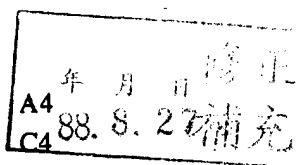


387945

申請日期	87.5.14
案 號	87107455
類 別	C23F11/00

(以上各欄由本局填註)



公告本

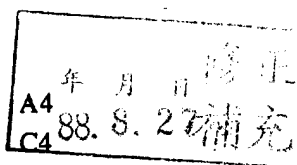
387945

第 87111131 號		發 明 專 利 說 明 書	修正頁
一、發明 名稱	中 文	抗蝕塗層組合物及抗蝕處理方法	
	英 文	ANTICORROSIVE COATING COMPOSITION AND ANTICORROSION TREATMENT METHOD	
二、發明 人	姓 名	(1)金井洋 (2)島倉俊明	
	國 籍	日 本	
	住、居所	(1)日本國千葉縣君津市君津台3-20-26 (2)日本國千葉縣市川市北方3-8-6	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1)日商・日本塗料股份有限公司 (2)日商・新日本製鐵股份有限公司	
	國 籍	日 本	
	住、居所 (事務所)	(1)日本國大阪府大阪市北區大淀北2丁目1番2號 (2)日本國東京都千代田區大手町2丁目6番3號	
	代 表 人 姓 名	(1)藤井浩 (2)寺門良二	

387945

申請日期	87.5.14
案 號	87107455
類 別	C23F11/00

(以上各欄由本局填註)



公告本

387945

第 87111131 號		發 明 專 利 說 明 書	修正頁
一、發明 名稱	中 文	抗蝕塗層組合物及抗蝕處理方法	
	英 文	ANTICORROSIVE COATING COMPOSITION AND ANTICORROSION TREATMENT METHOD	
二、發明 人	姓 名	(1)金井洋 (2)島倉俊明	
	國 籍	日 本	
	住、居所	(1)日本國千葉縣君津市君津台3-20-26 (2)日本國千葉縣市川市北方3-8-6	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1)日商・日本塗料股份有限公司 (2)日商・新日本製鐵股份有限公司	
	國 籍	日 本	
	住、居所 (事務所)	(1)日本國大阪府大阪市北區大淀北2丁目1番2號 (2)日本國東京都千代田區大手町2丁目6番3號	
	代 表 人 姓 名	(1)藤井浩 (2)寺門良二	

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權
1997,5,14 特願平9-123813
1998,2,18 特願平10-36264

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關於對金屬材料，特別是鍍鋅的金屬片之一表面處理組合物和一表面處理方法，並提供在金屬材料上賦予適當抗蝕之抗蝕性組合物。

在含鹽的大氣中，諸如海水，或在高濕度和高水氣的大氣中，鍍鋅的金屬片和合金的鍍鋅金屬片在其表面上會產生白銹，使其外觀變劣，因此防止銹在，例如以鐵作底材的表面上發生之能力降低了。

慣常使用鉻酸鹽類抗蝕處理組合物來防止白銹，例如，日本專利申請公開案第131370/1991號所揭露的一樹脂型處理組合物，它有一水可分散的鉻化合物和一水可分散的矽石，含於一烯烴- α, β -乙烯不飽和的羧酸共聚物分散體中。

然而，即使上述含鉻樹脂型處理組合物在抗蝕中也不一定適合，長期曝露於鹽溶液或高溫高濕度之大氣中仍會產生白銹。近年來對非鉻抗蝕處理組合物之需求不斷增加。

發現硫化物離子與鋅作用形成Zns的一穩定膜，含硫化物和硫的非鉻抗蝕處理組合物揭露於日本專利申請KOKAI第239776/1996和67834/1996中。

然而某些硫化物有特殊臭味使它們的處理不易。

也有提議用含有含硫的無臭且無毒性的三吡啶醇化合物的抗蝕處理組合物。例如，日本專利申請KOKAI第31737/1978(“水溶抗蝕漆”)揭露了一水溶抗蝕漆，其中加了二硫酸-S-三吡啶衍生物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

更有日本專利申請公開案第223062/1986(“與金屬之作用性乳液”)揭露了藉將含硫羰基化合物與一幾乎不溶於水或水不溶的有機化合物混合來獲得能與金屬作用的一乳液。

然而在日本專利申請KOKAI第31737/1978中揭露的上述水溶性抗蝕漆之目的在於軟鋼、銅、黃銅、銅絲等的抗蝕，特別是所製得的漆是能易於附著在底材是銅或黃銅的一材料上。因此，對於金屬表面，諸如鋅等的抗蝕組合物尚嫌不足。

更者，揭露於日本專利申請KOKAI第223062/1986之上述反應性乳液是能與銅、鎳、錫、鈷、鋁等及其合金作用之乳液，因此仍不能適用於作為諸如鋅等的金屬表面之抗蝕組合物。

已研究的有一含三吡硫醇之抗蝕塗料組合物，它對鍍鋅金屬片之抗蝕也有效，他們發展的含三吡硫醇抗蝕塗料組合物述於日本專利申請第2557/1997中。然而三吡硫醇是一價昂化合物，因此希望有一較便宜的抗蝕處理組合物。

