I290964

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：P4104628

※ 申請日期：P4.2.17　　※IPC 分類：C23C22/05

一、發明名稱：（中文/英文）

使用硫醇化合物來保護金屬免於腐蝕之方法

METHOD OF PROTECTING METALS FROM CORROSION USING THIOL COMPOUNDS

二、申請人：（共 2 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

1. 波斯可公司/POSCO
2. 維吉尼亞科技智慧財產權公司/ VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES, INC.

代表人：（中文/英文）

1. 姜昌五/KANG, CHANG-OH　2.瑪汀　麥可 J./ MARTIN, MICHAEL J.

住居所或營業所地址：（中文/英文）

1. 大韓民國慶尚北道浦項市南區槐洞洞 1

1 Goedong-dong, Nam-ku, Pohang-shi, Kyungsangbuk-do,790-300, Republic of Korea

2. 美國維吉尼亞州黑堡市．波拉特道 1872 號 1625 室

Suite 1625, Pratt Drive 1872, Blacksburg, VA 24060, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）1. 韓國/Korea　2.美國/ U.S.A.

三、發明人：（共 4 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 金亨埈/KIM, HYUNG-JOON
2. 張金明/ZHANG, JINMING
3. 甘道爾　理察 D./GANDOUR, RICHARD D.
4. 尹汝渙/YOON, ROE-HOAN

國　籍：（中文/英文）

1. 韓國/Korea　2. 中國/ China 3.4. 美國/ U.S.A.

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：　年　月　日。

☑ 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. 美國；2004,02,25；10/786,379
2.

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係關於一種使用硫醇化合物形成超薄塗層於金屬表面，用於腐蝕保護目的之方法。

【先前技術】

發明背景

就熱力學上而言，大部分金屬唯有於還原條件下才穩定，當暴露於氧化環境時腐蝕。根據國家腐蝕工程師協會，每年耗用全美家庭、企業及政府機關3千億美元來解決因腐蝕所造成的問題。金屬製造商採用多種方法來對抗此種問題。鋼製造商使用各種有機塗層及無機塗層來保護冷軋鋼(CRS)板免於出貨與儲存期間腐蝕。有些塗層係設計來控制腐蝕的電化學，而另有些塗層例如轉化塗層及有機塗層則形成實體阻擋層來於氧化環境下延遲腐蝕速率。

傳統上，轉化塗層需經由將冷軋鋼暴露於磷酸(磷酸化)或鉻酸(鉻酸化)或暴露於二者製造。鉻酸化可產生更有效的防蝕保護。但有關鉻鹽毒性的擔憂促成對發展不含鉻的轉化塗層產生極大興趣。大部分新穎發展係基於有機塗層，有機塗層也可保護鋼免除產生指紋變成腐蝕的基座。

於各種發展出之不含鉻之轉化塗層中，或許以矽烷偶合劑吸引最多注意力。矽烷偶合劑由於具有獨特分子結構，設計來於一邊強力鍵結至金屬基材，而於另一邊強力鍵結至有機頂塗層。多種藉矽烷偶合劑形成的轉化塗層可媲

美或優於各轉化塗層，且提供絕佳的塗料黏著基座。

Van Ooij等人(美國專利第5,108,793及5,220,275號)揭示於升高溫度(>45℃)及升高pH(<10)下將鋼板於含有50 mM矽酸鈉及5 mM $Ba(NO_3)_2$、或$Ca(NO_3)_2$、或$Sr(NO_3)_2$之強鹼性溶液清洗約30秒之方法。然後鋼板經乾燥來形成相對不溶性矽酸鹽塗層，該矽酸鹽塗層隨後以含有0.5~ 5.0%矽烷容積比之溶液清洗。

Van Ooij等人(美國專利第5,292,549、5,433,976及5,750,197號)也揭示一種使用交聯矽烷及官能化矽烷二者來處理金屬基材之方法。交聯矽烷(或官能化矽烷)為烷基鏈兩端有矽烷基團。例如1,2-貳(三乙氧基矽烷基)乙烷(BTSE)。交聯矽烷強力鍵結至無機基材，而官能化矽烷吸附於已經吸附於表面上之交聯矽烷頂部。於另一美國專利案，van Ooij等人(美國專利第5,759,629號)揭示一種使用乙烯基矽烷(VS)處理鍍鋅鋼之方法。該方法提供高度塗料黏著性，且防止離層與底塗料的腐蝕。

矽烷初步係透過氫鍵吸附至金屬基材(M)上，氫鍵隨後被轉換成共價鍵(M-O-Si)。被吸附的矽烷透過鄰近分子間之矽氧烷鍵結(Si-O-Si)，進行交聯聚合反應。兩種鍵結機轉皆促成大量負吸附自由能，促成形成強勁表面塗層，該塗層可對腐蝕提供強力阻擋效果。

