

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98801187.5

C08L 23/26
C08K 5/15 C08G 59/42
C09D123/26 C09D163/00
C23F 11/00 B05D 7/14
B32B 15/08

[43]公开日 1999年12月1日

[11]公开号 CN 1237189A

[22]申请日 98.6.19 [21]申请号 98801187.5

[30]优先权

[32]97.6.20 [33]JP [31]164262/97

[32]97.6.20 [33]JP [31]164263/97

[86]国际申请 PCT/JP98/02734 98.6.19

[87]国际公布 WO98/58003 日 98.12.30

[85]进入国家阶段日期 99.4.20

[71]申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 时田卓 大坪重信

原田佳幸 仲泽真人

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 孟八一 王其源

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 水分散液组合物及其制备方法、以及防锈剂、防锈处理方法和防锈处理金属制品、

[57]摘要

本发明提供了一种包含用二价金属中和的高聚物树脂(A)和水的 水分散液组合物,它充分满足了各种应用中对所需性能的严格要求,因此特别适用作铝箔、膜、纸等的热封剂、金属涂料、各种乳液的改性剂、油漆、粘合剂、防锈处理剂等;一种能够高产率地制备水分散液组合物的方法;一种含有该水分散液组合物的金属表面防锈处理剂,它具有优异的耐腐蚀性,因此可形成具有优异外层油漆涂覆粘附性的防锈层;一种使用该防锈处理剂的防锈处理方法;以及一种防锈处理金属制品。

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



权 利 要 求 书

1. 一种水分散液组合物, 其中包含用二价金属中和的离聚物树脂 (A) 和水。

2. 根据权利要求 1 的水分散液组合物, 它包含二价金属中和的离聚物树脂 (A)、和选自含环氧基化合物 (B) 和二价金属中和的离聚物树脂 (A) 与环氧基化合物 (B) 的反应产物 (C) 中的至少一种, 其中比例为

$$(A) / [(B) + (C)] = 99/10 \text{ 至 } 50/50。$$

3. 根据权利要求 1 或 2 的水分散液组合物, 其中所述二价金属为选自 Mg 和 Zn 中的至少一种。

4. 一种制备水分散液组合物的方法, 其中包括, 将用二价金属中和的离聚物树脂 (A) 和一价碱金属化合物混合使之乳化。

5. 一种用于金属表面的防锈处理剂, 它包含用二价金属中和的离聚物树脂 (A) 的水分散液。

6. 根据权利要求 5 的金属表面防锈处理剂, 它还包含选自含环氧基化合物 (B) 和二价金属中和的离聚物树脂 (A) 与环氧基化合物 (B) 的反应产物 (C) 中的至少一种, 其中比例为

$$(A) / [(B) + (C)] = 99/1 \text{ 至 } 50/50。$$

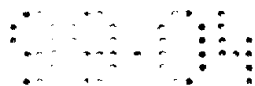
7. 根据权利要求 5 或 6 的金属表面防锈处理剂, 其中所述二价金属为选自 Mg 和 Zn 中的至少一种。

8. 一种防锈处理方法, 其特征在于, 将根据权利要求 5 - 7 中任何一项的防锈处理剂涂覆在金属表面上, 形成防锈层。

9. 一种防锈处理方法, 其特征在于, 将根据权利要求 5 - 7 中任何一项的防锈处理剂涂覆在金属表面上以形成防锈层, 然后将外层油漆涂覆在该防锈层上以形成涂层。

10. 一种防锈处理金属制品, 它根据权利要求 8 或 9 的防锈处理方法而得到。

11. 根据权利要求 10 的防锈处理金属制品, 其中所述金属制品包括镀锌钢板、镀合金锌钢板、镀铝钢板、冷轧钢板、铝板或铝合金板。



说明书

水分散液组合物及其制备方法、以及防锈剂、 防锈处理方法和防锈处理金属制品

5 发明领域

本发明涉及一种水分散液组合物及其制备方法，以及防锈剂、防锈处理方法和防锈处理的金属制品。

背景技术

10 人们熟知，具有主要由烃构成的大分子主链的离聚物树脂，是用金属阳离子部分中和其侧链上一部分羧基而得到的产物，它与各种基质，特别是金属具有良好的粘附性。人们还知道，由于这种离聚物树脂易分散在水中，因此可用作水分散液。为此，包含离聚物树脂的水分散液通常用作铝箔、膜或纸的热封剂、金属涂料、各种乳液的改性剂、油漆、粘合剂、防锈处理剂、等。

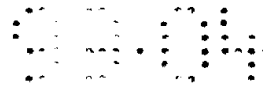
15 然而，近年来，要求由离聚物树脂形成的涂料具有各种性能。当使用常规的离聚物树脂作为水分散液时，这种多样性有时不能满足涂层的要求。

顺便说来，近年来，由于环境问题的增加，人们趋向不采用常用于钢板防锈的铬酸盐处理（用六价铬酸盐等进行处理）。由这种铬酸盐处理形成的涂层本身具有高耐腐蚀性和漆粘附性，因此增强了防锈层的功能。所以，如果不进行这种铬酸盐处理，可以设想，防锈钢板的耐腐蚀性和涂覆粘附性将显著降低。为此，对于用于防锈处理金属板的防锈处理剂来说，要求能够形成比常规防锈层具有更高程度耐腐蚀性和涂覆粘附性的防锈层。

