

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96122666

※申請日期：96.6.22

※IPC分類：C09D175/04, B05D7/14,

一、發明名稱：(中文/英文)

C09D5/08, 7/12

經表面處理之金屬材及金屬表面處理劑

SURFACE TREATED METAL AND SURFACE TREATMENT AGENT

二、申請人：(共2人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 新日本製鐵股份有限公司 / NIPPON STEEL CORPORATION
2. 三井化學聚胺酯股份有限公司 / MITSUI CHEMICALS POLYURETHANES, INC.

代表人：(中文/英文)

1. 嶋宏 / SHIMA, HIROSHI
2. 桑原信隆 / KUWABARA, NOBUTAKA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本國東京都千代田區大手町二丁目6番3號
6-3, OTEMACHI 2-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO 100-8071, JAPAN
2. 日本國東京都港區東新橋1-5-2
1-5-2, HIGASHI-SHIMBASHI, MINATO-KU, TOKYO, JAPAN

國籍：(中文/英文)

- 1.~2. 日本 / JAPAN

三、發明人：(共5人)

姓名：(中文/英文)

1. 森下敦司 / MORISHITA, ATSUSHI
2. 布田雅裕 / FUDA, MASAHIRO
3. 金井洋 / KANAI, HIROSHI
4. 小菅宏 / KOSUGE, HIROSHI
5. 田和努 / TAWA, TSUTOMU

國籍：(中文/英文)

- 1.~5. 日本 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、 2006/06/23、 2006-174578
2. 日本、 2007/05/22、 2007-135983

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係一種經表面處理之金屬材及用以製得其薄膜之金屬表面處理劑，該經表面處理之金屬材係於金屬材表面的至少一部分上設有至少含聚胺酯樹脂及氧化矽之薄膜，且該聚胺酯樹脂含有矽氧烷鍵(siloxane bond)、矽醇基(silanol group)與其他官能基之脫水縮合鍵及矽醇殘基中之一種以上以及脲鍵，且相對於薄膜固體含量之含矽化合物總量為 1.6 質量% 以上 25 質量% 以下，此外，該脲鍵與胺基甲酸酯鍵(urethane bond)之總量相對於樹脂成分總量以氮原子量換算計係 0.1 質量% 以上 10 質量% 以下。

六、英文發明摘要：

The present invention provides a surface-treated metal material having a film formed on at least a portion of a surface of a metal material, the film containing at least polyurethane resin and silicon oxide, and a metal surface treatment agent used to obtain the surface-treated metal material. The polyurethane resin contains one or more of siloxane bond, dehydration-condensation bond of silanol group and different functional group, and silanol moiety, and urea bond. The sum of the siloxane bond, the dehydration-condensation bond of silanol group and different functional group, total amount of the silanol moiety, and the silicon oxide falls within a range of equal to or more than 1.6 wt% to equal to or less than 25 wt% for solids of the film. The ratio of the total amount of urea bond and urethane bond to the total amount of resin components falls within a range of equal to or more than 0.1 wt% to equal to or less than 10 wt%.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

技術領域

本發明係關於一種經表面處理之金屬材及金屬表面處理劑，其不含對環境造成高度負擔之6價鉻，且具有極高之耐蝕性能、良好之再塗塗料密著性、耐溶劑性、耐鹼性、加工性及耐傷性。

本申請案係以日本特願2006-174578號及日本特願2007-135983號作為基礎申請案，並納入該等申請案之內容。

【先前技術】

背景技術

於家庭電化製品、汽車及建築材料等各領域中，為了達到防鏽性或與上層塗料之密著性等目的，通常會對鋼板或經表面處理之鋼板施加鉻酸處理(chromate treatment)。然而，一般來說，由於鉻酸處理薄膜含有對環境造成高度負擔之6價鉻，近年來對於該6價鉻之無鉻化需求正逐漸提高，部分業界甚至已開始完全棄用6價鉻。

對於此等潮流，目前已有提出各種不含鉻之表面處理方法。舉例來說，關於以無機化合物為主體之薄膜，專利文獻1已揭示以含有正磷酸、鋁系溶膠及金屬系水溶膠之處理液進行處理之方法，專利文獻2揭示到以水玻璃、矽酸鈉與吡唑進行處理之方法，專利文獻3則揭示到進行塗覆矽酸鹽之方法。然而，無機系薄膜於加工成形時容易發生瑕疵，

且有與再塗塗料間之密著性不佳及用途受限等問題。此外，舉例來說，就對氯化鈉之耐蝕性而言，亦尚未獲得與鉻酸處理相較下能令人充分滿意的性能。

因此，目前正在探討幾種有可能取代習知鉻酸薄膜且
5 以有機薄膜為主體的薄膜。以有機化合物為主體之薄膜除了具有薄膜本身所有的阻擋腐蝕環境效果外，也具有成形性優異之特徵，可望成為不含鉻之薄膜。其中，特別是具有薄膜強韌之性質、密著性亦良好且以胺基甲酸酯樹脂為主體的薄膜可望成為不含鉻酸之薄膜。

10 迄今，已揭示了幾種以胺基甲酸酯樹脂薄膜為基礎之技術。例如，專利文獻4中，作為加工後薄膜密著性優異之例，已揭示到以胺基甲酸酯樹脂及二氧化矽之複合物質或混合物質為主成分之薄膜層的技術。此外，專利文獻5中，作為電鍍性及熔接性優異之薄膜例示，已揭示到設置一於
15 胺基甲酸酯樹脂中含有膠體二氧化矽或矽氧烷耦合劑以及特定金屬磷酸鹽之樹脂薄膜的技術，專利文獻6中則是揭示到，於金屬磷酸鹽中混合水性胺基甲酸酯樹脂及氧基羧酸化合物之處理液的技術。

然而，隨著被應用在逐漸增廣之各種用途上，所需求
20 的特性亦日趨嚴格，就專利文獻4~6所揭示之技術來說，所載胺基甲酸酯樹脂之內容並未針對樹脂結構之適性作充分的探討，特別是在耐鹼性、加工性及加工後耐蝕性等上難以確保加嚴性能，亦有無法獲得充分薄膜形成能而使耐溶劑性降低之虞。

此外，以賦予防鏽性為目的之例而言，已有：專利文獻7揭示到一種於導入有親水性成分之胺基甲酸酯樹脂中
添加矽氧烷耦合劑之薄膜的技術；專利文獻8則揭示到一種
於水性聚胺酯樹脂與水性聚烯烴樹脂之混合物中混合水性
5 二氧化矽、矽氧烷耦合劑、含硫羰基之化合物及磷酸離子
之防鏽塗覆劑的技術等。

但是，專利文獻7及8所記載之技術亦與專利文獻4相同，並未就樹脂結構之適性進行充分探討，而有難以確保
加嚴性能之虞。此外，由於專利文獻7及8之技術係混合有
10 矽氧烷耦合劑，致使溶液之反應性不安定，性能將因製造
條件而不均一。此外，由於兩者都無法期望有安定而充分
的交聯反應，而有以溶劑擦拭髒污時所需之耐溶劑性不佳
的問題。

另外，專利文獻9揭示一種使聚胺酯樹脂中含有矽醇基
15 之技術。然而，雖然該技術之溶液安定性良好，可製成一
具有高彈性率而足以耐受高面壓加工之連續成形的薄膜來
用作潤滑薄膜，但其並未作出考量到耐蝕性、耐溶劑性及
其他特性的薄膜設計及樹脂結構設計，仍有無法用作防鏽
薄膜來發揮性能之虞。

20 【專利文獻1】日本特公昭53-47774號公報

【專利文獻2】日本特公昭58-31390號公報

【專利文獻3】日本特開平4-293789號公報

【專利文獻4】日本特公平6-7950號公報

【專利文獻5】日本特公平6-71579號公報

【專利文獻6】日本特開2001-181855號公報

【專利文獻7】日本特開2001-59184號公報

【專利文獻8】日本特開2001-164182號公報

【專利文獻9】日本特開2001-234119號公報

5 【發明內容】

發明之揭示

本發明欲解決之課題

本發明有鑑於上述問題，注意到胺基甲酸酯系薄膜可用作取代鉻酸處理材之表面處理材，並找出可發揮其特性至最大限度的薄膜結構，目的在於提供一種經表面處理之金屬材及金屬表面處理劑，其等不含對環境造成高度負擔之6價鉻，並可解決上述耐蝕性、再塗塗料密著性、耐溶劑性、耐鹼性、加工性及耐傷性等諸產業課題，而在實際環境中非常耐用。

15 解決課題之手段

本案發明人就聚胺酯樹脂之結構及添加劑對金屬材之前述耐蝕性、再塗塗料密著性、耐溶劑性、耐鹼性、加工性及耐傷性所造成之影響作詳盡的探討，結果發現，若將含有矽醇基為首之鍵結且脲鍵及胺基甲酸酯鍵之含量為0.1質量%以上10質量%以下之聚胺酯樹脂與氧化矽混合而構成表面處理劑，可形成一在烘烤乾燥時安定且可獲得良好交聯反應之強韌薄膜，若將其塗覆於金屬材上形成胺基甲酸酯系樹脂薄膜，即可獲得經表面處理之金屬材，該經表面處理之金屬材能夠發揮優異之耐蝕性、與再塗塗料間

之密著性、耐溶劑性、耐鹼性、擠壓加工時之加工性及耐傷性等性能。

一般而言，熱可塑性薄膜為水性聚胺酯樹脂時，係分散於水中製成乳劑後，於塗布後之烘烤乾燥時配列熔著於被塗物上而形成薄膜者；但，單純的熱可塑性薄膜難以確保高度之耐水性、耐鹼性、耐溶劑性及防鏽性。因此，併用硬化劑來提高該等性能之改善手法被廣泛地使用。然而，併用硬化劑在確保硬化所需之烘烤溫度及處理劑安定性等觀點看來，具有在工業化上之課題。為了解決該等課題而精心探討，結果成功地設計出一種金屬表面處理劑及經表面處理之金屬材，其等可確保表面處理劑之安定性且藉較低溫之烘烤即可滿足以上揭性能為首之各種性能。意即，使聚胺酯樹脂中含有親水基之矽醇基，可使水中之乳劑水分散性(安定性)提高。此外，聚胺酯樹脂中所含矽醇基將於烘烤乾燥過程中彼此鍵結(形成矽氧烷鍵)，而可於乳劑中及乳劑之間造成交聯結構。因此，不僅可提高樹脂之交聯密度，亦可提高薄膜之造膜性，及提高薄膜之防鏽性(氧氣及水等腐蝕因子之遮蔽效果)、耐鹼性及耐溶劑性等諸性能。再者，因矽醇基與基底金屬材結合，亦可獲得與基底金屬材之密著性提高的效果。該等矽醇基之交聯反應可藉由較一般硬化劑之反應更低之烘烤來獲得，因此尤其適合難以進行高溫烘烤的情況。