本發明中，烷硫醇吸附於鍍鋅冷軋鋼板，來提高其對腐蝕之抗性。硫醇基(-SH)可於水性介質與金屬基材(M)強力反應，而生成強力金屬-硫(M-S)共價鍵，而烷基鏈彼此

關聯來形成緊密堆積的烴鏈單層。烴鏈間的吸引力俗稱為疏水鍵結。由疏水鍵結機轉所形成的界面活性劑單層稱作為自我組裝單層(SAM)。共價鍵結機轉與疏水鍵結機轉二者促成形成強勁表面塗層，可提供阻擋效果。通常烷烴鏈長度愈長，則對腐蝕的阻擋效果愈強。當甲基(CH_3)為烴鏈端基時，經塗覆面變成疏水性，而可防止指紋的形成。經由以其它官能基例如-OH、-NH_2、-COOH等取代甲基，可修改經塗覆面對頂塗層之親和力。經由使用可聚合端基，可進一步提高阻擋效果。

Zamborini及Crooks(1998)研究正烷硫醇自我組裝單層於水性溴化物溶液保護金屬免於腐蝕的能力。根據其進行電量計量術研究，對某種指定烷硫醇而言，防蝕性係隨著厚度的增加而升高。使用具有約略相等鏈長之烷硫醇，防蝕性隨著端基而改變，防蝕性以OH>COOH>CH_3順序遞減。

Scherer等人(1997)研究Cu(100)表面塗覆以具有碳數(n)於8至16之範圍之烷硫醇之腐蝕性。研究係於1-mM鹽酸溶液使用原位掃描穿隧顯微鏡(STM)及電化學技術進行。顯示硫醇塗層可抑制腐蝕位置的孕核與腐蝕位置的生長。當允許未經保護之Cu(100)接受氧化時，銅逐層溶解於溶液。當表面以硫醇塗覆時，開始腐蝕，呈現凹坑。

Azzaroni等人(2000)報告烷硫醇(n=12)之自我組裝單層可妨礙銅氧化物的生成，以及妨礙銅溶解於含氯陰離子之電解液。發現防蝕性因電極電位與活潑陰離子濃度而異。

Jennings等人(1996)使用銅膜塗覆矽晶圓，然後再以烷硫醇之自我組裝單層塗覆。顯示單層膜可提供水入侵的阻擋層，藉此提高防蝕性。通常腐蝕速率隨著薄膜厚度的增加而加速，薄膜厚度又因鏈長而異。例如當使用含8個碳原子(C-8)之烷硫醇時厚度為1奈米，而當使用C-22烷硫醇時厚度為3奈米。作為進一步增加厚度的手段，銅膜首先塗覆以具有n=11以及n=22之巯基醇($HS(CH_2)_nOH$)，然後塗覆以烷基三氯矽烷($CH_3(CH_2)_{17}SiCl_3$)。但雙層膜無法有效改善防蝕性。

另一方面，Nozawa(1997，1999)顯示雙層塗層可大為增高鐵的防蝕性。以於0.5 M氯化鈉溶液之阻抗測定，使用1-十八烷硫醇(ODT)單層塗覆鐵可提高保護效果76.3%。鐵表面首先以11-巯基-1-十一烷醇(MUO)塗覆，接著以三乙氧基辛基矽烷塗覆來達成保護效果提高88.0%。當經MUO塗覆之表面再度以1,2-貳(三乙氧基矽烷基)乙烷(BTSE)塗覆，以及隨後以$5x10^{-4}$ M三乙氧基十八烷基矽烷塗覆時，效果提高98.1%。Teneichi等人(2001)使用異氰酸烷酯($CnH_{2n+1}NCO$)改性MUO SAM，來於含氧之0.5 M硫酸鈉溶液中保護銅。使用異氰酸鋅酯及異氰酸十八烷酯分別可提高保護效果94.7%及95.4%。

Halko等人(美國專利第6,102,521號)揭示使用硫醇型自我組裝單層處理噴墨筆的鍍金孔口，來控制表面濕潤性之技術。此項處理可減少殘餘墨水的積聚，因此抑制板的腐蝕與板的污染。

Enick及Beckman(美國專利第6,183,815號)揭示一種使用醯胺硫醇塗覆金屬表面來提高防蝕性之方法。塗覆劑具有通式$F(CF_2)_mCONH(CH_2)_nSH$，此處n及m係於2-20之範圍，塗覆劑可有效保護各種金屬，諸如金、銀、鎳、銅、黃銅、錫、鐵等，但無法保護鋁及鋁合金。

King等人(美國專利第5,487,792號)使用12-巯基十二烷酸之自我組裝單層來形成阻擋效果與改良黏著性。經組織後之分子組裝成不透水、強鹼以及其它腐蝕物質，且可改良聚(甲基丙烯酸甲酯)於銀化鏡面之黏著性。

