



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I683033 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 21 日

(21) 申請案號：103134720

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 06 日

(51) Int. Cl. :	<i>C23C22/05</i> (2006.01)	<i>C08L63/00</i> (2006.01)
	<i>C08K3/10</i> (2018.01)	<i>C08K5/56</i> (2006.01)
	<i>C08K5/09</i> (2006.01)	<i>C08K5/54</i> (2006.01)
	<i>C23C22/68</i> (2006.01)	<i>B05D7/24</i> (2006.01)
	<i>B05D7/14</i> (2006.01)	<i>B05D5/00</i> (2006.01)

(30) 優先權：2013/10/18 世界智慧財產權組織 PCT/JP2013/078385

(71) 申請人：日商日本派克乃成股份有限公司 (日本) NIHON PARKERIZING CO., LTD. (JP)  
日本

(72) 發明人：工藤英介 KUDO, EISUKE (JP)；生井良和 NAMAI, YOSHIKAZU (JP)；清水大輔 SHIMIZU, DAISUKE (JP)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

(56) 參考文獻：

JP 2007-162098A

JP 2008-231418A

JP 2010-280972A

JP 2012-1785A

審查人員：邱青松

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 43 頁

(54) 名稱

金屬材料用表面處理劑、表面處理金屬材料之製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種可製造表面處理金屬材料之金屬材料用表面處理劑，該表面處理金屬材料係不塗佈防銹油之狀況下初始防銹性便為優異，且潤滑性優異，省略磷酸鹽系化成處理或鋇系化成處理等塗裝基底處理時之塗膜之耐腐蝕性及密合性優異者。本發明之金屬材料用表面處理劑含有：鋇化合物(A)；水性環氧樹脂(B)，其於骨架內具有含羧基之聚合物且酸值為 5~50mgKOH/g，該含羧基之聚合物含有源自含羧基之乙烯基單體之重複單位；及羧基羧酸(C)。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

金屬材料用表面處理劑、表面處理金屬材料之製造方法

SURFACE-TREATED AGENT FOR METAL MATERIAL, METHOD FOR  
PRODUCING SURFACE-TREATED METAL MATERIAL

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種金屬材料用表面處理劑，尤其關於一種包含特定量之鋅化合物、水性環氧樹脂、及羥基羧酸之金屬材料用表面處理劑。

又，本發明亦關於一種使用該金屬材料用表面處理劑之表面處理金屬材料之製造方法。

## 【先前技術】

【0002】 金屬材料於製造後，直至需求方進行使用前之期間，為防止生銹（以下稱為初始防銹性），通常塗佈防銹油。防銹油通常於需求方，在塗裝處理之前藉由脫脂處理而去除。另一方面，自排水處理、工業廢料等環境方面、或管理、藥劑、設備等成本方面而言，省略脫脂處理較為有效，因此希望有即便不使用防銹油，初始防銹性亦優異之鋼板。

作為初始防銹性優異之鋼板，例如作為專利文獻 1 記載有如下之鋼板：其係於鋼板之表面具有以 Zn 為基礎之防銹膜的表面處理鋼板，且該防銹膜之最表層由 Zn、P、及 Si 之非晶質氧化物層所構成。

【0003】 又，於對金屬材料實施塗裝之情形時，通常於塗裝前實施塗裝基底處理，可藉由塗裝基底皮膜而謀求塗裝性能（塗膜之耐腐蝕性及塗膜之密合性）之提昇。

作為塗裝基底處理，通常於脫脂步驟後，實施磷酸鹽系化成處理或鋅系化成處理，於以如汽車車體之金屬板構成體之塗裝為前提時，在經過切斷鋼板之步驟、壓製加工之步驟、及接合之步驟而組裝後，實施塗裝基底處理。該塗裝基底處理亦與上述脫脂步驟同樣地，自環境方面或成本方面、及生產效率之觀點而言希望予以省略。

於專利文獻 2 中，提出有如下之有機被覆鋼板：不塗佈防銹油、潤滑油，僅藉由有機被覆膜而使初始防銹性及潤滑性優異，且不利用鹼及溫水等進行脫膜而保持附著有有機被覆膜之狀態下，電沉積塗裝性仍優異。

【0004】

[專利文獻 1]日本特開 2009—242815 號公報

[專利文獻 2]日本特開平 8—257494 號公報

## 【發明內容】

【0005】 如上所述，金屬材料經由多個步驟而最終加工為鋼製製品，於該等步驟中，生產效率、作業環境、廢棄物削減等始終成為課題，其中之一便為步驟省略。

如上所述，專利文獻 1 之技術的指標在於：即便不使用防銹油亦對冷軋鋼板賦予初始防銹性，從而省略去除防銹油之脫脂步驟。然而，其至多為提昇冷軋鋼板之初始防銹性者，並不會對塗裝後之性能產生影響，因此

無法省略磷酸鹽系化成處理等塗裝基底步驟。

【0006】 又，作為可省略所有鹼脫脂、以及化成處理等塗裝基底處理之技術，記載於專利文獻 2 中。該有機被覆鋼板雖一次防銹性及潤滑性充分優異，但作為初始防銹性，未設想到針對鹽水噴霧試驗等較濕潤試驗更嚴格之條件之耐腐蝕性能，關於電沉積塗裝後，雖設想到密合性，但亦未設想耐腐蝕性。

【0007】 如上所述，對於金屬材料，於以如汽車車體之金屬板構成體之塗裝為前提時，金屬材料之初始防銹性、對金屬材料之潤滑性、省略塗裝基底處理時之塗膜之耐腐蝕性及密合性中之任一種性能均較習知步驟處理之產品處於更高水準的萬能處理技術尚未確立。

【0008】 本發明係解決習知技術中所發現之上述問題者，目的在於提供一種可製造表面處理金屬材料之金屬材料用表面處理劑，該表面處理金屬材料係不塗佈防銹油之狀況下初始防銹性便為優異，且潤滑性優異，省略磷酸鹽系化成處理及鋅系化成處理等塗裝基底處理時之塗膜之耐腐蝕性及密合性優異者。

又，本發明之目的在於提供一種使用該金屬材料用表面處理劑之表面處理金屬材料之製造方法。

【0009】 本發明人等對上述課題進行努力研究，結果發現藉由使用特定量之鋅化合物、水性環氧樹脂、及羥基羧酸，而可獲得所期望之效果。

更具體而言，發現可藉由以下之構成而達成上述目的。

【0010】 (1) 一種金屬材料用表面處理劑，其含有：鋅化合物 (A)；水性環氧樹脂 (B)，其於骨架內具有含羧基之聚合物且酸值為 5~50

mgKOH/g，該含羧基之聚合物含有源自含羧基之乙烯基單體之重複單位；  
及

羧基羧酸 (C)；

滿足以下之條件 (I) 及 (II)：

(I) 源自上述鋯化合物 (A) 之 Zr 之質量 ( $A_z$ ) 與上述水性環氧樹脂 (B) 之質量的比率 ( $A_z/B$ ) 為 0.08~6.6；

(II) 上述水性環氧樹脂 (B) 之質量與上述羧基羧酸 (C) 之質量的比率 ( $C/B$ ) 為 0.008~0.7。

(2) 如 (1) 之金屬材料用表面處理劑，其進而含有矽烷化合物 (D)。

(3) 如 (1) 或 (2) 之金屬材料用表面處理劑，其進而含有水系潤滑劑 (E)。

(4) 一種表面處理金屬材料之製造方法，其具備皮膜形成步驟，該皮膜形成步驟係使 (1) 至 (3) 中任一項之金屬材料用表面處理劑接觸金屬材料之表面，於上述金屬材料上形成皮膜而獲得表面處理金屬材料。

(5) 如 (4) 之表面處理金屬材料之製造方法，其中，上述皮膜之厚度為 0.3~5.0  $\mu\text{m}$ 。

(6) 如 (4) 或 (5) 之表面處理金屬材料之製造方法，其中，於上述皮膜形成步驟前，進而具備如下步驟：

使上述金屬材料之表面接觸含有選自由 Mo、W、Y、Bi、Mn、La、Ce、Sm、Zn、Al、Si、Ni、Co、Zr、Mg、Ti、及 V 所組成之群中之 1 種以上金屬原子之金屬離子、及/或含上述金屬原子之金屬化合物的溶液。

[發明之效果]

【0011】 根據本發明，可提供一種可製造表面處理金屬材料之金屬材料用表面處理劑，該表面處理金屬材料係不塗佈防銹油之狀況下初始防銹性便為優異，且潤滑性優異，省略磷酸鹽系化成處理或鋅系化成處理等塗裝基底處理時之塗膜之耐腐蝕性及密合性優異者。

