

發明專利說明書 200401843

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92103114 ※IPC分類： 21C700

※ 申請日期： 92-02-14

壹、發明名稱

(中文) 耐白銹性優異之表面處理鋼板及其製造方法

(英文)

貳、發明人 (共 14 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 岡井和久

(英文) OKAI Kazuhisa

住居所地址：(中文) 日本國東京都千代田區丸の内一丁目 1 番 2 號 日本鋼管株式會社內

(英文) c/o NKK CORPORATION, 1-2, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

參、申請人 (共 2 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 日本鋼管股份有限公司

(英文) NKK CORPORATION (日本鋼管株式會社)

住居所或營業所地址：(中文) 日本國東京都千代田區丸の内一丁目 1 番 2 號

(英文) 1-2, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文) 日本 (英文) Japan

代表人：(中文) 半明正之

(英文) HAMMYO Masayuki

☐ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 松崎晃

(英文) MATSUZAKI Akira

住居所地址：(中文) 同 1

(英文) ditto 1

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

發明人 3

姓名：(中文) 吉見直人

(英文) YOSHIMI Naoto

住居所地址：(中文) 同 1

(英文) ditto 1

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

發明人 4

姓名：(中文) 窪田隆廣

(英文) KUBOTA Takahiro (窪田隆広)

住居所地址：(中文) 同 1

(英文) ditto 1

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

發明人 5

姓名：(中文) 山下正明

(英文) YAMASHITA Masaaki

住居所地址：(中文) 同 1

(英文) ditto 1

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

發明人 6

姓名：(中文) 野呂壽人

(英文) NORO Hisato (野呂寿人)

住居所地址：(中文) 同 1

(英文) ditto 1

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

發明人 7

姓名：(中文) 仲道治郎

(英文) NAKAMICHI Haruo

住居所地址：(中文) 同 1

(英文) ditto 1

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

發明人 8

姓名：(中文) 佐藤馨

(英文) SATO Kaoru

住居所地址：(中文) 同 1

(英文) ditto 1

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

發明人 9

姓名：(中文) 松木弘泰

(英文) MATSUKI Hiroyasu

住居所地址：(中文) 日本國神奈川縣平塚市東八幡 4 丁目 17 番 1 號 関西ペイント株式会社内

(英文)

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

發明人 10

姓名：(中文) 西田禮二郎

(英文) NISHIDA Reijiro (西田礼二郎)

住居所地址：(中文) 同 9

(英文)

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

發明人 11

姓名：(中文) 村田正博

(英文) MURATA Masahiro

住居所地址：(中文) 同 9

(英文)

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

發明人 12

姓名：(中文) 田中正一

(英文) TANAKA Shoichi

住居所地址：(中文) 同 9

(英文)

國籍：(中文) 日本

(英文) Japanese

發明人 13

姓名：(中文) 諸星好一

(英文) MOROHOSHI Yoshikazu

住居所地址：(中文) 同 9

(英文)

國籍：(中文) 日本

(英文) Japanese

發明人 14

姓名：(中文) 天木慎悟

(英文) AMAKI Shingo

住居所地址：(中文) 同 9

(英文)

國籍：(中文) 日本

(英文) Japanese

申請人 2

姓名或名稱：(中文) 關西油漆股份有限公司

(英文) 関西ペイント株式会社

住居所或營業所地址：(中文) 日本國兵庫縣尼崎市神崎町 33 番 1 號

(英文)

國籍：(中文) 日本

(英文) Japan

代表人：(中文) 世羅勝也

(英文)

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項□第一款但書或□第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本；2002/07/23；2002-214579

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於汽車、家電、建材用途之最佳表面處理鋼板，特別係表面處理鋼板之製造中所採用之表面處理組成物或表面處理皮膜中，完全未含鉻之適於環保型表面處理鋼板及其製造方法。

【先前技術】

家電產品用鋼板、建材用鋼板、汽車用鋼板，自先前以來，便廣泛的採用對鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板的表面，在提昇耐蝕性(耐白銹性、耐紅銹性)之目的下，而施行以鉻酸、重鉻酸或其鹽類為主成分的處理液進行鍍鉻處理(chromate treatment)的鋼板。此鍍鉻處理係可獲得具優越耐蝕性之皮膜且施行比較簡單之經濟的處理方法。

鍍鉻處理雖使用屬於有害管制物質的6價鉻，但是此6價鉻在處理步驟中利用封閉系統(closed system)進行處理，並經完全還原、回收，並未排放出於大自然界中，而且藉由利用有機皮膜的密封(sealing)作用，來自鍍鉻皮膜中的鉻溶出亦可幾乎為零，因此實質上並不致因6價鉻而對環境或人體造成污染。然而，就最近的地球環境問題觀之，朝自主性削減使用含6價鉻重金屬的行動已然逐日提昇。此外，在廢棄產品切碎屑而丟棄的情況下，為能不致對環境造成污染，因此亦有開始儘可能的不在產品中含重金屬(或將之削減)之動向。

因為該等事項，在為防止鍍鋅系鋼板產生白銹現象，未利用鍍鉻處理的處理技術(即所謂的無鉻技術)被大量提

出。譬如，使用含有無機化合物、有機化合物、有機高分子材料、或組合該等的成分之溶液，利用浸漬、塗布、電解處理等方法而產生薄膜的方法。

具體而言，可舉例如下述方法：

(1)藉由浸漬於由單寧酸等多元苯酚羧酸與矽烷偶合劑所調配成的處理液中，或塗布處理液而形成皮膜的方法(例如：日本特開平 7-216268 號公報、日本專利第 2968959 號公報)。

(2)採用在有機樹脂中，調配單寧酸等多元苯酚羧酸或磷酸化合物所成的處理液而形成皮膜的方法(例如：日本特開平 8-325760 號公報、特開 2000-34578 號公報、特開 2000-199076 號公報、特開 2000-248380 號公報)。

(3)將由有機樹脂與矽烷偶合劑所調配成處理液進行塗布的方法(例如：日本特開平 10-80664 號公報)

上述(1)之方法乃利用多元苯酚羧酸及矽烷偶合劑，更進一步以調配有金屬離子的水溶液進行處理的方法，其中之一例如日本特開平 7-216268 號公報中所揭示的方法。但是，利用此處理方法雖可獲得優越的密著性，但是無法獲得足夠耐蝕性為其缺點。

上述(2)之方法，如日本特開平 8-325760 公報，揭示了利用由多元苯酚羧酸、有機樹脂、及金屬離子所調配成的處理液施行處理的方法。又，在日本特開 2000-34578 號公報中則揭示浸漬於經添加有機樹脂與磷酸化合物的處理液中，塗布處理液之後再施行乾燥的方法。但是，利用此等

處理液所形成的保護皮膜，在改善耐蝕性方面雖有某種程度的效果，但是並無法獲得如經施行鍍鉻處理般的高度耐蝕性。

再者，上述(3)之方法雖於如日本特開平 10-80664 號公報中揭示，有藉由塗布由有機樹脂與矽烷偶合劑所調配成的處理液而形成皮膜的方法，但是此處理液對非活性的金屬表面，矽烷偶合劑並無法發揮充分的效果，因此所獲得的密著性與耐蝕性有所不足。

【發明內容】

本發明之目的乃為解決如上述習知技術的課題，提供一種表面處理皮膜中未含鉻等重金屬、且可得到優越耐蝕性的表面處理鋼板。

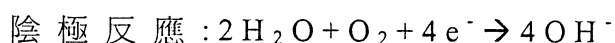
再者，本發明的另一目的在於提供可低成本且穩定的製造如上述具優越耐蝕性之表面處理鋼板之表面處理鋼板的製造方法。

發明者為解決上述課題，針對為抑制鍍鋼板腐蝕的抑制腐蝕原理，進行下述的探討。

形成表面處理皮膜的鍍鋅系鋼板之腐蝕乃依下述過程進行：

(1)在表面處理皮膜中滲入腐蝕因子(氧、水、氯離子等)，該等擴散至鍍皮膜/表面處理膜的界面。

(2)在鍍皮膜/表面處理皮膜的界面處，經由下示氧化還原反應而將鋅溶解。



陽極反應： $2\text{Zn} \rightarrow 2\text{Zn}^{2+} + 4\text{e}^-$

所以，在提昇鍍鋅系鋼板的耐蝕性方面，抑制上示(1)、(2)二者反應的進行乃屬不可或缺的重點，因此，形成具有：

①作為腐蝕因子擴散阻障壁的高度阻障層(主要為抑制上述陰極反應的作用)

②將鍍皮膜表層予以非活性化之與鍍金屬進行反應的反應層(主要為抑制上述陽極反應的作用)

的皮膜構造即具有效果；甚且，在上述反應層產生缺損的情況時，會進行自動修補作用之皮膜構造為更佳適者。

本發明者發現，藉由將此種皮膜構造並非如習知技術般的將阻障層形成成分與反應層形成成分予以分別進行塗布形成雙層皮膜，而是於僅利用單次塗布所形成的單層皮膜內呈現此種皮膜構造，亦即具體而言，藉由在皮膜上方分別構成上述①的阻障層(後述之有機樹脂基質層)、皮膜下方構成上述②的反應層(後述之非晶質化合物層)，甚而在皮膜內使具有自動修補作用之物質析出為更佳，利用該等的相乘效果，可獲得顯著的提昇耐蝕性效果。將此種單層皮膜定義為模擬雙層皮膜，則在構成此模擬雙層皮膜的阻障層與反應層之間，並未存在如習知型之利用雙層塗布所形成雙層皮膜間的明確界面。可判定藉由二者的斜向組成化，便可獲得發揮出習知型單層塗布中所無法獲得的高度耐蝕性提昇效果。

本發明者深入鑽研探討的結果，判斷如上述之模擬雙層皮膜，藉由使含有環氧基的樹脂與其中一部份或全部具有

活性氫的胍衍生物所構成之含活性化氫化合物進行反應後，所得之水分散性樹脂及/或水溶性樹脂中，調配著矽烷偶合劑與特定酸成分(磷酸及/或六氟金屬酸)的表面處理組成物，塗布於鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板表面上，經乾燥後便可獲得。

已知矽烷偶合劑具有提昇無機化合物與有機化合物間之密著性的作用，可能提高鍍金屬與水分散性樹脂或水溶性樹脂間之密著性。不同於此種矽烷偶合劑的已知作用效果，在本發明中，利用表面處理組成物中所含有之酸成分對鍍皮膜表面施行蝕刻而使之活性化，並使矽烷偶合劑與此經活性化的鍍金屬及皮膜形成樹脂二者產生化學鍵結，判斷藉此可獲得鍍金屬與皮膜形成樹脂間之極優越的密著性。即，藉由在表面處理組成物中，複合添加矽烷偶合劑與特定的酸成分，相較於單獨添加矽烷偶合劑的情況，判斷可特別提高鍍金屬與皮膜形成樹脂間的密著性，此對耐蝕性提昇方面將有助益。

在本發明中，形成上述皮膜構造之模擬雙層皮膜的機制雖未必明朗，但是表面處理組成物中的酸成分與鍍皮膜表面間的反應可能與皮膜形成有關。此外，亦可考慮為受矽烷偶合劑影響之下述般的作用。亦即，因於水溶液中水解的矽烷偶合劑具有矽烷醇(Si-OH)，故促進矽烷偶合劑對於受酸成分而活性化之鍍金屬表面的氫鍵鍵結式吸附作用，而在鍍金屬表面上使矽烷偶合劑濃化。然後，藉由乾燥而引起脫水縮合反應並形成堅固的化學鍵結，隨此將形成皮

膜下方的反應層，同時在皮膜上方由經濃化之水分散性樹脂及/或水溶性樹脂形成阻障金屬層之機制亦有其可能性。此外，亦有複合性產生如上述作用的可能性。另外，可認為在如上述皮膜形成過程中，經溶解的鋅等鍍金屬與酸成分的反應生成物(化合物)析出於皮膜中。

關於此種模擬雙層皮膜的防蝕機構雖未必明朗，但是各個防蝕機構，可認為如下述：(a)利用在上述①之阻障層的含環氧基樹脂中賦予胍衍生物，而形成緻密的有機高分子皮膜，其抑制腐蝕因子(氧、水、氯離子等)的穿透，而有效的抑制形成腐蝕主因的陰極反應；(b)將經腐蝕反應而所溶出的鍍金屬離子截留於皮膜中自由之胍衍生物中，而形成安定的不溶性螯合化合物層；(c)上述反應層使鍍皮膜表層非活性化，而有效的抑制形成腐蝕主因的陽極反應；(d)析出於皮膜中的析出化合物在腐蝕環境中溶解而產生酸成分(磷酸離子等)，而獲得此酸成分對從鍍皮膜中所溶出鋅離子等金屬離子予以捕捉(與金屬離子鍵結而形成不溶性化合物)的自我修補作用；(e)矽烷偶合劑與經酸成分而活性的鍍金屬面產生堅固的鍵結，抑制鍍金屬的溶解，同時亦與皮膜形成樹脂鍵結，藉此可形成密著性較高的緻密皮膜等等，經由此等複合式防蝕機構，而獲得極優越的耐蝕性(耐白銹性)。

又，本發明者發現，作為表面處理組成物中所調配的水分散性樹脂，係含環氧基樹脂與具活性氫的胍衍生物，同時採用使特定親水性有機成分進行反應而所獲得之改質環

氧樹脂的水分散液，尤以在此水性環氧樹脂分散液中，複合添加上述矽烷偶合劑、特定酸成分、及胺基甲酸乙酯樹脂的水分散體更可獲得特別優越的耐白銹性。

再者，亦判斷藉由在上述表面處理組成物中，添加水溶性無機成分或非鉻系防銹添加劑，可獲得更優越的耐白銹性（特別係鹼脫脂後的優越耐白銹性）。

本發明乃依據上述發現而所構成，係包含有具備下述[1]至[3]之三種基本形態的表面處理鋼板。

[1]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板，其特徵為，具有在鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板的表面上，塗布著含有表面處理組成物：

(a)使含環氧基樹脂(A)、與由部份或全部具有活性氫的胍衍生物所構成之含活性氫化合物(B)進行反應所得的水分散性樹脂及/或水溶性樹脂；以及

(b)矽烷偶合劑；以及

(c)磷酸及/或六氟金屬酸；

並經乾燥而所形成皮膜厚 $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ 之表面處理皮膜。

[2]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板，其特徵為，具有在鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板的表面上，塗布著含有表面處理組成物：

(a1)使含環氧基樹脂(A)、由部份或全部具有活性氫的胍衍生物所構成之含活性氫化合物(B)、及親水性有機成分(C)進行反應所得之改質環氧樹脂分散於水中的水性環氧樹脂分散液；以及

(b)矽烷偶合劑；以及

(c)磷酸及/或六氟金屬酸；

並經乾燥而所形成皮膜厚 $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ 之表面處理皮膜。

[3]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板，其特徵為，具有在鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板的表面上，塗布著含有表面處理組成物：

(a1)使含環氧基樹脂(A)、由部份或全部具有活性氫的肟衍生物所構成之含活性氫化合物(B)、及親水性有機成分(C)進行反應所得之改質環氧樹脂分散於水中的水性環氧樹脂分散液；以及

(b)矽烷偶合劑；以及

(c)磷酸及/或六氟金屬酸；以及

(d)胺基甲酸乙酯樹脂的水分散體；

並經乾燥而所形成皮膜厚 $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ 之表面處理皮膜。

此等[1]至[3]表面處理鋼板所具有的表面處理皮膜，係完全未含Cr。又，此等表面處理鋼板所具有之表面處理皮膜(以及供形成其之表面處理組成物)的較佳形態乃如下述。

在上述[2]、[3]之表面處理鋼板中，親水性有機成分(C)以如下述者為佳。

(i)使數平均分子量 $400 \sim 20000$ 的聚伸烷基二醇、雙酚型環氧樹脂、含活性氫化合物、以及聚異氰酸酯化合物進行反應，而所獲得之聚伸烷基二醇改質環氧樹脂

(ii)第1級胺化合物及/或第2級胺化合物

在上述[1]至[3]之表面處理鋼板中，形成表面處理皮膜的表面處理組成物，最適狀況在相對於有機樹脂固形分100質量份之下，含有矽烷偶合劑1~300質量份，在相對於有機樹脂固形分100質量份之下，含有磷酸及/或六氟金屬酸0.1~80質量份。

又，就獲得更優越耐白銹性的觀點而言，上述之表面處理組成物最好在相對於有機樹脂固形分100質量份之下，含有水溶性無機成分依固形分計為0.1~60質量份。此水溶性無機成分，特別以陽離子種為從Mg、Ca、Y、Ti、Zr、Nb、Zn、Mn、Co、Ni、Zn、Al、In、Ce、La中選擇其中一種或2種以上，而陰離子種為從硝酸、硫酸、醋酸、碳酸、磷酸、氯化物中選擇其中一種或2種以上者為特佳。

再者，就從如同上述觀點而言，表面處理組成物係在相對於有機樹脂固形分100質量份之下，含有非鉻系防銹添加劑依固形分計為0.1~50質量份。非鉻系防銹添加劑特別以自下述(e1)至(e5)組群中選擇其中1種以上的防銹添加劑為佳。

(e1)氧化矽

(e2)鈣及/或鈣化合物

(e3)難溶性磷酸化合物

(e4)鉬酸化合物

(e5)從三唑類、硫醇類、硫代二唑類、噻唑類、秋蘭姆(thiuram)中選擇其中1種以上之含S原子的有機化合物

又，在該等之中，非鉻系防銹添加劑特別以鈣離子交換

二氧化矽(silica)爲佳。

再者，從獲得良好加工性的觀點而言，表面處理組成物最好在相對於有機樹脂固形分 100 質量份之下，含有固形潤滑劑依固形分計爲 1~50 質量份。

另，表面處理組成物中所含的矽烷偶合劑，從獲得與水性樹脂具較高反應性的觀點而言，作爲反應性官能基則尤其以採用具胺基的矽烷偶合劑爲佳。此外，表面處理組成物中所含六氟金屬酸特別以含有從 Ti、Si、Zr 中選擇其中 1 種以上元素的六氟金屬酸爲佳。

構成表面處理組成物基質樹脂的水性樹脂(a)、(a1)中所採用的含環氧基樹脂(A)，最好爲數平均分子量 1500~10000、環氧當量 150~5000 的雙酚 A 型環氧樹脂。此外，當水性樹脂爲水性環氧樹脂分散液的情況時，最好水性環氧樹脂分散液含有具與羥基交聯之基的硬化劑。

在本發明中，於鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板表面上所形成之表面處理皮膜的皮膜構造，係由：含 P、Zn、或 / 及 Al、及 O 的非晶質化合物層，以及由其上層之胍衍生物所改質的含環氧基樹脂，或以此含有改質環氧基樹脂與胺基甲酸乙酯樹脂爲基質的有機樹脂基質層所構成的皮膜。通常，表面處理皮膜係含有源自表面處理組成物中之矽烷偶合劑的矽烷化合物。

再者，從獲得更優越耐白銹性的觀點而言，表面處理皮膜最好含有：含 P、Zn 或 / 及 Al、及 O 的析出化合物，尤以含有：含 P、Zn 或 / 及 Al、Si、及 O 的析出化合物爲佳。

當鍍鋼板屬於鍍鋅系鋼板時，表面處理皮膜之非晶質化合物層中的 Zn 與 P 之莫耳比 $[Zn]/[P]$ 為 $0.9 \sim 1.4$ 。同樣的，雖含表面處理皮膜的析出化合物中之 Zn 與 P 之莫耳比 $[Zn]/[P]$ 通常為 $0.9 \sim 1.4$ ，但是藉由此析出化合物中之 Zn 與 P 之莫耳比 $[Zn]/[P]$ 不滿 1.0 ，可獲得更優越的耐白銹性。

又，表面處理皮膜更藉由含有如上述的非銻系防銹添加劑、固形潤滑劑，可獲得更優越的耐白銹性或加工性。

本發明的表面處理鋼板亦可在如上述的表面處理皮膜上層形成有機樹脂皮膜，此情況下，從導電性或加工性的觀點而言，表面處理皮膜的皮膜厚設定於 $0.02\mu\text{m}$ 以上且未滿 $5\mu\text{m}$ ，其上層的可有樹脂皮膜的皮膜設定為 $0.02\mu\text{m}$ 以上且不滿 $5\mu\text{m}$ ，且表面處理皮膜與有機樹脂皮膜的總計皮膜厚度設定在 $5\mu\text{m}$ 以下為較佳。

本發明之表面處理鋼板的較佳製造方法，係將具有上述組成的表面處理組成物之 pH 調製為 $0.5 \sim 6$ ，將此表面處理組成物塗布於鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板表面上，在未施行水洗的情況下，於到達 $50^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 的板溫下施行加熱乾燥，而形成皮膜厚度 $0.02 \sim 5\mu\text{m}$ 的表面處理皮膜。

再者，於製造在表面處理皮膜上層具有有機樹脂皮膜的表面處理鋼板之情況時，最好在鍍鋼板表面上形成皮膜厚度 $0.02\mu\text{m}$ 以上且未達 $5\mu\text{m}$ 的表面處理皮膜之後，再於其上層依與上述表面處理皮膜厚度總計皮膜厚在 $5\mu\text{m}$ 以下之方式，形成皮膜厚度 $0.02\mu\text{m}$ 以上且未滿 $5\mu\text{m}$ 的可有樹脂皮膜。

如上述的本發明之表面處理鋼板，即使皮膜中未含鉻，仍具有非常優越的耐蝕性，且就皮膜外觀或塗料密著性亦均具有優越特性。

【實施方式】

以下，說明本發明之詳細內容與其限制理由。

作為本發明之表面處理鋼板基底的鍍鋅系鋼板，可採用如：鍍鋅鋼板、鍍 Zn-Ni 合金鋼板、鍍 Zn-Fe 合金鋼板（電鍍鋼板及合金化熔融鍍鋅鋼板）、鍍 Zn-Cr 合金鋼板、鍍 Zn-Mn 合金鋼板、鍍 Zn-Co 合金鋼板、鍍 Zn-Co-Cr 合金鋼板、鍍 Zn-Cr-Ni 合金鋼板、鍍 Zn-Cr-Fe 合金鋼板、鍍 Zn-Al 合金鋼板（例如：鍍 Zn-5%Al 合金鋼板、鍍 Zn-55%Al 合金鋼板等）、鍍 Zn-Mg 合金鋼板、鍍 Zn-Al-Mg 合金鋼板（例如：鍍 Zn-6%Al-3%Mg 合金鋼板、鍍 Zn-11%Al-3%Mg 合金鋼板），以及進一步在該等的鍍鋼板之鍍皮膜中分散著金屬氧化物、聚合物等之複合鍍鋅系鋼板（例如：Zn-SiO₂ 分散鍍鋼板）等等。

又，亦可採用鍍上同種或異種之二層以上之上述鍍層的複合鍍鋼板。

且，作為本發明之表面處理鋼板基底的鍍鋁系鋼板，可採用如：鍍鋁鋼板、鍍 Al-Si 合金鋼板等。

再者，鍍鋼板亦可預先在鋼板面上施行 Ni 等薄層鍍，然後再於其上施行如上述各種鍍層。

鍍法可採用電解法（在水溶液中的電解或非水溶劑中的電解）、熔融法及氣相法中的可實施的任何方法。

甚又，在防止鍍層變黑之目的(耐變黑性)下，可使鍍皮膜中析出 0.1~2000ppm 程度濃度的 Ni、Co、Fe 中之 1 種以上的微量元素，或對鍍皮膜表面以含有 Ni、Co、Fe 中之 1 種以上的鹼性水溶液或酸性水溶液進行表面調整處理，使其析出該等元素。此外，為同時兼顧優越之耐蝕性與耐變黑性，可採用如以縮合磷酸為主成分的日本帕克拉股吉固(股)製「CL-342」(商品名)的水溶液，同時將此水溶液中的 Ni、Co、Fe 中之 1 種以上的含量設定為 0.5~50ppm(尤以 1~20ppm 為佳)。另外，為獲得優美外觀，最好將上述「CL-342」的濃度設定為 5~50g/l(尤以 10~30g/l 為佳)。

接著，針對在上述鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板表面所形成的表面處理皮膜，與此皮膜形成用之表面處理組成物進行說明。

在本發明的表面處理鋼板中，形成於鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板表面上的表面處理皮膜，塗布著含有下述之表面處理組成物。