Crottty等人(PCT WO 02/072283 A1)揭示一種使用含經巯基取代之矽烷溶液處理金屬，特別鋁或鋁合金，然後焙燒金屬來硬化塗層之方法。但作者陳述其發明不含鋅表面或鍍鋅表面。

雖然眾所周知烷硫醇之自我組裝單層可有效保護各種金屬免於腐蝕，但前文討論之先前技術皆非設計為保護鍍鋅冷軋鋼板。本發明可有效用於鍍鋅鋼及電鍍鋅(EG)鋼，即使鍍鋅鋼及電鍍鋅鋼進一步以磷酸鹽及/或聚合物樹脂塗覆仍然可獲得保護。

【發明內容】

發明概要

本發明揭示於金屬表面上形成厚數奈米之防蝕塗層之方法。典型地，金屬物件浸泡於含烷硫醇溶解於有機溶劑之溶液內一段時間，來允許界面活性劑分子於金屬基材上形成緊密堆積的自我組裝單層。然後金屬物件於室溫或升

高溫度通風乾燥，來驅逐溶劑與硬化有機塗層。

本發明揭示之塗覆方法特別可用於保護鍍鋅鋼板免於腐蝕。典型地，鍍鋅鋼板浸泡於含有烷硫醇之溶液。較佳具體例中，ODT溶解於短鏈醇如乙醇而用作為塗覆溶液。

烷硫醇分子之一端係由巯基(-SH基)組成，而另一端也稱作為端基係由其它官能基組成。若經烷硫醇塗覆之表面隨後將以本質為鹼性的樹脂或塗料塗覆，則可選用有更高酸性之端基或有更低鹼性之端基來促進與頂塗層的強力黏著。若頂塗層為酸性，則選用鹼性較高之官能基。若選用甲基作為端基，則塗覆面變成疏水性，因而有助於製造無指紋塗層。

巯基可與金屬基材諸如鐵及鋅等金屬形成強力共價鍵。此外，吸附於表面上的長烴鏈經由疏水鍵結自動彼此關聯，結果導致形成緊密堆積的烴鏈單層。共價鍵結及疏水鍵結造成系統自由能的降低，結果導致形成SAM。緊密堆積的烴鏈單層可防止水分紫、氧化劑、及電解質的擴散，因而提供阻擋效果，此點對腐蝕保護作用相當重要。通常，烴鏈愈長，則阻擋效果愈強。此外，可選擇端基，讓塗覆有SAM之金屬基材對用於頂塗層之材料有強力親和力。如此，本發明揭示之烷硫醇具有不僅可提供與基材的強勁黏著鍵結以及強勁阻擋效果之優點，同時也可提供對頂塗層之強力親和力。全部此等皆促成更強力腐蝕保護效果。

長鏈烷硫醇，特別有甲基端基的長鏈烷硫醇不溶於水。此種情況下，可使用適當溶劑來將烷硫醇攜帶至欲保護

免於腐蝕之金屬表面，方便於表面形成SAM。當使用短鏈烷硫醇時，特別有極性端基之短鏈烷硫醇時，可使用水作為溶劑。對有中等鏈長度之烷硫醇而言，可使用有機溶劑與水之攙合物。

烷硫醇用於腐蝕保護之優點為，烷硫醇可於金屬基材上形成SAM而無需長期反應時間。當使用1-十八烷硫醇時，較佳溶劑為乙醇。本例中，鍍鋅鋼板所需浸泡時間少於15秒。

本發明中，烷硫醇係用來提高鍍鋅鋼(或電鍍鋅鋼)之防蝕性。烷硫醇也用來提高磷酸化鍍鋅鋼及已經塗覆以樹脂之鍍鋅鋼防蝕性。

圖式簡單說明

本專利或專利申請案檔案含有至少一幅彩色圖式。本專利或專利申請案附有彩色圖式之公告拷貝可於向當局申請且附上所需費用後提供。

附圖結合且構成本說明書之一部分，附圖顯示本發明之一具體例，連同說明部分用來解說本發明之原理：

第1圖顯示於60小時鹽噴灑測試後之電鍍鋅鋼板相片。未經保護之鋼板(電鍍鋅鋼)顯示紅鏽，而經以1-十八烷硫醇(ODT)塗覆之電鍍鋅鋼板未顯示鏽蝕。表面上之水滴指示經ODT塗覆之表面為疏水性。以BTSE或VS塗覆之電鍍鋅鋼板顯示白鏽。

第2圖顯示於48小時鹽噴灑測試後之電鍍鋅鋼板相片。未經保護之鋼板(電鍍鋅鋼)顯示紅鏽，而其它於不同浸泡

時間下經以ODT塗覆之鋼板則未顯示顯著鏽蝕。

第3圖顯示於60小時鹽噴灑測試後之電鍍鋅鋼板相片。未經保護之鋼板(電鍍鋅鋼)顯示紅鏽；經以ODT溶解於乙醇或乙酸乙酯處理之EG鋼板未顯示鏽蝕，而以ODT溶解於苯處理之電鍍鋅鋼板顯示白鏽。