又，根據本發明，亦可提供一種使用該金屬材料用表面處理劑之表面處理金屬材料之製造方法。

### 【圖式簡單說明】

無

### 【實施方式】

【0012】 以下，對本發明之金屬材料用表面處理劑、表面處理金屬材料之製造方法進行詳細敘述。

於金屬材料用表面處理劑中，至少含有鋅化合物（A）、水性環氧樹脂（B）、及羧基羧酸（C）。

以下，首先，對金屬材料用表面處理劑中所含之各種成分進行詳細敘述。

#### 【0013】 <鋅化合物>

鋅化合物（A）於成膜後，在形成於金屬材料上之皮膜中以將氧化鋅作為主體之形式存在。因此，可獲得對酸及鹼等之耐化學品性高之皮膜。

鋅化合物（A）只要含鋅原子則其種類並無特別限定，例如可列舉鹼性碳酸鋅、碳酸鋅之鈉、鉀、鋰、銨等碳酸鋅鹽、氫氧化鋅、乳酸鋅、乙酸

銻、硝酸銻、硫酸銻、氯化銻、銻酸鈣、乙醇銻、六氟乙醯丙酮酸銻 (zirconium hexafluoroacetylacetonate) 等。

其中，自耐腐蝕性更優異之方面而言，較佳為碳酸銻銨、碳酸銻鈉。

**【0014】** <水性環氧樹脂 (B) >

水性環氧樹脂 (B) 於其骨架內具有含有源自含羧基之乙烯基單體之重複單位的含羧基之聚合物。換言之，水性環氧樹脂 (B) 含有該含羧基之聚合物鏈作為結構之一部分。

若水性環氧樹脂中含有該含羧基之聚合物，則不僅水分散性優異，且成膜時水性環氧樹脂 (B) 所含有之含羧基之聚合物中之羧基不僅具有與原材料之金屬材料之交聯點，亦具有與處理劑中所含之銻化合物 (A) 或金屬烷氧化物等之交聯點，因此可形成極其緻密且交聯密度高之有機無機複合被覆膜。進而，若水性環氧樹脂中含有該含羧基之聚合物，則亦可使剛性之環氧樹脂膜之硬度降低，形成可追隨壓製加工而無損藉由水性環氧樹脂 (B) 與銻化合物 (A) 所得之高阻隔性的皮膜。

**【0015】** 再者，所謂含羧基之聚合物係指含有下述源自含羧基之乙烯基單體之重複單位的聚合物。

該重複單位於含羧基之聚合物中之含量並無特別限制，相對於含羧基之聚合物中之所有重複單位，較佳為 0.01~100 莫耳%，更佳為 0.1~80 莫耳%。

再者，於含羧基之聚合物中，亦可含有源自含羧基之乙烯基單體之重複單位以外的其他重複單位。換言之，亦可含有源自含羧基之乙烯基單體以外之其他乙烯基單體的重複單位。關於其他乙烯基單體，於下文詳細敘

述。

【0016】 水性環氧樹脂 (B) 之骨架中所含之含羧基之聚合物之含量並無特別限定，較佳在 0.1~20 質量%之範圍內。

又，水性環氧樹脂 (B) 之水分散性之指標即酸值為 5~50 mgKOH/g，自初始防銹性、潤滑性、塗膜之耐腐蝕性及密合性之至少一者更優異之方面（以下，亦僅稱為「使本發明之效果更優異之方面」）而言，較佳為 15~45 mgKOH/g。若酸值未達 5 mgKOH/g，則水性環氧樹脂 (B) 交聯點之絕對量過少，因此銹化合物 (A) 與水性環氧樹脂 (B) 之間之交聯變得不充分，而不僅金屬材料之初始防銹性、塗膜之耐腐蝕性及密合性劣化，且由於作為親水基之羧基不足，故而水分散性亦變得不穩定。若酸值超過 50 mgKOH/g，雖水性環氧樹脂 (B) 之水分散穩定性充分，但作為親水基之羧基過剩，從而皮膜之耐水性降低，金屬材料之初始防銹性、塗膜之密合性降低。

作為酸值之測定方法，藉由依照 JIS K 0070-1992 之電位差滴定法進行測定。

【0017】 水性環氧樹脂 (B) 之重量平均分子量並無特別限制，自使本發明之效果更優異之方面而言，較佳為 10,000 以上，更佳為 20,000 以上。上限並無特別限制，自於金屬材料用表面處理劑中之分散穩定性之方面而言，較佳為 1,000,000 以下。再者，重量平均分子量處於上述範圍時，可抑制樹脂合成時之黏度上升，作業性優異。

作為重量平均分子量之測定方法，以藉由凝膠滲透層析法之聚苯乙烯換算值進行測定。

【0018】 水性環氧樹脂 (B) 之玻璃轉移溫度 (T<sub>g</sub>) 並無特別限制，自使本發明之效果更優異之方面而言，較佳為 50~100°C。

作為玻璃轉移溫度之測定方法，藉由 JIS K 7121-1987 所規定之示差掃描熱量測定進行測定。

【0019】 水性環氧樹脂 (B) 之環氧當量並無特別限制，自使本發明之效果更優異之方面而言，較佳為 5,000 以上，更佳為 10,000 以上。

作為環氧當量之測定方法，藉由 JIS K7236-2001 所規定之測定而算出。

【0020】 水性環氧樹脂 (B) 之製造方法並無特別限制，可採用公知之方法。

例如，可列舉如下方法：首先，製造產物 X，其係於視需要添加之胺類之存在下，至少使環氧樹脂與選自由含縮水甘油基之乙烯基單體、含醯胺基之乙烯基單體、含胺基之乙烯基單體、及聚伸烷基二醇類之縮水甘油醚類所組成之群中之至少 1 種反應而獲得。其後，對於產物 X，聚合含羧基之乙烯基單體。即，該水性環氧樹脂係使產物 X 與含羧基之乙烯基單體反應而獲得之聚合物，更具體而言係於產物 X 之存在下，聚合含羧基之乙烯基單體而獲得。含羧基之乙烯基單體可藉由任一反應而與產物 X 反應，例如，含羧基之乙烯基單體經由導入至產物 X 中之乙烯基而與產物 X 反應。若為該態樣則本發明之效果更優異。

【0021】 首先，製造產物 X 時所使用之環氧樹脂之種類並無特別限制，只要含環氧基即可。

例如，使用如下之環氧樹脂：藉由選自由 1 分子中具有 2 個以上之羥苯基之化合物及伸烷基二醇所組成之群中的化合物 W、與表氯醇

(epichlorohydrin) 之反應而獲得。

再者，於反應時，亦可視需要添加觸媒。換言之，亦可於觸媒之存在下實施上述反應。作為觸媒，除可使用氫氧化鈉、甲醇鈉等鹼性金屬鹽以外，亦可使用二甲基苄胺、三丁基胺等胺化合物；四甲基溴化銨、四丁基溴化銨、四苯基氯化鎘等鎘鹽。

又，上述反應時，亦可視需要使用溶劑（水或有機溶劑）。

【0022】 作為製造產物 X 時所使用之含縮水甘油基之乙烯基單體，只要為分子內含有縮水甘油基與聚合性乙烯基之各種公知之化合物，則可無特別限制地使用。具體而言，可列舉：(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸  $\beta$ -甲基縮水甘油酯、(甲基)烯丙基縮水甘油醚等。

又，作為含醯胺基之乙烯基單體，只要為分子內含有醯胺基與聚合性乙烯基之各種公知之化合物，則可無特別限制地使用。具體而言，可列舉：丙烯醯胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N-異丙基(甲基)丙烯醯胺、二丙酮(甲基)丙烯醯胺、N-乙基甲醯胺等。

又，作為含胺基之乙烯基單體，只要為分子內含有胺基與聚合性乙烯基之各種公知之化合物，則可無特別限制地使用。具體而言，可列舉：(甲基)丙烯酸 N,N-二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二乙胺基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲胺基丙酯等。

又，聚伸烷基二醇類之縮水甘油醚類為於至少一末端具有縮水甘油基之聚伸烷基二醇，較佳為於分子中不含有芳香族環者。作為聚伸烷基二醇類，例如可使用聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等公知者。

該聚伸烷基二醇類之縮水甘油醚類之環氧當量並無特別限制，自使本發明之效果更優異之方面而言，較佳為 3,000 以下。

【0023】 胺類之種類並無特別限制，可無特別限制地使用各種公知之胺類。例如可列舉：烷醇胺類、脂肪族胺類、芳香族胺類、脂環族胺類、芳香核取代脂肪族胺類等，該等可適當選擇 1 種或 2 種以上而使用。

若具體示出胺類之種類，則作為烷醇胺類，例如可列舉：二乙醇胺、二異丙醇胺、二-2-羥基丁基胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-苄基乙醇胺等。又，作為脂肪族胺類，例如可列舉：乙基胺、丙基胺、丁基胺、己基胺、月桂基胺、硬脂基胺、棕櫚基胺、油基胺、瓢兒菜基胺(erucyl amino)等一級胺類；或二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺等二級胺類。又，作為芳香族胺類，例如可列舉：甲苯胺類、二甲苯胺類、茴香胺(cumidine)(異丙基苯胺)類、己基苯胺類、壬基苯胺類、十二烷基苯胺類等。作為脂環族胺類，可列舉環戊基胺類、環己基胺類、降萘基胺類。又，作為芳香核取代脂肪族胺類，例如可列舉：苄基胺、苯乙基胺等。

【0024】 產物 X 之製造條件並無特別限制，根據使用之材料而選擇最佳條件。

反應溫度並無特別限制，自反應更有效率地進行之方面而言，較佳為 30~150°C，更佳為 50~150°C。反應時間並無特別限制，自生產性之方面而言，較佳為 1~24 小時。

【0025】 作為含羧基之乙烯基單體，例如可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、馬來酸酐、富馬酸、衣康酸等。

又，於與含羧基之乙烯基單體之反應時，亦可使用其他乙烯基單體。

作為可與含羧基之乙烯基單體共聚合之任意成分的其他乙烯基單體，例如可列舉：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等丙烯酸酯類；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯等甲基丙烯酸酯類；苯乙烯、乙烯基甲苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等苯乙烯系乙烯基單體；以及，乙酸乙烯酯、丙烯酸  $\beta$ -羥基乙酯、丙烯腈、甲基丙烯腈等。該等乙烯基單體均可單獨使用 1 種，或可併用 2 種以上。