(a)使含環氧基樹脂(A)、與由部份或全部具有活性氫的肟衍生物所構成之含活性氫化合物(B)進行反應所得的水分散性樹脂及/或水溶性樹脂；以及

(b)矽烷偶合劑；以及

(c)磷酸及/或六氟金屬酸；

並經乾燥而形成的表面處理皮膜。此表面處理皮膜完全未含 Cr。

首先，針對上述(a)成分中之生成水分散性樹脂或水溶性樹脂的含環氧基樹脂(A)，與含活性氫的化合物(B)進行說明。

上述之含環氧基樹脂(A)係分子中具有1個以上環氧基的樹脂，可舉例如：環氧樹脂、改質環氧樹脂、含環氧基單體與其他單體共聚合成的丙烯酸系共聚樹脂、具環氧基的聚丁二烯樹脂、具環氧基的聚胺基甲酸乙酯樹脂、及該等樹脂的加成物或縮合物等；該等可單獨使用1種，或混合使用2種以上。

上述環氧樹脂，可以雙酚A、雙酚F、酚醛固型酚等聚酚類與表氯醇等表鹵代醇產生反應而導入縮水甘油基，或者在導入此縮水甘油基的反應生成物中，進一步使聚酚類產生反應而增加分子量，成為芳香族環氧樹脂；甚可再進一步舉出脂肪族環氧樹脂、脂環族環氧樹脂等，此等可單獨使用1種，或混合使用2種以上。該等環氧樹脂特別在需要低溫下的皮膜成形性之情況時，最好將數平均分子量設定在1500以上。

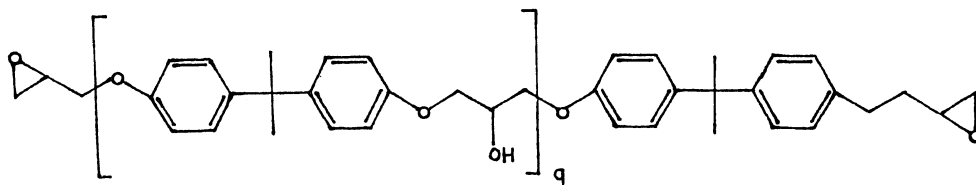
上述改質環氧樹脂，可舉例如：在上述環氧樹脂中的環氧基或羥基中，以各種改質劑反應而成的樹脂，譬如：以乾性油脂肪酸反應生成的環氧酯樹脂；利用含有丙烯酸或甲基丙烯酸等之聚合性不飽和單體成分進行改質過的環氧丙烯酸酯樹脂；以異氰酸酯化合物反應成的胺基甲酸乙酯環氧樹脂等等。

上述丙烯酸系共聚樹脂可舉例如：將具環氧基的不飽

和單體與聚合性不飽和單體成分(需含有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)，利用溶液聚合法、乳化聚合法或懸浮聚合法等而合成的樹脂；上述聚合性不飽和單體成分可舉例如：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正(異或第三)丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等丙烯酸或甲基丙烯酸之碳數 1~24 之烷基酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯醯胺、丙烯腈、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺之碳數 1~4 之烷基醚化合物；N,N-二乙基胺乙基甲基丙烯酸酯等。又，具聚環氧基的不飽和單體如：甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸縮水甘油酯、3,4-環氧基環己基-1-甲基(甲基)丙烯酸酯等，含有環氧基與聚合性不飽和基者的話便可，並無特別的限制。

再者，此丙烯酸系共聚合體樹脂亦可為經如聚酯樹脂、環氧樹脂、酚樹脂等改質過的樹脂。

上述環氧樹脂尤以屬於雙酚 A 與表鹵醇之反應生成物之下示化學結構式所代表樹脂為佳，因為具優越耐蝕性因而特佳。



上述化學結構式中， q 係 0~50 之整數，最好為 1~40 之

整數，尤以 2~20 之整數為佳。

此種雙酚 A 型環氧樹脂可利用在該業界中廣為所知的製造法而獲得。

上述由部分或全部具活性氫之肼衍生物所構成之含活性氫化合物 (B)，乃對表面處理皮膜賦予高度耐蝕性時所必須的成分。具活性氫的肼衍生物之具體例，可舉例如下所述。

① 均二胺基脲、丙酸醯肼、水楊酸醯肼、己二酸醯肼、癸二酸醯肼、十二碳二酸醯肼、間苯二甲酸醯肼、硫代均二胺基脲、4,4'-羥基雙苯磺醯基醯肼、二苯基酮脲、胺基聚丙烯醯胺等醯肼化合物；

② 吡啶、3,5-二甲基吡啶、3-甲基-5-吡啶啉、3-胺基-5-甲基吡啶等吡啶化合物；

③ 1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、4-胺基-1,2,4-三唑、3-硫醇基-1,2,4-三唑、5-胺基-3-硫醇基-1,2,4-三唑、2,3-二氫-3-羰基-1,2,4-三唑、1H-苯并三唑、1-羥基苯并三唑 (1 水合物)、6-甲基-8-羥基三唑噻嗪、6-苯基-8-羥基三唑噻嗪、5-羥基-7-甲基-1,3,8-三氮雜吡啶噻嗪等三唑化合物；

④ 5-苯基-1,2,3,4-四唑、5-硫醇基-1-苯基-1,2,3,4-四唑等四唑化合物；

⑤ 5-胺基-2-硫醇基-1,3,4-噁二唑、2,5-二硫醇基-1,3,4-噁二唑等噁二唑化合物；

⑥ 馬來酸醯肼、6-甲基-3-噻酮、4,5-二氫-3-噻酮、4,5-二溴-3-噻酮、6-甲基-4,5-二氫-3-噻酮等噻嗪化合物。

又，該等之中，就從耐蝕性等觀點而言，特別以具 5 圓環或 6 圓環的環狀構造，並在此環狀構造中具有氮原子之吡啶化合物、三唑化合物為佳。

以上所舉的胍衍生物係可單獨使用 1 種，或混合使用 2 種以上。

再者，本發明之含活性氫化合物(B)的其中一部份可採用胍衍生物以外的含活性氫化合物。

除胍衍生物之外的含活性氫化合物，例如下述所舉，該等可單獨使用 1 種，或混合使用 2 種以上。

- ・ 具活性氫的第 1 級或第 2 級胺化合物。
- ・ 氨、羧酸等之有機酸
- ・ 氯化氫等鹵化氫類
- ・ 醇類、硫醇類
- ・ 未具活化氫之胍衍生物或第 3 級胺與酸之混合物的第 4 級氯化物

上述具活性氫之胺化合物的代表例，可舉例如下：

(1)將如二仲乙基三胺、羥基乙基胺基乙胺、乙基胺基乙胺、甲基胺基丙胺等具 1 個之第 2 級胺基與 1 個以上之第 1 級胺基之胺化合物的第 1 級胺基，與酮、醛或羧酸，在如 100~230℃ 程度之溫度下進行加熱反應，而改質成醛亞胺、酮亞胺或咪唑啉的化合物；

(2)二乙胺、二乙醇胺、二-正(或異)丙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺等第 2 級一元胺；

(3)如單乙醇胺等單烷醇胺，與二烷基(甲基)丙烯醯胺等

利用米克爾加成反應(Michael addition reaction)進行加成所得之含第 2 級胺化合物；

(4)將單乙醇胺、新戊醇胺、2-胺基丙醇、3-胺基丙醇、2-羥基-2'-(胺基丙氧基)乙基酯等烷醇胺之第 1 級胺基改質為酮亞胺的化合物。

可作為含活性氫化合物之其中一部份使用的上述第 4 級氯化劑，因為未具活性氫之胍衍生物或第 3 級胺，本身與環氧基未具反應性，因此為將該等變為可與環氧基進行反應，便作成與酸的混合物。第 4 級氯化劑乃按照所需在水存在的情況下與環氧基進行反應，與含環氧基樹脂形成第 4 級鹽。為獲得第 4 級氯化劑而使用的酸，可採用如醋酸、乳酸等有機酸、鹽酸等無機酸之中任何者。又，為獲得第 4 級氯化劑而所使用之未具活性氫的胍衍生物，可舉出如：3,6-二氯噻嗪等，另，第 3 級胺則有如：二乙醇胺、三乙醇胺、三甲胺、三異丙胺、甲基二乙醇胺等。

屬於由含環氧基樹脂(A)及部份或全部具有活性氫之胍衍生物所構成之含活性氫化合物(B)的反應生成物之上述(a)水分散性樹脂或水溶性樹脂，係將含環氧基樹脂(A)與上述特定之含活性氫化合物(B)，在 10~300℃(最好為 50~150℃)下，進行約 1~8 小時程度的反應後可獲得。

此反應亦可添加有機溶劑，所使用有機溶劑的種類並無特別的限制。譬如：丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮、二丁酮、環己酮等酮類；乙醇、丁醇、2-乙基己醇、苜醇、乙二醇、乙二醇單異丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單己醚、丙二醇、

丙二醇單甲醚、二乙二醇、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚等含羥基之醇類或醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯等酯類；甲苯、二甲苯等芳香族碳氫化合物等；該等可單獨使用 1 種，或混合使用 2 種以上。又，該等之中，就與環氧樹脂間的溶解性、皮膜形成性等觀點而言，特別以酮系或醚系溶劑為佳。

與由含環氧基樹脂(A)及部份或全部具有活性氫之胥衍生物所構成之含活性氫化合物(B)間的調配比率，係將活性氫基數量與環氧基數量的比率[活性氫基數量/環氧基數量]設定為 0.01~10，尤以 0.1~8 為佳，而進一步從耐蝕性、水分散性等觀點而言，更以 0.2~4 屬較佳狀況。

再者，含活性氫化合物(B)中，具活性氫之胥衍生物的比率為 10~100 莫耳%，最好為 30~100 莫耳%，尤以 40~100 莫耳%更佳。若具活性氫之胥衍生物的比率低於 10 莫耳%，無法對表面處理皮膜賦予足夠的防銹機能，所獲得防銹效果在相較於使用僅單純混合皮膜形成有機樹脂與胥衍生物的情況下，並無太大的差異。

在本發明中，依上述所獲得屬於由含環氧基樹脂(A)及部份或全部具有活性氫之胥衍生物所構成之含活性氫化合物(B)之反應生成物的上述(a)之水分散性樹脂或水溶性樹脂，可單獨使用其中 1 種，或混合使用 2 種以上。

在本發明中，為求形成緻密阻障皮膜，最好在樹脂組成物中調配硬化劑並使皮膜經加熱硬化。此硬化劑可舉例如：聚異氰酸酯化合物、胺樹脂化合物等。

上述異氰酸化合物係一分子中至少具有二個異氰酸酯基的化合物，可舉出使如：脂肪族異氰酸酯化合物、脂環族異氰酸酯化合物(含複數環)、芳香族異氰酸酯化合物等異氰酸酯化合物與多元醇進行部分反應的化合物等；亦可將該等聚異氰酸酯化合物中的異氰酸酯基之其中一部份或全部利用封端劑(blocking agent)而進行鏈端封閉。

作為聚異氰酸酯化合物，可例如以下所示：

①間或對苯二異氰酸酯、2,4-或2,6-甲苯二異氰酸酯、鄰或對苯二甲基二異氰酸酯、1,6-己二異氰酸酯、二聚酸二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯；

②上述①之化合物單獨或該等混合物，與多元醇(乙二醇、丙二醇等二元醇類；甘油、三羥甲基丙烷等三元醇；季戊四醇等四元醇；山梨糖醇、二季戊四醇等六元醇等等)的反應生成物化合物，其在一分子中至少殘存著二個異氰酸酯。

該等聚異氰酸酯化合物可單獨使用1種，或混合使用2種以上。

另，封端劑可使用如：

①甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、辛醇等脂肪族一元醇類；

②乙二醇及/或二乙二醇的單醚類，譬如甲基、乙基、丙基(正、異)、丁基(正、異、第二)等的單醚；

③酚、甲酚等芳香族醇；

④丙酮肟、甲乙酮肟等肟；

藉由使該等其中一種或2種以上，與上述聚異氰酸酯化

合物進行反應，至少在常溫下可獲得穩定受保護的聚異氰酸酯化合物。

上述胺樹脂化合物可舉例利用如：三聚氰胺、尿素、苯并胍胺、乙醯胍胺、立體胍胺、螺胍胺、二氰二醯胺等胺成分與醛類反應所得的羥甲基化胺樹脂。醛類有如：甲醛、三聚甲醛、乙醛、苯甲醛等。又，亦可使用將此羥甲基化胺樹脂利用適當醇類而醚化者，供使用於醚化的醇類之例，有如：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、2-乙基丁醇、2-乙基己醇等。且，該等胺樹脂化合物中，尤以將羥甲基之至少其中一部份，施行烷基醚化的羥甲基化三聚氰胺樹脂為佳。

水分散性樹脂及/或水溶性樹脂(a)與硬化劑(E)之配合比例，以固形分之質量比為(a)/(E)=95/5~55/45，而從皮膜之密著性及最終塗布的適當性之觀點而言，其以90/10~65/35為佳。

又，水分散性樹脂及/或水溶性樹脂(a)雖藉由添加如上述交聯劑(硬化劑)而充分的交聯，但是為增加低溫交聯性，最好採用周知硬化促進觸媒。當硬化劑採用聚異氰酸酯化合物之情況時的硬化促進觸媒，可採用如：N-乙基嗎啉、二丁基錫二月桂酸鹽、環烷酸鈷、氯化亞錫、環烷酸鋅、硝酸鉍等。又，當硬化劑採用胺樹脂化合物之情況時的硬化促進觸媒，可適當的採用如：磷酸、磺酸化合物或磺酸化合物的胺中和物。磺酸化合物的代表例可舉例如：對甲苯磺酸、十二烷基磺酸、二壬基萘磺酸、二壬基萘二磺酸

等。磺酸化合物的胺中和物中之胺，可為第 1 級胺、第 2 級胺、第 3 級胺中任何者。另，在提昇附著性等若干物性方面，可同時混合使用含環氧基樹脂與周知的丙烯酸、醇酸、聚酯等樹脂。

在將含環氧基樹脂(A)與特定之含活性氫化合物(B)的反應生成物進行水分散化或水溶化方面，譬如可採用如以下手法。

①使含環氧基樹脂的環氧基，與屬於含活性氫化合物的二元酸或第 2 級胺進行反應後，再利用屬於中和劑的第 3 級胺、醋酸或磷酸等進行中和、水分散化的手法；

②使環氧樹脂及聚乙二醇、聚丙二醇等尾端含羟基的聚環氧化物，與異氰酸酯進行反應後獲得改質環氧樹脂(a')，將此改質環氧樹脂(a')使用於分散劑中而產生水分散化的手法；

③合併使用上述①與②的手法。

當採用上述②與③手法的情況時，含環氧基樹脂與上述特定之含活性氫化合物的反應生成物(a)(即，為上述(a)的成分之水分散性樹脂及/或水溶性樹脂)，與上述改質環氧樹脂(a')係依 $(a)/(a')=90/5\sim60/40$ (非揮發成分之重量比)[尤以 $(a)/(a')=80/20\sim65/35$ 為佳]之比率進行調配較為恰當。若上述反應生成物(a)的調配率超過 $(a)/(a')=90/5$ ，則樹脂無法得到優越之分散性，而因為樹脂粒子粗大化、於皮膜形成時產生缺陷，因此無法獲得標的性能。另外，上述改質環氧樹脂(a')的調配率超過 $(a)/(a')=60/40$ 的話，將

因親水性過多而發生耐蝕性降低等缺點。

在表面處理組成物方面，除上述特定之水分散性樹脂及/或水溶性樹脂之外，亦可採用其他的水分散性樹脂及/或水溶性樹脂，譬如將丙烯酸系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、聚酯系樹脂、環氧系樹脂、乙烯系樹脂、醇酸系樹脂、酚樹脂、烯烴樹脂等其中1種或2種以上，依總樹脂固形分中的比率為25質量%程度為上限進行調配。

再者，在本發明中，表面處理組成物中所調配的水分散性樹脂(a)係藉由採用由含環氧基樹脂(A)及由部分或全部具活性氫的肼衍生物所構成之含活性氫化合物(B)，同時與特定之親水性有機成分(C)進行反應所得的改質環氧樹脂水分散液(a1)(水性環氧樹脂分散液)，可獲得特別優越的耐白銹性。

上述親水性有機成分(C)係可舉例如：特定之聚伸烷基二醇改質環氧樹脂(C1)、第1級胺化合物及/或第2級胺化合物(C2)。

首先，針對上述親水性有機成分(C)採用特定之聚伸烷基二醇改質環氧樹脂(C1)的情況進行說明。

上述聚伸烷基二醇改質環氧樹脂(C1)係由數平均分子量400~20000的聚伸烷基二醇、雙酚型環氧樹脂、含活性氫化合物、及聚異氰酸酯進行反應而所獲得者。

上述聚伸烷基二醇係可採用如：聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等，其中尤以聚乙二醇為佳。聚伸烷基二醇的數平均分子量，從獲得樹脂之水分散性、儲存性等觀點而言，

設定在 400~20000 較為恰當，尤以在 500~10000 範圍內更為恰當。

再者，上述雙酚型環氧樹脂係 1 分子中至少具有 1 個環氧基的雙酚系化合物，特別係經雙酚系化合物與表鹵醇（如：表氯醇）的縮合反應而所獲得雙酚之二縮水甘油醚，因為較容易獲得具優越可撓性與防蝕性的皮膜，因此乃屬較佳者。

可使用於雙酚型環氧樹脂調製中的雙酚系化合物代表例可舉例如：雙（4-羥基苯）-2,2-丙烷、雙（4-羥基苯）-1,1-乙烷、雙（4-羥基苯）-甲烷、4,4'-二羥基二苯基醚、4,4'-二羥基二苯砜、雙（4-羥基苯）-1,1-異丁烷、雙（4-羥基-3-第三丁基苯）-2,2-丙烷等。採用此種雙酚系化合物而所調製成的環氧樹脂中，就獲得具優越可撓性與防蝕性之皮膜的觀點而言，最好為雙酚 A 型環氧樹脂。

再者，雙酚型環氧樹脂就聚伸烷基二醇改質環氧樹脂之製造時的製造穩定性等觀點而言，一般係具有數平均分子量約 310~10000，尤以具約 320~2000 之數平均分子量者為佳。此外，環氧當量最好為約 155~5000，尤以在約 160~1000 之範圍內者為佳。

上述含活性氫化合物係供聚伸烷基二醇改質環氧樹脂（C1）中之異氰酸酯基封鎖（blocking）使用。代表者可舉例如：甲醇、乙醇、二乙二醇單丁醚等 1 元醇；醋酸、丙酸等 1 元羧酸；乙硫醇等 1 元硫醇等。又，除此之外的封鎖劑（含活性氫化合物）可舉例如：二乙胺等之第 2 級胺；使二伸乙基三胺、單乙醇胺等 1 個之第 2 級胺基，或含羥基與 1 個

以上第 1 級胺基之胺化合物的第 1 級胺基，與酮、醛或羧酸，在如 $100\sim 230^{\circ}\text{C}$ 溫度下進行加熱反應而改質為醛亞胺、酮亞胺、噁唑啉或咪唑啉的化合物；如甲乙酮肟等之肟；酚、壬基酚等酚類等等。該等化合物一般最好具有 $30\sim 2000$ 、特別以 $30\sim 200$ 之範圍內的數平均分子量為佳。

上述聚異氰酸酯化合物係 1 分子中具有 2 個以上異氰酸酯基(最好具有 2 個或 3 個)之化合物，可採用一般聚胺基甲酸酯樹脂之製造中所使用之相同者。此類聚異氰酸酯化合物係包括有：脂肪族系、脂環族系、芳香族系等聚異氰酸酯化合物。代表者有如：1,6-己二異氰酸酯(HMDI)、HMDI 之縮二脲化合物、HMDI 之三聚異氰酸酯化合物等脂肪族系聚異氰酸酯化合物；異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、IPDI 之縮二脲化合物、IPDI 之三聚異氰酸酯化合物、加氫苯二亞甲基二異氰酸酯、加氫 4,4'-二酚基甲烷二異氰酸酯等脂環族系聚異氰酸酯化合物；甲苯二異氰酸酯、苯二亞甲基二異氰酸酯等芳香族系聚異氰酸酯化合物等等。

聚伸烷基二醇改質環氧樹脂(C1)製造時的各成分調配比率，一般以下述為範圍者較為恰當。

亦即，聚伸烷基二醇之羥基與聚異氰酸酯化合物之異氰酸酯的當量比，設定在 $1/1.2\sim 1/10$ (最好為 $1/1.5\sim 1/5$ ，尤以 $1/1.5\sim 1/3$ 為更佳)為恰當。此外，含活性氫化合物之羥基與聚異氰酸酯化合物之異氰酸酯的當量比，設定在 $1/2\sim 1/100$ (最好為 $1/3\sim 1/50$ ，尤以 $1/3\sim 1/20$ 為更佳)為恰當。又，聚伸烷基二醇、雙酚型環氧樹脂及含活性氫化合

物之羥基總量與聚異氰酸酯化合物之異氰酸酯的當量比，設定在 1/1.5 以下(最好為 1/0.1~1/1.5，尤以 1/0.1~1/1.1 為更佳)為恰當。

上述聚伸烷基二醇、雙酚型環氧樹脂、含活性氫化合物及聚異氰酸酯化合物的反應，可採用周知方法進行。

當親水性有機成分(C)採用聚伸烷基二醇改質環氧樹脂(C1)之情況時，供水性環氧樹脂分散液(a1)用的改質環氧樹脂，可經由使含環氧基樹脂(A)、聚伸烷基二醇改質環氧樹脂(C1)、及由部分或全部具有活性氫之胍衍生物所構成的含活性氫化合物(B)進行反應而獲得；而此反應通常在 10~300℃(最好在 50~150℃)之溫度下進行約 1~8 小時程度的反應。

此處，關於所採用的含環氧基樹脂(A)、由部分或全部具有活性氫之胍衍生物所構成的含活性氫化合物(B)，乃如前述。

上述反應亦可在添加有機溶劑之下進行，所採用的有機溶劑種類並無特別的限制。譬如：丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮、二丁酮、環己酮等酮類；乙醇、丁醇、2-乙基己醇、苯醇、乙二醇、乙二醇單異丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單己醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、二乙二醇、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚等含羥基之醇類或醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇單丁醚醋酸酯等酯類；甲苯、二甲苯等芳香族碳氫化合物等；該等可單獨使用 1 種，或混合使用 2 種以上。又，該等之中，就與環氧樹脂間的溶解性、皮

膜形成性等觀點而言，特別以酮系或醚系溶劑為佳。

聚伸烷基二醇改質環氧樹脂(C1)、含環氧基樹脂(A)、及由部份或全部具有活性氫之胍衍生物所構成含活性氫化合物(B)間的調配比率，係相對於聚伸烷基二醇改質環氧樹脂(C1)與含環氧基樹脂(A)中的環氧基，含活性氫化合物(B)的胍衍生物中之活性氫基當量比設定為0.01~10，最好為0.1~8，而就耐蝕性、樹脂的水分散性等觀點而言，尤以0.2~4乃屬更佳狀況。

且，使上述成分(A)、(B)及(C1)進行反應所得改質環氧樹脂，或將其分散於水中的水性環氧樹脂分散液，亦可混合2種以上使用。

其次，針對上述親水性有機成分(C)採用第1級胺化合物及/或第2級胺化合物(C2)的情況進行說明。

上述第1級或第2級胺化合物的具體例，可舉例如：單乙胺、單正或異丙胺、單正或異丁胺、單乙醇胺、新戊醇胺、2-胺基丙醇、3-胺基丙醇、2-羥基-2'-(胺基丙氧基)乙醚等第1級胺化合物；二乙胺、二丁胺、甲乙胺、二乙醇胺、二正或異丙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺等第2級胺化合物等等。該等第1級胺化合物、第2級胺化合物可單獨使用1種或混合使用2種以上。又，該等之中，特別就反應的容易度、控制性、水分散性觀點而言，最好為二乙醇胺。

當親水性有機成分(C)採用第1級胺化合物及/或第2級胺化合物(C2)時，供水性環氧樹脂分散液(a1)用的改質環

氧樹脂，可經由使含環氧基樹脂(A)、第1級胺化合物及/或第2級胺化合物(C2)、及由部分或全部具有活性氫之胍衍生物所構成的含活性氫化合物(B)進行反應後獲得；此反應通常在 $10\sim 300^{\circ}\text{C}$ (最好在 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$)溫度下進行約1~8小時程度的反應。

此處，關於所採用的含環氧基樹脂(A)、由部分或全部具有活性氫之胍衍生物所構成的含活性氫化合物(B)，乃如前述。又，上述反應亦可在添加有機溶劑之下進行，此情況下，可採用如同上述(A)、(B)及(C1)之反應中所使用的有機溶劑之相同者。

