[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B05D 7/14 (2006.01)
B05D 3/10 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00136616.5

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1259152C

[22] 申请日 2000.12.15 [21] 申请号 00136616.5

[30] 优先权

[32] 1999.12.17 [33] JP [31] 358257/1999

[71] 专利权人 日本帕卡濑精株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 本田匠 山本真由美 迫良辅

审查员 肖 威

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 陈 昕

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

自析出型包覆组合物、金属包覆方法及包覆金属材料

[57] 摘要

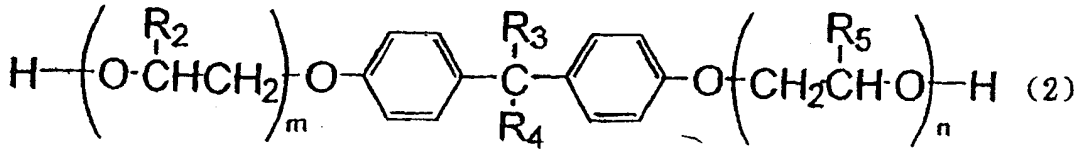
提供一种可对金属表面赋予优良的耐腐蚀性、附着性及耐热性的包覆组合物，金属表面的包覆方法，被包覆处理的金属材料。一种自析出型包覆组合物及使用其的金属表面的包覆方法，以及被包覆处理的金属材料，其特征在于，在含有水分散性或水溶性的有机树脂、酸、氧化剂和/或金属离子的水溶性自析出型包覆组合物中，所述有机树脂为多元醇成分(a)和酸成分(b)的缩合物组成的阴离子性聚酯树脂。

1、一种自析出型包覆组合物，是含有水分散性或水溶性的有机树脂、酸、氧化剂和/或金属离子的水性自析出型包覆组合物，其特征在于，所述有机树脂为多元醇成分(a)和酸成分(b)的缩合物形成的阴离子性的聚酯树脂，所述多元醇成分(a)为选自 (a)－1 及 (a)－2 组成的组中的至少一种，所述酸成分(b)为选自 (b)－1、(b)－2、(b)－3、(b)－4 及(b)－5 组成的组中的至少一种：

(a)-1 $HO\text{-}R_1\text{-}OH$ (1)

(a)-1 为通式(1)所示的脂肪族多元醇或(a)-1 为通式(1)所示的脂肪族多元醇的衍生物，在通式(1)中 R_1 为 1～10 个碳的直链或支链的亚烷基、或在所述亚烷基中含有羟基和/或卤素的亚烷基；

(a)-2



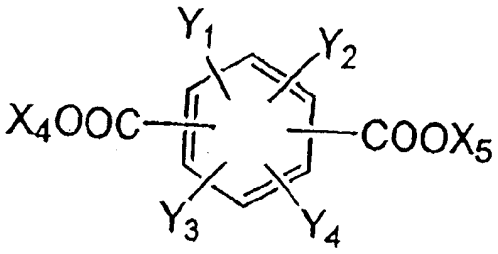
(2)

(a)-2 是用通式(2)表示的芳香族多元醇的衍生物，在通式(2)中 m,n 为 1 以上的整数，而且 $2 \leqslant m+n \leqslant 6$，$R_2$、$R_3$、$R_4$、$R_5$ 彼此独立，为选自氢、$-CH_3$ 中的至少一种；

(b)-1 $X_1OOC\text{-}R_6\text{-}COOX_2$ (3)

(b)-1 为用通式(3)表示的脂肪族羧酸或(b)-1 为用通式(3)表示的脂肪族羧酸的衍生物，在通式(3)中 X_1、X_2 彼此独立，为选自氢、1～10 个碳的烷基的至少一种，R_6 为 1～30 个碳的直链或支链的亚烷基、或在所述亚烷基中含有 $-COOX_3$ 的亚烷基，其中 X_3 为氢、1～10 个碳的烷基；

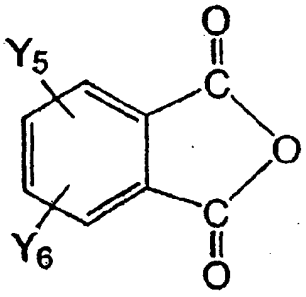
(b)-2



(4)

