

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 5/08

C09D175/04 C09D133/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00103115.5

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1172996C

[22] 申请日 2000.3.16 [21] 申请号 00103115.5

[30] 优先权

[32] 1999.3.16 [33] JP [31] 070470/1999

[71] 专利权人 日本巴卡莱近估股份有限公司

地址 日本国东京都

[72] 发明人 木下康弘 上野圭一 小山隆

审查员 刘克宽

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

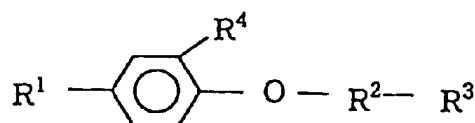
代理人 汪惠民

权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 金属材料用水性表面处理剂及表面处理金属板

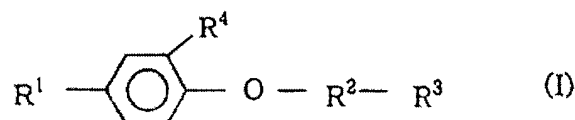
[57] 摘要

提供除优越的耐蚀性、涂布附着性外，赋与带有伤痕部的优越的耐蚀性的金属材料用水性表面处理剂及表面处理金属板，以特定互相的比例含有 (A) 聚氨酯树脂及/或丙烯酸酯系树脂、(B) 固化剂、(C) 二氧化硅粒子、(D) 平均粒径 0.01 ~ 0.2 μm 的聚乙烯蜡、(E) 作为分散剂的由下式 (I) (式中，R¹ 及 R⁴ 表示烷基、烯基等，R² 表示 (CH₂CH₂-O)_m-(CH₂CH₂CHO)_n、R³ 表示 H 或磺酸(盐)基) 表示的化合物，及水的金属材料用水性表面处理剂。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种金属材料用水性表面处理剂, 其特征在于含有 (A) 聚氨酯树脂及 / 或丙烯酸酯系树脂、(B) 固化剂、(C) 二氧化硅粒子、(D) 平均粒子 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的聚乙烯蜡、(E) 作为分散剂的以下式 (I)



[式内 R^1 表示碳数 $1 \sim 20$ 的烷基或碳数 $2 \sim 20$ 的烯基, R^2 表示 $(\text{EO})_m - (\text{PO})_n$ (式中 E 表示乙烯基、P 表示丙烯基、m 表示 $5 \sim 20$ 的整数、n 表示 0 或 $1 \sim 10$ 的整数), R^3 表示氢原子或 SO_3M (式中 M 表示氢原子、硷金属离子或铵离子), R^4 表示氢原子、碳数 $1 \sim 4$ 的烷基或碳数 $2 \sim 4$ 的烯基]表示的化合物及水, 成分 (A) 及 (B) 为各自分散或溶解于水, 成分 (C) 及 (D) 分散于水, 成分 (E) 溶解于水, 对成分 (A) $\sim$ (E) 的全部固形分, (A) + (B) 的固形分的比例为 $50 \sim 95$ 重量%, (C) 的固形分的比例为 $3 \sim 40$ 重量%, (D) + (E) 的固形分的比例为 $2 \sim 20$ 重量%, (A) / (B) 固形分重量比在 $4 / 1 \sim 49 / 1$, 其中 (C) 的粒径为 $3 \sim 30\text{nm}$, 且 (A) 的玻璃化温度在 $-40 \sim 0^\circ\text{C}$ 的范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的金属材料用水性表面处理剂, 其中 (E) 的固形分对 (D) + (E) 的固形分的比例为 $5 \sim 40$ 重量%。

3. 根据权利要求 1 或 2 中所述的金属材料用水性表面处理剂, 其中成分 (B) 为环氧树脂。

4. 根据权利要求 3 所述的金属材料用水性表面处理剂, 其中成分 (B) 为一分子中具有三个以上的环氧基的环氧树脂。

5. 一种表面处理金属板, 为于金属材料的表面上, 具有以金属铬换算计 $3 \sim 100\text{mg} / \text{m}^2$ 的铬酸盐被膜层作为第一层, 并在第一层上涂布权利要求 1 $\sim$ 5 项中任一项所述的金属材料用水性表面处理剂并予干燥而形成具

有 $0.3 \sim 3.0 \text{mg} / \text{m}^2$ 的树脂被膜层。

5

金属材料用水性表面处理剂及表面处理金属板

本发明为有关于金属材料的表面上为形成平面部耐蚀性、带有损伤部的耐蚀性及涂布附着性优越的树脂被膜而用的金属材料用水性表面处理剂，及使相关的树脂被膜形成的表面处理金属板。

10

长久以来，锌系或镀锌系钢板为被广泛使用于家庭电化制品或建材等方面。这些钢皮在保持原状下，由于耐蚀性或涂布附着性（上涂涂布性）不足，经予施加铬酸盐化学法表面处理或磷酸盐化学法表面处理，後以施加模压加工或折曲加工等的形成加工或涂布等较多，依所使用的用途不同，在不进行涂布下保持原状的使用的情形也不少。