日本專利申請公開案第71734/1979和326584/1991揭露了以不含鉻或三吡硫醇的一組合物來表面處理鋅或鋅合金的方法。日本專利申請公開案第71734/1979揭露了表面處理鋅或鋅合金的一方法，它包括以含0.5至100 g/l之二至六種磷酸酯或與肌醇之鹽，0.5至30 g/l(以金屬含量之形式)的選自組群包括氟化鈦和氟化鋁的一員或多員，和1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

至50 g/l之硫脲和/或其衍生物的一水溶液來處理鋅或鋅合金之表面。此前有技術需要氟化鈦或氟化鋁在鋅表面上形成一鈍態膜作為保護層。日本專利申請KOKAI第226584/1991揭露了一表面處理劑，它是一Ph值為5至10的一水溶液，含至少0.02 g/l之 Ni^{2+} 和/或 Co^{2+} ，氨和一種或多種有伯胺基之化合物。此前有技術需要 Ni^{2+} 和/或 Co^{2+} ，因藉鈷或鎳之沈積獲得塗層之黏附和塗覆後之抗蝕性。如上述之含金屬離子的處理劑對廢水處理等是不方便的，會造成環境污染。

本發明之目的是解決前述之問題，並提供一非鉻的便宜的抗蝕塗料組合物，它比含鉻的抗蝕組合物有較高抗蝕性，對一鍍鋅的金屬片更有效(在本說明書中，術語“鍍鋅的”包括以鋅化合物處理金屬表面，在表面上形成一鋅金屬層或鋅合金金屬層)。本發明另一目的是提供在抗蝕中優異的非鉻抗蝕處理的金屬材料。

為達成上述目的，本發明提供一抗蝕塗料組合物，包括在一升含水溶性樹脂和水的一水性組合物中有0.2至50克含硫羰基的化合物和0.1至5克磷酸根離子。抗蝕塗料組合物可進一步包括10至500g水可分散的矽石，基於總量為一升的水性樹脂和水的上述組合物，藉以更能改良抗蝕性能。

本發明係有關於一抗蝕塗料組合物，它包括含硫羰基化合物、磷酸或磷酸鹽和在水中的水性樹脂，其中含硫羰基化合物和磷酸或磷酸鹽之量分別為0.2至50克和0.1至5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

克(以磷酸根離子表示)，基於總量為1升的水性樹脂和水。

以上抗蝕塗料組合物可附加包含水可分散的矽石，每1升總量的水性樹脂和水，其量為10至500克。

本發明也係有關於一鍍鋅鋼片或一非鍍鋅鋼片的防止腐蝕的方法，它包括以剛才上述之塗料組合物的抗蝕塗料組合物來塗覆鋼片。

更者，本發明係有關於以抗蝕塗料組合物處理的一金屬。

一抗蝕塗料組合物通常需要以下的性能：(1)防止腐蝕性液體滲入；(2)抗蝕膜能附著於底材金屬上；(3)以抗蝕性離子等鈍化金屬表面；(4)藉一抗蝕膜賦予抗水、抗酸和抗鹼的性能。若這些要求中某項不能達到，就不能呈現抗蝕性能。習用的鉻化合物用作抗蝕組合物時，主要在第3項的鈍化作用上是超越的。在此，鈍化作用指金屬或合金之狀態，即使在能使它變為具化學或電化學活性的大氣中，金屬或合金仍保持鈍態。

相似於鉻酸鹽，硫化物也易於吸附在金屬表面上，並在氧化反應能力上很優異，因此能用它們來使金屬表面成為鈍化狀態。因此，含硫羰基化合物，即硫化物之一種，具防止在鍍鋅片上產生白銹之功效。

更者，當含硫羰基化合物與磷酸鹽離子一起加至含水性樹脂的一抗蝕塗料組合物中，其抗蝕效果能明顯改良，所得之抗蝕塗料組合物超越含鉻的習用樹脂型抗蝕組合物。這可能是因為含硫羰基化合物和磷酸根離子的合作效

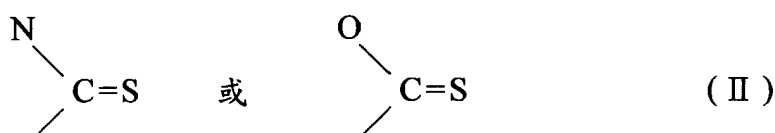
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

果帶出抗蝕效果。即，(1)估計含硫羰基化合物的巰基離子，當應用抗蝕塗料時，被吸附至鋅表面的活性位置上以呈現抗蝕效果。硫原子本來容易與鋅生成配位鍵，有硫羰基(化學式 I)的化合物理想地是同時有一個或多個氮原子或氧原子的化合物，如示於化學式(II)。



在這些化合物中，氮原子和氧原子也能與鋅形成配位鍵，使得特別有這些原子的硫羰基化合物能在鋅表面上同時容易地形成螯合鍵，因此硫羰基化合物能緊緊黏附在鋅表面上。含硫羰基化合物並不是吸附於鋅表面的鈍化位置(例氧化物表面)上，而磷酸根離子在這類鈍化面上作用生成磷酸鋅而形成活化的面。假設因為含硫羰基化合物是吸附在如此活化的面上，抗蝕效果就在鋅的全部表面上發生。更者，(2)含硫羰基化合物和磷酸根離子二者皆作為樹脂膜交聯的促進劑。假設藉它們合作之作用可減少樹脂膜中的微孔，因而水和有害離子，諸如氯離子等能被有效地攔堵。

