

(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2004-507615  
(P2004-507615A)

(43) 公表日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 22/07	C 2 3 C 22/07	4 K O 2 6
C 2 3 C 22/00	C 2 3 C 22/00	Z
C 2 3 C 22/34	C 2 3 C 22/34	
C 2 3 C 22/48	C 2 3 C 22/48	
C 2 3 C 22/83	C 2 3 C 22/83	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 53 頁)		

(21) 出願番号	特願2002-516391 (P2002-516391)	(71) 出願人	500201934
(86) (22) 出願日	平成13年7月23日 (2001. 7. 23)		ロード コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成15年1月14日 (2003. 1. 14)		アメリカ合衆国ノース カロライナ州27
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/023228		512-8012 キャリー ピーオーボ
(87) 国際公開番号	W02002/010479		ックス 8012 ロード ドライブ 1
(87) 国際公開日	平成14年2月7日 (2002. 2. 7)		11
(31) 優先権主張番号	09/627, 312	(74) 代理人	230000722
(32) 優先日	平成12年7月27日 (2000. 7. 27)		弁護士 ウォーレン・ジー・シミオール
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	クセラ、ヘルムット ダブリュ
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AU, BR, CA, CN, IN, JP, K P, MX		アメリカ合衆国ペンシルバニア州1644
			3 ウェスト スプリングフィールド カ
			バー ロード 14571
		F ターム (参考)	4K026 BA03 BA04 BA05 BA07 BA12
			BB08 CA13 CA17 CA23 CA28
			CA32 CA33 DA02 DA03 DA06

(54) 【発明の名称】 二液型水性金属保護処理

(57) 【要約】

【課題】金属化成処理を受けた金属表面上に保護塗料を塗布する際にふくれの形成を回避又は低減させる二液型金属保護組成物およびその方法を提供することである。

【解決手段】二液型金属保護組成物は、酸および被膜形成成分の混合物から成る水性金属化成処理成分；およびその水性金属化成処理成分で処理された金属上に塗布され、ふくれ抑制剤および有機被膜形成保護成分の混合物から成る水性保護コ-ティング成分を含む。その水性金属化成処理成分はヒドロキシアミンのような促進剤を含有する。好適実施態様におけるふくれ抑制剤は、ニトロガニジン；芳香族ニトロスルホネ-ト、ナフト-ルイエロ-S；およびピクリン酸(トリニトロフェノ-ル)の一つ以上を含む有機酸化剤である。金属表面を処理する方法は、(a)上記の水性金属化成処理成分を塗布する工程；および(b)上記の水性金属化成処理成分で少なくとも部分的に処理された金属表面に、上記の水性保護コ-ティング成分を塗布する工程を含む。エラストマ-基材の金属基材表面への接着方法は、(a)上記の水性金属化成処理成分を金属基材表面へ塗布する工程；(b)水性金属化成処理成分で少なくとも部分的に処理された金属表面に、上記の水性護コ-ティングまたはプライマ-組成物を塗布する工程；および(c)接着剤オ-パ-コ-トを塗布して金属基材をエラストマ-基材へ接着をさせる工程を含む。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸および被膜形成成分の混合物から成る水性金属化成処理成分、および該水性金属化成処理成分で処理された金属上に塗布され、ふくれ抑制剤および有機被膜形成保護成分の混合物から成る水性保護コ-ティング成分、から成ることを特徴とする二液型金属保護組成物。

## 【請求項 2】

前記水性金属化成処理成分が、さらに促進剤から成ることを特徴とする請求項 1 記載の二液型金属保護組成物。

## 【請求項 3】

前記水性金属化成処理成分の被膜形成成分が、有機化合物から成ることを特徴とする請求項 1 記載の二液型金属保護組成物。

10

## 【請求項 4】

前記有機被膜形成保護成分が、さらに、ポリウレタン、アミノ樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ-アクリレ-ト樹脂、フェノ-ル樹脂、環化オレフィンゴム、ハロゲン化ポリオレフィン、ハロ-スルホン化ポリオレフィン、ポリエステル樹脂、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン、ポリビニルアルコール樹脂、天然樹脂、およびエチレン性不飽和単量体から誘導の樹脂の一つ以上から成ることを特徴とする請求項 1 記載の二液型金属保護組成物。

## 【請求項 5】

前記有機被膜形成保護成分が、フェノ-ル化合物から成ることを特徴とする請求項 1 記載の二液型金属保護組成物。

20

## 【請求項 6】

前記水性保護コ-ティング成分が、さらに柔軟剤から成ることを特徴とする請求項 1 記載の二液型金属保護組成物。

## 【請求項 7】

前記水性金属化成処理成分が、さらに柔軟剤から成ることを特徴とする請求項 1 記載の二液型金属保護組成物。

## 【請求項 8】

前記酸が、フッ化水素酸、リン酸、硫酸、塩酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸、有機ホスホン酸、有機リン酸、有機ホスホネ-ト酸、次亜リン酸、無機および有機リン酸エステルおよび硝酸の一つ以上から成ることを特徴とする請求項 1 記載の二液型金属保護組成物。

30

## 【請求項 9】

前記酸が、リン酸およびフッ化水素酸の一つ以上から成ることを特徴とする請求項 1 記載の二液型金属保護組成物。

## 【請求項 10】

前記被膜形成成分の有機化合物がフェノ-ル化合物から成ることを特徴とする請求項 3 記載の二液型金属保護組成物。

## 【請求項 11】

前記促進剤が、ヒドロキシルアミン、臭素酸塩、クロム酸塩、硝酸塩、亜硝酸エステル、過酸化物、有機ニトロ化合物、オキソ窒素化合物、オキシム、タングステンおよびモリブデン化合物、過塩素酸塩、亜塩素酸塩および過臭素酸塩から成ることを特徴とする請求項 2 記載の二液型金属保護組成物。

40

## 【請求項 12】

前記促進剤がヒドロキシルアミンから成ることを特徴とする請求項 2 記載の二液型金属保護組成物。

## 【請求項 13】

前記ふくれ抑制剤が酸化剤から成ることを特徴とする請求項 1 記載の二液型金属保護組成物。

## 【請求項 14】

50

前記水性金属化成処理成分が、さらに促進剤から成り、前記ふくれ抑制剤が、有機ニトロ化合物、オキシムおよびオキソ窒素化合物の一つ以上を含むことを特徴とする請求項 1 記載の二液型金属保護組成物。

【請求項 15】

前記酸化剤が有機ニトロ化合物から成ることを特徴とする請求項 14 記載の二液型金属保護組成物。

【請求項 16】

前記有機ニトロ化合物が、ニトロガニジン；芳香族ニトロスルホネ - ト、ナフト - ルイェロ - S；およびピクリン酸（トリニトロフェノ - ル）の一つ以上から成ることを特徴とする請求項 15 記載の二液型金属保護組成物。

10

【請求項 17】

前記芳香族ニトロスルホネ - トが、ニトロまたはニトロベンゼンスルホネ - トおよびその塩類から成ることを特徴とする請求項 16 記載の二液型金属保護組成物。

【請求項 18】

前記芳香族ニトロスルホネ - トが、ニトロベンゼンスルホネ - トおよびその塩類から成ることを特徴とする請求項 17 記載の二液型金属保護組成物。

【請求項 19】

前記有機ニトロ化合物が、ニトロガニジンとナトリウムニトロベンゼンスルホネ - トの混合物から成ることを特徴とする請求項 18 記載の二液型金属保護組成物。

【請求項 20】

前記促進剤がヒドリキシルアミンから成ることを特徴とする請求項 15 記載の二液型金属保護組成物。

20

【請求項 21】

前記促進剤がヒドリキシルアミンから成ることを特徴とする請求項 19 記載の二液型金属保護組成物。

【請求項 22】

前記被膜形成成分のフェノ - ル化合物が、

( i ) フェノ - ル樹脂前駆物質、

( i i ) ( a ) 改質剤を前記フェノ - ル樹脂前駆物質と反応させる少なくとも一つの官能部分；

30

( b ) 少なくとも一つのイオン部分、を含む改質剤；および

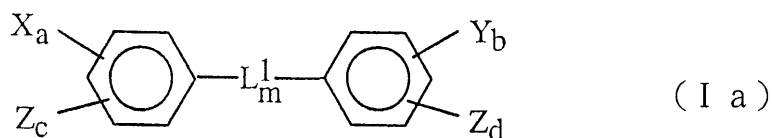
( i i i ) 少なくとも一つの多ヒドロキシフェノ - ル化合物、

の反応生成物を含むフェノ - ルノボラック樹脂の水性分散液から成ることを特徴とする請求項 10 記載の二液型金属保護組成物。

【請求項 23】

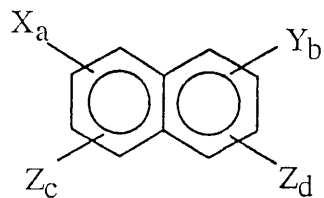
前記改質剤が、次式の I a または I b によって表される構造から成ることを特徴とする請求項 22 記載の二液型金属保護組成物：

【化 1】



40

## 【化 2】



(I b)

〔式中、Xはイオン部分であり；Yは反応をさせる部分であり；Zはキレ - ト化置換基であり； $L^1$ は二価の結合基であり；aは1であり；bは1～4であり；mは0または1であり；cおよびdはそれぞれ独立に0～3である、但し、各芳香環上で4以下の置換基で存在する〕。

10

## 【請求項 2 4】

前記保護コ - ティング成分のフェノ - ル化合物が、

( i ) フェノ - ル樹脂前駆物質、

( i i ) ( a ) 改質剤を前記フェノ - ル樹脂前駆物質と反応させる少なくとも一つの官能部分；

( b ) 少なくとも一つのイオン部分、を含む改質剤；および

( i i i ) 少なくとも一つの多ヒドロキシフェノ - ル化合物、

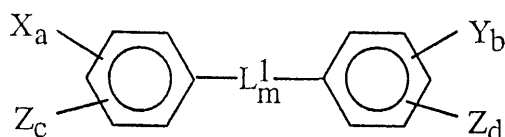
の反応生成物を含むフェノ - ルノボラック樹脂の水性分散液から成ることを特徴とする請求項 5 記載の二液型金属保護組成物。

20

## 【請求項 2 5】

前記改質剤が、次式の I a または I b によって表される構造から成ることを特徴とする請求項 2 4 記載の二液型金属保護組成物：

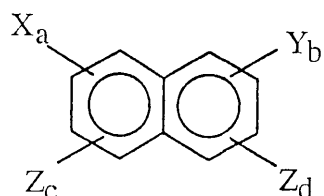
## 【化 3】



(I a)

30

## 【化 4】



(I b)

40

式中、Xはイオン部分であり；Yは反応をさせる部分であり；Zはキレ - ト化置換基であり； $L^1$ は二価の結合基であり；aは1であり；bは1～4であり；mは0または1であり；cおよびdはそれぞれ独立に0～3である、但し、各芳香環上で4以下の置換基で存在する〕。

## 【請求項 2 6】

前記水性金属化成処理成分および水性保護コ - ティング成分が自動付着性であることを特徴とする請求項 2 4 記載の二液型金属保護組成物。

## 【請求項 2 7】

下記の工程 ( a ) および ( b ) から成ることを特徴とする金属表面の処理方法：

( a ) 酸および被膜形成成分の混合物から成る水性金属化成処理成分を塗布する工程；

50

および

(b) 該水性金属化成処理成分で少なくとも部分的に処理された金属表面に、ふくれ抑制剤および有機被膜形成保護成分の混合物から成る水性保護コ - ティング成分を塗布する工程。

【請求項 28】

さらに、前記水性保護コ - ティング成分を塗布する前に、前記水性金属化成処理成分を乾燥する工程から成ることを特徴とする請求項 27 記載の方法。

【請求項 29】

前記水性金属化成処理成分が、さらに促進剤から成ることを特徴とする請求項 27 記載の方法。

【請求項 30】

前記被膜形成成分が、有機化合物から成ることを特徴とする請求項 27 記載の方法。

【請求項 31】

前記被膜形成成分の有機化合物が、フェノ - ル化合物から成ることを特徴とする請求項 30 記載の方法。

【請求項 32】

前記水性保護コ - ティング成分が、プライマ - ・コ - ティングから成ることを特徴とする請求項 27 記載の方法。

【請求項 33】

前記水性保護コ - ティング成分が、さらに一つ以上のフェノ - ル化合物から成ることを特徴とする請求項 31 記載の方法。

【請求項 34】

前記水性保護コ - ティング成分が、さらに柔軟剤から成ることを特徴とする請求項 33 記載の方法。

【請求項 35】

前記促進剤が、ヒドロキシルアミン、臭素酸塩、クロム酸塩、硝酸塩、亜硝酸エステル、過氧化物、有機ニトロ化合物、オキソ窒素化合物、オキシム、タングステンおよびモリブデン化合物、過塩素酸塩、亜塩素酸塩および過臭素酸塩から成ることを特徴とする請求項 29 記載の方法。

【請求項 36】

前記促進剤がヒドロキシルアミンから成ることを特徴とする請求項 29 記載の方法。

【請求項 37】

前記ふくれ抑制剤が酸化剤から成ることを特徴とする請求項 27 記載の方法。

【請求項 38】

前記水性金属化成処理成分が、さらに促進剤から成り、前記ふくれ抑制剤が、有機ニトロ化合物、オキシムおよびオキソ窒素化合物の一つ以上を含むことを特徴とする請求項 27 記載の方法。

【請求項 39】

前記酸化剤が有機ニトロ化合物から成ることを特徴とする請求項 38 記載の方法。

【請求項 40】

前記有機ニトロ化合物が、ニトロガニジン；芳香族ニトロスルホネ - ト、ナフト - ルイェロ - S；およびピクリン酸（トリニトロフェノ - ル）の一つ以上から成ることを特徴とする請求項 39 記載の方法。

【請求項 41】

前記芳香族ニトロスルホネ - トが、ニトロまたはニトロベンゼンスルホネ - トおよびその塩類から成ることを特徴とする請求項 40 記載の方法。

【請求項 42】

前記芳香族ニトロスルホネ - トが、ニトロベンゼンスルホネ - トおよびその塩類から成ることを特徴とする請求項 41 記載の方法。

【請求項 43】

10

20

30

40

50

前記有機ニトロ化合物が、ニトロガニジンとナトリウムニトロベンゼンスルホネ - トの混合物から成ることを特徴とする請求項 4 2 記載の方法。

【請求項 4 4】

前記促進剤がヒドロキシルアミンから成ることを特徴とする請求項 3 9 記載の方法。

【請求項 4 5】

前記促進剤がヒドロキシルアミンから成ることを特徴とする請求項 4 3 記載の方法。

【請求項 4 6】

下記の工程 ( a )、( b ) および ( c ) から成ることを特徴とするエラストマ - 基材の金属基材表面への接着方法：

( a ) 酸および被膜形成成分の混合物から成る水性金属化成処理成分を金属基材表面へ塗布する工程；

( b ) 該水性金属化成処理成分で少なくとも部分的に処理された金属表面に、ふくれ抑制剤および有機被膜形成保護成分の混合物から成る水性護コ - ティングまたはプライマ - 組成物を塗布する工程；および