25 使用离聚物树脂的方法已是一种公知的无需进行铬酸盐处理形成防锈层的方法。

常用于形成防锈层的离聚物树脂是一价金属，如 Na 或 K、 NH_3 、或胺的一种中和产物，然而，若用于在未进行化学转化处理，如磷酸盐处理或铬酸盐处理的金属板上形成防锈层的防锈处理剂，其耐腐蚀性不
30 够。

另外，用二价金属如 Mg 或 Zn 中和的离聚物树脂是常规已知的。然



而，这些离聚物树脂的乳化性能低，不能高产率地得到水分散液。因此，它们未能以水分散液用作处理剂。

另外，近年来，用于防锈处理金属板在应用中的多样性和复杂性，为了着色，经常是在防锈处理金属板上进一步形成可固化树脂涂层，如油漆层的情形，而通常，这些防锈处理金属板是只用防锈处理剂来处理

5 基质金属板基材而使用的。

然而，离聚物树脂与可固化树脂涂层（如油漆层）的粘附性不好，即使在包含离聚物树脂的涂层上涂覆油漆等，含有所述离聚物树脂的防锈层与这些上涂层之间的粘附性也不好。因此，不能得到具有优异的防锈层-涂层间粘附性的防锈处理金属制品。

10

还有，近年来，要求在与极性化合物的相容性、粘附性等方面具有高效能。然而，具有羧基的常规离聚物树脂不能满足这些高要求。

发明内容

因此，本发明的第一个目的是提供一种能够充分满足这些高效能要求的水分散液组合物，它特别适用作铝箔、膜、纸等的热封剂、金属涂

15 料、各种乳液的改性剂、油漆、粘合剂、防锈处理剂等。

还有，本发明的第二个目的是提供一种能够高产率地制备该水分散液组合物的方法。

再者，本发明的第三个目的是提供一种包含上述水分散液组合物的金属表面防锈处理剂，它具有优异的耐腐蚀性，而且，当在其上进一步涂覆油漆时，可形成具有优异粘附性的防锈层。

20

还有，本发明的第四个目的是提供一种在使用上述防锈处理剂的金属制品表面上形成防锈层的防锈处理方法，所述防锈层具有优异的耐腐蚀性，而且当在其上涂覆油漆时，表现出优异的与油漆粘附性。

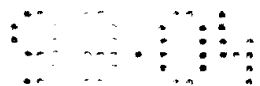
还有，本发明的第五个目的是提供一种其上形成有防锈层的防锈处理金属制品，所述防锈层具有优异的耐腐蚀性，而且当在其上涂覆油漆时，表现出优异的与油漆粘附性。

25

为了达到第一个目的，本发明提供了一种包含用二价金属中和的离聚物树脂（A）、和水的水分散液组合物。

还有，为了达到第二个目的，本发明提供了一种用于制备水分散液组合物的方法，其中包括以下步骤：将二价金属中和的离聚物树脂

30



(A)、和一价碱金属化合物混合，然后将其乳化。

还有，为了达到第三个目的，本发明提供了一种包含上述水分散液组合物的金属表面防锈处理剂。

5 还有，为了达到第四个目的，本发明提供了一种防锈处理方法，其中包括将上述水分散液组合物涂覆到金属表面上以形成防锈层。

还有，为了达到第五个目的，本发明提供了一种通过上述防锈处理方法得到的防锈处理金属制品。

完成本发明的最佳模式

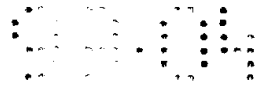
10 以下将要详细说明本发明水分散液组合物及其制备方法，以及一种防锈处理剂、防锈处理方法和防锈处理金属制品。

本发明水分散液组合物包含其中含有离聚物树脂(A)、和水的水分散液。形成该水分散组合物的离聚物树脂是一种具有主要由烃构成的主链，并在侧链上具有羧基的聚合物，其中至少一部分羧基被二价金属阳离子所中和。这种离聚物树脂的具体例子可包括离聚物树脂(A - 1)，它是一种乙烯-不饱和羧酸共聚物，其中包含通过用金属阳离子中和至少一部分所含羧基而得到的部分中和产物。

20 构成该离聚物树脂(A - 1)主链的乙烯-不饱和羧酸共聚物，可以是乙烯与不饱和羧酸的无规共聚物、或其中不饱和羧酸接枝键接到聚乙烯主链上的接枝共聚物。特别是，为了得到具有优异透明性的涂层，优选乙烯-不饱和羧酸无规共聚物。还有，这种乙烯-不饱和羧酸共聚物可以只含一种不饱和羧酸、或者可含两种或多种不饱和羧酸。

25 作为乙烯-不饱和羧酸共聚物的组分，不饱和羧酸包括具有3 - 8个碳原子的不饱和羧酸等。具有3 - 8个碳原子的不饱和羧酸的具体例子包括：丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、柠康酸、烯丙基琥珀酸、中康酸、戊烯二酸、NA酸、甲基NA酸、四氢化邻苯二甲酸、和甲基六氢化邻苯二甲酸。其中，从成膜性能上看，丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的。

30 还有，除了乙烯和不饱和羧酸，构成该离聚物树脂(A - 1)主链的乙烯-不饱和羧酸共聚物可包含第三组分。所述第三组分包括不饱和羧酸酯，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯和(甲基)丙烯酸异丁酯、以及乙烯基酯，如乙酸乙烯酯。