此外，將聚胺酯樹脂中之脲鍵及胺基甲酸酯鍵的含量設計成適當之量，可藉此製得一種對金屬材及再塗塗料之

密著性與硬度、延伸等特性獲得平衡之良好薄膜，進而兼顧耐傷性與加工性。另，透過添加氧化矽，聚胺酯樹脂中之矽醇基與氧化矽之矽醇基將形成矽氧烷鍵，可更有效率地進行交聯反應，並提高耐蝕性及密著性。再者，添加氧化矽亦可提高薄膜本身的強韌性，進而提高薄膜之耐傷性。

該等效果可透過在樹脂骨架結構中導入環狀化合物或芳香族化合物而進一步提高。因具有環狀化合物或芳香環之化合物結構安定，除可提高作為聚合物之樹脂強度，亦有提高薄膜之耐溶劑性的作用。此外，由於同時使電子分布產生配向性，與金屬材及再塗塗料間容易產生氫結合，亦有使密著性良好之作用。透過將該等環狀化合物或芳香族化合物適量地組入樹脂構造中，可確保優異之耐傷性、耐溶劑性及再塗塗料密著性。

此外，構成前述聚胺酯樹脂之多元醇中，導入適當量之分支結構單體可更提高薄膜形成時之交聯反應性，藉由提高交聯密度可提高耐蝕性、耐溶劑性及耐鹼性。

再者，為了使聚胺酯樹脂分散於水中，使骨架結構中適當含有羧基或磺酸基，並於水分散時使用某種特定之中和劑使其自乳化，藉此可提高薄膜形成時之造膜性。意即，可提高薄膜之防鏽性(氧氣及水等腐蝕因子之遮蔽效果)、耐鹼性及耐溶劑性等諸性能。特別是使用烷醇胺作為中和劑可提高薄膜之造膜性。再者，透過使用易揮發且沸點 150°C 以下的中和劑，可使烘烤乾燥後薄膜中之殘存量減低，藉此提高薄膜之造膜性，而可進一步提高性能。此外，使羧

基或磺酸基之含量、中和劑之種類及量最適化，亦可提高表面處理劑之安定性。

再者，於薄膜中添加適當量之聚烯烴樹脂，可提高耐蝕性及加工性。這是因為聚烯烴樹脂在腐蝕因子之障壁性及柔軟性上較為優異，藉由與前述聚胺酯樹脂複合，可獲得性能平衡性更優異之薄膜。

此外，更可於薄膜中添加磷酸化合物來提高耐蝕性。這被認為是因為磷酸化合物的下述效果而有助於提高耐蝕性而致，即：磷酸化合物與基底之鐵及鍍鋅等之金屬表面反應而形成沉澱薄膜的效果；及，提高樹脂薄膜之交聯密度的效果。為含有下述成分之薄膜時，性能平衡最為優異且作為表面處理劑之安定性亦良好，即：特定量之磷酸化合物，係由選自銨、鈉、鈣及鎂之磷酸鹽中的1種以上構成者；前述聚胺酯樹脂或前述聚胺酯樹脂與聚烯烴樹脂之混合樹脂；及，特定量之氧化矽。

另外，於該等表面處理劑中導入特定之交聯劑，而產生除了矽醇基之交聯反應外的其他交聯反應，藉此可以較低之烘烤溫度形成薄膜並同時加速反應速度。該交聯劑係由含碳二醯亞胺(carbodiimido)基之化合物、含二氫噁唑(oxazoline)基之化合物及有機鈦酸酯化合物中之1種以上構成者時，效果最為顯著。特別是，若併用2種以上，各別之交聯劑所具有的特徵複合後，可獲得更佳之性質。例如，交聯劑亦為高分子體時，除了有樹脂與樹脂交聯之作用以外，亦被賦予交聯劑高分子體本身所具有之特性。具體來

說，透過交聯劑骨架之高分子體及所結合之有機高分子體，與金屬材及再塗塗料間之密著性、耐溶劑性以及耐鹼性將提高。

更可適當添加潤滑性賦予劑，使表面之摩擦特性依目的而變化，製得低摩擦係數之製品及加工性優異之表面處理金屬材。潤滑性賦予劑可列舉如水分散性之聚乙烯樹脂、四氟化乙烯樹脂、硬脂酸化合物及天然石蠟等。其中，尤以使用聚乙烯樹脂時，將顯示出明顯之潤滑性減低效果，甚為理想。

將金屬表面處理劑塗布於金屬材上再烘烤乾燥，即可獲得前述經表面處理之金屬材。特別是於 Zn 系鍍覆鋼板上塗布預定膜厚而形成之經表面處理之金屬材時，將出現明顯的效果。此外，形成於經表面處理之金屬材上之薄膜中，若源自矽醇基之鍵結量、氧化矽之含量、聚烯烴樹脂含量及磷酸化合物之含量在特定組成之範圍內，且處於特定情況下時，效果將增至最大。

再者，塗布於前述金屬材之薄膜在 25℃ 下之彈性率為 0.2GPa 以上 20GPa 以下時，可獲得能夠耐受連續成形引起之模具溫度上昇的薄膜，除可確保良好之加工性外，亦可作為潤滑薄膜加以應用。

亦即，本發明之主旨係如下所述。

(1) 一種經表面處理之金屬材，係於金屬材表面之至少一部分上設有至少含聚胺酯樹脂及氧化矽之薄膜者；

該聚胺酯樹脂含有矽氧烷鍵、矽醇基與其他官能基之

脫水縮合鍵及矽醇殘基之中的一種以上以及脲鍵；且

該矽氧烷鍵、矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵及矽醇殘基的總量與該氧化矽之合計量相對於該薄膜之固態含量係落在下述數學式所示之範圍內：

5
$$1.6\text{質量}\% \leq ((W_a + W_b + W_c + W_d)/W) \times 100 \leq 25\text{質量}\%$$

W：薄膜固態含量之全質量

W_a：形成矽氧烷鍵(-Si-O-Si-)之矽質量

W_b：形成矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵(-Si-O-R-；R為Si以外之元素)之矽質量

10 W_c：形成矽醇殘基(-Si-OH)之矽質量

W_d：形成氧化矽之矽質量

又，該胺基甲酸酯鍵與脲鍵之總量相對於樹脂成分總量係落在下述數學式所示之範圍內：

$$0.1\text{質量}\% \leq ((T_a + T_b)/T) \times 100 \leq 10\text{質量}\%$$

15 T：薄膜固態含量中之樹脂成分質量

T_a：形成脲鍵(-NH-CO-NH-)之氮質量

T_b：形成胺基甲酸酯鍵(-NH-CO-O-)之氮質量。

(2) 如(1)之經表面處理之金屬材，其中該聚胺酯樹脂之骨架中，更含有環狀化合物及芳香族化合物中之至少1
20 種。

(3) 如(2)之經表面處理之金屬材，其中該聚胺酯樹脂之骨架中所含之該環狀化合物係環己醇(cyclohexanol)基、環戊醇(cyclopentanol)基、異佛爾酮(isophorone)基及二環己基中之一種以上；且，該聚胺酯樹脂骨架中所含之該芳香

族化合物係雙酚(bisphenol)基、甲酚(cresol)基及二苯基中之一種以上。

(4) 如(1)~(3)中任一之經表面處理之金屬材，其中該含有聚胺酯樹脂之薄膜更含有5質量%以上40質量%以下之聚
5 烯烴樹脂。

(5) 如(1)~(4)中任一之經表面處理之金屬材，其中該含有聚胺酯樹脂之薄膜更含有磷酸化合物，且換算為磷計0.1質量%以上10質量%以下。

(6) 如(1)~(5)中任一之經表面處理之金屬材，其中該含有聚胺酯樹脂之薄膜更含有選自於由：含碳二醯亞胺
10 (carbodiimido)基之化合物、含二氫噁唑(oxazoline)基之化合物及鈦化合物所構成群組中之一種以上者。

(7) 如(1)~(6)中任一之經表面處理之金屬材，其中該含有聚胺酯樹脂之薄膜在25℃下之彈性率為0.5GPa以上
15 20GPa以下。

(8) 如(1)~(7)中任一之經表面處理之金屬材，其中該經表面處理之金屬材上更含有潤滑性賦予劑，且該潤滑性賦予劑佔薄膜固態含量之1質量%以上40質量%以下。

(9) 一種金屬表面處理劑，含有聚胺酯樹脂及氧化矽；
20 該聚胺酯樹脂含有矽氧烷鍵、矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵及矽醇殘基中之一種以上以及脲鍵；且

該矽氧烷鍵、矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵及矽醇殘基之總量與該氧化矽之合計量相對於該金屬表面處理劑之固態含量係落在下述數學式所示之範圍內：

$$1.6 \text{ 質量} \% \leq ((W_a + W_b + W_c + W_d) / W) \times 100 \leq 25 \text{ 質量} \%$$

W：薄膜固態含量之全質量

W_a：形成矽氧烷鍵(-Si-O-Si-)之矽質量

W_b：形成矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵

5 (-Si-O-R-；R為Si以外之元素)之矽質量

W_c：形成矽醇殘基(-Si-OH)之矽質量

W_d：形成氧化矽之矽質量

又，該脲鍵與胺基甲酸酯鍵之總量相對於樹脂成分總量係落在下述算數所示之範圍內：

10
$$0.1 \text{ 質量} \% \leq ((T_a + T_b) / T) \times 100 \leq 10 \text{ 質量} \%$$

T：薄膜固態含量中之樹脂成分質量

T_a：形成脲鍵(-NH-CO-NH-)之氮質量

T_b：形成胺基甲酸酯鍵(-NH-CO-O-)之氮質量。

(10) 如(9)之金屬表面處理劑，其中該聚胺酯樹脂之骨架中含有環狀化合物及芳香族化合物中之至少1種。

15

(11) 如(10)之金屬表面處理劑，其中該聚胺酯樹脂骨架中所含之該環狀化合物含有環己醇基、環戊醇基、異佛爾酮基及二環己基中之一種以上，且該聚胺酯樹脂骨架中所含之該芳香族化合物含有雙酚基、甲酚基及二苯基中之一種以上。