第4圖顯示於52小時鹽噴灑測試後之電鍍鋅鋼板相片。未經保護之磷酸化鋼板顯示紅鏽。經以ODT塗覆之鋼板未顯示顯著鏽蝕。以鉻酸鹽清洗或乙烯基矽烷(VS)塗覆處理之鋼板顯示重鏽。

第5圖顯示於240小時鹽噴灑測試後之電鍍鋅鋼板相片。未經保護之鋼板(電鍍鋅鋼)顯示紅鏽，而以樹脂塗覆之電鍍鋅鋼板顯示腐蝕點。以樹脂塗覆接著以ODT塗覆之電鍍鋅鋼板幾乎未顯示任何鏽蝕。

第6圖顯示於144小時鹽噴灑測試後之電鍍鋅鋼板相片。未經保護之鋼板(電鍍鋅鋼)顯示紅鏽，而以樹脂塗覆之電鍍鋅鋼板顯示腐蝕點。以樹脂塗覆接著以16-巰基十六碳烯酸(MCA)塗覆之電鍍鋅鋼板幾乎未顯示任何鏽蝕。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

後文將參照附圖說明本發明之較佳具體例之細節。

根據本發明，一種塗覆溶液包含烷硫醇溶解於有機溶劑，施用於金屬表面上。此塗層係作為金屬之保護膜。

本發明揭示之抗腐蝕硫醇塗層可對多種金屬基材諸如鐵、鋼、鋁、銅、鋅、錫、金及銀提供防蝕性。於製鋼工

業，硫醇塗層可施用於(但非限制性)經熱軋且經過酸浸之鋼板、冷軋鋼板、熱浸或電鍍之經過金屬塗覆之鋼板、及經塗料塗覆之鋼板。金屬塗層包括塗覆一層或多層鉛、鉛合金、鎳、鎳合金、鋅、鋅層、錫、錫合金等。板表示包括金屬基材連續長條或連續箔片以及切成固定長度之金屬。經塗料塗覆之鋼板包括磷酸化轉化塗層施用於鋼、經過金屬鍍覆之鋼板、及經樹脂塗覆之鋼板。本發明特別可應用於電鍍鋅(EG)冷軋鋼板。

較佳具體例中，用來於金屬基材上形成保護塗層之硫醇化合物包含烷硫醇類，其通式為$R(CH_2)_nSH$，此處R稱作為端基，端基包括(但非限制性)甲基($-CH_3$)、胺基($-NH_2$)、羧基(-COOH)、羧酸根(-COO-)、羥基(-OH)、醯胺基($-CONH_2$)、甲醯基(-COH)等。下標n表示烷鏈之碳原子數，n係於7至21之範圍，較佳於12至18之範圍。本發明之特佳具體例為ODT，ODT之化學式為$CH_3(CH_2)_{17}SH$。由於長烴鏈，烷硫醇形成SAM，可提供阻擋效果，因而提供強力腐蝕保護效果。

具有甲基端基之烷硫醇諸如ODT，可製造有低表面自由能之疏水塗層，而以胺基、羧基及羥基為端基之烷硫醇通常產生相對高能表面，促成黏著於諸如樹脂及塗料等頂塗層。端基之選擇可依據頂塗層性質做選擇。若頂塗層為鹼性，則烷硫醇端基可選用讓烷硫醇為酸性，或反之亦然。

烷硫醇之溶解度依分子結構式、溶劑及溫度而改變。

較佳溶劑為無毒、價廉及容易處置的溶劑。較佳溶劑包括(但非限制性)醇類、甘醇類、丙酮、甲苯、乙酸乙酯、己烷、呋喃、四氫呋喃(THF)、二氯甲烷、醚類、甲酸、甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙腈、烷類、松節油、苯、乙酸乙酯或乙酸丁酯、石油酯、二甲苯、四氯化碳、礦物精及水或其組合。以含有直鏈烴鏈之溶劑為佳，原因在於烴直鏈於金屬基材上形成烷硫醇之SAM時比具有環狀烴鏈或分支烴鏈之烷硫醇更不具有破壞性。

本發明烷硫醇溶液可藉任一種已知之塗覆技術，包括噴塗、塗抹、浸塗、輥塗、或流塗技術而施用於金屬表面。以浸塗法為最佳方法，原因在於浸塗法允許形成SAM而無機械干擾。

金屬表面須乾淨且無污染。需由表面去除任何油脂、油或灰塵。金屬基材長時間暴露於空氣造成表面氧化，對強勁烷硫醇之SAM之生成有害。因此一旦製造金屬基材即需即刻塗覆金屬基材。若有所需，如本發明之揭示，使用烷硫醇塗覆表面前，需由表面去除淺層氧化產物。