( c ) 接着剤オ - バ - コ - トを塗布して金属基材のエラストマ - 基材への接着をさせる工程。

【請求項 4 7】

前記水性金属化成処理成分が、さらに促進剤から成ることを特徴とする請求項 4 6 記載の方法。

【請求項 4 8】

前記水性金属化成処理成分および水性コ - ティングまたはプライマ - が自動付着性であることを特徴とする請求項 4 6 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属保護組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、金属を保護する二液型塗料組成物、二液型塗料組成物の塗布方法および二液型塗料組成物を有する金属に関する。

【0002】

【従来の技術】

空気および塩水を含む水に暴露される金属表面を保護する方法およびその組成物が現在使用されている。接着剤の塗布のような後続の用途に金属表面を調製する方法も既知である。一般に、プライマ - や他の塗料を金属表面に塗布する前に、腐食防止のために裸の金属表面を処理することが望ましい。金属表面は腐食および劣化を受けやすいことは周知である。プライマ - や他の塗料の塗布前に金属表面を処理する既知の方法はリン酸塩処理または化成処理であって、その方法によって金属リン酸塩または金属酸化物の水不溶性被膜が、リン酸のような酸またはリン酸塩類での処理によって金属表面に形成される。その化成被膜は耐腐食性を改善するためにフェノ - ルを主成分とした樹脂のような樹脂も含むことができる。米国特許第 5、011、551号は、脂肪族アルコール、リン酸、アルカリ硝酸塩、タンニン酸および硝酸亜鉛を含む金属化成被膜組成物に関する。米国特許第 4、293、349号は、ピロガル酸グルコキシド、リン酸、Zn または Mn、Zn または Mn の硝酸塩のような二価金属のリン酸塩、および任意にホルムアルデヒドを含む鋼表面保護塗料組成物に関する。

【0003】

自動付着によって形成する被膜も一般に技術的に既知である。自動付着組成物は、一般に酸の水性溶液、酸化剤および分散樹脂を含む。自動付着組成物に金属表面の浸漬は、金属基材にいわゆる自己制限保護被膜を生成する。自動付着の一般的な原理および利点は、Parker Amchem and / or Henkel 社の多数の特許に説明されている（例えば、米国特許第 4、413、350号；第 4、994、521号；第 5、427、863号；第 5、061、523号および第 5、500、460号参照）。

10

20

30

40

50

## 【0004】

米国特許第5、691、048号は、自動付着組成物に可能な酸のリストにリン酸を含むが、フッ化水素酸が望ましい酸である。この特許も可能な酸化剤として、過酸化水素、クロム酸、二クロム酸カリウム、硝酸、硝酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過ホウ酸ナトリウム、およびフッ化鉄(III)を挙げている。過酸化水素およびフッ化鉄(III)が望ましい。

## 【0005】

化成被膜の付着を促進するために酸化促進剤および還元促進剤を含む促進剤の使用も知られている。例えば、Feeman, Phosphating and Metal Pretreatment, Industrial Press Inc., pages 19 to 25を参照。その促進剤は、酸による攻撃中に金属表面に形成される水素との反応によって付着速度が増して、被処理金属の分極を妨げると考えられる。促進剤の使用は、例えば米国特許第4、149、909号；第5、427、632号および第5、711、996号にも開示されている。米国特許第5、691、048号に開示されている酸化剤は促進剤としても使用される。

10

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

プライマ-塗料のような後続の塗料の塗布を含む塗布におけるある促進剤の使用はふくれを形成して、腐食抵抗の低下および化粧欠陥をもたらす。また、金属化成処理コ-ティングにおける促進剤に高レベルの使用は化成コ-ティングでの塗布の困難さをもたらす。

20

## 【0007】

本願発明の目的の一つは上記既知技術の欠点を解消することである。本願発明の別の目的は、金属処理組成物、および金属化成処理を受けた金属表面に保護コ-ティングを塗布する際のふくれの形成を回避する方法を提供することである。さらに、本発明の別の目的は、保護コ-ティングの塗布前に化成処理における促進剤の必要性を低減および排除することである。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の態様の1つによって、酸および被膜形成成分の混合物から成る水性金属化成処理成分；および該水性金属化成処理成分で処理された金属上に塗布され、ふくれ抑制剤および有機被膜形成保護成分の混合物から成る水性保護コ-ティング成分から成ることを特徴とする二液型金属保護組成物が提供された。その水性金属化成処理成分はヒドロキシルアミンのような促進剤を含有できる。好適な実施態様におけるふくれ抑制剤は、ニトロガニジン；芳香族ニトロスルホネ-ト、ナフト-ルイエロ-S；およびピクリン酸(トリニトロフェノ-ル)の一つ以上を含む酸化剤である。

30

## 【0009】

本発明の別の態様により、(a)酸および被膜形成成分の混合物から成る水性金属化成処理成分を塗布する工程；および(b)該水性金属化成処理成分で少なくとも部分的に処理された金属表面に、ふくれ抑制剤および有機被膜形成保護成分の混合物から成る水性保護コ-ティング成分を塗布する工程を含む金属表面の処理方法が提供された。その金属化成処理成分は、さらに促進剤を含むことができる。

40

## 【0010】

本発明のさらに別の態様により、(a)酸および被膜形成成分の混合物から成る水性金属化成処理成分を金属表面へ塗布する工程；(b)該水性金属化成処理成分で少なくとも部分的に処理された金属表面に、ふくれ抑制剤および有機被膜形成保護成分の混合物から成る水性保護コ-ティングまたはプライマ-組成物を塗布する工程；および(c)接着剤オ-バ-コ-トを塗布して金属基材のエラストマ-基材への接着をさせる工程を含むことを特徴とするエラストマ-基材の金属表面への接着方法が提供された。その水性金属化成処理成分は、さらに促進剤を含むことができる。

## 【0011】

50

本発明のさらに目的、特徴および利点は、次の好適な実施態様を考慮することによって明らかになると考えられる。

【0012】

【発明の実施の形態】

本願明細書で使用されるパーセントは、全て組成物の全乾量を基準した重量%である。乾量は水を除く系における固形分の全量である。例えば、85%リン酸の10gは固形分の8.5gを有することになる。ここで特にことわらない限り、pHのような測定は全て室温、即ち25で行なう。

【0013】

本発明は二液型金属保護系に関する。該系の第1の部分は水性金属化成処理成分を含む。ここでの用語「化成処理 (conversion coating)」は、液体での金属基材の処理として定義され、化学的に変わる金属基材の表面層をもたらして保護層を形成する。

10

【0014】

水性金属化成処理成分の第1の成分は酸を含む。その酸は金属と反応してその金属の多価イオンを生成できる酸にすることができる。その酸は、例えば、フッ化水素酸、リン酸、硫酸、塩酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸、有機ホスホン酸、有機リン酸、有機ホスホネート酸、次亜リン酸、無機および有機リン酸エステルおよび硝酸を含む。鋼の場合の多価イオンは第二鉄及び第一鉄イオンである。リン酸の水性溶液が望ましい。その酸が組成物に混合されると、それぞれのイオンが形成されて、遊離酸の存在の他に独立物質として存在する。言い換えると、リン酸の場合に、配合された最終の多成分組成物にはリン酸塩イオンと遊離リン酸が共存する。その酸は、金属化成処理成分の乾量を基準にして、10~90重量%、望ましくは25~50重量%の量で存在する。

20

【0015】

水性金属化成処理成分は、被膜形成成分も含む。その被膜形成成分は有機または無機にすることができる、そして処理中に遊離酸を表面に固定するために使用される。無機被膜形成成分は、亜鉛、マンガン、クロム、ナトリウム、カドミウム、銅、鉛、カルシウム、コバルト、ニッケル、ホウ酸塩、ケイ酸塩、チタン酸塩及びゾル-ゲルのイオンを含む。

【0016】

被膜形成成分は有機成分が望ましい。好適な有機成分はフェノール化合物を含む。「フェノール化合物」は、芳香環の炭素原子に結合された少なくとも1つのヒドロキシ官能基を含む化合物として定義される。フェノール化合物はフェノール単量体単位を含む樹脂も含むことができる。フェノール化合物の例は、不飽和フェノール自身、アルキル化フェノールおよびたヒドロキシフェノールのような置換フェノール、及びヒドロキシ-置換多環芳香族炭化水素を含む。アルキル化フェノールの例は、メチルフェノール(クレゾールともいう)、ジメチルフェノール(キシレンともいう)、2-エチルフェノール、ペンタフェノール及びテル-ブチルフェノールを含む。タンニン酸のようなフェノール化合物も使用できる。

30

【0017】

好適な実施態様における金属化成処理の有機成分は自動付着性成分を含む。その自動付着性成分は金属化成処理成分を金属基材上に自動付着させる(それ自身によってまたは金属化成処理成分の他の成分と共同で)物質である。その自動付着性成分は、金属化成処理成分に自動付着能を提供できる水分散性または水溶性樹脂であることが望ましい。これらの樹脂は、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、アクリル、アクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル及びスチレンブタジエンのような誘導エチレン性不飽和単量体を含む(米国特許第4,414,350;第5,427,863号;及びPCT公開出願第WO93/15154号を参照)。ウレタンおよびポリエステル樹脂も有用なものとして挙げられる。ある種のエポキシ及びエポキシ-アクリレ-ト樹脂も有用な自動付着性樹脂と考えられる(米国特許第5,500,460;及びPCT公開出願第W97/07163号を参照)。これら文献の全てをここに引用する。

40

50

## 【0018】

自動付着性に特にのぞましいフェノール化合物は1999年1月22日付け米国特許継続出願第09/235、201号に開示されているものを含むことができる。この出願に記載されているフェノール化合物は水性分散フェノールノボラック樹脂である。この樹脂は金属処理組成物の自動付着特性に関与する。

## 【0019】

好適なフェノールノボラック樹脂分散系は、フェノール樹脂前駆物質と改質剤を最初に反応または混合させる。理論的にはフェノール樹脂前駆物質と改質剤との間の縮合反応を介して、ことよって得られる。

## 【0020】

その改質剤の1つの官能部分は、フェノール樹脂を安定な分散系にさせるイオン側基を提供する。イオン側基なしに、フェノール樹脂は水に安定な分散系を維持することができない。イオン側基は分散系の安定性を提供するから、界面活性剤の必要がない、または殆ど最小量でよい。水性組成物における界面活性剤の存在は組成物の性能に周知の障害である。

10

## 【0021】

改質剤における他の重要な官能部分は、改質剤をフェノール樹脂前駆物質を反応させる。その改質剤は1つ以上の側基及び1つ以上の反応付与(可能)部分を含むことができる。

## 【0022】

縮合を介したフェノール樹脂構造中への芳香族官能性部分の取入れは、イオン側基を提供する望ましい方法である。したがって、イオン部分の1つのクラスは、芳香環の炭素原子に共有またはイオン結合された硫黄原子を含む芳香環上の置換基である。共有結合硫黄含有置換基の例は、スルホネート(-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>)、スルフィネート(-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>)、スルフェネート(-SO<sup>-</sup>M<sup>+</sup>)及びオキシスルホネート(-OS(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>)である、〔式中、MはNa, Li, K又はNR<sup>1</sup><sub>3</sub>のような一価のイオンである(R<sup>1</sup>は水素又はアルキルである)〕。共有結合置換基の別の例は硫酸塩イオンである。スルホネートは好適なイオン基である。改質剤は、多価イオンの存在がフェノール樹脂の分散維持よりも析出させることが期待されるから、フェノール樹脂分散系に多価イオンを含む又は導入すべきでない。

20

## 【0023】

改質剤の反応付与官能部分は、フェノール樹脂と縮合するために改質剤上に部位(場所)を提供する官能基にすることができる。そのフェノール樹脂前駆物質がレゾールの場合、その改質剤はレゾールのアルキロール又はベンジルエテル基と反応する。改質剤が芳香族の場合、反応付与官能部分は、芳香環上の部位をレゾール前駆物質のアルキロール又はベンジルエテルに対して反応性にさせる芳香環上の置換基である。かかる置換基の例は、ヒドロキシ又はヒドロキシアルキルであるが、ヒドロキシが望ましい。ヒドロキシ又はヒドロキシアルキル置換芳香族改質剤は、オルト及びノ又はパラ位においてそれぞれのヒドロキシ又はヒドロキシアルキル置換基に対して反応性である。換言すると、芳香族改質剤は、ヒドロキシ又はヒドロキシアルキル置換基に対してオルト及びノ又はパラである改質剤の芳香環上の部位においてフェノール樹脂前駆物質に結合又は導入される。芳香族改質剤とフェノール樹脂前駆物質との反応性を高めるためには少なくとも2つの反応付与官能部分が望ましい。

30

40

## 【0024】

あるいは、改質剤の反応付与官能部分は、望ましくは芳香環の炭素原子に結合したホルミル基(-HCO)にすることができる。この場合のフェノール樹脂前駆物質はレゾールよりノボラックである。そのノボラック前駆物質は、酸触媒化アルデヒド縮合反応を介してホルミル基含有改質剤と反応するので、そのホルミル基はノボラック前駆物質の主鎖構造の芳香環上の活性部位に二価のメチレン結合を形成する。その結果、そのイオン部分を含む改質剤構造は生成したメチレン結合を介してフェノール構造に組み込まれる。かかるホルミル基含有改質剤は2-ホルミルベンゼンスルホネート、5-ホルミルフランスルホネ

50

- ト及び (R) (SO<sub>3</sub>) CH - CH<sub>2</sub> - C(O)(H) 化合物 (式中の R は C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> アルキル基である)。

【0025】

別の反応付与官能部分は、望ましくは芳香環の炭素原子に結合したジアゾ基 (-N<sub>2</sub><sup>+</sup>) にすることができる。この場合のフェノール樹脂前駆物質はレゾールよりむしろノボラックである。そのノボラック前駆物質はジアゾ結合反応を介してジアゾ基含有改質剤と反応するので、そのジアゾ基はノボラック前駆物質の主鎖構造の芳香環上の活性部位に二価のジアゾ結合 (-N=N-) を形成する。その結果、そのイオン部分を含む改質剤構造はジアゾ結合を介してフェノール構造に組み込まれる。かかるジアゾ改質剤の例は 1 - ジアゾ - 2 - ナフト - ルスルホン酸である。

10

【0026】

その改質剤も、フェノール樹脂分散液が塗布される基材表面に存在する金属イオンをキレト化できる官能部分を任意に含むことができる。そのキレト化基は、フェノール樹脂前駆物質と芳香族改質剤との縮合後に残留基として残る。典型的に、キレト化基は、金属イオンと 5 - 又は 6 - 員キレト化構造を形成することができる芳香環上の置換基である。かかる置換基の例は、ヒドロキシ及びヒドロキシアルキルを含むが、ヒドロキシが望ましい。少なくとも 2 つのかかる官能基が、キレト化を提供するために改質剤上に存在しなければならない。芳香族改質剤の場合に、キレト化基は相互にオルト位置に位置しなければならない。顕著な利点は、芳香族改質剤上のヒドロキシ又はヒドロキシアルキル置換基は 2 つの役割 - 縮合付与及び後続の金属キレト化をすることである。