15

在不进行涂布并采用的情形，可经常适用被称作铬酸盐化学法表面处理钢板的表面处理剂钢板，但在成形加工或组合时的指纹的附着，具有铬酸盐被膜量的不同引起的色调的分散性等的问题。因此，为解决这些问题点，可使用于铬酸盐被膜上使形成有机被膜的耐指纹钢板。此耐指纹钢板是以防止指纹的附着为目的，使在镀锌为钢板的表面上铬酸盐处理後形成 $1\mu\text{m}$ 左右的有机树脂层。此耐指纹钢板，除耐指纹特性外，还要求具有耐蚀性、耐溶剂性、涂布附着性、耐带有伤痕性等

20

的各种被膜性能。

25

在这些性能之中，近年对耐带有伤痕性的要求正在提高，耐带有伤痕性被要求的理由为在运送成形加工後的制品之时所生的振动引起，成形物相互间或收容着成形品的容器（瓦楞纸箱等）与成形物间的摩擦，在成形品的表面上会产生损伤所致。此带有伤痕的部分，由于一般的有机被覆钢板在耐蚀性方面较低劣，品质难免会降低。

30

因此，与除耐蚀性、涂布附着性外，也考虑耐带有伤痕性的表面处理剂钢板有关的技术已有若干件正被提出申请。这些技术，有日本特开平 3-17189 号公报、特公平 6-104799 号公报、特开平 6-292859 号公报

所记载的方法。

对于日本特开平 3-17189 号公报内，所揭示有与聚氨酯改质聚烯烃树脂内配合有氟碳系树脂粒子及二氧化硅粒子的树脂被膜有关的方法。此方法的特征为在于需使用氟碳系树脂粒子以保护带有损伤部之处，为使在水溶液中均匀分散氟碳系树脂粒子，表面活性剂的使用是必需且不可欠缺的，由于使用此种表面活性剂，耐蚀性的水准在整体上较低，未能获得可满足的耐蚀性。

于日本特公平 6-104799 号公报内，所揭示有与含有聚酯系树脂及交联剂与平均分子量 2000 ~ 8000 的聚乙烯系蜡的被膜有关的方法。在此方法，于基底树脂内因使用聚酯树脂，被膜本身的耐加水分解性并不足

够，未能获得令人满意的耐蚀性。

于日本特开平 6-292859 号公报内，揭示有于分子内具有活性氢的聚氨酯树脂内含有常温交联型环氧树脂的树脂内，使含有常温交联型环氧树脂的树脂形成使含有球形聚乙烯蜡粒子及链状胶体二氧化硅的被膜有关的方法。胶体二氧化硅，为附着固体表面并具有被称作提高摩擦系数的增性的性质，使用此方法的链状胶体二氧化硅的情形，由于胶体二氧化硅本身的构造性会使耐带有伤痕性降低。因此，在此方法为配合着球状聚乙烯蜡，但干燥温度较 100℃ 低，故聚乙烯蜡会埋没于树脂被膜中，润滑性变成不足，未能获得可满足的耐带有伤痕性部分的耐蚀性。

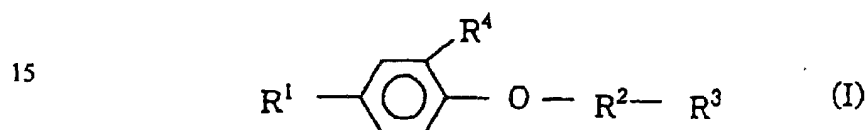
因此，目前未能制得涂布附着性优越，带有伤痕性部分的耐蚀性良好的表面处理钢板。

且，于冷轧钢板、镀锌系钢板或铝系金属板上含有在使形成树脂被膜的目的下使用的聚氨酯树脂及 / 或环氧树脂、二氧化硅或含有聚乙烯蜡的蜡的（水性）润滑性涂料，已知有如日本特开平 5-118550 号公报，专利第 2719571 号或专利第 2617838 号所记载，但在其他的构成要件及发明的功效方面，以下所述的本发明与这些发明不同。

本发明是为解决上述习知技术的问题点而进行的，其目的是提供一种耐蚀性、涂布附着性，尤其为以提供采用供形成在带有伤痕部的耐蚀性优越的有机树脂被膜而用的金属材料用水性表面处理剂及采用此而得的表面处理金属板。

本发明人，为解决上述习知技术的问题，经精心检讨，结果发现由采用聚氨酯树脂及 / 或丙烯酸酯系树脂、固化剂、二氧化硅粒子、特定粒径的聚乙烯蜡、及用作分散剂的特定构造的化合物的水性表面处理剂，可解决前述问题，以至完成本发明。

- 5 即，本发明为以含有 (A) 聚氨酯树脂及 / 或丙烯酸酯系树脂、(B) 固化剂、(C) 二氧化硅粒子、(D) 平均粒子 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的聚乙烯蜡、(E) 作为分散剂的以下式 (I) 表示的化合物及水，成分 (A) 及 (B) 为各自分散或溶解于水，成分 (C) 及 (D) 分散于水，成分 (E) 溶解于水，对成分 (A) ~ (E) 的全部固形分，(A) + (B) 的固形分的比例为 $50 \sim 95$ 重量%，(C) 的固形分的比例为 $3 \sim 40$ 重量%，
10 (D) + (E) 的固形分的比例为 $2 \sim 20$ 重量%，(A) / (B) 固形分重量比在 $4 / 1 \sim 49 / 1$ 为特征的金属材料用水性表面处理剂；