【0026】 產物 X 及含羧基之乙烯基單體之聚合反應之條件並無特別限制，根據使用之化合物而選擇最佳態樣。例如，可於聚合起始劑之存在下，於 60~150°C 左右之反應溫度進行聚合。

產物 X 之使用量與含羧基之乙烯基單體及其他乙烯基單體之合計使用量的質量比（產物 X / [（含羧基之乙烯基單體） + （其他乙烯基單體）]），係以成爲上述酸值之量之方式進行調整，通常較佳爲 0.01~0.5 之範圍內。

又，使用之乙烯基單體中之含羧基之乙烯基單體之質量比（含羧基之乙烯基單體之質量 / 含羧基之乙烯基單體及其他乙烯基單體之合計質量）並無特別限制，自使本發明之效果更優異之方面而言，較佳爲 0.001~0.1。

【0027】 <羥基羧酸 (C)>

羥基羧酸 (C) 具有如下作用：有助於金屬材料用表面處理劑中之鋳化合物 (A) 之穩定性，以及於製膜時成爲鋳化合物 (A) 與水性環氧樹脂 (B) 之交聯點。進而，具有如下作用：於藉由本發明之金屬材料用表面處理劑連續地持續對金屬材料之處理時，使微量溶出之源自金屬材料之金屬離子

螯合。

羧基羧酸 (C) 只要為具有羧基與羧基之化合物則其種類並無特別限定，例如可列舉乳酸、酒石酸、檸檬酸、蘋果酸、葡萄糖酸等，其中較佳為含 2 個以上羧基之酒石酸、檸檬酸、蘋果酸。

再者，作為羧基羧酸 (C)，可僅使用 1 種，亦可組合 2 種以上而使用。

**【0028】** <金屬材料用表面處理劑>

於金屬材料用表面處理劑中，至少含有上述 (A) ~ (C) 之成分，且滿足以下之條件 (I) 及 (II)。

條件 (I)：源自鋳化合物 (A) 之 Zr 之質量 ( $A_z$ ) 與水性環氧樹脂 (B) 之質量的比率 ( $A_z/B$ ) 為 0.08~6.6

條件 (II)：水性環氧樹脂 (B) 之質量與羧基羧酸 (C) 之質量的比率 ( $C/B$ ) 為 0.008~0.7

**【0029】** 首先，源自鋳化合物 (A) 之 Zr 之質量 ( $A_z$ ) 與水性環氧樹脂 (B) 之質量的比率 ( $A_z/B$ ) 在 0.08~6.6 之範圍內，自使本發明效果更優異之方面而言，較佳為 0.18~4.5。

若比率 ( $A_z/B$ ) 未達 0.08，則由於鋳化合物 (A) 較少，故而與水性環氧樹脂 (B) 之交聯密度較低而無法獲得較高之阻隔性，因此金屬材料之初始防銹性、塗膜之耐腐蝕性及/或塗膜之密合性降低。又，若 ( $A_z/B$ ) 超過 6.6，則相對於水性環氧樹脂 (B) 之鋳化合物 (A) 之含量較多，存在皮膜變脆而發生破裂之傾向，因此金屬材料之初始防銹性、塗膜之耐腐蝕性及/或塗膜之密合性降低。又，由於皮膜較脆，故而金屬材料之潤滑性亦降低。

再者，源自鋳化合物 (A) 之 Zr 之質量意為鋳化合物 (A) 中所含之 Zr 成分 (鋳元素) 之質量。

【0030】 又，水性環氧樹脂 (B) 之質量與羧基羧酸 (C) 之質量的比率 (C/B) 為 0.008~0.7，自使本發明之效果更優異之方面而言，較佳為 0.02~0.3。

若比率 (C/B) 未達 0.008，則無法獲得使鋳化合物 (A) 與水性環氧樹脂 (B) 之交聯密度提昇之效果，從而金屬材料之初始防銹性、金屬材料之耐鹼性、耐塗裝預處理藥劑性、塗膜之密合性降低。又，若比率 (C/B) 超過 0.7，則由於羧基羧酸 (C) 之質量過剩，故而不僅成膜後之皮膜之耐水性降低，且金屬材料之初始防銹性、塗膜之密合性降低。

【0031】 <其他成分>

於本發明之金屬材料用表面處理劑中，亦可含有上述 (A) ~ (C) 以外之成分。

例如，於本發明之金屬材料用表面處理劑中，亦可進而含有矽烷化合物 (D)。由於矽烷化合物 (D) 進一步提高皮膜之交聯密度，故而金屬材料之初始防銹性、塗膜之耐腐蝕性及密合性更優異。

矽烷化合物之種類並無特別限定，可使用選自烷氧基矽烷、矽烷偶合劑、及該等之水解物、縮合物中之 1 種以上。例如可列舉：3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、及 2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷等環氧基矽烷；N-(2-胺基乙基)3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(胺基乙基)3-胺基丙基三甲氧基矽烷、及 3-胺基丙基三乙氧基矽烷等胺基矽烷；3-巰基丙基三甲氧基矽烷等巰基矽

烷；3-異氰酸酯基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷等異氰酸酯基矽烷；乙烯基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷等含乙烯基之矽烷等。其中，較佳為具有碳數1~2之烷基之矽烷化合物。

矽烷化合物(D)之含量自使本發明之效果更優異之方面而言，相對於金屬材料用表面處理劑之固形物成分質量，較佳為0.1~20質量%，更佳為0.5~15質量%。再者，固形物成分意為金屬材料用表面處理劑中所含之溶劑以外之成分。

【0032】 於本發明之金屬材料用表面處理劑中，亦可進而含有水系潤滑劑(E)。藉由含有水系潤滑劑(E)，而獲得壓製加工性更優異之表面處理金屬材料。

水系潤滑劑(E)之種類並無特別限定，例如可列舉：聚乙烯蠟、聚丙烯蠟等聚烯烴蠟；合成石蠟、天然石蠟等石蠟；微晶蠟；硬脂醯胺、棕櫚醯胺、亞甲基雙硬脂醯胺、油醯胺等脂肪醯胺系化合物。

水系潤滑劑(E)之含量相對於處理劑之固形物成分質量，較佳為0.1~30質量%，更佳為0.5~20質量%。若在上述範圍內，則潤滑性更優異，且摩擦係數更良好，因此表面處理金屬材料之捲取時之盤捲塌陷性等之可能性降低。

【0033】 於本發明之金屬材料用表面處理劑中，亦可進而含有公知之樹脂硬化成分。藉由含有樹脂硬化成分(尤其是水系之樹脂硬化成分)，而進一步提高水性環氧樹脂(B)之硬化度，從而金屬材料之初始防銹性、塗膜之耐腐蝕性更優異。

樹脂硬化成分之種類並無特別限定，例如可列舉：胺基樹脂、封端異

氰酸酯化合物、碳二醯亞胺化合物、噁唑啉化合物。更具體而言，作為胺樹脂，可列舉使用乳化劑將正丁基化三聚氰胺樹脂、異丁基化三聚氰胺樹脂、甲基化三聚氰胺樹脂或丁基化苯代三聚氰胺樹脂等苯代三聚氰胺樹脂等進行水分散而成之胺樹脂。作為封端異氰酸酯，可列舉利用醇系或胺系等之封端劑將六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯封端而成者等。作為碳二醯亞胺化合物，可列舉 N,N-二環己基碳二醯亞胺、N,N-二異丙基碳二醯亞胺、N,N-二異丙基苯基碳二醯亞胺、N-乙基-N'-1(3-二甲胺丙基)-碳二醯亞胺鹽酸鹽等（日清紡織（股），Carbodilite 系列）等。作為噁唑啉化合物，可列舉含噁唑啉基之苯乙烯／丙烯酸樹脂（日本觸媒（股）製造，商品名 Epocros 系列）等。

作為水系硬化劑，尤其較佳為使用三聚氰胺樹脂，使用三聚氰胺樹脂時之三聚氰胺樹脂之含量相對於處理劑之水性環氧樹脂（B）之固形物成分質量 100 重量份，較佳為將三聚氰胺樹脂之固形物成分質量設為 5~40 質量份，更佳為 5~30 質量%。若在上述範圍內，則金屬材料之初始防銹性、塗膜之耐腐蝕性及塗膜之密合性優異。

**【0034】** 於本發明之金屬材料用表面處理劑中，亦可進而含有公知之顏料。藉由含有顏料（尤其是防銹顏料），而可提昇皮膜之耐劃痕性，因此金屬材料之初始防銹性、塗膜之耐腐蝕性更優異。

顏料成分之種類並無特別限定，例如可列舉磷酸鋅顏料、磷酸鋁顏料、磷酸鈣顏料、磷酸鎂顏料、五氧化二釩顏料、鉬酸鋅顏料、鉬酸鋇顏料、磷鉬酸鋁系顏料、鈣矽石系顏料、矽石系顏料等。

於使用顏料成分之情形時，可使用上述中之 1 種以上，其合計含量相

對於金屬材料用表面處理劑之固形物成分質量，較佳為 1.0~65 質量%，更佳為 1.0~50 質量%。若在上述範圍內，則金屬材料之初始防銹性、塗膜之耐腐蝕性及塗膜之密合性優異。