20

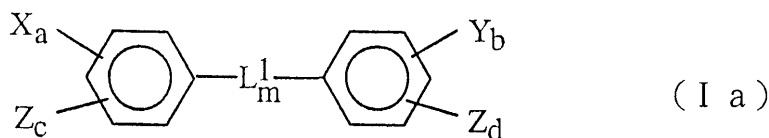
【0027】

芳香族改質剤が特に有利である。そのイオン基及び反応付与部分は同一の芳香環上の置換基でないことが望ましい。そのイオン基、特にスルホネートは、それが結合している環の縮合反応に強い脱活性化作用を有すると思われる。その結果、反応付与部分と同一環に結合したイオン基は改質剤をフェノール樹脂と容易に反応させないことになる。しかしながら、イオン及び反応付与部分の場所に対するこの考えは、ホルミル基含有改質剤及びジアゾ改質剤に提供できないことを認識する必要がある。

【0028】

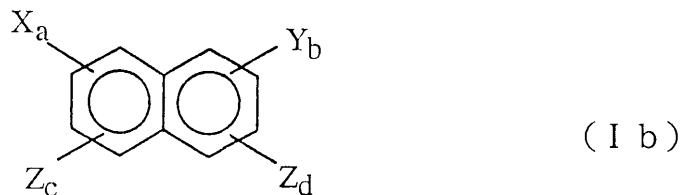
その芳香族改質剤の望ましい構造は、次式の I a または I b によって表される：

【化 5】



30

【化 6】



40

〔式中、X はイオン部分であり；Y は反応をさせる部分であり；Z はキレト化置換基であり；L<sup>1</sup> はアルキレン基 (例えば、メチレン) 又はジアゾ (-N=N-) のような二価の結合基であり；a は 1 であり；b は 1 ~ 4 であり；m は 0 または 1 であり；c および d はそれぞれ独立に 0 ~ 3 である、但し、各芳香環上で 4 以下の置換基で存在する〕。キレト化基 Z が存在する場合、それはオルトから別のキレト化基 Z に又は Y に配置される

50

。反応付与置換基 Y もキレ - ト化置換基として作用することを認識する必要がある。この場合、芳香族改質剤は独立のキレ - ト化置換基を含まない。式 I a 又は I b に従った芳香族改質剤も他の置換基を含むことができる、但しそれはイオン基又は縮合反応を相反して妨害しない。

【0029】

芳香族改質剤の例は、6、7 - ジヒドロキシ - 2 - ナフタレンスルホネ - ト；6、7 - ジヒドロキシ - 1 - ナフタレンスルホネ - ト；6、7 - ジヒドロキシ - 4 - ナフタレンスルホネ - トの塩類；Acid Red 88；Acid Alizarin Violet N；Erichrome Black T；Erichrome Blue Black；Brilliant Yellow；Crocein Orange G；Biebrich Yellow；及びPalatine Chrome Black 6BN を含む。6、7 - ジヒドロキシ - 2 - ナフタレンスルホネ - トのナトリウム塩が好適な芳香族改質剤である。

10

【0030】

ここで意図する好適なスルホネ - ト改質は間接的なスルホン化機構を含むことを認識する必要がある。換言すると、芳香族改質剤はスルホネ - ト基を含み、別の芳香族化合物（フェノ - ル樹脂前駆物質）と反応して連鎖延長、スルホネ - ト改質フェノ - ル樹脂生成物を得る。この間接スルホン化はフェノ - ル樹脂前駆物質の直接スルホン化とは著しく異なる。

【0031】

いずれのフェノ - ル樹脂もフェノ - ル樹脂前駆物質として使用できるが、レゾ - ルが特に適することがわかった。レゾ - ル前駆物質は、最初にその改質剤と縮合して次にさらに後続の縮合をすることができる充分量の活性アルキロ - ル又はベンジルエ - テル基を有する必要がある。もちろん、そのフェノ - ル樹脂前駆物質は、縮合して最終の分散樹脂を作るから、最終の分散樹脂より低分子量を有する。レゾ - ルは、塩基触媒の存在下でフェノ - ル化合物と過剰のアルデヒドとを反応させることによって調製される。レゾ - ル樹脂は普通に供給され、単量体フェノ - ル化合物及びアルキロ - ル（ - ArCH<sub>2</sub> - OH）又はベンジルエ - テル末端（ - ArCH<sub>2</sub> - O - CH<sub>2</sub>Ar）を有する高分子量の縮合生成物（Ar はアリ - ル基である）の反応生成物混合体として使用される。これらのレゾ - ル混合体又はプレポリマ - （ステ - ジ A の樹脂としても知られる）は加熱によって三次元、架橋、不溶性及び不融性重合体に変換できる。

20

30

【0032】

本発明のレゾ - ル前駆物質に適当なレゾ - ルを調製する反応物質、条件及び触媒は周知である。フェノ - ル化合物は、多ヒドロキシフェノ - ル化合物は望ましくないけれども、前記のもの又は他の類似化合物にすることができる。レゾ - ル前駆物質の製造に特に望ましいフェノ - ル化合物はフェノ - ル自身及びアルキル化フェノ - ルである。アルデヒドも前記のもの又は他の類似化合物にすることができるが、ホルムアルデヒドが望ましい。低分子量、水溶性又は部分的な水溶性のレゾ - ルがその前駆物質として望ましい、それはかかるレゾ - ルが改質剤と縮合する能力を最高にするためである。レゾ - ル前駆物質の F/P 比は少なくとも 0.90 にすべきである。前駆物質としての使用に適当な市販のレゾ - ルの例は、商品名 BRL 2741 として Georgia Pacific 社から入手できる部分水溶性レゾ - ル及び Schenectady International 社から商品名 HRJ 11722 及び SG 3100 で入手できる部分水溶性レゾ - ルを含む。

40

【0033】

分散ノボラックは、1モルの改質剤と2～20モルのフェノ - ル樹脂（望ましくはレゾ - ル）及び、好適には2～20モルの多ヒドロキシフェノ - ル化合物を混合することによって生成することが望ましい。そのノボラックを作るにはアルデヒド化合物、好適にはホルムアルデヒドも必要である。アルデヒド化合物は、初期反応混合物に別の成分として任意に添加できる、又はアルデヒド化合物は現場でレゾ - ル前駆物質から生成できる。レゾ - ル前駆物質、多ヒドロキシフェノ - ル化合物及び改質剤は共重縮合して分散ノボラック

50

を生成する。その反応は典型的にリン酸のような酸で酸触媒される。初期反応混合物におけるレゾール前駆物質及び多ヒドロキシフェノール化合物の総含量に対するアルデヒド化合物のF/P比は0.9以下が望ましい。その分散ノボラックの合成は2段反応が望ましい。第1段において、レゾール前駆物質は改質剤及び任意に少量の多ヒドロキシフェノール化合物と反応させる。この第1段の反応が必要な点（即ち、樹脂が容易に半透明の分散液に生成できる点）に達したら、その反応混合物に酸触媒及び多量の多ヒドロキシフェノール化合物を添加する。ピロカテコールは、第1段における反応に好適な多ヒドロキシフェノール化合物であり、レソルシノールは第2段における反応に好適な多ヒドロキシフェノール化合物である。

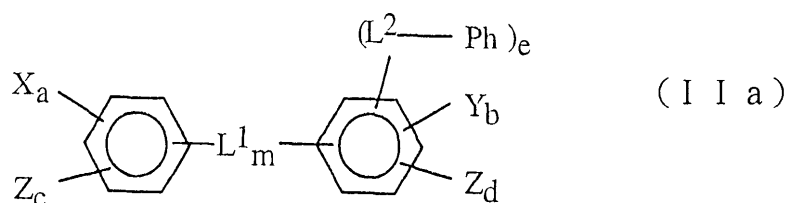
## 【0034】

10

親水性ノボラックは典型的に芳香環当り1~3のヒドロキシ当量を有する。本発明による分散親水性ノボラックは1.1~2.5, 好適には1.1~2.0のヒドロキシ当量を有することが望ましい。そのヒドロキシ当量は、ノボラックを作るのに使用される多ヒドロキシフェノール化合物の量に基づいて計算される。

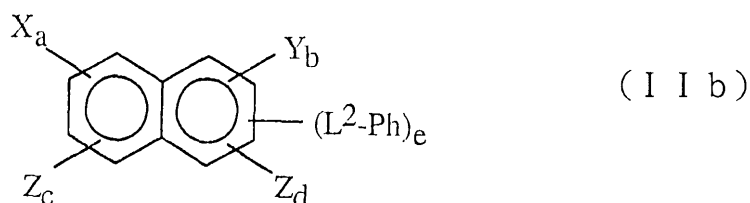
好適な実施態様にしたがって、分散フェノール樹脂反応生成物は、次の式IIa又はIIbによって表される構造を有するオリゴマ - の混合物を含有する：

## 【化7】



20

## 【化8】



30

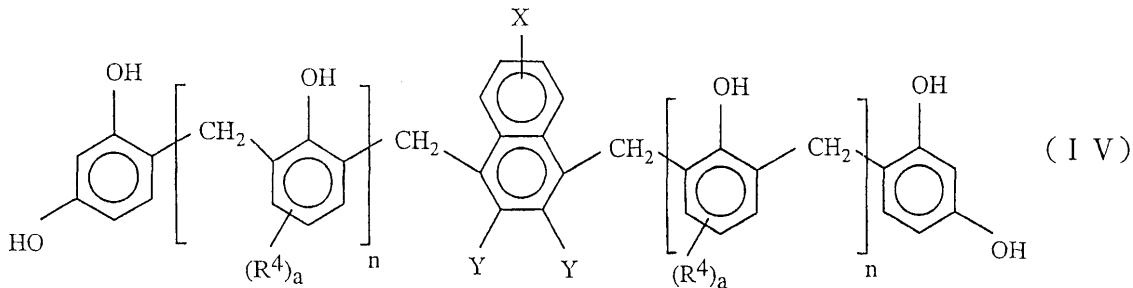
[式中、X, Y, Z及びL<sup>1</sup>及び下付き文字a, b, c, d及びmは、式Ia及びIbにおけるものと同一であり、eは1~6であり、L<sup>2</sup>は二価の結合基でありPhはフェノール樹脂主鎖構造である、但し、-(L<sup>2</sup>-Ph)基はY基に対してオルト又はパラである)。L<sup>2</sup>は特定のフェノール樹脂に依存するが、典型的にメチレン(-CH<sub>2</sub>-)又はオキシメチレン(-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-)のような二価のアルキレン基である。eは2そして-(L<sup>2</sup>-Ph)基はそれぞれに対してパラ位が望ましい。

## 【0035】

フェノール樹脂がノボラックであって、改質剤がイオン側基X及び2つの反応付与置換基Yを有するナフテンである望ましい実施態様にしたがって、分散フェノール樹脂は次式(IV)によって表される構造を有するオリゴマ - の混合体含有する。

40

## 【化9】



〔式中、X及びYは式I a及びI bにおけるものと同一であり、aは0又は1であり、nは0～5であり、R<sup>4</sup>は別々にヒドロキシ、アルキル、アルキルアリール又はアリールエテルである。R<sup>4</sup>はt-ブチルが望ましい。6、7-ヒドロキシ-2-ナフタレンスルホネートのナトリウム塩が改質剤の場合、XはSO<sub>3</sub>-Na<sup>+</sup>となり、各YはOHとなる。この場合のYのヒドロキシ基は金属イオンとキレート化基としても作用する。〕

10

【0036】

分散フェノール樹脂反応生成物は式I Vに示した理想的な構造から変化した構造を有するオリゴマ又は化合物も含有できることを認識する必要がある。

【0037】

改質剤が硫黄含有イオン基を有する場合に、得られる改質フェノール樹脂は20:1～200:1、好適には20:1～100:1の炭素/硫黄原子比を有する筈である。硫黄含量が20:1以上の炭素/硫黄原子比であると、改質フェノール樹脂は水溶性になり始め、多価イオンに関してより安定になり、熱硬化が困難になる。これらの特性は本発明の好適なフェノール樹脂分散液の好適な使用に相反する。硫黄含量が200:1以下の炭素/硫黄原子比であると、望ましい樹脂分散液はその安定度を維持できない。別的手段から見ると、分散フェノール樹脂は、スルホネート官能価/100g樹脂の0.01～0.10、好適には0.03～0.06当量を有する。フェノール樹脂の水溶性分散液は1～50、好適には15～30の固形分を有することが望ましい。

20

【0038】

改質剤及びフェノール樹脂前駆物質は、改質剤とフェノール樹脂前駆物質との縮合反応を促進するのに効果的な条件下で反応させることができる。その反応は、水中で標準のフェノール樹脂縮合技術及び条件下で行なわれる。水を含む反応混合体は、特定の温度は特定の反応物質及び必要な反応生成物に依存してかなり異なるけれども周囲圧力下で50～100に加熱される。得られる生成物は、水の添加及び攪拌によって自己分散性となつて必要な固形分になる濃縮物である。最終の分散液は濾過して全てのゲル化凝集物を除去できる。

30

【0039】

その合成において最初に生成される中間改質レゾール又はノボラックは必ずしも水分散性の必要はないが、連鎖延長が進行するに伴い得られる連鎖延長改質レゾール又はノボラックは簡単な機械攪拌によって徐々に水分散性になる。分散レゾールの連鎖延長は反応混合体の粘度を測定することによって決定される。レゾール反応混合体が一旦必要な粘度に達したら（それは反応物質の組成に依存して変わる）、熱を除去することによってその反応を停止する。分散ノボラックの連鎖延長は、前反応混合体のF/P比（換言すると、第1段及び第2段の両方におけるフェノール樹脂の量に対するアルデヒド化合物の量）の量をあらかじめ選択することによって決定される。ノボラックの反応は、反応物質の実質的に全量が達するまで進める。換言すると、未反応の反応物質は本質的に存在しない。ノボラックの分子量（即ち、連鎖延長）はゲル点直下まで進めるべきである。

40

【0040】

被膜形成成分は金属処理組成物にいずれの量でも存在できる。金属化成処理成分の乾量を基準にして10～90%、好適には20～80%、さらに望ましくは30～60%の量で存在できる。

【0041】

50

金属化成処理成分から形成する化成被膜は、金属表面に塗布して硬化されるときに環境（特に腐食）耐性、非分解性被膜を形成する。ここでの用語「非分解性」は、水性保護コーティング成分が熱硬化の前にその被膜に塗布されるときに被膜が分解しないことを意味する。その被膜が分解すると、被膜の成分は水性保護コーティング成分中に溶解又は分散することになり、したがって表面上の被膜の形成から意図した利点を壊すことに成る。好適な改質フェノールノボラック樹脂分散液の低イオン含量（水溶性フェノール樹脂に対する）はそれらを同様に挙動させ非イオン性改質樹脂にさせて、硬化時に極めて耐水性の被膜を形成させる。

**【0042】**

水性金属化成処理成分に促進剤も存在する。促進剤は一般に化成被膜に使用して腐食耐性を高める。本発明における後に塗布される水性保護コーティングでのふくれ抑制剤の含有は、水性金属化成成分における促進剤の必要性を減じる又は排除する。