令人驚訝的，藉向前述的包括含硫羰基的化合物和磷酸根離子之抗蝕塗料組合物加入水可分散的砂石，抗蝕性能會極度改良。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

以下，對依照本發明的以含硫羰基化合物為主料的抗蝕塗料組合物作詳細說明。

在本發明中，雖然含硫羰基化合物指帶有硫羰基(I)的一化合物：



它也包括在水溶液中或在一酸或一鹼存在中能釋出含硫羰基化合物的化合物。

含硫羰基化合物之典型例包括下列化合物：

以化學式(III)代表的硫脲：



及其衍生物，包括的例有甲基硫脲、二甲基硫脲、乙基硫脲、二乙基硫脲、二苯基硫脲、戊硫代巴比妥、硫代二胺基脲、硫卡巴脲、硫三聚氰酸、酰乙內鹽脲、2-硫胺丙二鹽脲、3-硫脲唑等；

以化學式(IV)代表的硫鹽胺：



包括的例有硫甲鹽胺、硫乙鹽胺、硫丙鹽胺、硫苯甲鹽胺、硫代喹諾酮、硫糖精等；

以化學式(V)代表的硫醛化合物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

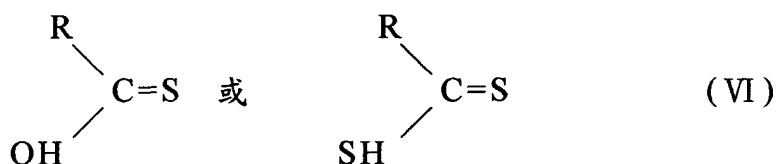
訂

五、發明說明(7)

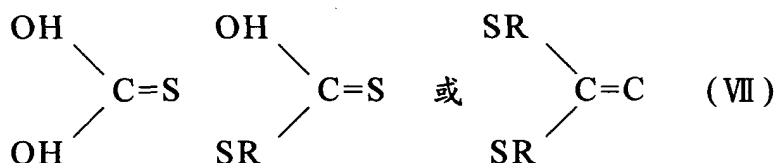


包括之例有硫甲醛、硫乙醛等；

以化學式(VI)代表的羧硫代酸：



包括之例有硫代乙酸、硫代苯甲酸、二硫代乙酸，等；以化學式(VII)代表的硫代碳酸：



和有化學式(I)結構之化合物，包括的例有硫代庫瑪隆、硫代枯噻唑酮(thiocumothiazone)、Thinine Blue J、硫代吡喃酮硫代吡啉、硫代二苯基酮，等；

以化學式(VIII)代表的硫胺鹽基硫化物：



例如四烷基硫胺甲鹽基一或多硫化物。

R之例為一氫原子、一烷基、芳基、芳烷基、環烷基或雜環基(在同一化學式中多個R可以相同或相異)。作為烷基之實例是C₁-C₈烷基，或更理想為C₁-C₄烷基；苯基是

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

作為理想之芳基；苄基是理想的芳烷基；環己基或環戊基乃理想之環烷基。

在這些化合物中，那些不直接溶於水的，它們可一次地溶入一鹼性溶液中，然後結合入抗蝕塗料組合物中。

上述塗料組合物能藉加入10至500克水可分散的矽石，基於總量為1升的水性樹脂和水，能改良其抗蝕性能。此處，藉加入水可分散的矽石，乾燥性、抗裂性和塗層附著性也都增強了。在本說明書中，術語“水可分散的矽石”意指能保持在一穩定的水可分散狀態而永不因其分散於水中的微細顆粒而觀察到有沈澱的矽石。上述水可分散的矽石並無限制，只要它含些微雜質，諸如鈉，並顯示微弱鹼性的Ph，例如，可市購的矽凝膠，諸如Snowtex N(可購自Nissan Kagaku Kogyo K.K.)，Adelite AT-20N(可購自Asahi Denka Kogyo K.K.)及其類，或一可市購的矽石顆粒，諸如Aerosil。

本發明的抗蝕塗料組合物含水性樹脂。本發明中的水性樹脂所指的樹脂包括不僅原來就是水溶性的樹脂，也指原來水不溶的樹脂之一乳膠或懸浮狀態，其中的樹脂是微細地分散在水中。可如此使用的水性樹脂之樹脂包括，例如聚烯樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚碳酸酯樹脂、環氧樹脂、聚酯樹脂、醇酸樹脂、酚樹脂、和其它熱固的樹脂，更理想的是可交聯的樹脂。特別理想的樹脂是聚烯樹脂、聚胺甲酸酯樹脂，和其混合物。上述的水性樹脂，可以二種或多種樹脂混合使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