20

(12) 如(9)項之金屬表面處理劑，其中該聚胺酯樹脂為水分散性或水溶性，並含有羧基或磺酸基。

(13) 如(12)之金屬表面處理劑，其中該聚胺酯樹脂之酸當量為1000~3000。

(14) 如(12)之金屬表面處理劑，其中該聚胺酯樹脂於水分散時之中和劑為烷醇胺(alkanolamine)。

(15) 如(12)之金屬表面處理劑，其中該聚胺酯樹脂於水分散時之中和劑之沸點為150°C以下。

5 (16) 如(9)~(15)中任一之金屬表面處理劑，其更含有聚烯烴樹脂，且該聚烯烴樹脂相對於不揮發性固態含量之總量為5質量%以上40質量%以下。

(17) 如(9)~(16)中任一之金屬表面處理劑，其更含有磷酸化合物，且該磷酸化合物相對於薄膜固態含量之總量換
10 算為磷係0.1質量%以上10質量%以下。

(18) 如(17)之金屬表面處理劑，其中該磷酸化合物係一選自於由銨、鈉、鈣及鎂所構成群組中之1種以上金屬的磷酸鹽。

(19) 如(9)~(18)中任一之金屬表面處理劑，其含有選自
15 於由含碳二醯亞胺基之化合物、含二氫噁唑基之化合物及有機鈦酸酯化合物所構成群組中之一種以上來作為該聚胺酯樹脂之交聯劑。

(20) 如(9)~(19)中任一之金屬表面處理劑，其更含有潤滑性賦予劑，且該潤滑性賦予劑相對於不揮發性固態含量
20 之總量為1質量%以上40質量%以下。

發明之效果

依照本發明，可提供一種不含對環境造成高度負荷之6價鉻且在性能上亦兼具可取代習知鉻酸之性能的經表面處理之金屬材，及用以製得該薄膜之金屬表面處理劑。因此，

本發明在今後作為環保處理劑及材料上極有希望，對於各產業領域之助益亦甚大。

【實施方式】

本發明之最佳實施形態

5 茲就實施本發明之最佳形態詳細說明如下。

在金屬材表面之至少一部份上塗布金屬表面處理劑再烘烤乾燥，即可製得本發明之經表面處理之金屬材。使用在金屬表面處理劑之聚胺酯樹脂係一種含有矽醇基之聚胺酯樹脂，且特徵在於：聚胺酯樹脂之脲基量及胺基甲酸酯基量在樹脂成分總量中所佔之組成比換算成氮原子係0.1
10 質量%以上10質量%以下。即，特徵在於：矽氧烷鍵、矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵及矽醇殘基的總量與氧化矽之合計量相對於薄膜之固態含量係落在下述數學式所示之範圍內。

15 $1.6\text{質量}\% \leq ((W_a + W_b + W_c + W_d)/W) \times 100 \leq 25\text{質量}\%$

W：薄膜固態含量之全質量

W_a：形成矽氧烷鍵(-Si-O-Si-)之矽質量

W_b：形成矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵
(-Si-O-R-；R為Si以外之元素)的矽質量

20 W_c：形成矽醇殘基(-Si-OH)之矽質量

W_d：形成氧化矽之矽質量

使分子內至少含有1個以上活性氫基之水解性含矽化合物與聚胺酯預聚物反應後，溶解或分散於水中，藉由水解即可形成一於樹脂中含有矽醇基之聚胺酯樹脂。聚胺酯

預聚物則可透過使每1分子平均具有至少2個活性氫基之化合物與每1分子平均具有至少2個異氰酸酯基之化合物反應而製得。或者，亦可使每1分子內具有至少1個以上活性氫基之水解性含矽化合物、每1分子平均具有至少2個活性氫基之化合物、以及每1分子平均具有至少2個異氰酸酯基之化合物同時反應。於本發明中，可使預定量之鏈延長劑與該聚胺酯樹脂反應而高分子量化，此時，將胺基甲酸酯樹脂之脲基量與胺基甲酸酯基量之合計量控制成，佔樹脂成分總量之組成比換算成氮原子為0.1質量%以上10質量%以下，即可製得兼顧高耐蝕性與再塗塗料密著性、耐溶劑性、耐鹼性、加工性及耐傷性的薄膜。

前述分子內中至少具有1個以上活性氫基之水解性含矽化合物係指：可透過水分而水解之加水分解性基與矽原子結合而成之基。該水解性基之具體例可列舉如：氫原子、鹵素原子、烷氧基、醯氧基、胺基、醯胺基、胺氧基及巰基等。該等之中，從水解性較小且容易處理的觀點來看，以烷氧基為宜。前述水解性基通常對1個矽原子係於1~3個之範圍內結合，但以塗布後之水解性矽基之反應性、耐鹼性、耐溶劑性等觀點來看，以結合2~3個者為佳。

前述於分子內至少具有1個以上活性氫基之水解性含矽基化合物可列舉如 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽氧烷、 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基三乙氧基矽氧烷、 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基二甲氧基矽氧烷、 γ -(2-胺基乙基)胺基丙基二乙氧基矽氧烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽氧烷、 γ -胺基丙基三

乙氧基矽氧烷、 γ -胺基丙基二甲氧基矽氧烷、 γ -胺基丙基二乙氧基矽氧烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽氧烷、 γ -巰基丙基甲基二甲氧基矽氧烷、 γ -巰基丙基三乙氧基矽氧烷及 γ -巰基丙基二乙氧基矽氧烷等，但從有效地助益薄膜形成的觀點來看，宜將矽醇基導入構成聚胺酯樹脂之分子間，且宜為具有2個以上活性氫基之水解性含矽基化合物。

為了賦予聚胺酯樹脂優異之交聯反應性與性能，相對於聚胺酯樹脂之全固態含量，矽醇基之含量換算成矽宜為0.1質量%以上5質量%以下。若不足0.1質量%則無法適度地幫助交聯反應而效果不佳，超過5質量%則除了效果飽和外，表面處理劑之安定性將降低。以0.5質量%以上3質量%以下更佳。

就前述每1分子平均具有至少2個活性氫基之化合物而言，舉例來說，具有活性氫基之化合物可列舉如具有胺基、氫氧基及巰基之化合物，但若考慮與異氰酸酯基之反應速度及塗布後之機械物性，具有氫氧基之化合物之反應速度快而較理想。此外，從保持塗膜機械物性良好之觀點來看，該具有活性氫基之化合物的官能基數量宜為2~6，尤宜為2~4。此外，從最後將賦予塗膜性能之胺基甲酸酯鍵含量及製造上之作業性等觀點來看，該具有活性氫基之化合物的分子量宜為200~10000，且尤宜為300~5000。

該具有活性氫基之化合物可列舉如聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯醯胺多元醇、丙烯酸多元醇、聚胺酯多元醇或該等之混合物。

此外，前述每1分子平均具有至少2個異氰酸酯基之化合物可列舉如：三亞甲基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、1, 2-伸丙基二異氰酸酯、1, 2-伸丁基二異氰酸酯、2, 3-伸丁基二異氰酸酯、1, 3-伸丁基二異氰酸酯、2, 4, 4-三甲基六亞甲
5 基二異氰酸酯、2, 2, 4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯及2, 6-二異氰酸酯甲基己酸酯等之脂肪族異氰酸酯；1, 3-環戊烷二異氰酸酯、1, 4-環己烷二異氰酸酯、1, 3-環己烷二異氰酸酯、3-異氰酸酯甲基-3, 5, 5-三甲基環己基異氰酸酯、4,
10 4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、甲基-2, 4-環己烷二異氰酸酯、甲基-2, 6-環己烷二異氰酸酯、1, 2-雙(異氰酸基甲基)環己烷、1, 4-雙(異氰酸基甲基)環己烷、1, 3-雙(異氰酸基甲基)環己烷等脂環族二異氰酸酯；間二甲苯二異氰酸酯、間苯二異氰酸酯、對苯二異氰酸酯、4, 4'-二苯基二異氰酸
15 酯、1, 5-萘二異氰酸酯、4, 4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2, 4-甲伸苯基二異氰酸酯、2, 6-甲伸苯基二異氰酸酯、4, 4'-甲苯胺二異氰酸酯、聯大茴香胺二異氰酸酯及4, 4'-二苯基醚二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯； ω , ω' -二異氰酸酯-1, 3-二甲基苯、 ω , ω' -二異氰酸酯-1, 4-二甲基苯及 ω , ω' -二異氰
20 酸酯-1, 4-二乙基苯等芳香脂肪族二異氰酸酯；三苯基甲烷-4, 4'-4''-三異氰酸酯、1, 3, 5-三異氰酸酯苯及2, 4, 6-三異氰酸酯甲苯等三異氰酸酯；4, 4'-二苯基二甲基甲烷-2, 2', 5, 5'-四異氰酸酯等含四異氰酸酯之聚異氰酸酯單體；從前述聚異氰酸酯單體衍生出之二聚物、三聚物、二縮脲(biuret)、

脲基甲酸酯(allophanate)、從碳二醯亞胺與前述聚異氰酸酯單體獲得之聚異氰酸酯衍生物，如乙二醇、丙二醇及丁二醇等分子量不足200之低分子量多元醇的前述異氰酸酯單體附加物；以及，聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯醯胺多元醇、丙烯酸多元醇及聚胺酯多元醇等之前述聚異氰酸酯單體附加物等。

舉例來說，前述鏈延長劑可使用習知之聚胺化合物等。此種聚胺化合物可列舉如：乙二胺、1,2-丙二胺、1,6-六亞甲基二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、異佛爾酮二胺、4,4'-二環己基二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二環己基甲烷二胺及1,4-環己烷環己烷二胺等二胺類；二乙三胺、二丙三胺、三乙四胺及四乙五胺等聚胺類；羥乙基聯胺、羥乙基二乙三胺、2-[(2-胺基乙基)胺基]乙醇及3-胺基丙烷二醇等具有胺基與氫氧基之化合物；聯胺類；以及酸胼類等。該等聚胺化合物可單獨使用，亦可使用2種以上之混合物。

將該等鏈延長劑與分子內至少具有1個以上活性氫基之水解性含矽基化合物一起以預定量混合至聚胺酯預聚物，即可將胺基甲酸酯樹脂之脲基量與胺基甲酸酯基量之合計量所佔樹脂成分總量之組成比控制在換算為氮原子係0.1質量%以上10質量%以下。此外，鏈延長劑宜以下述比率混合，即，相對於聚胺酯預聚物總量，換算成氮原子係0.1質量%以上10質量%以下。不足0.1質量%之混合量無法獲得目的之脲量，將使耐溶劑性、與基底金屬材及再塗塗料間之密著性、耐蝕性及耐傷性降低，超過10質量%之混

含量則薄膜變得過硬而使加工性降低。

此外，使前述聚胺酯樹脂含有環狀化合物(即含有脂肪族環或芳香族環之化合物)，可提高薄膜之強度及耐溶劑性。此種環狀化合物有下述兩種，即：作為取代基而與胺基甲酸酯樹脂之主鏈結合者，及，作為側鏈而結合者。此外，具有脂肪族環之化合物可列舉如含環己醇基之化合物、含環戊醇基之化合物、含異佛爾酮基之化合物及含二環己基之化合物等。具有芳香族環之化合物可列舉如含雙酚基之化合物、含甲酚基之化合物及含二苯基之化合物等。此種具有脂肪族環或芳香族環之化合物的含量，以相對於聚胺酯樹脂之全固態含量的化合物總量之質量%計，宜為0.1質量%以上30質量%以下。若不足0.1質量%則效果不足，超過30質量%則使薄膜之造膜性降低，將使加工性及薄膜本身之密著性降低。