- (式中， R^1 表示碳数 $1 \sim 20$ 的烷基或碳数 $2 \sim 20$ 的烯基， R^2 表示 $(\text{EO})_m - (\text{PO})_n$ (式中，E 表示乙烯基、P 表示丙烯基、m 表示 $5 \sim 20$ 的整数，n 表示 0 或 $1 \sim 10$ 的整数)， R^3 表示氢原子或 SO_3M (式中，M 表示氢原子、碱金属离子或铵离子)、 R^4 表示氢原子、碳数 $1 \sim 4$ 的烷基或碳数 $2 \sim 4$ 的烯基)。

- (E) 的固形分对 (D) + (E) 的固形分的比例以在 $10 \sim 40$ 重量%为宜，成分 (A) 的玻璃化温度以在 $-40 \sim 0^\circ\text{C}$ 的范围为宜，成分 (B) 以环氧树脂为宜，成分 (B) 以于一分子中具有三个以上的环氧基的环氧树脂尤宜。

- 本发明又是有关于金属材料的表面上具有第一层以金属铬换算计 $3 \sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 的铬酸盐被膜层，涂布第二层的上述金属材料用水性表面处理剂、干燥并予形成约 $0.3 \sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ 的树脂被膜层为特征的表面处理金
30

属板。

以下详细说明本发明的技术内容。

本发明的第一特征，为以一定重量比配合适当种类的树脂作为基底树脂。至于树脂，有作成采取耐蚀性、耐磨耗性、耐药品性的均衡的构造的必要的。因此，在本发明为使用（A）聚氨酯树脂及 / 或丙烯酸酯系树脂，此树脂为溶解或分散于本金属材料用性表面处理剂中。

本发明所使用的聚氨酯树脂，为采用由具有多元醇成分、聚异氰酸酯成分、羧酸成分及活性氢三个以上的化合物所构方的原料予以制造。

至于多元醇成分，可列举出由乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、六亚甲二醇、氢化双酚 A、双酚 A、三羟甲基丙烷、甘油等低分子量的多元醇的环氧乙烷及 / 或环氧丙烷加成物，聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯 / 聚丙烯二醇、聚己内酯多元醇、聚烯烃多元醇、聚丁二烯多元醇等的聚醚多元醇，这些多元醇及琥珀酸、胺基戊二酸、己二酸、癸二酸、苯二甲醇、间苯二甲酸、对苯二甲酸、甲桥四氢苯二甲酸等的多硷基酸间的反应而得，终端有羟基的聚酯多二醇等。

至于聚异氰酸酯成分，可举出有：脂肪族、脂环式及芳香族聚异氰酸酯，也可举出有：四亚甲二异氰酸酯、六亚甲二异氰酸酯、赖胺酸二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、1,4-环伸己基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛为酮二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-联苯二异氰酸酯、1,5-二异氰酸酯、1,5-四氢二异氰酸酯、2,4-甲次苯基二异氰酸酯、2,6-甲次苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、伸苯基二异氰酸酯、伸二甲苯基二异氰酸酯、四甲基伸二甲苯基二异氰酸酯等。其中在采用四亚甲二异氰酸酯、六亚甲二异氰酸酯、赖胺酸二异氰酸酯、氢化伸二甲苯二异氰酸酯、1,4-环伸己烷基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛为酮二异氰酸酯等的脂肪或脂环式的聚异氰酸酯的情形，尤其可得耐蚀性、耐药品性优越的被膜。

至于羧酸成分，可举出：2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸、2,2-

二羟甲基戊酸等。

至于具有三个以上的活性氢的化合物，可列举出：三聚氰胺、二乙烯三胺、三羟甲基丙烷、季戊四醇、丙三醇、及这些的环氧乙烷及 / 或环氧丙烷加成物等。

- 5 又，在制造聚氨酯树脂时，视必要时可以再添加通常所用的具有二个活性氢的化合物（链伸长剂）。至于这种链伸长剂，可列举出有：乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、或这些的环氧乙烷加成物及 / 或环氧丙烷加成物等的多元醇类、乙二醇、丙二醇、六亚甲二胺、伸苯基二胺、伸二苯基二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二环己基甲烷、
10 六氢化吡嗪、2-甲基六氢化吡嗪、异佛系酮二胺、琥珀酸二酰肼、己二酸二酰肼、苯二甲酸二酰肼等的胺类等。

- 本发明所使用的聚氨酯树脂原料的使用量，对聚氨酯树脂 100 重量份，为多元醇成分 30~70 重量份，宜为 35~65 重量份、聚异氰酸酯成分 20~50 重量份，宜为 25~40 重量份、羧酸成分 0.5~1.0 重量份，宜为 1~8
15 重量份，含有活性氢三个以上的化合物 0.1~5 重量份，宜为 0.2~3 重量份。又使用时的链伸长剂的使用量，对聚氨酯树脂 100 重量份，为 1~15 重量份，宜为 3~10 重量份。

- 至于本发明所使用的聚氨酯树脂的制造方法并未予特别限制，可采用公知的方法，但以在工业规模上广泛使用的预聚物法制造为宜。在预
20 聚物法，在反应时惰性且与水的亲和力较大的有机溶剂中使用多元醇、聚异氰酸酯成分、羧酸成分及具有三个以上的活性氧的化合物反应而得的聚合物，分散于含有中和剂及链延伸剂的水溶液中，制造出聚氨酯树脂。