【0035】 於本發明之金屬材料用表面處理劑中，亦可進而含有溶劑（例如水）。

再者，本發明之金屬材料用表面處理劑較佳為藉由將上述成分於去離子水、蒸餾水等水中攪拌、混合而製造。表面處理劑之固形物成分比例適當選擇即可。

進而，於本發明之金屬材料用表面處理劑中，亦可含有塑化劑。塑化劑之種類並無特別限定，較佳為於分子中具有至少 1 個酯鍵及／或至少 1 個醚鍵者。

又，金屬材料用表面處理劑之 pH 值並無特別限制，於調整 pH 值之情形時，可使用氨或其鹽、磷酸或其鹽、硝酸或其鹽等。

進而，於金屬材料用表面處理劑中，亦可視需要添加醇、酮、2-乙氧基乙醇（cellosolve）、胺系之水溶性溶劑、消泡劑、防菌防黴劑、著色劑、用以均勻塗佈之潤濕性改善劑、界面活性劑等添加劑。其中，該等添加劑重要的是以無損本發明中所獲得之品質之程度地添加，添加量較佳為至多相對於金屬材料用表面處理劑之所有固形物成分而設為未達 5 質量%。

【0036】 <表面處理金屬材料之製造方法>

（皮膜形成步驟）

使用上述金屬材料用表面處理劑製造表面處理金屬材料之方法並無特別限制，通常具有如下步驟：使上述金屬材料用表面處理劑接觸金屬材料

表面，而於金屬材料上形成皮膜。

以下，首先對作為被處理物之金屬材料進行詳細敘述，其後對皮膜形成進行詳細敘述。

#### 【0037】（金屬材料）

使用之金屬材料之種類並無特別限定，可使用公知之金屬材料。例如可列舉鐵系材料、鍍敷系材料、鋅系材料、鋁系材料、鎂系材料等。更具體而言，可列舉鐵板、鋅板、冷軋鋼板、熱軋鋼板、熔融鍍鋅鋼板、電鍍鋅鋼板、熔融合金化鍍鋅鋼板、鍍鋁鋼板、鍍鋁－鋅合金鋼板、鍍錫－鋅合金鋼板、鍍鋅－鎳合金鋼板、不鏽鋼板、鋁板（不僅包含單獨成分之鋁板，且包含鋁合金板）、銅板、鈦板、鎂板等。

作為金屬材料之形狀，可為如金屬板構成體之形狀物。

#### 【0038】（接觸方法）

金屬材料用表面處理劑對金屬材料之接觸方法並無特別限制，可藉由輥塗佈、淋幕式塗佈、空氣噴塗、無氣噴塗、浸漬、棒式塗佈、毛刷塗佈等進行塗佈。

【0039】 金屬材料用表面處理劑之塗佈後之乾燥溫度、乾燥時間並無特別限制，只要為溶劑（例如水分）乾燥之溫度、時間即可。

作為皮膜之膜厚（厚度），自使本發明之效果更優異之方面而言，較佳為 0.3~5.0  $\mu\text{m}$  之範圍，更佳為 0.5~3.0  $\mu\text{m}$  之範圍。

#### 【0040】（基底處理步驟）

本發明之表面處理金屬材料之製造方法自使本發明之效果更優異之方面而言，較佳為於上述皮膜形成步驟前，進而具備如下步驟：使金屬材料

之表面接觸含有選自由 Mo、W、Y、Bi、Mn、La、Ce、Sm、Zn、Al、Si、Ni、Co、Zr、Mg、Ti、及 V 所組成之群中之 1 種以上金屬原子之金屬離子、及／或含金屬原子之金屬化合物的溶液。再者，該溶液中，亦可含有上述金屬離子、及上述金屬化合物之兩者。

作為接觸之手段並無特別限制，例如可採用將上述溶液塗佈於金屬材料上之方法、或將金屬材料浸漬於上述溶液中方法等公知方法。再者，作為塗佈之方法，例如可使用輥式塗佈機、噴霧器等裝置進行塗佈。

於上述接觸時，金屬材料表面與上述溶液亦可相互作用而進行化學反應。換言之，亦可藉由化成處理而實施基底處理。

又，於金屬材料與上述溶液接觸時，亦可實施陰極電解處理。

進而，於上述接觸處理後，亦可視需要實施對金屬材料進行水洗之後水洗處理。

【0041】 基底處理步驟中使用之溶液（以下亦稱為「基底處理液」）中，含有選自由 Mo、W、Y、Bi、Mn、La、Ce、Sm、Zn、Al、Si、Ni、Co、Zr、Mg、Ti、及 V 所組成之群中之 1 種以上金屬原子之金屬離子、或含該金屬原子之金屬化合物即可，自經濟性之觀點而言，較佳為含有選自由 Zn、Al、Si、Ni、Co、Zr、Mg、及 Ti 所組成之群中之 1 種以上金屬原子之金屬離子、或含該金屬原子之金屬化合物。

再者，作為含該金屬原子之金屬化合物，只要含上述金屬則其種類並無特別限制，例如可列舉含上述金屬原子之金屬氧化物及／或金屬烷氧化物。

作為金屬離子之供給源，可使用選自 Mo、W、Y、Bi、Mn、La、Ce、

Sm、Zn、Al、Si、Ni、Co、Zr、Mg、Ti、或 V 之硝酸鹽、硫酸鹽、鹽酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽、氟化合物、鉍鹽、丙酮酸鹽等中之 1 種以上之金屬化合物，較佳為溶解於酸或鹼水溶液中者。

作為金屬氧化物及／或金屬烷氧化物之供給源，可列舉 Mo、W、Y、Bi、Mn、La、Ce、Sm、Zn、Al、Si、Ni、Co、Zr、Mg、Ti、或 V 之氧化物膠體、或烷氧化物或者其水解物等，較佳為分散於酸或鹼水溶液中者。

關於基底處理液之 pH 值，只要含有上述金屬離子及／或金屬氧化物則並無特別限制，作為 pH 值調整劑，可使用選自硝酸、硫酸、乙酸、鹽酸、甲酸、氫氟酸、磷酸、酒石酸中之 1 種以上之酸成分、或選自氨、鉍鹽、胺、胺鹽、氫氧化鈉、氫氧化鉀中之 1 種以上之鹼成分。

基底處理液係藉由將上述成分於去離子水、蒸餾水等水中混合而獲得，所有離子、金屬氧化物之合計濃度自附著性與經濟性之觀點而言，較佳為 0.1~500 g/L。

**【0042】** 基底處理較佳為上述使金屬材料浸漬於基底處理液中進行接觸之浸漬處理法，於化成處理（使處理劑於金屬材料之表面作用而產生化學反應之處理）之情形時，作為使金屬材料與化成處理液接觸之方法，亦可為利用噴霧方式之處理，液體溫度自附著性與經濟性之觀點而言，較佳為 20~60°C。

作為進行陰極電解之情形時之電流密度，較佳為 0.1~20.0 A/dm<sup>2</sup>，更佳為 1.0~15.0 A/dm<sup>2</sup>。

所形成之基底處理之附著量自作為皮膜之特性更優異之方面、及皮膜特性與經濟性之觀點而言，以金屬之合計附著量計較佳為 1~1000 mg/m<sup>2</sup>，

更佳為 2~800 mg/m<sup>2</sup>。

關於基底處理之處理時間，設想到盤捲線而較佳為 10 秒以內。更佳之範圍為 0.5~6 秒。

**【0043】**（表面處理金屬材料之塗裝方法）

關於到達藉由上述製造方法而獲得之表面處理金屬材料之塗裝步驟前的步驟，並無特別限定，例如作為裁斷步驟、壓製步驟、藉由熔接進行之接合步驟的後續步驟而實施。又，塗裝步驟亦只要使用公知之處理設備且於公知之條件下則並無特別限定。但，於成為金屬板構成體後，較佳為進行鹼脫脂及水洗，再進行電沉積塗裝。此時，由於表面處理金屬材料未塗佈防銹油，故而作為鹼脫脂處理之條件，較佳為以低濃度、低溫度、短時間去除污垢、壓製廢料。

又，就達成本發明之目的而言，較理想為省略作為塗裝前之基底處理的磷酸鹽系化成處理或鋳系化成處理，但即便不省略而依照習知，實施包含脫脂步驟在內之基底處理，亦不會產生形成於金屬材料上之皮膜損傷而使塗裝性能劣化等影響。

藉由採用上述製程，而可於金屬板構成體之製造步驟及其塗裝步驟中削減鹼脫脂之使用量、排水量，且省略作為塗裝基底處理之化成步驟。選擇電沉積塗裝作為塗裝種類之理由在於，其作為遍附性良好地對具有複雜之結構、例如袋結構之金屬板構成體整體進行塗裝的塗裝方法較為優異。

**[實施例]**

**【0044】** 以下，列舉實施例及比較例對本發明之內容進行具體說明。本實施例僅為對本發明進行說明之一部分，並不限定本發明。

【0045】 首先，於以下表示本發明之水性環氧樹脂（B）之製造例。

(1) 水性環氧樹脂（B1）～（B7）之合成

水性環氧樹脂（B1）之合成

於具備冷卻管之燒瓶中，添加 2,2-雙(4-羥苯基)丙烷 114 質量份、表氯醇 56 質量份、及四丁基溴化銨 17 質量份，於 70°C 反應 24 小時。繼而，將反應溶液冷卻至室溫，於反應溶液中添加 20% 之氫氧化鈉水溶液 12 質量份，於室溫下反應 5 小時左右，利用氯仿萃取而獲得反應產物。

