

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本國 2001 年 1 月 31 日 特願 2001-24559 有

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種完全不含有害物質之六價鉻，且耐蝕性、耐指紋性、耐變黑性皆優越之鍍鋅鋼板用防銹處理劑、及使用該處理劑進行防銹處理之鍍鋅鋼板。

【習知技術】

一般習知，家庭電器製品用鋼板及建築材料用鋼板，通常為提高鍍鋅鋼板表面之耐蝕性，而施以鉻酸鹽處理，該鉻酸鹽處理則含有對環境及人體有害之六價鉻，因此，近年來，對不含六價鉻之合成處理，甚或，對本身即不含鉻之合成處理之需求日益增強。

有關該合成處理之習知技術，有特開 2000-054157 號公報、特開平 10-081976 號公報中記載之方法。

特開 2000-054157 號公報中揭示出，有關一種含磷及鉬等金屬及三價鉻離子，且不含六價鉻離子、氟化物之合成處理劑之方法；該方法中，為得到習知合成處理方法之鉻酸鹽處理之暫時防銹標準（Cr 附著量為 $10\text{mg}/\text{m}^2$ ，鹽水噴霧 72 小時，白鏽產生面積率不滿 10%）之性能，皮膜量必須在 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上，又，其耐蝕性亦不充足，要使其達到鹽水噴霧 120 小時，白鏽發生面積不滿 3% 之程度時有困難。

特開平 10-081976 號公報中揭示出，一種可將六價鉻之還原率，以六價鉻/全鉻之比率降至 0.1 以下，有關該鉻酸鹽處理液之處理方法；該方法中，雖僅有少量但

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

仍含有六價鉻，且耐蝕性程度較暫時防銹標準低劣。

是以，該種具完全不含六價鉻，耐蝕性、導電性及耐指紋性皆優越之皮膜之表面處理金屬板，於現今仍不可得。

【發明欲解決之問題】

本發明為解決習知技術中之問題點，提供一種可於鍍鋅鋼板上形成耐蝕性、耐變黑性、耐指紋性皆優越之皮膜，且完全不含六價鉻之處理劑、及使用該處理劑作防銹處理之鍍鋅鋼板。

【解決問題之方法】

本案發明者針對解決習知技術課題之方法，經反覆精心檢討之結果，發現藉由使用含有機物之鉻溶液、及具硝酸金屬鹽之鍍鋅鋼板用防銹處理劑，即可解決前述課題。

亦即，本發明係一種含有機物之水溶液及硝酸金屬鹽，且前述鉻溶液中之鉻全為三價鉻之鍍鋅鋼板用防銹處理劑；本發明中，前述成分(A)中之有機物，以含有羧基酸及其氧化物之至少一種為理想，又，處理劑〔成分(A) + 成分(B)〕中，相對於全固形分 100 重量%，成分(A)中鉻之重量比例用金屬鉻來換算則以 1~30 重量%為理想；成分(B)之硝酸金屬鹽中之金屬，以自鹼土金屬、鈷、鎳、鐵、鋅及鈦群中選出至少一種為理想，又，追加成分(C)則以含水分散性二氧化矽者為理想，該成分(C)固形分之比例，相對於

五、發明說明 ()

處理劑〔成分(A) + 成分(B)〕中之全固形分 100 重量%，則以 5~50 重量%為理想。

再者，本發明係將上述之鍍鋅鋼板用防銹處理劑，於鍍鋅鋼板之表面至少單面塗佈，使其乾燥，形成乾燥皮膜重量為 $0.01 \sim 3\text{g/m}^2$ 之皮膜之鍍鋅鋼板。

【發明之實施型態】

以下對本發明作一詳細說明。

本發明鍍鋅鋼板用防銹處理劑之成分(A)，含有有機物之鉻溶液，且該溶液中之鉻全為三價鉻；該(A)成分係由，例如在六價鉻溶液中，添加將全部之六價鉻還原成三價鉻所需用量以上之有機物，或由重磷酸鉻、氟化鉻、硝酸鉻選出至少一種與有機物混合等方法所調製而成。