含環氧基樹脂(A)與第1級胺化合物及/或第2級胺化合物(B)的調配比率，在相對於含環氧基樹脂(A)中的環氧基之下，將第1級胺化合物及/或第2級胺化合物(B)設定為 $20\sim 80\text{mol}\%$ ，最好為 $30\sim 70\text{mol}\%$ ，尤以 $40\sim 60\text{mol}\%$ 為更佳；此乃對於反應後的殘留環氧基，使具有相當於此量之活性氫的胍衍生物產生反應，就耐蝕性、水分散性等觀點而言較為有利。所以，具活性氫之胍衍生物的調配量，係相對於含環氧基樹脂(A)中的環氧基，設在 $80\sim 20\text{mol}\%$ (最好為 $70\sim 30\text{mol}\%$ ，尤以 $60\sim 40\text{mol}\%$ 為更佳)較為恰當。

使上述(A)、(B)及(C2)成分產生反應後所獲得改質環氧樹脂分散於水中，而獲得水性環氧樹脂分散液的方法，利用對上述改質環氧樹脂中所含胺基屬於周知中和劑的醋酸、蟻酸、磷酸等予以中和，而進行水分散化的方法乃屬有效者。此中和當量並無特別的限制，但可設定為相對於

胺基之 0.2~0.8 當量，最好為 0.3~0.7 當量，尤以 0.4~0.6 當量為佳，此乃就分散液性質、耐水性觀點而言屬較為恰當者。

再者，使上述 (A)、(B) 及 (C2) 成分產生反應所獲得改質環氧樹脂或將其分散於水中的水性環氧樹脂分散液，亦可採用混合 2 種以上者。

上述水性環氧樹脂分散液 (a1) 雖直接使用亦可形成與鍍皮膜間密著性優越的皮膜，但為了形成更緻密之阻障皮膜，最好在水性環氧樹脂分散液 (a1) 中調配硬化劑，並將有機皮膜加熱硬化。此硬化劑，可舉例如：前述的聚異氰酸酯化合物、胺樹脂化合物等。水性環氧樹脂分散液 (a1) 中的改質環氧樹脂 (D) 與硬化劑 (E) 的調配比率，依固形分質量比設定為 (D)/(E)=95/5~55/45，最好為 90/10~65/35，此乃就從皮膜的密著性、最終塗布之適當性等觀點而言屬較適當狀況。

甚又，為增加低溫交聯性，最好採用如前述的周知之硬化促進觸媒。此外，在提昇附著性等若干物性方面，亦可將含環氧基樹脂與周知之丙烯酸、醇酸、聚酯等樹脂混合使用。

其次，針對上述 (b) 成分的矽烷偶合劑進行說明。

此矽烷偶合劑可舉例如：乙烯基甲氧基矽烷、乙烯基乙氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙

基甲基二乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 N - β (胺基乙基) γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 N - β (胺基乙基) γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 N - β (胺基乙基) γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -硫醇基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -硫醇基丙基三甲氧基矽烷、 p -苯乙烯基三甲氧基矽烷、 γ -丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 N -酚基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -脲基丙基三乙氧基矽烷、 γ -氯化丙基三甲氧基矽烷、雙(三乙氧基甲矽烷基丙基)四硫醚、 γ -異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、 γ -三乙氧基甲矽烷基- N -(1,3-二甲基亞丁基)丙胺、 N -(乙烯基苄基胺基)- β -胺基乙基- γ -胺基丙基三乙氧基矽烷等等；該等可單獨使用 1 種，或混合使用 2 種以上。

在本發明中，表面處理組成物藉由同時含有特定酸成分與矽烷偶合劑而提昇耐白銹性，可認為如前述的理由。

再者，上述矽烷偶合劑之中，就從具有與水分散性樹脂及/或水溶性樹脂(a),(a1)間之反應性較高官能基的觀點而言，特別以反應性官能基為具氨基之矽烷偶合劑為佳。此類矽烷偶合劑可舉例如： N - β (胺基乙基) γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 N - β (胺基乙基) γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 N - β (胺基乙基) γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺基

丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷等，具體而言，可採用信越化學(股)製之 KBM-903、KBE-903、KBM-603、KBE-602、KBE-603(均屬商品名)等。

矽烷偶合劑(b)的調配量係相對於表面處理組成物中的有機樹脂固形分 100 重量份，為 1~300 重量份，最好為 5~100 重量份，尤以 15~50 重量份為佳。若矽烷偶合劑調配量低於 1 重量份的話，耐蝕性將惡化；另一方面，若超過 300 重量份的話，因為無法形成足夠的皮膜，因此無法發揮提高與水分散性樹脂及/或水溶性樹脂(a),(a1)間之密著性與阻障性的效果，且耐蝕性將降低。

其次，屬於上述(c)成分的磷酸及/或六氟金屬酸係具有作用於非活性鍍金屬表面上，而使鍍金屬表面活性化的作用。此磷酸與六氟金屬酸可分別單獨使用，亦可合併使用。

六氟金屬酸的種類並無特別限制，但特別以如氟化鈦酸、氟化鋁酸、矽氟酸等類之包含有從 Ti、Si、Zr 中選擇 1 種以上元素之六氟金屬酸為佳，該等可單獨使用 1 種，或混合使用 2 種以上。

磷酸及/或六氟金屬酸(c)的調配量，係在相對於表面處理組成物中之有機樹脂固形分 100 重量份之下，總計 0.1~80 重量份，最好為 1~60 重量份，尤以 5~50 重量份為佳。若磷酸及/或六氟金屬酸(c)調配量低於 0.1 重量份的話，耐蝕性將惡化；另一方面，若超過 80 重量份的話，較容易產生皮膜形成後的外觀斑點。

在本發明中，水分散性樹脂在採用使上述特定親水性有

機成分(C)產生反應成分的水性環氧樹脂分散液(a1)之情況下，在表面處理組成物中，最好調配水性環氧樹脂分散液(a1)、矽烷偶合劑(b)、磷酸及/或六氟金屬酸(c)，以及胺基甲酸酯樹脂水分散體(d)。

胺基甲酸酯樹脂水分散體(d)係採用使聚異氰酸酯化合物、聚醚二醇、聚酯二醇等聚羟基化合物產生反應後所獲得生成物的胺基甲酸酯乳化體。

此胺基甲酸酯乳化體係譬如利用在分子內未具有可與異氰酸酯基進行反應之活性氫的親水性有機溶劑存在下或非存在下，使聚異氰酸酯化合物與聚羟基化合物，對聚羟基化合物的羟基，以聚異氰酸酯化合物的異氰酸酯基過剩而進行反應便可輕易的獲得，配合必要可在將此反應生成物(聚合物)與胺及水進行混合而施行胺延長反應之後，再混合非離子性或離子性乳化劑，並添加水而乳化分散，再配合需要餾除上述有機溶劑便可獲得。

再者，利用在胺基甲酸酯樹脂骨架中，採用具有非離子性、陰離子性或陽離子性之親水性基的聚羟基化合物，便可在未採用乳化劑的情況下獲得胺基甲酸酯乳化體。

上述聚異氰酸酯化合物可舉例如：1,6-己二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯等脂肪族二異氰酸酯類；加氫苯二亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯等環狀脂肪族二異氰酸酯類；甲苯二異氰酸酯、4,4'-二酚基甲烷二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯類等等有機二異氰酸酯類，或上述有機二異氰酸酯類間的環化聚合物，又或上述有機二異

氰酸酯類的三聚異氰酸酯物、縮二脲物等；該等可單獨使用 1 種，或混合使用 2 種以上。

再者，胺基甲酸酯樹脂水分散體(d)，就與水性環氧樹脂分散液(a1)的混合安定性觀點而言，特別以非離子性或陽離子性的聚胺基甲酸酯乳化體為佳。

表面處理組成物藉由含有胺基甲酸酯樹脂水分散體(d)，便可有效的提高耐白銹性。此理由乃藉由適當調配胺基甲酸酯樹脂水分散體而提昇表面處理組成物的造膜性，結果可判斷為，提高腐蝕因子的穿透之抑制作用，且亦將抑制皮膜中防銹成分的流出。

表面處理組成物中的水性環氧樹脂分散液(a1)與胺基甲酸酯樹脂水分散液(d)的調配比率，依固形分質量比為 $(a1)/(d)=95/5\sim5/95$ ，最好為 $75/25\sim25/75$ 。若胺基甲酸酯樹脂水分散液(d)對水性環氧樹脂分散液(a1)的調配比率低於上述下限的話，源自胺基甲酸酯樹脂的造膜性將嫌不足，腐蝕因子抑制作用將不足而有降低耐白銹性的傾向。另一方面，若胺基甲酸酯樹脂水分散液(d)對水性環氧樹脂分散液(a1)的調配比率超過上述上限的話，則因為表面處理組成物中，由具活性氫之肼衍生物所構成的含活性氫化合物比率將降低，因此此情況下亦將產生耐白銹性降低的傾向。

再者，在表面處理組成物中，除上述特定水分散性樹脂(改質環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂)之外的水分散性樹脂及/或水溶性樹脂，亦可將如：丙烯酸系樹脂、聚酯系樹脂、環

氧樹脂、乙烯系樹脂、醇酸系樹脂、酚樹脂、烯烴樹脂等其中 1 種或 2 種以上，依總樹脂固形分中的比率為 25 質量 % 程度為上限進行調配。

本發明中所採用的表面處理組成物，於提昇耐蝕性之目的下，更以調配水溶性無機成分為佳。此水溶性無機成分最好為如：從陽離子種的 Mg、Ca、Y、Ti、Zr、Nb、Zn、Mn、Co、Ni、Zn、Al、In、Ce、La 之中選擇 1 種或 2 種以上，由陰離子種的硝酸、硫酸、醋酸、碳酸、磷酸、氯化物之中選擇 1 種或 2 種以上的無機成分。具體而言，可舉例如：硝酸 Mg、硝酸 Co、硫酸 Ti、硫酸 Ni、醋酸 Zn、醋酸 Ce、碳酸 Mn 等，該等可單獨使用 1 種，或混合使用 2 種以上。

藉由調配此種水溶性無機成分，特別就提昇鹼脫脂後的耐白銹性之理由，可判斷為：提昇模擬雙層皮膜中之富無機層(上述②的反應層)的緻密性，而抑制因鹼處理而造成富無機層遭破壞的現象。

再者，特別就獲得優越耐白銹性的觀點而言，水溶性無機成分的陽離子種最好為具有 Al、Mn、Zr、Co、Mg 者；最好採用含有選擇自該等之中的 1 種或 2 種以上元素之水溶性無機成分。

此水溶性無機成分的調配量係相對於表面處理組成物中的有機樹脂固形分 100 重量份，依固形分計為 0.1~60 重量份，最好為 0.5~40 重量份，尤以 1~30 重量份為佳。若水溶性無機成分調配量低於 0.1 重量份的話，耐蝕性提昇

效果將嫌不足；另一方面，若超過 60 重量份的話，在與處理液間的反應性將增強而容易產生外觀斑點現象。

水溶性無機成分在添加水溶性磷酸鹽的情況下，水溶性磷酸鹽可採用如：鄰磷酸、吡咯啉酸、聚磷酸、偏磷酸等的金屬鹽中之 1 種或 2 種以上。此外，亦可添加有機磷酸之鹽（如：肌醇六磷酸、肌醇六磷酸鹽、磺酸、磺酸鹽及該等之金屬鹽）之 1 種以上。又，該等之中就從表面處理組成物的安定性等觀點而言，第 1 磷酸鹽乃屬較佳者。

皮膜中的磷酸鹽存在形態亦無特別限制，此外亦不管是否為結晶或非結晶。又，皮膜中之磷酸鹽的離子性、溶解度亦並無特別的限制。藉由調配水溶性磷酸鹽而提昇耐蝕性的理由，可認為水溶性磷酸鹽在皮膜形成時形成緻密的難溶性化合物。

對表面處理組成物在提昇耐蝕性之目的下，配合需要可調配非鉻系防銹添加劑。藉由在表面處理組成物中添加此類非鉻系防銹添加劑，便可獲得更優越的防蝕性能（自我修補性）。

此非鉻系防銹添加劑特別以從選擇自下述 (e1)~(e5) 組群中之 1 種以上者為佳。

(e1) 氧化矽

(e2) 鈣或鈣化合物

(e3) 難溶性磷酸化合物

(e4) 鉬酸化合物

(e5) 從三唑類、硫醇類、硫代二唑類、噻唑類、秋蘭姆

類中選擇其中 1 種以上之含 S 原子的有機化合物

該等 (e1)~(e5) 的非鉻系防銹添加劑之詳細及防蝕機構，乃如下所述。

首先，上述 (e1) 成分可採用微粒二氧化矽的膠體二氧化矽或乾式二氧化矽，就從耐蝕性觀點而言，特別以使鈣鍵結於其表面上的鈣離子交換二氧化矽為佳。

膠體二氧化矽可採用如：日產化學(股)製的斯能德克斯 O、20、30、40、C、S(均為商品名)，而發煙二氧化矽則可採用日本艾羅吉爾(股)製的 AEROSIL R971、R812、R811、R974、R202、R805、130、200、300、300CF(均為商品名)。此外，鈣離子交換二氧化矽可採用 W.R.Grace & Co. 製的 SHIELDEX C303、SHIELDEX AC3、SHIELDEX AC5(均為商品名)、富士矽利亞化學(股)製的 SHIELDEX、SHIELDEX SY710(均為商品名)等。該等二氧化矽在腐蝕環境下對緻密且穩定的鋅腐蝕生成物的產生具有作用，此腐蝕生成物因緻密地於鍍表面上形成，而抑制腐蝕的促進現象。

再者，上述 (e2)、(e3) 成分因沉澱作用而特別的顯現出優越的防蝕性能(自我修補性)。

上述 (e2) 成分的鈣化合物，可採用如：鈣氧化物、鈣氫氧化物、鈣鹽中的任何者；該等可單獨使用 1 種，或混合使用 2 種以上。又，鈣鹽的種類並無特別的限制，除如：矽酸鈣、碳酸鈣、磷酸鈣等之類，僅含陽離子的鈣之單鹽以外，尚可採用如：磷酸鈣·鋅、磷酸鈣·鎂等類之含鈣與鈣之外陽

離子的複鹽。此(e2)成分係在腐蝕環境下，僅鈣將較鍍金屬的鋅或鋁先溶解，此將與隨陰極反應而產生的 OH^- 形成緻密的難溶性生成物並封鎖缺陷部，抑制腐蝕反應。又，於如上述之與二氧化矽同時調配的情況下，鈣離子吸附於表面，將表面電荷予以電荷中和而凝集。其結果為，生成緻密且難溶的保護皮膜，而封鎖、抑制腐蝕反應。

再者，上述(e3)的難溶性磷酸化合物可採用難溶性磷酸鹽。此難溶性磷酸鹽包括有：單鹽、複鹽等所有種類的鹽。此外，構成此的金屬陽離子並無限定，亦可使用難溶性磷酸鋅、磷酸鎂、磷酸鈣、磷酸鋁等中的任何金屬陽離子。此外，磷酸離子的骨架或縮合度等亦無限制，可為正鹽、二氫鹽、一氫鹽或亞磷酸鹽中的任何者；甚又，正鹽乃除鄰磷酸鹽之外，尚包括如聚磷酸鹽等所有的縮合磷酸鹽。此難溶性磷化合物乃隨腐蝕而溶出之鍍金屬的鋅或鋁，將其利用與經加水分解而解離的磷酸離子間的錯形成反應，形成緻密且難溶性的保護皮膜而封鎖腐蝕起點，抑制腐蝕反應。

再者，上述(e4)的鉬酸化合物可採用如鉬酸鹽。此鉬酸鹽的骨架、縮合度並無限定，可舉例如：鄰鉬酸鹽、仲鉬酸鹽、偏鉬酸鹽等。此外，可舉例如：包括單鹽、複鹽等所有鹽在內，複鹽則為磷酸鉬酸鹽等。鉬酸化合物乃利用非動態化效應而顯現出自我修補性。換句話說，藉由在腐蝕環境下，與溶存氧一齊於鍍皮膜表面上形成緻密的氧化物，因而封鎖腐蝕起點，抑制腐蝕反應。

再者，上述(e5)的有機化合物譬如可列舉如下所示者。

亦即，可分別舉例如下：三唑類有如：1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3-硫醇基-1,2,4-三唑、5-胺基-3-硫醇基-1,2,4-三唑、1H-苯并三唑等；又，硫醇類有如：1,3,5-三噻-2,4,6-三硫醇、2-硫醇基苯并咪唑等；再，噻二唑基類有如：5-胺基-2-硫醇基-1,3,4-噻二唑、2,5-二硫醇基-1,3,4-噻二唑等，且，噻唑類有如：2-N,N-二乙基硫代苯并噻唑、2-硫醇基苯并噻唑類等；又，秋蘭姆類有如：四乙基秋蘭姆二硫醚等。該等有機化合物藉吸附效果而顯現出自我修補性。亦即，利用腐蝕而所溶出的鋅或鋁，其吸附於該等具有有機化合物之含硫磺的極性基上而形成非活性皮膜，藉此而封鎖腐蝕起點，抑制腐蝕反應。

非鉻系防銹添加劑的調配量，相對於表面處理組成物中的有機樹脂固形分 100 重量份，依固形分計為 0.1~50 重量份，最好為 0.5~30 重量份，尤以 1~20 重量份為佳。若此非鉻系防銹添加劑的調配量低於 0.1 重量份的話，將無法獲得足夠的耐鹼脫酯後耐蝕性之提昇效果；另一方面，若超過 50 重量份的話，不僅塗裝性與加工性將降低，耐蝕性亦將降低，因此最好不要。

再者，亦可複合添加 2 種以上的上述(e1)~(e5)防銹添加劑，此情況下，因為各自的特有防蝕作用將複合化，因此可獲得更高度的耐蝕性。特別係上述(e1)成分採用鈣交換二氧化矽，且在該等之中添加著(e3)、(e4)、(e5)成分中之 1 種以上(最好複合添加(e3)~(e5)所有成分)的情況時，將

可獲得特別優越的耐蝕性。

在表面處理組成物中，為提昇皮膜加工性(耐磨損性)或連續磨損性，配合需要可調配固形潤滑劑。此固形潤滑劑可舉例如下所示：

(1)聚烯烴蠟、石蠟如：聚乙烯蠟、合成石蠟、天然石蠟、微晶蠟、氯化烴等

(2)氟樹脂微粒：譬如聚氟乙烯樹脂(聚四氟乙烯樹脂等)、聚氟化乙烯樹脂、聚偏氟乙烯等

其他亦可採用如：脂肪酸醯胺系化合物(如：硬脂酸醯胺、棕櫚酸醯胺、亞甲基雙硬脂醯胺、伸乙基雙硬脂醯胺、油酸醯胺、乙酸醯胺、亞烷基雙脂肪酸醯胺等)、聚醇化合物與脂肪酸之酯化合物的脂肪酸酯蠟、矽系蠟、氟系蠟、羊毛脂系蠟、褐煤蠟、微晶蠟、巴西棕櫚蠟、金屬石皂類(如：硬脂酸鈣、硬脂酸鉛、月桂酸鈣、棕櫚酸鈣等)、金屬硫化物(如：二硫化鉬、二硫化鎢等)、石墨、氟化石墨、氮化硼、聚伸烷基二醇、鹼金屬硫酸鹽等。

以上固形潤滑劑之中，特別以聚乙烯蠟、氟樹脂系化合物(其中，尤以聚四氟乙烯樹脂微粒)為佳。聚乙烯蠟可採用如：黑企斯德公司製的熙理達斯德 9615A、3715、3620、3910(均為商品名)、三洋化成(股)製的桑蠟 131-P、161-P(均為商品名)、三井石油化學(股)製的克米帕爾 W-100、W-200、W-500、W-800、W-950(均為商品名)等。

氟樹脂微粒以四氟乙烯微粒為特佳，可採用如：大金工業(股)製的錄普隆 L-2、L-5(均為商品名)、三井・杜邦公司製

的 MP1100、1200(均為商品名)、旭亞細亞伊芙蘿高分子(股)製的芙爾迪斯帕瓊 AD1、AD2、芙爾隆 L140J、L150J、L155J(均為商品名)等。

再者，該等之中，藉由併用聚烯烴蠟與四氟乙烯，可期待獲得特別優越的潤滑效果。

固形潤滑劑之調配量係相對於表面處理組成物中之有機樹脂固形分 100 重量份，依固形分計為 1~50 重量份，最好為 3~30 重量份。若固形潤滑劑調配量低於 1 重量份的話，將缺乏潤滑效果；另一方面，若超過 80 重量份的話，塗裝性將降低。

再者，在表面處理皮膜(及表面處理組成物)中，腐蝕抑制劑可添加其他氧化物微粒(如：氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦、氧化鈾、氧化銻等)、磷鉬酸鹽(如：磷鉬酸鋁等)、有機磷酸及其鹽(如：肌醇六磷酸、肌醇六磷酸鹽、磺酸、磺酸鹽、及該等之金屬鹽、鹼金屬鹽、鹼土族金屬鹽等)、有機防銹劑(譬如：胍及其衍生物、硫醇化合物、硫代氨基甲酸鹽等)等等之其中 1 種或 2 種以上。

再者，配合需要亦可在表面處理皮膜(及表面處理組成物)中，添加如下示添加劑中之其中 1 種或 2 種以上，該等添加劑乃有如：有機著色顏料(如：縮合多環系有機顏料、酞菁系有機顏料等)、著色染料(如：水溶性偶氮系金屬染料等)、無機顏料(如：氧化鈦等)、導電性顏料(如：鋅、鋁、鎳等金屬粉末、磷化鐵、摻雜銻型氧化錫等)、偶合劑(如：鈦偶合劑等)、三聚氰胺·三聚氰酸加成物等。

藉由含有如上述成分的表面處理組成物而所形成的表面處理皮膜，其乾燥膜厚為 $0.02\sim 5\mu\text{m}$ ，最好為 $0.05\sim 5\mu\text{m}$ ，尤以 $0.3\sim 3\mu\text{m}$ 為佳，更以 $0.5\sim 2\mu\text{m}$ 為更佳。若乾燥膜厚低於 $0.02\mu\text{m}$ 的話，耐蝕性將不足；另一方面，若超過 $5\mu\text{m}$ 的話，導電性與加工性將降低。

再者，可在如上述的表面處理皮膜上層形成第 2 層皮膜的有機樹脂皮膜。此情況下，最好將第 2 層皮膜的有機樹脂皮膜之皮膜厚度設定在 $0.02\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下(最好 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下)，同時將第 1 層皮膜的上述表面處理皮膜之膜厚設定在 $0.02\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下(最好 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下)，而且二皮膜總計不超過 $5\mu\text{m}$ 。

其次，針對上述表面處理皮膜的具體皮膜構造進行說明。

在本發明中，於鋅系鍍鋼板或鋁系鍍鋼板表面上所形成的表面處理皮膜之皮膜構造，係由含 P、Zn 或 / 及 Al、及 O 的非晶質化合物層，以及以經其上層肼衍生物所改質的含環氧基樹脂、或含此改質環氧基樹脂及胺基甲酸酯樹脂為基質所構成的有機樹脂基質層，最好皮膜(非晶質化合物層或 / 及有機樹脂基質層)中，係含有：含 P、Zn 或 / 及 Al、及 O 的析出化合物，尤以含有：P、Zn 或 / 及 Al、Si 及 O 的析出化合物為佳。此表面處理皮膜完全未含 Cr。

因為對鍍鋅系鋼板等之基底鍍鋼板上，利用無鉻皮膜而賦予優越耐蝕性(耐白銹性)，因此如上所述，具有下述功效：

①利用有機樹脂而形成構成腐蝕因子擴散阻障壁的高度阻障層，而抑制陰極反應。

②利用表面處理組成物與鍍皮膜表層間的反應，而在鍍皮膜表層上形成緻密的非活性層(反應層)，利用此非活性層的鍍皮膜表面之非活性作用，而抑制陽極反應。

尤其更具有下述效果：

③與上述非活性層的缺損部分(或破損部分)進行反應而將其進行修補，並有捕捉具從此部分溶出之傾向的鋅離子等金屬離子且將之難溶化的自我修補物質(即，具自我修補性)。

依照本發明之具有表面處理鋼板的上述表面處理皮膜的話，利用在上層側的有機樹脂基質層而賦予高度的阻障性(上述①之作用)，同時，利用下層側的非晶質化合物層而賦予鍍皮膜表層的非活性化作用(上述②之作用)，更最好利用皮膜中所含析出化合物而賦予自我修補性(上述③之作用)，藉由該等複合作用而對表面處理鋼板賦予高度的耐蝕性。

上述非晶質化合物層係利用表面處理組成物與鍍皮膜表層進行反應後而所產生非晶質化合物的濃化層甚至於皮膜，乃由含源自鍍皮膜成分的Zn、Al之Zn或/及Al的化合物所構成。當鍍鋼板屬於鍍鋅系鋼板之時，上述非晶質化合物的組成特徵為包含等莫耳的Zn與P，更具體而言，Zn與P之莫耳比 $[Zn]/[P]$ 為0.9~1.4。此化合物可推定為次亞磷酸鹽系化合物(譬如： $ZnHPO_4 \cdot 2H_2O$)。