(b)-2 为用通式(4)表示的芳香族羧酸或(b)-2 为用通式(4)表示的芳香族羧酸的衍生物，在通式(4)中 X_4、X_5 彼此独立，为选自氢、1～3 个碳的烷基的至少一种，Y_1、 Y_2、 Y_3 和 Y_4 彼此独立，为选自氢、$-COOX_6$、$-SO_3Z_1$ 的至少一种，其中 X_6 为氢、1～3 个碳的烷基、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4，所述金属为相对于阴离子基团的当量摩尔；Z_1 为氢、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4，所述金属为相对于阴离子基团的当量摩尔；

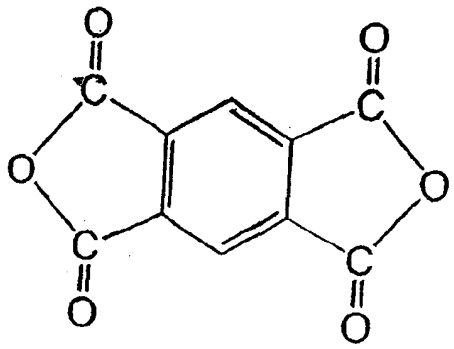
(b)-3



(5)

(b)-3 为用通式(5)表示的芳香族酸酐或(b)-3 为用通式(5)表示的芳香族羧酸酐衍生物，在通式(5)中 Y_5、Y_6 相互独立，为选自氢、$-COOX_7$、$-SO_3Z_2$ 的至少一种，X_7 为氢、1～3 个碳的烷基、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4，Z_2 为氢、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4，上述金属为相对于阴离子基团的当量摩尔；

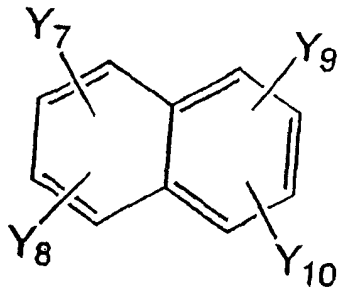
(b)-4



(6)

(b)-4 为用通式(6)表示的均苯四酸的酸酐;

(b)-5



(7)

(b)-5 为用通式(7)表示的萘或(b)-5 为用通式(7)表示的萘的衍生物，在通式(7)中 Y_7、 Y_8、 Y_9及 Y_{10}彼此独立，为选自氢、-$COOX_8$的至少一种，X_8为氢、1～3 个碳的烷基。

2、如权利要求 1 所述的包覆组合物，其中，所述酸成分(b)为含有选自(b)-2 及(b)-3 组成的组中的至少一种的物质，而且(b)-2 及(b)-3 在通式(4)及(5)中 Y_1、Y_2、Y_3及 Y_4相互独立，是选自-$COOX_6$及－SO_3Z_1的至少一种，X_6为氢、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4，所述金属为相对于阴离子基团的当量摩尔，Z_1为氢、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4，所述金属为相对于阴离子基团的当量摩尔；Y_5及 Y_6相互独立，是选自- $COOX_7$及－SO_3Z_2的至少一种， X_7为氢、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4，所述金属为相对于阴离子基团的当量摩尔；Z_2为氢、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4，所述金属为相对于阴离子基团的当量摩尔。

3、一种金属表面的包覆方法，其特征在于，使权利要求 1 或 2 所述的自析出型包覆组合物和金属表面接触，通过所述自析出型包覆组合物的化学作用，所述金属表面被腐蚀，从所述金属表面溶出了的金属离子作用于有机树脂粒子，在所述金属表面上形成未硬化的有机树脂外层膜，之后水洗，然后加热干燥。

4、一种包覆处理金属材料，是利用权利要求 3 所述的包覆方法处理的。

自析出型包覆组合物、金属包覆方法及包覆金属材料

技术领域

本发明涉及可赋予金属表面优良的耐腐蚀性、附着性及耐热性的包覆组合物，金属表面的包覆方法，被包覆处理的金属材料。更详细地说，本发明涉及使金属表面例如铁、镀锌、或铝等的金属表面接触含有水分散性或水溶性的有机树脂、酸、氧化剂和/或金属离子的水性自析出型包覆组合物，在所属金属表面上形成未硬化的有机树脂外层膜，之后水洗，然后加热干燥，对金属表面施与优良的耐腐蚀性、附着性及耐热性的自析出型包覆组合物，包覆方法及被包覆处理的金属材料。