- 至于上述的有机溶剂，可举出二丙酮、甲乙酮、二噁烷、四氧呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、
25 醋酸乙酯等。又，至于中和剂，可举出有：三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺等的有机胺、氢氧化钠、氢氧化钾、氨等无机碱。

- 至于所得的聚氨酯树脂的分子量并未予特别限制，但以在 5,000 以
30 上为宜。

其次，本发明所使用的丙烯酸酯系树脂，为意指使（甲基）丙烯酸，与该（甲基）丙烯酸具有不同的乙烯性双键键结的单体而得的共聚物。

至于相关的单体，可列举出有：顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐、巴豆酸、伊康酸、顺或甲基丁烯二酸、桂皮酸、丙烯酸 2-羟基乙基（甲基）酯、（甲基）丙烯酸-2 羟丙基酯、（甲基）丙烯酸 3-羟丙基酯、（甲基）丙烯酸 2-羟丁基酯、（甲基）丙烯酸 3-羟丁基酯、（甲基）丙烯酸 4-羟丁基酯、2-羟基乙基（甲基）烯丙醚、3-羟基丙基（甲基）烯丙醚、4-羟基丁基（甲基）烯丙醚、烯丙醇、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸 2-(1-氮杂环烷基)乙酯、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷烯丙基缩水甘油基醚、甲基丙烯酸亚胺醇、丙烯酰基吗啉、N-羟甲基（甲基）丙烯酰胺、N-甲氧基甲基（甲基）丙烯酰胺、N-乙氧基甲基（甲基）丙烯酰胺、N-丁氧基甲基（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯酰胺、N-甲基（甲基）丙烯酰胺、N,N-二甲基（甲基）丙烯酰胺、N-二甲基胺基丙基（甲基）丙烯酰胺、甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、第三丁基苯乙烯、乙烯基甲苯、（甲基）丙烯、桂皮酸腈、（甲基）丙烯氧基乙基磷酸酯、双（甲基）丙烯氧基乙基磷酸酯、（甲基）丙烯氧基乙基苯基磷酸酯等。

（甲基）丙烯酸的使用量，对本发明所使用的丙烯酸酯系树脂 100 重量份，宜为 1~20 重量份，以 2~15 重量份为较宜。

至于本发明所使用的丙烯酸酯系树脂的制造方法并未予特别限制，但使被称作乳化剂的表面活性剂及单体均匀分散于水中并使单体成为乳化状态後使聚合反应进行的乳化聚合法，使单体分散于完全或几乎不溶解单体的溶剂（例如水）内并采用难溶于溶剂而可溶于单体的聚合引发剂使在已悬浮的单体的水滴内进行聚合反应的悬浮聚合法等的工业基础上应用的方法为宜。

又，本发明所使用的丙烯酸酯系树脂的分子量并未予特别限定，但以凝胶渗透色相层析法测定的情形，以约 1 万 ~ 100 万为宜。

本发明所使用的（A）树脂，以玻璃化温度在 $-40 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 为宜，以 $-40 \sim 5^{\circ}\text{C}$ 为较宜。玻璃化温度较 -40°C 低的情形，所得的被膜的耐叠粘性（antiblocking）低劣，故不合适。又，树脂的被膜物性为有以玻璃化温度

为界限而有较大的变化的倾向。通常，成形加工後的制品可予处理的温度，虽在 10 ~ 50℃的范围，然而在此温度范围内有玻璃化温度的情形，由于气温不同，树脂的被膜物性会引起变化，被膜的耐带有伤痕性低劣的可能性较高。再者，玻璃化温度超过 50℃的情形，由于被膜的造膜性降低，故有提高处理剂的干燥温度的必要。在经济上形成浪费。因此，树脂的玻璃化温度以设在-40 ~ 0℃之范围内为宜。

其次，说明树脂的玻璃化温度的测定方法，于测定玻璃化温度时，采用测定装置：（股）东洋精机制作所制造的 Rheographsolid S-1，试片：采用已在 100℃干燥 30 分钟的膜厚 100 μm、宽度 8mm、长度 30mm 的薄膜，在频率 100Hz 进行测定，由弹性损失率的转折点求取。

在本发明，为较能发挥（A）树脂的特性，而配合（B）固化剂。至于本发明所使用的（B）固化剂，以异氰酸酯化合物，氮杂丙烷化合物、环氧树脂为宜，以一分子中有三个以上的环氧基的环氧树脂为较宜。由于本发明所使用的树脂由于具有羧基，由此羧基与固化剂的官能基（异氰酸酯基、氮杂环丙烷基、环氧基等）间的反应而得的树脂的构造会形成三维的网目构造，被膜性能呈大幅提高。至于相关的环氧树脂，可举出酚醛清漆型环氧树脂、由具有三个以上的H基的化合物及表氯醇间的反应而得的环氧树脂等。又，本发明所使用的上述环氧树脂的分子量并未予特别限制，但以凝胶渗透色相层析法测定的情形，以在 3,000 以下为宜。