在乙烯-不饱和羧酸共聚物中，乙烯和不饱和羧酸的比例通常为 95 - 60 重量份的乙烯和 5 - 40 重量份的不饱和羧酸，优选 92 - 75 重量份的乙烯和 8 - 25 重量份的不饱和羧酸。另外，当乙烯-不饱和羧酸共聚物包含第三组分时，所含第三组分的量优选为 40 % 重量或更低。

5 在该离聚物树脂 (A - 1) 中，乙烯-不饱和羧酸共聚物在其侧链上所含的至少一部分羧基被二价金属阳离子所中和。用一价金属阳离子中和的离聚物树脂不能形成具有足够耐腐蚀性的涂层，另外，用三价金属阳离子中和的离聚物树脂不能高产率地形成水分散液。还有，用 NH_3 、胺等代替一价金属阳离子进行中和的离聚物树脂易形成水分散液，但所得涂层的耐腐蚀性不够。

10 在本发明中，离聚物树脂 (A) 中的二价金属阳离子包括 Mg、Zn、Ca、Cu、Fe 和 Ba。其中，为了便于制备，优选含有 Mg 和 Zn 作为二价金属阳离子的离聚物树脂 (A)。

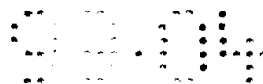
15 在离聚物树脂 (A - 1) 中，为了得到具有优异耐腐蚀性的涂层，用二价金属阳离子中和的羧基与乙烯-不饱和羧酸共聚物侧链上的所有羧基的比例，即，中和度，一般为约 20 - 100 %，优选 30 - 80 %。特别是，当使用本发明水分散液组合物作为防锈处理剂时，为了形成具有优异耐腐蚀性的防锈层，该范围是可取的。

20 另外，从烘干后成膜性能的角度出发，所述离聚物树脂通过 ASTM D 1238 测得的 MFR (190 °C) 优选为 0.05 - 100 克/10 分钟，特别优选 0.1 - 50 克/10 分钟。

25 所述离聚物树脂 (A - 1) 可按照各种方法进行制造，比如，方法一，通过高压自由基聚合方法，使乙烯、不饱和羧酸、和根据需要使用的第三组分共聚，然后用具有二价金属阳离子的化合物来中和所得乙烯-不饱和羧酸共聚物的羧基；或另一方法，将不饱和羧酸接枝聚合到聚乙烯上，然后用具有二价金属阳离子的化合物来中和所得接枝共聚物的羧基。还有，该制备过程可通过将预定组分加料到挤出机中，然后熔融捏合进行反应；或可在水或合适的有机溶剂中进行。

30 具有二价金属阳离子的化合物包括 ZnO 、 Zn(OH)_2 、 MgO 、 Mg(OH)_2 、 CuO 、 Ca(OH)_2 和 Ba(OH)_2 。

本发明水分散液组合物包含离聚物树脂 (A) 的水分散液作为主要



组分，而且可包含选自含环氧基化合物（B）、和二价金属阳离子中和离聚物树脂（A）与环氧基化合物（B）的反应产物（C）中的至少一种。即，本发明水分散液组合物可以是具有以下四种组分间组合方式的任何组合物。

- 5 (1) 单独的离聚物树脂（A）
 (2) 离聚物树脂（A）+ 含环氧基化合物（B）
 (3) 离聚物树脂（A）+ 含环氧基化合物（B）+ 反应产物（C）
 (4) 离聚物树脂（A）+ 反应产物（C）

其中，具有以上（2）-（4）组合方式的组合物是可取的，因为，
10 对于在其上形成可固化树脂涂层等方面来说，可以形成与其具有优异粘附性的涂层。根据在其上是否形成涂层、所用的成膜组分、成膜条件（例如，烘烤该水分散液组合物或成膜组分的处理条件）等，可以选择合适的水分散液组合物。

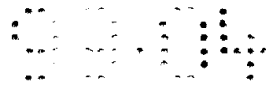
当使用本发明水分散液组合物作为防锈处理剂的主要组分时，具有
15 以上（2）-（4）组合方式的组合物是有效的，因为，对于可固化树脂涂层如油漆来说，可以形成与其具有优异粘附性的防锈层。在防锈处理剂中，根据是否需要上涂层、所用油漆、成膜条件（烘烤防锈处理剂或上层油漆的条件）等，可以选择合适的（2）-（4）组合方式。

作为本发明水分散液组合物的组分，所用含环氧基化合物包括：通
20 过羧酸与2,3-环氧丙醇等的反应而得到的缩水甘油酯；和通过表氯醇与一价或多价金属烷氧化物的反应而得到的缩水甘油醚。

用于得到缩水甘油酯的羧酸包括：饱和单羧酸，如乙酸、丙酸、丁酸或戊酸；饱和二羧酸，如丙二酸、丁二酸、戊二酸、和己二酸；芳族羧酸，如苯甲酸或邻苯二甲酸；不饱和单羧酸，如丙烯酸或甲基丙烯酸；
25 以及不饱和二羧酸，如马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、柠康酸、烯丙基琥珀酸、中康酸、戊烯二酸、NA酸、甲基NA酸、四氢化邻苯二甲酸、或甲基六氢化邻苯二甲酸。这些羧酸可单独地、或两种或多种结合起来包含在缩水甘油酯中。