背景技术

通过使金属表面接触含有有机树脂的酸性的包覆组合物，可以在所属金属表面上形成有机树脂外层膜，这样的水性包覆组合物已知可以作为自析出型包覆组合物，在特公昭 47－17630 号公报、特公昭 52－21006 号公报、特公昭 54－13435 号公报、特开昭 61－168673 号公报等中有所公开。已有的公知的包覆组合物的特征如下，即，可以通过将清洁的金属表面浸渍于包覆组合物中，可以形成随浸渍时间而增加厚度或重量的有机树脂外层膜。而且，该外层膜的形成是利用金属表面上的包覆组合物的化学作用（利用腐蚀由金属表面溶出的金属离子作用于树脂离子，析出在金属表面）而实现，所以不用如电镀一样使用外部的电力，可以在金属表面上有效地形成树脂外层膜。另外，不必进行磷酸盐等的前处理，和电镀涂饰方法等相比较优点在于处理工序可以缩短。

但是，已有的公知的包覆组合物由于耐腐蚀性及附着性等不够，所以进行了各种开发，以改进形成于金属表面的有机树脂外层膜的耐腐蚀性及附着性。

例如，在美国专利 3795546 号中进行了如下实施，作为对未硬化的有机树脂外层膜的化学处理(后处理)，在加热干燥之前使未硬化的有机树

脂外层膜接触含有约 2.5～50g/L 的 6 价铬和聚丙烯酸的水溶液，从而改进所述有机树脂外层膜的干燥后的耐腐蚀性。但是，在处理工序中使用有害的 6 价的铬，消耗废水处理的工夫及费用，在形成的有机树脂外层膜中也含有 6 价的铬，从环境方面、安全方面考虑不可取。

在特公平 3－505841 号公报中实施了如下的金属表面的包覆处理，即，利用以偏氯乙烯类树脂为主要成分的水溶性包覆组合物处理金属表面，再在加热干燥之前使未硬化的有机树脂外层膜接触含有碱性物质的水溶液，从而可以进一步改善偏氯乙烯类树脂具有的耐腐蚀性。

但是，在对形成于金属表面的有机树脂外层膜赋予优良的耐腐蚀性、附着性的化学处理中，虽有不使用有害的 6 价铬的优点，但是，有机树脂外层膜的主成分偏氯乙烯类树脂虽具有优良的耐腐蚀性，但耐热性差，所以难于在产生热的汽车的发动机周围的部件上使用，难于作为高温烧结的面饰层涂料用底层涂料而使用，限制了使用范围，所以用于赋予附着性的所述化学处理是必不可少的。

现状是尚未获得耐腐蚀性、附着性及耐热性优良的金属表面的包覆方法。

发明内容

本发明的目的在于提供一种用于形成有机树脂外层膜的自析出型包覆组合物，该组合物在金属表面例如铁、镀锌、铝等的金属表面上无需实施化学性处理(后处理)，同时可以赋予优良的耐腐蚀性、附着性及耐热性，以及金属表面的包覆方法。

本发明者对解决已有技术所具有的问题的方法进行了深入地研究，结果发现，使用含有水分散性或水溶性的有机树脂的水性的自析出型包覆组合物，对金属表面进行金属表面的处理时，所述有机树脂采用由阴离子性的聚酯树脂组成的包覆组合物处理金属表面，可以解决所述的课题，从而完成本发明。

即，本发明提供自析出型包覆组合物，在使金属表面含有水分散性及水溶性的有机树脂、酸、氧化剂和/或金属离子的水溶性自析出型包覆组合物中，其特征在于，所述有机树脂为多元醇成分(a)和酸成分(b)的缩合物组成的阴离子性的聚酯树脂。

另外，本发明提供自析出型包覆组合物，所述多元醇成分(a)为选自脂肪族多元醇衍生物(a)－1 及芳香族多元醇衍生物成分(a)－2 组成的组中的至少一种，所述酸成分(b)为选自脂肪族羧酸衍生物(b)－1、芳香族羧酸衍生物(b)－2、芳香族酸酐衍生物(b)－3、(b)－4、及萘衍生物(b)－5 组成的组中的至少一种。

而且，本发明提供自析出型包覆组合物，其中含有所述酸成分(b)为选自含有羧基及其盐、磺酸基及其盐中的任意一种的芳香族羧酸衍生物(b)－2 及芳香族酸酐衍生物(b)－3 组成的组中的至少一种。

另外，提供金属表面的包覆方法及经包覆处理的金属材料，其特征在于，使所述包覆组合物和金属表面接触，在所属金属表面上形成未硬化的有机树脂外层膜，之后，水洗，然后在加热干燥，在所述金属表面形成有机树脂外层膜。