在上述的环氧树脂为在本发明的水性表面处理剂中溶解或分散于水中。

本发明所使用的（A）聚氨酯树脂及 / 或丙烯酸酯为树脂与（B）固化剂间的固形分重比（A） / （B）以 4 / 1 ~ 49 / 1 为宜，以 10 / 1 ~ 100 / 1 为较宜。（A） / （B）的比未满足 4 / 1 时，（A）树脂未能发挥特，又，未反应的固化剂残留着，为达成可塑性的角色，耐蚀性会降低，并不合适。另一方面（A） / （B）之比超过 49 / 1 时，固化剂的配合效果欠缺，未能获得可令人满意的耐蚀性。

本发明的水性表面处理剂的成分（A） + （B）的固形分对（A） + （B）（C） + （D） + （E）的固形分（以下称全固形分）的比例，

需要为 50 ~ 95 重量%，以 60 ~ 85 重量%为宜。此比例未满足 50 重量%时，被膜本身的耐水性会降低，故并不宜。另一方面，此比例若超过 95 重量%时，带有伤痕部分的耐蚀性会降低，故并不佳。

5 本发明所使用的 (C) 二氧化硅粒子，在粒径、形状、种类并未予特别限制，但与粒径有关以在 3 ~ 30nm 的范围为宜。二氧化硅粒子为在本发明的水性表面处理剂中分散于水中。二氧化硅粒子对全固形分的比例，需为 3 ~ 40 重量%，以在 10 ~ 30 重量%为宜。此比率在未满足 3 重量%时，耐蚀性的提高效果缺乏，另一方面超过 40 重量%时，树脂成分 (A) 的粘结剂效果变小，耐蚀性降低，故并不宜。

10 本发明所使用的 (D) 聚乙烯蜡，为使耐带有伤痕性的水准提高而予配合，其平均粒径 0.01 ~ 0.2 μm ，以 0.05 ~ 0.18 μm 为宜。一般而言，用作润滑性指标的摩擦系数，有蜡粒径变大时即变低的倾向。然而，此摩擦系数及耐带有伤痕性并不一定一致，滑动次数（或滑动距离）及摩擦系数间的关系是较重要的。本发明人等经精心检讨蜡的平均粒径与滑动次数间的关系的结果，发现由设定蜡的平均粒径成 0.01 ~ 0.2 μm ，可得优越的耐带有伤痕性。蜡的平均粒径，为使蜡的熔融粘度能分散，故受使用的机械的性能所影响。因此，蜡的平均粒径未满足 0.01 μm 时，因需要使用较高性能的机械，在成本上并不经济，另一方面，超过 0.2 μm 时，由被膜表面突出的蜡在滑动时变成容易取下，结果连续滑动性会降低，并不合适。

20 且，在本发明，对 (D) 聚乙烯蜡的分子量，熔点并未予别限制，但酸值以 5 ~ 50 的范围为宜，以 10 ~ 30 的范围为较佳。酸值未满足 5 时，蜡及树脂几乎不相溶，故形成被膜时，蜡会完全定向于被膜表面上，引起耐带有伤痕性及涂布附着性的降低，并不合适。另一方面，酸值超过 25 50 时，蜡的亲水性变强，故蜡本身所具的润滑性降低，耐带有伤痕性会降低，故并不合适。

本发明所使用的 (E) 分散剂为以前述式 (I) 表示的化合物。

上述中 R^1 为碳数 5 ~ 20 的烷基或碳数 2 ~ 5 的烯基为宜， m 为 8 ~ 20 的整数为宜， n 为 0 或 1 ~ 5 的整数为宜， R^3 为氢原子或 SO_3NH_4 为宜。
30 R^4 为氢原子或碳数 2 ~ 4 的烯基为宜。

本发明所使用的(D)聚乙烯蜡,通常为使用作采用(E)分散剂并予制备的水分散体。对聚乙烯蜡的分散方法并未予特别限制,若依工业上所用的方法即可。

且前述的(D)聚乙烯蜡的平均粒径为在此水分散体中的值。

- 5 (E)的固形分对上述水分散体的固形分(亦即(D)+(E)的固形分)的比例为5~40重量%为宜,以5~30重量%为较宜。上述比例在未满10重量%时,采用所得的水性表面处理剂所得的被膜的耐水性会降低,并不宜。

- 上述水分散体对本发明的水性表面处理剂的全固形分(即成分(A)
10 +(B)+(C)+(D)+(E)的固形分)的比例,以(D)+(E)的固形分的比例计,需为2~20重量%,以3~15重量%为宜,以3~10重量%为更宜。此比例未满2重量%时,耐带有伤痕性的改善效果缺乏,另一方面超过20重量%时,上涂涂布性会降低,并不宜。

- 于本发明的水性表面处理剂内,使含有可于被涂面形成均匀的被膜
15 而用的被称作湿濡性提高剂的表面活性剂,或提高熔接性而用的导电性物质,提高外观设计性而用的着色颜料,提高造膜性而用的溶剂等作为任意成分亦可。

- 上述成分(A)、(B)、(C)及水分散体(即(D)+(E)),及由将上述任意成分混合于水并使溶解、分散,可得本发明的金属材料用
20 水性表面处理剂。成分的添加顺序并未予特别限定,但混合例如可采用螺旋桨式搅拌机等,由搅拌予以进行较合适。

- 所得的本发明的水性表面处理剂,为以固形分浓度在5~50重量%的范围内为宜,以在5~40重量%的范围内为较宜。固形分浓度未满5重量%时,干燥时间会变长,并不合适。另一方面,固形分浓度超过50
25 重量%时,处理剂本身的粘度高,处理上导致障碍的顾虑。