10

**【0043】**

化成被膜に使用できる促進剤は、酸化剤として作用し、金属表面で生成される水素と反応できる化学物質（還元促進剤と呼ぶものを含む）を含むことができる。適当な促進剤は、ヒドロキシルアミン、臭素酸塩、クロム酸塩、硝酸塩、亜硝酸エステル、過酸化物、有機ニトロ化合物、オキソ窒素化合物、オキシム、タングステンおよびモリブデン化合物（モリブデン及びタングステン酸化合物、モリブデン酸、タングステン酸、それらの無水物、及び水溶性塩類）、過塩素酸塩、亜塩素酸塩および過臭素酸塩を含むことができる。以下に記載するふくれ抑制剤に関して検討する化合物も適当である。これら及び他の適当な促進剤は、米国特許第4、149、909号、第2、502、441号及び第5、711、996号及びFreeman, Phosphating and Metal Pretreatment, Industrial Press Inc., 1986年に記載されている。その促進剤は、金属化成処理成分の乾量を基準として0.1~20重量%、好適には0.5~10重量%、さらに望ましくは1.0~5重量%の量で存在する。

20

**【0044】**

本発明の水性金属化成処理成分においては、固形分を変えるために水、望ましくは脱イオン水を利用する。固形分は必要に応じて変えられるが、金属処理組成物の固形分は典型的に1~15重量%、好適には5~10重量%である。水性化成処理成分は水によって運ばれるから、揮発性有機化合物が実質的に含まれないことが望ましい。水性金属化成処理成分の塗布から得られる被膜は、金属基材界面における被膜形成成分/金属リン酸塩/酸化物の薄い、強固に結合したいりくんだマトリックスである。このマトリックスはさらに重合体で柔軟化できる。その柔軟剤は、組成物から形成された被膜に柔軟性及び/又はタフネスを与える物質である。柔軟剤によって提供されるタフネスは被膜に耐破壊性を与える。その柔軟剤は周囲温度で非ガラス性であって、好適なフェノールノボラック樹脂分散液のような塗料の他成分と相溶性である水性エマルジョンラテックス又は水性分散液である必要がある。柔軟剤は水性エマルジョンラテックス又は水性分散液の形態で組成物に配合することが望ましい。

30

**【0045】**

適当な柔軟剤は、ポリブタジエン、ネオプレン、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ハロゲン化ポリオレフィン、アクリルポリマ-、ウレタンポリマ-、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンタ-ポリマ-ゴム、スチレン-アクリル共重合体、ポリアミド、ポリビニルアセテ-ト等のラテックス、エマルジョン又は分散液を含む。ハロゲン化ポリオレフィン、ニトリルゴム及びスチレン-アクリル共重合体が望ましい。さらに、適当な柔軟剤の例は米国特許継続出願第09/235、201号に見られる。存在する場合の柔軟剤は、被膜形成成分の全量を基準として5~300重量%、好適には25~100重量%の量で存在する。

40

**【0046】**

水性金属化成処理成分は、技術的に既知の方法によって調製されるが、ボ-ルミル、サンドミル、セラミックビ-ドミル、スチ-ルビ-ドミル、高速度メディアミル等において成

50

分及び水を混合、摩砕又は振とうすることによって調製することが望ましい。各成分を混合体に水性分散液のような液状で添加することが望ましい。

【0047】

水性金属化成処理成分は、その化成処理成分が典型的に乾燥された後で、吹付け、浸漬、はけ塗り、ワイピング、ロール塗り（リバ-スロ-ル塗りを含む）等のような従来の方法によって基材表面に塗布される。従来の塗布法を使用できるけれども、水性金属化成処理成分は自動付着法によって塗布できる。水性金属化成処理成分の好適なフェノ-ル樹脂分散液は、電気化学的に活性の金属表面上にその化成処理成分を自動付着させる。自動付着性組成物は通常金属基材又は部品をその組成物の浴中に浸漬することによって塗布される。金属基材は、金属化成処理組成物浴中に必要な均一な厚さを付着させるのに十分な時間がある。典型的に、その浴滞留時間は約5～120秒、好適には約10～30秒であって、室温で行なわれる。水性金属化成処理成分はそれが金属基材に塗布される時は、金属と反応して金属イオンを遊離させるのに充分酸性でなければならない。典型的に、その金属化成処理組成物のpHは、それが金属基材に塗布される時、1～4、好適には1.5～2.5にする必要がある。その組成物は、典型的に1～15、好適には4～10 $\mu$ mの乾燥被膜を形成するように塗布される。水性金属化成処理成分を塗布された金属表面の単純な強制空気乾燥の後に、その金属表面は水性保護コ-ティング成分で直ちに塗工される。塗工された金属基材は典型的に加熱及び強制空気によって乾燥される。強制空気の流量に依存して、乾燥は通常約93～121で30秒～10分間行なう。かかる加熱乾燥後に前もって必要な環境ステ-ジング期間はもはや必要ない。しかしながら、被処理金属基材の直後の塗工は必要ない。あるいは、被処理金属基材を一定の期間貯蔵して、次に保護コ-ティング組成物で塗工できる。

10

20

【0048】

本発明は、上記の水性金属化成処理成分で処理された金属基材上に塗布される水性保護コ-ティング成分も含む。

【0049】

前記のように、化成処理成分中の酸が基材の金属表面を攻撃するときに、水素が生成する。促進剤の使用は酸化剤として作用して生成した水素と反応する。促進剤の量が少ない場合、後続の塗料が塗布される時に、ふくれが特定の問題となる。これは、金属基材と反応する系にまだ存在する遊離酸のためと考えられる。著しく厚い被膜のために、遊離した水素はその厚い被膜を拡散通過が困難と成り、したがってふくれをもたらす。金属処理組成物における高レベルの促進剤はふくれを抑制するが、高レベルはしばしば有害であって、化成被膜の許容できない速い付着をもたらす。

30

【0050】

本発明者らは、後続塗布の保護塗料に酸化剤のようなふくれ抑制剤を含ませることによって、保護塗料におけるふくれ抑制剤が金属の表面に拡散して生成水素を酸化し、したがって、ふくれの形成を低減又は排除することができる。保護塗料におけるふくれ抑制剤の存在は水性金属化成処理成分における低レベルの又は無レベルの促進剤の使用を可能にする。

【0051】

ふくれの外に、後続の保護塗料成分における酸化剤の含有は、第1の被膜における促進剤の存在又はレベルにもかかわらず、優れた外観及び腐食耐性を有する被膜をもたらす。

40

【0052】

さらに、ふくれ抑制剤が、水性保護塗料成分の塗布中に化成反応を完了できる酸化剤である場合に、前記のように、水性金属化成処理成分における促進剤の使用を減じる又は場合によっては完全に先行することができる。

【0053】

したがって、化成処理に続いて塗布される塗料におけるふくれ抑制剤の含有は、化成処理に促進剤があるかどうか、又は水素によってもたらさせるふくれがあるかどうかに関係なく利点を有する。しかしながら、ふくれ抑制剤を含有する後続の塗料と共に若干の促進剤

50

を有する水性金属化成処理成分の使用が望ましい。

【0054】

ここでの用語「ふくれ抑制剤」は、保護被膜におけるふくれ形成を低減又は排除する物質と定義される。適当なふくれ抑制剤は、金属化成処理成分に関して前記した促進剤のような化成処理組成物に典型的に使用される促進剤（両者は酸化及び還元促進剤として知られる）を含む。好適なふくれ抑制剤は有機酸化剤を含む。

【0055】

その有機酸化剤は有機ニトロ化合物、オクシム及びオキシ-窒素化合物を含むことができる。特に望ましい有機酸化剤は、ニトロガニジン；芳香族ニトロスルホネ-ト、ナフト-ルイエロ-S；及びピクリン酸（トリニトロフェノ-ル）を含む。好適な芳香族ニトロスルホネ-トはニトロ又はジニトロベンゼンスルホネ-ト及びナトリウム・ニトロベンゼンスルホネ-トのようなそれらの塩類を含む。ふくれ抑制剤は単独又は混合物に使用できる。特に望ましい混合物はニトロガニジン及びナトリウム・ニトロベンゼンスルホネ-トを含む。ふくれ抑制剤は、金属化成処理成分の乾量を基準にして0.1～20重量%、好適には0.2～10重量%の量で存在する。

10

【0056】

保護塗料成分も水性金属化成処理成分上に保護被膜を形成することができる有機被膜形成保護成分を含む。これは、水性金属化成処理成分上に付着性被膜を析出することができる水分散性又は乳化性被膜形成樹脂を含むことができる。それらの例は、ウレタン、アミノ樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、フェノ-ル樹脂、環化オレフィンゴム、ハロゲン化ポリオレフィン、ハロ-スルホネ-トポリオレフィン、ポリエステル樹脂、ポリブタジエンゴム、天然樹脂、及びそれらの混合物のような熱硬化性樹脂を含む。

20

【0057】

特に望ましいのは自動付着性樹脂である。水性金属化成処理成分について前記した自動付着性樹脂は、塩化ポリビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、アクリル、アクリロニトリル、ポリ酢酸ビニルおよびスチレン-ブタジエンのような誘導エチレン性不飽和単量体、ウレタンおよびポリエステル樹脂およびある種のエポキシ及びエポキシ-アクリレ-ト樹脂のように使用できる。特に望ましい自動付着性樹脂は、水性金属化成処理成分と共に使用された好適なフェノ-ル樹脂に関して上記した分散フェノ-ル樹脂を含む。

30

【0058】

有機被膜形成保護成分は水性金属化成処理成分の乾量を基準として、99重量%以下、好適には30～99重量%、さらに望ましくは、75～99重量%の量で存在する。

【0059】

水性保護コ-ティング成分は、下側の金属基材を保護する及びそれをさらに処理するために調製する、例えば、接着剤又は塗料の塗布、又は審美的に楽しい外観又はきめを提供することが知られている塗料にすることができる。もちろん、ふくれ抑制剤をその既知塗料組成物に添加しなければならない。

【0060】

水性保護コ-ティング成分は、接着剤プライマ-又はオ-バ-コ-ト、特にエラストマ-基材を金属基材に接着するのに有用な接着剤プライマ-又はオ-バ-コ-トのような前記自動付着性樹脂を使用して機能性自動付着性塗料である、その場合の化成処理成分は続いて塗布される機能性自動付着性塗料下で保護被膜として作用する。さらに望ましくは、水性保護コ-ティング成分は、水性金属化成処理成分と共に使用される好適なフェノ-ル樹脂に関して前記した分散フェノ-ル樹脂を含むプライマ-又は接着剤トップコ-トである。この場合の化成処理成分は次に塗布される塗料、プライマ-又は接着剤トップコ-トの自動付着のために金属表面を活性化できる。かかる好適なプライマ-は、1999年、1月22日出願の同時継続出願米国特許出願第09/235,778号に詳細に記載されている。上記の腐食耐性の増大の他に、化成処理組成物上の後続の塗料の自動付着活性は本発明によって実質的に増す。

40

【0061】

50

化成処理成分上の水性保護コ-ティング成分として塗布される好適な接着剤プライマ-又はオ-バ-コ-トは自動付着性ではない。従来の非自動付着性プライマ-又はオ-バ-コ-トは本発明に使用できる。米国特許第3、258、388号；第3、258、389号；第4、119、587号；第4、167、500号；第4、483、962号；第5、036、122号；第5、128、403号；第5、200、459号；第5、200459号；第5268、404号；第5、281、638号；第5、300、555号及び第5、496、884号に記載されているような既知エラストマ-と金属との接着剤プライマ-又はオ-バ-コ-トが特に有用である。エラストマ-と金属との接着剤プライマ-及びオ-バ-コ-トはロ-ド社から商的に入手できる。

【0062】

水性保護コ-ティング成分は水、好適には脱イオン水も固形分を変えるために含む。固形分は必要に応じて変えられるが、金属処理組成物の固形分は典型的に5~50重量%、好適には8~15重量%である。水性化成コ-ティング成分は水によって運ばれるから、揮発性有機化合物が実質的に含まれないことが望ましい。

10

【0063】

ある有機被膜形成保護成分は柔軟剤の含有が望ましい。柔軟剤は、前記及び米国特許出願第09/235,778号に記載のものを含むことができる。存在する場合の柔軟剤は有機被膜形成保護成分の全量を基準にして0.5~300重量%、好適には25~100重量%の量で存在する。

【0064】

水性保護コ-ティング成分は、不活性充填剤、顔料、可塑剤、分散剤、湿潤剤、補強剤、等のような従来の添加物を従来の量で含むことができる。かかる従来の添加物の例は、カ-ボンブラック、シリカ、ナトリウム・アルミノシリケート、二酸化チタン及び有機顔料及び染料を含む。水性保護コ-ティング成分は、酸を含まないことが望ましい。

20

【0065】

水性保護コ-ティング成分は、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化鉄、酸化カドミウム、酸化ジルコニウム及び酸化カルシウムを含む金属酸化物のような接着剤組成物に有用であることが知られている従来の添加物も含有できる、そして酸化亜鉛及び酸化マグネシウムが望ましい。別の有用な成分は雲母である。

【0066】

水性保護コ-ティング成分は、水性金属化成処理成分に関して前記したのと同じ技術を使用して塗布できる。その保護コ-ティングは上記条件で乾燥できる。

30

以下に記載の非限定実施例を参照されたい。

【0067】

【実施例】

次の成分と一緒に混合して自動付着性金属化成処理成分を得た。

【表1】金属化成処理成分

材料	固形分 (%)	湿潤 (部)	説 明
ノボラック分散液	20%	100	スルホネート官能性ノボラック分散液
リン酸	85%	10	リン酸
ニトログアニジン	75%	0.3	促進剤
Hycar 1578x1	50%	20	ニトリルエラストマー分散液
脱イオン水		360	
合計		490.3	
固形分 (%)	8%		

10

## 【0068】

希釈水 100 g にニトログアニジンを溶解し、リン酸を希釈水で 10% に希釈し、残りの水をノボラック樹脂に極めてよく攪拌しながら添加し、そして先に希釈した全ての成分を添加して最終の希釈金属処理成分にした。

【表 2】上記使用のノボラック分散液

材料	固形分 (%)	重量 (部)	説 明
FBS	75%	20	2-ホルミルベンゼンスルホネート、ナトリウム塩
ホルマリン	37%	144	ホルムアルデヒド溶液
ピロガロール	100%	40	
レソルシノール	100%	180	
リン酸	85%	10	
水		1100	
合計		1494	
固形分 (%)	20%		

20

30

## 【0069】

ノボラック樹脂分散液は、攪拌機、窒素入口、還流冷却器を備えた 2000 ml の樹脂ケトル中の 250 g の水の中にピロガロール/レソルシノールを溶解することによって調製する。リン酸を添加し、95 にして、75% のホルマリン溶液をゆっくり添加する。次に、FBS を添加し、15 分間加熱し、次に残りのホルマリンをゆっくり添加した。その添加完了後、95 で 30 分間加熱し続け、残りの希釈水を添加し、ろ過、そして包装した。

40

## 【0070】

次の成分と一緒に混合して自動付着性水性保護コーティング成分を得た。

【表 3】水性保護コーティング成分

材料	固形分 (%)	湿潤重量 (部)	説 明
QP-400	45%	93	Georgia Pacific社のフェノール樹脂分散液
Hycar1578x1	25%	100	BF Goodrich社のニトリルエラストマー分散液
Raven14	10%	20	Marsperse 分散剤の5%固形分で水に前分散した カーボンブラック
ニトログニジン	75%	0.5	
水		400	
合計		613.5	
固形分(%)	11.5		