對於該反應產物 590 質量份，添加甲基丙烯酸縮水甘油酯 43 質量份、二甲基苄胺 7 質量份，於 130°C 反應 4 小時，獲得反應產物（a1）。

對於該反應產物（a1）100 質量份，花費 2 小時滴加由甲基丙烯酸甲酯／甲基丙烯酸 2-羥基乙酯／丙烯酸正丁酯／丙烯酸 = 500／260／128／3.6 之質量比例之混合物 800 質量份、及過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯 10 質量份所構成之混合物並反應 4 小時。其後，將反應溶液冷卻至 80°C，於反應溶液中依序添加混合三乙基胺 5 質量份及去離子水 1200 質量份，藉此獲得水性環氧樹脂（B1）。

該水性環氧樹脂（B1）之重量平均分子量為 30000，環氧當量為 15000，酸值為 3 mgKOH/g，玻璃轉移溫度為 75°C。

【0046】 水性環氧樹脂（B2）之合成

於具備冷卻管之燒瓶中，添加 2,2-雙(4-羥苯基)丙烷 114 質量份、表氯醇 56 質量份、及四丁基溴化銨 17 質量份，於 70°C 反應 24 小時。繼而，將反應溶液冷卻至室溫，於反應溶液中添加 20% 之氫氧化鈉水溶液 12 質量份，於室溫反應 5 小時左右，利用氯仿萃取而獲得反應產物。

對於該反應產物 590 質量份，添加甲基丙烯酸縮水甘油酯 43 質量份、二甲基苄胺 7 質量份，於 130°C 反應 4 小時，獲得反應產物 (a2)。

對於該反應產物 (a2) 100 質量份，花費 2 小時滴加由甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 / 丙烯酸正丁酯 / 丙烯酸 = 1200 / 390 / 384 / 36 之質量比例之混合物 1800 質量份、及過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯 10 質量份所構成之混合物並反應 4 小時。其後，將反應溶液冷卻至 80°C，於反應溶液中依序添加混合三乙基胺 5 質量份及去離子水 4500 質量份，藉此獲得水性環氧樹脂 (B2)。

該水性環氧樹脂 (B2) 之重量平均分子量為 63000，環氧當量為 31500，酸值為 13 mgKOH/g，玻璃轉移溫度為 80°C。

#### 【0047】 水性環氧樹脂 (B3) 之合成

於具備冷卻管之燒瓶中，添加 2,2-雙(4-羥苯基)丙烷 114 質量份、表氯醇 56 質量份、及四丁基溴化銨 17 質量份，於 70°C 反應 24 小時。繼而，將反應溶液冷卻至室溫，於反應溶液中添加 20% 之氫氧化鈉水溶液 12 質量份，於室溫反應 5 小時左右，利用氯仿萃取而獲得反應產物。

對於該反應產物 590 質量份，添加甲基丙烯酸縮水甘油酯 43 質量份、二甲基苄胺 7 質量份，於 130°C 反應 4 小時，獲得反應產物 (a3)。

對於該反應產物 (a3) 100 質量份，花費 2 小時滴加由甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 / 丙烯酸 = 100 / 2600 / 72 之質量比例之混合物 2500 質量份、及過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯 10 質量份所構成之混合物並反應 4 小時。其後，將反應溶液冷卻至 80°C，於反應溶液中依序添加混合三乙基胺 5 質量份及去離子水 4000 質量份，藉此獲得水性環氧樹脂 (B3)。

該水性環氧樹脂 (B3) 之重量平均分子量為 86000，環氧當量為 43000，酸值為 19 mgKOH/g，玻璃轉移溫度為 85°C。

**【0048】 水性環氧樹脂 (B4) 之合成**

於具備冷卻管之燒瓶中，添加 2,2-雙(4-羥苯基)丙烷 114 質量份、表氯醇 56 質量份、及四丁基溴化銨 17 質量份，於 70°C 下反應 24 小時。繼而，將反應溶液冷卻至室溫，於反應溶液中添加 20% 之氫氧化鈉水溶液 12 質量份，於室溫反應 5 小時左右，利用氯仿萃取而獲得反應產物。

對於該反應產物 590 質量份，添加甲基丙烯酸縮水甘油酯 43 質量份、二甲基苄胺 7 質量份，於 130°C 反應 4 小時，獲得反應產物 (a4)。

對於該反應產物 (a4) 100 質量份，花費 2 小時滴加由甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 / 丙烯酸 = 900 / 390 / 72 之質量比例之混合物 1230 質量份、及過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯 10 質量份所構成之混合物並反應 4 小時。其後，將反應溶液冷卻至 80°C，於反應溶液中依序添加混合三乙基胺 5 質量份及去離子水 1800 質量份，藉此獲得水性環氧樹脂 (B4)。

該水性環氧樹脂 (B4) 之重量平均分子量為 44000，環氧當量為 22000，酸值為 38 mgKOH/g，玻璃轉移溫度為 80°C。

**【0049】 水性環氧樹脂 (B5) 之合成**

於具備冷卻管之燒瓶中，添加二丙二醇 670 質量份、表氯醇 560 質量份、及四丁基溴化銨 17 質量份，於 70°C 反應 24 小時。繼而，將反應溶液冷卻至室溫，於反應溶液中添加 20% 之氫氧化鈉水溶液 12 質量份，於室溫反應 5 小時左右，利用氯仿萃取而獲得反應產物。

對於該反應產物 400 質量份，添加甲基丙烯酸縮水甘油酯 43 質量份、

二甲基苄胺 7 質量份，於 130°C 反應 4 小時，獲得反應產物 (a5)。

對於該反應產物 (a5) 100 質量份，花費 2 小時滴加由甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 / 丙烯酸正丁酯 / 丙烯酸 = 500 / 260 / 128 / 72 之質量比例之混合物 870 質量份、及過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯 10 質量份所構成之混合物並反應 4 小時。其後，將反應溶液冷卻至 80°C，於反應溶液中依序添加混合三乙基胺 5 質量份及去離子水 2400 質量份，藉此獲得水性環氧樹脂 (B5)。

該水性環氧樹脂 (B5) 之重量平均分子量為 32000，環氧當量為 16000，酸值為 52 mgKOH/g，玻璃轉移溫度為 30°C。

#### 【0050】 水性環氧樹脂 (B6) 之合成

於具備冷卻管之燒瓶中，添加 2,2-雙(4-羥苯基)丙烷 456 質量份、表氯醇 278 質量份、及四丁基溴化銨 17 質量份，於 70°C 反應 24 小時。繼而，將反應溶液冷卻至室溫，於反應溶液中添加 20% 之氫氧化鈉水溶液 12 質量份，於室溫反應 5 小時左右，利用氯仿萃取而獲得反應產物。

對於該反應產物 312 質量份，添加丙烯醯胺 28 質量份、二甲基苄胺 7 質量份，於 130°C 反應 4 小時，獲得反應產物 (a6)。

對於該反應產物 (a6) 100 質量份，花費 2 小時滴加由甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 / 丙烯酸正丁酯 / 丙烯酸 = 800 / 390 / 640 / 36 之質量比例之混合物 2200 質量份、及過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯 10 質量份所構成之混合物並反應 4 小時。其後，將反應溶液冷卻至 80°C，於反應溶液中依序添加混合三乙基胺 5 質量份及去離子水 5000 質量份，藉此獲得水性環氧樹脂 (B6)。

該水性環氧樹脂(B6)之重量平均分子量為 78000，環氧當量為 39000，酸值為 14 mgKOH/g，玻璃轉移溫度為 70°C。

#### 【0051】 水性環氧樹脂(B7)之合成

於具備冷卻管之燒瓶中，添加 2,2-雙(4-羥苯基)甲烷 100 質量份、表氯醇 56 質量份、及四丁基溴化銨 17 質量份，於 70°C 反應 24 小時。繼而，將反應溶液冷卻至室溫，於反應溶液中添加 20%之氫氧化鈉水溶液 12 質量份，於室溫反應 5 小時左右，利用氯仿萃取而獲得反應產物。

對於該反應產物 534 質量份，添加聚乙二醇二縮水甘油醚 (Nagase chemteX 製造，EX-821) 60 質量份、二甲基苄胺 7 質量份，於 130°C 反應 4 小時，獲得反應產物 (a7)。

對於該反應產物 (a7) 100 質量份，花費 2 小時滴加由甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸 2-羥基乙酯 / 丙烯酸 = 300 / 130 / 14.4 之質量比例之混合物 241 質量份、及過氧化(2-乙基己酸)第三丁酯 5 質量份所構成之混合物並反應 4 小時。其後，將反應溶液冷卻至 80°C，於反應溶液中依序添加混合三乙基胺 5 質量份及去離子水 700 質量份，藉此獲得水性環氧樹脂 (B7)。

該水性環氧樹脂(B7)之重量平均分子量為 83000，環氧當量為 41500，酸值為 24 mgKOH/g，玻璃轉移溫度為 60°C。

#### 【0052】 (水性環氧樹脂之性狀測定：酸值)

上述合成例中製造之水性環氧樹脂之酸值係藉由依照 JISK0070-1992 之電位差滴定法而測定。

#### 【0053】 (水性環氧樹脂之性狀測定：玻璃轉移點溫度)

上述合成例中製造之水性環氧樹脂之玻璃轉移溫度係藉由 JISK7121-

1987 所規定之示差掃描熱量測定而測定。

【0054】（水性環氧基樹脂之性狀測定：重量平均分子量）

上述合成例中製造之水性環氧樹脂之重量平均分子量係以藉由凝膠滲透層析法之聚苯乙烯換算值而測定。

【0055】（水性環氧樹脂之性狀測定：環氧當量）

上述合成例中製造之水性環氧樹脂之環氧當量係藉由 JISK7236-2001 所規定之測定而算出。

【0056】（2）本發明之處理液之調整

其次，使用上述水性環氧樹脂（B1）～（B7），於水中混合表 1 所示之組成之金屬材料用表面處理劑，而獲得金屬材料用表面處理劑。再者，固形物成分濃度為 10 質量%。