本發明之重要參數為烷硫醇於溶液之濃度。需要有夠高濃度，讓緊密堆積之單層可以短時間浸泡，於金屬基材上形成。所需最低烷硫醇濃度約為1 mM，濃度提升至高於500 mM無法獲得任何優點。較佳具體例中，使用20 mM至50 mM之烷硫醇溶液。對使用ODT作為冷軋鋼塗覆材料之情況下，塗層厚度典型為2微米至3微米。

本發明之優點為於金屬基材上產生烷硫醇之緊密堆積

SAM所需時間相當短。理論上，浸塗法時間約為數秒至多個小時。但塗覆時間大於15秒通常於煉鋼廠並不實際。本發明所進行之大部分實驗室測試係使用1分鐘至5分鐘的浸塗法時間。但顯示對以ODT於乙醇溶液塗覆冷軋鋼板之情況，3秒至11秒之浸塗法時間即可獲得滿意校過。塗覆後，塗覆面可於室溫或於升高溫度透過氣化風乾，或使用氣流或氮氣流乾燥。若塗覆面藉加熱乾燥，則溫度係低於塗覆材料之熔點或燃點。於60℃至180℃範圍之溫度，乾燥與硬化過程可於10秒至數分鐘時間內完成。

舉例言之，將說明本發明之細節如後：

實施例1

本實施例中，波航(Pohang)鐵與鋼公司(POSCO)製造之電鍍鋅(EG)冷軋鋼(CRS)切成尺寸為12x7.5厘米之小塊。試驗件上塗覆以1-十八烷硫醇，由於烴鏈長，故十八烷硫醇易於鍍鋅鋼表面上形成緊密堆積的SAM。塗覆之進行係將冷軋鋼板於0.05 M ODT於乙醇(絕對乙醇)溶液浸泡5分鐘。塗覆妥的表面隨後於120℃烤爐乾燥5分鐘。塗層呈現淺灰色。塗覆面具有高度疏水性，表示端末CH_3-基團之方向遠離表面。如表1所示，由於塗層造成水接觸角由72度增加至124度，塗覆面之表面自由能由45.24毫焦耳/平方米降至34.63毫焦耳/平方米。塔佛(Tafel)研究顯示ODT塗層可將腐蝕電流由49.04微安培/平方厘米實質上降至8.78微安培/平方厘米，表示ODT塗層可大為提高電鍍鋅鋼之防蝕性。

塗覆後之冷軋鋼板遵照ASTM-B117所述的標準程序，

接受鹽噴灑測試。供比較用，也對下列試驗件進行鹽噴灑測試：i)未經處理的電鍍鋅冷軋鋼板；ii)已經以1,2-貳(三乙氧基矽烷基)乙烷(BTSE)塗覆之鋼板；iii)已經使用三乙氧基乙烯基矽烷(VS)處理之鋼板。矽烷塗層之施用係遵照van Ooij(美國專利Nos 5,292,549；5,750,197；5,759,629)所述程序。

第1圖顯示經60小時鹽噴灑測試，已經於不同條件下處理之鋼板相片。未經處理的鋼板於霧室內只經2至4小時即開始鏽蝕，而經ODT塗覆之鋼板於50至60小時後仍然維持完好。如圖所示，經ODT塗覆之鋼板表面顯示小水滴，表示表面為疏水性。使用ODT塗覆之鋼板比使用BTSE及VS塗覆之鋼板可維持更長時間。已知鍍鋅鋼板上的BTSE塗層及VS塗層強勁，可提供絕佳腐蝕保護作用(Van Ooij及Child，1998；美國專利第5,750,197號、美國專利第5,292,549號)。

表1

以ODT塗覆電鍍鋅鋼之效果

處理	水接觸角(度)	表面自由能(毫焦耳/平方米)	腐蝕電流(微安培/平方厘米)	白鏽之出現(小時)
EG	72	45.24	49.04	2~4
EG+ODT	124	34.63	8.78	50~60

實施例2

實施例1中，經由將電鍍鋅冷軋鋼板浸泡於50 mM ODT於乙醇溶液5分鐘，製作ODT塗層。但於作業工廠難以實作

如此長的沈浸或浸泡時間。因此需要以遠較短的浸泡時間來進行測試。實施例2中，尺寸12x7.5厘米之電鍍鋅鋼板浸沒於50 mM ODT於乙醇溶液經歷3秒、7秒及11秒時間。塗覆後之鋼板於100℃烤爐乾燥5分鐘，且接受鹽噴灑測試。未經處理的電鍍鋅鋼(對照值)於2至4小時開始鏽蝕，而使用ODT處理之電鍍鋅鋼板經48小時後，仍極少顯示鏽蝕徵相，如第2圖所示。測試如此短時間之電鍍鋅鋼板顯示絕佳防蝕性，指示(a)ODT快速與鋅金屬反應；及(b)生產線上10秒鐘浸泡時間即足。