至于涂布本发明的水性表面处理剂的金属材料(原材料),可举出有:冷轧钢板、镀锌系钢板、镀铝系钢板、铝板等金属板。

- 本发明的水性表面处理剂,也可直接涂布于相关的金属材料,但为使能充分发挥本发明的功效,首先利用由常用方法进行的铬酸盐处理,
30 形成铬酸盐被膜,于其上涂布本发明的水性表面处理剂并形成树脂被膜

即可。

至于铬酸盐处理，有利用电解形成铬酸盐被膜的电解铬酸盐，利用与原材料间的反应使形成被膜，其後洗去多余的处理液的反应型铬酸盐，将处理液涂布于被处理物上在不予水洗下干燥使形成被膜的涂布型
5 铬酸盐，本发明也可采用任一种处理方法。

于利用上述铬酸盐处理所形成的基底被膜之上，在 $10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 涂布本发明的水性表面处理剂，由在到达板 $60 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 使予干燥，可形成树脂被膜，至于涂布方法，可采用常法，例如辊轮涂布器法、浸渍法、静电涂布法等。

10 利用相关的二阶段处理而得的本发明的表面处理金属板，由于金属材料的表面上，具有以金属铬换算计第1层的 $3 \sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 的铬酸盐被膜层，涂布本发明的金属材料用水性表面处理剂并干燥使形成的 $0.3 \sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ 的树脂被膜层作为第2层为特征的表面处理金属板。铬酸盐被膜层之重量以金属铬换算计 $3 \sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 为宜，以 $5 \sim 40\text{mg}/\text{m}^2$ 为更宜。

15 铬附着量未滿 $3\text{mg}/\text{m}^2$ 时，缺乏耐蚀性的提高，另一方面超过 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 时，耐蚀性的提高效果饱和，并不经济。又，干燥树脂被膜量未滿 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ 时，耐蚀性提高效果并不足，超过 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 时，耐蚀性提高效果会饱和并不经济。

涂布本发明的水性表面处理剂并予干燥所形成的树脂被膜、接着表面
20 面处理金属板，在平面部耐蚀、带有伤痕部耐蚀性及涂布附着性优越。至涂布于树脂被膜上的上涂涂料，并未予特别限制，例如可举出：常温干燥型三聚氰胺醇酸为涂料、烘烤型三聚氰胺醇酸为涂料、丙烯酸酯树脂为涂料、紫外线固化型树脂为涂料等。

实施例

25 以下采用制造例、实施例及比较例、具体的说明本发明，此案实施例为供说本发明而记载者 并非用以限定本发明者。

试板的制作

(1)供试材

使用下示的市售的原材料作为供试材。

30 . 电镀锌钢板(EG)

板厚 0.8mm、单位面积重量 = 20/20(g/m²)

· 含有 5%铝的镀锌钢板(GF)

板厚 0.8mm、单位面积重量 = 90/90(g/m²)

· 铝板(AL)

5 板厚 1.0mm、5182 系

(2)脱脂处理

以上述的各供试材料硅酸盐系脱脂剂的 Fine cleaner4336 (注册商标: 日本 Parkerizing 股份有限公司制造) 进行脱脂处理。且在浓度 20g/L、温度 60℃ 喷布处理 2 分钟後, 以自来水清洗。

10 (3)底材处理

(3-1)反应型铬酸盐化学法表面处理(原材料: EG、GF)

采用 Zinchrome 357 (注册商标: 日本 Parkerizing 股份有限公司制造), 在液温 50℃ 进行 5 秒钟喷布处理, 用自来水清洗後风干, 制作试板。

15 (3-2) 涂布型铬酸盐化学法表面处理(原材料: EG、GF)

采用 Zinchrome 1300AN (注册商标: 日本 Parkerizing 股份有限公司制造), 用辊轮涂布器法涂布, 不予水洗下立即在 200℃ 的空气温度下干燥 10 秒钟并制作试板。且此时的到达温度为 100℃。

(3-3) 反应型铬酸盐处理(原材料: AL)

20 采用 Alchrome713 (注册商标: 日本 Parkerizing 股份有限公司制造), 在液温 50℃ 进行喷布处理 5 秒钟, 用自来水清洗後风干, 制作试板。

(水性表面处理剂的制备)

25 在室温, 在采用螺旋桨搅拌机依序搅拌表 1 的树脂, 表 2 的固化剂, 表 3 的二氧化硅粒子, 表 4 的蜡水分散体并予混合, 加入蒸馏水并调整固形分浓度, 制备表 5 所示的实施例的水性表面处理剂及表 6 所示的比较例的水性表面处理剂。且蜡水分散体, 为将表 4 所示的蜡, 化合物(I) 及水全量放入高压釜内, 加热至温度 130~140℃ 并予搅拌予以制备。

(水性表面处理剂对试板的涂布方法)

30 采用涂布杆涂布器, 将上述制备的各水性表面处理剂, 涂布于上述

各试板上，在 240℃ 的空气温度干燥 10 秒钟。此剂到达板温度为 100℃。且附着量的调整为适当变更该组成物的固形浓度及涂布杆涂布器的种类予次进行。

(涂布板性能试验)