具体实施方式

下面详细地说明本发明的构成。

本发明的包覆组合物、包覆方法适于金属表面例如铁系、镀锌或铝等的金属表面、特别适合于铁系金属表面上的处理。

本发明中使用的自析出型包覆组合物是一种含有水分散性或水溶性的有机树脂、酸、氧化剂和/或金属离子的物质。本发明的有机树脂为多元醇成分(a)和酸成分(b)的缩合物组成的聚酯树脂，而且具有阴离子性。

本发明使用的聚酯树脂优选 100 摩尔％的醇成分(a)和 100 摩尔％的酸成分(b)形成的物质。

本发明使用的聚酯树脂中使用的多元醇成分(a)没有特别限定，可以使用选自(a)-1 和(a)-2 组成的组中的至少一种。

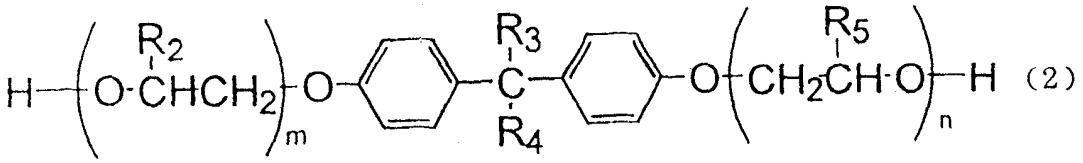
(a)-1 $HO\text{-}R_1\text{-}OH$ (1)

(a)-1 为通式(1)所示的脂肪族多元醇衍生物，在通式(1)中 R_1 为 1～10 个碳的直链或支链的亚烷基、或在所述亚烷基中其一部分是含有羟基和/或卤素的亚烷基。

(a)-1 的脂肪族多元醇衍生物具体地例如有：乙二醇、新戊二醇、二溴新戊二醇、1,2－丙二醇、1,3－丙二醇、1，3－丁二醇、1，4－丁二醇、1，5－戊二醇、1，6－己二醇、3－甲基戊二醇、1，4－环己烷二甲醇、3－甲基－1，5－戊二醇、2－甲基－1，3－丙二醇、2，2－二乙基

－1，3－丙二醇、丙三醇、季戊四醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷等。

(a)－2



(2)

(a)－2 用通式(2)表示，在通式(2)中 m，n 为 1 以上的整数，而且 $2 \leqslant m+n \leqslant 6$。$R_2$，$R_3$，$R_4$，$R_5$ 彼此独立，为选自氢、$-CH_3$ 中的至少一种。

(a)－2 为芳香族多元醇衍生物，具体地例如有双酚 A 环氧乙烷加成物、双酚 A 环氧丙烷加成物、双酚 F 环氧乙烷加成物、双酚 F 环氧丙烷加成物等。另外，根据需要，多元醇成分可以含有二乙二醇、二丙二醇等。

多元醇成分优选含有通式(1)的 R_1 为支链的亚烷基的物质。从耐腐蚀性、附着性方面考虑优选总多元醇成分中至少有 5 摩尔％以上的新戊二醇。

本发明中使用的聚酯树脂中使用的酸成分(b)没有特别限制，可以使用选自(b)－1、(b)－2、(b)－3、(b)－4、及(b)－5 组成的组中的至少一种。

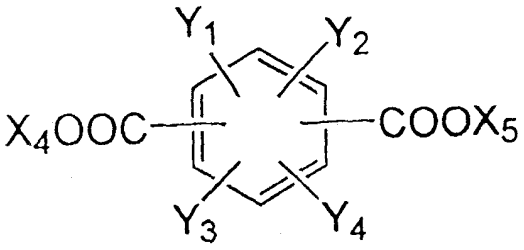
(b)－1 $X_1OOC-R_6-COOX_2$ (3)

(b)－1 用通式(3)表示，在通式(3)中 X_1、X_2 彼此独立，为选自氢、1～10 个碳的烷基的至少一种。

R_6 为 1～30 个碳的直链或支链的亚烷基、或在所述亚烷基中其一部分含有 $-COOX_3$（X_3 为氢、1～10 个碳的烷基）的亚烷基。

(b)－1 为脂肪族羧酸衍生物，具体地例举如下：琥珀酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、丁基琥珀酸、琥珀酸单甲酯、琥珀酸二甲酯、琥珀酸单乙酯、琥珀酸二乙酯、琥珀酸单丁酯、琥珀酸二丁酯、戊二酸、甲基戊二酸、乙基戊二酸、丁基戊二酸、戊二酸单甲酯、戊二酸二甲酯、戊二酸单乙酯、戊二酸二乙酯、戊二酸单丁酯、戊二酸二丁酯、己二酸、己二酸单甲酯、己二酸二甲酯、己二酸单乙酯、己二酸二乙酯、己二酸二辛酯、癸二酸、癸二酸二乙酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二辛酯、丙三羧酸、丁烯四羧酸等。

