言為更佳者為，在本發明自動沈積塗覆物中的組成（D）數量係為組成（D）對組合的組成（A）和（B）體積對重量比例依增加的順序而更佳地至少為 0.20，0.25，0.30，0.35，0.40，0.45，0.50，0.55，0.60，或 0.64 ml/g，因為經發現，所生成自動沈積塗覆物之耐腐蝕性並不受到組成（D）對組合的組成（A）和（B）的這些比例而有不利影響。

另外地，為了確定塗覆物的完整性，較佳為上述定義之組成（D）體積對組合的組成（A）和（B）重量之比例依增加的順序而更佳地為不高於 2.0，1.7，1.4，1.2，1.0

四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

含有分散非成膜聚合物之自動沈積含水組成物

一種包含已分散非成膜聚合物粒子與已分散成膜聚合物之自動沈積液體組成物係為所有自動沈積液體組成物之特徵。較佳者，該非成膜聚合物粒子係為填充以氣體（例如空氣）之氣密式微球，及具有平均粒子大小為低於 1 微米。除非塗覆物在高於約 130℃ 下加熱，此等粒子在自動沈積液體組成物與由其等形成之已乾燥塗覆物中作用為不透明白色顏料。若依此加熱時，除非含有其他的熱穩定顏料，否則塗覆物變成不可回復的透明。

英文發明摘要（發明之名稱： Autodepositable aqueous compositions including dispersed non-film-forming polymers)

An autodepositing liquid composition comprises dispersed non-film-forming polymer particles in addition to the dispersed film forming polymer characteristic of all autodepositing liquid compositions. Preferably, the non-film-forming polymer particles are gas-tight microballoons filled with a gas such as air and have an average particle size less than 1 μm . Such particles act in the autodepositing liquid compositions and in the dried coatings formed from them as opaque white pigments, unless the coatings are heated above about 130 °C. If so heated, the coatings, unless they contain other heat stable pigments, become irreversibly transparent.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

訂

線

六、申請專利範圍

修正
91.12.25補充

1. 一種自動沈積液體組成物，其包含水和下列各組成：

(A) 基於總組成物 1.0% 之已溶解，已分散，或已溶解且已分散的成膜聚合物分子組成；

(B) 可乳化任何其他組成中任何水不可溶部份之量的乳化劑組成，因此製備自動沈積液體組成物之後在 25°C 儲存 24 小時的期間，自動沈積液體組成物未與任何金屬的接觸之下，在該自動沉積液體組成物中維持水和前述任何其他組成中水不可溶部分之良好分散或混合，其中該金屬係為可與自動沈積液體組成物反應以生成具有為 2 的電荷的已溶解金屬陽離子者；

(C) 已溶解促進劑組成，其係選自包含不屬於前述(A)或(B)組成之酸，氧化劑，和配位劑，該促進劑組成具有的強度與數量可給予總自動沈積液體組成物一個氧化還原電位為比標準氫電極氧化作用高 100 毫伏特（以下通常簡寫為『mV』）；及

(D) 已分散之非成膜有機粒子組成，其不屬於任何前述(A)至(C)組成，其中

組成(D)係選自氣體充填至非成膜聚合物壁之粒子且具有大小為：

--粒子的平均大小（亦即最大的線性尺寸）為由 0.2 至 1.0 微米；

--85 數目百分率的粒子大小為平均大小之 62%；

--75 數目百分率的粒子大小為平均大小之 76%；