5 (1) 平面性耐蚀性

对 EG 板的情形进行 240 小时，GF 板的情形进行 480 小时，AL 材的情形进行 600 小时的利用 JIS-Z2371 规定的盐水喷雾试验，观察白锈蚀发生状况，依下述基准进行评估。

(评估基准)

- 10 ◎：白锈蚀发生面积率未全面积的 3%
○：白锈蚀发生面积率在全面积的 3%以上未滿 10%
△：白锈蚀发生面积率在全面积的 10%以上未滿 30%
×：白锈蚀发生面积率在全面积的 30%以上

(2) 带有伤痕部的耐蚀性

- 15 将试片裁切成 30mmX300mm 的尺度，进行落珠试验 (drop bead test, 珠粒前端 1mmR、珠粒高度 4mm、骰形小方块肩部 1mmR、压着负载 500kg、温度 30℃)。至于此试片的滑动部分，对 EG 材的情形进行 120 小时，GF 材的情形进行 240 小时，AL 材的情形进行 360 小时，利用 JIS-Z2371 规定的盐水喷雾试验，观察白锈蚀发生状况，依下述基准进行
20 评估。

(评估基准)

- ◎：白锈蚀发生面积率未全面积的 3%
○：白锈蚀发生面积率在全面积的 3%以上未滿 10%
△：白锈蚀发生面积率在全面积的 10%以上未滿 30%
25 ×：白锈蚀发生面积率在全面积的 30%以上

(3) 涂布附着性

- 将三聚氰氨醇酸为涂料涂布至烘烤干燥後的膜厚成为 25 μm，在 125 烘烤 20 分钟。烘烤後采用经过 24 小时的试片，依 JIS-Z5400 规定描绘 1mm 棋盘方格 100 个後，利用赛路仿胶带剥离涂膜，依下述基准进行
30 评估。

〈评估基准〉

- ◎：无涂膜剥离、涂膜残存个数 100 个
- ：极少部分涂膜剥离，涂膜残存个数 100 个
- △：涂膜残存个数 95 ~ 99 个
- 5 ×：涂膜残存个数 94 个以下

试验结果示于表 7 及表 8。在采用本发明的水性表面处理剂的实施例 1 ~ 21，在平面部耐蚀性，带有伤痕部耐蚀性及涂布附着性的任一者均为良好。另一方面，在采用本发明的范围外的水性表面处理剂的比较例 1 ~ 9，平面部耐蚀性、带有伤痕部耐蚀性及涂布附着性的至少两个性能为低劣的。

10

表 1
实施例及比较所用的树脂

树脂	品 名	制造厂名	树脂系	玻璃转化 温度	固形分 浓度	请求 范围	理由
A1	Super flex 107M	第一工业制药(株)	聚氨酯	-40℃	25%	○	
A2	Adecarbontighter HUX-580	旭电化工业(株)	聚氨酯	-14℃	62%	○	
A3	Primal K-3	ROHM&HAAS	丙烯酸酯	-27℃	46%	○	
A4	Primal NW-1715	ROHM&HAAS	丙烯酸酯	-6℃	44%	○	
A5	VironalMD-1930	东洋纺织(株)	酯	-10℃	30%	×	树脂系 不同

15

表 2
实施例及比较所用的硬化剂

硬化剂	品 名	制造厂名	官能基	固形分浓度
B1	Dinacore EX-512	Negas(长瀬)化成(株)	环氧	100%
B2	Elastron BN-69	第一工业制药(株)	异氰酸酯	40%

20

表 3
实施例及比较所用的二氧化硅

二氧化硅	品 名	制造厂名	固形分浓度
C1	Snowtex-N	日产化学工业(株)	20%
C2	Snowtex-O	日产化学工业(株)	20%

5

表 4
实施例及比较所用的蜡水分散体（固形分浓度 20%）

	蜡		化合物 (I)						平均粒径 μ m	请求 范围
	种类 *1	配合量 *2	R1	R2		R3	R4	配合量 *2		
				M	n					
W1	三井化学(株)制 Hiwax 4202E 酸值 17	75	C ₂ H ₁₉ -	12	0	-H	-CH = CHCH ₃	25	0.08	○
W2	三井化学(株)制 Hiwax 42203A 酸值 30	95	C ₁₈ H ₃₇ -	20	0	-SO ₃ NH ₄	-H	5	0.12	○
W3	三井化学(株)制 Hiwax 4202E 酸值 17	90	C ₈ H ₁₇ -	10	5	-H	-H	10	0.15	○
W4	三井化学(株)制 Hiwax 4051E 酸值 12	80	CH ₂ = CHCH ₂ -	10	5	-H	-H	20	0.15	○
W5	三井化学(株)制 Hiwax 4202E 酸值 17	85	C ₉ H ₁₉ -	12	0	-H	-H	15	0.45	×*3
W6	三井化学(株)制 Hiwax NP055 酸值 0	90	C ₁₈ H ₃₇ -	20	0	-SO ₃ NH ₄	-H	10	0.10	×*4

*1: W1~W5 为聚乙烯蜡，W6 为聚丙烯蜡。
*2: 配合量的数值为对蜡水分散体的全固形分的固形分重量%。
*3: 粒的种类在范围外。
*4: 蜡的种类在范围外。