用作含缩水环氧基化合物（B）的缩水甘油酯的具体例子包括，己
30 二酸二环氧丙酯、邻苯二甲酸二环氧丙酯、和对苯二甲酸二环氧丙酯。

还有，获得用作含环氧基化合物（B）的缩水甘油醚所用的一价或



多价金属烷氧化物，是一种通过一元或多元醇与金属反应而得到的化合物。一元醇的例子包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇和苯酚。多元醇的例子包括乙二醇、间苯二酚、甘油和双酚 A。金属的例子包括碱金属或碱土金属，如锂、钠、钾、镁和钙。

5 所述一价或多价金属烷氧化物的具体例子包括醇钠。缩水甘油醚中可包含这些金属烷氧化物中的单独一种、或者两种或多种的混合物。

10 用作含缩水环氧基化合物 (B) 的缩水甘油醚的具体例子包括，山梨醇聚缩水甘油醚、脱水山梨醇聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、双甘油聚缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、三甲基丙烷聚缩水甘油醚、新戊二醇缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、和 2,2 - 二 - (4' - 缩水甘油基氧苯基) 丙烷。

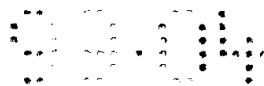
本发明水分散液组合物可包含上述缩水甘油酯和缩水甘油醚中的单独一种、或者两种或多种的混合物。

15 在本发明的含环氧基化合物 (B) 中，优选二缩水甘油醚的多价环氧基化合物，如双酚 A 二缩水甘油醚、或乙二醇或聚乙二醇二缩水甘油醚，因为它们能够在加热条件下与离聚物树脂 (A) 反应形成处理层，该处理层与其上形成的涂层之间具有优异的粘附性，特别是，当使用本发明水分散液组合物作为防锈处理剂时，可以形成与可固化树脂涂层(如
20 外涂油漆)具有优异粘附性的防锈层。

另外，含环氧基化合物 (B) 可以是改性环氧树脂化合物，如芳族环氧树脂化合物 (由双酚 A 型环氧树脂为代表) 与含羧基丙烯酸系树脂或芳族多元醇树脂的反应产物。

25 另外，本发明中的含环氧基化合物 (B) 优选为水溶性的，或者能够形成分散液的，特别优选为一种水溶解度为 25 % 或更高的水溶性化合物，因为其水分散液组合物容易制备。在本发明中，水溶解度是指，当含环氧基化合物 (B) 在 25 °C 下与水混合时，实际溶解在水中的含环氧基化合物的比例。即，当 X 克含环氧基化合物 (B) 在某个温度 T 下溶解在水中，其中含环氧基化合物 (B) 的不溶物含量为 Y 克时，含环氧
30 基化合物 (B) 在温度 T 下的水溶解度就为 $[(X-Y)/X] \times 100$ (%)。

还有，含环氧基化合物(B)在 25 °C 下的粘度优选为 1-30000mPa · s,



特别优选为 $5-20000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

在本发明水分散液组合物中，用作含环氧基化合物（B）的化合物的环氧基当量一般为 $80 - 2500$ ，特别是 $120 - 2000$ 。在本发明中，环氧基当量是指，每克当量环氧基相应的含环氧基化合物的克数。例如，
5 当分子量为 100 的含环氧基化合物在其分子中具有一个环氧基时，那么这种含环氧基化合物的环氧当量为 100 。还有，当分子量为 100 的含环氧基化合物在其分子中具有两个环氧基时，那么这种含环氧基化合物的环氧当量为 50 。

10 在制备包含离聚物树脂（A）和含环氧基化合物（B）组合物的过程中，作为一种用于本发明水分散液组合物的组分，离聚物树脂（A）与含环氧基化合物（B）的反应产物，可通过离聚物树脂（A）所含羧基与含环氧基化合物（B）所含环氧基之间的反应而形成。该反应产物（C）优选为水溶性的，或者能够形成分散液的，因为水分散液组合物容易制备。

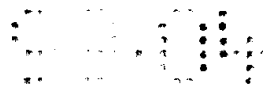
15 本发明水分散液组合物包含水分散液态的离聚物树脂（A）。顺便说来，通常已知，用一价金属中和的离聚物树脂易形成水分散液，但人们还知道，二价金属中和的离聚物树脂乳化性能低，因此其得到水分散液的产率也就低。

20 现已发现，在制备本发明水分散液组合物的过程中，通过在乳化时同时使用一价金属化合物如 K 或 Na ，可高产率地得到二价金属中和的离聚物树脂（A）的水分散液。

在制备本发明水分散液组合物的过程中，所用一价金属化合物的例子包括：氢氧化物，如 KOH 、 NaOH 或 LiOH ，和碳酸盐，如 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 。其中， KOH 和 NaOH 是特别优选的。

25 在制备本发明水分散液组合物的过程中，相对未中和态离聚物树脂（A）中的羧基量，所用一价碱金属化合物的用量一般优选为 $0.2 - 1$ 当量，特别是 $0.5 - 0.95$ 当量。

30 在制备本发明水分散液组合物的过程中，如果使用一价碱金属化合物，那么用二价碱金属中和的离聚物树脂（A）就容易乳化。一般来说，含有离聚物树脂（A）水分散液的水分散液组合物容易通过以下方法而得到：将相对于水固体含量为 $1 - 60\%$ 重量的离聚物树脂（A）、和一