本發明的抗蝕塗料組合物包括含硫羰基化合物、磷酸或磷酸鹽，和在水中的水性樹脂。在總量為1升的水性樹脂和水中，含硫羰基化合物之量為0.2至50克，更理想為0.5至20克。在總量為1升的水性樹脂和水中，磷酸或磷酸鹽之量為0.1至5克，理想地為0.5至3.5克(以磷酸根離子的形式)。水性樹脂對水的重量比率為1至80：99至20，理想地5至70：95至30，其中水性樹脂之量乃是固體含量之形式。抗蝕組合物之pH值理想地調整到3至12，理想地為6至10。若含硫羰基化合物之量是少於0.2克/升，抗蝕性不足，然而其量若多於50克/升則不經濟，因抗蝕性並不再改良，且樹脂可能發生膠凝，決定於所用的水性樹脂為何。

本發明的抗蝕塗料組合物能進一步包括水可分散的砂石，其量為每1升總量之水性樹脂和水中含有10至500克，更理想為100至400克。在砂石之量少於10克/升的情況中，抗蝕性能不能獲得明顯的改良，然而其量超過500克/升，抗蝕性能也不再能改良。

磷酸根離子在底材金屬表面上形成一磷酸鹽層使它鈍化，同時這些離子促進水性樹脂膜之交聯作用，使之形成一稠密的抗蝕膜，因而進一步改良抗蝕性。若磷酸根離子含量少於0.1克/升，其抗蝕效果並不足以改良，同時若其量多於5克/升，相反可能降低其抗蝕性或可能發生膠凝作用，使得抗蝕塗料產品之貯存穩定性變差。

磷酸鹽之例包括磷酸銨，較低的烷基胺之磷酸鹽，鹼金屬磷酸鹽及其類。最理想的磷酸鹽是磷酸銨。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(10)

本發明的抗蝕塗料組合物也可含抗蝕添加物。抗蝕添加物包括水可分散的矽石等。

本發明的抗蝕塗料組合物可進一步包含其它組分，例如，顏料，表面活性劑等。另外，可結合入一矽烷偶合劑來改良水性樹脂對矽石顆粒或顏料之親合力，並進一步改良，例如，水性樹脂對磷酸鋅或磷酸鐵層之附著性。

如上述之顏料，可以使用多種著色的顏料，包括無機顏料，諸如氧化鈦(TiO_2)、氧化鋅(ZnO)、氧化鋯(ZrO)、碳酸鈣(CaCO_3)、硫酸鋇(BaSO_4)、礬土(Al_2O_3)、高嶺土、碳黑、氧化鐵($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$)等，和有機顏料。

上述矽烷偶合劑之例包括 γ -胺丙基三甲氧矽烷、 γ -胺丙基三乙氧矽烷、 γ -縮水甘油鹽丙基三甲氧矽烷、 γ -甲基丙烯鹽丙基三乙氧矽烷、N-[2-(乙烯苄基胺)乙基]-3-胺丙基三甲氧基矽烷，等。

在本發明的抗蝕塗料組合物中，可用一溶劑來改良水性樹脂的成膜性能，使形成一更均勻平滑之膜。溶劑並無特定限制，只要它是習用於漆料的，包括，例如醇類、酮類、酯類和醚類的溶劑。

本發明中，抗蝕塗料組合物能用作對鍍鋅鋼或未鍍鋅鋼之抗蝕塗料組合物，使鍍鋅的鋼或未鍍鋅的鋼能進行抗蝕處理。在此抗蝕處理中，本發明的抗蝕塗料組合物施加至要塗覆的一材料上，並在施加後，將已塗覆的材料在熱空氣中加熱並乾燥，或者將要塗覆的材料預熱，然後施加本發明的抗蝕塗料組合物至尚熱的材料上，然後藉餘熱乾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

燥。

任何方法之加熱溫度範圍從50至250℃。若溫度低於50℃，水份蒸發速度太低，不能獲得足夠的膜形成性能，因此抗蝕力不足。另方面，若溫度超過250℃，會發生水性樹脂之熱分解，使得SST性能和抗水性變劣，而產品外觀變黃變色，因此溫度限於上述範圍內。理想的溫度範圍為70至100℃。若已塗覆的材料於施加後在熱空氣中加熱並乾燥，理想的乾燥時間是1秒至5分鐘。

上述的抗蝕處理中，本發明的抗蝕塗料組合物之膜厚度在乾燥後理想地為0.1微米或稍厚。若低於0.1微米，它的抗蝕力不足。另方面，若乾燥後膜太厚，它不僅對底材作為底漆是不經濟的，且對塗覆也不方便。因此，理想的膜厚度為0.1至20微米，更理想是0.3至10微米。

然後用作水性防蝕塗覆，膜厚度為0.1微米或以上已足夠。

在上述的抗蝕處理中，施以本發明的抗蝕塗料組合物之方法並無特別限制，它可藉習用的滾筒塗覆、空氣噴霧、無空氣噴霧、浸入等法來施加。

以本發明的抗蝕塗料組合物來塗覆的材料是如上述的鍍鋅的鋼或非鍍鋅的鋼。

本發明的抗蝕塗料組合物可用作處理一底材的一塗料組合物，並如上述是作為一水性抗蝕塗料，而它也能用作第一道抗蝕塗層。

更者，它不僅能用於線圈塗料範圍作為對以鍍鋅的金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

屬片為底材之潤滑膜處理，和處理要塗覆的底材，它也能藉向本發明的抗蝕組合物加入一蠟作為對潤滑鋼片的潤滑抗蝕組合物。

以下，本發明藉參考諸例和比較例有更詳細之說明。然而，本發明並不限於這些例。

以下諸例的抗蝕評鑑按以下條件進行。

[評鑑方法]