【0057】此外，參照專利文獻 2，依照專利文獻 2（實施例 5）而獲得表面處理劑。

【0058】以下，對表 1 中使用之化合物（A）、（C）、（D）、（E）進行說明。

A1：六氟乙醯丙酮酸鋯

A2：碳酸鋯銨

A3：碳酸鋯鈉

【0059】

C1：酒石酸

C2：檸檬酸一水合物

C3：葡萄糖酸

## 【0060】

D1：3-胺基丙基三乙氧基矽烷

D2：乙烯基三乙氧基矽烷

D3：四甲氧基矽烷

D4：3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷

## 【0061】

E1：聚乙烯蠟（三井化學股份有限公司製造之 CHEMIPEARL W900）

E2：聚乙烯蠟（三井化學股份有限公司製造之 CHEMIPEARL WP100）

E3：微晶蠟（micro crystalline wax）

【0062】 表 1 中，「D (%)」及「E (%)」表示各成分相對於固形物成分之質量%。

## 【0063】 (3) 試驗板之製作

以下，依照 (3-1) 至 (3-4) 製作試驗板。

其中，(3-4) 僅於實施例 37~40 中實施，進而，以 (3-1)、(3-2)、(3-4) 及 (3-3) 之順序實施處理。

## (3-1) 供試材

作為試驗板，使用以下 (i) ~ (iv) 之材料。

(i) 冷軋鋼板 (SPCC) 板厚 0.8 mm

(ii) 電鍍鋅鋼板 (EG) 板厚 0.8 mm 單位面積重量 20/20 g  
/m<sup>2</sup>

(iii) 合金化鍍鋅鋼板 (GA) 板厚 0.8 mm 單位面積重量 45/45 g  
/m<sup>2</sup>

(iv) 5000 系鋁板 (Al) 板厚 0.9 mm

**【0064】** (3-2) 預清洗

預先使用鹼脫脂劑 (日本 PARKERIZING 公司製造之鹼脫脂劑 fine cleaner L4460, 脫脂條件: 脫脂劑濃度 2.0 g/L、處理液溫度 45°C、脫脂時間 120 秒、噴霧處理) 對試驗板進行脫脂處理, 去除表面之油分或污垢。其次, 以自來水進行水洗並確認試驗板表面 100% 被水潤濕後, 進而, 以純水 (去離子水) 沖洗, 藉由 100°C 環境之烘箱使水分乾燥。

**【0065】** (3-3) 金屬材料用表面處理劑之處理方法

預清洗後, 使用表 1 所示之組成之金屬材料用表面處理劑, 藉由棒式塗佈機以成爲特定膜厚之方式塗佈以水任意稀釋之金屬材料用表面處理劑, 藉由熱風乾燥爐以到達板溫度成爲表 1 中記載之溫度 (PMT) 之方式進行乾燥。

**【0066】** (3-4) 陰極電解處理

(Zn-Ni 電解處理液之製作)

使用和光純藥工業製造之試劑, 將氯化鋅 40 g/L、氯化鎳六水合物 90 g/L、氯化鉀二水合物 100 g/L 及硼酸 30 g/L 攪拌、溶解後, 使用氨水, 將 pH 值調整爲 3.5, 製備 Zn-Ni 電解處理液。

**【0067】** (Zn-Al 電解處理液之製作)

使用和光純藥工業製造之試劑, 將氯化鋅 40 g/L、硝酸鋁九水合物 50 g/L、氯化鉀二水合物 100 g/L 及硼酸 30 g/L 攪拌、溶解後, 使用氨水, 將 pH 值調整爲 3.5, 製備 Zn-Al 電解處理液。

**【0068】** (Ce 電解處理液之製作)

使用和光純藥工業製造之試劑，將硫酸鈾四水合物 30 g/L、硫酸鈉 80 g/L 攪拌、溶解後，使用氨水，將 pH 值調整為 4.0，製備 Ce 電解處理液。

**【0069】**（Zr 電解處理液之製作）

使用和光純藥工業製造之試劑，將氯化鋯 15 g/L、硝酸銨 80 g/L 攪拌、溶解後，使用氨水，將 pH 值調整為 3.0，製備 Zr 電解處理液。

**【0070】**（電解處理板之製作）

對經實施（3-2）之預清洗之鋼板，於上述電解處理液中，相對電極使用 SUS304 板，以電流密度 2~10 A/dm<sup>2</sup>，實施 2~6 秒陰極電解處理。陰極電解處理後，立即進行水洗、乾燥。此外，處理液溫度均於 25°C 下進行處理。金屬附著量藉由螢光 X 射線而定量。

**【0071】**（皮膜之膜厚測定）

皮膜之膜厚測定係使用聚焦離子束加工裝置（日立製作所製造之「FB2000A」）與附設之微量取樣裝置而製作截面試樣後，使用穿透式電子顯微鏡（TEM）進行。

**【0072】**（4）評價試驗方法

對在表 1 所示之條件下獲得之表面處理金屬材料，進行以下之（4-1）~（4-8）之評價，將結果一併表示於表 2。關於評價基準，實用上較佳為「◎」、「○」。

**【0073】**（4-1）濕潤試驗初始防銹性評價

自於表 1 所示之條件下獲得之表面處理金屬材料切出 70×150 mm 之試驗片（以下僅稱為「樣品」），將各樣品之背面與端面以塑膠帶密封，進行特定時間的 JIS K 2246 記載之濕潤試驗（39°C，95%RH），目視判定直至樣

品表面生銹為止之時間。基於以下之判定基準進行評價。

- ◎：720 小時以上
- ：480 小時以上且未達 720 小時
- △：240 小時以上且未達 480 小時
- ×：未達 240 小時

【0074】 (4-2) SST 初始防銹性評價

將於表 1 所示之條件下獲得之各樣品之背面與端面以塑膠帶密封，實施依照 JIS-Z-2371-2000 之鹽水噴霧試驗 (SST)。以目視確認特定時間後之紅鏽產生面積率，評價平板部耐腐蝕性。基於以下之判定基準進行評價。

(對冷軋鋼板 (i) 之評價基準)

SST 24 小時後

- ◎：紅鏽面積率未達 5%
- ：紅鏽面積率為 5% 以上且未達 10%
- △：紅鏽面積率為 10% 以上且未達 30%
- ×：紅鏽面積率為 30% 以上

(對鍍鋅系鋼板 (ii、iii)、鋁材 (iv) 之評價基準)

SST 72 小時後

- ◎：紅鏽面積率未達 5%
- ：紅鏽面積率為 5% 以上且未達 10%
- △：紅鏽面積率為 10% 以上且未達 30%
- ×：紅鏽面率為 30% 以上

【0075】 (4-3) 加工性評價

將於表 1 所示之條件下獲得之表面處理金屬材料沖裁為直徑 115 mm 之圓盤狀，使用高速深拉試驗機評價潤滑性。於下述條件下進行試驗，測定極限抗壓痕力。

衝頭直徑：50.0 mm      模具直徑：105.0 mm

衝頭肩部：5 mmR      模具肩部：5 mmR

表面拋光：#1200      衝頭速度：60 m/min      拉拔比：2.3

測定結果係基於以下之判定基準進行評價。

◎：3.0 噸以上

○：2.0 噸以上且未達 3.0 噸

△：0.5 噸以上且未達 2.0 噸

×：未達 0.5 噸

【0076】 (4-4) 電沉積塗裝

對在表 1 所示之條件下獲得之各樣品，藉由以下 (a)、(b) 所示之組合實施電沉積塗裝。電沉積塗裝係使用 KANSAI PAINT 公司製造之陽離子電鍍塗料「GT-10HT」，於塗料溫度 28°C、花費 30 秒之電壓之施加條件下呈直線地升壓至 200 V，然後在 200 V 維持 150 秒。進行塗裝後之水洗，並使用電烘箱於 170°C 燒附塗膜 30 分鐘。再者，電沉積塗裝後之電鍍膜厚係以成為 10~15  $\mu\text{m}$  之方式適當變更升壓至 200 V 後之施加時間而調整膜厚。膜厚係使用 Kett 科學研究所製造之膜厚計 LZ-200J 進行測定。

(a) 實施以下之磷酸鋅化成處理後進行電沉積塗裝

(b) 不實施以下之磷酸鋅化成處理而進行電沉積塗裝

**【0077】**（磷酸鋅化成處理）

將於表 1 所示之條件下獲得之各樣品浸漬於磷酸鋅系表面調整劑（PREPALENE-X，日本 PARKERIZING 公司製造）之 0.5% 水溶液後，浸漬於磷酸鋅化成處理劑（PALBOND（註冊商標）L3020，日本 PARKERIZING 公司製造）之 5% 水溶液（浴溫 42℃）120 秒。浸漬後，立即進行水洗乾燥。

**【0078】**（4-5）電沉積塗裝後耐腐蝕性評價

使用切割機於電沉積塗裝後之各試驗片之表面進行十字切割，於 55℃、5%NaCl 之水溶液中浸漬 240 小時。於浸漬後，將各試驗片在常溫放置 1 天，其後將十字切割部進行膠帶剝離。測定其單側最大剝離寬度，依照下述判定基準進行評價。