此外，於構成前述聚胺酯樹脂之多元醇分子中含有具分枝結構之單體，可藉此更提高薄膜形成時之交聯反應性，提高交聯密度而提升耐蝕性、耐溶劑性及耐鹼性。具有分枝結構之單體可列舉如三羥甲基丙烷(Trimethylolpropane)、異戊四醇(Pentaerythritol)及蓖麻油等。就添加量而言，前述單體的質量%相對於聚胺酯樹脂之全固態含量宜為0.1質量%以上30質量%以下。若不足0.1質量%則缺乏效果，但超過30質量%則薄膜硬度變得過高，使加工性及薄膜本身之密著性降低。

此外，為了使聚胺酯樹脂分散於水中，而於聚胺酯預

聚物中導入親水性基。欲導入親水性基時，舉例而言，使至少一種以上分子內具有至少1個以上活性氫基且含有羧基、磺酸基、磺酸根基、環氧基及聚環氧乙烷基等親水性基的化合物在製造前述聚胺酯預聚物時共聚合即可。親水性基選擇羧基或磺酸基，將顯示出特別優異之水分散性以及在處理劑中之乳劑安定性。再者，羧基或磺酸基之含量以酸當量計宜為1000~3000。若不足1000則乳劑安定性不足，處理劑之安定性降低，但若超過3000，耐鹼性及耐溶劑性將降低。前述含親水性基之化合物可列舉如：2, 2-二羥甲基丙酸(2,2-Dimethylol Propionic Acid)、2, 2-二羥甲基丁酸、2, 2-二羥甲基戊酸、二氧基馬來酸、2, 6-二氧基苯甲酸、3, 4-二胺基苯甲酸等含羧基之化合物或該等之衍生物，或是將該等共聚合而製得之聚酯多元醇；馬來酸酐、鄰苯二甲酸酐、琥珀酸酐、苯偏三甲酸酐(trimellitic anhydride)、均苯四甲酸酐等具有無水基之化合物與具有活性氫基之化合物反應而成之含羧基化合物或是該等之衍生物，例如2-氧基乙磺酸、酚磺酸、磺基苯甲酸、磺基琥珀酸、5-磺基異苯二甲酸及對胺基苯磺酸(sulfanilic acid)等含磺酸化合物及該等之衍生物，或是將該等共聚合而製得之聚酯多元醇；以及，含有至少3質量%以上之環氧乙烷(ethylene oxide)的重複單位且於聚合物中含有至少1個以上活性氫基之分子量300~10000的聚乙烯-聚烷烯共聚物等含非離子性基之化合物，或是將該等共聚合而製得之聚醚酯多元醇等。共聚合時可單獨使用該等含親水性之化合物，

亦可組合2種以上使用。

為了能夠良好地溶解或分散於水中，前述聚胺酯樹脂可使用中和劑。能夠用來中和之中和劑可列舉如：氨水、三乙胺、三乙醇胺、三異丙醇胺、三甲基胺及二甲基乙醇
5 胺等之第3級胺；及，氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫氧化鈣等之鹼金屬、鹼土族金屬之氫氧化物等鹼性物質。但從造膜性及表面處理劑安定性之觀點看來，宜使用三乙醇胺及二甲基乙醇胺等之烷醇胺。再者，中和劑之沸點宜於150℃以下。若沸點超過150℃，烘烤乾燥後中和劑將多量地殘存於
10 薄膜中，使薄膜之造膜性降低，並使耐蝕性、耐鹼性及耐溶劑性降低。該等中和劑可單獨使用，亦可以2種以上之混合物使用。至於中和劑之添加方法，可直接添加於前述聚胺酯預聚物中，亦可於溶解或分散至水中時再添加於水中。中和劑之添加量相對於羧基等親水性基為0.1~2.0當
15 量，且更宜為0.3~1.3當量。

此外，為了使含有前述羧基等親水性基之聚胺酯預聚物的水溶解性或水分散性更佳，亦可使用界面活性劑。此種界面活性劑可使用聚環氧乙烯壬基苯基醚及聚環氧乙烯-氧基丙烯嵌段共聚物等之非離子系界面活性劑，或是月桂
20 基硫酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉等陰離子系界面活性劑。然而，從耐蝕性、耐鹼性及耐溶劑性等性能來看，仍以不含界面活性劑之不含皂型為宜。

使該聚胺酯樹脂含有羧基或磺酸基，酸當量為1000~3000，且水分散時之中和劑選擇沸點150℃以下之烷

醇胺，藉此，可不使用界面活性劑而在自乳化下水分散，烘烤乾燥後之薄膜造膜性最為提高。亦即，特別可使耐蝕性、耐鹼性及耐溶劑性等各種性能最為提高。

此外，合成前述聚胺酯預聚物時，亦可使用有機溶劑。

- 5 使用有機溶劑時，對水的溶解度相對較高者為宜，此種有機溶劑之具體例可列舉如丙酮、乙基甲基酮、乙腈、N-甲基吡咯烷酮等。

此外，為了促進本發明之聚胺酯樹脂所具有之矽醇基形成矽氧烷鍵，亦可添加硬化催化劑。於本發明之聚胺酯樹脂中，強鹼性第3級胺可使該聚胺酯樹脂在塗膜化時耐水性及耐溶劑性不惡化而特異地作為矽氧烷鍵之形成催化劑發揮效能，可有效率地導入交聯構造。該強鹼性第3級胺的特徵為pKa達11以上，特別是1, 8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7烯(DBU, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene)或1, 6-二氮雜雙環[3.4.0]壬-5-烯(1,6-diazabicyclo[3.4.0]non-5-ene)。係此種硬化催化劑之強鹼性第3級胺可於聚胺酯預聚物合成時、聚胺酯預聚物合成後或是聚胺酯預聚物分散或溶解於水後進行添加均可。

此外，本發明之聚胺酯乳劑中，以改善塗膜形成性為目的時，亦可依需要添加造膜輔劑。此種造膜輔劑之具體例可列舉如：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、己醇、辛醇、2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇單異丁酸酯等醇類；溶纖劑(cellosolve)、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、二乙二醇單乙基醚、乙二醇二甲基醚、二乙二醇單丁基醚、

丙二醇單乙基醚、丙二醇單丁基醚、二丙二醇單異丁基醚、
三丙二醇單乙基醚及三丙二醇單異丁基醚等醚類；丁基乙
酸酯溶纖劑(butyl cellosolve acetate)、二乙二醇單丁基醚乙
酸酯、二丙二醇單丁基醚乙酸酯及三丙二醇單異丁基醚乙
5 酸酯等甘醇醚酯類等。該等造膜輔劑亦可依需要而單獨使
用或使用2種以上之混合物。

此外，本發明之薄膜中，除了聚胺酯樹脂以外，亦可
混合其他樹脂。此時，僅須為滿足下述條件之量，即可適
量地添加之：使矽氧烷鍵、矽醇基與其他官能基之脫水縮
10 合鍵及源自含矽醇殘基之矽醇基的鍵結總量與氧化矽之合
計量相對於薄膜固態含量，換算成矽量係1.6質量%以上25
質量%以下；且，脲鍵與胺基甲酸酯鍵之總量相對於樹脂
成分總量，換算成氮原子量係0.1質量%以上10質量%以
下。亦即，矽氧烷鍵、矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵
15 及矽醇殘基的總量與氧化矽之合計量，相對於薄膜固態含
量係落在下述數學式所示的範圍內：

$$1.6\text{質量}\% \leq ((W_a + W_b + W_c + W_d)/W) \times 100 \leq 25\text{質量}\%$$

W：薄膜固態含量之全質量

W_a：形成矽氧烷鍵(-Si-O-Si-)之矽質量

20 W_b：形成矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵
(-Si-O-R-；R為Si以外之元素)的矽質量

W_c：形成矽醇殘基(-Si-OH)之矽質量

W_d：形成氧化矽之矽質量

且，脲鍵與胺基甲酸酯鍵之總量相對於樹脂成分總量

落在下述數學式所示範圍中時，可適量地進行配合。

$$0.1 \text{ 質量} \% \leq ((Ta+Tb)/T) \times 100 \leq 10 \text{ 質量} \%$$

T：薄膜固態含量中之樹脂成分質量

Ta：形成脲鍵(-NH-CO-NH-)之氮質量

5 Tb：形成胺基甲酸酯鍵(-NH-CO-O-)之氮質量

於此，前述「樹脂成分總量」的含意如下：薄膜中僅含有聚胺酯樹脂時係指聚胺酯樹脂總量；含有聚胺酯樹脂以外之其他樹脂時則是指聚胺酯樹脂及其他樹脂之合計量。此外，前述之其他樹脂可例示如：環氧樹脂、丙烯酸
10 樹脂、聚烯烴樹脂、聚酯樹脂及聚醚樹脂等。進行複合之樹脂以聚烯烴樹脂為宜。如前述，薄膜中含有聚胺酯樹脂與聚烯烴樹脂時，由於係在製成薄膜時具有強韌之性質且密著性亦優異的聚胺酯樹脂中，含有腐食因子遮蔽性及柔軟性優異之聚烯烴樹脂，藉此，可使薄膜具有複合效果，
15 即，在具有強度及密著性的同時，進一步提高薄膜耐蝕性及加工性。聚烯烴樹脂之含量宜為5質量%以上40質量%以下。不足5質量%則上述複合效果不彰，40質量%以上則聚胺酯樹脂之特性無法充分發揮。

接著，針對氧化矽說明如下。氧化矽可列舉如二氧化矽等。氧化矽僅須為可安定地分散於水中且不產生沉澱之化合物即可，其中，尤以使用膠體二氧化矽時提高耐溶劑性及耐蝕性的效果顯著，較為理想。例如，可因應表面處理劑的pH，使用「絲諾特斯(Snowtex)O」、「絲諾特斯OS」、
20 「絲諾特斯OXS」、「絲諾特斯N」、「絲諾特斯NS」、「絲諾

特斯NXS」(均為日產化學工業社製)等市售之膠體二氧化矽粒子，或「絲諾特斯UP」「絲諾特斯PS」(日產化學工業社製)等之纖維狀膠體二氧化矽等。

宜使氧化矽之含量相對於薄膜固態含量換算成矽係
5 1.5質量%以上20質量%以下。若不足1.5質量%效果不彰，超過20質量%則除了效果飽和而不經濟之外，將使加工性及耐蝕性降低。為經表面處理之金屬材時，較佳之薄膜中之矽含量為：相對於薄膜之全固態含量，氧化矽與源自矽醇基之鍵結的合計量為1.6質量%以上25質量%以下。