(A)抗蝕性能

a)試驗片之製備

本發明的抗蝕組合物(固體：20%重量)在一市購的電鍍鋅鋼片(EG-MO)上按與例11中相同條件以一塗桿#3塗覆1微米厚，然後乾燥至PMT 150°C。

b)抗SST試驗(Salt Spray Test鹽噴試驗)

塗覆的材料表面於35°C噴以5%鹽水(Nate)溶液，然後於48小時後在例1至10和比較例1至5(熔鍍鋅鋼片)以1至10點來評鑑白銹產生之程度，或於240小時後在例11至33和比較例6至8(電鍍鋅鋼片)來評鑑。在電鍍鋅鋼片的情況中，評鑑平部分和Erichsen 7毫米擠製部分二者。評鑑準則如下：

10點：正常。

9點：在10點和8點之間。

8點：產生些微白銹。

7至6點：在8點和5點之間。

5點：在一半面積上產生白銹。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

4至2點：在5點和1點之間。

1點：全部表面產生白銹。

c)抗熱水試驗(抗濕氣)：

一塗覆材料浸入40℃的恆溫槽中20天，然後以1至10點來評鑑產生白銹的程度。評鑑準則如下：

10點：正常。

9點：在10點和8點之間。

8點：膜上有些微脹起。

7至6點：在8點和5點之間。

5點：在一半面積上發生脹起。

4至2點：在5點和1點之間。

1點：全部表面發生脹起。

(B)頂塗層之附著性

a)試驗片之製備

本發明的抗蝕塗料組合物(固體：20%重量)以一塗桿按照述於例11的相同條件塗於一市購的電鍍鋅鋼片(EG-MO)上，使乾厚度為1微米厚，然後乾至PMT 150℃乾燥後，在其上以一塗桿塗以丙烯/三聚氰胺塗料組合物(Super Lag. 100，購自Nippon Paint Co., Ltd.)，使其乾厚度為20微米厚，並在150℃乾燥20分鐘得測試片作頂塗層之黏附性測試。

b)初級黏附測試

柵條圖案：塗層割以柵條圖案(1毫米正方)，在其上貼以膠帶，並依下列準則以1至10點評估其黏附性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(14)

Erichsen 7毫米：以Erichsen擠製的7mm部分貼以膠帶，其按準則評估。

柵條圖案和Erichsen 7mm：在割以1mm正方柵條圖案的部分，以Erichsen擠壓至7mm，並貼以膠帶。以相同條件按準則評估膠帶之黏附性。

評鑑準則：

- 10：柵條圖案方塊撕脫的百分率為0%。
- 9：柵條圖案方塊撕脫的百分率為少於10%。
- 8：柵條圖案方塊撕脫的百分率為少於20%。
- 7：柵條圖案方塊撕脫的百分率為少於30%。
- 6：柵條圖案方塊撕脫的百分率為少於40%。
- 5：柵條圖案方塊撕脫的百分率為少於50%。
- 4：柵條圖案方塊撕脫的百分率為少於60%。
- 3：柵條圖案方塊撕脫的百分率為少於70%。
- 2：柵條圖案方塊撕脫的百分率為少於80%。
- 1：柵條圖案方塊撕脫的百分率為少於90%。
- 0：柵條圖案方塊撕脫的百分率為大於90%。

c)第二級黏附試驗

試驗片浸入沸水中30分鐘，然後依照初步試驗的相同條件來評估。

在下列諸例和比較例中，濃度的表示(克/升)意指於1升總量的水性樹脂和水中所含對應成分之量(克)。

例1

向純水加入聚烯樹脂(“High-Tec S-7024”, Toho

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

Chemical Industry Co., Ltd.)，使樹脂濃度為20%重量，將硫脲溶入，使其濃度為5.0克/升，然後溶入磷酸銨，其濃度為1.25克/升磷酸根離子，最後加入水可分散矽石(“Sanowtex N” Nissan Chemical Industries, Ltd.)，其濃度為25克/升，混合物以一分散器使之分散30分鐘，pH值調整為8.0，得一抗蝕塗料組合物。結果之抗蝕塗料組合物以一塗桿#5施加至一市購熔鍍鋅金屬片(Z-27, 70×150×1.6mm，由Nippon Test Panel K.K.製造)，金屬片先預熱至片溫80℃(塗覆前加熱)，然後乾燥，在其上形成的乾膜為2至3微米。熔鍍鋅金屬片表面以Scotch Bright打磨，以一鹼性脫脂劑(“Surf Cleaner 53”，Nippon Paint Co., Ltd.)脫脂，以水洗，並乾燥後進行上述之評鑑。評鑑結果示於表1中。

例2

如例1相同條件製備一抗蝕塗料組合物，除了加入的硫脲濃度為50克/升和加入的磷酸根離子濃度為0.1克/升。評鑑結果示於表1中。

例3

如例1相同條件製備一抗蝕塗料組合物，除了加入的硫脲濃度為0.2克/升和加入的磷酸根離子濃度為5.0克/升。評鑑結果示於表1中。

例4至10

如例1相同條件製備抗蝕塗料組合物，除了如示於表1中，改變水性樹脂的類型，含硫羰基化合物的類型，及它

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(16)