（對冷軋鋼板（i）、鋁材（iv）之評價基準）

◎：剝離寬度未達 1.5 mm

○：剝離寬度為 1.5 mm 以上且未達 2.5 mm

△：剝離寬度為 2.5 mm 以上且未達 3.5 mm

×：剝離寬度為 3.5 mm 以上

（對鋅系鍍敷鋼板（ii、iii）之評價基準）

◎：剝離寬度未達 3.0 mm

○：剝離寬度為 3.0 mm 以上且未達 4.0 mm

△：剝離寬度為 4.0 mm 以上且未達 5.0 mm

×：剝離寬度為 5.0 mm 以上

**【0079】**（4-6）電沉積塗裝後密合性評價

將電沉積塗裝後之各試驗片於去離子水之沸騰水中浸漬 240 小時，之

後於塗面使用切割機呈直角地劃出 11 條 1 mm 間隔之平行線，而切出 100 個棋盤格狀切割痕。繼而，於棋盤格部分貼附透明膠帶，並進行膠帶剝離後，依照下述判定基準評價塗膜之棋盤格剝離個數。

◎：0 個

○：1~5 個

△：6~10 個

×：11 個以上

#### 【0080】 (4-7) 表層塗裝

對在表 1 所示之條件下獲得之各試樣，以燒附乾燥後之膜厚成爲 25  $\mu\text{m}$  之方式塗佈三聚氰胺系塗料 (Amylac#1000, KANSAI PAINT (股) 製造)，於 125°C 燒附 20 分鐘。

#### 【0081】 (4-8) 塗膜密合性評價

##### 一次密合

使用切割機於表層塗裝後之各試驗片呈直角地劃出 11 條 1 mm 間隔之平行線，而切出 100 個棋盤格狀切割痕。繼而，於棋盤格部分貼附透明膠帶，並進行膠帶剝離後，依照下述判定基準評價塗膜之棋盤格剝離個數 (以下稱爲「棋盤格試驗」)。

◎：0 個

○：1~5 個

△：6~10 個

×：11 個以上

##### 二次密合

將表層塗裝後之各試驗片於去離子水之沸騰水中浸漬 2 小時後，放置一天，以棋盤格試驗進行評價。

◎：0 個

○：1~5 個

△：6~10 個

×：11 個以上

【0082】 表 1 中，「PMT」為到達板溫度。

表 1 中，「\*1」表示 C1：C2 之質量比為 1：1。

表 1 中，「\*2」表示 D1：D2 之質量比、及 D3：D4 之質量比均為 1：1。

表 1 中，「(D) 欄」及「(E) 欄」中之「量」意為相對於固形物成分之質量%。

【0083】 [表 1]

表 1 (之 1)

區分	No	金屬材料用表面處理劑										處理條件							
		調配成分					調配比率 (質量比率)					鋼板	膜厚 μm	PMT °C	基底處理				
		A	B	C (*1) 種類	D (*2) 種類	E 種類	A <sub>x</sub> /B	C/B	A <sub>x</sub> /B	陰極電解	時間				金屬附著量 mg/m <sup>2</sup>				
實施例	1	A2	B3	C1	-	-	-	-	-	-	0.08	0.14	SPCC	1.0	140	-	-	-	-
實施例	2	A2	B3	C1	-	-	-	-	-	-	0.18	0.13	SPCC	1.0	140	-	-	-	-
實施例	3	A2	B3	C1	-	-	-	-	-	-	0.50	0.14	SPCC	1.0	140	-	-	-	-
實施例	4	A2	B3	C1	-	-	-	-	-	-	4.50	0.14	SPCC	1.0	140	-	-	-	-
實施例	5	A2	B3	C1	-	-	-	-	-	-	6.60	0.13	SPCC	1.0	140	-	-	-	-
實施例	6	A1	B6	C1	-	-	-	-	-	-	0.4	0.008	SPCC	0.8	150	-	-	-	-
實施例	7	A1	B6	C1	-	-	-	-	-	-	0.4	0.02	SPCC	0.8	150	-	-	-	-
實施例	8	A1	B6	C1	-	-	-	-	-	-	0.4	0.15	SPCC	0.8	150	-	-	-	-
實施例	9	A1	B6	C1	-	-	-	-	-	-	0.4	0.30	SPCC	0.8	150	-	-	-	-
實施例	10	A1	B6	C1	-	-	-	-	-	-	0.4	0.70	SPCC	0.8	150	-	-	-	-
實施例	11	A2	B6	C1	-	-	-	-	-	-	0.4	0.70	SPCC	0.8	150	-	-	-	-
實施例	12	A3	B6	C1	-	-	-	-	-	-	0.4	0.70	SPCC	0.8	150	-	-	-	-
實施例	13	A1	B2	C2	-	-	-	-	-	-	0.4	0.12	SPCC	1.2	150	-	-	-	-
實施例	14	A1	B3	C2	-	-	-	-	-	-	0.4	0.12	SPCC	1.2	150	-	-	-	-
實施例	15	A1	B4	C2	-	-	-	-	-	-	0.4	0.12	SPCC	1.2	150	-	-	-	-
實施例	16	A1	B4	C1	-	-	-	-	-	-	0.4	0.12	SPCC	1.2	150	-	-	-	-
實施例	17	A1	B4	C3	-	-	-	-	-	-	0.4	0.12	SPCC	1.2	150	-	-	-	-
實施例	18	A2	B3	C2	-	-	-	-	-	-	0.4	0.05	SPCC	0.8	120	-	-	-	-
實施例	19	A2	B3	C2	D1 + D4	10%	-	-	-	-	0.4	0.05	SPCC	0.8	120	-	-	-	-
實施例	20	A2	B3	C2	D3 + D4	5%	-	-	-	-	0.4	0.05	SPCC	0.8	120	-	-	-	-
實施例	21	A2	B3	C2	D3	2%	-	-	-	-	0.4	0.05	SPCC	0.8	120	-	-	-	-
實施例	22	A2	B3	C2	D2	5%	-	-	-	-	0.4	0.05	SPCC	0.8	120	-	-	-	-
實施例	23	A2	B3	C2	D4	5%	-	-	-	-	0.4	0.05	SPCC	0.8	120	-	-	-	-
實施例	24	A3	B3	C3	D1	5%	-	-	-	-	0.4	0.05	SPCC	0.8	120	-	-	-	-

【0084】 [表 2]

表 1 (之 2)

區分	No	金屬材料用表面處理劑										處理條件								
		調配成分					調配比率 (質量比率)					鋼板	膜厚 μm	PMT °C	種類	陰極電解 時間	金屬附著量 mg/m <sup>2</sup>			
		A	B	C (*1) 種類	D (*2) 種類	E 種類	A <sub>n</sub> /B	C/B	A <sub>n</sub> /B	C/B	C/B									
												量	量	量	量	量				
實施例	25	A3	B3	C2	D1	E1	8%	5%	0.4	0.05	0.4	0.05	SPCC	0.8	120	-	-	-		
實施例	26	A3	B3	C2	D1	E2	8%	5%	0.4	0.05	0.4	0.05	SPCC	0.8	120	-	-	-		
實施例	27	A3	B3	C2	D1	E3	8%	5%	0.4	0.05	0.4	0.05	SPCC	0.8	120	-	-	-		
實施例	28	A3	B3	C2	D1	E1	8%	10%	0.4	0.05	0.4	0.05	SPCC	0.8	100	-	-	-		
實施例	29	A3	B3	C2	D1	E1	10%	20%	0.4	0.05	0.4	0.05	SPCC	0.8	100	-	-	-		
實施例	30	A3	B3	C2	D1	E1	5%	0.5%	0.4	0.05	0.4	0.05	SPCC	0.8	100	-	-	-		
實施例	31	A3	B6	C3	-	-	-	-	0.7	0.08	0.7	0.08	SPCC	0.3	120	-	-	-		
實施例	32	A3	B6	C3	-	-	-	-	0.7	0.08	0.7	0.08	SPCC	0.5	120	-	-	-		
實施例	33	A3	B6	C3	-	-	-	-	0.7	0.08	0.7	0.08	SPCC	1.5	120	-	-	-		
實施例	34	A3	B6	C3	-	-	-	-	0.7	0.08	0.7	0.08	SPCC	3.0	120	-	-	-		
實施例	35	A3	B6	C3	-	-	-	-	0.7	0.08	0.7	0.08	SPCC	5.0	120	-	-	-		
實施例	36	A2	B7	C1+C2	-	-	-	-	0.7	0.10	0.7	0.10	SPCC	0.8	120	-	-	-		
實施例	37	A2	B7	C1+C2	-	-	-	-	0.7	0.10	0.7	0.10	SPCC	0.8	120	Zn-Ni	10 A/dm <sup>2</sup>	2秒	300	
實施例	38	A2	B7	C1+C2	-	-	-	-	0.7	0.10	0.7	0.10	SPCC	0.8	120	Zn-Al	5 A/dm <sup>2</sup>	4秒	300	
實施例	39	A2	B7	C1+C2	-	-	-	-	0.7	0.10	0.7	0.10	SPCC	0.8	120	Ce	4 A/dm <sup>2</sup>	4秒	200	
實施例	40	A2	B7	C1+C2	-	-	-	-	0.7	0.10	0.7	0.10	SPCC	0.8	120	Zr	4 A/m <sup>2</sup>	6秒	200	
實施例	41	A2	B3	C2	-	-	-	-	0.7	0.10	0.7	0.10	GA	0.8	120	-	-	-	-	
實施例	42	A2	B3	C2	-	-	-	-	0.7	0.10	0.7	0.10	EG	0.8	120	-	-	-	-	
實施例	43	A2	B3	C2	-	-	-	-	0.7	0.10	0.7	0.10	AL	0.8	120	-	-	-	-	
比較例	44	先前文獻 2 實施例 5										SPCC	1.5	140	-	-	-	-	-	-
比較例	45	-	B3	C1	-	-	-	-	-	0.10	-	0.10	SPCC	1.0	140	-	-	-	-	
比較例	46	A2	B3	C1	-	-	-	-	0.07	0.14	0.07	0.14	SPCC	1.0	140	-	-	-	-	
比較例	47	A2	B3	C1	-	-	-	-	6.80	0.14	6.80	0.14	SPCC	1.0	140	-	-	-	-	
比較例	48	A1	B6	-	-	-	-	-	0.50	-	0.50	-	SPCC	0.8	150	-	-	-	-	
比較例	49	A1	-	C1	-	-	-	-	0.50	-	0.50	-	SPCC	0.8	150	-	-	-	-	
比較例	50	A1	B6	C1	-	-	-	-	0.18	0.005	0.18	0.005	SPCC	0.8	150	-	-	-	-	
比較例	51	A1	B6	C1	-	-	-	-	1.11	0.8	1.11	0.8	SPCC	0.8	150	-	-	-	-	
比較例	52	A1	B1	C2	-	-	-	-	0.4	0.12	0.4	0.12	SPCC	1.2	150	-	-	-	-	
比較例	53	A1	B5	C2	-	-	-	-	0.4	0.12	0.4	0.12	SPCC	1.2	150	-	-	-	-	