藉由形成此種非晶質化合物層而獲得優越的耐白銹性，乃如前述，可認為非晶質化合物層藉由將鍍層表層予以非活性化，即便腐蝕因子突穿上層側的阻障層(有機樹脂基質層)而到達鍍皮膜表面，亦仍可抑制相關產生白銹的陽極反應。

此非晶質化合物層的層厚，就耐蝕性之觀點而言，最好為 10nm 以上。

為積極的形成非晶質化合物層，最好利用誘導加熱方式(誘導加熱爐)執行塗布表面處理組成物後的加熱處理。此乃因為藉由誘導加熱方式的加熱，從鋼板側進行加熱，促進鍍皮膜與表面處理組成物間的反應，而形成有利於非晶質化合物層生成的條件之原因所致。

表面處理皮膜通常具有源自表面處理組成物所含矽烷偶合劑中的矽烷化合物。另外，此矽烷化合物亦包括矽烷偶合劑為組成的情況在內。

再者，在為利用表面處理皮膜賦予高度耐白銹性方面，最好表面處理皮膜含有特定的析出化合物。此析出化合物係包括 P、Zn 或 / 及 Al、及 O 的非晶質析出化合物，此析出化合物更藉由含 Si，而更加提高耐白銹性提昇效果。此析出化合物中所含 Zn、Al 乃源自鍍皮膜成分的 Zn、Al，而 Si 則源自表面處理組成物中所含的矽烷偶合劑。

上述析出化合物可認為從鍍皮膜中所溶解出的鍍金屬與表面處理組成物中之主要酸成分間的反應生成物(化合物)，藉由在表面處理組成物中含適量的酸成分(磷酸等)，

便可產生(析出)於皮膜中。此外，上述析出物中，含 Si 的析出化合物乃表面處理組成物中之矽烷偶合劑成分被取入於化合物中者，此種析出化合物亦藉由將表面處理組成物中的矽烷偶合劑添加量進行適當化(將添加量設定為比較多樣化)，便可在皮膜中產生(析出)。

藉由表面處理皮膜中含有上述析出化合物而提昇耐白銹性的理由雖未必明朗化，但是可推定為從析出化合物中所溶出的磷酸離子等酸成分，在腐蝕過程中，與從鍍皮膜中所溶出的鋅離子等金屬離子產生鍵結而產生非溶性化合物，並形成安定的沉澱保護皮膜，因而抑制腐蝕(發揮自我修補性)。

再者，雖藉由析出化合物中含有 Si 而獲得更優越耐白銹性的理由並未必明朗化，但是可認為係藉由含有 Si 而提高腐蝕環境下的析出化合物溶解性，且將析出化合物中的 Si 吸取入非晶質化合物層中，藉此便使在腐蝕過程中，與從鍍皮膜所溶出的鋅離子等金屬離子間的反應生成物變得更安定等要因所致。

當鍍鋼板屬於鍍鋅系鋼板之情況時，通常表面處理皮膜所含析出化合物係 Zn 與 P 含等莫耳。更具體而言，Zn 與 P 的莫耳比 $[Zn]/[P]$ 為 0.9~1.4，此化合物可推定為次亞磷酸鹽系化合物(譬如： $ZnHPO_4 \cdot 2H_2O$)。

另一方面，當析出屬於表面處理皮膜中 Zn 與 P 莫耳比 $[Zn]/[P]$ 低於 1.0 之析出化合物的情況時，在相較於析出含 Zn 與 P 為等莫耳之析出化合物的情況時，將更提昇耐白銹

性。此莫耳比 $[Zn]/[P]$ 低於 1.0 的析出化合物，可推定乃主體為可溶於水中之亞磷酸(如： $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$)的化合物。藉由析出此種化合物便可獲得特別優越耐白銹性的理由雖未必明朗，但是可推定其係此析出化合物與從非晶質化合物層之缺損部分所溶出的鋅離子等金屬離子進行反應，而形成難溶性次亞磷酸鹽(如：次亞磷酸鋅)，便達自我修補物質的高度機能之緣故。

上述表面處理皮膜的膜厚，如前述，乃設定為 $0.02 \sim 5 \mu m$ ，最好為 $0.05 \sim 5 \mu m$ ，尤以 $0.3 \sim 3 \mu m$ 為佳，更以 $0.5 \sim 2 \mu m$ 為特佳。此外，在表面處理皮膜中，如前述，亦可含有非鉻系防銹添加劑、固形潤滑劑等。

再者，供形成表面處理皮膜用的表面處理組成物，為產生如上述的化合物層(非晶質化合物層)或析出化合物而必須之屬於水溶劑系者，所以，可採用有機樹脂，亦可採用水分散性樹脂或/及水溶性樹脂。

其次，針對上述表面處理皮膜之皮膜組成的測定方法細節進行說明。

利用現今廣泛採用的穿透電子顯微鏡、能量分散型 X 射線分析裝置而所求得之皮膜截面的局部組成定量值，事實上乃受截面試料製成方法、資料測量條件、資料處理法、定量修正計算法等之影響而改變。此乃基於下述理由：①因為實務上不可能逐次準備用於穿透電子顯微鏡進行觀察之未知試料的元素分析用標準試料，不得不根據未採用標準試料之理論計算的定量計算，而此計算模型乃屬於多樣化

的；②Na 以上重元素相對於 Na 以下之輕元素的相對濃度定量計算方法，在世界上尚未確立等等。除此種狀況之外，隨截面試料形狀或截面試料支撐台等所引起之來自測量對象部分以外的特性 X 射線之處置方法，對定量結果亦有頗大的影響。

因此，在本發明中對上述皮膜組成的測定乃採用如下述方法。首先，在穿透電子顯微鏡用截面試料的製作方面，採用日立製作所社製的附設於聚焦離子束加工裝置 (Focused Ion Beam:FIB)FB2000A 中的微取樣機構。另外，在 FIB 加工之前，便先於製成截面試料的表面處理鋼板試料片表面上，為保護隨離子束照射而遭受到損傷，因此便快閃蒸鍍上 200nm 左右的 C 保護膜，然後再於其上濺鍍上 Au 保護膜約 100nm。在導入於 FIB 加工裝置中之供測試材料的截面試料切取部分之表面上，採用 FIB 加工裝置的化學氣相蒸鍍 (CVD)機構，再覆蓋上 500nm 左右的 C 保護膜之後，施行截面試料切取加工。將採用微取樣機構而取出的截面試料，利用 CVD 機構固定於 Mo 製之半月板狀特殊網的直線部分上，並修飾到適於穿透電子顯微鏡觀察的膜厚。

對依此所製成截面試料的組成分析方面，乃採用具備有：搭載著場發射式電子槍的 Philips 公司製的穿透電子顯微鏡 CM20FEG，以及附設於其中之 Super-UTW 式檢測器的 EDAX 公司製之能量分散型 X 線分析裝置 Phoenix。另外，顯微鏡像觀察與元素分析時的加速電壓，均為 200kV。

非晶質化合物層及析出化合物的組成，從該等位置所收集到之光譜資料去除背景後，經峰值分離、定量修正計算後求得。此時因為若自動執行背景處理的話，有未適當計算輕元素區域中之正強度(淨強度)的情況，因此利用手動指定未出現峰值的能量位置，用結合該者的手動背景方式進行處理(去除)。峰值分離亦考慮當作截面試料支撐台使用的 Mo 網或 Au 保護層之 Mo 與 Au、及隨 FIB 加工所引起的 Ga 等的特性 X 射線。定量計算均採用化成處理皮膜中所含各元素的 K 系列特性 X 射線。另外，修正計算係依薄膜近似而執行，修正因子(所謂 K_{AB} 因子)乃使用 Zaluzec 的模型。

表面處理皮膜的非晶質化合物層及析出化合物的 Zn 與 P 莫耳比，可依此所得 Zn 與 P 之原子濃度比而求得。

其次，針對本發明之表面處理鋼板的較佳製造方法進行說明。

在鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板表面上形成上述表面處理皮膜方法，將具上述組成的表面處理組成物(處理液)依乾燥皮膜厚度為上述範圍內之方式，塗布於鋼板面上，並在未施行水洗的情況下進行加熱乾燥。

表面處理組成物(處理液)係調整為 pH0.5~6，最好為 pH2~4。表面處理組成物之 pH 若低於 0.5 的話，處理液的反應性過強，因此將產生外觀斑點；另一方面，若 pH 超過 6 的話，處理液的反應性降低，鍍金屬與皮膜間的結合將嫌不足，且耐蝕性將降低。

將表面處理組成物形成於鍍鋼板表面上的方法，可任意採用塗布法、浸漬法、噴塗法。塗布處理方法可任意採用輥塗機(三輥式、雙輥式等)、擠壓塗布機、金屬型塗布機等任何方法。此外，亦可在利用擠壓塗布機等的塗布處理或浸漬處理、噴塗處理之後，再利用氣刀法或輥擠壓法進行塗布量的調整，執行外觀均勻化、薄膜均勻化處理。

在塗布上表面處理組成物之後，於未施行水洗情況下進行加熱乾燥。加熱乾燥之手段可採用乾燥機、熱風爐、高周波誘導加熱爐、紅外線爐等。加熱乾燥係到達板溫在 $30\sim 300^{\circ}\text{C}$ (最好 $50\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，尤以 $60\sim 250^{\circ}\text{C}$ 為佳)之範圍內進行。此加熱乾燥溫度若低於 30°C 的話，皮膜中殘留大量水分，使耐蝕性不足。又，若超過 300°C 的話，不僅無經濟效益可言，且皮膜上將產生缺陷並降低耐蝕性。

再者，當在依上述所形成的表面處理皮膜之上層形成第2層皮膜的有機樹脂皮膜之情況時，將第2層皮膜用之處理組成物依形成上述膜厚之方式，塗布於上述表面處理皮膜面上，然後予以加熱乾燥。處理組成物的塗布或加熱乾燥，僅要依照採用上述的表面處理皮膜形成時所採用的方法便可。

所以，本發明之製造方法及其較佳實施形態，乃如下所示。

[1]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵為，在鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板的表面上，塗布著含有：

(a)使含環氧基樹脂(A)與由部份或全部具有活性氫的肼

衍生物所構成之含活性氫化合物(B)進行反應而得的水分散性樹脂及/或水溶性樹脂；以及

(b)矽烷偶合劑；以及

(c)磷酸及/或六氟金屬酸；

且將 pH 調製為 0.5~6 的表面處理組成物，並在未經水洗情況下，在到達板溫 50~300℃ 下進行加熱乾燥，而形成皮膜厚 0.02~5μm 的表面處理皮膜。

[2]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵為，在鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板的表面上，塗布著含有：

(a1)使含環氧基樹脂(A)、由部份或全部具有活性氫的肼衍生物所構成之含活性氫化合物(B)、以及親水性有機成分(C)進行反應而得之改質環氧樹脂分散於水中的水性環氧樹脂分散液；以及

(b)矽烷偶合劑；以及

(c)磷酸及/或六氟金屬酸；

且將 pH 調製為 0.5~6 的表面處理組成物，並在未經水洗情況下，在到達板溫 50~300℃ 下進行加熱乾燥，而形成皮膜厚 0.02~5μm 的表面處理皮膜。

[3]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵為，在鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板的表面上，塗布著含有：

(a1)使含環氧基樹脂(A)、由部份或全部具有活性氫的肼衍生物所構成之含活性氫化合物(B)、以及親水性有機成分(C)進行反應而得之改質環氧樹脂分散於水中的水性環氧樹脂分散液；以及

(b)矽烷偶合劑；

(c)磷酸及/或六氟金屬酸；以及

(d)胺基甲酸酯樹脂的水分散體；

且將 pH 調製為 0.5~6 的表面處理組成物，並在未經水洗情況下，在到達板溫 50~300℃ 下進行加熱乾燥，而形成皮膜厚 0.02~5 μm 的表面處理皮膜。

[4]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵為，在上述[2]或[3]之製造方法中，親水性有機成分(C)係使數平均分子量 400~20000 之聚伸烷基二醇、雙酚型環氧樹脂、含活性氫化合物、及聚異氰酸酯化合物進行反應而得之聚伸烷基改質環氧樹脂。

[5]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵為，在上述[2]或[3]之製造方法中，親水性有機成分(C)係第 1 級胺化合物及/或第 2 級胺化合物。

[6]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵為，在上述[1]~[5]中任一項製造方法中，表面處理組成物係相對於有機樹脂固形分 100 質量份之下，含有矽烷偶合劑 1~300 質量份，在相對於有機樹脂固形分 100 質量份之下，含有磷酸及/或六氟金屬酸 0.1~80 質量份。

[7]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵為，在上述[1]~[6]中任一項之製造方法中，表面處理組成物係進一步含有相對於有機樹脂固形分 100 質量份，依固形分計為 0.1~60 質量份的水溶性無機成分。

[8]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特

徵為，在上述[7]之製造方法中，水溶性無機成分的陽離子種係從 Mg、Ca、Y、Ti、Zr、Nb、Zn、Mn、Co、Ni、Zn、Al、In、Ce、La 中選擇其中一種或 2 種以上；陰離子種為從硝酸、硫酸、醋酸、碳酸、磷酸、氯化物中選擇其中一種或 2 種以上者。

[9]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵為，在上述[1]~[8]中任一項之製造方法中，表面處理組成物係更進一步含有在相對於有機樹脂固形分 100 質量份之下，依固形分計為 0.1~50 質量份的非鉻系防銹添加劑。

[10]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵為，在上述[9]之製造方法中，非鉻系防銹添加劑係含有自下述(e1)至(e5)組群中選擇其中 1 種以上的防銹添加劑：

(e1)氧化矽

(e2)鈣及/或鈣化合物

(e3)難溶性磷酸化合物

(e4)鉬酸化合物

(e5)從三唑類、硫醇類、硫代二唑類、噻唑類、秋蘭姆中選擇其中 1 種以上之含 S 原子的有機化合物。

[11]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵為，在上述[1]~[10]中任一項之製造方法中，表面處理組成物係再進一步含有相對於有機樹脂固形分 100 質量份之下，依固形分計為 1~50 質量份的固形潤滑劑。

[12]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其

特徵爲，在上述[1]~[11]中任一項之製造方法中，表面處理組成物係矽烷偶合劑爲至少含有1種具反應性官能基爲胺基之矽烷偶合劑。

[13]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵爲，在上述[1]~[12]中任一項之製造方法中，表面處理組成物係六氟金屬酸爲至少含有1種之具有從Ti、Si、Zr中選擇其中1種以上元素的六氟金屬酸。

[14]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵爲，在上述[9]~[13]中任一項之製造方法中，表面處理組成物係含有作爲非鉻系防銹添加劑之鈣離子交換二氧化矽。

[15]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵爲，在上述[1]~[14]中任一項之製造方法中，含環氧基樹脂(A)係數平均分子量1500~10000、環氧當量150~5000的雙酚A型環氧樹脂。

[16]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵爲，在上述[1]~[15]中任一項之製造方法中，水性環氧樹脂分散液進一步含有具與羥基交聯之基的硬化劑。

[17]一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵爲，經上述[1]~[16]中任一項之製造方法所製得表面處理鋼板之皮膜厚設定爲 $0.02\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下的表面處理皮膜，於其上層形成皮膜厚設定爲 $0.02\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下的有機樹脂皮膜，且與上述表面處理皮膜的總計皮膜厚度設定在 $5\mu\text{m}$ 以下。

另外，上述表面處理皮膜可形成於鍍鋼板單面或雙面，鍍鋼板表背面之皮膜形態組合，可任意如：單層皮膜（表面處理皮膜）/無處理、雙層皮膜（表面處理皮膜+有機樹脂皮膜）/無處理、單層皮膜（表面處理皮膜）/雙層皮膜（表面處理皮膜+有機樹脂皮膜）、雙層皮膜（表面處理皮膜+有機樹脂皮膜）/雙層皮膜（表面處理皮膜+有機樹脂皮膜）等等任何形態。

實施例

（實施例 1）

表面處理組成物用的樹脂組成物係採用表 2 中所示水分散性樹脂，在並其中適當調配著矽烷偶合劑（表 3）、磷酸或六氟基屬酸（表 4）、水溶性無機成分（表 5）、非鉻系防銹添加劑（表 6）、固形潤滑劑（表 7），然後採用塗料用分散機（砂磨機）進行既定時間攪拌，調製表面處理組成物。

採用屬於以冷軋鋼板為基底的家電、建材、汽車零件用鍍鋼板的表 1 所示鍍鋼板為處理原板。另外，鋼板板厚係配合目的而採用既定板厚者。對此鍍鋼板表面施行鹼脫脂處理、水洗乾燥之後，再利用輥塗機塗布著上述表面處理組成物，並依各種溫度進行加熱乾燥。皮膜之膜厚係藉由表面處理組成物之固形分（加熱殘餘分）或塗布條件（輥壓擠力、旋轉速度等）進行調整。

所獲得表面處理鋼板的皮膜組成與品質性能（皮膜外觀、耐白銹性、導電性、塗料密接度）的評估結果，如表 8~表 19 所示。另外，品質性能的評估乃依如下進行。

(1) 皮膜外觀

針對各取樣依目視評估皮膜外觀均勻性(有無斑點)。評估基準如下：

○：完全無斑點的均勻外觀

△：出現若干斑點的外觀

×：斑點明顯的外觀

(2) 耐白銹性

針對各取樣施行鹽水噴霧測試(JIS-Z-2371)，以經 120 小時後的白銹面積率進行評估。評估基準如下：

◎：白銹面積率低於 5%

○：白銹面積率 5% 以上、低於 10%

○-：白銹面積率 10% 以上、低於 25%

△：白銹面積率 25% 以上、低於 50%

×：白銹面積率 50% 以上

(3) 導電性

依照 JIS C 2550 測量層間絕緣電阻值。評估基準如下：

○：低於 $3\ \Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}$

△： $3 \sim 5\ \Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}$

×：超過 $5\ \Omega \cdot \text{cm}^2/\text{片}$

(4) 塗料密著性

針對各取樣在塗裝三聚氰胺系之燒烙塗料(膜厚 $30\ \mu\text{m}$)之後，在沸水中浸漬 2 小時，然後馬上植入棋盤狀(10×10 個， 1mm 間隔)割痕，並在貼上黏接膠帶後施行剝落，測量塗膜的剝落面積率。評估基準如下：

◎ .無 剝 落

○ :剝 落 面 積 率 低 於 5%

△ :剝 落 面 積 率 低 於 5%以 上 、 低 於 20%

× :剝 落 面 積 率 在 20%以 上

表 1

No.	鍍 鋼 板	附 著 量 (g/cm ²)
1	電 鍍 鋅 鋼 板	20
2	熔 融 鍍 鋅 鋼 板	60
3	合 金 化 熔 融 鍍 鋅 鋼 板 (Fe:10mass%)	60
4	Zn-Ni 合 金 鍍 鋼 板 (Ni:12mass%)	20
5	Zn-Co 合 金 鍍 鋼 板 (Co:0.5mass%)	20
6	Zn-Cr 合 金 鍍 鋼 板 (Cr:12mass%)	20
7	熔 融 Zn-Al 合 金 鍍 鋼 板 (Al:55mass%)	90
8	熔 融 Zn-5%Al-0.5Mg 合 金 鍍 鋼 板	90
9	電 Zn-SiO ₂ 分 散 鍍 鋼 板	20
10	熔 融 鋁 鍍 鋼 板 (Al-Si 合 金 、 Si:6mass%)	60
11	電 Al-Mn 合 金 鍍 鋼 板 (Mn:30mass%)	40
12	電 鋁 鍍 鋼 板	40
13	熔 融 Zn-Mg 合 金 鍍 鋼 板 (Mg:0.5mass%)	150
14	Zn-Al-Mg 合 金 鍍 鋼 板 (Al:6mass% 、 Mg:3mass%)	120

表 2

No.	水 分 散 性 樹 脂
1	使 環 氧 樹 脂 、 與 含 活 性 氫 之 肼 衍 生 物 進 行 反 應 後 , 所 獲 得 反 應 生 成 物 分 散 於 水 中 的 水 分 散 性 樹 脂
2	環 氧 樹 脂

表 3

No.	矽烷偶合劑	產品名稱
1	γ -胺基丙基三乙氧基矽烷	信越化學(股)製 KBE-903
2	γ -胺基丙基三甲氧基矽烷	信越化學(股)製 KBM-903
3	N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基甲基二乙氧基矽烷	信越化學(股)製 KBM-602
4	N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基三甲氧基矽烷	信越化學(股)製 KBM-603
5	N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基三乙氧基矽烷	信越化學(股)製 KBE-603
6	γ -環氧丙烷基丙基三甲氧基矽烷	信越化學(股)製 KBM-403
7	γ -環氧丙烷基丙基甲基二乙氧基矽烷	信越化學(股)製 KBE-402
8	γ -環氧丙烷基丙基三乙氧基矽烷	信越化學(股)製 KBE-403

表 4

No.	磷酸・六氟金屬酸
1	磷酸
2	六氟矽酸(矽氟酸): H_2SiF_6
3	六氟鈦酸: H_2TiF_6
4	六氟鋯酸: H_2ZrF_6

表 5

No.	水 溶 性 無 機 成 分
1	磷 酸 A l
2	磷 酸 M n
3	磷 酸 M g
4	磷 酸 N i
5	硝 酸 C o
6	硫 酸 A l
7	醋 酸 Z n
8	碳 酸 M n
9	硝 酸 M g
1 0	硫 酸 T i
1 1	硝 酸 Z r
1 2	硫 酸 N i
1 3	醋 酸 C e
1 4	氯 化 Z r
1 5	醋 酸 L a

表 6

No.	非 鉻 系 防 銹 添 加 劑
1	鈣 離 子 交 換 二 氧 化 矽
2	膠 體 二 氧 化 矽
3	發 煙 二 氧 化 矽
4	三 聚 磷 酸 二 氫 化 鋁
5	磷 鉬 酸 鋁
6	四 乙 基 秋 蘭 姆 二 硫 醚

表 7

No.	固形潤滑劑	產品名
1	聚乙烯蠟	日本精蠟(股)製 LUVAX1151
2	聚乙烯蠟	西達斯特製 3620

另外，表 8~表 9 中所記載的 *1~*8 係指如下內容：

- *1:表 1 中所記載的 No.(鍍鋼板)
- *2:表 2 中所記載的 No.(水分散性樹脂)
- *3:表 3 中所記載的 No.(矽烷偶合劑)
- *4:表 4 中所記載的 No.(磷酸或六氟金屬酸)
- *5:表 5 中所記載的 No.(水溶性無機成分)
- *6:表 6 中所記載的 No.(非鉻系防銹添加劑)
- *7:表 7 中所記載的 No.(固形潤滑劑)
- *8:質量份

表 8

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添加 劑		潤滑劑	
			種類*2	調配量 *8	種類*3	調配量 *8	種類*4	調配量 *8	種類*5	調配量 *8	種類*6	調配量 *8	種類*7	調配量 *8
比較例	1	1	—	0	1	25	1	40	-	0	-	-	-	0
比較例	2	1	1	100	-	0	1	40	-	0	-	-	-	0
發明例	3	1	1	100	1	5	1	40	-	0	-	-	-	0
發明例	4	1	1	100	1	15	1	40	-	0	-	-	-	0
發明例	5	1	1	100	1	50	1	40	-	0	-	-	-	0
發明例	6	1	1	100	1	100	1	40	-	0	-	-	-	0
比較例	7	1	1	100	1	500	1	40	-	0	-	-	-	0
比較例	8	1	1	100	1	25	-	0	-	0	-	-	-	0
發明例	9	1	1	100	1	25	1	1	-	0	-	-	-	0
發明例	10	1	1	100	1	25	1	5	-	0	-	-	-	0
發明例	11	1	1	100	1	25	1	20	-	0	-	-	-	0
發明例	12	1	1	100	1	25	1	40	-	0	-	-	-	0
比較例	13	1	1	100	1	25	1	100	-	0	-	-	-	0
發明例	14	1	1	100	1	25	1	40	1	0.5	-	-	-	0
發明例	15	1	1	100	1	25	1	40	1	5	-	-	-	0
發明例	16	1	1	100	1	25	1	40	1	10	-	-	-	0
發明例	17	1	1	100	1	25	1	40	1	30	-	-	-	0
發明例	18	1	1	100	1	25	1	40	1	50	-	-	-	0
比較例	19	1	1	100	1	25	1	40	1	80	-	-	-	0
發明例	20	1	1	100	1	25	1	40	-	0	1	0.5	-	0
發明例	21	1	1	100	1	25	1	40	-	0	1	10	-	0