10

## 【0071】

上記の塗料は、全ての成分を希釈水と単に混合することによって調製した。第2の保護塗料は塗料にニトログニジン無しで上記のように調製した。

## 【0072】

鋼Qパネルを8%固形分で金属化成処理組成物の浴に60秒間浸した。その金属化成処理組成物は鋼ク-ポンの表面上に連続湿潤被膜を形成し、満足な自動付着を示した。その処理ク-ポンは、次に93で乾燥させた。その乾燥処理ク-ポンは、次に保護コ-ティング成分の浴に(固形分11.5%)15秒間浸した。その保護コ-ティング組成物は鋼ク-ボン表面上に連続湿潤被膜を形成し、満足な自動付着を示した。それらの塗工ク-ポンは次に93で15分間乾燥させた。このプロセスをニトログニジンを含まないおよびニトログニジンを含む保護塗料に対して反復した。ニトログニジン含有塗料は優れた外観、無ふくれの被膜を与えたが、ニトログニジン含有しない系は被膜の表面にかなりのふくれを示す。

20

## 【0073】

別の適当な実態態様は、上記の例の成分を含むが、水性金属化成処理成分のノボラック分散液を、上記及び同時継続米国特許出願第09/235,201号に記載のように、6、7-ジヒドロキシ-2-ナフタレンスルホネ-ト、ナトリウム塩(Andrew Chemicalsから入手)、水溶性レゾ-ル(ホルムアルデヒド及びフェノ-ルから2.3のF/P比、80%固形分で製造、Schenectadyから商品名HRJ11722で入手)、カテコ-ル及び水を粘性になるまで反応させ、さらにリン酸、水及びレソルシノ-ルと反応させ、さらにホルマリンと反応させ、その反応濃縮物を水で希釈させることによって作った分散樹脂と置換した。

30

## 【0074】

以上、本発明の好適な実施態様を記載したが、本発明の精神および特許請求の範囲を逸脱することなく種々の変化、改良が可能であることを理解すべきである。

40

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
7 February 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/10479 A2

- (51) International Patent Classification: C23C 28/00 (81) Designated States (national): AU, BR, CA, CN, IN, JP, KP, MX.
- (21) International Application Number: PCT/US01/23228 (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (22) International Filing Date: 23 July 2001 (23.07.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/627,312 27 July 2000 (27.07.2000) US
- (71) Applicant: LORD CORPORATION [US/US]; 111 Lord Drive, PO Box 8012, Cary, NC 27512-8012 (US).
- (72) Inventor: KUCERA, Helmut, W.; 14571 Colver Road, West Springfield, PA 16443 (US).
- (74) Agent: DEARTH, Miles, B.; Lord Corporation, 111 Lord Drive, PO Box 8012, Cary, NC 27512-8012 (US).

## Declaration under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(i)) for all designations

## Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: TWO-PART AQUEOUS METAL PROTECTION TREATMENT

(57) Abstract: A two-part metal protection composition includes: an aqueous metal treatment conversion coating component that includes an admixture of an acid and a coating forming component, and an aqueous protective coating component that is applied over metal treated with the aqueous metal treatment conversion coating component and includes an admixture of a blister suppressing agent and an organic film forming protective component. The aqueous metal treatment conversion coating component may contain an accelerator, such as hydroxylamine. In a preferred embodiment, the blister suppressing agent is an organic oxidizing agent that includes one or more of nitroguanidine, aromatic nitrosulfonates, Naphthol Yellow S, and picric acid (trinitrophenol). A method for treating a metallic surface includes: (a) applying an aqueous metal treatment conversion coating component described above, and (b) applying an aqueous protective coating component, described above, to the surface that has at least been partially treated with the aqueous metal treatment conversion coating component. A method for bonding an elastomeric substrate surface to a metallic substrate surface includes: (a) applying an aqueous metal treatment conversion coating component, described above, to the surface; (b) applying an aqueous coating or primer composition, described above, to the surface that has at least been partially treated with the aqueous metal treatment conversion coating component; and (c) applying an adhesive overcoat to effect bonding of the metallic substrate to the elastomeric substrate.

WO 02/10479 A2

WO 02/10479

PCT/US01/23228

**TWO-PART AQUEOUS METAL PROTECTION TREATMENT**BACKGROUND OF THE INVENTION

## 1. Field of Invention

The present invention relates to metal protection compositions. More particularly, the present invention relates to two-part coating compositions for protecting metals, methods for applying two-part coating composition to metals and metals having the two-part coating composition.

## 2. Description of the Related Art

Many methods and composition for protecting metal surfaces exposed to air and water, including salt water, are currently in use. Methods for preparing metal surfaces for subsequent uses, such as applications of adhesives are also known. Generally, before a primer or other coating is applied to a metal surface, it is desirable to treat a bare metal surface to prevent corrosion. It is well known that metal surfaces are subject to corrosion and degradation. A known process for treating metal surfaces before the application of primer or other coatings is phosphating or conversion coating, a procedure by which a water-insoluble film of metal phosphate and/or metal oxide is formed on the metal surface by treatment with an acid such phosphoric acid or acid phosphate salts. The conversion coating can also include resins, such as phenolic based resins to improve corrosion resistance. U.S. Patent No. 5,011,551 relates to a metal conversion coating composition that includes an aliphatic alcohol, phosphoric acid, an alkali nitrate, tannic acid and zinc nitrate. U.S. Patent No. 4,293,349 relates to a steel surface protective coating composition that includes pyrogallol acid glucoside, phosphoric acid, phosphates of bivalent transition metals such as Zn or Mn, Zn or Mn nitrate, and, optionally, formaldehyde.

Coatings that form by autodeposition are also generally known in the art. An autodeposition composition generally includes an aqueous solution of an acid, an oxidizing agent and a dispersed resin. Immersion of a metallic surface in an autodeposition composition produces what is said to be a self-limiting protective coating on a metal substrate. The general principles and advantages of autodeposition are explained in a multitude of patents assigned to Parker Amchem and/or Henkel (see, for example, U.S. Patents No. 4,414,350; 4,994,521; 5,427,863; 5,061,523 and 5,500,460).

WO 02/10479

PCT/US01/23228

U.S. Patent No. 5,691,048 includes phosphoric acid in a list for possible acids in an autodepositing composition, but hydrofluoric acid is the preferred acid. This patent also lists hydrogen peroxide, chromic acid, potassium dichromate, nitric acid, sodium nitrate, sodium persulfate, ammonium persulfate, sodium perborate and ferric fluoride as possible oxidizing agents. Hydrogen peroxide and ferric fluoride are preferred.

The use of accelerating agents, including oxidizing and reducing accelerators to accelerate the deposition of the conversion coating is also known. See, e.g., Freeman, *Phosphating and Metal Pretreatment*, Industrial Press Inc., 1986, pages 19 to 25. The accelerating agents are believed to increase the rate of deposition by reacting with hydrogen formed on the metal surface during attack by acid, thus, preventing polarization of the treated metal. The use of accelerators is also disclosed in e.g., U.S. Patent Nos. 4,149,909; 5,427,632; and 5,711,996. The oxidizers disclosed in U.S. Patent No. 5,691,048 are also used as accelerators.

The use of some accelerators in applications that involve the application of a subsequent coating, such as a primer coating can cause blister formation which results in decreased corrosion resistance and cosmetic defects. Also, the use of high levels of accelerators in metal treatment conversion coatings can cause application difficulties with the conversion coating.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

One object of the invention is to overcome the disadvantages of the known art described above. Another object of the invention is to provide a metal treatment composition and method that avoids or reduces blister formation upon application of a protective coating on a metal surface that has been previously subjected to a conversion coating metal treatment. Yet another objective of the invention is to reduce and even eliminate the need for accelerators in the metal treatment conversion coating prior to the application of a protective coating.

There has been provided according to one aspect of the invention a two-part metal protection composition that includes: an aqueous metal treatment conversion coating component that includes an admixture of an acid and a coating forming component; and an aqueous protective coating component that is applied over metal treated with the aqueous metal treatment conversion coating component and includes an admixture of a blister suppressing agent and an organic film forming protective component. The aqueous metal

WO 02/10479

PCT/US01/23228

treatment conversion coating component may contain an accelerator, such as hydroxylamine. In a preferred embodiment, the blister suppressing agent is an organic oxidizing agent that includes one or more of nitroguanidine; aromatic nitrosulfonates, Naphthol Yellow S; and picric acid (trinitrophenol).

5 According to another aspect of the invention, there has been provided a method for treating a metallic surface that includes: (a) applying an aqueous metal treatment conversion coating component that includes an admixture of an acid and a coating forming component; and (b) applying an aqueous protective coating component to the surface that has at least been partially treated with the aqueous metal treatment conversion coating component and includes an admixture of a blister suppressing agent and an organic film forming protective component. The aqueous metal treatment conversion coating component may further include an accelerator.

10 According to still another aspect of the invention, there has been provided a method for bonding an elastomeric substrate surface to a metallic substrate surface that includes: (a) applying an aqueous metal treatment conversion coating component to the surface wherein the aqueous metal treatment conversion coating component includes an admixture of an acid and a coating forming component; (b) applying an aqueous coating or primer composition to the surface that has at least been partially treated with the aqueous metal treatment conversion coating component and includes an admixture of a blister suppressing agent and an organic film forming protective component; and (c) applying an adhesive overcoat to effect bonding of the metallic substrate to the elastomeric substrate. The aqueous metal treatment conversion coating component may further include an accelerator.

15 Further objects, features and advantages of the present invention will become apparent from consideration of the preferred embodiments which follows.

25 DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

As used herein, all percentages are weight percentages based on the total dry weight of the composition. Dry weight being the total amount of solids in the system, excluding water. For example, for 10 grams of 85% phosphoric acid would have 8.5 grams of solids. Unless otherwise indicated herein, all measurements, such as pH, are taken at room temperature, i.e., 25°C.

30 The present invention is directed to a two-part metal protection system. The first part of the system includes an aqueous metal treatment conversion coating component.

WO 02/10479

PCT/US01/23228

As used herein, "conversion coating" is defined as a treatment of a metal substrate with a liquid that results in the surface layer of the metal substrate being chemically altered to form a protective layer.

The first component of the aqueous metal treatment conversion coating component includes an acid. The acid can be any acid that is capable of reacting with a metal to generate multivalent ions of that metal. Illustrative acids include hydrofluoric acid, phosphoric acid, sulfuric acid, hydrochloric acid, phosphonic acid, phosphorous acid, organo-phosphonic acids, organo-phosphorous acid, organo-phosphonate acid hypophosphorous acid, inorganic and organic phosphoric acid esters and nitric acid. In the case of steel the multivalent ions will be ferric and/or ferrous ions. Aqueous solutions of phosphoric acid are preferred. When the acid is mixed into the composition the respective ions are formed and exist as independent species in addition to the presence of the free acid. In other words, in the case of phosphoric acid, phosphate ions and free phosphoric acid co-exist in the formulated final multi-component composition. The acid preferably is present in an amount of 10-90 wt% preferably 25-50 wt%, based on the dry weight of the metal treatment conversion coating component.

The aqueous metal treatment conversion coating component also includes a coating forming component. The coating forming component can be organic or inorganic and is used to fix free acid to the surface during processing. Examples of inorganic coating forming components include ions of zinc, manganese, chromium, sodium, cadmium, copper, lead, calcium, cobalt, nickel, borate, silicates, titanates, and sol-gels.

The coating forming component is preferably an organic component. A preferred organic component includes a phenolic compound. "Phenolic compound" is defined as a compound that includes at least one hydroxy functional group attached to a carbon atom of an aromatic ring. Phenolic compounds can also include resins that include phenolic monomer units. Illustrative phenolic compounds include unsubstituted phenol per se, substituted phenols such as alkylated phenols and multi-hydroxy phenols, and hydroxy-substituted multi-ring aromatics. Illustrative alkylated phenols include methylphenol (also known as cresol), dimethylphenol (also known as xylenol), 2-ethylphenol, pentylphenol and tert-butyl phenol. Phenolic compounds such as tannic acids can also be used.

In a preferred embodiment, the organic component of the metal treatment conversion coating component includes an autodepositable component. The autodepositable component is any material that enables (either by itself or in combination with other

WO 02/10479

PCT/US01/23228

components of the metal treatment conversion coating component) the metal treatment conversion coating component to autodeposit on a metal substrate. Preferably, the autodepositable component is any water dispersible or water soluble resin that is capable of providing autodeposition ability to the metal treatment conversion coating component. These resins include those derived ethylenically unsaturated monomers such as polyvinylidene chloride, polyvinyl chloride, polyethylene, acrylic, acrylonitrile, polyvinyl acetate and styrene-butadiene (see U.S. Patent Nos. 4,414,350; 4,994,521; and 5,427,863; and PCT published application no. WO 93/15154). Urethane and polyester resins are also mentioned as being useful. Certain epoxy and epoxy-acrylate resins are also believed to be useful autodeposition resins (see U.S. Patent No. 5,500,460 and PCT published application no. WO 97/07163). All these references are incorporated herein by reference in their entireties.

A particularly preferred phenolic compound for autodeposition can include those disclosed in pending application Serial No. 09/235,201 filed January 22, 1999 which is incorporated herein by reference in its entirety. The phenolic compound described in this application is an aqueous dispersed phenolic novolak resins. This resin is responsible for the autodeposition characteristic of the metal treatment composition.

The preferred phenolic novolak resin dispersion can be obtained by initially reacting or mixing a phenolic resin precursor and a modifying agent - theoretically via a condensation reaction between the phenolic resin precursor and the modifying agent.

One functional moiety of the modifying agent provides the ionic pendant group that enables stable dispersion of the phenolic resin. Without the ionic pendant group, the phenolic resin would be unable to maintain a stable dispersion in water. Since the ionic pendant group provides for the stability of the dispersion there is no need, or at the most a minimal need, for surfactants. The presence of surfactants in an aqueous composition is a well-known hindrance to the composition's performance.

The other important functional moiety in the modifying agent enables the modifying agent to react with the phenolic resin precursor. The modifying agent can contain more than one ionic pendant group and more than one reaction-enabling moiety.

Incorporation of aromatic sulfonate functional moieties into the phenolic resin structure via condensation is the preferred method of providing the ionic pendant groups. Accordingly, one class of ionic moieties are substituents on an aromatic ring that include a sulfur atom covalently or ionically bonded to a carbon atom of the aromatic ring. Examples of covalently bound sulfur-containing substituents are sulfonate ( $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-\text{M}^+$ ), sulfinate ( $-\text{S}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ ), and sulfonyl ( $-\text{SO}_2\text{R}$ ).

WO 02/10479

PCT/US01/23228

S(O)O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>), sulfonate (-SO<sup>-</sup>M<sup>+</sup>) and oxysulfonate (-OS(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>), wherein M can be any monovalent ion such as Na, Li, K, or NR<sup>1</sup><sub>3</sub> (wherein R<sup>1</sup> is hydrogen or an alkyl). Another example of a covalently bound substituent is sulfate ion. Sulfonate is the preferred ionic group. The modifying agent should not include or introduce any multivalent ions into the phenolic resin dispersion since it is expected that the presence of multivalent ions would cause the phenolic resin to precipitate rather than remain dispersed.