們的濃度和磷酸根離子的濃度。評鑑結果示於表1中。

比較例1

一示購的熔鍍鋅的金屬片如在例1中相同條件加以處理，除了，用100重量份之聚烯型樹脂“High-Tec S-7024”，140重量份(固體含量)之“Snowtex N”和5重量份鉻酸鋁摻合來製備一含鉻酸鹽的樹脂型抗蝕組合物。板的表面經磨光、脫脂、以水洗、乾燥並如例1的相同條件評鑑。結果示於表1中。

比較例2至5

如例1的相同條件製備抗蝕塗料組合物，除了如示於表1中，改變水性樹脂的類型、含硫羰基化合物的類型，及它們的濃度和磷酸根離子的濃度。評鑑結果示於表1中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

第 1 表

	水性樹脂類型(混合固體之比率)	抗蝕塗層劑之組成				SST抗性	抗濕性
		含硫羰基化合物 化合物	酸根離子 (克/升)	Snowtex N (克/升)			
例	1 聚烯樹脂 ¹⁾	硫脲	5.0	1.25	25	10	10
	2 聚烯樹脂	硫脲	50.0	0.1	25	10	9
	3 聚烯樹脂	硫脲	0.2	5.0	25	9	10
	4 聚烯樹脂/聚胺甲酸酯樹脂 ²⁾ (1/1)	硫脲	1.0	2.5	25	10	10
	5 丙烯酸樹脂 ³⁾ /聚胺甲酸酯樹脂(1/1)	1,3-二乙基-2-硫脲	1.0	2.5	25	10	10
	6 環氧樹脂 ⁴⁾	2,2'-	1.0	2.5	25	10	10
7	聚酯樹脂 ⁵⁾ /丙烯酸樹脂/聚胺甲酸酯樹脂(1/1/1)	1,3-二苯基-2-硫脲	1.0	2.5	25	10	9
8	聚烯樹脂	硫乙醯胺	5.0	2.5	25	10	10
9	聚烯樹脂	硫乙醛	2.5	2.5	25	9	9
10	聚烯樹脂	硫苯甲酸	2.5	1.25	25	10	10
比較例	1 含鉻酸鹽，樹脂型，抗蝕劑	-	-	140	6	5	
	2 聚烯樹脂	硫脲	0.1	1.25	25	6	6
	3 聚烯樹脂	硫脲	70	10	25	-	-
	4 聚烯樹脂	硫脲	2.5	0.05	25	5	6
	5 聚烯樹脂	無添加物	-	1.25	25	5	5

注意)比較例 3 不能作評鑑因發生膠凝作用

“Snowtex N”: 水可分散的砂石(Nissan Chemical Industries, Ltd.)。

五、發明說明 (17)

五、發明說明 (18)

下列工業產品乃用作表1中的水性樹脂。

聚烯樹脂：“High-Tec S-7024”(Toho Chemical Industry Co., Ltd.)。

聚胺甲酸酯樹脂：“Bontiter HUX-320”(Asahi Denka Kogyo K.K.)。

丙烯酸樹脂：“EM1220”(Nippon Paint Co., Ltd.)。

環氧樹脂：“Polysol 8500”(Showa Highpolymer Co., Ltd.)。

聚酯樹脂：“Pethresin A-124G”(Takamatsu Yushi, K.K.)。

例 11

聚烯樹脂(“High-Tec S-7024”, Toho Chemical Industry Co., Ltd.)和聚胺甲酸酯樹脂(“Bontiter HUX-320” Asahi Denka Kogyo K.K.)與純水以1:1比率(重量比率)混合，總樹脂濃度為20%重量(固體)，並溶解5.0克/升之硫脲，和溶解磷酸銨，磷酸根離子濃度為2.5克/升，最後加入水可分散的矽石(“Snowtex N” Nissan Chemical Industries, Ltd.)其量為300克/升，混合物以分散器分散30分鐘，pH值調整為8.0，得一抗蝕塗料組合物。結果之抗蝕塗料組合物按照上述方法所述之條件施加至一市購電鍍鋅金屬片(EP-MO, 70×150×0.8mm，由Nippon Test Panel K.K.製造)上，為評估主要抗蝕性和頂塗層黏附性，然後乾燥使在其上形成1微米厚度之乾膜。由鍍鋅金屬片之表面以一鹼脫脂劑(“Surf Cleaner 53” Nippon Paint K.K.)脫脂，以水洗，並乾燥，進行上述之評鑑。

進行抗SST試驗於240小時後以10點之評鑑來測定白銹之程度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(19)

評鑑結果示於表2中。

例12至33

製得經抗蝕處理的電鍍鋅金屬片，並以例11中相同條件作抗蝕評鑑，除了如示於表2和表3，改變含硫羰基化合物的種類、磷酸根離子和水可分散的矽石(Snowtex N)和量。抗蝕和頂塗層之附著性的評鑑結果示於表2和3。

比較例6

如比較例1中相同條件處理一市購電鍍鋅金屬片，除了用100重量份聚烯樹脂“High-Tec S-7024”，70重量份(固體含量)之“Snowtex N”和5重量分鉻酸鋁摻合製備一含鉻酸鹽樹脂型抗蝕組合物。為作評鑑，如在例11中相同條件將表面磨光、脫脂、以水洗，並乾燥。結果示於表3中。