表 9

區分	No.	皮膜厚 (μm)	燒烙 溫度($^{\circ}\text{C}$)	性能			
				皮膜外觀	耐白銹性	導電性	塗料密著性
比較例 1		1.0	140	Δ	x	○	◎
比較例 2		1.0	140	○	x	○	Δ
發明例 3		1.0	140	○	○	○	◎
發明例 4		1.0	140	○	◎	○	◎
發明例 5		1.0	140	○	◎	○	◎
發明例 6		1.0	140	○	○	○	◎
比較例 7		1.0	140	○	x	○	◎
比較例 8		1.0	140	○	Δ	○	◎
發明例 9		1.0	140	○	○	○	◎
發明例 10		1.0	140	○	◎	○	◎
發明例 11		1.0	140	○	◎	○	◎
發明例 12		1.0	140	○	◎	○	◎
比較例 13		1.0	140	x	Δ	○	◎
發明例 14		1.0	140	○	◎	○	◎
發明例 15		1.0	140	○	◎	○	◎
發明例 16		1.0	140	○	◎	○	◎
發明例 17		1.0	140	○	◎	○	◎
發明例 18		1.0	140	○	○	○	◎
比較例 19		1.0	140	x	Δ	○	◎
發明例 20		1.0	140	○	◎	○	◎
發明例 21		1.0	140	○	◎	○	◎

表 10

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添加 劑		潤滑劑	
			種類*2	調配量 *8	種類*3	調配量 *8	種類*4	調配量 *8	種類*5	調配量 *8	種類*6	調配量 *8	種類*7	調配量 *8
發明例	22	1	1	100	1	25	1	40	-	0	1	30	-	0
比較例	23	1	1	100	1	25	1	40	-	0	1	70	-	0
發明例	24	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	0.5	-	0
發明例	25	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	-	0
發明例	26	1	1	100	1	25	1	40	1	10	1	10	-	0
發明例	27	1	1	100	1	25	1	40	1	10	1	30	-	0
發明例	28	1	1	100	1	25	1	40	1	50	1	0.5	-	0
比較例	29	1	1	100	1	25	1	40	1	100	1	50	-	0
發明例	30	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	-	10
發明例	31	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	20
發明例	32	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	40
比較例	33	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	60
比較例	34	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	-	0
發明例	35	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	-	0
發明例	36	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	-	0
發明例	37	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	-	0
發明例	38	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	-	0
比較例	39	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	-	0
比較例	40	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	-	0
發明例	41	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	-	0
發明例	42	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	-	0

表 11

區分	No.	皮膜厚 (μm)	燒烙溫度($^{\circ}\text{C}$)	性能		
				皮膜外觀	耐白銹性	導電性
發明例	22	1.0	140	○	○	○
比較例	23	1.0	140	○	△	○
發明例	24	1.0	140	○	◎	○
發明例	25	1.0	140	○	◎	○
發明例	26	1.0	140	○	◎	○
發明例	27	1.0	140	○	○	○
發明例	28	1.0	140	○	○	○
比較例	29	1.0	140	×	×	○
發明例	30	1.0	140	○	◎	○
發明例	31	1.0	140	○	◎	○
發明例	32	1.0	140	○	○	○
比較例	33	1.0	140	○	×	○
比較例	34	0.01	140	○	×	○
發明例	35	0.1	140	○	○	○
發明例	36	0.5	140	○	◎	○
發明例	37	1.0	140	○	◎	○
發明例	38	5.0	140	○	◎	△
比較例	39	7.0	140	○	◎	×
比較例	40	1.0	25	○	×	○
發明例	41	1.0	50	○	○	○
發明例	42	1.0	100	○	◎	○

表 12

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添加 劑		潤滑劑	
			種類*2	調配量 *8	種類*3	調配量 *8	種類*4	調配量 *8	種類*5	調配量 *8	種類*6	調配量 *8	種類*7	調配量 *8
發明例	43	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	44	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	45	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
比較例	46	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	47	2	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	48	3	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	49	4	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	50	5	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	51	6	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	52	7	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	53	8	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	54	9	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	55	10	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	56	11	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	57	12	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	58	13	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
比較例	59	1	2	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	60	1	1	100	2	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	61	1	1	100	3	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	62	1	1	100	4	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	63	1	1	100	5	25	1	40	1	5	1	10	—	0

表 13

區分	No.	皮膜厚 (μm)	燒烙溫度($^{\circ}\text{C}$)	性能			
				皮膜外觀	耐白銹性	導電性	塗料密著性
發明例	43	1.0	200	○	◎	○	◎
發明例	44	1.0	250	○	◎	○	◎
發明例	45	1.0	300	○	○	○	◎
比較例	46	1.0	350	○	△	○	◎
發明例	47	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	48	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	49	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	50	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	51	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	52	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	53	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	54	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	55	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	56	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	57	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	58	1.0	140	○	◎	○	◎
比較例	59	1.0	140	○	△	○	◎
發明例	60	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	61	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	62	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	63	1.0	140	○	◎	○	◎

表 14

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非銻系防銹添加 劑		潤滑劑	
			種類*2	調配量 *8	種類*3	調配量 *8	種類*4	調配量 *8	種類*5	調配量 *8	種類*6	調配量 *8	種類*7	調配量 *8
發明例	64	1	1	100	6	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	65	1	1	100	7	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	66	1	1	100	8	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	67	1	1	100	1	25	2	40	1	5	1	10	—	0
發明例	68	1	1	100	1	25	3	40	1	5	1	10	—	0
發明例	69	1	1	100	1	25	4	40	1	5	1	10	—	0
發明例	70	1	1	100	1	25	1	40	2	5	1	10	—	0
發明例	71	1	1	100	1	25	1	40	3	5	1	10	—	0
發明例	72	1	1	100	1	25	1	40	4	5	1	10	—	0
發明例	73	1	1	100	1	25	1	40	1	5	2	10	—	0
發明例	74	1	1	100	1	25	1	40	1	5	3	10	—	0
發明例	75	1	1	100	1	25	1	40	1	5	4	10	—	0
發明例	76	1	1	100	1	25	1	40	1	5	5	10	—	0
發明例	77	1	1	100	1	25	1	40	1	5	6	10	—	0
發明例	78	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	2	10
發明例	79	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	80	1	1	100	1	25	1	20	5	5	—	0	—	0
發明例	81	1	1	100	1	25	1	20	6	5	—	0	—	0
發明例	82	1	1	100	1	25	1	20	7	5	—	0	—	0
發明例	83	1	1	100	1	25	1	20	8	5	—	0	—	0
發明例	84	1	1	100	1	25	1	20	9	5	—	0	—	0

表 15

區分	No.	皮膜厚 (μm)	燒烙溫度(℃)	性能			
				皮膜外觀	耐白銹性	導電性	塗料密著性
發明例	64	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	65	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	66	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	67	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	68	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	69	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	70	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	71	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	72	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	73	1.0	140	○	○—	○	◎
發明例	74	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	75	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	76	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	77	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	78	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	79	上層/下層=0.5/0.5*		○	◎	○	◎
發明例	80	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	81	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	82	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	83	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	84	1.0	140	○	◎	○	◎

*: 上層:有機樹脂皮膜

表 16

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非銻系防銹添加 劑		潤滑劑	
			種類*2	調配量 *8	種類*3	調配量 *8	種類*4	調配量 *8	種類*5	調配量 *8	種類*6	調配量 *8	種類*7	調配量 *8
發明例	85	1	1	100	1	25	1	20	10	5	—	0	—	0
發明例	86	1	1	100	1	25	1	20	11	5	—	0	—	0
發明例	87	1	1	100	1	25	1	20	12	5	—	0	—	0
發明例	88	1	1	100	1	25	1	20	13	5	—	0	—	0
發明例	89	1	1	100	1	25	1	20	14	5	—	0	—	0
發明例	90	1	1	100	1	25	1	20	15	5	—	0	—	0
發明例	91	1	1	100	1	25	1	20	5	0.5	—	0	—	0
發明例	92	1	1	100	1	25	1	20	5	5	—	0	—	0
發明例	93	1	1	100	1	25	1	20	5	10	—	0	—	0
發明例	94	1	1	100	1	25	1	20	5	30	—	0	—	0
發明例	95	1	1	100	1	25	1	20	5	50	—	0	—	0
比較例	96	1	1	100	1	25	1	20	5	80	—	0	—	0
發明例	97	1	1	100	1	25	1	20	5	5	1	0.5	—	0
發明例	98	1	1	100	1	25	1	20	5	5	1	10	—	0
發明例	99	1	1	100	1	25	1	20	5	10	1	10	—	0
發明例	100	1	1	100	1	25	1	20	5	10	1	30	—	0
發明例	101	1	1	100	1	25	1	20	5	50	1	0.5	—	0
發明例	102	1	1	100	1	25	1	20	5	50	1	30	—	0
比較例	103	1	1	100	1	25	1	20	5	100	1	50	—	0
發明例	104	1	1	100	1	25	1	20	5	5	1	10	1	10
發明例	105	1	1	100	1	25	1	20	5	5	1	10	1	20

表 17

區分	No.	皮膜厚 (μm)	燒烙溫度($^{\circ}\text{C}$)	性能			
				皮膜外觀	耐白銹性	導電性	塗料密著性
發明例	85	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	86	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	87	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	88	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	89	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	90	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	91	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	92	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	93	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	94	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	95	1.0	140	○	○	○	◎
比較例	96	1.0	140	×	△	○	◎
發明例	97	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	98	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	99	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	100	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	101	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	102	1.0	140	○	○	○	◎
比較例	103	1.0	140	×	×	○	◎
發明例	104	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	105	1.0	140	○	◎	○	◎

表 18

區分	No.	鍍銅板 *1	水分散性樹脂		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添加 劑		潤滑劑	
			種類*2	調配量 *8	種類*3	調配量 *8	種類*4	調配量 *8	種類*5	調配量 *8	種類*6	調配量 *8	種類*7	調配量 *8
發明例	106	1	1	100	1	25	1	20	5	5	1	10	1	40
比較例	107	1	1	100	1	25	1	20	5	5	1	10	1	60
比較例	108	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	109	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	110	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	111	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	112	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
比較例	113	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
比較例	114	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	115	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	116	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	117	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	118	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	119	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
比較例	120	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
比較例	121	1	2	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0

表 19

區分	No.	皮膜厚 (μm)	燒烙溫度($^{\circ}\text{C}$)	性能			
				皮膜外觀	耐白銹性	導電性	塗料密著性
發明例	106	1.0	140	○	△	○	◎
比較例	107	1.0	140	○	x	○	◎
比較例	108	0.01	140	○	x	○	◎
發明例	109	0.1	140	○	◎	○	◎
發明例	110	0.5	140	○	◎	○	◎
發明例	111	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	112	5.0	140	○	◎	△	◎
比較例	113	7.0	140	○	◎	x	◎
比較例	114	1.0	25	○	x	○	○
發明例	115	1.0	50	○	○	○	◎
發明例	116	1.0	100	○	◎	○	◎
發明例	117	1.0	200	○	◎	○	◎
發明例	118	1.0	250	○	◎	○	◎
發明例	119	1.0	300	○	○	○	◎
比較例	120	1.0	350	○	△	○	◎
比較例	121	1.0	140	○	x	○	◎

[實施例 2]

表面處理組成物用的樹脂組成物係採用表 20 中所示水性環氧樹脂分散液，在並其中適當調配著矽烷偶合劑(表 3)、磷酸或六氟基屬酸(表 4)、水溶性無機成分(表 21)、非鉻系防銹添加劑(表 6)、固形潤滑劑(表 7)，再利用氨水、硝酸、醋酸、硫酸、磷酸、六氟金屬酸等將 pH 調整為 0.5~6 之後，採用塗料用分散機(砂磨機)進行既定時間攪拌，而調製表面處理組成物。

採用屬於以冷軋鋼板為基底的家電、建材、汽車零件用鍍鋼板的表 1 所示鍍鋼板為處理原板。另外，鋼板板厚係配合目的而採用既定板厚者。對此鍍鋼板表面施行鹼脫脂處理、水洗乾燥之後，再利用輥塗機塗布著上述表面處理組成物，並依各種溫度進行加熱乾燥。皮膜之膜厚係藉由表面處理組成物之固形分(加熱殘餘分)或塗布條件(輥壓擠力、旋轉速度等)進行調整。

所獲得表面處理鋼板的皮膜組成與品質性能(皮膜外觀、耐白銹性、導電性、塗料密著性)的評估結果，如表 22~表 33 所示。另外，品質性能的評估如同[實施例 1]進行，但是耐白銹性則利用經 168 小時後的白銹面積率進行評估。

表 20 中所示水性環氧樹脂分散液之製造例係如下所示。

○聚伸烷基二醇改質環氧樹脂之製造

•製造例 1

在具備溫度計、攪拌機、冷卻管的玻璃製四口燒瓶中，添加入數平均分子量 4000 的聚乙二醇 1688g 與甲乙酮 539g，於 60℃ 下進行攪拌混合均勻而呈透明之後，再添加甲苯二異氰酸酯 171g，經 2 小時反應後，添加愛比克德 834X90(環氧樹脂、殼

日本公司製、環氧當量 250)1121g、二乙二醇乙醚 66g、及 1% 二錫化二月桂酸二丁酯溶液 1.1g，然後再進行反應 2 小時。之後，昇溫至 80℃，經 3 小時反應後確認異氰酸酯價在 0.6 以下。然後，昇溫至 90℃，利用減壓蒸餾去除甲乙酮直到固形分濃度為 81.7% 為止。經去除後，再添加丙二醇單甲醚 659g、脫離子水 270g 而稀釋，獲得固形分濃度 76% 的聚伸烷基二醇改質環氧樹脂溶液 A1。

○ 水性環氧樹脂分散液之製造

• 製造例 2

將 EP1004(環氧樹脂、殼日本公司製、環氧當量 1000)2029g，與丙二醇單丁醚 697g 填裝入四口燒瓶中，昇溫至 110℃ 並經 1 小時而完全溶解環氧樹脂。在此之中，添加製造例 1 中所得聚伸烷基二醇改質環氧樹脂溶液 A1(1180g)，與 3-胺基-1,2,4-三唑(分子量 84)311.7g，並在 100℃ 下進行反應 5 小時，再添加丙二醇單丁醚 719.6g，而獲得樹脂溶液 D1。

將上述樹脂溶液 D1(257.6g)混合 MF-K60X(異氰酸酯硬化劑、旭化成工業公司製)50g 及 Scat24(硬化觸媒)0.3g，經充分攪拌之後，逐次少量滴下水 692.1g，經攪拌混合，獲得水性環氧樹脂分散液 E1。

• 製造例 3(未含胍衍生物的水性環氧樹脂分散液)

將 EP1004(環氧樹脂、殼日本公司製、環氧當量 1000)2029g 與丙二醇單丁醚 697g 填裝入四口燒瓶中，昇溫至 110℃ 並經 1 小時而完全溶解環氧樹脂。在此之中，添加製造例 1 中所得聚伸烷基二醇改質環氧樹脂溶液 A1(1180g)與丙二醇單丁醚

527.0g，獲得樹脂溶液 D2。

在上述樹脂溶液 D2(257.6g)中，混合 MF-K60X(異氰酸酯硬化劑、旭化成工業公司製)50g 及 Scat24(硬化觸媒)0.3g，經充分攪拌之後，逐次少量滴下水 692.1g，經攪拌混合，獲得水性環氧樹脂分散液 E2。

表 20

No.	水性環氧樹脂分散液
1	說明書中所述(製造例 2)的 E1
2	說明書中所述(製造例 1)的 A1
3	說明書中所述(製造例 3)的 D2
4	說明書中所述(製造例 3)的 E2

表 21

No.	水溶性無機成分
1	磷酸 Al
2	磷酸 Mn
3	磷酸 Mg
4	磷酸 Ni
5	硝酸 Co
6	硫酸 Al
7	醋酸 Zn
8	碳酸 Mn
9	硝酸 Mg
10	硫酸 Ti
11	硝酸 Zr
12	硫酸 Ni
13	醋酸 Ce
14	氯化 Zr
15	醋酸 La

- 另外，表 22~表 23 中所記載的 *1~*8 係指如下內容：
- *1:表 1 中所記載的 No.(鍍鋼板)
 - *2:表 20 中所記載的 No.(水分散性樹脂)
 - *3:表 3 中所記載的 No.(矽烷偶合劑)
 - *4:表 4 中所記載的 No.(磷酸或六氟金屬酸)

*5:表 21 中所記載的 No.(水溶性無機成分)

*6:表 6 中所記載的 No.(非鉻系防銹添加劑)

*7:表 7 中所記載的 No.(固形潤滑劑)

*8:質量份

表 22

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添加 劑		潤滑劑	
			種類*2	調配量 *8	種類*3	調配量 *8	種類*4	調配量 *8	種類*5	調配量 *8	種類*6	調配量 *8	種類*7	調配量 *8
比較例	1	1	—	0	1	25	1	40	—	0	—	0	—	0
比較例	2	1	1	100	—	0	1	40	—	0	—	0	—	0
發明例	3	1	1	100	1	5	1	40	—	0	—	0	—	0
發明例	4	1	1	100	1	15	1	40	—	0	—	0	—	0
發明例	5	1	1	100	1	50	1	40	—	0	—	0	—	0
發明例	6	1	1	100	1	100	1	40	—	0	—	0	—	0
比較例	7	1	1	100	1	500	1	40	—	0	—	0	—	0
比較例	8	1	1	100	1	25	—	0	—	0	—	0	—	0
發明例	9	1	1	100	1	25	1	1	—	0	—	0	—	0
發明例	10	1	1	100	1	25	1	5	—	0	—	0	—	0
發明例	11	1	1	100	1	25	1	20	—	0	—	0	—	0
發明例	12	1	1	100	1	25	1	40	—	0	—	0	—	0
比較例	13	1	1	100	1	25	1	100	—	0	—	0	—	0
發明例	14	1	1	100	1	25	1	40	1	0.5	—	0	—	0
發明例	15	1	1	100	1	25	1	40	1	5	—	0	—	0
發明例	16	1	1	100	1	25	1	40	1	10	—	0	—	0
發明例	17	1	1	100	1	25	1	40	1	30	—	0	—	0
發明例	18	1	1	100	1	25	1	40	1	50	—	0	—	0
比較例	19	1	1	100	1	25	1	40	1	80	—	0	—	0
發明例	20	1	1	100	1	25	1	40	—	0	1	0.5	—	0
發明例	21	1	1	100	1	25	1	40	—	0	1	10	—	0
發明例	22	1	1	100	1	25	1	40	—	0	1	30	—	0

表 23

區分	No.	皮膜厚 (μm)	燒烙溫度($^{\circ}\text{C}$)	性能			
				皮膜外觀	耐白銹性	導電性	塗料密著性
比較例	1	1.0	140	Δ	x	$\bigcirc$	$\odot$
比較例	2	1.0	140	$\bigcirc$	x	$\bigcirc$	Δ
發明例	3	1.0	140	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$
發明例	4	1.0	140	$\bigcirc$	$\odot$	$\bigcirc$	$\odot$
發明例	5	1.0	140	$\bigcirc$	$\odot$	$\bigcirc$	$\odot$
發明例	6	1.0	140	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$
比較例	7	1.0	140	$\bigcirc$	Δ	$\bigcirc$	$\odot$
比較例	8	1.0	140	$\bigcirc$	Δ	$\bigcirc$	$\odot$
發明例	9	1.0	140	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$
發明例	10	1.0	140	$\bigcirc$	$\odot$	$\bigcirc$	$\odot$
發明例	11	1.0	140	$\bigcirc$	$\odot$	$\bigcirc$	$\odot$
發明例	12	1.0	140	$\bigcirc$	$\odot$	$\bigcirc$	$\odot$
比較例	13	1.0	140	x	Δ	$\bigcirc$	$\odot$
發明例	14	1.0	140	$\bigcirc$	$\odot$	$\bigcirc$	$\odot$
發明例	15	1.0	140	$\bigcirc$	$\odot$	$\bigcirc$	$\odot$
發明例	16	1.0	140	$\bigcirc$	$\odot$	$\bigcirc$	$\odot$
發明例	17	1.0	140	$\bigcirc$	$\odot$	$\bigcirc$	$\odot$
發明例	18	1.0	140	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$
比較例	19	1.0	140	Δ	Δ	$\bigcirc$	$\odot$
發明例	20	1.0	140	$\bigcirc$	$\odot$	$\bigcirc$	$\odot$
發明例	21	1.0	140	$\bigcirc$	$\odot$	$\bigcirc$	$\odot$
發明例	22	1.0	140	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$

表 24

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添劑		潤滑劑	
			種類*2	調配量 *8	種類*3	調配量 *8	種類*4	調配量 *8	種類*5	調配量 *8	種類*6	調配量 *8	種類*7	調配量 *8
比較例	23	1	1	100	1	25	1	40	—	0	1	70	—	0
發明例	24	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	0.5	—	0
發明例	25	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	26	1	1	100	1	25	1	40	1	10	1	10	—	0
發明例	27	1	1	100	1	25	1	40	1	10	1	30	—	0
發明例	28	1	1	100	1	25	1	40	1	50	1	0.5	—	0
發明例	29	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	10
發明例	30	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	20
發明例	31	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	50
比較例	32	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	1	60
比較例	33	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	34	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	35	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	36	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	37	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	38	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
比較例	39	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
比較例	40	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	41	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	42	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	43	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	44	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0

表 25

區分	No.	皮膜厚 (μm)	燒格溫度($^{\circ}\text{C}$)	性能			
				皮膜外觀	耐白銹性	導電性	塗料密著性
比較例	23	1.0	140	○	△	○	◎
發明例	24	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	25	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	26	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	27	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	28	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	29	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	30	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	31	1.0	140	○	△	○	◎
比較例	32	1.0	140	○	△	○	◎
比較例	33	0.005	140	○	x	○	◎
發明例	34	0.02	140	○	○	○	◎
發明例	35	0.1	140	○	◎	○	◎
發明例	36	0.5	140	○	◎	○	◎
發明例	37	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	38	5.0	140	○	◎	△	◎
比較例	39	7.0	140	○	◎	x	◎
比較例	40	1.0	25	○	x	○	○
發明例	41	1.0	50	○	○	○	◎
發明例	42	1.0	100	○	◎	○	◎
發明例	43	1.0	200	○	◎	○	◎
發明例	44	1.0	250	○	◎	○	◎

表 26

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添加 劑		潤滑劑	
			種類*2	調配量 *8	種類*3	調配量 *8	種類*4	調配量 *8	種類*5	調配量 *8	種類*6	調配量 *8	種類*7	調配量 *8
發明例	45	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
比較例	46	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	47	2	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	48	3	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	49	4	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	50	5	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	51	6	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	52	7	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	53	8	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	54	9	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	55	10	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	56	11	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	57	12	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	58	13	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	59	14	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
比較例	60	1	2	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
比較例	61	1	3	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
比較例	62	1	4	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	63	1	1	100	2	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	64	1	1	100	3	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	65	1	1	100	4	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	66	1	1	100	5	25	1	40	1	5	1	10	—	0

表 27

區分	No.	皮膜厚 (μm)	燒烙溫度($^{\circ}\text{C}$)	性能			
				皮膜外觀	耐白銹性	導電性	塗料密著性
發明例	45	1.0	300	○	○	○	◎
比較例	46	1.0	350	○	△	○	◎
發明例	47	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	48	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	49	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	50	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	51	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	52	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	53	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	54	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	55	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	56	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	57	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	58	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	59	1.0	140	○	◎	○	◎
比較例	60	1.0	140	○	x	○	◎
比較例	61	1.0	140	○	x	○	◎
比較例	62	1.0	140	○	△	○	◎
發明例	63	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	64	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	65	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	66	1.0	140	○	◎	○	◎

表 28

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添加 劑		潤滑劑	
			種類*2	調配量 *8	種類*3	調配量 *8	種類*4	調配量 *8	種類*5	調配量 *8	種類*6	調配量 *8	種類*7	調配量 *8
發明例	67	1	1	100	6	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	68	1	1	100	7	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	69	1	1	100	8	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	70	1	1	100	1	25	2	40	1	5	1	10	—	0
發明例	71	1	1	100	1	25	3	40	1	5	1	10	—	0
發明例	72	1	1	100	1	25	4	40	1	5	1	10	—	0
發明例	73	1	1	100	1	25	1	40	2	5	1	10	—	0
發明例	74	1	1	100	1	25	1	40	3	5	1	10	—	0
發明例	75	1	1	100	1	25	1	40	4	5	1	10	—	0
發明例	76	1	1	100	1	25	1	40	1	5	2	10	—	0
發明例	77	1	1	100	1	25	1	40	1	5	3	10	—	0
發明例	78	1	1	100	1	25	1	40	1	5	4	10	—	0
發明例	79	1	1	100	1	25	1	40	1	5	5	10	—	0
發明例	80	1	1	100	1	25	1	40	1	5	6	10	—	0
發明例	81	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	2	10
發明例	82	1	1	100	1	25	1	40	1	5	1	10	—	0
發明例	83	1	1	100	1	25	1	20	5	5	—	0	—	0
發明例	84	1	1	100	1	25	1	20	6	5	—	0	—	0
發明例	85	1	1	100	1	25	1	20	7	5	—	0	—	0
發明例	86	1	1	100	1	25	1	20	8	5	—	0	—	0
發明例	87	1	1	100	1	25	1	20	9	5	—	0	—	0
發明例	88	1	1	100	1	25	1	20	10	5	—	0	—	0