The reaction-enabling functional moiety of the modifying agent can be any functional group that provides a site on the modifying agent for undergoing condensation with a phenolic resin. If the phenolic resin precursor is a resole, the modifying agent reacts with an alkylol or benzyl ether group of the resole. If the modifying agent is aromatic, the reaction-enabling functional moiety is a substituent on the aromatic ring that causes a site on the ring to be reactive to the alkylol or benzyl ether of the resole precursor. An example of such a substituent is a hydroxy or hydroxyalkyl, with hydroxy being preferred. The hydroxy- or hydroxyalkyl-substituted aromatic modifying agent is reactive at a site ortho and/or para to each hydroxy or hydroxyalkyl substituent. In other words, the aromatic modifying agent is bonded to, or incorporated into, the phenolic resin precursor at sites on the aromatic ring of the modifying agent that are ortho and/or para to a hydroxy or hydroxyalkyl substituent. At least two reaction-enabling functional moieties are preferred to enhance the reactivity of the aromatic modifying agent with the phenolic resin precursor.

Alternatively, the reaction-enabling functional moiety of the modifying agent can be a formyl group (-CHO), preferably attached to a carbon atom of an aromatic ring. In this instance, the phenolic resin precursor is a novolak rather than a resole. The novolak precursor is reacted via an acid catalyzed aldehyde condensation reaction with the formyl group-containing modifying agent so that the formyl group forms a divalent methylene linkage to an active site on an aromatic ring of the backbone structure of the novolak precursor. Consequently, the modifying agent structure (including the ionic moiety) is incorporated into the phenolic structure through the generated methylene linkage. Examples of such formyl group-containing modifying agents include 2-formylbenzene sulfonate, 5-formylfuran sulfonate and (R)(SO<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(O)(H) compounds wherein R is C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl groups.

Another alternative reaction-enabling functional moiety could be a diazo group (-N<sub>2</sub><sup>+</sup>), preferably attached to a carbon atom of an aromatic ring. In this instance, the phenolic resin precursor is a novolak rather than a resole. The novolak precursor is reacted via a diazo

WO 02/10479

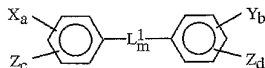
PCT/US01/23228

coupling reaction with the diazo group-containing modifying agent so that the diazo group forms a divalent diazo linkage (-N=) to an active site on an aromatic ring of the backbone structure of the novolak precursor. Consequently, the modifying agent structure (including the ionic moiety) is incorporated into the phenolic structure through the diazo linkage. An example of such diazo modifying agents is 1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid.

The modifying agent also can optionally include a functional moiety that is capable of chelating with a metal ion that is present on a substrate surface on which the phenolic resin dispersion is applied. The chelating group remains as a residual group after the condensation of the phenolic precursor and the aromatic modifying agent. Typically, the chelating group is a substituent on the aromatic ring that is capable of forming a 5- or 6-membered chelation structure with a metal ion. Examples of such substituents include hydroxy and hydroxyalkyl, with hydroxy being preferred. At least two such functional groups must be present on the modifying agent molecule to provide the chelating. In the case of an aromatic modifying agent, the chelating groups should be located in an ortho position relative to each other. A significant advantage is that hydroxy or hydroxyalkyl substituents on the aromatic modifying agent can serve two roles - condensation enablement and subsequent metal chelating.

An aromatic modifying agent is particularly advantageous. Preferably, the ionic group and the reaction-enabling moiety are not substituents on the same aromatic ring. The ionic group, particularly sulfonate, appears to have a strong deactivating effect on condensation reactions of the ring to which it is attached. Consequently, an ionic group attached to the same ring as the reaction-enabling moiety would not allow the modifying agent to readily react with the phenolic resin. However, it should be recognized that this consideration for the location of the ionic and reaction-enabling moieties is not applicable to the formyl group-containing modifying agent and diazo modifying agent.

A preferred structure for the aromatic modifying agent is represented by formulae Ia or Ib below:

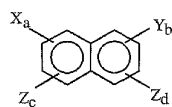


*Formula Ia*

30

WO 02/10479

PCT/US01/23228

*Formula Ib*

wherein X is the ionic group; Y is the reaction-enabling substituent; Z is the chelating substituent; L is a divalent linking group such as an alkylene radical (for example, methylene) or a diazo (-N=N-); a is 1; b is 1 to 4; m is 0 or 1; and c and d are each independently 0 to 3, provided there are not more than 4 substituents on each aromatic ring. If a chelating group Z is present it is positioned ortho to another chelating group Z or to Y. It should be recognized that the reaction-enabling substituent Y may also act as a chelating substituent. In this instance, the aromatic modifying agent may not include an independent chelating substituent Z. An aromatic modifying agent according to formulae Ia or Ib could also include other substituents provided they do not adversely interfere with the ionic group or the condensation reaction.

Illustrative aromatic modifying agents include salts of 6,7-dihydroxy-2-naphthalenesulfonate; 6,7-dihydroxy-1-naphthalenesulfonate; 6,7-dihydroxy-4-naphthalenesulfonate; Acid Red 88; Acid Alizarin Violet N; Erichrome Black T; Erichrome Blue Black B; Brilliant Yellow; Crocein Orange G; Biebrich Yellow; and Palatine Chrome Black 6BN. 6,7-dihydroxy-2-naphthalenesulfonate, sodium salt is the preferred aromatic modifying agent.

It should be recognized that the preferred sulfonate modification contemplated herein involves an indirect sulfonation mechanism. In other words, the aromatic modifying agent includes a sulfonate group and is reacted with another aromatic compound (the phenolic resin precursor) to obtain the chain extended, sulfonate-modified phenolic resin product. This indirect sulfonation is distinctly different than direct sulfonation of the phenolic resin precursor.

Any phenolic resin could be employed as the phenolic resin precursor, but it has been found that resoles are especially suitable. The resole precursor should have a sufficient amount of active alkylol or benzyl ether groups that can initially condense with the modifying agent and then undergo further subsequent condensation. Of course, the phenolic resin precursor has a lower molecular weight than the final dispersed resin since the precursor

WO 02/10479

PCT/US01/23228

undergoes condensation to make the final dispersed resin. Resoles are prepared by reacting a phenolic compound with an excess of an aldehyde in the presence of a base catalyst. Resole resins are usually supplied and used as reaction product mixtures of monomeric phenolic compounds and higher molecular weight condensation products having alkylol (-ArCH<sub>2</sub>-OH) or benzyl ether termination (-ArCH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>Ar), wherein Ar is an aryl group. These resole mixtures or prepolymers (also known as stage A resin) can be transformed into three-dimensional, crosslinked, insoluble and infusible polymers by the application of heat.

The reactants, conditions and catalysts for preparing resoles suitable for the resole precursor of the present invention are well-known. The phenolic compound can be any of those previously listed or other similar compounds, although multi-hydroxy phenolic compounds are undesirable. Particularly preferred phenolic compounds for making the resole precursor include phenol per se and alkylated phenol. The aldehyde also can be any of those previously listed or other similar compounds, with formaldehyde being preferred. Low molecular weight, water soluble or partially water soluble resoles are preferred as the precursor because such resoles maximize the ability to condense with the modifying agent. The F/P ratio of the resole precursor should be at least 0.90. Illustrative commercially available resoles that are suitable for use as a precursor include a partially water soluble resole available from Georgia Pacific under the trade designation BRL 2741 and a partially water soluble resoles available from Schenectady International under the trade designations HRJ11722 and SG3100.

Preferably, the dispersed novolak is produced by reacting or mixing 1 mol of modifying agent(s) with 2-20 mol of phenolic resin (preferably resole) precursor(s) and, preferably, 2-20 mol of multi-hydroxy phenolic compound(s). An aldehyde compound, preferably formaldehyde, is also required to make the novolak. The aldehyde compound can optionally be added as a separate ingredient in the initial reaction mixture or the aldehyde compound can be generated in situ from the resole precursor. The resole precursor(s), multi-hydroxy phenolic compound(s) and modifying agent(s) co-condense to form the dispersed novolak. The reaction typically is acid catalyzed with an acid such as phosphoric acid. The F/P ratio of aldehyde compound(s) to combined amount of resole precursor(s) and multi-hydroxy phenolic compound(s) in the initial reaction mixture preferably is less than 0.9. Preferably, synthesis of the dispersed novolak is a two stage reaction. In the first stage, the resole precursor(s) is reacted with the modifying agent(s) and, optionally, a small amount of multi-hydroxy phenolic compound(s). Once this first stage reaction has reached the desired

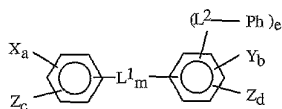
WO 02/10479

PCT/US01/23228

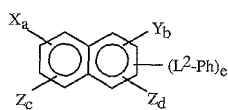
point (i.e. the resin can be readily formed into a translucent dispersion), the acid catalyst and a greater amount of multi-hydroxy phenolic compound(s) is added to the reaction mixture. Pyrocatechol (also simply known as catechol) is a preferred multi-hydroxy phenolic compound for reacting in the first stage and resorcinol is a preferred multi-hydroxy phenolic compound for reacting in the second stage.

Hydrophilic novolaks typically have a hydroxy equivalents of between 1 and 3 per aromatic ring. Preferably, dispersed hydrophilic novolaks according to the invention have a hydroxy equivalents of 1.1 to 2.5, more preferably 1.1 to 2.0. The hydroxy equivalents are calculated based on the amount of multi-hydroxy phenolic compounds used to make the novolak.

According to a preferred embodiment, the dispersed phenolic resin reaction product contains a mixture of oligomers having structures believed to be represented by the following formulae IIa or IIb:



Formula IIa



Formula IIb

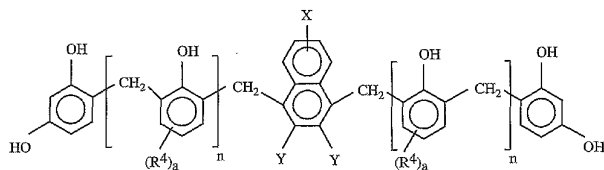
wherein X, Y, Z and  $L^1$  and subscripts a, b, c, d and m are the same as in formulae Ia and Ib, e is 1 to 6,  $L^2$  is a divalent linking group and Ph is the phenolic resin backbone structure, provided the  $-(L^2-Ph)$  group(s) is(are) ortho or para to a Y group.  $L^2$  depends upon the particular phenolic resin, but typically is a divalent alkylene radical such as methylene ( $-CH_2-$ ) or oxydimethylene ( $-CH_2-O-CH_2-$ ). Preferably, e is 2 and the  $-(L^2-Ph)$  groups are in para position to each other.

WO 02/10479

PCT/US01/23228

According to a preferred embodiment wherein the phenolic resin is a novolak and the modifying agent is a naphthalene having a ionic pendant group X and two reaction-enabling substituents Y, the dispersed phenolic resin reaction product contains a mixture of oligomers having structures believed to be represented by the following formula IV:

5



wherein X and Y are the same as in formulae Ia and Ib, a is 0 or 1, n is 0 to 5 and  $R^4$  is independently hydroxyl, alkyl, aryl, alkylaryl or aryl ether. Preferably,  $R^4$  is tert-butyl. If 6,7-dihydroxy-2-naphthalenesulfonate, sodium salt is the modifying agent, X will be  $\text{SO}_3\text{Na}^+$  and each Y will be OH. In this case the hydroxy groups for Y will also act as chelating groups with a metal ion.

It should be recognized that the dispersed phenolic resin reaction product may also contain oligomers or compounds having structures that vary from the idealized structures shown in formula IV.

If the modifying agent includes a sulfur-containing ionic group, the resulting modified phenolic resin should have a carbon/sulfur atom ratio of 20:1 to 200:1, preferably 20:1 to 100:1. If the sulfur content is greater than the 20:1 carbon/sulfur atom ratio, the modified phenolic resin begins to become water soluble, is more stable with respect to multivalent ions and is difficult to thermoset. These characteristics are adverse to the preferred use of the preferred phenolic resin dispersion of the invention. If the sulfur content is below the 200:1 carbon/sulfur atom ratio, then the preferred resin dispersion cannot maintain its stability. Viewed another way, the dispersed phenolic resins have 0.01 to 0.10, preferably 0.03 to 0.06, equivalents of sulfonate functionality/100 g resin. The aqueous dispersion of the phenolic resin preferably has a solids content of 1 to 50, preferably 15 to 30.

The modifying agent and the phenolic resin precursor can be reacted under conditions effective to promote condensation of the modifying agent with the phenolic resin precursor. The reaction is carried out in water under standard phenolic resin condensation

WO 02/10479

PCT/US01/23228

techniques and conditions. The reactant mixture (including water) generally is heated from 50 to 100°C under ambient pressure, although the specific temperature may differ considerably depending upon the specific reactants and the desired reaction product. The resulting product is a concentrate that is self-dispersible upon the addition of water and  
5 agitation to reach a desired solids content. The final dispersion can be filtered to remove any gelled agglomerations.

The intermediate modified resoles or novolaks that are initially produced in the synthesis are not necessarily water dispersible, but as the chain extension is advanced the resulting chain extended modified resoles or novolaks become progressively more water  
10 dispersible by simple mechanical agitation. The chain extension for the dispersed resole is determined by measuring the viscosity of the reaction mixture. Once the resole reaction mixture has reached the desired viscosity, which varies depending upon the reactant composition, the reaction is stopped by removing the heat. The chain extension for the dispersed novolak is determined by pre-selecting the F/P ratio of the total reaction mixture (in  
15 other words, the amount of aldehyde compound(s) relative to the amount of phenolic(s) in both the first and second stages). The reaction for the novolak is allowed to proceed until substantially all the total amount of the reactants have reacted. In other words, there is essentially no unreacted reactant remaining. Preferably, the molecular weight (i.e., chain extension) of the novolak should be advanced to just below the gel point.

20 The coating forming component can be present in the metal treatment composition in any amount. Preferably, it is present in an amount of 10-90, preferably 20-80%, more preferably 30-60%, based on the dry weight of the metal treatment conversion coating component.

The conversion coating that forms from the metal treatment conversion  
25 coating component forms an environmentally (especially corrosion) resistant, non-resolvatable coating when applied to a metal surface and cured. As used herein, "non-resolvatable" means that the coating does not resolute when the aqueous protective coating component is applied to the film before it is thermoset. If the coating resolvated, the components of the coating would dissolve or disperse into the aqueous protective coating  
30 component thus destroying any advantage intended from the formation of the coating on a surface. The low ionic content of the preferred modified phenolic novolak resin dispersion (relative to water soluble phenolic resins) allows them to behave similarly to non-ionically modified resins and form very water resistant films on curing.

WO 02/10479

PCT/US01/23228

Accelerators may also be present in the aqueous metal treatment conversion coating component. Accelerators are generally used in conversion coatings to provide increased corrosion resistance. In the present invention, the inclusion of the blister control agent in the subsequently applied aqueous protective coating reduces or in some cases even eliminates the requirement of an accelerator in the aqueous metal treatment conversion coating component.