【0085】 [表 3]

表 2 (之 1)

區分	No	性能評價								
		未塗裝性能			塗裝後性能					
		初始防銹性		加工性	電鍍塗裝性 (a) 有預處理		電鍍塗裝性 (b) 無預處理		表層塗裝性	
		濕潤試驗	SST		耐腐蝕性	密合性	耐腐蝕性	密合性	密合性	
一次	二次									
實施例	1	○	○	○	○	○	○	○	◎	○
實施例	2	◎	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○
實施例	3	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
實施例	4	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
實施例	5	○	○	○	○	○	○	○	○	○
實施例	6	○	○	○	○	○	○	○	◎	○
實施例	7	◎	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○
實施例	8	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
實施例	9	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
實施例	10	○	○	○	◎	○	◎	○	◎	○
實施例	11	◎	○	○	—	—	◎	○	◎	○
實施例	12	◎	○	○	—	—	◎	○	◎	○
實施例	13	○	○	○	—	—	○	○	○	○
實施例	14	◎	◎	○	—	—	◎	○	◎	○
實施例	15	○	○	◎	—	—	◎	○	◎	○
實施例	16	○	○	◎	—	—	◎	○	◎	○
實施例	17	○	○	◎	—	—	○	○	◎	○
實施例	18	◎	○	○	◎	○	◎	○	◎	○
實施例	19	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
實施例	20	◎	◎	○	—	—	◎	◎	◎	◎
實施例	21	◎	◎	○	—	—	◎	○	◎	○
實施例	22	◎	◎	○	—	—	◎	◎	◎	◎
實施例	23	◎	◎	○	—	—	◎	◎	◎	◎
實施例	24	◎	◎	○	—	—	◎	◎	◎	◎

## 【0086】 [表 4]

表 2 (之 2)

區分	No	性能評價								
		未塗裝性能			塗裝後性能					
		初始防銹性		加工性	電鍍塗裝性 (a) 有預處理		電鍍塗裝性 (b) 無預處理		表層塗裝性	
		濕潤 試驗	SST		耐腐蝕性	密合性	耐腐蝕性	密合性	密合性	
								一次	二次	
實施例	25	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
實施例	26	◎	◎	◎	—	—	◎	◎	◎	◎
實施例	27	◎	◎	◎	—	—	◎	◎	◎	◎
實施例	28	◎	◎	◎	—	—	◎	◎	◎	◎
實施例	29	◎	◎	◎	—	—	◎	◎	◎	◎
實施例	30	◎	◎	◎	—	—	◎	◎	◎	◎
實施例	31	○	○	○	—	—	○	○	○	○
實施例	32	◎	◎	○	—	—	◎	○	◎	○
實施例	33	◎	◎	◎	—	—	◎	○	◎	○
實施例	34	◎	◎	◎	—	—	◎	○	◎	○
實施例	35	◎	◎	○	—	—	◎	○	○	○
實施例	36	◎	○	○	—	—	◎	◎	◎	◎
實施例	37	◎	◎	○	—	—	◎	◎	◎	◎
實施例	38	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
實施例	39	◎	◎	○	—	—	◎	◎	◎	◎
實施例	40	◎	◎	○	—	—	◎	◎	◎	◎
實施例	41	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
實施例	42	◎	◎	○	—	—	◎	◎	◎	◎
實施例	43	◎	◎	○	—	—	◎	◎	◎	◎
比較例	44	◎	x	○	—	—	△	◎	◎	◎
比較例	45	x	x	○	—	—	x	x	○	x
比較例	46	△	△	○	—	—	△	△	○	△
比較例	47	△	△	△	—	—	△	△	△	△
比較例	48	x	x	○	—	—	x	x	○	x
比較例	49	x	x	○	—	—	x	x	○	x
比較例	50	無法製作液體								
比較例	51	△	△	○	—	—	◎	△	○	△
比較例	52	△	△	△	—	—	△	△	△	△
比較例	53	△	△	◎	—	—	◎	○	○	○

【0087】 如表 1 所示，確認到若使用本發明之金屬材料用表面處理劑，則可獲得所期望之效果。再者，根據實施例 1~5、實施例 6~10 之比較，可知根據鋅化合物 (A)、水性環氧樹脂 (B)、羥基羧酸 (C) 之比率，

存在各特性更優異之範圍。

另一方面，於未滿足特定條件之比較例中，無法獲得所期望之效果。例如比較例 45、比較例 48 及比較例 49 所示，於不含鋳化合物 (A)、水性環氧樹脂 (B)、羥基羧酸 (C) 中之任一者之情形時，均無法獲得本發明之目標性能。

又，可知專利文獻 2 之技術即比較例 44 之組成尤其無法獲得針對 SST 評價之初始防銹性。

#### 【符號說明】

無

I683033

## 發明摘要

※ 申請案號：103134720

※ 申請日：103年10月6日

※IPC 分類：

C23C 22/05 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 3/10 (2018.01)

C08K 5/56 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/54 (2006.01)

C23C 22/68 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

B05D 5/00 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

金屬材料用表面處理劑、表面處理金屬材料之製造方法

SURFACE-TREATED AGENT FOR METAL MATERIAL, METHOD FOR  
PRODUCING SURFACE-TREATED METAL MATERIAL

## 【中文】

本發明提供一種可製造表面處理金屬材料之金屬材料用表面處理劑，該表面處理金屬材料係不塗佈防銹油之狀況下初始防銹性便為優異，且潤滑性優異，省略磷酸鹽系化成處理或鋅系化成處理等塗裝基底處理時之塗膜之耐腐蝕性及密合性優異者。本發明之金屬材料用表面處理劑含有：鋅化合物 (A)；水性環氧樹脂 (B)，其於骨架內具有含羧基之聚合物且酸值為 5~50 mgKOH/g，該含羧基之聚合物含有源自含羧基之乙烯基單體之重複單位；及羧基羧酸 (C)。

## 【英文】

無

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 無 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

## 申請專利範圍

1. 一種金屬材料用表面處理劑，其含有：
  - 鋳化合物 (A)；
  - 水性環氧樹脂 (B)，其於骨架內具有含羧基之聚合物且酸值為 5 ~ 50 mgKOH/g，該含羧基之聚合物含有源自含羧基之乙烯基單體之重複單位；及
  - 羧基羧酸 (C)；且滿足以下之條件 (I) 及 (II)：
  - (I) 源自上述鋳化合物 (A) 之 Zr 之質量 ( $A_z$ ) 與上述水性環氧樹脂 (B) 之質量的比率 ( $A_z/B$ ) 為 0.08~6.6；
  - (II) 上述水性環氧樹脂 (B) 之質量與上述羧基羧酸 (C) 之質量的比率 ( $C/B$ ) 為 0.008~0.7。
2. 如申請專利範圍第 1 項之金屬材料用表面處理劑，其進而含有矽烷化合物 (D)。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之金屬材料用表面處理劑，其進而含有水系潤滑劑 (E)。
4. 一種表面處理金屬材料之製造方法，其具備皮膜形成步驟，該皮膜形成步驟係使申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之金屬材料用表面處理劑接觸金屬材料之表面，於上述金屬材料上形成皮膜而獲得表面處理金屬材料。
5. 如申請專利範圍第 4 項之表面處理金屬材料之製造方法，其中，上述皮膜之厚度為 0.3~5.0  $\mu\text{m}$ 。

6. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之表面處理金屬材料之製造方法，其中，  
於上述皮膜形成步驟前，進而具備如下步驟：

使上述金屬材料之表面接觸含有選自由 Mo、W、Y、Bi、Mn、La、  
Ce、Sm、Zn、Al、Si、Ni、Co、Zr、Mg、Ti、及 V 所組成之群中之 1  
種以上金屬原子之金屬離子、及／或含上述金屬原子之金屬化合物的  
溶液。