(b)-2

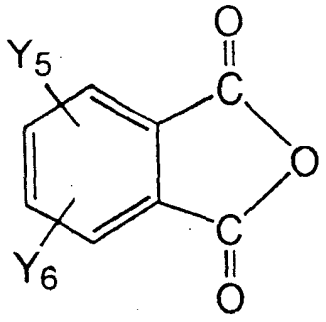


(4)

(b)-2 用通式(4)表示，在通式(4)中 X_4、X_5 彼此独立，为选自氢、1～3 个碳的烷基的至少一种。Y_1、Y_2、Y_3、Y_4 彼此独立，为选自氢、$-COOX_6$(这里 X_6 为氢、1～3 个碳的烷基、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4)、$-SO_3Z_1$(这里 Z_1 为氢、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4)的至少一种。

(b)-2 为芳香族羧酸衍生物，具体地例举如下：对苯二甲酸、对苯二甲酸单甲酯、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸单乙酯、对苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸单甲酯、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸－5－磺酸、间苯二甲酸－5－磺酸盐(Li 盐、Na 盐、K 盐等)、间苯二甲酸二甲酯－5－磺酸、间苯二甲酸二甲酯－5－磺酸盐(Li 盐、Na 盐、K 盐、Ca 盐、Ba 盐、NH_4 盐等)、偏苯三酸、偏苯三酸 1,4 二甲酯、均苯四酸、均苯四酸 1,4 二甲酯、均苯四酸四甲酯、均苯四酸四乙基酯等。

(b)-3



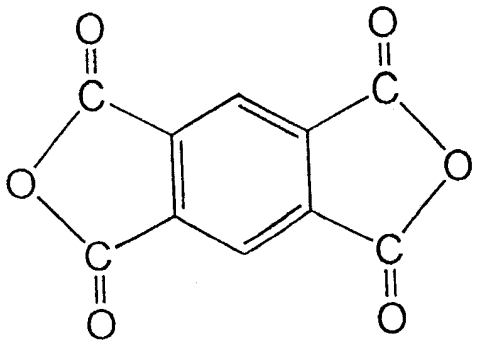
(5)

(b)-3 为用通式(5)表示的芳香族酸酐衍生物，在通式(5)中 Y_5、Y_6 彼此独立，为选自氢、$-COOX_7$(这里 X_7 为氢、1～3 个碳的烷基、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4)、$-SO_3Z_2$(这里 Z_2 为氢、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4)的至少一种。

(b)-3 为芳香族酸酐衍生物，具体地例举如下：邻苯二酸酐、偏苯三

酸酐、偏苯三酸酐甲酯等。

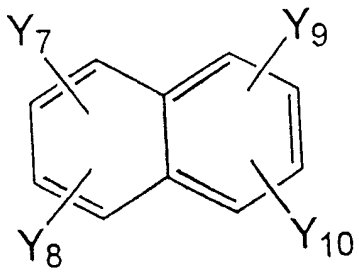
(b)-4



(6)

(b)-4 为用通式(6)表示的均苯四酸的酸酐。

(b)-5



(7)

(b)-5 为用通式(7)表示的萘衍生物，在通式(7)中 Y_7、 Y_8、 Y_9及 Y_{10} 彼此独立，为选自氢、 $-COOX_8$(这里 X_8为氢、1～3个碳的烷基) 的至少一种。

(b)-5 为萘衍生物，具体地例举如下：1,2-萘二羧酸、1,2-萘二羧酸二甲酯、1,3-萘二羧酸、1,3-萘二羧酸二甲酯、1,4-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸二甲酯、1,5-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸二甲酯、1,6-萘二羧酸、1,6-萘二羧酸二甲酯、1,7-萘二羧酸、1,7-萘二羧酸二甲酯、2,3-萘二羧酸、2,3-萘二羧酸二甲酯、2,6-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸二甲酯、2,7-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸二甲酯等。