价碱金属化合物混合，在 100 - 250 °C 下加热熔融，然后分散。

5 为了形成涂层，可根据需要调节本发明水分散液组合物中的离聚物树脂 (A) 和水的比例，使得每 100 重量份离聚物树脂 (A) 中的水为 100 - 2000 重量份，优选 500 - 1000 重量份。特别是，当使用本发明水分散液组合物作为防锈处理剂时，需要调节到该范围内以进行防锈处理。

10 还有，在使用本发明水分散液组合物形成涂层时，为了形成涂层，本发明水分散液组合物的粘度优选约 30 - 2000mPa · s，具体 50 - 1500mPa · s。特别是，当使用本发明水分散液组合物作为防锈处理剂时，需要调节到该范围内，这样涂料就能够形成防锈层。

还有，在本发明水分散液组合物中，离聚物树脂 (A) 水分散液的分散颗粒度一般为 0.1μm 或更低，优选 0.05μm 或更低。

15 本发明水分散液组合物可仅由上述离聚物树脂 (A) 组成，或者可包含上述 (2) - (4) 中任何组合方式的该离聚物树脂 (A) 水分散液、离聚物树脂 (A)、含环氧基化合物 (B)、和反应产物 (C)。特别是，当使用本发明水分散液组合物作为防锈处理剂时，包含 (2) - (4) 中任何组合形式的水分散液组合物可形成与可固化树脂涂层(如外油漆层)具有优异粘附性的防锈层，因此它是有用的。

20 所述水分散液组合物是通过以下方法进行制备，例如，一种将含环氧基化合物 (B) 溶解在离聚物树脂 (A) 水分散液中的方法；一种将含环氧基化合物 (B) 的水溶液与离聚物树脂 (A) 水分散液混合的方法；以及一种加热熔融离聚物树脂 (A)、含环氧基化合物 (B) 和水的混合物，然后乳化的间歇批量生产方法。特别优选的是，将含环氧基化合物 (B) 溶解在离聚物树脂 (A) 水分散液中的方法，或将含环氧基化合物 (B) 的水溶液与离聚物树脂 (A) 水分散液混合的方法。这
25 些方法优选在常温至 180 °C 下进行。

30 在水分散液组合物中，对离聚物树脂 (A)、含环氧基化合物 (B)、以及离聚物树脂 (A) 与含环氧基化合物 (B) 的至少一种反应产物 (C) 的浓度，没有特别限制，而且可根据用途、所用方法、所用装置、等进行适当调整。例如，当使用本发明水分散液组合物作为防锈处理剂时，可根据涂布方法、涂布装置、等来调整其浓度。(A)、(B) 和



(C) 的总量一般为 5 - 50 % 重量, 优选 10 - 40 % 重量。

另外, 在本发明水分散液组合物中, 对离聚物树脂 (A)、含环氧基化合物 (B)、以及离聚物树脂 (A) 与含环氧基化合物 (B) 的至少一种反应产物 (C) 的比例关系优选为 $(A) / [(B) + (C)] = 99/1$ 至 $50/50$, 特别优选为 $(A) / [(B) + (C)] = 90/10$ 至 $60/40$ 。当使用本发明水分散液组合物作为防锈处理剂时, 如果离聚物树脂 (A) 的比例超过上述范围, 那么所得防锈层与其上层油漆的粘附性下降, 另一方面, 如果离聚物树脂 (A) 的比例低于上述范围, 那么所得防锈层的耐腐蚀性将下降。

10 在不背离本发明目的的条件下, 除了上述离聚物树脂 (A)、含环氧基化合物 (B)、和反应产物 (C), 本发明水分散液组合物可根据需要包含其它组分, 例如, 各种树脂、配合剂等。其它组分的例子包括: 水溶性氨基树脂、固化剂、有机增稠剂、无机增稠剂、表面活性剂、水溶性多价金属盐、和其它的防锈助剂、防霉剂、紫外线吸收剂、热稳定剂、消泡剂、颜料、以及填料。

水溶性氨基树脂可用于提高涂层强度, 其例子包括水溶性三聚氰胺、六甲氧基三聚氰胺、甲氧基化苯并胍胺和甲氧基化脲树脂。固化剂的例子包括酚醛树脂。此外, 为了提高组合物的稳定性和调节其粘度, 混入有机增稠剂或无机增稠剂。有机增稠剂的例子包括聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯甲醚、聚环氧乙烷、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、羧甲基纤维素、甲基纤维素、和羟乙基纤维素。无机增稠剂的例子包括二氧化硅、活性粘土和膨润土。

表面活性剂可用于提高组合物的稳定性, 其例子包括非离子表面活性剂、和阴离子表面活性剂。颜料的例子包括钛白、铁红、酞菁、碳黑和永久黄。填料的例子包括碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡、滑石、氢氧化铝、硫酸钙、高岭土、云母、石棉、和硅酸钙。另外, 防锈助剂可用于提高由本发明水分散液组合物形成的涂层的防锈稳定性, 它包括水溶性多价金属盐, 如钼酸盐。