表 29

區分	No.	皮膜厚 (μm)	燒烙溫度($^{\circ}\text{C}$)	性能			
				皮膜外觀	耐白銹性	導電性	塗料密著性
發明例	67	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	68	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	69	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	70	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	71	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	72	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	73	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	74	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	75	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	76	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	77	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	78	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	79	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	80	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	81	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	82	上層/下層=0.5/0.5*		○	◎	○	◎
發明例	83	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	84	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	85	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	86	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	87	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	88	1.0	140	○	◎	○	◎

*:上層:有機樹脂皮膜

表 30

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添加 劑		潤滑劑	
			種類*2	調配量 *8	種類*3	調配量 *8	種類*4	調配量 *8	種類*5	調配量 *8	種類*6	調配量 *8	種類*7	調配量 *8
發明例	89	1	1	100	1	25	1	20	11	5	—	0	—	0
發明例	90	1	1	100	1	25	1	20	12	5	—	0	—	0
發明例	91	1	1	100	1	25	1	20	13	5	—	0	—	0
發明例	92	1	1	100	1	25	1	20	14	5	—	0	—	0
發明例	93	1	1	100	1	25	1	20	15	5	—	0	—	0
發明例	94	1	1	100	1	25	1	20	5	0.5	—	0	—	0
發明例	95	1	1	100	1	25	1	20	5	5	—	0	—	0
發明例	96	1	1	100	1	25	1	20	5	10	—	0	—	0
發明例	97	1	1	100	1	25	1	20	5	30	—	0	—	0
發明例	98	1	1	100	1	25	1	20	5	50	—	0	—	0
比較例	99	1	1	100	1	25	1	20	5	80	—	0	—	0
發明例	100	1	1	100	1	25	1	20	5	5	1	0.5	—	0
發明例	101	1	1	100	1	25	1	20	5	5	1	10	—	0
發明例	102	1	1	100	1	25	1	20	5	10	1	10	—	0
發明例	103	1	1	100	1	25	1	20	5	10	1	30	—	0
發明例	104	1	1	100	1	25	1	20	5	50	1	0.5	—	0
發明例	105	1	1	100	1	25	1	20	5	50	1	30	—	0
比較例	106	1	1	100	1	25	1	20	5	100	1	50	—	0
發明例	107	1	1	100	1	25	1	20	5	5	1	10	1	10
發明例	108	1	1	100	1	25	1	20	5	5	1	10	1	20
發明例	109	1	1	100	1	25	1	20	5	5	1	10	1	50
比較例	110	1	1	100	1	25	1	20	5	5	1	10	1	60

表 31

區分	No.	皮膜厚 (μm)	燒烙溫度($^{\circ}\text{C}$)	性能			
				皮膜外觀	耐白銹性	導電性	塗料密著性
發明例	89	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	90	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	91	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	92	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	93	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	94	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	95	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	96	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	97	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	98	1.0	140	○	○	○	◎
比較例	99	1.0	140	×	△	○	◎
發明例	100	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	101	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	102	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	103	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	104	1.0	140	○	○	○	◎
發明例	105	1.0	140	○	○	○	◎
比較例	106	1.0	140	×	×	○	◎
發明例	107	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	108	1.0	140	○	◎	○	◎
發明例	109	1.0	140	○	△	○	◎
比較例	110	1.0	140	○	×	○	◎

表 32

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添加 劑		潤滑劑	
			種類*2	調配量 *8	種類*3	調配量 *8	種類*4	調配量 *8	種類*5	調配量 *8	種類*6	調配量 *8	種類*7	調配量 *8
比較例	111	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	112	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	113	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	114	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	115	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
比較例	116	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
比較例	117	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	118	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	119	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	120	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	121	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
發明例	122	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
比較例	123	1	1	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
比較例	124	1	2	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
比較例	125	1	3	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0
比較例	126	1	4	100	1	25	1	40	5	5	—	0	—	0

表 33

區分	No.	皮膜厚 (μm)	燒烙溫度($^{\circ}\text{C}$)	性能		
				皮膜外觀	耐白銹性	導電性·塗料密著性
比較例	111	0.01	140	○	×	○ ◎
發明例	112	0.1	140	○	◎	○ ◎
發明例	113	0.5	140	○	◎	○ ◎
發明例	114	1.0	140	○	◎	○ ◎
發明例	115	5.0	140	○	◎	△ ◎
比較例	116	7.0	140	○	◎	×
比較例	117	1.0	25	○	×	○ ◎
發明例	118	1.0	50	○	○	○ ◎
發明例	119	1.0	100	○	◎	○ ◎
發明例	120	1.0	200	○	◎	○ ◎
發明例	121	1.0	250	○	◎	○ ◎
發明例	122	1.0	300	○	○	○ ◎
比較例	123	1.0	350	○	△	○ ◎
比較例	124	1.0	140	○	×	○ ◎
比較例	125	1.0	140		×	○ ◎
比較例	126	1.0	140		△	○ ◎

[實施例 3]

表面處理組成物用的樹脂組成物係採用表 34 中所示水性環氧樹脂分散液，在並其中適當調配著胺基甲酸酯樹脂水分散體(表 35)、矽烷偶合劑(表 3)、磷酸或六氟基屬酸(表 4)、水溶性無機成分(表 36)、非鉻系防銹添加劑(表 37)、固形潤滑劑(表 38)，然後再利用氨水、硝酸、醋酸、硫酸、磷酸、六氟金屬酸等將 pH 調整為 0.5~6 之後，採用塗料用分散機(砂磨機)進行既定時間攪拌，而調製表面處理組成物。

表 34 中所示水性環氧樹脂分散液之製造例 1~5 係如下所示。

•製造例 1

在具備溫度計、攪拌機、冷卻管的玻璃製四口燒瓶中，添加入愛比克德 1007(環氧樹脂、殼日本公司製、環氧當量 2000)787.4g 與丙二醇單丁醚 425g，於 110℃ 下進行攪拌混合而呈均勻透明之後冷卻至 100℃，再添加二乙醇胺 20.7g，經 1 小時反應後，測量環氧基胺價，確認到呈理論值，然後添加 3-胺基-1,2,4-三唑(分子量 84)16.5g，經 5 小時反應。然後，添加丙二醇單丁醚 250g 而獲得改質環氧樹脂。在此改質環氧樹脂中，添加磷酸 23.3g，並滴下水進行混合，而獲得固形分濃度 20%的水性環氧樹脂分散液 F1。

•製造例 2

在具備溫度計、攪拌機、冷卻管的玻璃製四口燒瓶中，添加入愛比克德 1004(環氧樹脂、殼日本公司製、環氧當

量 925)546g 與 丙二 醇 單 丁 醚 311g，於 110℃ 下 進 行 攪 拌 混 合 而 呈 均 勻 透 明 之 後 冷 卻 至 100℃，再 添 加 二 乙 醇 胺 31.5g，經 1 小 時 反 應 後，測 量 環 氧 基 胺 價，確 認 到 呈 理 論 值，然 後 添 加 3-胺 基 -1,2,4-三 唑 (分 子 量 84)25.2g，經 5 小 時 反 應。然 後，添 加 丙 二 醇 單 丁 醚 182.6g 而 獲 得 改 質 環 氧 樹 脂。在 此 改 質 環 氧 樹 脂 中，添 加 磷 酸 35.3g，並 滴 下 水 進 行 混 合，而 獲 得 固 形 分 濃 度 20% 的 水 性 環 氧 樹 脂 分 散 液 F2。

• 製 造 例 3

除 將 二 乙 醇 胺 的 量 改 為 12.4g，將 3-胺 基 -1,2,4-三 唑 的 量 改 為 23.1g 之 外，其 餘 均 如 同 製 造 例 1 相 同 的 條 件 進 行 反 應 而 獲 得 改 質 環 氧 樹 脂。在 此 改 質 環 氧 樹 脂 中 混 合 入 水，而 獲 得 固 形 分 濃 度 20% 的 水 性 環 氧 樹 脂 分 散 液 F3。

• 製 造 例 4(比 較 例)

在 具 備 溫 度 計、攪 拌 機、冷 卻 管 的 玻 璃 製 四 口 燒 瓶 中，添 加 入 愛 比 克 德 1001(環 氧 樹 脂、殼 日 本 公 司 製、環 氧 當 量 約 475、數 平 均 分 子 量 約 900)186.6g 與 丙 二 醇 單 丁 醚 115.2g，升 溫 至 110℃，進 行 攪 拌 混 合 而 呈 均 勻 透 明 之 後 冷 卻 至 100℃，再 添 加 二 乙 醇 胺 25.5g，於 100℃ 溫 度 下 保 持 1 小 時。然 後，添 加 丙 二 醇 單 丁 醚 68.0g 而 獲 得 改 質 環 氧 樹 脂。在 此 改 質 環 氧 樹 脂 中，添 加 磷 酸 23.3g，並 一 邊 滴 下 水 一 邊 進 行 混 合，而 獲 得 固 形 分 濃 度 20% 的 水 性 環 氧 樹 脂 分 散 液 F4。

• 製 造 例 5(比 較 例)

除 將 製 造 例 1 中 所 採 用 的 3-胺 基 -1,2,4-三 唑 16.5g，改 為

N-甲基-乙醇胺 14.7g 之外，其餘均如同製造例 1 相同的條件進行反應而獲得改質環氧樹脂。在此改質環氧樹脂中混合入水，而獲得固形分濃度 20% 的水性環氧樹脂分散液 F5。

採用以冷軋鋼板為基底之表 1 中所示家電、建材、汽車零件用鍍鋼板為處理原板。另外，鋼板板厚係配合評估之目的而採用既定板厚者。對此鍍鋼板表面施行鹼脫脂處理、水洗乾燥之後，再利用輥塗機塗布上述表面處理組成物，並於未施行水洗的情況下，依各種溫度進行加熱乾燥。皮膜之膜厚係藉由表面處理組成物之固形分(加熱殘餘分)或塗布條件(輥壓擠力、旋轉速度等)進行調整。

所獲得表面處理鋼板的皮膜組成與品質性能(皮膜外觀、耐白銹性、鹼脫脂後耐白銹性、導電性、塗料密接度)的評估結果，如表 39~表 50 所示。另外，皮膜外觀、耐白銹性、導電性、及塗料密著度的品質性能評估係如同[實施例 1]進行，但是對於耐白銹性則利用經 168 小時後與經 192 小時後的白銹面積率進行評估。此外，鹼脫脂後耐白銹性的評估係如以下所示。

(5) 鹼脫脂後耐白銹性

針對各取樣於鹼脫脂後施行鹽水噴霧測試(JIS-Z-2371)，利用經 72 小時後的白銹面積率進行評估。評估基準如下：

◎：白銹面積率低於 5%

○：白銹面積率 5% 以上、低於 10%

○-：白銹面積率 10% 以上、低於 25%

△：白銹面積率 25% 以上、低於 50%

×：白銹面積率 50%以上

表 34

No.	水性環氧樹脂分散液
1	說明書本文所述(製造例 1)的 F1
2	說明書本文所述(製造例 2)的 F2
3	說明書本文所述(製造例 3)的 F3
4	說明書本文所述(製造例 4)的 F4
5	說明書本文所述(製造例 5)的 F5

表 35

No.	胺基甲酸酯樹脂分散體(產品名)	離子性
1	三洋化成(股)製[優克德 UX-2505]	非離子
2	第一工業製藥(股)製「超級芙雷克斯 E2500」	非離子
3	旭電化工業(股)製「阿德佳彭達 UX-206」	非離子
4	三井武田化學(股)製「達克拉克 W-635」	非離子
5	第一工業製藥(股)製「超級芙雷克斯 600」	陽離子
6	三洋化成(股)製[帕碼琳 UC-20]	陽離子

表 36

No.	水溶性無機成分
1	硝酸 Co
2	硫酸 Al
3	醋酸 Zn
4	碳酸 Mn
5	硝酸 Mg
6	硫酸 Ti
7	硫酸 Zr
8	硫酸 Ni
9	磷酸 Mn
10	醋酸 Ce
11	氯化 Zr
12	醋酸 La
13	磷酸 Al

表 37

No.	非 鉻 系 防 銹 添 加 劑
1	鈣 離 子 交 換 二 氧 化 矽
2	膠 體 二 氧 化 矽
3	發 煙 二 氧 化 矽
4	三 聚 磷 酸 二 氫 化 鋁
5	四 乙 基 秋 蘭 姆 二 硫 醚

表 38

No.	潤 滑 劑
1	聚 乙 烯 蠟
2	褐 煤 蠟

以下之表 39~表 50 中所記載的 *1~*9 係指如下內容：

*1:表 1 中所記載的 No.(鍍鋼板)

*2:表 34 中所記載的 No.(水性環氧樹脂分散液)

*3:表 35 中所記載的 No.(胺基甲酸酯樹脂水分散體)

*4:表 3 中所記載的 No.(矽烷偶合劑)

*5:表 4 中所記載的 No.(磷酸或六氟金屬酸)

*6:表 36 中所記載的 No.(水溶性無機成分)

*7:表 37 中所記載的 No.(非鉻系防銹添加劑)

*8:表 38 中所記載的 No.(固形潤滑劑)

*9:質量份

表 39

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		胺基甲酸酯樹脂 水分散體		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添加 劑	
			種類*2	調配量 *9	種類*3	調配量 *9	種類*4	調配量 *9	種類*5	調配量 *9	種類*6	調配量 *9	種類*7	調配量 *9
比較例	1	1	—	0	—	0	1	25	1	20	—	0	—	0
比較例	2	1	1	50	1	50	—	0	1	20	—	0	—	0
發明例	3	1	1	50	1	50	1	5	1	20	—	0	—	0
發明例	4	1	1	50	1	50	1	15	1	20	—	0	—	0
發明例	5	1	1	50	1	50	1	50	1	20	—	0	—	0
發明例	6	1	1	50	1	50	1	100	1	20	—	0	—	0
比較例	7	1	1	50	1	50	1	500	1	20	—	0	—	0
比較例	8	1	1	50	1	50	1	25	—	0	—	0	—	0
發明例	9	1	1	50	1	50	1	25	1	1	—	0	—	0
發明例	10	1	1	50	1	50	1	25	1	5	—	0	—	0
發明例	11	1	1	50	1	50	1	25	1	20	—	0	—	0
發明例	12	1	1	50	1	50	1	25	1	40	—	0	—	0
比較例	13	1	1	50	1	50	1	25	1	100	—	0	—	0
發明例	14	1	1	90	1	10	1	25	1	20	—	0	—	0
發明例	15	1	1	70	1	30	1	25	1	20	—	0	—	0
發明例	16	1	1	30	1	70	1	25	1	20	—	0	—	0
發明例	17	1	1	10	1	90	1	25	1	20	—	0	—	0
比較例	18	1	—	0	1	100	1	25	1	20	—	0	—	0
發明例	19	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	0.5	—	0

表 40

區分	No.	潤滑劑		皮膜厚 (μm)	燒烙溫度(℃)	性能					
		種類*8	調配量*9			皮膜外觀	耐白銹性 (168小時後)	耐白銹性 (192小時後)	鹼脫脂後 耐白銹性	導電性	塗料密著性
比較例	1	—	0	1.0	140	△	x	x	x	○	◎
比較例	2	—	0	1.0	140	○	△	△	x	○	△
發明例	3	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎
發明例	4	—	0	1.0	140	○	◎	◎	○	○	◎
發明例	5	—	0	1.0	140	○	◎	◎	○	○	◎
發明例	6	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎
比較例	7	—	0	1.0	140	○	x	x	x	○	◎
比較例	8	—	0	1.0	140	○	△	△	x	○	◎
發明例	9	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎
發明例	10	—	0	1.0	140	○	◎	◎	○	○	◎
發明例	11	—	0	1.0	140	○	◎	◎	○	○	◎
發明例	12	—	0	1.0	140	○	◎	◎	○	○	◎
比較例	13	—	0	1.0	140	x	△	△	△	○	◎
發明例	14	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎
發明例	15	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	16	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	17	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎
比較例	18	—	0	1.0	140	○	x	x	x	○	◎
發明例	19	—	0	1.0	140	○	◎	◎	○	○	◎

表 41

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		胺基甲酸酯樹脂 水分散體		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添加 劑	
			種類*2	調配量 *9	種類*3	調配量 *9	種類*4	調配量 *9	種類*5	調配量 *9	種類*6	調配量 *9	種類*7	調配量 *9
發明例	20	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	21	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	10	—	0
發明例	22	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	30	—	0
發明例	23	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	50	—	0
比較例	24	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	80	—	0
發明例	25	1	1	50	1	50	1	25	1	20	—	0	1	1
發明例	26	1	1	50	1	50	1	25	1	20	—	0	1	10
發明例	27	1	1	50	1	50	1	25	1	20	—	0	1	30
比較例	28	1	1	50	1	50	1	25	1	20	—	0	1	70
發明例	29	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	1
發明例	30	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	31	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	10	1	10
發明例	33	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	10	1	30
發明例	33	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	50	1	1
發明例	34	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	50	1	30
比較例	35	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	100	1	50
發明例	36	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	37	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	38	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0

表 42

區分	No.	潤滑劑		皮膜厚 (μm)	燒烙溫 度($^{\circ}\text{C}$)	性能						
		種類*8	調配量*9			皮膜外觀	耐白銹性 (168小時後)	耐白銹性 (192小時後)	鹼脫脂後 耐白銹性	導電性	塗料密著性	
發明例	20	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	21	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	22	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	23	—	0	1.0	140	○	○		○		○	◎
比較例	24	—	0	1.0	140	×	△		△		○	◎
發明例	25	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	26	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	27	—	0	1.0	140	○	○		○		○	◎
比較例	28	—	0	1.0	140	○	△		△		×	◎
發明例	29	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	30	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	31	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	33	—	0	1.0	140	○	○		○		○	◎
發明例	33	—	0	1.0	140	○	○		○		○	◎
發明例	34	—	0	1.0	140	○	○		○		○	◎
比較例	35	—	0	1.0	140	×	×		×		×	◎
發明例	36	1	0.2	1.0	140	○	◎		◎		○	○
發明例	37	1	2	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	38	1	10	1.0	140	○	◎		◎		○	◎

表 43

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		胺基甲酸酯樹脂 水分散體		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添加 劑	
			種類*2	調配量 *9	種類*3	調配量 *9	種類*4	調配量 *9	種類*5	調配量 *9	種類*6	調配量 *9	種類*7	調配量 *9
發明例	39	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	40	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
比較例	41	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
比較例	42	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	43	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	44	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	45	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	46	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
比較例	47	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
比較例	48	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	49	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	50	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	51	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	52	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	53	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
比較例	54	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	55	2	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	56	3	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	57	4	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10

表 44

區分	No.	潤滑劑		皮膜厚 (μm)	燒熔溫度(°C)	性能							
		種類*8	調配量*9			皮膜外觀	耐白銹性 (168小時後)	耐白銹性 (192小時後)	鹼脫脂後 耐白銹性	導電性	塗料密著性		
發明例	39	1	20	1.0	140	○	◎		◎		○	○	
發明例	40	1	50	1.0	140	○	○		○		○	○	◎
比較例	41	1	80	1.0	140	○	x		x		x	○	◎
比較例	42	—	0	0.01	140	○	x		x		x	○	◎
發明例	43	—	0	0.1	140	○	◎		◎		◎	○	◎
發明例	44	—	0	0.5	140	○	◎		◎		◎	○	◎
發明例	45	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	○	◎
發明例	46	—	0	5.0	140	○	◎		◎		◎	△	◎
比較例	47	—	0	7.0	140	○	◎		◎		◎	x	◎
比較例	48	—	0	1.0	25	○	x		x		x	○	○
發明例	49	—	0	1.0	50	○	○		○		○	○	◎
發明例	50	—	0	1.0	100	○	◎		◎		◎	○	◎
發明例	51	—	0	1.0	200	○	◎		◎		◎	○	◎
發明例	52	—	0	1.0	250	○	◎		◎		◎	○	◎
發明例	53	—	0	1.0	300	○	○		○		○	○	◎
比較例	54	—	0	1.0	350	○	△		△		△	○	◎
發明例	55	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	○	◎
發明例	56	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	○	◎
發明例	57	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	○	◎

表 45

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		胺基甲酸酯樹脂 水分散體		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水性無機成分		非鉻系防銹添加 劑	
			種類*2	調配量 *9	種類*3	調配量 *9	種類*4	調配量 *9	種類*5	調配量 *9	種類*6	調配量 *9	種類*7	調配量 *9
發明例	58	5	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	59	6	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	60	7	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	61	8	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	62	9	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	63	10	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	64	11	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	65	12	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	66	13	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	67	14	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	68	1	2	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	69	1	3	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
比較例	70	1	4	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
比較例	71	1	5	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	72	1	1	50	1	50	2	25	1	20	1	5	1	10
發明例	73	1	1	50	1	50	3	25	1	20	1	5	1	10
發明例	74	1	1	50	1	50	4	25	1	20	1	5	1	10
發明例	75	1	1	50	1	50	5	25	1	20	1	5	1	10
發明例	76	1	1	50	1	50	6	25	1	20	1	5	1	10

表 46

區分	No.	潤滑劑		皮膜厚 (μm)	燒烙溫度(℃)	性能						
		種類*8	調配量*9			皮膜外觀	耐白銹性 (168小時後)	耐白銹性 (192小時後)	鹼脫脂後 耐白銹性	導電性	塗料密著性	
發明例	58	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	59	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	60	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	61	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	62	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	63	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	64	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	65	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	66	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	67	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	68	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	69	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
比較例	70	—	0	1.0	140	○	△		△		○	◎
比較例	71	—	0	1.0	140	○	△		△	×	○	◎
發明例	72	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	73	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	74	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	75	—	0	1.0	140	○	◎		◎		○	◎
發明例	76	—	0	1.0	140	○	○		○		○	◎

表 47

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		胺基甲酸酯樹脂 水分散體		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水性無機成分		非鉻系防銹添加 劑	
			種類*2	調配量 *9	種類*3	調配量 *9	種類*4	調配量 *9	種類*5	調配量 *9	種類*6	調配量 *9	種類*7	調配量 *9
發明例	77	1	1	50	1	50	7	25	1	20	1	5	1	10
發明例	78	1	1	50	1	50	8	25	1	20	1	5	1	10
發明例	79	1	1	50	1	50	1	25	2	20	1	5	1	10
發明例	80	1	1	50	1	50	1	25	3	20	1	5	1	10
發明例	81	1	1	50	1	50	1	25	4	20	1	5	1	10
發明例	82	1	1	50	2	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	83	1	1	50	3	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	84	1	1	50	4	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	85	1	1	50	5	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	86	1	1	50	6	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	87	1	1	50	1	50	1	25	1	20	2	5	—	0
發明例	88	1	1	50	1	50	1	25	1	20	3	5	—	0
發明例	89	1	1	50	1	50	1	25	1	20	4	5	—	0
發明例	90	1	1	50	1	50	1	25	1	20	5	5	—	0
發明例	91	1	1	50	1	50	1	25	1	20	6	5	—	0
發明例	92	1	1	50	1	50	1	25	1	20	7	5	—	0
發明例	93	1	1	50	1	50	1	25	1	20	8	5	—	0
發明例	94	1	1	50	1	50	1	25	1	20	9	5	—	0
發明例	95	1	1	50	1	50	1	25	1	20	10	5	—	0

表 48

區分	No.	潤滑劑		皮膜厚 (μm)	燒烙溫 度($^{\circ}\text{C}$)	性能						
		種類*8	調配量*9			皮膜外觀	耐白銹性 (168 小時後)	耐白銹性 (192 小時後)	鹼脫脂後 耐白銹性	導電性	塗料密著性	
發明例	77	—	0	1.0	140	○	○		○		○	◎
發明例	78	—	0	1.0	140	○	○		○		○	◎
發明例	79	—	0	1.0	140	○	○		○		○	◎
發明例	80	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	◎
發明例	81	—	0	1.0	140	○	○		○		○	◎
發明例	82	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	◎
發明例	83	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	◎
發明例	84	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	◎
發明例	85	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	◎
發明例	86	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	◎
發明例	87	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	◎
發明例	88	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	◎
發明例	89	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	◎
發明例	90	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	◎
發明例	91	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	◎
發明例	92	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	◎
發明例	93	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	◎
發明例	94	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	◎
發明例	95	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎	◎