實施例3

本例中，研究使用ODT之不同溶劑之效果。測試三種不同溶劑，亦即乙醇、乙酸乙酯及苯。實驗中，電鍍鋅鋼板係浸泡於50 mM ODT溶液5分鐘而塗覆。塗覆後之鋼板風乾數分鐘讓溶劑蒸發去除。經ODT塗覆之鋼板以及未經處理之電鍍鋅鋼板接受鹽噴灑測試。第3圖顯示經60小時鹽噴灑測試後之測試板相片。

如圖所示，以ODT溶解於苯塗覆之鋼板腐蝕比其它鋼板更快速。ODT溶解於乙酸乙酯可提供合理的保護，但結果不如以乙醇做溶劑所得之結果。可能環狀結構溶劑(例如苯)無法促成形成長鏈界面活性劑(諸如ODT)之緊密堆積SAM。直鏈醇諸如乙醇及1-丁醇可獲得最佳結果。

實施例4

前述實施例中，由本發明揭示之保護金屬避免腐蝕之技術應用於電鍍鋅鋼。本例中，經過電鍍鋅且經過磷酸化

之冷軋鋼板以烷硫醇塗覆，以及接受鹽噴灑測試。本實施例使用之12x7.5毫米磷酸化鋼板係得自POSCO。一板浸沒於20 mM ODT於乙醇溶液5分鐘，及於100℃烤爐乾燥5分鐘。另一板浸沒於1%容積比VS溶液1分鐘，然後吹無水氮氣於經塗覆面上乾燥。磷酸化鋼板於霧室內接受鹽噴灑測試52小時。供比較用，未經處理之磷酸化鋼板及經過鉻清洗之經過磷酸化電鍍鋅鋼板也置於同一霧室內。

如第4圖所示，經ODT塗覆之鋼板於52小時後顯示最少腐蝕。其效能係優於以鉻或VS塗覆之鋼板效能。如此，以烷硫醇如ODT塗覆磷酸化鋼技術方便替代習知使用鉻來防蝕之方法。本發明之明顯優點為本實施例使用之硫醇或溶劑皆無毒。

實施例5

本實施例中，使用烷硫醇來進一步改善經樹脂塗覆之電鍍鋅鋼之防蝕性。兩片尺寸12x7.5毫米之電鍍鋅鋼板以商用樹脂塗覆。使用5號桿塗劑來於表面獲得1-2微米厚度，塗覆後之鋼板置於150℃烤爐5分鐘。然後一片鋼板浸泡於50 mM ODT於乙醇溶液5分鐘，及於室溫風乾。經樹脂塗覆之電鍍鋅鋼板及經樹脂/ODT塗覆之電鍍鋅鋼板置於霧室內接受鹽噴灑測試。供比較，未經處理之電鍍鋅鋼板也接受鹽噴灑測試。第5圖顯示鋼板於霧室內240小時後之相片。未經處理的電鍍鋅鋼顯示紅鏽。以商用樹脂塗覆之電鍍鋅鋼板顯示明顯腐蝕，而以樹脂塗覆接著以ODT塗覆之鋼板則無鏽蝕徵相。如此，第5圖結果證實經烷硫醇塗覆可

進一步改良經樹脂塗覆之電鍍鋅鋼效能。

實施例6

本實施例揭示另一種改良經樹脂塗覆之電鍍鋅鋼之防蝕性之方法。電鍍鋅鋼板首先以烷硫醇塗覆，隨後以樹脂塗覆。經由選用具有極性端基之烷硫醇，可提高樹脂於基材之黏著性，因而提供經樹脂塗覆之鋼之腐蝕抗性。

本例中，尺寸12x7.5毫米之電鍍鋅鋼板浸沒於20 mM 16-巰基十六烷酸(MCA)溶液10秒。使用4：1乙醇-水混合液作為烷硫醇溶劑。塗覆面於乾氮氣流下乾燥，然後於120℃烤爐乾燥5分鐘。經MCA塗覆之鋼板再度以實施例5所述相同方式，以商用樹脂塗覆。另一片電鍍鋅鋼板單獨塗覆樹脂。經MCA/樹脂塗覆之電鍍鋅鋼板及經樹脂塗覆之電鍍鋅鋼板皆接受鹽噴灑測試。第5圖顯示於144小時鹽噴灑測試後之鋼板相片。本圖也顯示未經處理之電鍍鋅鋼板相片。如圖所示，對照鋼板及經樹脂塗覆鋼板顯示顯著腐蝕，但經MCA/樹脂塗覆鋼板保持完好。

本例中，由MCA之獨特結構式($HS(CH_2)_{15}COOH$)故選用MCA。分子之一端為巰基，巰基與金屬基材形成共價鍵，而羧基與樹脂強力結構。如此本例使用之烷硫醇之角色為偶合劑之一。