25 本发明水分散液组合物特别适用作一种用于防锈处理方法的防锈处理剂, 其中将该组合物涂覆到金属表面上, 形成具有优异耐腐蚀性和与上层油漆有良好粘附性的防锈层。



当使用本发明水分散液组合物作为防锈处理剂时，除了上述离聚物树脂（A）、和含环氧基化合物（B）、或反应产物（C）外，通过加入无机氧化物胶体，如二氧化硅或二氧化钛，可有效地提高耐腐蚀性。这些掺混物与 $[(A) + (B) + (C)]$ 之比优选为 0 - 0.6，更优选 0.2 - 0.4。如果混合比超过 0.6，所得防锈层与金属表面间的粘附性下降，而当该防锈层上涂覆外层油漆时，防锈层与金属表面间的粘附性、以及外层油漆与防锈层间的粘附性都将下降，因而并不可取。

防锈处理方法所适用的金属板的例子包括：各种金属板，如镀锌钢板、镀锌合金钢板、镀铝钢板、镀铝合金钢板、冷轧钢板和热轧钢板。此外，本发明的防锈处理方法还适用于锌板、铝板等。所用金属板可包含少量其它元素。

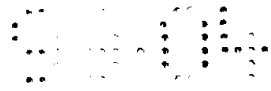
在本发明防锈处理方法中，防锈处理剂可通过喷涂、帘幕涂布、浇涂器、辊涂器、刷涂、浸涂等任何方式进行涂布。在将防锈处理剂涂覆到基质上之后，它可自然干燥，但优选进行烘干。烘烤温度为 60 - 250 °C，并加热 1 - 120 秒，这样可形成具有良好耐腐蚀性涂层的防锈层。

在该防锈处理方法中，根据防锈处理金属制品的用途、所用防锈处理剂、外层油漆的种类、厚度等，可适当选择基质上所形成的防锈层的厚度，而并不加以具体限制。一般来说，为了产生足够的防锈能力，而且当所涂防锈处理剂干燥之后，不会出现防锈层破损现象，涂层厚度优选为 0.1 - 20 μm，特别优选为 0.3 - 10 μm。

本发明防锈处理方法中，通过防锈处理剂处理形成的防锈层上，所涂覆的外层油漆优选为一种包含丙烯酸系树脂、丙烯酸改性醇酸树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂、邻苯二甲酸树脂、氨基树脂、聚酯树脂或氯乙烯等树脂的油漆。其中，由于与包含本发明防锈处理剂的防锈层之间具有特别优异的粘附性，所以，优选包含聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂或丙烯酸系树脂的油漆。

另外，该外层油漆可包含着色颜料，如钛白或碳黑，包含填料，如滑石，金属颜料，如铝粉或铜粉，以及防锈颜料，如铅红或硫酸铅等。该油漆还可包含分散剂、干燥剂、增塑剂、消泡剂、增稠剂、稳定剂、防结皮剂、防霉剂、抗菌剂、防冻剂等。

在通过本发明防锈处理方法得到的防锈处理金属制品中，根据防锈



处理金属制品的用途、所用防护层油漆的种类等，可适当调节外层油漆的涂层厚度，而并不具体加以限制。该值一般为约 5 - 300 μm ，特别优选约 10 - 200 μm 。

5 外层油漆可这样形成涂层，即，将其涂覆在防锈层上，加热干燥，然后固化。根据所涂外层油漆的种类、涂层厚度等，可适当调节干燥时间和温度。一般来说，干燥时间优选为 5 - 120 分钟，特别约 20 - 80 分钟。对于常温固化的防护层油漆来说，固化在约 1 周内完成。干燥温度一般为常温至 200 $^{\circ}\text{C}$ ，特别是 50 - 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

10 通过本发明防锈处理方法得到的防锈处理金属制品，其防锈层具有优异的耐水性和防锈性能，因此适用作汽车、家用电器、建筑材料等的部件。

实施例

以下，通过参考实施例和对比例，将对本发明进行更详细和具体的说明，但本发明并不局限于这些实施例。

15 评估方法

(防锈处理金属板的制备)

20 实施例 1 - 3 和对比例 1 中，将包含水分散液组合物的防锈处理剂涂覆在镀锌钢板、镀铁锌合金钢板、镀锌 55 % 铝钢板、或冷轧钢板上，其干燥涂层厚度为 1 μm ，然后在 200 $^{\circ}\text{C}$ (该板材所达到的温度：130 $^{\circ}\text{C}$) 下烘烤 45 秒，得到一种防锈处理金属板样品。

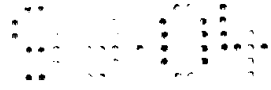
另外，实施例 4 - 5 和对比例 2 - 3 中，使用杆式涂布器，将三聚氰胺 - 醇酸树脂油漆 (AMIRAK, Kansai Paint Co. 的产品) 进一步涂覆在以上得到的防锈处理金属板样品上，其干燥涂层厚度为 3 μm ，然后在 200 $^{\circ}\text{C}$ (该板材所达到的温度：130 $^{\circ}\text{C}$) 下烘烤 45 秒，得到一种用于
25 评估外层油漆粘附性的样品。

(乳化性能)

在得到水分散液组合物之后，使用 100 目滤布进行过滤，然后测量未乳化产品的量。剩余部分可看作乳化产品，然后确定产率，该值可用作度量乳化性能。

30 (涂覆粘附性)

按照 JIS K5400 中所描述的横切粘附性试验方法，制备出其上有横



切口的试片，然后将粘合剂胶带（商品名 CELLOTAPE， Nichiban Co. 的产品）粘附在试片的各横切口上。然后，沿 90° 方向拉扯，迅速将粘合剂胶带剥离开，数出 100 个横切口上未被剥离的横切口数。数值（未被剥离的横切口数）/100 用于度量其粘附性，然后按照以下标准进行评估。