其中之有機物並無特別限定，可列舉出：羧酸（例如：蟻酸、醋酸、丙酸、酪酸等飽和脂肪酸、丙烯酸、丁烯酸、異丁烯酸、油酸等）、羧基酸（例如：羧基乙酸、乳酸、羧基丙酸、 α -羧基酪酸、甘油酸、羧基丙二酸、蘋果酸、酒石酸、檸檬酸、橐酸等）、乙醇（甲基乙醇、乙基乙醇、丙基乙醇、異丙基乙醇等）、糖類（果糖、蔗糖、葡萄糖、右旋糖）、及其氧化物等；而其中以羧基酸及其氧化物，且至少含有其中一種以上者為理想，又，若當兩種以上之有機物合併使用時，其混合比例並無特別限定，惟有機物之添加量必須維持在將

五、發明說明()

成分(A)中存在之鉻，全數還原成三價鉻狀態之所需量以上。

相對於處理劑〔成分(A) + 成分(B)〕中之全固形分 100 重量%，成分(A)中鉻之重量比例用金屬鉻來換算，則以 1~30 重量%為宜，而以 2~25%為理想，又以 3~20%更佳；而相對於處理劑之全固形分 100 重量%，若成分(A)中鉻之重量比例以金屬換算，不滿 1 重量%或超過 30 重量%時，則其耐蝕性程度低劣是為不理想。

本發明所使用成分(B)之硝酸金屬鹽並無特別限定，而以使用鎂、鈣、鋇、鋇之鹼土金屬，鈷、鎳、鐵、鋁及鈦形成群中選出至少一種金屬鹽為宜；成分(B)與本發明水系金屬表面處理劑之調配，以水溶液形態進行為宜，其調配量並無特別限定，相對於處理劑〔成分(A) + 成分(B)〕中之全固形分 100 重量%，以 10~90 重量%為宜，而以 20~70 重量%為理想；藉由配合硝酸金屬鹽改善耐蝕性、耐變黑性，其中作為硝酸金屬鹽以外之金屬鹽，可列舉出硫酸金屬鹽、金屬鹵化物等，但一般以硫酸根、鹵化物用來進行金屬腐蝕較為人所知，因此不宜使用其金屬鹽，又，上述以外之金屬鹽可舉出磷酸金屬鹽，該金屬鹽具防蝕效果為一般所知，因此為求更高之防蝕性，在本發明之防銹處理劑中可添加磷酸金屬鹽。

本發明之鍍鋅鋼板用防銹處理劑中，作為追加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

成分可添加(C)水分散性二氧化矽，藉由添加該成分(C)可得到更優越之耐蝕性，水分散性二氧化矽、有膠體二氧化矽、氣體二氧化矽，其中膠體二氧化矽並無特別限定，可列舉出：snowtaxC、snowtaxO、snowtaxN、snowtaxS、snowtaxUP、snowtaxPS-M、snowtaxPS-L、snowtax20、snowtax30、snowtax40（皆由日產化學工業製）等；而氣體二氧化矽亦無特別限定，可列舉出：aerogir50、aerogiru130、aerogiru200、aerogiru300、aerogiru380、aerogiruTT600、aerogiruMOX80、aerogiruMOX170（皆由日本 AEROJIRU 製）等。

上述成分(C)之配合量，就固形分來說，相對於處理劑〔成分(A) + 成分(B)〕中之全固形分 100 重量%，以 5~50 重量%為宜，而以 10~45%為理想，又以 15~40 重量%更佳，不滿 5 重量%時，則耐蝕性提高效果不佳，若超過 50 重量%，則耐蝕性提高效果達到飽和，不具經濟性。

又，本發明之鍍鋅鋼板用防銹處理劑中，可添加酸成分或鹼成分，其中酸成分並無特別限定，可列舉鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸等，而鹼成分亦無特別限定，可列舉氨水、胺等；至於添加這些成分後之 PH 值則不作特別限定。

本發明之鍍鋅鋼板，係使用本發明之鍍鋅鋼板用防銹處理劑於鍍鋅鋼板用之至少單面塗佈，使其乾燥，以形成一乾燥皮膜重量為 $0.01 \sim 3 \text{g/m}^2$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

之皮膜所得到者；乾燥皮膜重量未滿 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 時，則耐蝕性不充分是為不理想，若耐蝕性超過 $3\text{g}/\text{m}^2$ 時，則耐蝕性提高效果達到飽和，不具經濟性。