从附着性及耐热性方面考虑，作为酸成分，优选以相对总酸成分含有60摩尔%以上的选自芳香族羧酸衍生物(b)-2、芳香族酸酐的衍生物(b)-3及 (b)-4组成的组中的至少一种。

更优选(b)-2及(b)-3含有相对于总酸成分40摩尔%以下的通式(4)

及 (5)中 Y_1～Y_6 中的至少一种为选自－ $COOX_6$(这里 X_6 为氢、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4)、－ SO_3Z_1(这里 Z_1 为氢、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4)及－$COOX_7$(这里 X_7 为氢、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4)、－ SO_3Z_2(这里 Z_2 为氢、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4)的至少一种，当含有量超过 40 摩尔％时，耐腐蚀性、附着性降低。

作为酸成分，根据需要也可以含有具有芳香环以外的 C=C 键的羧酸衍生物的马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸等。

本发明使用的聚酯的分子量没有特别限制，可以使用数均分子量为 3,000～50,000 的物质。

本发明使用的聚酯使用所述的多元醇成分和酸成分，根据需要在二丁基锡氧化物、醋酸铅、醋酸钙、N－丁基钛酸酯等催化剂存在下，140～300℃ 下进行酯化或酯交换反应，根据需要在 10mmHg 以下的减压下，除去剩余的醇成分，之后冷却，在水存在下于 60～90℃加热熔融得到的缩合物，根据需要可以加入胺或表面活性剂。

本发明使用的聚酯树脂为实质上具有阴离子性的物质，为了赋予阴离子性，例如添加阴离子表面活性剂作为所述表面活性剂。阴离子表面活性剂例如有：烷基苯磺酸盐、烷基二硫酸酯盐、烷基二苯基醚二磺酸酯盐、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸酯盐、聚氧乙烯芳基醚硫酸酯盐、羧酸盐类表面活性剂、磷酸盐类表面活性剂、萘磺酸甲醛缩合物、聚羧酸型表面活性剂等，所述多元醇成分或酸成分的缩合物可以在水中能稳定地分散的范围内添加。根据需要可以在不损害本发明的目的范围内添加非离子表面活性剂。

作为非离子表面活性剂，例如有：聚环氧乙烷烷基醚(烷基：辛基、癸基、月桂基、十八烷基、油基等)、聚环氧乙烷烷基苯基醚(烷基：辛基、壬基等)、聚环氧乙烷－聚环氧丙烷嵌段共聚物等。另外也可以添加具有磺酸根及其盐、羧基及其盐、磷酸根及其盐等的水溶性树脂。

另一方面，作为酸成分，(b)-2 及(b)-3 在通式(4)及 (5)中，Y_1～Y_6、的至少一种通过含有选自－$COOX_6$(这里 X_6 为氢、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4)、－ SO_3Z_1(这里 Z_1 为氢、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4)及－ $COOX_7$(这里 X_7 为氢、

Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4)、$-SO_3Z_2$(这里Z_2为氢、Na、K、Ca、Ba、Li、NH_4)的至少一种，也可以赋予阴离子性。

将如上所述得到的水分散性或水溶性的聚酯树脂和酸和氧化剂及根据需要可提供金属离子的化合物混合，根据需要再添加水可以得到本发明的自析出型包覆组合物。作为酸例如可以使用选自锆氢氟酸、钛氢氟酸、硅氢氟酸、硼氢氟酸、氢氟酸、磷酸、硝酸等的至少一种，更优选使用氢氟酸。作为氧化剂，可以使用高锰酸钾、过氧化氢、亚硝酸钠等，更优选使用过氧化氢。作为可以提供金属离子的化合物，只有是在包覆组合物中稳定就没有特别限制，例如硝酸铁、氯化铁、磷酸亚铁、硝酸亚钴等。更优选使用氯化铁。

本发明中使用的水性的包覆组合物中的有机树脂含有量以固形成分浓度优选 5～550g/L，更优选 50～100g/L。酸的浓度优选 0.1～5.0g/L，更优选 0.5～3.0g/L。

作为氧化剂的浓度优选 0.01～3.0g/L，更优选 0.03～1.0g/L。作为使用可以供给金属离子的化合物时的浓度优选 50g/L，更优选 1.0～5.0g/L。

尽管对使用本发明的水性的包覆组合物包覆处理金属表面的方法没有特别限制，但更优选浸渍法。另外，处理温度、处理时间也没有特别限制，在浸渍处理的情况一般在 15～30℃、优选 20～25℃的所述包覆组合物中浸渍 10～300 秒，优选浸渍 30～180 秒是合适的。在所述的范围之外的处理中不能达到本发明的目的。