5 防锈层与金属表面间的粘附性：

○： 100/100-90/100

○： 80/100 或更高，但小于 90/100

△： 50/100 或更高，但小于 80/100

×： 小于 50/100

10 防锈层与外涂层间的粘附性：

○： 100/100-90/100

○： 80/100 或更高，但小于 90/100

△： 50/100 或更高，但小于 80/100

×： 小于 50/100

15 （未涂外层的防锈层的耐腐蚀性）

按照 JIS Z2371 中所描述的洒盐试验方法，在 35 °C 的环境温度下，将 5 % NaCl 水溶液喷洒到未涂外层的防锈处理金属板样品上。240 小时之后，测量白锈的生成百分比，然后按照以下标准评估耐腐蚀性。

×： 白锈的生成百分比为 100 - 50 %

20 △： 白锈的生成百分比为 25 % 或更高，但小于 50 %

○： 白锈的生成百分比为 10 % 或更高，但小于 25 %

○： 白锈的生成百分小于 10 %。

（实施例 1）

25 内容积 1.5 升的高压釜中，加入 240 克用 Mg 中和的乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物（MFR（190 °C）： 0.6 克/10 分钟，甲基丙烯酸含量： 15 % 重量，中和度： 54 %）、760 克水和 18.8 克氢氧化钾（未中和乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物中羧基的 0.8 个化学当量）。在将温度升至 170 °C 之后，搅拌所得混合物 2 小时，得到一种水分散液组合物。所得水分散液组合物的固体含量为 25.0，粘度为 125，pH 值为 11.5，且 100 目过筛的残余物百分数为 0.02 %，水分散液产率为 97.2 %。通过使用该水分散液组合物作为防锈处理剂，评估未涂外层的防锈层的耐腐蚀性，和评估防锈

30



层与金属表面间的粘附性。结果示于表 1。

(实施例 2)

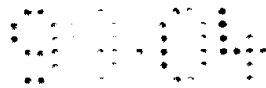
内容积 1.5 升的高压釜中，加入 250 克用 Zn 中和的乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物 (MFR (190 °C) : 0.7 克/10 分钟，甲基丙烯酸含量: 15 % 重量，中和度: 58 %)、750 克水和 22 克氢氧化钾 (未中和乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物中羧基的 0.9 个化学当量)。在将温度升至 170 °C 之后，搅拌所得混合物 2 小时，得到一种水分散液组合物。所得水分散液组合物的固体含量为 26.2，粘度为 123，pH 值为 12.1，且 100 目过筛的残余物百分数为 0.001 %。水分散液的产率为 98.2 %。通过使用该水分散液组合物作为防锈处理剂，评估未涂外层的防锈层的耐腐蚀性，和评估防锈层与金属表面间的粘附性。结果示于表 1。

(实施例 3)

内容积 1.5 升的高压釜中，加入 240 克用 Mg 中和的乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物 (MFR (190 °C) : 0.6 克/10 分钟，甲基丙烯酸含量: 15 % 重量，中和度: 54 %)、760 克水和 12.9 克氢氧化钾 (未中和乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物中羧基的 0.55 个化学当量)。在将温度升至 170 °C 之后，搅拌所得混合物 2 小时，得到一种水分散液组合物。所得水分散液组合物的固体含量为 13.0，粘度为 10，pH 值为 11.8，且 100 目过筛的残余物百分数为 27 %。水分散液的产率为 69 %。使用该水分散液组合物作为防锈处理剂，评估未涂覆外层的防锈层的耐腐蚀性，和评估防锈层与金属表面间的粘附性。结果示于表 1。

(对比例 1)

内容积 1.5 升的高压釜中，加入 275 克用 Na 中和的乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物 (MFR (190 °C) : 1.0 克/10 分钟，甲基丙烯酸含量: 15 % 重量，中和度: 55 %)、和 725 克水。在将温度升至 150 °C 之后，搅拌所得混合物 2 小时，得到一种水分散液组合物。所得水分散液组合物的固体含量为 27.7，粘度为 515，pH 值为 10.5，且 100 目过筛的残余物百分数为 0.001 %。水分散液的产率为 96.2 %。使用该水分散液组合物作为防锈处理剂，评估未涂覆外层的防锈层的耐腐蚀性，和评估防锈层与金属表面间的粘附性。结果示于表 1。



(实施例 4)

制备出 50 % 的四甘醇二缩水甘油醚水溶液，然后将 2.5 克的该水溶液加入在实施例 1 中所得的 100 克水分散液组合物中，搅拌，得到一种水分散液组合物。使用该水分散液组合物作为防锈处理剂，评估未涂覆外层的防锈层的耐腐蚀性，并评估防锈层与外涂层间、以及防锈层与金属表面间的粘附性。结果示于表 1。

(实施例 5)

按照实施例 4 中的相同方式，制备出水分散液组合物，只是使用在实施例 2 中得到的水分散液组合物来代替实施例 1 中得到的水分散液组合物。通过使用该水分散液组合物作为防锈处理剂，评估未涂覆外层的防锈层的耐腐蚀性，并评估防锈层与外涂层间、以及防锈层与金属表面间的粘附性。结果示于表 1。

(对比例 2)