10

表 5

5

实施例所用的水性表面处理剂

		水性表面处理剂的固形分浓度 *1				(A)/(B) 之比	水性表面处理剂的 固形分浓度
		树脂	硬化剂	二氧化硅粒 子	蜡水分散体		
水 性 表 面 处 理 剂	1	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	12.0%
	2	A2(72)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	12.0%
	3	A3(72)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	12.0%
	4	A4(72)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	12.0%
	5	A1(72)	B2(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	12.0%
	6	A1(72)	B1(3)	C2(20)	W1(5)	24.0	12.0%
	7	A1(82)	B1(3)	C1(10)	W1(5)	27.3	12.0%
	8	A1(63)	B1(2)	C1(30)	W1(5)	31.5	12.0%
	9	A1(61)	B1(4)	C1(20)	W1(5)	15.3	12.0%
	10	A1(80)	B1(2)	C1(10)	W1(8)	40.0	12.0%
	11	A1(70)	B1(7)	C1(20)	W1(3)	10.0	12.0%
	12	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W2(5)	24.0	12.0%
	13	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W3(5)	24.0	12.0%
	14	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W4(5)	24.0	12.0%
	15	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	40.0%
	16	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	5.0%

*1: () 内的数值是对水性表面处理剂的全固形分的固形分重量%

5

表 6

比较例所用的水性表面处理剂

		水性表面处理剂的固形分浓度 *1				(A)/(B) 之比	水性表面处 理剂的固形 分浓度	理由
		树脂	硬化剂	二氧化 硅粒子	蜡水 分散体			
水性 表面 处理 剂	17	A5(72)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	12.0%	树脂的种类不同
	18	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W5(5)	24.0	12.0%	蜡的粒径在范围外
	19	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W6(5)	24.0	12.0%	蜡的种类在范围外
	20	A1(74)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	74.0	12.0%	(A)/(B)的比在范围外
	21	A1(50)	B2(25)	C1(20)	W1(5)	2.0	12.0%	(A)/(B)的比在范围外
	22	A1(80)	B1(3)	C2(2)	W1(15)	26.7	12.0%	二氧化硅量较少
	23	A1(48)	B1(32)	C1(45)	W1(5)	24.0	12.0%	二氧化硅量较多
	24	A1(76)	B1(3)	C1(20)	W1(1)	25.3	12.0%	蜡量较少
	25	A1(50)	B1(5)	C1(20)	W1(25)	10.0	12.0%	蜡量较多

*1: () 内的数值是对水性表面处理剂的全固形分的固形分重量%

表 7
实施例试验水准及被膜性能

		原材料	铬酸盐化学法表面处理		水性表面处理剂		涂布板性能		
			种类	附着量 *1 mg/m ²	种类	附着量 *2 mg/m ²	耐蚀性		涂布附着性
							平面部	带有伤痕部	
实施例	1	EG	反应型	20	1	1.0	◎	◎	◎
	2	EG	反应型	20	2	1.0	◎	◎	◎
	3	EG	反应型	20	3	1.0	◎	◎	◎
	4	EG	反应型	20	4	1.0	◎	◎	◎
	5	EG	反应型	20	5	1.0	◎	◎	◎
	6	EG	反应型	20	6	1.0	◎	◎	◎
	7	EG	反应型	20	7	1.0	◎	◎	◎
	8	EG	反应型	20	8	1.0	◎	◎	◎
	9	EG	反应型	20	9	1.0	◎	◎	◎
	10	EG	反应型	20	10	1.0	◎	◎	◎
	11	EG	反应型	20	11	1.0	◎	◎	◎
	12	EG	反应型	20	12	1.0	◎	◎	◎
	13	EG	反应型	20	13	1.0	◎	◎	◎
	14	EG	反应型	20	14	1.0	◎	◎	◎
	15	EG	反应型	20	15	3.0	◎	◎	◎
	16	EG	反应型	20	16	0.3	○	○	◎
	17	EG	涂布型	20	1	1.0	◎	◎	◎
	18	EG	反应型	10	1	1.0	◎	○	◎
	19	EG	反应型	50	1	1.0	◎	◎	◎
	20	GF	反应型	20	1	1.0	◎	◎	◎
	21	AL	反应型	20	1	1.0	◎	◎	◎

* 1: 金属铬换算附着量 * 2: 干燥树脂被膜附着量

表 8

比较例的试验水准及被膜性能

		原材料	铬酸化学法表面处理		水性表面处理剂		涂布板性能		
			种类	附着量 *1 mg/m ²	种类	附着量 *2 mg/m ²	耐蚀性		涂布附着性
							平面部	带有伤部	
比较例	1	EG	反应型	20	17	1.0	△	×	△
	2	EG	反应型	20	18	1.0	△	△	△
	3	EG	反应型	20	19	1.0	△	△	×
	4	EG	反应型	20	20	1.0	△	△	△
	5	EG	反应型	20	21	1.0	△	△	△
	6	EG	反应型	20	22	1.0	△	×	△
	7	EG	反应型	20	23	1.0	△	×	△
	8	EG	反应型	20	24	1.0	△	×	△
	9	EG	反应型	20	25	1.0	△	△	△

如上述般，由本发明水性表面处理剂涂布于以施以铬酸盐处理金属板的表面上并予干燥，可得平面部耐蚀性，带有伤痕部耐蚀性及涂布附着性优越的表面处理金属板。