實施例7

本例中，使用另一雙官能烷硫醇來塗覆電鍍鋅冷軋鋼板。5%容積比3-巰基丙基三甲氧基矽烷(MPS)溶液係於50：50乙醇-水混合物製備，然後攪動4小時來讓反應劑部分

水解。然後尺寸12x7.5厘米之電鍍鋅鋼板浸沒於溶液中10分鐘，且於150℃烤爐乾燥10分鐘。MPS之巯基與基材上之鋅形成共價鍵，而所吸附之MPS之矽氧烷基經由形成Si-O-Si鍵聯而進行交聯聚合反應。雖然MPS之烴鏈短，但端基間之交聯聚合可提供強勁塗層於表面，以及提供阻擋層效果。

以MPS塗覆之電鍍鋅鋼板與未經處理之鋼板一起接受鹽噴灑測試。經48小時鹽噴灑測試後，未經處理的鋼板鏽蝕，而經MPS塗覆之鋼板則無任何鏽蝕徵相。結果驗證使用可聚合雙官能烷硫醇類作為鍍鋅冷軋鋼板之腐蝕抑制功效。有較長烷鏈之巯基矽烷可獲得較佳腐蝕保護效果。

實施例8

本例中，磷酸化電鍍鋅鋼板以ODT塗覆來讓表面變成疏水性，此乃無指紋鋼的期望特色。尺寸12x7.5厘米之鋼浸沒於5 mM至70 mM ODT溶液5分鐘，於溫和無水氮氣流下乾燥，然後於120℃烤爐硬化5分鐘。塗覆後樣本之疏水性係使用無柄滴落技術測定水接觸角來判定。結果示於表2。於所研究之濃度範圍，經ODT塗覆之鋼板之水接觸角係於133度至144度之範圍。相反地，不含ODT塗層之磷酸化電鍍鋅鋼之接觸角為0度。也如表2所示，供比較用，商用上製造之無指紋冷軋鋼板之接觸角為87度。如此，使用具有甲基端基之烷硫醇類塗覆磷酸化鋼，可用於製造無指紋鋼，而無需具有聚合物塗層。

於經ODT塗覆之鋼板進行之鹽噴灑測試，顯示防蝕性

為36小時至52小時，相較於未經處理之磷酸化電鍍鋅鋼為8小時至12小時。經聚合物塗覆之鋼板可持續106小時至128小時，歸因於事實上聚合物樹脂塗層遠比ODT塗層更厚。

表2

以ODT塗覆磷酸化電鍍鋅鋼之效果

處理		水接觸角(度)	防蝕性(SST小時)	腐蝕電流(微安培/平方厘米)
未經處理		0	8-12	9.20
ODT塗層	0.005 M	139		
	0.01 M	142		
	0.02 M	144	36-52	1.23
	0.04 M	144		
	0.05 M	138		
	0.07 M	133		
抗指紋鋼		87	106-128	

雖然已經就目前視為最實用及較佳具體例說明本發明，但須了解本發明非僅限於所揭示之具體例，相反地，本發明意圖涵蓋於隨附之申請專利範圍之精髓及範圍內之各項修改及相當配置。

【圖式簡單說明】

第1圖顯示於60小時鹽噴灑測試後之電鍍鋅鋼板相片。未經保護之鋼板(電鍍鋅鋼)顯示紅鏽，而經以1-十八烷硫醇(ODT)塗覆之電鍍鋅鋼板未顯示鏽蝕。表面上之水滴指示經ODT塗覆之表面為疏水性。以BTSE或VS塗覆之電鍍鋅鋼板顯示白鏽。

第2圖顯示於48小時鹽噴灑測試後之電鍍鋅鋼板相片

。未經保護之鋼板(電鍍鋅鋼)顯示紅鏽，而其它於不同浸泡時間下經以ODT塗覆之鋼板則未顯示顯著鏽蝕。

第3圖顯示於60小時鹽噴灑測試後之電鍍鋅鋼板相片。未經保護之鋼板(電鍍鋅鋼)顯示紅鏽；經以ODT溶解於乙醇或乙酸乙酯處理之EG鋼板未顯示鏽蝕，而以ODT溶解於苯處理之電鍍鋅鋼板顯示白鏽。

第4圖顯示於52小時鹽噴灑測試後之電鍍鋅鋼板相片。未經保護之磷酸化鋼板顯示紅鏽。經以ODT塗覆之鋼板未顯示顯著鏽蝕。以鉻酸鹽清洗或乙烯基矽烷(VS)塗覆處理之鋼板顯示重鏽。

第5圖顯示於240小時鹽噴灑測試後之電鍍鋅鋼板相片。未經保護之鋼板(電鍍鋅鋼)顯示紅鏽，而以樹脂塗覆之電鍍鋅鋼板顯示腐蝕點。以樹脂塗覆接著以ODT塗覆之電鍍鋅鋼板幾乎未顯示任何鏽蝕。