本發明所使用之鍍鋅鋼板，可列舉出電子鍍亞鉛鋼板、熔融鍍亞鉛鋼板、合金化熔融鍍亞鉛鋼板、含 5% 鋁熔融鍍亞鉛鋼板、含 55% 鋁熔融鍍亞鉛鋼板等；將該等鍍鋅鋼板之表面以鹼性脫脂、酸洗等洗淨後，塗佈上本發明之水系金屬表面處理劑並使其乾燥為宜。本發明鍍鋅鋼板用防銹處理劑之塗佈方法並無特別限定，可使用輥塗法、浸漬法、靜電塗佈法等，塗佈後之乾燥，以到達板溫度 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 下使其乾燥為宜。

又，使用本發明之鍍鋅鋼板用防銹處理劑塗佈於表面金屬處理板上，除了提高其耐蝕性外，尚能以防止傷痕為目的而塗佈樹脂皮膜，此時之樹脂皮膜並無特別限定，惟以丙烯酸樹脂、尿烷樹脂、環氧樹脂、聚酯樹脂等為主成分之表面處理劑來進行塗佈者為宜，此時之樹脂皮膜重量，以乾燥重量於 $0.5\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 範圍內為理想。

【實施例】

以下利用實施例及比較例對本發明作一具體說明，其中，該等實施例僅為說明本案發明所記載，本發明並不限於任何一者。

(實驗板之製作)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

(1) 實驗材料

使用下記之市販材料作為實驗材料。

- 電鍍亞鉛鋼板 (EG)

板厚 0.8mm、電鍍附著量 20 / 20 (g/m²)

- 熔融鍍亞鉛鋼板 (GI)

板厚 0.8mm、電鍍附著量 60 / 60 (g/m²)

- 含 5% 鋁鍍亞鉛鋼板 (GF)

板厚 0.8mm、電鍍附著量 90 / 90 (g/m²)

(2) 脫脂處理

將上述各實驗材料以硅酸鹽系鹼性脫脂劑之 finecleaner4336 (登錄商標：日本巴卡萊近沽(股份)製)，進行脫脂處理 (濃度 20g/L、溫度 60℃、20 秒噴霧) 後，以自來水洗淨。

(3) 本發明鍍鋅鋼板用防銹處理劑之調整

在室溫下，將表 1 之含有機物之鉻溶液 (固形分濃度 10 重量%)、表 2 之硝酸金屬鹽水溶液、表 3 之水分散性二氧化矽，依順序加入蒸餾水中，利用螺旋槳攪拌機進行攪拌並調整混和之水系金屬表面處理劑；實施例之鍍鋅鋼板用防銹處理劑 (固形分濃度 10 重量%) 如表 4 所示，比較例之處理劑 (固形分濃度 10 重量%) 如表 5 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

【表 1】

No.	有機物 ^{*1}	Cr ³⁺ /全 Cr	固形分 濃度	Cr 濃度 ^{*2}	備註
A1	酒石酸/蟻酸	100%	20%	20%	
A2	乳酸/蔗糖	100%	20%	15%	
A3	乳酸	100%	25%	10%	
A4	酒石酸/蟻酸/ 乳酸	100%	15%	25%	
A5	無	100%	10%	15%	無有機物
A6	乳酸/蟻酸	30%	10%	50%	有六價鉻

*1：有機物之混和比例同重量

*2：相對於固形分重量金屬鉻之換算濃度

【表 2】

No.	化合物	固形分濃度
B1	硝酸鈷水溶液	10%
B2	硝酸鈣水溶液	10%
B3	硝酸亞鉛水溶液	10%

【表 3】

No.	化合物	固形分濃度
C1	SnowtaxO	20%
C2	Aerojiru200 之水分 散液	10%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 ()

【表 4】

No.	鍍鋅鋼板用防銹處理劑之固形分 濃度 ^{*3}			鉻重量 比例 ^{*4}	水分散 二氧化 矽 ^{*5}
	成分 (A)	成分 (B)	成分 (C)		
1	A1 (70)	B1 (30)	無	14.0%	無
2	A2 (70)	B1 (30)	無	10.5%	無
3	A3 (60)	B1 (40)	無	6.0%	無
4	A4 (80)	B1 (20)	無	20.0%	無
5	A2 (50)	B2 (50)	無	7.5%	無
6	A3 (60)	B3 (40)	無	6.0%	無
7	A1 (60)	B1 (20)	C1 (20)	15.0%	25.0%
8	A1 (80)	B1 (10)	C2 (10)	17.8%	11.1%
9	A4 (93)	B1 (2)	C1 (5)	24.5%	5.3%
10	A1 (50)	B1 (20)	C1 (30)	14.3%	42.8%
11	A4 (15)	B1 (25)	C1 (60)	3.8%	150.0%
12	A1 (60)	B1 (10)	C1 (30)	17.1%	42.8%