Accelerating agents that can be used in the conversion coating can include any chemical that acts as an oxidizing agent and is capable of reacting with hydrogen formed at the surface of the metal, including those termed as reducing accelerators. Suitable accelerating agents can include hydroxylamine, bromates, chlorates, nitrates, nitrites, peroxides, organic nitro-compounds, oxo-nitrogen compounds and oximes, tungsten and molybdenum compounds (molybdic and tungstic acid compounds, molybdic acid, tungstic acid, their anhydrides and their water soluble salts), perchlorates, chlorites and perborates. Also suitable are the compounds discussed in connection with the blister suppressing agent described below. These and other suitable accelerators are described in U.S. Patent Nos. 4,149,909 and 2,502,441 5,711,996 and Freeman, *Phosphating and Metal Pretreatment*, Industrial Press Inc., 1986, all of which are incorporated in their entireties. The accelerator may be present in an amount of 0.1 to 20 wt%, preferably 0.5 to 10 wt%, more preferably 1.0 to 5 wt%, based on the dry weight of the metal treatment conversion coating component.

Water, preferably deionized water, is utilized in the aqueous metal treatment conversion coating component of the invention in order to vary the solids content. Although the solids content may be varied as desired, the solids content of the metal treatment composition typically is 1 to 15 wt%, preferably 5 to 10 wt%. Since the aqueous conversion coating component is waterborne it is preferably substantially free of volatile organic compounds. The resulting coating from application of the aqueous metal treatment conversion coating component is a thin, tightly bound interpenetrating matrix of coating forming component/metal phosphate/oxide at the metal substrate interface. This matrix can be further flexibilized with polymers. The flexibilizer is any material that contributes flexibility and/or toughness to the film formed from the composition. The toughness provided by the flexibilizer provides fracture resistance to the coating. The flexibilizer should be non-glassy at ambient temperature and be an aqueous emulsion latex or aqueous dispersion that is compatible with the other components of the coating such as the preferred

WO 02/10479

PCT/US01/23228

phenolic novolak resin dispersion. The flexibilizer preferably is formulated into the composition in the form of an aqueous emulsion latex or aqueous dispersion

Suitable flexibilizers include aqueous lattices, emulsions or dispersions of (poly)butadiene, neoprene, styrene-butadiene rubber, acrylonitrile-butadiene rubber (also known as nitrile rubber), halogenated polyolefin, acrylic polymer, urethane polymer, ethylene-propylene copolymer rubber, ethylene-propylene-diene terpolymer rubber, styrene-acrylic copolymer, polyamide, poly(vinyl acetate) and the like. Halogenated polyolefins, nitrile rubbers and styrene-acrylic copolymers are preferred. Further examples of suitable flexibilizers can be found in copending application Serial No. 09/235,201. If present, the flexibilizer may be present in an amount of 5 to 300 wt%, preferably 25 to 100 wt%, based on the total amount of coating forming component.

The aqueous metal treatment conversion coating component may be prepared by any method known in the art, but are preferably prepared by combining and milling or shaking the ingredients and water in ball-mill, sand-mill, ceramic bead-mill, steel-bead mill, high speed media-mill or the like. It is preferred to add each component to the mixture in a liquid form such as an aqueous dispersion.

The aqueous metal treatment conversion coating component may be applied to a substrate surface by any conventional method such as spraying, dipping, brushing, wiping, roll-coating (including reverse roll-coating) or the like, after which the conversion coating component typically is permitted to dry. Although conventional application methods can be used, the aqueous metal treatment conversion coating component can be applied via autodeposition. The preferred phenolic resin dispersion of the aqueous metal treatment conversion coating component enables autodeposition of the conversion coating component on an electrochemically active metallic surface. Autodepositable compositions usually are applied by dipping the metallic substrate or part into a bath of the composition. The metal substrate can reside in the metal treatment composition bath for an amount of time sufficient to deposit a uniform of desired thickness. Typically, the bath residence time is from about 5 to about 120 seconds, preferably about 10 to about 30 seconds, and occurs at room temperature. The aqueous metal treatment conversion coating component when it is applied to the metal substrate should be sufficiently acidic to cause reaction with the metal to liberate the metallic ions. Typically, the pH of the metal treatment composition should be 1 to 4, preferably 1.5 to 2.5, when it is applied to the metal substrate. The composition typically is applied to form a dry film thickness of 1 to 15, preferably 4 to 10  $\mu\text{m}$ . After simple forced air

WO 02/10479

PCT/US01/23228

drying of a metal surface coated with the aqueous metal treatment conversion coating component the metal surface can be immediately coated with the aqueous protective coating component. The coated metal substrate typically is dried by subjecting it to heat and forced air. Depending upon the forced air flow, the drying usually occurs at approximately 200-  
5 250°F for a time period ranging from 30 seconds to 10 minutes. The ambient staging period previously required after such heated drying is no longer necessary. However, immediate subsequent coating of the treated metal substrate is not required. Alternatively, the treated metal substrate can be stored for a period of time and then subsequently coated with the protective coating composition.

10 The present invention also includes an aqueous protective coating component that is applied over a metal substrate that has been treated with the aqueous metal treatment conversion coating component described above.

As described above, when the acid in a conversion coating attacks the metal surface of the substrate, hydrogen is formed. The use of an accelerator acts as an oxidizing  
15 agent and reacts with the formed hydrogen. If the level or amount of accelerator is low, blistering can be a particular problem when a subsequent coating is applied. This is believed to be due to the free acid still in the system reacting with the metal substrate. Because of the now much thicker coating, any hydrogen liberated has difficulty diffusing through the thicker coating and hence causes blistering. Higher levels of accelerator in the metal treatment  
20 suppresses blistering; however, higher levels are often undesirable, causing unacceptably fast deposition of the conversion coat.

The inventor has found that by including a blister suppressing agent, such as an oxidizing agent, in the subsequently applied protective coating, the blister suppressing agent in the protective coating, can diffuse to the surface of the metal and oxidize the formed  
25 hydrogen, thus reducing or even eliminating blister formation. The presence of the blister suppressing agent in the protective coating, allows the use of low levels or even no levels of accelerator in the metal treatment conversion coating component.

Aside from blistering, the inclusion of an oxidizer in a subsequent protective coating composition results in the coating having an excellent appearance and corrosion  
30 resistance, regardless of the presence or level of an accelerating agent in the first coat.

Moreover, if the blister suppressing agent is an oxidizing agent that is able complete the conversion reaction during the application of the aqueous protective coating

WO 02/10479

PCT/US01/23228

component, then, as noted above, it is possible to reduce or in some instances completely forego the use of accelerators in the aqueous metal treatment conversion coating component.

Thus, the inclusion of a blister suppressing agent in a coating that is applied subsequent to a conversion coating has benefits regardless of whether there is an accelerator  
5 in the conversion coating, or whether there is blistering caused by the hydrogen. However, the use of an aqueous metal treatment conversion coating component with some accelerator together with a subsequent coating containing a blister suppressing agent is preferred.

As used herein, "blister suppressing agent" is defined as any material which reduces or eliminates blister formation in the protective coating. Suitable blister suppressing  
10 agents include accelerators typically used in conversion coating compositions, such as the accelerators described above with respect to the metal treatment conversion coating component, both those known as oxidizing and reducing accelerators. Preferred blister suppressing agents include organic oxidizing agents.

The organic oxidizing agents can include organic nitro compounds, oximes  
15 and oxo-nitrogen compounds. Particularly preferred organic oxidizing agents can include nitroguanidine; aromatic nitrosulfonates, Naphthol Yellow S; and picric acid (trinitrophenol). Preferred aromatic nitrosulfonates include nitro or dinitrobenzenesulfonate and the salts thereof, such as sodium nitrobenzenesulfonate. The blister suppressing agents can be used alone or in mixtures. Particularly preferred mixtures include nitroguanidine and sodium  
20 nitrobenzenesulfonate. The blister suppressing agent may be present in an amount of 0.1 to 20 wt%, preferably 0.2 to 10 wt%, based on the dry weight of the metal treatment conversion coating component.

The protective coating component also includes an organic film forming protective component that is able to form a protective film on the aqueous metal treatment  
25 conversion coating component. This can include any water-dispersible or emulsifiable film-forming resin that can deposit an adherent coating on the aqueous metal treatment conversion coating component. Examples include thermosetting resins such as urethanes, amino resins, acrylic resins, alkyd resins, epoxy resins, phenolic resins, cyclized olefin rubbers, halogenated polyolefins, halo-sulfonated polyolefins, polyester resins, polybutadiene rubbers, natural  
30 resins, and mixtures thereof.

Particularly preferred are autodepositable resins. The autodepositable resins described above with respect to the aqueous metal treatment conversion coating component can be used, such as derived ethylenically unsaturated monomers such as polyvinylidene

WO 02/10479

PCT/US01/23228

chloride, polyvinyl chloride, polyethylene, acrylic, acrylonitrile, polyvinyl acetate and styrene-butadiene, urethane and polyester resins and certain epoxy and epoxy-acrylate resins. A particularly preferred autodepositable resin includes the dispersed phenolic resin as described above in connection with the preferred phenolic resin used with the aqueous metal treatment conversion coating component.

The organic film forming protective component may be present in an amount of up to 99 wt%, preferably 30 to 99 wt%, more preferably 75 to 99 wt%, based on the dry weight of the metal treatment conversion coating component.

The aqueous protective coating component can be any coating known to protect the underlying metal substrate and prepare it for further treatment, such as application of adhesive or paint, or provide for an aesthetically pleasing appearance or texture. Of course, the blister suppressing agent must be added to the known coating compositions.

Preferably, the aqueous protective coating component is a functional autodepositable coating using the autodepositable resins described above, such as an adhesive primer or overcoat, particularly an adhesive primer or overcoat that is useful for bonding an elastomeric substrate to a metal substrate, in which the conversion coating composition serves as a protective coating under the subsequently applied functional autodepositable coating. Even more preferably, the aqueous protective coating component is a primer or adhesive topcoat that includes the dispersed phenolic resin as described above in connection with the preferred phenolic resin used with the aqueous metal treatment conversion coating component. In this instance, the conversion coating component can activate a metal surface for autodeposition of the subsequently applied coating, primer or adhesive topcoat. Such a preferred primer is described in more detail in co-pending, commonly assigned U.S. Patent Application No. 09/235,778 filed January 22, 1999, incorporated herein by reference. In addition to enhancing the corrosion resistance as explained above, autodeposition activity of the subsequent coating over the conversion coating composition is substantially increased according to the invention.

Although preferred, the preferred adhesive primer or overcoat applied as the aqueous protective coating component over the conversion coating component does not have to be autodepositable. Conventional, non-autodepositable primers or overcoats can be used in the present invention. Especially useful are known elastomer-to-metal adhesive primers or overcoats such as those described in U.S. Patents No. 3,258,388; 3,258,389; 4,119,587; 4,167,500; 4,483,962; 5,036,122; 5,093,203; 5,128,403; 5,200,455; 5,200,459; 5,268,404;

WO 02/10479

PCT/US01/23228

5,281,638; 5,300,555; and 5,496,884, all incorporated by reference in their entireties. Elastomer-to-metal adhesive primers and covercoats are commercially available from Lord Corporation.

5 The aqueous protective coating component also includes water, preferably deionized water, to vary the solids content. Although the solids content may be varied as desired, the solids content of the aqueous protective coating component typically is 5 to 50, preferably 8 to 15 wt%. Since the aqueous protective coating component is waterborne it is preferably substantially free of volatile organic compounds.

10 For some organic film forming protective components, the inclusion of a flexibilizer may be desirable. Flexibilizers can include those described above and in U.S. Patent Application No. 09/235,778. If present, the flexibilizer may be present in an amount of 5 to 300 wt%, preferably 25 to 100 wt%, based on the total amount of the organic film forming protective component.

15 The aqueous protective coating component can also include conventional additives such as inert filler material, pigments, plasticizers, dispersing agents, wetting agents, reinforcing agents and the like in amounts conventionally utilized. Examples of such conventional additives include carbon black, silica, sodium aluminosilicate, titanium dioxide and organic pigments and dyestuffs. The aqueous protective coating component preferably does not include an acid.

20 The aqueous protective coating component can also include conventional additives known to be useful in adhesive compositions, such as metal oxides that can include zinc oxide, magnesium oxide, lead oxide, iron oxide, cadmium oxide, zirconium oxide and calcium oxide, with zinc oxide and magnesium oxide being preferred. Another useful ingredient is mica.

25 The aqueous protective coating component can be applied using the same techniques as described above with respect to the metal treatment coating component. The protective coating can be dried under the conditions described above.

Reference will now be made to the non-limiting examples described below.

30

**EXAMPLES**

WO 02/10479

PCT/US01/23228

The following ingredients were mixed together to obtain an autodepositable metal treatment conversion coating component.

WO 02/10479

PCT/US01/23228

**Metal Treatment Conversion Coating Component**

Material	% solids	Wet Weight in Parts	Description
Novolac Dispersion	20%	100	Sulfonate functional novolac dispersion
Phosphoric Acid	85%	10	Acid
Nitroguanidine	75%	0.3	Accelerator
Hycar 1578x1	50%	20	Nitrile elastomer dispersion
Deionized Water		360	
Total		490.3	
% solids	8%		

- 5 The metal treatment was prepared by dissolving the nitroguanidine in the 100 g of the diluent water, diluting the phosphoric acid to 10% with diluent water, adding the remaining diluent water to the novolac resin with excellent stirring, and adding all the prediluted components to give the final diluted metal treatment.

10 **Novolac Dispersion used above**

Material	% solids	Weight in Parts	Description
FBS	75%	20	2-formylbenzene sulfonate, sodium salt
Formalin	37%	144	Formaldehyde solution
Pyrogallol	100%	40	
Resorcinol	100%	180	
Phosphoric Acid	85%	10	
Water		1100	
Total		1494	
%solids	20%		

- 15 Novolac resin dispersion is prepared by dissolving the pyrogallol/resorcinol in 250 g of the water in a 2000 ml resin kettle with stirrer, nitrogen inlet, reflux condenser. Add the phosphoric acid, bring to 95°C and slowly add 75% of the formalin solution. Then added the FBS and continued heating for 15 minutes followed by slow addition of the remaining formalin. Continue heating at 95°C for 30 minutes after the addition is completed, added the remaining diluent water, filter and package.

WO 02/10479

PCT/US01/23228

The following ingredients were mixed together to obtain an autodepositable aqueous protective coating component.

**Aqueous Protective Coating Component**

Material	% Solids	Wet Weight in parts	Description
GP-4000	45%	93	Phenolic Dispersion Resin from Georgia Pacific Corp
Hycar 1578x1	25%	100	Nitrile elastomer dispersion from BF Goodrich
Raven 14	10%	20	Carbon Black predispersed in water with 5% on solids of Marsperse dispersant
Nitroguanidine	75%	0.5	
Water		400	
		613.5	
% Solids	11.5%		

5

The above coating was prepared by simply mixing all the dispersions with diluent water. A second protective coating was prepared as above but without the nitroguanidine in the coating.

Steel Q-panels were dipped in a bath of the metal treatment conversion coating composition at 8% solids for 60 seconds. The metal treatment composition formed a continuous wet film on the steel coupon surface indicating successful autodeposition. The treated coupons then were dried at 200 F. The dried treated coupons are then dipped in a bath of the protective coating component at 11.5% solids for 15 seconds. The protective coating composition forms a continuous wet film on the steel coupon surface indicating successful autodeposition. The coated coupons are then dried for 15 minutes at 200°F. This process is repeated for both the nitroguanidine free and nitroguanidine containing protective coating.