第6圖顯示於144小時鹽噴灑測試後之電鍍鋅鋼板相片。未經保護之鋼板(電鍍鋅鋼)顯示紅鏽，而以樹脂塗覆之電鍍鋅鋼板顯示腐蝕點。以樹脂塗覆接著以16-巰基十六碳烯酸(MCA)塗覆之電鍍鋅鋼板幾乎未顯示任何鏽蝕。

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種塗覆金屬表面之方法，該方法係經由施用含有烷硫醇化合物及溶劑之溶液至金屬表面，允許其形成一自我組裝之單層，該單層可作為對抗腐蝕之強勁阻擋層。該烷硫醇化合物具有通式$R(CH_2)_nSH$，此處R表示甲基、羧基、羥基、甲醯基、或醯胺；n係於7至21之範圍，較佳係於12至18之範圍。

六、英文發明摘要：

This invention relates to a method of coating a metal surface by applying a solution containing an alkanethiol compound and a solvent to a metal surface, allowing the formation of a self-assembled monolayer, which presents as a robust barrier to corrosion. The alkanethiol compounds have a general formula, $R(CH_2)_nSH$, where R represents methyl, carboxyl, hydroxyl, formyl, or amide; n is in the range of 7 to 21, preferably in the range of 12 to 18.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）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)

96年5月31日修(更)正本

十、申請專利範圍：

1. 一種對一金屬提供腐蝕保護之方法，該方法係經由以一種烷硫醇塗覆該金屬，該方法包含下列步驟

a.將該烷硫醇溶解或分散於一溶劑，以及製備一溶液或分散液，

b.以該溶液或分散液處理該金屬，

c.乾燥或硬化該處理後之金屬，以及

藉此提高該金屬之防蝕性而未使用鉻。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該烷硫醇具有通式 $R(CH_2)_nSH$，此處R係選自於由甲基、羧基、羥基、甲醯基及醯胺組成之群組，以及n係於7至21之範圍。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該烷硫醇為1-十八烷硫醇。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬係選自於由熱軋且經酸浸鋼板、冷軋鋼板、不鏽鋼板、經熱浸金屬塗覆鋼板、經電鍍金屬塗覆鋼板、鋁板及鋁合金板、鋅板、鋅合金板、銅板、銅合金板、金及銀組成之群組。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬包含一或多層選自於由鉛、鉛合金、鎳、鎳合金、鋅、鋅層、錫及錫合金組成之群組之塗層。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬於塗覆烷硫醇前經鍍鋅、電鍍鋅、磷酸化、樹脂塗覆或其組合。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該溶劑係選自於由醇類、甘醇類、丙酮、甲苯、乙酸乙酯、己烷、呋喃、

四氫呋喃(THF)、二氯甲烷、醚類、甲酸、甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙腈、烷類、松節油、苯、乙酸乙酯或乙酸丁酯、石油酯、二甲苯、四氯化碳、礦物精及水及其組合所組成之群組。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中較佳溶劑係選自於由乙醇、1-丙醇、1-丁醇及其混合物組成之群組。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該烷硫醇濃度係於1至500毫莫耳/升之範圍。

10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬基材係經由使用一種選自於由浸塗、噴塗、塗刷、輥塗、及流塗組成之群組之手段而以該溶液或分散液塗覆。

11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬係藉浸塗法而以該溶液或分散液塗覆。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該金屬係浸泡於該溶液或分散液經歷3秒至15分鐘之時間。

13. 一種對一鍍鋅鋼提供腐蝕保護之方法，該方法係經由以一種烷硫醇塗覆該鍍鋅鋼，該方法包含下列步驟

a.將該烷硫醇溶解或分散於一溶劑，以及製備一溶液或分散液，

b.以該溶液或分散液處理該鍍鋅鋼，

c.乾燥或硬化該處理後之鍍鋅鋼，以及

藉此提高該鍍鋅鋼之防蝕性而未使用鉻。

14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該鍍鋅鋼係經電鍍鋅。

15. 一種對一鍍鋅鋼提供腐蝕保護之方法，該方法係經由以一種巰基矽烷塗覆該鍍鋅鋼，該方法包含下列步驟

a.將該巰基矽烷溶解或分散於一溶劑，以及製備一溶液，

b.以該溶液處理該鍍鋅鋼，

c.乾燥或硬化該處理後之鍍鋅鋼，以及

藉此提高該鍍鋅鋼之防蝕性而未使用鉻。

16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該巰基矽烷具有通式$HS(CH_2)_nSiR_1R_2R_3$，此處R_1、R_2、R_3分別選自於由烷氧基、烷基、氫及羥基組成之群組；以及其中n為2至10之整數。

17. 一種用以提高經鍍鋅且經磷酸化之鋼的表面之疏水性的處理方法，以使得該鋼在無需以聚合物樹脂來塗覆鋼之下成為不含指紋者，該方法包含以一具有端末甲基之烷硫醇塗覆該經鍍鋅且經磷酸化之鋼的步驟。