表 49

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		胺基甲酸酯樹脂 水分散體		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添加 劑	
			種類*2	調配量 *9	種類*3	調配量 *9	種類*4	調配量 *9	種類*5	調配量 *9	種類*6	調配量 *9	種類*7	調配量 *9
發明例	96	1	1	50	1	50	1	25	1	20	11	5	—	0
發明例	97	1	1	50	1	50	1	25	1	20	12	5	—	0
發明例	98	1	1	50	1	50	1	25	1	20	13	5	—	0
發明例	99	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	2	10
發明例	100	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	3	10
發明例	101	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	4	10
發明例	102	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	5	10
發明例	103	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	6	10
發明例	104	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	105	1	1	100	1	15	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	106	1	1	100	—	0	1	15	1	20	—	0	—	0
發明例	107	1	1	100	—	0	1	25	1	20	—	0	—	0
發明例	108	1	1	100	—	0	1	25	1	40	—	0	—	0
發明例	109	1	1	100	—	0	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	110	1	1	100	—	0	1	25	1	20	1	10	—	0
發明例	111	1	1	100	—	0	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	112	1	1	100	—	0	1	25	1	20	1	5	—	0

表 50

區分	No.	潤滑劑		皮膜厚 (μm)	燒烙溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	性能					
		種類*8	調配量*9			皮膜外觀	耐白銹性 (168 小時後)	耐白銹性 (192 小時後)	鹼脫脂後 耐白銹性	導電性	塗料密 著性
發明例	96	—	0	1.0	140	○	◎		◎	○	◎
發明例	97	—	0	1.0	140	○	◎		◎	○	◎
發明例	98	—	0	1.0	140	○	◎		◎	○	◎
發明例	99	—	0	1.0	140	○	○—		○—	○	◎
發明例	100	—	0	1.0	140	○	○		○	○	◎
發明例	101	—	0	1.0	140	○	◎		◎	○	◎
發明例	102	—	0	1.0	140	○	◎		◎	○	◎
發明例	103	—	0	1.0	140	○	◎		◎	○	◎
發明例	104	2	10	1.0	140	○	◎		◎	○	◎
發明例	105	—	0	上層*/下層 =0.5/0.5	140	○	◎		◎	○	◎
發明例	106	—	0	1.0	140	○	◎		○	○	◎
發明例	107	—	0	1.0	140	○	◎		○	○	◎
發明例	108	—	0	1.0	140	○	◎		○	○	◎
發明例	109	—	0	1.0	140	○	◎		○	○	◎
發明例	110	—	0	1.0	140	○	◎		○	○	◎
發明例	111	—	0	1.0	140	○	◎		○	○	◎
發明例	112	1	10	1.0	140	○	◎		◎	○	◎

* 上層:有機樹脂皮膜

[實施例 4]

表面處理組成物用的樹脂組成物係採用表 51 中所示水性環氧樹脂分散液，在其中適當調配著胺基甲酸酯樹脂水分散體(表 35)、矽烷偶合劑(表 3)、磷酸或六氟基屬酸(表 4)、水溶性無機成分(表 36)、非鉻系防銹添加劑(表 37)、固形潤滑劑(表 38)，進一步利用氨水、硝酸、醋酸、硫酸、磷酸、六氟金屬酸等將 pH 調整為 0.5~6 之後，採用塗料用分散機(砂磨機)進行既定時間攪拌，調製成表面處理組成物。

表 51 中所示水性環氧樹脂分散液之製造例 1,2 係如下所示。

•製造例 1

在具備溫度計、攪拌機、冷卻管的玻璃製四口燒瓶中，添加入數平均分子量 4000 的聚乙二醇 1688g 與甲乙酮 539g，於 60℃ 下進行攪拌混合均勻而呈透明之後，再添加甲苯二異氰酸酯 171g，經 2 小時反應後，添加愛比克德 834X90(環氧樹脂、殼日本公司製、環氧當量 250)1121g、二乙二醇乙醚 66g、及 1% 二錫化二月桂酸二丁酯溶液 1.1g，然後再進行反應 2 小時。之後，昇溫至 80℃，經 3 小時反應後確認異氰酸酯價在 0.6 以下。然後，昇溫至 90℃，利用減壓蒸餾去除甲乙酮直到固形分濃度為 81.7%為止。經去除後，再添加丙二醇單甲醚 659g、脫離子水 270g 而稀釋，獲得固形分濃度 76%的聚伸烷基二醇改質環氧樹脂溶液 J1。

再將 EP1004(環氧樹脂、油化殼環氧公司製、環氧當量 1000)2029g，與丙二醇單丁醚 697g 填裝入四口燒瓶中，昇溫至 110℃ 並經 1 小時而完全溶解環氧樹脂。在此之中，添加上述聚

伸烷基二醇改質環氧樹脂溶液 J1(1180g)，與 3-胺基-1,2,4-三唑(分子量 84)311.7g，並在 100℃ 下進行反應 5 小時，然後再添加丙二醇單丁醚 719.6g，而獲得樹脂溶液 K1。

在該樹脂溶液 K1(257.6g)中，混合 MF-K60X(異氰酸酯硬化劑、旭化成工業公司製)50g 及 Scat24(硬化觸媒)0.3g，經充分攪拌之後，逐次少量滴下水 692.1g，經攪拌混合，而獲得水性環氧樹脂分散液 G1。

•製造例 2(比較例:不含醯肼之水性環氧樹脂分散液)

將 EP1004(環氧樹脂、油化殼環氧公司製、環氧當量 1000)2029g，與丙二醇單丁醚 697g 填裝入四口燒瓶中，昇溫至 110℃ 並經 1 小時而完全溶解環氧樹脂。在此之中，添加製造例 1 中所得聚伸烷基二醇改質環氧樹脂 J1(1180g)，與丙二醇單丁醚 527.0g，而獲得改質環氧樹脂溶液 K2。在此改質環氧樹脂 K2(257.6g)中，混合 MF-K60X(異氰酸酯硬化劑、旭化成工業公司製)50g 及 Scat24(硬化觸媒)0.3g，經充分攪拌之後，逐次少量滴下水 692.1g，經攪拌混合，而獲得水性環氧樹脂分散液 G2。

採用以冷軋鋼板為基底之表 1 中所示家電、建材、汽車零件用鍍鋼板為處理原板。另外，鋼板板厚係配合評估之目的而採用既定板厚者。對此鍍鋼板表面施行鹼脫脂處理、水洗乾燥之後，再利用輥塗機塗布著上述表面處理組成物，並於未施行水洗的情況下，依各種溫度進行加熱乾燥。皮膜之膜厚係藉由表面處理組成物之固形分(加熱殘餘分)或塗布條件(輥壓擠力、旋轉速度等)進行調整。

所獲得表面處理鋼板的皮膜組成與品質性能(皮膜外觀、耐白

銹性、鹼脫脂後耐白銹性、導電性、塗料密著性)的評估結果，如表 52~表 63 所示。另外，關於皮膜外觀、耐白銹性、導電性、及塗料密著性的品質性能評估係如同[實施例 1]進行，但是耐白銹性則利用經 168 小時後與經 192 小時後的白銹面積率進行評估。此外，鹼脫脂後耐白銹性的評估則如同[實施例 3]進行。

表 51

No.	水性環氧樹脂分散液
1	說明書本文所述(製造例 1)的 G1
2	說明書本文所述(製造例 2)的 G2

以下之表 52~表 63 中所記載的 *1~*9 係指如下內容：

- *1:表 1 中所記載的 No.(鍍鋼板)
- *2:表 51 中所記載的 No.(水性環氧樹脂分散液)
- *3:表 35 中所記載的 No.(胺基甲酸酯樹脂水分散體)
- *4:表 3 中所記載的 No.(矽烷偶合劑)
- *5:表 4 中所記載的 No.(磷酸或六氟金屬酸)
- *6:表 36 中所記載的 No.(水溶性無機成分)
- *7:表 37 中所記載的 No.(非鉻系防銹添加劑)
- *8:表 38 中所記載的 No.(固形潤滑劑)
- *9:質量份

表 52

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		胺基甲酸酯樹脂 水分散體		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水性無機成分		非鉻系防銹添加 劑	
			種類*2	調配量 *g	種類*3	調配量 *g	種類*4	調配量 *g	種類*5	調配量 *g	種類*6	調配量 *g	種類*7	調配量 *g
比較例	1	1	—	0	—	0	1	25	1	20	—	0	—	0
比較例	2	1	1	50	1	50	—	0	1	20	—	0	—	0
發明例	3	1	1	50	1	50	1	5	1	20	—	0	—	0
發明例	4	1	1	50	1	50	1	15	1	20	—	0	—	0
發明例	5	1	1	50	1	50	1	50	1	20	—	0	—	0
發明例	6	1	1	50	1	50	1	100	1	20	—	0	—	0
比較例	7	1	1	50	1	50	1	500	1	20	—	0	—	0
比較例	8	1	1	50	1	50	1	25	—	0	—	0	—	0
發明例	9	1	1	50	1	50	1	25	1	1	—	0	—	0
發明例	10	1	1	50	1	50	1	25	1	5	—	0	—	0
發明例	11	1	1	50	1	50	1	25	1	20	—	0	—	0
發明例	12	1	1	50	1	50	1	25	1	40	—	0	—	0
比較例	13	1	1	50	1	50	1	25	1	100	—	0	—	0
發明例	14	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	0.5	—	0
發明例	15	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	16	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	10	—	0
發明例	17	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	30	—	0

表 53

區分	No.	潤滑劑		皮膜厚 (μm)	燒烙溫 度(℃)	性能					
		種類*8	調配量*9			皮膜外觀	耐白銹性 (168 小時後)	耐白銹性 (192 小時後)	鹼脫脂後 耐白銹性	導電性	塗料密著性
比較例	1	—	0	1.0	140	△	×	×	×	○	◎
比較例	2	—	0	1.0	140	○	△	△	×	○	△
發明例	3	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎
發明例	4	—	0	1.0	140	○	◎	◎	○	○	◎
發明例	5	—	0	1.0	140	○	◎	◎	○	○	◎
發明例	6	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎
比較例	7	—	0	1.0	140	○	×	×	×	○	◎
比較例	8	—	0	1.0	140	○	△	△	×	○	◎
發明例	9	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎
發明例	10	—	0	1.0	140	○	◎	◎	○	○	◎
發明例	11	—	0	1.0	140	○	◎	◎	○	○	◎
發明例	12	—	0	1.0	140	○	◎	◎	○	○	◎
比較例	13	—	0	1.0	140	×	△	△	△	○	◎
發明例	14	—	0	1.0	140	○	◎	◎	○	○	◎
發明例	15	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	16	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	17	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎

表 54

區分	No.	鍍銅板 *1	水分散性樹脂		胺基甲酸酯樹脂 水分散體		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添加 劑	
			種類*2	調配量 *9	種類*3	調配量 *9	種類*4	調配量 *9	種類*5	調配量 *9	種類*6	調配量 *9	種類*7	調配量 *9
發明例	18	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	50	—	0
比較例	19	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	80	—	0
發明例	20	1	1	50	1	50	1	25	1	20	—	0	1	1
發明例	21	1	1	50	1	50	1	25	1	20	—	0	1	10
發明例	22	1	1	50	1	50	1	25	1	20	—	0	1	30
比較例	23	1	1	50	1	50	1	25	1	20	—	0	1	70
發明例	24	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	1
發明例	25	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	26	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	10	1	10
發明例	27	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	10	1	30
發明例	28	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	50	1	1
發明例	29	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	50	1	30
比較例	30	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	100	1	50
發明例	31	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	32	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	33	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	34	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0

表 55

區分	No.	潤滑劑		皮膜厚 (μm)	燒烙溫 度(℃)	性能					
		種類*8	調配量*9			皮膜外觀	耐白銹性 (168 小時後)	耐白銹性 (192 小時後)	鹼脫脂後 耐白銹性	導電性	塗料密著性
發明例	18	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎
比較例	19	—	0	1.0	140	×	△	△	△	○	◎
發明例	20	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	21	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	22	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎
比較例	23	—	0	1.0	140	○	△	△	×	○	◎
發明例	24	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	25	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	26	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	27	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎
發明例	28	—	0	1.0	140	○	○—	○—	○—	○	◎
發明例	29	—	0	1.0	140	○	○—	○—	○	○	◎
比較例	30	—	0	1.0	140	×	×	×	×	○	◎
發明例	31	1	0.2	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	○
發明例	32	1	2	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	33	1	10	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	34	1	20	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	○

表 56

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		胺基甲酸酯樹脂 水分散體		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非銻系防銹添加 劑	
			種類*2	調配量 *9	種類*3	調配量 *9	種類*4	調配量 *9	種類*5	調配量 *9	種類*6	調配量 *9	種類*7	調配量 *9
發明例	35	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
比較例	36	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	37	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	38	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	39	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	40	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	41	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
比較例	42	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
比較例	43	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	44	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	45	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	46	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	47	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	48	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
比較例	49	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	50	2	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	51	3	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10

表 57

區分	No.	潤滑劑		皮膜厚 (μm)	燒烙溫 度(℃)	性能					
		種類*8	調配量*9			皮膜外觀	耐白銹性 (168 小時後)	耐白銹性 (192 小時後)	鹼脫脂後 耐白銹性	導電性	塗料密著性
發明例	35	1	50	1.0	140	○	◎		○		○
比較例	36	—	0	0.005	140	○	×		×		◎
發明例	37	—	0	0.05	140	○	○		○		◎
發明例	38	—	0	0.1	140	○	◎		◎		◎
發明例	39	—	0	0.5	140	○	◎		◎		◎
發明例	40	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎
發明例	41	—	0	5.0	140	○	◎		◎		◎
比較例	42	—	0	7.0	140	○	◎		◎		◎
比較例	43	—	0	1.0	25	○	×		×		○
發明例	44	—	0	1.0	50	○	○		○		◎
發明例	45	—	0	1.0	100	○	◎		◎		◎
發明例	46	—	0	1.0	200	○	◎		◎		◎
發明例	47	—	0	1.0	250	○	◎		◎		◎
發明例	48	—	0	1.0	300	○	○		○		◎
比較例	49	—	0	1.0	350	○	△		△		◎
發明例	50	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎
發明例	51	—	0	1.0	140	○	◎		◎		◎

表 58

區分	No.	鍍銅板 *1	水分散性樹脂		胺基甲酸酯樹脂 水分散體		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水性無機成分		非鉻系防銹添加 劑	
			種類*2	調配量 *9	種類*3	調配量 *9	種類*4	調配量 *9	種類*5	調配量 *9	種類*6	調配量 *9	種類*7	調配量 *9
發明例	52	4	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	53	5	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	54	6	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	55	7	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	56	8	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	57	9	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	58	10	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	59	11	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	60	12	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	61	13	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	62	14	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
比較例	63	1	2	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	64	1	1	50	1	50	2	25	1	20	1	5	1	10
發明例	65	1	1	50	1	50	3	25	1	20	1	5	1	10
發明例	66	1	1	50	1	50	4	25	1	20	1	5	1	10
發明例	67	1	1	50	1	50	5	25	1	20	1	5	1	10
發明例	68	1	1	50	1	50	6	25	1	20	1	5	1	10

表 59

區分	No.	潤滑劑		皮膜厚 (μm)	燒熔溫 度(℃)	性能					
		種類*8	調配量*9			皮膜外觀	耐白銹性 (168 小時後)	耐白銹性 (192 小時後)	鹼脫脂後 耐白銹性	導電性	塗料密著性
發明例	52	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	53	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	54	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	55	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	56	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	57	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	58	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	59	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	60	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	61	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	62	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
比較例	63	—	0	1.0	140	○	△	△	△	○	◎
發明例	64	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	65	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	66	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	67	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	68	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎

表 60

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		胺基甲酸酯樹脂 水分散體		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水性無機成分		非鉻系防銹添加 劑	
			種類*2	調配量 *9	種類*3	調配量 *9	種類*4	調配量 *9	種類*5	調配量 *9	種類*6	調配量 *9	種類*7	調配量 *9
發明例	69	1	1	50	1	50	7	25	1	20	1	5	1	10
發明例	70	1	1	50	1	50	8	25	1	20	1	5	1	10
發明例	71	1	1	50	1	50	1	25	2	20	1	5	1	10
發明例	72	1	1	50	1	50	1	25	3	20	1	5	1	10
發明例	73	1	1	50	1	50	1	25	4	20	1	5	1	10
發明例	74	1	1	50	1	50	1	25	1	20	2	5	—	0
發明例	75	1	1	50	1	50	1	25	1	20	3	5	—	0
發明例	76	1	1	50	1	50	1	25	1	20	4	5	—	0
發明例	77	1	1	50	1	50	1	25	1	20	5	5	—	0
發明例	78	1	1	50	1	50	1	25	1	20	6	5	—	0
發明例	79	1	1	50	1	50	1	25	1	20	7	5	—	0
發明例	80	1	1	50	1	50	1	25	1	20	8	5	—	0
發明例	81	1	1	50	1	50	1	25	1	20	9	5	—	0
發明例	82	1	1	50	1	50	1	25	1	20	10	5	—	0
發明例	83	1	1	50	1	50	1	25	1	20	11	5	—	0
發明例	84	1	1	50	1	50	1	25	1	20	12	5	—	0
發明例	85	1	1	50	1	50	1	25	1	20	13	5	—	0

表 61

區分	No.	潤滑劑		皮膜厚 (μm)	燒烙溫 度($^{\circ}\text{C}$)	性能					
		種類*8	調配量*9			皮膜外觀	耐白銹性 (168 小時後)	耐白銹性 (192 小時後)	鹼脫脂後 耐白銹性	導電性	塗料密著性
發明例	69	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎
發明例	70	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎
發明例	71	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎
發明例	72	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	◎	◎
發明例	73	—	0	1.0	140	○	○	○	○	○	◎
發明例	74	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	◎	◎
發明例	75	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	◎	◎
發明例	76	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	◎	◎
發明例	77	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	◎	◎
發明例	78	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	◎	◎
發明例	79	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	◎	◎
發明例	80	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	◎	◎
發明例	81	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	◎	◎
發明例	82	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	◎	◎
發明例	83	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	◎	◎
發明例	84	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	◎	◎
發明例	85	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	◎	◎

表 62

區分	No.	鍍鋼板 *1	水分散性樹脂		胺基甲酸酯樹脂 水分散體		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬 酸		水溶性無機成分		非鉻系防銹添加 劑	
			種類*2	調配量 *9	種類*3	調配量 *9	種類*4	調配量 *9	種類*5	調配量 *9	種類*6	調配量 *9	種類*7	調配量 *9
發明例	86	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	2	10
發明例	87	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	3	10
發明例	88	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	4	10
發明例	89	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	5	10
發明例	90	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	1	10
發明例	91	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	92	1	1	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
比較例	93	1	2	50	1	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	94	1	1	50	2	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	95	1	1	50	3	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	96	1	1	50	4	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	97	1	1	50	5	50	1	25	1	20	1	5	—	0
發明例	98	1	1	50	6	50	1	25	1	20	1	5	—	0

表 63

區分	No.	潤滑劑		皮膜厚 (μm)	燒烙溫度(°C)	性能					
		種類*8	調配量*9			皮膜外觀	耐白銹性 (168 小時後)	耐白銹性 (192 小時後)	鹼脫脂後 耐白銹性	導電性	塗料密著性
發明例	86	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	87	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	88	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	89	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	90	2	10	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	91	—	0	上層*/下層 =0.5/0.5	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	92	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	93	—	0	1.0	140	○	△	△	△	○	◎
發明例	94	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	95	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	96	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	97	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎
發明例	98	—	0	1.0	140	○	◎	◎	◎	○	◎

*上層:有機樹脂皮膜

[實施例 5]

在本發明例 1~3 中，採用相對於表 20 之 No.1 的水性環氧樹脂分散液，調配著表 3 之 No.1 的矽烷偶合劑與磷酸之表面處理組成物。又，在比較例中，採用僅由表 20 之 No.1 的水性環氧樹脂分散液所構成的表面處理組成物。將該等表面處理組成物，利用輥塗機塗布於表面經施行鹼脫脂處理、水洗乾燥之後的表 1 之 No.1 鍍鋼板上，經 140℃ 下的加熱乾燥，而形成 0.5 μ m 膜厚的表面處理皮膜。

對所獲得表面處理鋼板施行鹽水噴霧測試 (JIS-Z-2371)，根據白銹面積產生率達 5% 為止的時間，依下述基準進行耐白銹性的評估。結果與表面處理組成物之構造，如表 64 所示。

◎ : 168 小時以上

○ : 96 小時以上、低於 168 小時

○ - : 72 小時以上、低於 96 小時

△ : 24 小時以上、低於 72 小時

× : 未滿 24 小時

本發明例 1~3 及比較例的表面處理鋼板皮膜構造之調查結果，如下所示。另外，試料之製作及測量等，均依上述條件進行。

• 比較例

圖 1 所示係比較例之表面處理皮膜截面的電子顯微鏡照片 (明視野影像)。因為比較例的表面處理皮膜僅由有機樹脂的阻障層所構成，因此如表 64 所示，耐白銹性嫌不足。

• 本發明例 1

圖 2 所示係本發明例 1 之表面處理皮膜截面的電子顯微鏡照片(明視野影像)；圖 3 所示係皮膜截面組成分析結果(線分析：縱軸係指原子濃度。另，C 濃度因大半均超過座標軸刻度故省略描述。後述圖 5、圖 7 均同)。依照該等的話，可判定下層部分為包含 P、Zn、及 O，且 Zn 與 P 等莫耳的化合物層(非晶質化合物層)，而上層部分則形成由有機樹脂基質層所構成的表面處理皮膜。依照電子繞射圖形，上述化合物層係非晶質狀。另外，在圖 3(後述圖 5、圖 7 亦同)中，化合物層中的 Zn 與 P 之所以在鍍鋅皮膜側，從等莫耳偏離至富 Zn 側，乃因為電子束探針徑具有有限大小的緣故所致(鍍鋅層與化合物層，受到在化合物層/鍍鋅層界面處，同時被涵蓋於探針徑內的影響)。

如表 64 中所示，本發明例 1 具有白銹發生時間為比較例之 3 倍以上的耐蝕性。

• 本發明例 2

圖 4 所示係本發明例 2 之表面處理皮膜截面的電子顯微鏡照片(明視野影像。另，圖 4 中的箭頭所指部分係析出化合物，斜虛線係對應圖 5 的線分析位置)；圖 5 所示係皮膜截面組成分析結果(圖中朝下箭頭係對應析出化合物的位置)。依照該等，如同本發明例 1，形成表面處理皮膜之下層部分為包含 P、Zn、及 O，且 Zn 與 P 等莫耳的化合物層(非晶質化合物層)。而在本發明例 2 中，表面處理皮膜中析出含 P、Zn 及 O 的化合物。依照電子繞射圖形，上述化

合物層與析出化合物均為非晶質狀。

如表 64 中所示，本發明例 2 具有白銹發生時間為比較例之 4 倍以上的耐蝕性。

•本發明例 3

圖 6 所示係本發明例 3 之表面處理皮膜截面的電子顯微鏡照片(明視野影像。另，圖 6 中的箭頭所指部分係析出化合物，斜虛線係對應圖 7 的線分析位置)；圖 7 所示係皮膜截面組成分析結果(圖中朝下箭頭係對應析出化合物的位置)。依照該等，如同本發明例 1、2，形成表面處理皮膜之下層部分為包含 P、Zn、及 O，且 Zn 與 P 等莫耳的化合物層(非晶質化合物層)。而在本發明例 3 中，表面處理皮膜中析出含 Zn、P、Si 及 O 的化合物。該等析出化合物係 Zn 與 P 莫耳比 $[Zn]/[P]$ 低於 1.0。依照電子繞射圖形，上述化合物層與析出化合物均為非晶質狀。

如表 64 中所示，本發明例 3 具有白銹發生時間為比較例之 7 倍以上的耐蝕性。

表 64

區分	水分散性樹脂		矽烷偶合劑		磷酸 or 六氟金屬酸		皮膜厚 (μm)	耐白銹性
	種類 *1	調配量 *4	種類 *2	調配量 *4	種類 *3	調配量 *4		
比較例	1	100	—	0	—	0	0.5	x
本發明例 1	1	100	1	1	1	5	0.5	○—
本發明例 2	1	100	1	1	1	20	0.5	○
本發明例 3	1	100	1	25	1	20	0.5	◎

另外，表 64 中所記載的 *1~*4 係指如下內容：

*1:表 20 中所記載的 No.(水分散性樹脂)