*3:()內之數值係表示相對於鍍鋅鋼板用防銹處理劑全固形分
100 重量%之固形分重量%

*4：相對於成分 (A) + (B) 固形分重量，成分 (A) 中鉻之
重量比例 (以金屬鉻換算)

*5：相對於成分 (A) + (B) 固形分重量，成分 (C) 之固形
分比例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

圖式

【表 5】

No.	處理劑之固形分濃度 ^{*6}		鉻重量比例 ^{*4}	水分散 二氧化矽 ^{*5}	理由
	成分 (A)	成分 (B)			
13	A5 (70)	B1 (30)	10.5%	無	無有機物
14	A6 (70)	B1 (30)	35.0%	無	有六價鉻
15	A3 (100)	無	10.0%	無	無硝酸金屬鹽

(4) 鍍鋅鋼板用防銹處理劑之塗佈處理

如上述所調製之各鍍鋅鋼板用防銹處理劑，以輥塗機塗佈於上述各實驗板，在 240℃ 之溫度下乾燥，再者，皮膜量 (g/m²) 之調整，以水系金屬表面處理劑之固形分濃度作適當調整。

(平面部耐蝕性實驗)

以 JIS-Z-2371 進行鹽水噴霧實驗，EG 材及 GI 材實施 120 小時，GF 材實施 168 小時，觀察白鏽發生狀況，以下記基準作一評價。

〈評價基準〉

- ◎：白鏽發生面積不滿全面積之 3%
- ：白鏽發生面積佔全面積 3% 以上，未滿 10%
- △：白鏽發生面積佔全面積 10% 以上，未滿 30%
- ×：白鏽發生面積佔全面積 30% 以上

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

圖式

(耐指紋性實驗)

實驗板之色調(L值、a值、b值)以色差計(日本電色(股份)製 ZE-2000)測定後，以凡士林塗佈，擦拭後之色調以色差計測定，該色調差(ΔE)以下記基準作一評價。

$$\Delta E = ((L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2)^{0.5}$$

其中， L_1 、 a_1 、 b_1 表示凡士林塗佈前之數值， L_2 、 a_2 、 b_2 則表示凡士林塗佈後之數值。

〈評價基準〉

- ◎： ΔE 不滿 2
- ： ΔE 為 2 以上，不滿 3
- △： ΔE 為 3 以上，不滿 5
- ×： ΔE 為 5 以上

(耐變黑性實驗)

將實驗板放置於溫度 60℃、濕度 90% 之環境下 24 小時，測定實驗前後之 L 值，該 L 值之差(ΔL)以下記基準作一評價。

〈評價基準〉

- ◎： ΔL 不滿 1
- ： ΔL 為 1 以上，不滿 3
- △： ΔL 為 3 以上，不滿 5
- ×： ΔL 為 5 以上

本發明實施例之實驗結果如表 6、比較例之實驗結果如表 7 所示，使用本發明鍍鋅鋼板用防銹處理劑之實

圖式

施例 1~19 中，其耐蝕性、耐指紋性、耐變黑性皆良好，相反的，使用本發明範圍外處理劑之比較例 1 及 3，其耐蝕性、耐指紋性、耐變黑性皆低劣，又，比較例 2 由於含有對人體及環境皆有害之六價鉻，因此與本發明之主旨相異。

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

圖式

【表 6】

No.	材 料	水系金屬表面 處 理 劑		到 達 板 溫 度 °C	皮 膜 性 能		
		種 類	皮 膜 量 *2 g/m ²		耐 蝕 性	耐 指 紋 性	耐 變 黑 性
1	EG	1	0.5	80	◎	○	◎
2	GI	2	0.5	80	◎	○	◎
3	GF	3	0.5	80	◎	○	◎
4	EG	4	0.5	80	◎	○	◎
5	GI	5	0.5	80	◎	○	◎
6	GF	6	0.5	80	◎	○	◎
7	EG	7	0.5	80	◎	◎	◎
8	GI	8	0.5	80	◎	◎	◎
9	GF	9	0.5	80	◎	◎	◎
10	EG	10	0.5	80	◎	◎	◎
11	GI	11	0.5	80	◎	◎	◎
12	GF	12	0.5	80	◎	◎	◎
13	EG	1	0.02	80	○	○	○
14	GI	1	0.1	80	○	○	○
15	GF	1	1.0	80	◎	○	◎
16	EG	1	3.0	80	◎	○	◎
17	GI	1	0.5	60	◎	○	◎
18	GF	1	0.5	100	◎	○	◎
19	GI	1	0.5	150	◎	○	◎