比較例7

金屬片浸入60℃的一反應型鉻酸鹽處理溶液(“Surf Zinc 1000”, Nippon Paint Co., Ltd.)中10秒鐘，為使有50mg/m²之鉻酸鹽在乾燥後黏附其上，然後將金屬滾軋，在70℃乾燥20秒後評估。結果示於表3中。

比較例8

依照例11作評鑑，除了不加入含硫羰基化合物，但使用30克/升的Snowtex N。結果示於表3中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (20)

第 2 表

抗蝕塗料組合物					主要抗蝕性		頂塗層黏附性				
水性樹脂	含硫羰基化合物		磷酸根離子(克/升)	Snowtex N(克/升)	抗 SST(240 小時)		初級的		第二級的		
	化合物	克/升			平	Er.	柵條	Er	柵條+Er	柵條	Er
11	聚烯樹脂/聚胺甲 酸酯樹脂(1/1)	疏脲	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
12	聚烯樹脂/聚胺甲 酸酯樹脂(1/1)	1,3-二乙基-2-硫脲	5.0	1.25	300	10	9	10	10	10	10
13	聚烯樹脂/聚胺甲 酸酯樹脂(1/1)	1,3-二乙基-2-硫脲	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
14	聚烯樹脂/聚胺甲 酸酯樹脂(1/1)	二丁基硫脲	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
15	聚烯樹脂/聚胺甲 酸酯樹脂(1/1)	二甲基二硫胺甲磺酸鈉	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
16	聚烯樹脂/聚胺甲 酸酯樹脂(1/1)	四丁基秋蘭姆二硫化物	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
17	聚烯樹脂/聚胺甲 酸酯樹脂(1/1)	二戊甲基秋蘭姆四硫化物	5.0	1.25	100	10	9	10	10	9	9
18	聚烯樹脂/聚胺甲 酸酯樹脂(1/1)	二丁基二硫胺甲磺酸鈉	5.0	1.25	100	10	9	10	10	9	9
19	聚烯樹脂/聚胺甲 酸酯樹脂(1/1)	N-乙基-N-苄基二硫胺甲磺酸鈉	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10
20	聚烯樹脂/聚胺甲 酸酯樹脂(1/9)	四甲基秋蘭姆一硫化物	5.0	2.5	300	20	10	10	10	10	10
21	聚烯樹脂/聚胺甲 酸酯樹脂(1/9)	吡啶五甲基二硫胺甲磺酸酯	5.0	2.5	300	9	9	10	10	9	9
22	聚烯樹脂/聚胺甲 酸酯樹脂(1/9)	四甲基秋蘭姆一硫化物	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10

例

第3表

	水性樹脂	抗蝕塗料組合物			主要抗蝕性			頂塗層黏附性					
		含硫羰基化合物		碳酸根離子(克/升)	Snowtex (克/升)	抗 SST(240 小時)		初級的			第二級的		
		化合物	克/升			平	Er.	柵條	Er	柵條+Er	柵條	Er	柵條+Er
例	23	聚烯樹脂/聚胺甲酸酯 樹脂(9/1)	二甲基硫胺甲酸鋅	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10	10
	24	聚烯樹脂/聚胺甲酸酯 樹脂(1/1)	硫脲	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10	10
	25	聚烯樹脂/聚胺甲酸酯 樹脂(1/9)	硫脲	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10	10
	26	聚烯樹脂/聚胺甲酸酯 樹脂(9/1)	硫脲	5.0	1.25	50	9	9	10	10	10	10	10
	27	聚烯樹脂/聚胺甲酸酯 樹脂(1/1)	二甲基二硫胺甲酸鋅	5.0	2.5	500	10	10	10	10	10	10	10
比較例	28	聚烯樹脂	二甲基二硫胺甲酸鋅	5.0	2.5	300	10	10	10	10	10	10	10
	29	聚烯樹脂	二乙基二硫胺甲酸鈉	5.0	2.5	25	10	9	10	10	10	9	10
	30	聚烯樹脂	異丙基黃原酸鋅	5.0	2.5	25	10	10	10	10	10	9	10
	31	聚烯樹脂	乙基硫脲	5.0	2.5	25	10	10	10	10	10	9	10
	32	聚烯樹脂	二甲基黃原酸二硫化物	5.0	2.5	25	10	10	10	10	10	9	10
	33	聚烯樹脂	四甲基秋蘭姆二硫化物	5.0	2.5	25	10	10	10	10	10	9	10
	6	含樹脂型抗蝕鉻酸鹽	-	-	-	140	1	1	3	3	2	1	1
	7	反應型鉻酸鹽處理溶液	-	-	-	6	3	4	5	3	4	4	5
	8	聚烯樹脂/聚胺甲酸酯 樹脂(1/1)	硫脲	-	2.5	30	6	5	8	7	6	5	5

五、發明說明 (21)

A7
B7

387945

五、發明說明 (22)