*2:表 3 中所記載的 No.(矽烷偶合劑)

*3:表 4 中所記載的 No.(磷酸或六氟金屬酸)

*4:質量份

(產業上之可利用性)

本發明之表面處理鋼板係可使用為如汽車、家電、建材等素材。

【圖式簡單說明】

圖 1 為實施例 5 中之比較例之表面處理皮膜斷面組織之電子顯微鏡放大照片。

圖 2 為實施例 5 中之本發明例 1 之表面處理皮膜斷面組織之電子顯微鏡放大照片。

圖 3 為顯示實施例 5 中之對於本發明例 1 之表面處理鋼板的表面處理皮膜斷面之組成分析結果圖。

圖 4 為實施例 5 中之對於本發明例 2 之表面處理鋼板的表面處理皮膜斷面組織之電子顯微鏡放大照片。

圖 5 為顯示實施例 5 中之對於本發明例 2 之表面處理鋼板的表面處理皮膜斷面之組成分析結果圖。

圖 6 為實施例 5 中之對於本發明例 3 之表面處理鋼板的表面處理皮膜斷面組織之電子顯微鏡放大照片。

圖 7 為顯示實施例 5 中之對於本發明例 3 之表面處理鋼板的表面處理皮膜斷面之組成分析結果圖。

肆、中文發明摘要

本發明係在以可獲得表面處理皮膜中未含鉻，且耐白銹性優異之表面處理鋼板之目的下，藉由非在雙層皮膜中，而在單層皮膜中實現具有有效防蝕的阻障層與鍍金屬的反應層，而獲得高度耐蝕性的表面處理鋼板。亦即，此表面處理鋼板係具有在鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板的表面上，塗布著含有下述的表面處理組成物：

(a)使含環氧基樹脂(A)與由部份或全部具有活性氫的胍衍生物所構成含活性氫化合物(B)，最好進一步與親水性有機成分(C)進行反應而所獲得水分散性樹脂及/或水溶性樹脂；以及

(b)矽烷偶合劑；以及

(c)磷酸及/或六氟金屬酸；以及

(d)最好更含胺基甲酸酯樹脂的水分散體；

並經乾燥後而形成皮膜厚 $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ 的表面處理皮膜。又，此表面處理皮膜的皮膜構造，係由：含 P、Zn、或/及 Al、及 O 的非晶質化合物層；以及由其上層之胍衍生物所改質的含環氧基樹脂、或以此含有改質環氧基樹脂與胺基甲酸酯樹脂為基質的有機樹脂基質層；所構成的皮膜。

伍、英文發明摘要

拾、申請專利範圍

1.一種耐白銹性優異之表面處理鋼板，其特徵為，具有在鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板的表面上，塗布著含有下述的表面處理組成物：

(a)使含環氧基樹脂(A)、由部份或全部具有活性氫的胍衍生物所構成之含活性氫化合物(B)進行反應而所獲得的水分散性樹脂及/或水溶性樹脂；以及

(b)矽烷偶合劑；以及

(c)磷酸及/或六氟金屬酸；

且經乾燥後形成皮膜厚 $0.02\sim 5\mu\text{m}$ 的表面處理皮膜。

2.一種耐白銹性優異之表面處理鋼板，其特徵為，具有在鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板的表面上，塗布著含有下述的表面處理組成物：

(a1)使含環氧基樹脂(A)、由部份或全部具有活性氫的胍衍生物所構成之含活性氫化合物(B)、及親水性有機成分(C)進行反應而所獲得之改質環氧樹脂分散於水中的水性環氧樹脂分散液；以及

(b)矽烷偶合劑；以及

(c)磷酸及/或六氟金屬酸；

且經乾燥後形成皮膜厚 $0.02\sim 5\mu\text{m}$ 的表面處理皮膜。

3.一種耐白銹性優異之表面處理鋼板，其特徵為，具有在鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板的表面上，塗布著含有下述的表面處理組成物：

(a1)使含環氧基樹脂(A)、由部份或全部具有活性氫的胍

衍生物所構成之含活性氫化合物(B)、及親水性有機成分(C)進行反應而所獲得之改質環氧樹脂分散於水中的水性環氧樹脂分散液；以及

(b)矽烷偶合劑；以及

(c)磷酸及/或六氟金屬酸；以及

(d)胺基甲酸酯樹脂的水分散體；

且經乾燥後形成皮膜厚 $0.02\sim 5\mu\text{m}$ 的表面處理皮膜。

4.如申請專利範圍第 2 或 3 項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，親水性有機成分(C)係使數平均分子量 $400\sim 20000$ 之聚乙二醇、雙酚型環氧樹脂、含活性氫化合物、及聚異氰酸酯化合物進行反應，而所獲得聚伸烷基二醇改質環氧樹脂。

5.如申請專利範圍第 2 或 3 項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，親水性有機成分(C)係第 1 級胺化合物及/或第 2 級胺化合物。

6.如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，表面處理組成物係含有在相對於有機樹脂固形分 100 質量份之下， $1\sim 300$ 質量份的矽烷偶合劑，且含有在相對於有機樹脂固形分 100 質量份之下， $0.1\sim 80$ 質量份的磷酸及/或六氟金屬酸。

7.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，表面處理組成物係進一步含有在相對於有機樹脂固形分 100 質量份之下，依固形分計為 $0.1\sim 60$ 質量份的水溶性無機成分。

8.如申請專利範圍第7項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，水溶性無機成分之陽離子種係從Mg、Ca、Y、Ti、Zr、Nb、Zn、Mn、Co、Ni、Zn、Al、In、Ce、La中選擇其中一種或2種以上，而陰離子種係從硝酸、硫酸、醋酸、碳酸、磷酸、氯化物中選擇其中一種或2種以上。

9.如申請專利範圍第1至8項中任一項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，表面處理組成物係在相對於有機樹脂固形分100質量份之下，更進一步含有非鉻系防銹添加劑依固形分計為0.1~50質量份。

10.如申請專利範圍第9項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，表面處理組成物係含有非鉻系防銹添加劑，而該非鉻系防銹添加劑係自下述(e1)至(e5)組群中選擇其中1種以上的防銹添加劑；

(e1)氧化矽

(e2)鈣及/或鈣化合物

(e3)難溶性磷酸化合物

(e4)鉬酸化合物

(e5)從三唑類、硫醇類、硫代二唑類、噻唑類、秋蘭姆中選擇其中1種以上之含S原子的有機化合物。

11.如申請專利範圍第1至10項中任一項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，表面處理組成物係更進一步含有在相對於有機樹脂固形分100質量份之下，依固形分計為1~50質量份的固形潤滑劑。

12.如申請專利範圍第1至11項中任一項之耐白銹性優

異之表面處理鋼板，其中，表面處理組成物係矽烷偶合劑為至少含有 1 種具反應性官能基為胺基之矽烷偶合劑者。

13.如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，表面處理組成物係六氟金屬酸為至少含有 1 種具有從 Ti、Si、Zr 中選擇其中 1 種以上元素的六氟金屬酸者。

14.如申請專利範圍第 9 至 13 項中任一項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，表面處理組成物係非鉻系防銹添加劑含有鈣離子交換二氧化矽者。

15.如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，含環氧基樹脂(A)係數平均分子量 1500~10000、環氧當量 150~5000 的雙酚 A 型環氧樹脂。

16.如申請專利範圍第 1 至 15 項中任一項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，水性環氧樹脂分散液更含有具與羥基交聯之基的硬化劑。

17.一種耐白銹性優異之表面處理鋼板，其特徵為，具有在鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板的表面有由：含 P、Zn 或 / 及 Al、及 O 的非晶質化合物層以及由其上層的胍衍生物所改質的含環氧基樹脂或含該環氧基樹脂與胺基甲酸酯樹脂為基質的有機樹脂基質層所構成，且皮膜厚度 0.02~5 μ m 的表面處理皮膜。

18.如申請專利範圍第 17 項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，表面處理皮膜係含有矽烷化合物。

19.如申請專利範圍第 17 或 18 項之耐白銹性優異之表面

處理鋼板，其中，表面處理皮膜係含有：含 P、Zn 或 / 及 Al、及 O 的析出化合物。

20. 如申請專利範圍第 17 至 19 項中任一項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，表面處理皮膜係含有：含 P、Zn 或 / 及 Al、Si、及 O 的析出化合物。

21. 如申請專利範圍第 17 至 20 項中任一項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其係鍍鋅系鋼板表面上具有表面處理皮膜的表面處理鋼板，且非晶質化合物層中的 Zn 與 P 莫耳比 $[Zn]/[P]$ 為 0.9~1.4。

22. 如申請專利範圍第 19 至 21 項中任一項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其係鍍鋅系鋼板表面上具有表面處理皮膜的表面處理鋼板，且表面處理皮膜含有之析出化合物中之 Zn 與 P 莫耳比 $[Zn]/[P]$ 為 0.9~1.4。

23. 如申請專利範圍第 19 至 21 項中任一項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其係鍍鋅系鋼板表面上具有表面處理皮膜的表面處理鋼板，且表面處理皮膜所含之析出化合物中之 Zn 與 P 莫耳比 $[Zn]/[P]$ 低於 1.0。

24. 如申請專利範圍第 17 至 23 項中任一項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，表面處理組成物係進一步含有在相對於有機樹脂固形分 100 質量份之下，依固形分計為 0.1~50 質量份的非鉻系防銹添加劑。

25. 如申請專利範圍第 24 項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，表面處理皮膜係含有非鉻系防銹添加劑，而該非鉻系防銹添加劑係自下述 (e1) 至 (e5) 組群中選擇其中 1

種以上的防銹添加劑；

(e1)氧化矽

(e2)鈣及/或鈣化合物

(e3)難溶性磷酸化合物

(e4)鉬酸化合物

(e5)從三唑類、硫醇類、硫代二唑類、噻唑類、秋蘭姆中選擇其中1種以上之含S原子的有機化合物。

26.如申請專利範圍第25項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，表面處理皮膜係非鉻系防銹添加劑含有鈣離子交換二氧化矽。

27.如申請專利範圍第17至26項中任一項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，表面處理皮膜係更進一步含有在相對於有機樹脂固形分100質量份之下，依固形分計為1~50質量份的固形潤滑劑。

28.如申請專利範圍第1至27項中任一項之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，表面處理鋼板之皮膜厚為 $0.02\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下的表面處理皮膜上層，係更具有皮膜為 $0.02\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下的有機樹脂皮膜，且該有機樹脂皮膜與前述表面處理皮膜的總計皮膜厚度在 $5\mu\text{m}$ 以下。

29.一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵為，在具有在鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板的表面上，塗布著含有下述：

(a)使含環氧基樹脂(A)、由部份或全部具有活性氫的胍

衍生物所構成之含活性氫化合物(B)進行反應而所獲得的水分散性樹脂及/或水溶性樹脂；以及

(b)矽烷偶合劑；以及

(c)磷酸及/或六氟金屬酸；

且將 pH 調製為 0.5~6 的表面處理組成物，並在未經水洗情況下，在到達板溫 50~300℃ 下進行加熱乾燥，而形成皮膜厚 0.02~5 μ m 的表面處理皮膜。

30.一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵為，在具有在鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板的表面上，塗布著含有下述：

(a1)使含環氧基樹脂(A)、由部份或全部具有活性氫的肟衍生物所構成之含活性氫化合物(B)、及親水性有機成分(C)進行反應而所獲得之改質環氧樹脂分散於水中的水性環氧樹脂分散液；以及

(b)矽烷偶合劑；以及

(c)磷酸及/或六氟金屬酸；

且將 pH 調製為 0.5~6 的表面處理組成物，並在未經水洗情況下，在到達板溫 50~300℃ 下進行加熱乾燥，而形成皮膜厚 0.02~5 μ m 的表面處理皮膜。

31.一種耐白銹性優異之表面處理鋼板之製造方法，其特徵為，在具有在鍍鋅系鋼板或鍍鋁系鋼板的表面上，塗布著含有下述：

(a1)使含環氧基樹脂(A)、由部份或全部具有活性氫的肟衍生物所構成之含活性氫化合物(B)、及親水性有機成分(C)

進行反應而所獲得改質環氧樹脂分散於水中的水性環氧樹脂分散液；以及

(b)矽烷偶合劑；以及

(c)磷酸及/或六氟金屬酸；以及

(d)胺基甲酸酯樹脂的水分散體；

且將 pH 調製為 0.5~6 的表面處理組成物，並在未經水洗情況下，在到達板溫 50~300℃ 下進行加熱乾燥，而形成皮膜厚 0.02~5 μm 的表面處理皮膜。

32.如申請專利範圍第 29 至 31 項中任一項所製造之耐白銹性優異之表面處理鋼板，其中，於該表面處理鋼板之皮膜厚為 0.02 μm 以上且 5 μm 以下的表面處理皮膜上層，依與上述表面處理皮膜的總計皮膜厚度在 5 μm 以下之方式，而形成皮膜厚度 0.02 μm 以上且 5 μm 以下的有機樹脂皮膜。

圖 1

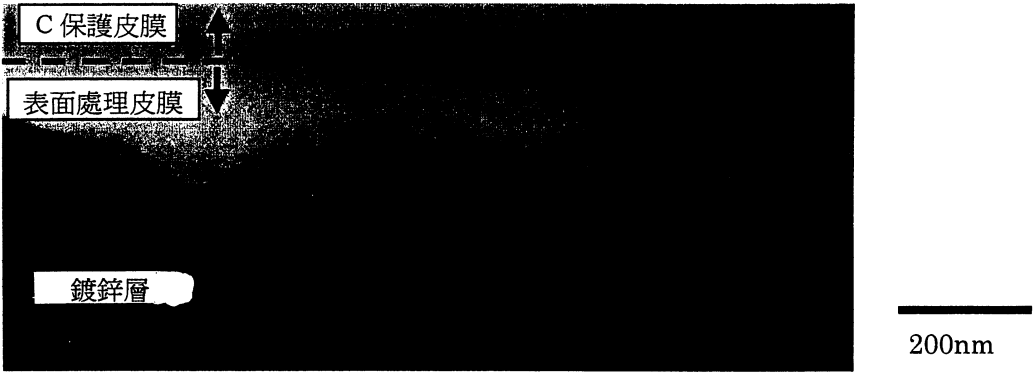


圖 2

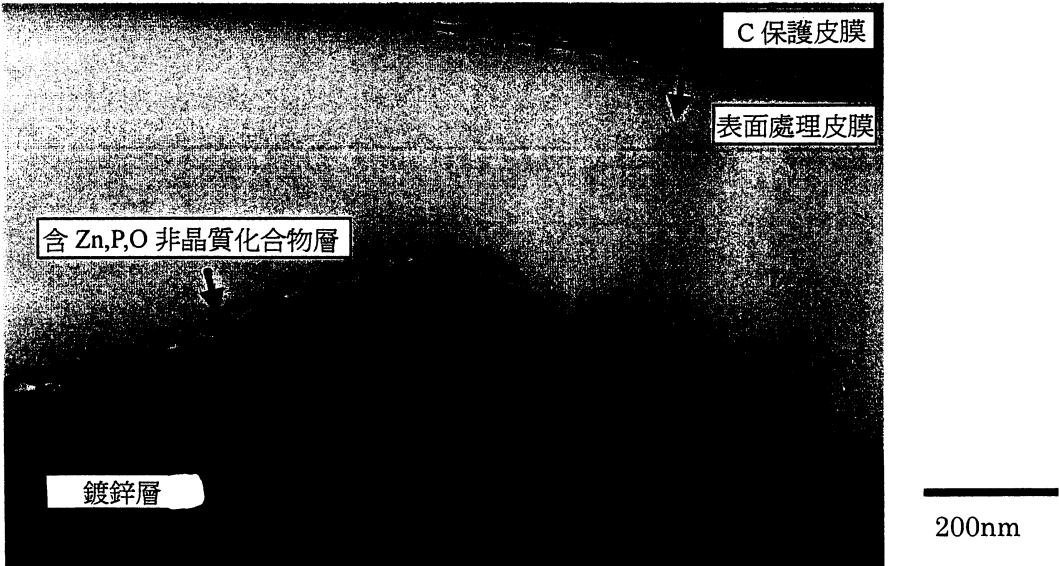


圖 3

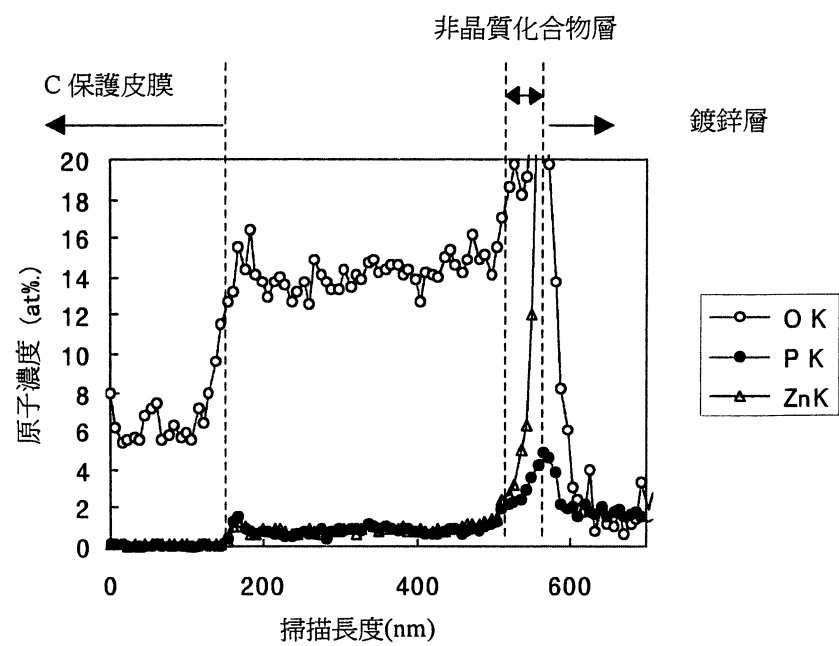


圖 5

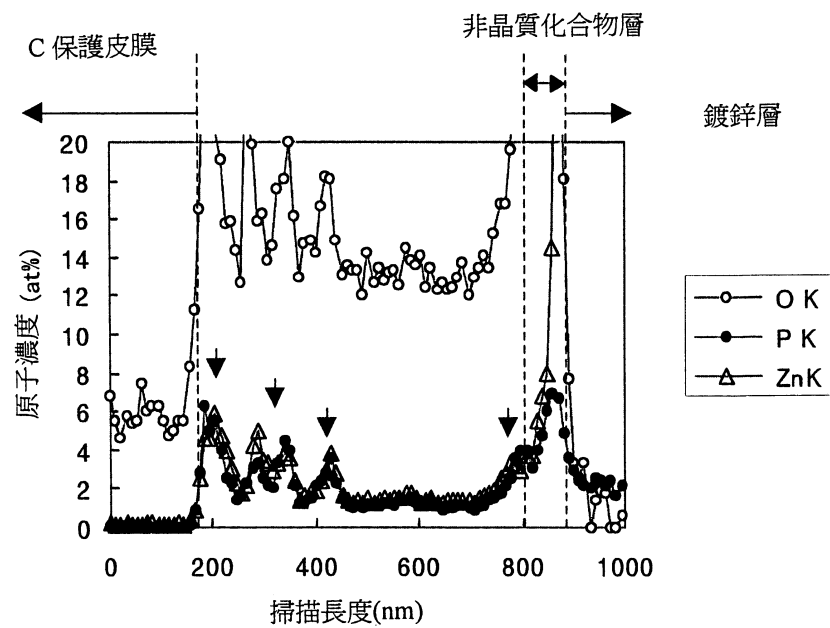


圖 4

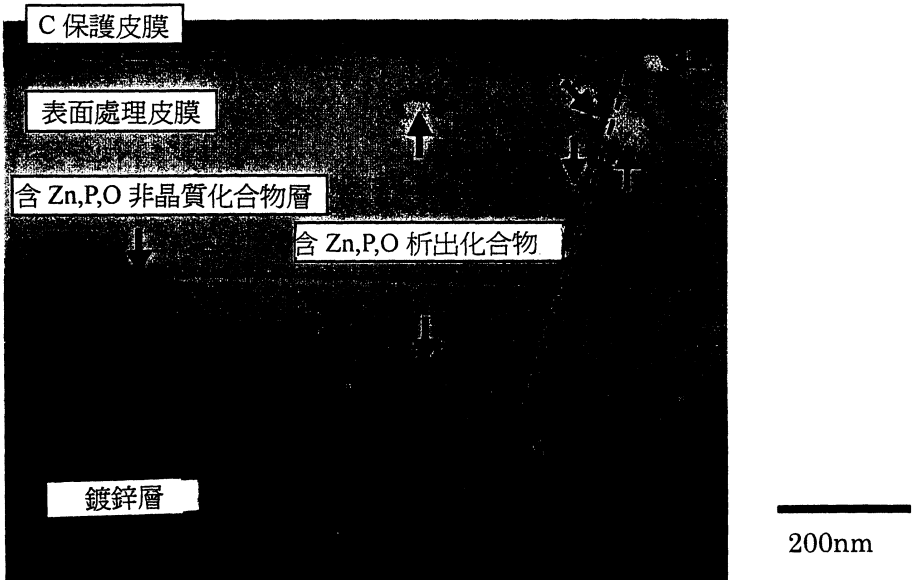


圖 6

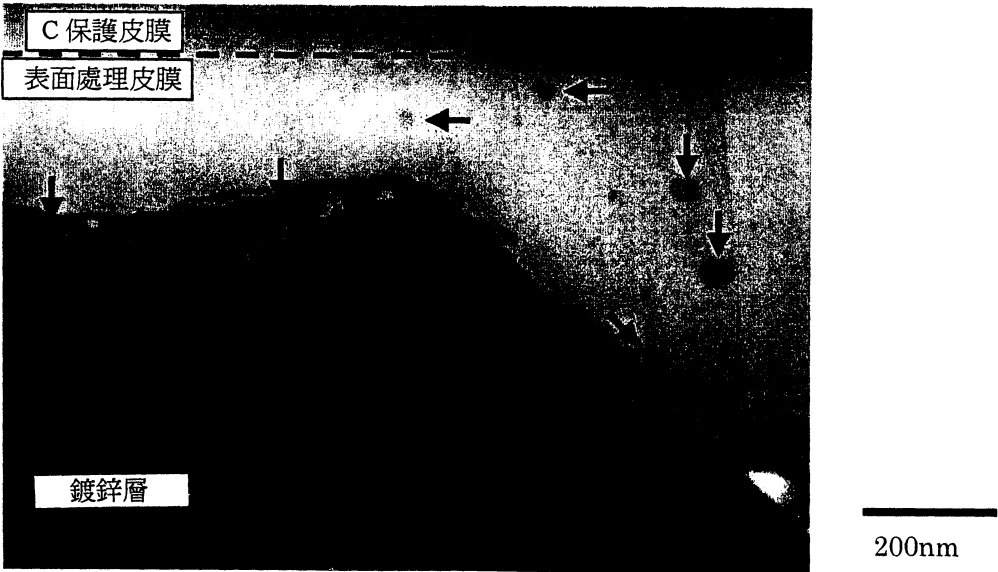
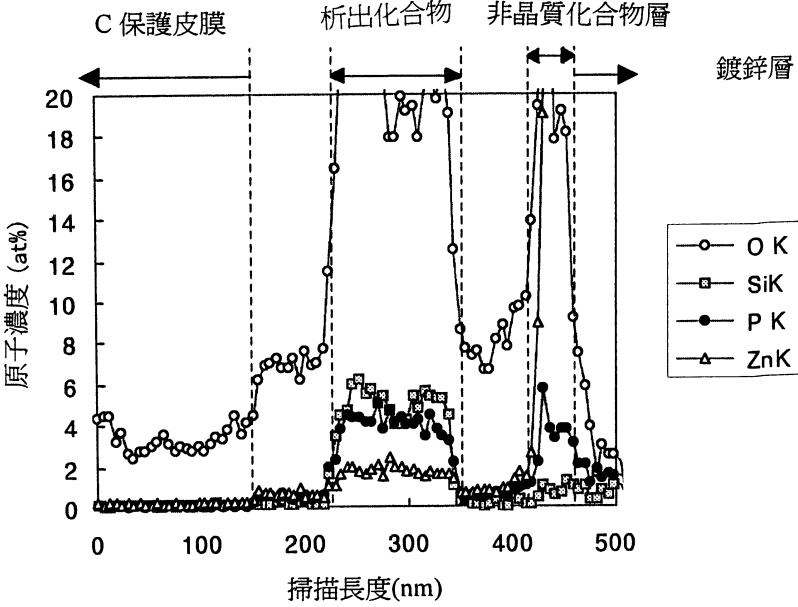


圖 7



陸、(一)、本案指定代表圖爲：第3圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無