按照实施例 4 中的相同方式，制备出水分散液组合物，只是使用对比例 1 中得到的水分散液组合物。通过使用该水分散液组合物作为防锈处理剂，评估未涂覆外层的防锈层的耐腐蚀性，并评估防锈层与外涂层间、以及防锈层与金属表面间的粘附性。结果示于表 1。

表 1

	所用金属板	未涂覆外层 试验中的耐 腐蚀性	防锈层与外 涂层间的粘 附性	防锈层与金 属表面间的 粘附性
实施例 1	镀锌钢板	○	×	○
	镀铁 - 锌合金钢板	○	×	○
	镀锌 - 55 % 铝钢板	○	△	○
	冷轧钢板	○	×	○
实施例 2	镀锌钢板	○	-	○
	镀铁 - 锌合金钢板	○	-	○
	镀锌 - 55 % 铝钢板	○	-	○
	冷轧钢板	△	-	○

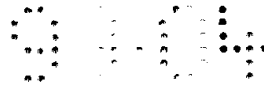
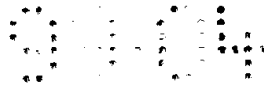


表 1 (续)

	所用金属板	未涂覆外层 试验中的耐 腐蚀性	防锈层与外 涂层间的粘 附性	防锈层与金 属表面间的 粘附性
实施例 3	镀锌钢板	○	-	○
	镀铁 - 锌合金钢板	○	-	○
	镀锌 - 55 % 铝钢板	○	-	○
	冷轧钢板	△	-	○
对比例 1	镀锌钢板	×	-	○
	镀铁 - 锌合金钢板	×	-	○
	镀锌 - 55 % 铝钢板	×	-	○
	冷轧钢板	×	-	○
实施例 4	镀锌钢板	○	○	○
	镀铁 - 锌合金钢板	○	○	○
	镀锌 - 55 % 铝钢板	○	○	○
	冷轧钢板	○	○	○
实施例 5	镀锌钢板	○	○	○
	镀铁 - 锌合金钢板	○	○	○
	镀锌 - 55 % 铝钢板	○	○	○
	冷轧钢板	○	○	○
对比例 2	镀锌钢板	×	○	○
	镀铁 - 锌合金钢板	×	○	○
	镀锌 - 55 % 铝钢板	△	○	○
	冷轧钢板	×	○	○

比较表 1 中所给出的实施例 1 - 3 和对比例 1 的结果, 可以看出, 比起包含 Na 中和离聚物水分散液的对比例 1 防锈处理剂, 包含 Zn 或 Mg 中和离聚物水分散液的本发明防锈处理剂可形成具有优异耐腐蚀性的防锈层。

另外, 比较表 1 中所给出的实施例 4 和 5 以及对比例 2 的结果, 可



可以看出，通过同时使用含环氧基化合物，包含 Zn 或 Mg 中和离聚物水分散液的本发明防锈处理剂不仅可保持其优异的耐腐蚀性，而且还提高了防锈层与外涂油漆层间的粘附性。

(实施例 6)

- 5 按照表 2 所给出的固体含量重量比 (二氧化硅胶体/水分散液组合物) ，于实施例 1 所得水分散液组合物中进一步加入二氧化硅胶体 (商品名: SNOWTEX N, Nissan Chemical Industries, Ltd) ，制备出包含水分散液组合物的防锈处理剂。将这种防锈处理剂涂覆到镀锌钢板上，形成具有 1 μ m 厚防锈层的样品。评估该样品的未涂覆外层的防锈层耐腐蚀性，并评估防锈层与金属表面间的粘附性。表 2 给出了这些结果。
- 10

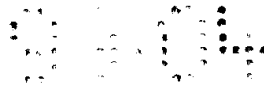
表 2

	二氧化硅胶体/水分散液组合物的比率	洒盐试验后的生成百分数 (%)	防锈层与金属表面间的粘附性
实施例 6	0	○	○
	0.05	○	○
	0.1	○	○
	0.2	○	○
	0.4	○	○
	0.6	○	○
	0.7	○	△
	1.0	○	×

- 从表 2 给出的实施例 6 的结果中，可以看出，耐腐蚀性可通过加入二氧化硅胶体来进一步提高。另外，可以看出，如果二氧化硅胶体/水分散液组合物的比率超过 0.6 ，那么防锈层与金属表面间的粘附性将下降。
- 15

本发明水分散液组合物充分满足了对所需性能的高要求，因此特别适用作铝箔、膜、纸等的热封剂、金属涂料、各种乳液的改性剂、油漆、粘合剂、防锈处理剂等。

- 20 另外，按照本发明水分散液组合物的制备方法，可高产率地制备出上述水分散液。



还有，本发明防锈处理剂所形成的防锈层具有优异的耐腐蚀性，而且当其上涂覆外层油漆时，可表现出优异的防护层油漆粘附性。为此，本发明防锈处理剂适用作镀锌钢板、镀锌合金钢板、镀铝钢板、镀铝合金钢板、冷轧钢板、热轧钢板、铝板、铝合金板等的防锈处理剂。

5 而且，按照本发明的防锈处理方法，可在金属表面上形成具有优异的耐腐蚀性、和优异的外层油漆粘附性的防锈层。

此外，由于本发明防锈处理金属制品在其表面上具有包含上述防锈处理剂的防锈层，因此它不仅表现出优异的耐腐蚀性，而且还具有优异的外层油漆涂覆粘附性。