從這些結果，顯然本發明的抗蝕塗料組合物，含有含硫羰基化合物和磷酸根離子，和附加含有水可分散的矽石之一抗蝕塗料組合物，和本發明的抗蝕處理方法，呈現了比那些習用的鉻酸鹽型有明顯改良的抗蝕性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 抗蝕塗層組合物及抗蝕處理方法)

本發明提供一便宜的, 非鉻抗蝕塗料組合物和抗蝕處理方法, 它在抗蝕上超越習用的金鉻抗蝕組合物。

本發明的抗蝕塗料組合物包括在一升組合物中有0.2至50克含硫羰基化合物和0.1至5克磷酸根離子, 基於水性樹脂和水的總量, 也包含10至500克水可分散的矽石。本發明的抗蝕處理方法包括以抗蝕塗料組合物來塗覆鋅類塗覆的鋼或無塗覆的鋼。

英文發明摘要(發明之名稱: ANTICORROSIVE COATING COMPOSITION AND ANTICORROSION TREATMENT METHOD)

The present invention provides an inexpensive, non-chromium anticorrosive coating composition and anticorrosion treatment method, which are superior in anticorrosion to conventional chromium-containing anticorrosive compositions.

The anticorrosive coating composition of the invention comprises 0.2 to 50 g thiocarbonyl group-containing compound and 0.1 to 5 g phosphate ions in one liter of a composition based on the total amount of the aqueous resin and water or further comprises 10 to 500g of water-dispersible silica. The anticorrosion treatment method of the invention comprises coating zinc-type coated steel or non-coated steel with the anticorrosive coating composition.

公告本

387945

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

修正
年 月 日
88.6.-2 補充

第87107455號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：88年6月

1. 一種抗蝕塗料組合物，它包含含硫羰基化合物、磷酸或磷酸鹽和在水中的水性樹脂，其中含硫羰基化合物和磷酸或磷酸鹽之量分別為0.2至50克和0.1至5克(以磷酸根離子的形式)，基於總量為1升的水性樹脂和水。
2. 依據申請專利範圍第1項之抗蝕塗料組合物，其中水性樹脂(固體)和水之重量比率為1至80：99至20。
3. 依據申請專利範圍第1項之抗蝕塗料組合物，其中含硫羰基化合物是選自組群包括硫脲、硫醯胺、硫醛、羧硫醇酸、和硫代碳酸。
4. 依據申請專利範圍第3項之抗蝕塗料組合物，其中含硫羰基化合物是硫脲、烷基硫脲、二烷基硫脲、芳基硫脲、二芳基硫脲、硫乙醯胺、硫乙醛、或硫苯甲酸。
5. 依據申請專利範圍第1項之抗蝕塗料組合物，其中水性樹脂選自組群包括聚烯樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、聚丙烯樹脂和聚酯樹脂。
6. 依據申請專利範圍第1項之抗蝕塗料組合物，它另包括一水可分散的矽石。
7. 依據申請專利範圍第6項之抗蝕塗料組合物，其中所包含附加的水可分散矽石之量為10至500克，基於總量為1升之水性樹脂和水。
8. 一種防止一鍍鋅鋼片或一非鍍鋅鋼片腐蝕的方法，它包括以依據申請專利範圍第1至7項中任一項的抗蝕塗料組合物將鋼片塗覆。
9. 依據申請專利範圍第8項的防止腐蝕之方法，其中抗蝕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

公告本

387945

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

修正
年 月 日
88.6.-2 補充

第87107455號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：88年6月

1. 一種抗蝕塗料組合物，它包含含硫羰基化合物、磷酸或磷酸鹽和在水中的水性樹脂，其中含硫羰基化合物和磷酸或磷酸鹽之量分別為0.2至50克和0.1至5克(以磷酸根離子的形式)，基於總量為1升的水性樹脂和水。
2. 依據申請專利範圍第1項之抗蝕塗料組合物，其中水性樹脂(固體)和水之重量比率為1至80：99至20。
3. 依據申請專利範圍第1項之抗蝕塗料組合物，其中含硫羰基化合物是選自組群包括硫脲、硫醯胺、硫醛、羧硫醇酸、和硫代碳酸。
4. 依據申請專利範圍第3項之抗蝕塗料組合物，其中含硫羰基化合物是硫脲、烷基硫脲、二烷基硫脲、芳基硫脲、二芳基硫脲、硫乙醯胺、硫乙醛、或硫苯甲酸。
5. 依據申請專利範圍第1項之抗蝕塗料組合物，其中水性樹脂選自組群包括聚烯樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、聚丙烯樹脂和聚酯樹脂。
6. 依據申請專利範圍第1項之抗蝕塗料組合物，它另包括一水可分散的矽石。
7. 依據申請專利範圍第6項之抗蝕塗料組合物，其中所包含附加的水可分散矽石之量為10至500克，基於總量為1升之水性樹脂和水。
8. 一種防止一鍍鋅鋼片或一非鍍鋅鋼片腐蝕的方法，它包括以依據申請專利範圍第1至7項中任一項的抗蝕塗料組合物將鋼片塗覆。
9. 依據申請專利範圍第8項的防止腐蝕之方法，其中抗蝕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

塗料組合物塗覆之膜在乾燥後之厚度為0.1微米或以上

。

10. 一種金屬，其係經以依據申請專利範圍第1項之抗蝕塗料組合物處理。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線