10 接著，針對磷酸化合物說明如下。磷酸化合物可列舉如磷酸三銨、磷酸氫二銨、磷酸二氫銨、磷酸鉀、磷酸二氫鉀、磷酸鈉、磷酸氫二鈉、磷酸二氫鈉、磷酸二氫鈣、磷酸氫鎂及磷酸二氫鎂等。其中，使用磷酸三銨、磷酸氫二銨及磷酸二氫銨等之磷酸銨系化合物、磷酸鈉、磷酸氫
15 二鈉及磷酸二氫鈉等之磷酸鈉系化合物、磷酸二氫鈣等之磷酸鈣系化合物、磷酸氫鎂及磷酸二氫鎂等之磷酸鎂系化合物中之至少1種化合物時，提高耐溶劑性及耐蝕性之效果顯著而較理想。只要該等呈現水溶性或是可溶於酸或鹼，即可因應表面處理劑之pH來加以使用，且不論是單純之化
20 合物或是水合物等均可使用。

磷酸化合物之含量相對於薄膜之固態含量，換算為磷宜為0.1質量%以上10質量%以下。若不足0.1質量%效果不彰，超過10質量%則對薄膜之水合性增加而使耐蝕性降低。

再者，為了使交聯反應可藉更低之烘烤溫度來有效率

地進行，同時使交聯劑本身所具有之特性附加到薄膜的手段，舉例來說，可在交聯劑及添加劑上設法。交聯劑只要是水溶性或水分散性者均可使用，其中，特別是使用選自含碳二醯亞胺基之化合物、含噁唑啉基之化合物及有機鈦酸酯化合物中之1種以上為佳。

含碳二醯亞胺基之化合物可列舉如芳香族碳二醯亞胺化合物及脂肪族碳二醯亞胺化合物等，主要是與羧基及氫氧基等活性氫基形成交聯結構。可例示如 Carbodilite V-02、Carbodilite V-02-L2、Carbodilite E-01、Carbodilite E-02、Carbodilite E-03A、Carbodilite E-04(以上均為商品名，日清紡社製)。

含噁唑啉基之化合物可例示如 Epocros K-2010E、Epocros K-2020E、Epocros K-2030E、Epocros WS-500、Epocros WS-700(以上為商品名，日本觸媒社製)。含噁唑啉基之化合物主要是與羧基反應而形成交聯結構。

有機鈦酸酯化合物可例示如 Orgatix TC-300(二羥基雙(乳酸銨)鈦；松本製藥工業社製)、TC-400(二異丙氧基鈦雙(三乙醇)鋁酸酯；松本製藥工業社製)等。鈦化合物主要係與羧基及氫氧基等活性氫基形成交聯結構。

該等交聯劑之較佳添加量雖亦依樹脂之酸當量值而異，但從薄膜之硬化性、延伸度及硬度等物性上的平衡性來看，相對於主樹脂(本發明中係聚胺酯樹脂)之交聯劑全量的固態含量比宜為5質量%以上50質量%以下。

更可藉由適當地添加潤滑賦予劑而在保持良好性能的

同時，製得低摩擦係數之製品，進而獲得加工性及耐傷性優異之經表面處理之金屬材。代表性的潤滑性賦予劑可列舉如水分散性之聚乙烯樹脂、四氟化乙烯樹脂、硬脂酸化合物及天然石蠟等。其中，使用聚乙烯樹脂及四氟化乙烯樹脂時，減低潤滑性之效果顯著而較為適宜。此外，前述潤滑性賦予劑可藉由包含在薄膜中之型態來賦予潤滑性，或是以存在於薄膜表面之型態來賦予潤滑性。就存在於薄膜表面的情況而言，除了可於薄膜形成後塗布潤滑性賦予劑之外，亦有原本包含於薄膜中之潤滑性賦予劑浮上而存在於表面中的狀況。

潤滑性賦予劑換算成處理薄膜之固態含量宜為 1 質量 % 以上 40 質量 % 以下。不足 1 質量 % 效果不彰，超過 40 質量 % 則除了摩擦係數降低之效果飽和外，薄膜形成能將降低而使耐蝕性降低。

本發明所用之金屬材並未特別受限，舉例而言，Al 鎮靜鋼板、添加有 Ti、Nb 等之極低碳鋼板、於該等中添加有 P、Si、Mn 等強化元素之高強度鋼板、於該等鋼板上施加各種鍍覆而成之材料以及以不鏽鋼為代表之含 Cr 鋼等各種材料均可適用。此外，亦可應用在其他金屬上，如 Al 及 Al 系合金材料、金屬 Ti 及 Ti 系合金材料、Mg 系合金材料等及 Fe 系以外之金屬材料。其中，雖亦有防鏽塗層之必要性較低者，但亦可作為防傷及裝飾性塗層來加以應用。該等之中，以應用在 Zn 系鍍覆鋼板時尤佳。

鋼材之被覆層並未特別受限，但特別是施加有 Zn 鍍層

或Zn-Ni、Zn-Fe、Zn-Mg、Zn-Al、Zn-Cr、Zn-Ti、Zn-Mn、Zn-Al-Mg、Zn-Al-Si、Zn-Al-Mg-Si等之Zn系合金鍍層者顯示出最優異之特性，而可取代鉻酸鹽薄膜。此外，亦可應用在Al或Al與Si、Zn及Mg中之至少1種所構成的合金上，如Al-Si系合金、Al-Zn系合金及Al-Si-Mg合金等之Al系鍍層，或是Sn與Zn之合金鍍層等。

金屬材除板狀以外，亦可應用在鋼管等之管狀物、鋼板樁及H型鋼等之板樁狀(sheet piles)物以及棒鋼及線材等線狀物等各種形狀之金屬材。

10 本發明之薄膜厚度在一般用途上宜為0.1 μ m以上5 μ m以下。不足0.1 μ m對耐蝕性的助益不大。5 μ m以上則效果飽和而不經濟。

舉例來說，形成之薄膜中含有矽氧烷鍵、矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵、1種以上矽醇殘基及氧化矽，換算成矽量合計1.6質量%以上25質量%以下，且構成前述所說明之薄膜的各種成分透過使用質量分析、螢光X射線分析、核磁共振分光分析、紅外線分光分析、X射線光電子分光分析及X射線微量分析等已知之方法或是將該等方法組合，即可定量分析出。於此，舉例來說，本發明中之前述「其他官能基」係指，氫氧基、胺基、異氰酸酯基、醯亞胺基、噁唑啉基、環氧基及烷氧基等，與矽醇基反應形成脫水縮合鍵或交聯鍵結之官能基的總稱。

金屬材為板狀物時，大多會受到壓縮成形加工，因此薄膜彈性率宜具有較高之值。於本發明中，形成於金屬材

上之聚胺酯樹脂系薄膜之彈性率在 25°C 下宜為 0.5GPa 以上
20 GPa 以下。此時之彈性率係以利用微小硬度計而從樹脂薄
膜之壓入深度求出之動性儲藏彈性模數(E')表示。此一動性
儲藏彈性模數不足 0.5GPa 時，薄膜之硬度不足，而有因引
5 縮加工等強烈之加工致使薄膜剝離或受損之虞。超過 20GPa
時，薄膜變得過硬而延伸率降低，有加工性及加工後之耐
蝕性不佳之虞。

對金屬材塗布表面處理劑時，可使用噴霧塗布法、輥
塗法、刮棒塗布法(Bar coating)、浸漬法及靜電塗布法等習
10 知方法。至於烘烤乾燥，可藉由利用熱風乾燥爐、誘導加
熱爐、近紅外線爐及直火爐等之習知方法進行，或是藉由
組合該等之方法進行即可。另，依所用樹脂之種類，可利
用紫外線及電子線等能量線使其硬化。加熱溫度以板到達
之溫度來看，宜為 $100^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。若不足 100°C ，則至充分
15 交聯需要長時間之乾燥，並不實際。又，超過 250°C 則有機
樹脂產生熱分解，將對耐蝕性產生不良影響。在工業上
 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 更佳。此外，加熱乾燥後之冷卻可利用水冷及氣
冷等習知方法或其等的組合。

本發明中，形成聚胺酯樹脂系薄膜前，可對金屬材施
20 加磷酸鹽處理薄膜等之化學轉化處理薄膜，或是以相同薄
膜之2段處理甚或以上的多層化處理，藉此可依需要來更提
高耐蝕性或賦予機能。此外，就鍍覆後之處理而言，可在
化學轉化處理前，進行無花紋(Zero Spangle)處理(熔融鍍覆
後之外觀均勻處理)、退火處理(鍍層之改質處理)及用以調

整表面狀態及材質之調質軋延等，但本發明並未特別加以限定而均可適用。

實施例

以下，顯示本發明之製造例及實施例俾以更詳細地說明本發明，但本發明並不僅侷限於下述實施例。

<製造例1：聚胺酯樹脂A>

於裝有攪拌機、戴氏冷卻器(Dimroth condenser)、氮導入管、二氧化矽凝膠乾燥管及溫度計之四口燒瓶中，加入1, 3-雙(異氰酸酯甲基)環己烷145.37g、二羥甲基丙酸20.08g、新戊基二醇15.62g、分子量1000之聚碳酸酯二醇74.93g及用作溶劑之乙腈64.00g，於氮大氣下升溫至75℃，並攪拌3小時。此時，脬基與胺基甲酸酯基之含量換算成氮原子合計為3.3質量%。確認已達到預定之胺當量，再使該反應液降溫至40℃後，加入三乙胺(沸點89℃)15.16g，更添加用作硬化催化劑之1, 8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7烯(DBU)0.25g，而獲得聚胺酯預聚物之乙腈溶液。於將該聚胺酯預聚物327.82g、KBM-602(信越化學工業(株)製)23.55g及聯胺單水合物11.43g溶解於水700.00g而成之水溶液中，使用均化器(Homodisper)使其分散以進行鏈延長反應並乳化，更於50℃、150mmHg之減壓下餾除合成聚胺酯預聚物時所使用之乙腈，藉此製得實質上不含溶劑、固態含量濃度30質量%、黏度30mPa·s(25℃)且酸當量2000之聚胺酯樹脂乳劑A。此外，該樹脂之純薄膜在25℃下之彈性率為3.5GPa。另，製造例1~5中，係使用Fischer Instrument K.K.