本发明的包覆组合物向金属表面上的涂附量没有特别限制，干燥后的有机树脂外层膜的膜厚度为 5～40μm、优选 10～25μm 的范围。膜厚度不足 5μm 时不能得到所要求的外层膜性能。另一方面当超过 40μm 时，在外层膜上易产生气泡，明显地影响外观质量。

本发明的包覆处理由如下工序组成，即，通常在适用所述包覆组合物之前，将金属表面脱脂、水洗，利用所述包覆组合物在金属表面形成未硬化的有机树脂外层膜之后，水洗，然后加热干燥。加热干燥时的温度、干燥时间没有特别限制，一般在 80～200℃、优选 100～180℃的范围，

为 5~60min、优选 10~30min 的范围。在所述的范围之外的处理不能实现本发明的目的。

本发明的包覆组合物以提高形成于金属表面上的有机树脂外层膜的成膜性为目的，相对所述有机树脂固形成分也可以含有 10wt% 以下的范围的如下溶剂：例如乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单丙基醚、三甲基戊二醇异丁酯、2-乙基己基二甘醇等溶剂。当超过 10wt% 时，由于包覆组合物的稳定性降低，所以不可取。另外，为了更稳定地保持包覆组合物，根据需要也可以再含有所述阴离子性表面活性剂及非离子性表面活性剂。再根据需要也可以含有碳黑、酞菁蓝、酞菁绿及硫酸钡等染料。

在本发明中适用的水性的自析出型包覆组合物，有机树脂本质上是由阴离子性的聚酯树脂组成，在不损害本发明的目的的范围，也可以含有水分散性或水溶性的丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、三聚氰氨树脂、酚醛树脂等。

使用本发明的水性的自析出型包覆组合物，包覆金属表面、特别是铁系金属表面，不进行后处理(干燥前的化学处理)就可以在铁系金属表面上赋予优良的耐腐蚀性、附着性及耐热性。

使用本发明的水性的自析出型包覆组合物，可以实现目的的作用考虑如下：

在自析出型包覆组合物中的有机树脂成分中使用聚酯树脂，从而形成涂附膜，由于聚酯树脂本身具有比较容易结晶的性质，所以对氧或水蒸气等的阻隔性好，具有耐腐蚀性、附着性。另外，使用芳香族羧酸衍生物等将芳香环引入树脂骨架中，这样可以赋予耐腐蚀性、附着性及耐热性。树脂骨架中的芳香环为电子密度高的部位，这和金属表面的电子密度高的部位反应，提高与材料的附着性。另外，使用三官能团以上的羧酸衍生物等，通过在树脂骨架中引入官能团(-COOH 基)提高和材料的附着性。

实施例

在本发明中例举实施例和比较例，更详细地说明本发明。另外，本发

明不限于这些实施例。

说明在实施例及比较例中制造的供试板的外层膜性能试验方法。

(1) 膜厚

测定供试板的上中下 3 个地方的膜厚，显示其平均值。

(2) 耐腐蚀性

对外层膜上施加深达金属材料的横切的供试板进行 500 小时的盐水喷雾试验(JISZ－2371)。试验后，进行带剥离，通过横切部的剥离宽度(两侧最大:mm)进行评价。

(3) 附着性(方格带剥离试验)

40℃×240 小时温水浸渍前后的试验板上刻 1mm 见方、100 个块，进行带剥离，测定外层膜的残存的数目，按下述进行评价。浸渍前用 a 表示，浸渍后用 b 表示。

○ ；无剥离

○’ ；剥离个数不足 10 个

△ ；剥离个数 50 个以上

× ；剥离个数 50 个以上

(4) 耐热性

将供试板供给 150℃×240 小时连续加热之后，和所述(3)进行同样的试验，进行评价。

本发明使用的聚酯树脂的组成示于表 1。

另外，表 1 中的各树脂(A－I)均调整为树脂固形成分 25％(溶剂为水)。

实施例 1－9

使用表 1 所示的组成的聚酯树脂 A-I(均为 25％的树脂固形成分)，利用表 2 所示的比例配制的水性包覆组合物，将包覆组合物的浴温保持在 20～22℃，将预先清洁的冷轧钢板(70×150×0.8mm 尺寸)浸渍 180 秒，涂附，然后通过浸渍水洗之后，热风烘箱干燥 180℃×20min,之后进行各外层膜性能试验。