The nitroguanidine containing coating gives an excellent appearing, blister free coating, while the nitroguanidine free system shows substantial blistering over the surface of the coating.

Another suitable embodiment includes the components of the example described above, with the novolak dispersion of the aqueous metal treatment conversion coating replaced by a dispersed novolak resin made by reacting 6,7-dihydroxy-2-naphthalenesulfonate, sodium salt (available from Andrew Chemicals), a water soluble resole (made from formaldehyde and phenol, F/P ratio of 2.3, 80% solids and commercially available from Schenectady under the trade designation HRJ11722), catechol, and water until

25

WO 02/10479

PCT/US01/23228

viscous, followed by further reacting with phosphoric acid, water and resorcinol, followed by further reacting with formalin, followed by diluting the reacted concentrate in water as described above and in copending U.S. patent application Serial No. 09/235,201.

5 While a preferred embodiment of the present invention has been described, it should be understood that various changes, adaptation in modification may be made therein without departing from the spirit of the invention and the scope of the appended claims.

As used herein and in the following claims, articles such as "the," "a," and "an" can connote the singular or plural.

10 All documents referred to herein are specifically incorporated herein by reference in their entireties.

WO 02/10479

PCT/US01/23228

## WE CLAIM:

1. A two-part metal protection composition comprising:  
an aqueous metal treatment conversion coating component that comprises an admixture of an acid and a coating forming component; and  
an aqueous protective coating component that is applied over metal treated with the aqueous metal treatment conversion coating component and comprises an admixture of a blister suppressing agent and an organic film forming protective component.
2. A two-part metal protection composition according to claim 1, wherein the aqueous metal treatment conversion coating component further comprises an accelerator.
3. A two-part metal protection composition according to claim 1, wherein the coating forming component of the aqueous metal treatment conversion coating component comprises an organic compound.
4. A two-part metal protection composition according to claim 1, wherein the organic film forming protective component further comprises one or more of polyurethanes, amino resins, acrylic resins, alkyd resins, epoxy resins, epoxy-acrylate resins, phenolic resins, cyclized olefin rubbers, halogenated polyolefins, halo-sulfonated polyolefins, polyester resins, polybutadiene rubbers, styrene-butadiene, polyvinyl alcohol resins, natural resins, and resins derived from ethylenically unsaturated monomers.
5. A two-part metal protection composition according to claim 1, wherein the organic film forming protective component comprises a phenolic compound.
6. A two-part metal protection composition according to claim 1, wherein the aqueous protective coating component further comprises a flexibilizer.

WO 02/10479

PCT/US01/23228

7. A two-part metal protection composition according to claim 1, wherein the aqueous metal treatment conversion coating component further comprises a flexibilizer.

8. A two-part metal protection composition according to claim 1, wherein the acid comprises one or more of hydrofluoric acid, phosphoric acid, sulfuric acid, hydrochloric acid, phosphonic acid, phosphorous acid, organo-phosphonic acids, organo-phosphorous acid, organo-phosphonate acid hypophosphorous acid, inorganic and organic phosphoric acid esters and nitric acid.

9. A two-part metal protection composition according to claim 1, wherein the acid comprises one or more of phosphoric acid and hydrofluoric acid.

10. A two-part metal protection composition according to claim 3, wherein the organic compound of the coating forming component comprises a phenolic compound.

11. A two-part metal protection composition according to claim 2, wherein the accelerator comprises hydroxylamine, bromates, chlorates, nitrates, nitrites, peroxides, organic nitro-compounds, oxo-nitrogen compounds, oximes, tungsten and molybdenum compounds, perchlorates, chlorites and perborates.

12. A two-part metal protection composition according to claim 2, wherein the accelerator comprises hydroxylamine.

13. A two-part metal protection composition according to claim 1, wherein the blister suppressing agent comprises an oxidizing agent.

14. A two-part metal protection composition according to claim 1, wherein the aqueous metal treatment conversion coating component further comprises an accelerator and

WO 02/10479

PCT/US01/23228

wherein the blister suppressing agent comprises an organic oxidizing agent that includes one or more of organic nitro compounds, oximes and oxo-nitrogen compounds.

15. A two-part metal protection composition according to claim 14, wherein the organic oxidizing agent comprise an organic nitro compound.

16. A two-part metal protection composition according to claim 15, wherein the organic nitro compound comprises one or more of nitroguanidine; aromatic nitrosulfonates, Naphthol Yellow S; and picric acid (trinitrophenol).

17. A two-part metal protection composition according to claim 16, wherein the aromatic nitrosulfonate comprises nitro or nitrobenzenesulfonate and the salts thereof.

18. A two-part metal protection composition according to claim 17, wherein the aromatic nitrosulfonate comprises, nitrobenzenesulfonate and the salts thereof.

19. A two-part metal protection composition according to claim 18, wherein the organic nitro compound comprises a mixture of nitroguanidine and sodium nitrobenzenesulfonate.

20. A two-part metal protection composition according to claim 15, wherein the accelerator comprises hydroxylamine.

21. A two-part metal protection composition according to claim 19, wherein the accelerator comprises hydroxylamine.

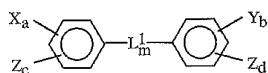
WO 02/10479

PCT/US01/23228

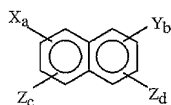
22. A two-part metal protection composition according to claim 10, wherein the phenolic compound of the coating forming component comprises an aqueous dispersion of a phenolic novolak resin that includes a reaction product of

- (i) a phenolic resin precursor;
- (ii) a modifying agent wherein the modifying agent includes:
  - (a) at least one functional moiety that enables the modifying agent to react with the phenolic resin precursor;
  - (b) at least one ionic moiety; and
  - (iii) at least one multi-hydroxy phenolic compound.

23. A two-part metal protection composition according to claim 22, wherein the modifying agent comprises a structure represented by formula Ia or Ib:



Formula Ia



Formula Ib

wherein X is the ionic moiety; Y is the reaction-enabling moiety; Z is a chelating substituent;  $L^1$  is a divalent linking group; a is 1; b is 1 to 4; m is 0 or 1; and c and d are each independently 0 to 3, provided there are not more than 4 substituents on each aromatic ring.

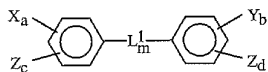
24. A two-part metal protection composition according to claim 5, wherein the phenolic compound of the aqueous protective coating component comprises an aqueous dispersion of a phenolic novolak resin that includes a reaction product of:

WO 02/10479

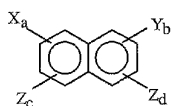
PCT/US01/23228

- (i) a phenolic resin precursor;
- (ii) a modifying agent wherein the modifying agent includes;
- (a) at least one functional moiety that enables the modifying agent to react with the phenolic resin precursor;
- (b) at least one ionic moiety; and
- (iii) at least one multi-hydroxy phenolic compound.

25. A two-part metal protection composition according to claim 24, wherein the modifying agent comprises a structure represented by formula Ia or Ib:



Formula Ia



Formula Ib

wherein X is the ionic moiety; Y is the reaction-enabling moiety; Z is a chelating substituent;  $L^1$  is a divalent linking group; a is 1; b is 1 to 4; m is 0 or 1; and c and d are each independently 0 to 3, provided there are not more than 4 substituents on each aromatic ring.

26. A two-part metal protection composition according to claim 24, wherein the aqueous metal treatment conversion coating component and the aqueous protective coating component are autodepositable.

27. A method for treating a metallic surface comprising:

WO 02/10479

PCT/US01/23228

(a) applying an aqueous metal treatment conversion coating component that comprises an admixture of an acid and a coating forming component; and

(b) applying an aqueous protective coating component to the surface that has at least been partially treated with the aqueous metal treatment conversion coating component and comprises an admixture of a blister suppressing agent and an organic film forming protective component.

28. A method according to claim 27, further comprising: (a1) drying the aqueous metal treatment conversion coating component before applying the aqueous protective coating component.

29. A method according to claim 27, wherein the aqueous metal treatment conversion coating component further comprises an accelerator.

30. A method according to claim 27, wherein the coating forming component comprises an organic compound.

31. A method according to claim 30, wherein the organic compound of the coating forming component comprises a phenolic compound.

32. A method according to claim 27, wherein the aqueous protective coating component is a primer coating.

33. A method according to claim 31, wherein the aqueous protective coating component further comprises one or more phenolic compounds.

34. A method according to claim 33, wherein the aqueous protective coating component further comprises a flexibilizer.

WO 02/10479

PCT/US01/23228

35. A method according to claim 29, wherein the accelerator comprises hydroxylamine, bromates, chlorates, nitrates, nitrites, peroxides, organic nitro-compounds, oxo-nitrogen compounds, oximes, tungsten and molybdenum compounds, perchlorates, chlorites and perborates.

36. A method according to claim 29, wherein the accelerator comprises hydroxylamine.

37. A method according to claim 27, wherein the blister suppressing agent comprises an oxidizing agent.

38. A method according to claim 27, wherein the aqueous metal treatment conversion coating component further comprises an accelerator and wherein the blister suppressing agent comprises an organic oxidizing agent that includes one or more of organic nitro compounds, oximes and oxo-nitrogen compounds.

39. A method according to claim 38, wherein the organic oxidizing agent comprises an organic nitro compound.

40. A method according to claim 39, wherein the organic nitro compound comprises one or more of nitroguanidine; aromatic nitrosulfonates, Naphthol Yellow S; and picric acid (trinitrophenol).

41. A method according to claim 40, wherein the aromatic nitrosulfonate comprises nitro or dinitrobenzenesulfonate and the salts thereof.

42. A method according to claim 41, wherein the aromatic nitrosulfonate comprises nitrobenzenesulfonate and the salts thereof.

WO 02/10479

PCT/US01/23228

43. A method according to claim 42, wherein the organic nitro compound comprises a mixture of nitroguanidine and sodium nitrobenzenesulfonate.

44. A method according to claim 39, wherein the accelerator comprises hydroxylamine.

45. A method according to claim 43, wherein the accelerator comprises hydroxylamine.

46. A method for bonding an elastomeric substrate surface to a metallic substrate surface comprising:

(a) applying an aqueous metal treatment conversion coating component to the surface wherein the aqueous metal treatment conversion coating component comprises an admixture of an acid and a coating forming component;

(b) applying an aqueous coating or primer composition to the surface that has at least been partially treated with the aqueous metal treatment conversion coating component and comprises an admixture of a blister suppressing agent and an organic film forming protective component; and

(c) applying an adhesive overcoat to effect bonding of the metallic substrate to the elastomeric substrate.

47. A method according to claim 46, wherein the aqueous metal treatment conversion coating component further comprises an accelerator.

48. A method according to claim 46, wherein the aqueous metal treatment conversion coating component and the aqueous coating or primer are autodepositable.

## 【 国際公開パンフレット ( コレクション ) 】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
7 February 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/10479 A3

- (51) International Patent Classification<sup>7</sup>: C09D 5/08 (81) Designated States (*national*): AU, BR, CA, CN, IN, JP, KR, MX.
- (21) International Application Number: PCT/US01/23228
- (22) International Filing Date: 23 July 2001 (23.07.2001) (84) Designated States (*regional*): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English Declaration under Rule 4.17:  
— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations
- (30) Priority Data: 09/627,312 27 July 2000 (27.07.2000) US Published:  
— with international search report
- (71) Applicant: LORD CORPORATION [US/US]; 111 Lord Drive, PO Box 8012, Cary, NC 27512-8012 (US). (88) Date of publication of the international search report: 6 June 2002
- (72) Inventor: KUCERA, Helmut, W.; 14571 Colver Road, West Springfield, PA 16443 (US).
- (74) Agent: DEARTH, Miles, B.; Lord Corporation, 111 Lord Drive, PO Box 8012, Cary, NC 27512-8012 (US).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



(54) Title: TWO-PART AQUEOUS METAL PROTECTION TREATMENT

WO 02/10479 A3 (57) Abstract: A two-part metal protection composition includes: an aqueous metal treatment conversion coating component that includes an admixture of an acid and a coating forming component; and an aqueous protective coating component that is applied over metal treated with the aqueous metal treatment conversion coating component and includes an admixture of a blister suppressing agent and an organic film forming protective component. The aqueous metal treatment conversion coating component may contain an accelerator, such as hydroxylamine. In a preferred embodiment, the blister suppressing agent is an organic oxidizing agent that includes one or more of nitroguanidine, aromatic nitrosulfonates, Naphthol Yellow S, and picric acid (3-nitrophenol). A method for treating a metallic surface includes: (a) applying an aqueous metal treatment conversion coating component described above, and (b) applying an aqueous protective coating component, described above, to the surface that has at least been partially treated with the aqueous metal treatment conversion coating component. A method for bonding an elastomeric substrate surface to a metallic substrate surface includes: (a) applying an aqueous metal treatment conversion coating component, described above, to the surface; (b) applying an aqueous coating or primer composition, described above, to the surface that has at least been partially treated with the aqueous metal treatment conversion coating component; and (c) applying an adhesive overcoat to effect bonding of the metallic substrate to the elastomeric substrate.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/23228
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C09D C23C		
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 C09D C23C		
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>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 787 830 A (TOYO BOSEKI) 6 August 1997 (1997-08-06) claims 1,11,12,14	1,3-5,8, 10,27
A	WO 99 37722 A (LORD CORP) 29 July 1999 (1999-07-29) claims 1-63	1-48
A	WO 99 37713 A (LORD CORP) 29 July 1999 (1999-07-29) claims 26-30,35,36,38-40	1-48
A	US 5 691 048 A (MAXIM MARC A ET AL) 25 November 1997 (1997-11-25) cited in the application	
<input 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
21 January 2002	30/01/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 MV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 800 nl, Fax: (+31-70) 340-3010	Authorized officer Miller, A	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1992

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/US 01/23228

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0787830	A	06-08-1997	JP 9208859 A	12-08-1997
			JP 9241857 A	16-09-1997
			EP 0787830 A2	06-08-1997
			US 6040054 A	21-03-2000
WO 9937722	A	29-07-1999	AU 2339699 A	09-08-1999
			BR 9907923 A	28-11-2000
			EP 1049748 A1	08-11-2000
			WO 9937722 A1	29-07-1999
WO 9937713	A	29-07-1999	AU 2339599 A	09-08-1999
			BR 9907927 A	28-11-2000
			EP 1049742 A1	08-11-2000
			WO 9937713 A1	29-07-1999
US 5691048	A	25-11-1997	US 5486414 A	23-01-1996
			AU 688083 B2	05-03-1998
			AU 3092695 A	16-02-1996
			BR 9508316 A	06-01-1998
			CA 2195439 A1	01-02-1996
			CN 1152891 A	25-06-1997
			CZ 9700130 A3	16-07-1997
			EP 0773870 A1	21-05-1997
			HU 76685 A2	28-10-1997
			JP 10502884 T	17-03-1998
			PL 318325 A1	09-06-1997
			TR 960068 A2	21-06-1996
			WO 9602384 A1	01-02-1996
			ZA 9505842 A	21-02-1996