社製之超微小硬度試驗機「Fischer Scope H-100」，以測定溫度25°C測定彈性率。

<製造例2：聚胺酯樹脂B>

於裝有攪拌機、戴氏冷卻器、氮導入管、二氧化矽凝
5 膠乾燥管及溫度計之四口燒瓶中，加入1,3-雙(異氰酸酯甲基)環己烷143.57g、二羥甲基丙酸21.56g、新戊基二醇3.35g、雙酚A之PO₂莫耳附加物55.34g、分子量1000之聚碳酸酯二醇32.18g及用作溶劑之乙腈64.00g，於氮大氣下升溫至75°C，並攪拌3小時。此時，脬基與胺基甲酸酯基之含量
10 換算成氮原子合計為4.5質量%。確認已達到預定之胺當量，再使該反應液降溫至40°C後，加入三乙胺(沸點89°C)16.25g，更添加用作硬化催化劑之1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7烯(DBU)0.25g，而獲得聚胺酯預聚物之乙腈溶液。於將該聚胺酯預聚物331.77g、KBM-602(信越化學工業(株)
15 製)21.33g及聯胺單水合物10.34g溶解於水700.00g而成之水溶液中，使用均化器(Homodisper)使其分散以進行鏈延長反應並乳化，更於50°C、150mmHg之減壓下餾除合成聚胺酯預聚物時所使用之乙腈，藉此製得實質上不含溶劑、固態含量濃度30質量%、黏度30mPa·s(25°C)且酸當量1900之聚
20 胺酯樹脂乳劑B。此外，該樹脂之純薄膜在25°C下之彈性率為4.8GPa。

<製造例3：聚胺酯樹脂C>

於裝有攪拌機、戴氏冷卻器、氮導入管、二氧化矽凝膠乾燥管及溫度計之4口燒瓶中，加入1,3-雙(異氰酸酯甲基)

環己烷139.35g、二羥甲基丙酸21.39g、新戊基二醇8.32g、三羥甲基丙烷7.14g、分子量1000之聚碳酸酯二醇79.81g及用作溶劑之乙腈64.00g，於氮大氣下升溫至75℃，並攪拌3小時。此時，脬基與胺基甲酸酯基之含量換算成氮原子合計為2.3質量%。確認已達到預定之胺當量，再使該反應液降溫至40℃後，加入三乙胺(沸點89℃)16.12g，更添加用作硬化催化劑之1, 8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7烯(DBU)0.25g，而獲得聚胺酯預聚物之乙腈溶液。於將該聚胺酯預聚物314.58g、KBM-602(信越化學工業(株)製)20.77g及聯胺單水合物10.08g溶解於水700.00g而成之水溶液中，使用均化器(Homodisper)使其分散以進行鏈延長反應並乳化，更於50℃、150mmHg之減壓下餾除合成聚胺酯預聚物時所使用之乙腈，藉此製得實質上不含溶劑、固態含量濃度30質量%、黏度30mPa·s(25℃)且酸當量1900之聚胺酯樹脂乳劑C。此外，該樹脂之純薄膜在25℃下之彈性率為3.3GPa。

<製造例4：聚胺酯樹脂D>

於裝有攪拌機、戴氏冷卻器、氮導入管、二氧化矽凝膠乾燥管及溫度計之四口燒瓶中，加入1, 3-雙(異氰酸酯甲基)環己烷145.37g、二羥甲基丙酸20.08g、新戊基二醇15.62g、分子量1000之聚碳酸酯二醇74.93g及用作溶劑之乙腈64.00g，於氮大氣下升溫至75℃，並攪拌3小時。此時，脬基與胺基甲酸酯基之含量換算成氮原子合計為6.8質量%。確認已達到預定之胺當量，再使該反應液降溫至40℃

後，加入二甲基乙醇胺(沸點 135°C)13.37g，更添加用作硬化催化劑之1, 8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7烯(DBU)0.25g，而獲得聚胺酯預聚物之乙腈溶液。於將該聚胺酯預聚物327.98g、KBM-602(信越化學工業(株)製)23.69g及聯胺單水合物11.49g溶解於水700.00g而成之水溶液中，使用均化器(Homodisper)使其分散以進行鏈延長反應並乳化，更於 50°C 、150mmHg之減壓下餾除合成聚胺酯預聚物時所使用之乙腈，藉此製得實質上不含溶劑、固態含量濃度30質量%、黏度 $30\text{mPa}\cdot\text{s}(25^{\circ}\text{C})$ 且酸當量2000之聚胺酯樹脂乳劑D。此外，該樹脂之純薄膜在 25°C 下之彈性率為5.5GPa。

<製造例5：聚胺酯樹脂E>

於裝有攪拌機、戴氏冷卻器、氮導入管、二氧化矽凝膠乾燥管及溫度計之四口燒瓶中，加入4, 4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)155.87g、二羥甲基丙酸27.36g、新戊基二醇1.93、1, 6-己二醇4.39g、由己二酸、新戊基二醇及1, 6-己二醇所構成且分子量1000之聚酯多元醇111.38g及用作溶劑之N-甲基吡咯烷酮130g，於氮大氣下升溫至 80°C ，並攪拌4小時。此時，脬基與胺基甲酸酯基之含量換算成氮原子合計為15質量%。確認已達到預定之胺當量，再使該反應液降溫至 40°C 後，加入三乙胺(沸點 89°C)20.00g進行中和反應，而獲得聚胺酯預聚物之N-甲基吡咯烷酮溶液。於將該聚胺酯預聚物436.41g及聯胺單水合物7.77g溶解於水543.81g中而成之水溶液中，使用均化器(Homodisper)使其分散以進行鏈延長反應並乳化，而製得固態含量濃度33質

量%、黏度 $100\text{mPa}\cdot\text{s}(25^{\circ}\text{C})$ 且酸當量1500之聚胺酯樹脂乳劑E。此外，該樹脂之純薄膜在 25°C 下之彈性率為 20.3GPa 。

以與製造例1之聚胺酯樹脂A完全相同之原料及製造方法，製造將酸當量調整為800之聚胺酯樹脂Aa，酸當量調整
5 為3500之聚胺酯樹脂Ab，中和劑從三乙胺(沸點 89°C)變更
為2-胺基-2-甲基-1-丙醇(沸點 165°C)之聚胺酯樹脂Ac，變更
為氨水之聚胺酯樹脂Ad。接著，使用前述各種聚胺酯樹脂，
混合表1所示之各種添加劑，而製得金屬表面處理劑。

【表 1】

表 1 表面處理劑組成：()內數值為相對於處理劑中全固態含量之質量%

符號	水性聚胺酯樹脂	其他樹脂	脲基+胺基甲 酸酯基量 (氮換算質量)	膠體二氧化矽	添加劑 1	交聯劑	固態 潤滑劑	備考
a	聚胺酯樹脂 A(72)		3.3	膠體二氧化矽 F(25)	磷酸氫二鉍(3)	—	—	實施例
b	聚胺酯樹脂 B(72)		4.5	膠體二氧化矽 F(25)	磷酸氫二鉍(3)	—	—	
c	聚胺酯樹脂 C(72)		2.3	膠體二氧化矽 F(25)	磷酸氫二鉍(3)	—	—	
d	聚胺酯樹脂 D(72)		6.8	膠體二氧化矽 F(25)	磷酸氫二鉍(3)	—	—	
e	聚胺酯樹脂 A(70)		3.3	膠體二氧化矽 F(7)	磷酸三鉍(5)	交聯劑 H(18)	—	
f	聚胺酯樹脂 A(70)		3.3	膠體二氧化矽 F(9)	磷酸三鉍(2)+ 磷酸氫二鈉(1)	交聯劑 J(18)	—	
g	聚胺酯樹脂 A(69)		3.3	膠體二氧化矽 F(15)	磷酸氫二鈉(1)	交聯劑 H(10)+ 交聯劑 K(5)	—	
h	聚胺酯樹脂 A(60)		3.3	膠體二氧化矽 F(30)	磷酸三鉍(5)+ 磷酸氫二鈉(5)	—	—	
j	聚胺酯樹脂 A(63)		3.3	膠體二氧化矽 F(25)	磷酸二氫鎂(12)	—	—	
k	聚胺酯樹脂 A(82)		3.3	膠體二氧化矽 G(15)	磷酸二氫鈣(3)	—	—	
m	聚胺酯樹脂 A(71)		3.3	膠體二氧化矽 F(15)	磷酸氫二鉍(2) +磷酸二氫鎂(2)	—	聚乙烯(10)	
n	聚胺酯樹脂 A(71)		3.3	膠體二氧化矽 F(15)	磷酸三鉍(2)+ 磷酸氫二鈉(2)	—	聚乙烯(10)	
p	聚胺酯樹脂 A(67)		3.3	膠體二氧化矽 F(20)	磷酸三鈉(3)	交聯劑 K(7)	聚乙烯(3)	
q	聚胺酯樹脂 A(62)	聚烯烴 樹脂(10)	2.8	膠體二氧化矽 F(25)	磷酸氫二鉍(3)	—	—	
r	聚胺酯樹脂 A(40)	聚烯烴 樹脂(30)	1.9	膠體二氧化矽 G(9)	磷酸三鉍(2)+ 磷酸氫二鈉(1)	交聯劑 J(18)	—	
s	聚胺酯樹脂 A(47)	聚烯烴 樹脂(20)	2.3	膠體二氧化矽 F(20)	磷酸三鈉(3)	交聯劑 K(7)	聚乙烯(3)	
a1	聚胺酯樹脂 Aa(72)		3.3	膠體二氧化矽 F(25)	磷酸氫二鉍(3)	—	—	比較例
a2	聚胺酯樹脂 Ab(72)		3.3	膠體二氧化矽 F(25)	磷酸氫二鉍(3)	—	—	
a3	聚胺酯樹脂 Ac(72)		3.3	膠體二氧化矽 F(25)	磷酸氫二鉍(3)	—	—	
a4	聚胺酯樹脂 Ad(72)		3.3	膠體二氧化矽 F(25)	磷酸氫二鉍(3)	—	—	
t	聚胺酯樹脂 E(80)		15	膠體二氧化矽 F(15)	磷酸三鉍(5)	—	—	
u	聚胺酯樹脂 A(75)		15	膠體二氧化矽 F(20)	磷酸氫二鈉(5)	—	—	
v	聚胺酯樹脂 A(95)		3.3	—	磷酸氫二鈉(5)	—	—	
w	聚胺酯樹脂 A(100)		3.3	—	—	—	—	
x	聚胺酯樹脂 A(37)		3.3	膠體二氧化矽 F(60)	磷酸三鉍(2)+ 磷酸氫二鈉(1)	—	—	

表 1 所示處理劑中之聚烯烴樹脂、膠體二氧化矽及交聯劑之詳情如下。

5 聚烯烴樹脂：HYTEC S-3121(東邦化學工業社製)

膠體二氧化矽 F：絲諾特斯 N(日產化學工業社製)