比较例 1

使用下述所示的配合配制的水性的包覆组合物，将包覆组合物的浴温保持在 20～22℃，使预先清洁的冷轧钢板(70 × 150 × 0.8mm 尺寸)浸渍 180 秒，涂附，然后通过浸渍水洗之后，利用热风烘箱干燥 180^0c × 20min，之后进行各外层膜性能试验。

[水性包覆组合物]

成分	配合量〔g/L〕
Rhoplex WL－91	130.00
(树脂固形成分；41.5％)[1)]	
氢氟酸	1.00
氟化铁	3.00
过氧化氢	0.10
去离子水	(加至总量 1L 的量)

1) 丙烯酸类树脂(Rohm Hass 公司制)

比较例 2

使用下述所示的配比配制的水性的包覆组合物，将包覆组合物的浴温保持在 20～22℃，使预先清洁的冷轧钢板(70 × 150 × 0.8mm 尺寸)浸渍 150 秒，涂附，然后通过浸渍水洗之后，将未硬化的有机树脂外层膜浸渍于含有碳酸氢铵的 pH8.0 的水溶液中 1min，之后利用热风烘箱干燥 110℃ × 20min,之后供给各外层膜性能试验。

[水性包覆组合物]

成分	配合量〔g/L〕
Daran SL14 3	109.00
(树脂固形成分；55％)[2)]	
氢氟酸	1.00
氟化铁	3.00
过氧化氢	0.10
去离子水	(加至总量 1L 的量)

2) 偏氯乙烯类树脂(W.R.Grace 公司制)

将实施例及比较例的试验评价结果示于表 3。

由表 3 可知，使用本发明的水性的自析出型包覆组合物的实施例 1～9 不进行化学性处理(后处理)，耐腐蚀性、附着性及耐热性均优良。使用丙烯酸类树脂的比较例 1 耐腐蚀性差。使用偏氯乙烯类树脂的比较例 2 的耐热性差。

使用本发明的水性的自析出型包覆组合物，包覆金属表面，从而不进行化学处理(后处理) 可以在金属表面上形成耐腐蚀性、附着性及耐热性优良的有机树脂外层膜，可以说本发明极具有使用价值。

表 1

组成			本发明的有机树脂								
			A	B	C	D	E	F	G	H	I
多元醇成分(a)	(a)-1	新戊二醇	30	40	50	30	30		23		10
		乙二醇	70	60	50	65	70	100	72	70	90
		1,4-丁二醇								30	
	(a)-2	双酚 A 环氧丙烷加成物							5		
	其它	二乙二醇				5					
酸成分(b)	(b)-1	癸二酸								2	
	(b)-2	间苯二甲酸	40	41	35	48	40	40	41	28	45
		对苯二甲酸			45				41		
		对苯二甲酸二甲酯	40	41		48	41	47		28	45
		间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠	4	2	4	2	1	8	2		5
		偏苯三酸	16	16	16						
	(b)-3	偏苯三酸酐					18		16	42	
	(b)-4	均苯四酸酐				2					
	(b)-5	2,6-萘二羧酸						5			
	其它	马来酸酐									5

表 2

包覆组合物组成 (g/L)		实施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
有机树脂成分	A	240.00								
	B		240.00							
	C			240.00						
	D				240.00					
	E					240.00				
	F						240.00			
	G							240.00		
	H								240.00	
	I									220.00
其它添加剂	EHDG[3]						3.00			
	ニュ－コ－ル 07SN[4]					4.00			4.00	
	エピレッツ 3522W60[5]									8.30
	氢氟酸	1.00	1.00	0.50	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	氟化铁	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	过氧化氢	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

*各组合物均加入去离子水调至总量为 1L

3)2－乙基己基二甘醇（日本乳化剂社）

4) 聚氧乙烯芳基醚硫酸酯盐（日本乳化剂社，NVC：30%）

5)非离子型环氧树脂（油化 Shell Epoxy 公司，NVC：60%）

表 3

外层膜性能		实施例									比较例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
膜厚[μm]		20	18	18	15	17	15	18	20	20	20	15
耐腐蚀性[mm]		6.0	5.0	5.5	6.0	8.0	9.0	8.0	12.0	12.0	全面锈	5.0
附着性	浸渍前(a)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	浸渍后(b)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐热性	浸渍前(a)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	浸渍后(b)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×