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

五、發明說明 ()

【表 7】

No.	材 料	水系金屬表面 處 理 劑		到達板 溫度℃	皮膜性能		
		種 類	皮 膜 量 *2g/m ²		耐蝕性	耐指紋 性	耐變 黑性
1	EG	13	0.5	80	△	×	×
2	GI	14	0.5	80	◎	○	○
3	GF	15	0.5	80	×	○	×

【發明之效果】

如以上之說明，使用本發明鍍鋅鋼板用防銹處理劑，於鍍鋅鋼板表面塗佈乾燥所形成之皮膜，其耐蝕性、耐指紋性及耐變黑性皆優越，且，不含對人體及環境皆有害之六價鉻，因此，可得知其在產業上之利用價值非常大。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

鍍鋅鋼板用防銹處理劑及鍍鋅鋼板

提供一種完全不含有害物質之六價鉻，且耐蝕性、耐指紋性、耐變黑性皆優越之鍍鋅鋼板用防銹處理劑、及該處理劑處理之鍍鋅鋼板。

該鍍鋅鋼板用防銹處理劑之特徵在於，其具有(A)含有機物之鉻溶液、及(B)硝酸金屬鹽，且前述鉻溶液中之鉻全為三價鉻；而成份(A)中之有機物，以含有羧基酸及其氧化物之至少一種為理想，成份(B)硝酸金屬鹽中之金屬，可為鹼土金屬、鈷、鎳、

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

鐵、鋁、鈦等；又，以含有追加成分之(C)水分散性二
氧化矽為理想；再者，將該鍍鋅鋼板用防銹處理劑，於
鍍鋅鋼板之表面至少單面塗佈，使其乾燥，而形成乾燥
皮膜重量為 $0.01 \sim 3\text{g/m}^2$ 之皮膜之鍍鋅鋼板。

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

申請日期	90.12.19
案 號	90125863
類 別	C23C22/00

(以上各欄由本局填註)

修正替換
92.5.5
日

公告本

552316

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	鍍鋅鋼板用防銹處理劑及鍍鋅鋼板
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 山下 康弘 (2) 熊谷 學 (3) 小崎 匠
	國 籍	均日本
	住、居所	均日本國東京都中央區日本橋1-15-1 日本巴卡萊近油股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	日本巴卡萊近油股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都中央區日本橋1-15-1
	代 表 人 姓 名	里見 菊雄

裝

訂

線

修正替換本

92.5.5

六、申請專利範圍月 日

公告本

1. 一種鍍亞鉛系鋼板用防銹處理劑，特徵在於其具有以下之成分

(A) 含有機物之鉻溶液；及成分

(B) 硝酸金屬鹽

且，成分(A)鉻溶液中之鉻全為三價鉻，其中成分(A)之有機物，係含有羥基酸及其氧化物之至少一種者；且相對於處理劑〔成分(A) + 成分(B)〕中之全固形分 100 重量%，成分(A)中鉻之重量比例以金屬鉻來換算，為 1~30 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之鍍亞鉛系鋼板用防銹處理劑，其中成分(B)硝酸金屬鹽中之金屬，係從鹼土金屬、鈷、鎳、鐵、鋅及鈦形成群中，選出至少一種。

3. 如申請專利範圍第 1 項至第 2 項任何一項所述之鍍亞鉛系鋼板用防銹處理劑，其中尚含有作為追加成分之(C)水分散性二氧化矽。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之鍍亞鉛系鋼板用防銹處理劑，其中相對於處理劑〔成分(A) + 成分(B)〕中之全固形分 100 重量%，成分(C)之固形分比例為 5~50 重量%。

5. 一種鍍亞鉛系鋼板，係使用如申請專利範圍第 1 項至第 4 項任何一項所述之鍍亞鉛系鋼板用防銹處理劑，於鍍亞鉛系鋼板之表面至少單面塗佈，使其乾燥，而形成乾燥皮膜重量為 $0.01 \sim 3 \text{g/m}^2$ 之皮膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線