膠體二氧化矽 G：絲諾特斯 NS(日產化學工業社製)

交聯劑 H：碳二醯亞胺化合物；Carbodilite E-03A(日清紡社製)

交聯劑J：噁唑啉化合物；Epocros WS-700(日本觸媒社製)

交聯劑K：有機鈦酸酯化合物；Orgatix TC-400(松本製藥工業社製)

固態潤滑劑：聚乙烯系；Chemipearl W500(三井化學社製)

5 金屬板係使用下述金屬材料。

L：鋅電鍍鋼板；板厚1.0mm，鍍層附著量 20g/m^2

M：鋅-Ni合金電鍍鋼板；板厚0.8mm，鍍層附著量 20g/m^2

N：熔融鍍鋅鋼板；板厚0.9mm，鍍層附著量 50g/m^2

P：熔融鋅-鐵合金鍍覆鋼板；板厚0.8mm，鍍層附著量 45g/m^2

10 Q：熔融鋅-11%Al-3%Mg-0.2%Si；板厚0.8mm，鍍層附著量 60g/m^2

R：熔融鋅-55%Al；板厚0.8mm，鍍層附著量 75g/m^2

S：不鏽鋼板；板厚0.5mm，肥粒鐵系不鏽鋼板，鋼成分：

C；0.008質量%、Si；0.07質量%、Mn；0.15質量%、P；0.011

15 質量%、S；0.009質量%、Al；0.067質量%、Cr；17.3質量%、Mo；1.51質量%、N；0.0051質量%、Ti；0.22質量%、殘餘部分Fe及不可避免的不純物質。

金屬板於使用前進行鹼脫脂，經水洗、乾燥後使用。

再以刮棒塗布器於其上塗布表1所示之表面處理劑，以熱風

20 乾燥爐烘烤乾燥後，經水洗、乾燥而用作供試材。烘烤乾燥時之爐溫為 300°C ，到達溫度係令板到達溫度為 150°C 。

如此獲得之供試材的詳情係示於表2。

【表 2】

表 2 塗裝後之樣本內容

區分	編號	鋼板	處理薄膜					
			種類	厚度 (μm)	磷量 (質量%)	源自聚胺酯樹脂矽醇基 之鍵結 [※] 的矽量(質量%)	氧化矽之矽量 (質量%)	薄膜中矽量之 合計(質量%)
實施例	1	L	a	1.2	0.8	0.8	11.7	12.5
	2	L	b	1.1	0.8	0.7	11.7	12.4
	3	L	c	1.1	0.8	0.6	11.7	12.3
	4	L	d	1.0	0.8	0.9	11.7	12.6
	5	L	e	1.1	1	0.8	3.3	4.1
	6	L	f	1.1	0.8	0.8	4.2	5.0
	7	L	g	1.0	0.2	0.8	7.0	7.8
	8	L	h	1.1	2.1	0.7	14.0	14.7
	9	L	j	1.0	3.4	0.7	11.7	12.4
	10	L	k	0.9	0.8	0.9	7.0	7.9
	11	L	m	1.1	0.9	0.8	7.0	7.8
	12	L	n	1.0	0.9	0.8	7.0	7.8
	13	L	p	1.2	0.6	0.8	9.3	10.1
	14	L	q	1.0	0.8	0.7	11.7	12.4
	15	L	r	1.1	0.8	0.4	4.2	4.6
	16	L	s	1.0	0.6	0.5	9.3	9.8
	17	M	a	1.2	0.8	0.8	11.7	12.5
	18	M	g	1.0	0.2	0.8	7.0	7.8
	19	M	s	1.1	0.6	0.5	9.3	9.8
	20	N	a	1.2	0.8	0.8	11.7	12.5
	21	N	g	1.0	0.2	0.8	7.0	7.8
	22	N	s	0.9	0.6	0.5	9.3	9.8
	23	P	a	1.2	0.8	0.8	11.7	12.5
	24	P	g	1.0	0.2	0.8	7.0	7.8
	25	P	s	1.0	0.6	0.5	9.3	9.8
	26	Q	a	1.2	0.8	0.8	11.7	12.5
	27	Q	g	1.0	0.2	0.8	7.0	7.8
	28	Q	s	1.1	0.6	0.5	9.3	9.8
	29	R	a	1.2	0.8	0.8	11.7	12.5
	30	R	g	1.0	0.2	0.8	7.0	7.8
	31	R	s	1.0	0.6	0.5	9.3	9.8
	32	S	a	1.2	0.8	0.8	11.7	12.5
	33	S	g	1.0	0.2	0.8	7.0	7.8
	34	S	s	0.9	0.6	0.5	9.3	9.8
	35	L	h	2.9	0.8	0.7	14.0	14.7
	36	L	h	0.7	0.8	0.7	14.0	14.7
	37	L	a1	1.2	0.8	0.8	11.7	12.5
	38	L	a2	1.2	0.8	0.8	11.7	12.5
	39	L	a3	1.2	0.8	0.8	11.7	12.5
	40	L	a4	1.2	0.8	0.8	11.7	12.5
比較例	10	L	t	1.1	1	1	7.0	7.0
	42	L	u	1.1	1	1	9.3	9.3
	43	L	v	1.1	1	1	0	1.1
	44	L	w	1.0	0	0	0	1.1
	45	L	x	1.0	0.8	1.8	28.0	28.4

※「源自聚胺酯樹脂矽醇基之鍵結」係表示：矽氧烷鍵、矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵以及矽醇殘基。

5 對製作出之供試材進行以下評估。

(1)薄膜密著性

於供試材之薄膜面上以美工刀刻下1mm之棋盤方格，再以埃氏(Ericksen)試驗機擠出7mm使塗膜面凸出後，進行膠帶剝離試驗。棋盤方格的刻入法、Ericksen擠出法及膠帶剝離之方法則以JIS-K5400.8.2及JIS-K5400.8.5記載之方法為準實施之。膠帶剝離後之評估係依照JIS-K5400.8.5記載之評估例圖而進行10分滿分評估。

(2)再塗塗料密著性

以刮棒塗布器於供試材之表面上塗布三聚氰胺醇酸塗料(melamine alkyd paint)(舒博拉克100，日本塗料社製)至乾燥膜厚20 μ m，以120 $^{\circ}$ C烘烤25分鐘而製出塗板。放置一晝夜後浸漬於沸騰水中30分鐘，取出並放置1日後，刻入間隔1mm之棋盤方格狀傷痕，並於該部分貼上玻璃紙膠帶(Cellophane tape，Nichiban株式會社製)，觀察剝離後之薄膜狀態並以下述基準評估之。棋盤方格之刻入法及剝離膠帶之方法係以JIS-K5400.8.2及JIS-K5400.8.5記載之方法為準實施者。

5：剝離個數0

4：剝離個數5以下

3：剝離個數10以下

20 2：剝離個數50以下

1：剝離個數51以上

(3)耐溶劑性

對供試材之薄膜面實施乙基甲基酮之摩擦試驗。於15mm ϕ 之矽酮橡膠製圓柱前端部分上固定紗布，使其含有

乙基甲基酮5mL後，以荷重4.9N之條件滑動10次。帶密封(tape-seal)該試驗片之邊緣與裏面，進行鹽水噴霧試驗(JIS-Z-2371)。觀察48小時後之白鏽發生狀況，並以下述基準評估之。

- 5 5：無白鏽發生
- 4：白鏽發生不足1%
- 3：白鏽發生1%以上不足5%
- 2：白鏽發生5%以上不足20%
- 1：白鏽發生20%以上

10 (4)耐鹼性

將供試材置於55°C之鹼脫脂劑(Surfcleaner 53，日本塗料社製)2質量%水溶液(pH12.5)中一邊攪拌一邊進漬2分鐘後，帶密封(tape-seal)試驗板之邊緣與裡面，再進行鹽水噴霧試驗(JIS-Z-2371)。觀察72小時後之白鏽發生狀況並以以下

15 下基準評估。

- 5：無白鏽發生
- 4：白鏽發生不足1%
- 3：白鏽發生1%以上不足5%
- 2：白鏽發生5%以上不足20%
- 20 1：白鏽發生20%以上

(5)耐蝕性

(i)平板：

對端面及裏面已密封之平板試驗片實施JIS-Z2371所規定之鹽水噴霧試驗(SST)，並以240小時後之白鏽發生率

評估之。耐蝕性評估基準係顯示如下。

- 5：無白鏽發生
- 4：白鏽發生不足1%
- 3：白鏽發生1%以上不足5%
- 5 2：白鏽發生5%以上不足20%
- 1：白鏽發生20%以上

(ii)加工材：

針對已密封端面及裏面之平板試驗片，在中央部施加7mm之Ericksen加工後，實施JIS-Z2371所規定之鹽水噴霧試驗(SST)，再以120小時後Ericksen部分的白鏽發生率進行評估。耐蝕性評估基準係如下所示。

- 5：無白鏽發生
- 4：白鏽發生不足1%
- 3：白鏽發生1%以上不足5%
- 15 2：白鏽發生5%以上不足20%
- 1：白鏽發生20%以上

(6)加工性及耐傷性

以Z3(出光興產製)及G-6231F(日本工作油社製)作為加工油，塗油後實施角筒拉深加工(Square Shell Deep-Drawing)，觀察試驗後之外觀並評估之。以間隔(Blank)徑100mm、角筒沖壓幅寬50mm、肩R5mm、摺疊壓力(fold pressure)9.8kN之條件進行拉拔加工。

- 5：無變化
- 4：薄膜些微變色

3：薄膜變色或發生些微加工傷痕

2：發生加工傷痕或發生些微空泡

1：發生嚴重加工或嚴重薄膜剝離

【表 3】

5

表 3 試驗結果一覽

區分	編號	薄膜 密著性	再塗塗料 密著性	耐溶 劑性	耐鹼性	耐蝕性		加工性・耐傷性		綜合評估 ※
						平板部	加工部	G6231F	Z3	
實施例	1	10	5	4	4	5	4	4	4	G
	2	10	5	5	5	5	5	4	4	VG
	3	10	5	4	4	5	5	4	4	VG
	4	10	5	4	5	5	5	4	4	VG
	5	10	5	5	5	5	4	4	4	VG
	6	10	5	5	5	5	5	4	4	VG
	7	10	5	5	5	5	5	4	4	VG
	8	10	5	4	4	5	4	4	4	G
	9	10	5	4	4	5	4	4	4	G
	10	10	5	4	5	5	4	4	4	VG
	11	10	5	4	4	5	5	5	5	VG
	12	10	5	4	5	5	5	5	5	VG
	13	10	5	5	5	5	5	5	5	VG
	14	10	5	4	4	5	5	4	4	VG
	15	10	5	5	5	5	5	4	4	VG
	16	10	5	5	5	5	5	5	5	VG
	17	10	5	4	5	5	4	5	5	VG
	18	10	5	5	5	5	4	5	5	VG
	19	10	5	5	5	5	5	5	5	VG
	20	10	5	4	4	5	4	4	4	G
	21	10	5	5	5	4	4	4	4	G
	22	10	5	5	5	5	5	5	5	VG
	23	10	5	4	4	4	4	5	5	G
	24	10	5	5	5	5	4	5	5	VG
	25	10	5	5	5	5	4	5	5	VG
	26	10	5	4	5	5	4	5	5	VG
	27	10	5	5	5	5	4	5	5	VG
	28	10	5	5	5	5	5	5	5	VG
	29	10	5	4	5	5	4	5	5	VG
	30	10	5	5	5	5	4	5	5	VG
	31	10	5	5	5	5	5	5	5	VG
	32	10	5	4	5	5	5	5	5	VG
	33	10	5	5	5	5	5	4	4	VG
	34	10	5	5	5	5	5	5	5	VG
	35	10	5	5	5	5	5	4	4	VG
	36	10	5	4	4	4	4	4	4	G
	37	10	5	4	4	5	4	4	4	G
	38	10	5	3	3	5	4	4	4	GU
	39	10	5	3	3	5	3	4	4	GU
	40	10	5	4	3	5	3	4	4	GU
比較例	41	8	4	4	5	4	1	1	1	NG
	42	8	4	4	5	4	1	1	1	NG
	43	10	3	3	3	2	2	4	4	U
	44	10	3	3	3	1	1	4	4	NG
	45	6	4	5	4	5	2	2	2	U

※評估：VG：非常優異；G：優異；U：可使用；NG：無法使用

從表3所示者得知，本發明比較例之No.41、No.42因聚胺酯樹脂之脲基、胺基甲酸酯基量過多，加工性及加工部分耐蝕性不佳(此外，表3之綜合評估中，“VG”為「非常優異」、「G」為「優異」、「U」為「可使用」、「NG」為「無法使用」)。此外，No.42、No.43則因亦不含矽醇基，耐溶劑性及耐蝕性較差。No.44雖含有磷酸化合物，但因不含氧化矽而耐蝕性不佳。No.35因不含磷酸化合物及氧化矽中之任一者，耐溶劑性及耐蝕性不佳。No.46因二氧化矽量過多，薄膜密著性、加工性及加工部分耐蝕性不佳。此外，No.37在常溫下7日時處理劑膠化。除此之外，即使經過常溫14日外觀上亦未發現異常。

No.1~40因採用本發明實施例之薄膜結構，而可獲得良好之薄膜密著性、再塗塗料密著性、耐鹼性、耐溶劑性、耐蝕性、加工性及耐傷性。

已就本發明之較佳實施形態說明如前，但本發明並不侷限於該等例示，當無須贅言。所屬技術領域中具有通常知識者當可於申請專利範圍內所記載之範疇內推知各種變化例或修正例，而可理解該等變更或修正當然也隸屬於本發明之技術範圍。

20 產業上之可利用性

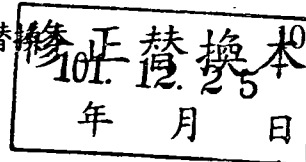
本發明不含對環境造成高負擔之6價鉻，且具有極高之耐蝕性能，而可適用為具有良好再塗塗料密著性、耐鹼性、耐溶劑性及加工性之經表面處理的金屬材及金屬表面處理劑上。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)



十、申請專利範圍：

1. 一種經表面處理之金屬材，係於金屬材表面之至少一部分上設有至少含聚胺酯樹脂及氧化矽之薄膜者，其特徵在於：

5 該聚胺酯樹脂含有矽氧烷鍵、矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵及矽醇殘基之中的一種以上以及脲鍵；且

 該矽氧烷鍵、矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵及矽醇殘基的總量與該氧化矽之合計量相對於該薄膜之固態含量係落在下述數學式所示之範圍內：

10 $1.6\text{質量}\% \leq ((W_a + W_b + W_c + W_d)/W) \times 100 \leq 25\text{質量}\%$

 且，相對於前述薄膜之固態含量，前述矽氧烷鍵、矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵及矽醇殘基的總量係落在下述數學式所示之範圍內：

$0.4\text{質量}\% \leq ((W_a + W_b + W_c)/W) \times 100 \leq 0.9\text{質量}\%$

15 W：薄膜固態含量之全質量；

 W_a：形成矽氧烷鍵(-Si-O-Si-)之矽質量；

 W_b：形成矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵(-Si-O-R-；R為Si以外之元素)之矽質量；

 W_c：形成矽醇殘基(-Si-OH)之矽質量；

20 W_d：形成氧化矽之矽質量；

 又，該胺基甲酸酯鍵與脲鍵之質量總量相對於薄膜固態成分中之樹脂成分質量總量係落在下述數學式所示之範圍內：

$0.1\text{質量}\% \leq ((T_a + T_b)/T) \times 100 \leq 10\text{質量}\%$

T：薄膜固態含量中之樹脂成分質量總量；

Ta：形成脲鍵(-NH-CO-NH-)之氮質量；

Tb：形成胺基甲酸酯鍵(-NH-CO-O-)之氮質量；

並且，前述薄膜更含有換算為磷計係 0.1 質量% 以上且

5 10 質量% 以下的磷酸化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之經表面處理之金屬材，其中前述薄膜更含有選自於由含碳二醯亞胺(carbodiimido)基之化合物、含二氫噁唑(oxazoline)基之化合物及鈦化合物所構成群組中之一種以上化合物。

10 3. 如申請專利範圍第 1 項之經表面處理之金屬材，其中該聚胺酯樹脂之骨架中，更含有環狀化合物及芳香族化合物中之至少 1 種。

4. 如申請專利範圍第 3 項之經表面處理之金屬材，其中該聚胺酯樹脂之骨架中所含之該環狀化合物係環己醇(cyclohexanol)基、環戊醇(cyclopentanol)基、異佛爾酮(isophorone)基及二環己基中之一種以上；且

15 該聚胺酯樹脂骨架中所含之該芳香族化合物係雙酚(bisphenol)基、甲酚(cresol)基及二苯基中之一種以上。

5. 如申請專利範圍第 1 項之經表面處理之金屬材，其中該薄膜更含有 5 質量% 以上 40 質量% 以下之聚烯烴樹脂。

20 6. 如申請專利範圍第 1 項之經表面處理之金屬材，其中該薄膜在 25°C 下之彈性率為 0.5GPa 以上且 20GPa 以下。

7. 如申請專利範圍第 1 項之經表面處理之金屬材，其中該經表面處理之金屬材上更含有潤滑性賦予劑，且該潤滑性

賦予劑佔薄膜固態含量之 1 質量% 以上 40 質量% 以下。

8. 一種金屬表面處理劑，含有聚胺酯樹脂及氧化矽，其特徵在於：

5 該聚胺酯樹脂含有矽氧烷鍵、矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵及矽醇殘基中之一種以上以及脲鍵；且

該矽氧烷鍵、矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵及矽醇殘基之總量與該氧化矽之合計量相對於該金屬表面處理劑之固態含量係落在下述數學式所示之範圍內：

$$1.6 \text{ 質量} \% \leq ((W_a + W_b + W_c + W_d) / W) \times 100 \leq 25 \text{ 質量} \%$$

10 且，相對於前述金屬表面處理劑之固態含量，前述矽氧烷鍵、矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵及矽醇殘基的總量係落在下述數學式所示之範圍內：

$$0.4 \text{ 質量} \% \leq ((W_a + W_b + W_c) / W) \times 100 \leq 0.9 \text{ 質量} \%$$

W：金屬表面處理劑固態含量之全質量；

15 W_a：形成矽氧烷鍵(-Si-O-Si-)之矽質量；

W_b：形成矽醇基與其他官能基之脫水縮合鍵(-Si-O-R-；R 為 Si 以外之元素)之矽質量；

W_c：形成矽醇殘基(-Si-OH)之矽質量；

W_d：形成氧化矽之矽質量；

20 又，相對於金屬表面處理劑之固態含量中的樹脂成分總量，該脲鍵與胺基甲酸酯鍵之質量總量係落在下述數學式所示之範圍內：

$$0.1 \text{ 質量} \% \leq ((T_a + T_b) / T) \times 100 \leq 10 \text{ 質量} \%$$

T：金屬表面處理劑固態含量中之樹脂成分質量；

Ta：形成脲鍵(-NH-CO-NH-)之氮質量；

Tb：形成胺基甲酸酯鍵(-NH-CO-O-)之氮質量；

並且，相對於金屬表面處理劑固態含量之總量，該金屬表面處理劑含有換算為磷計係 0.1 質量% 以上且 10 質量% 以下之磷酸化合物。

9. 如申請專利範圍第 8 項之金屬表面處理劑，其更含有選自於由含碳二醯亞胺基之化合物、含二氫噁唑基之化合物及有機鈦酸酯化合物所構成群組中之一種以上，以作為前述聚胺酯樹脂之交聯劑。

10. 如申請專利範圍第 8 項之金屬表面處理劑，其中該聚胺酯樹脂之骨架中含有環狀化合物及芳香族化合物中之至少 1 種。

11. 如申請專利範圍第 10 項之金屬表面處理劑，其中該聚胺酯樹脂骨架中所含之該環狀化合物含有環己醇基、環戊醇基、異佛爾酮基及二環己基中之一種以上，且該聚胺酯樹脂骨架中所含之該芳香族化合物含有雙酚基、甲酚基及二苯基中之一種以上。

12. 如申請專利範圍第 8 項之金屬表面處理劑，其中該聚胺酯樹脂為水分散性或水溶性，並含有羧基或磺酸基。

13. 如申請專利範圍第 12 項之金屬表面處理劑，其中該聚胺酯樹脂之酸當量為 1000~3000。

14. 如申請專利範圍第 12 項之金屬表面處理劑，其中該聚胺酯樹脂於水分散時之中和劑為烷醇胺(alkanolamine)。

15. 如申請專利範圍第 12 項之金屬表面處理劑，其中該聚胺

酯樹脂於水分散時之中和劑之沸點為 150°C 以下。

16. 如申請專利範圍第8項之金屬表面處理劑，其更含有聚烯烴樹脂，且該聚烯烴樹脂相對於不揮發性固態含量之總量為5質量%以上40質量%以下。

5 17. 如申請專利範圍第8項之金屬表面處理劑，其中該磷酸化合物係一選自於由銨、鈉、鈣及鎂所構成群組中之1種以上磷酸鹽。

18. 如申請專利範圍第8項之金屬表面處理劑，其更含有潤滑性賦予劑，且該潤滑性賦予劑相對於不揮發性固態含量之總量為1質量%以上40質量%以下。

10