



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219599 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

---

(21)申請案號：100134328

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 23 日

(51)Int. Cl. : C23C22/44 (2006.01)

C23C22/82 (2006.01)

C23C2/06 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/24 日本

2010-214500

(71)申請人：杰富意鋼鐵股份有限公司 (日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：妹川透 IMOKAWA, TORU (JP)；窪田隆廣 KUBOTA, TAKAHIRO (JP)；濱田悅男 HAMADA, ETSUO (JP)；名越正泰 NAGOSHI, MASAYASU (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 69 頁

---

(54)名稱

鍍鋅鋼板用的表面處理液以及鍍鋅鋼板及其製造方法

SURFACE TREATMENT LIQUID FOR ZINC OR ZINC ALLOY PLATED STEEL SHEET, ZINC OR ZINC ALLOY PLATED STEEL SHEET, AND METHOD OF PRODUCING THE STEEL SHEET

(57)摘要

根據本發明，藉由以各自預定的比例調配特定的具有雙酚骨架的樹脂化合物、陽離子性胺酯樹脂乳液、矽烷偶合劑、有機鈦螯合化合物、四價的鈮化合物、鉬酸化合物、氟化合物及水，且將 pH 值設定為 4～5，可獲得能於金屬材料表面上形成鋼板的彎折加工部的耐蝕性、耐溶劑性、鹼脫脂後的塗佈性、耐汗性優異的皮膜的無銹表面處理液。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219599 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

---

(21)申請案號：100134328

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 23 日

(51)Int. Cl. : C23C22/44 (2006.01)

C23C22/82 (2006.01)

C23C2/06 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/24 日本

2010-214500

(71)申請人：杰富意鋼鐵股份有限公司 (日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：妹川透 IMOKAWA, TORU (JP)；窪田隆廣 KUBOTA, TAKAHIRO (JP)；濱田悅男 HAMADA, ETSUO (JP)；名越正泰 NAGOSHI, MASAYASU (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 69 頁

---

(54)名稱

鍍鋅鋼板用的表面處理液以及鍍鋅鋼板及其製造方法

SURFACE TREATMENT LIQUID FOR ZINC OR ZINC ALLOY PLATED STEEL SHEET, ZINC OR ZINC ALLOY PLATED STEEL SHEET, AND METHOD OF PRODUCING THE STEEL SHEET

(57)摘要

根據本發明，藉由以各自預定的比例調配特定的具有雙酚骨架的樹脂化合物、陽離子性胺酯樹脂乳液、矽烷偶合劑、有機鈦螯合化合物、四價的釩化合物、鉬酸化合物、氟化合物及水，且將 pH 值設定為 4～5，可獲得能於金屬材料表面上形成鋼板的彎折加工部的耐蝕性、耐溶劑性、鹼脫脂後的塗佈性、耐汗性優異的皮膜的無銹表面處理液。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種最適於汽車、家電、建材用途且特別於製造時及製造中完全不含鉻等的環境適應型的鍍鋅鋼板及其製造方法。

本發明特別是有關於一種對於使鍍鋅鋼板的耐汗性等提昇而言有用的表面處理液。

### 【先前技術】

對於家電產品用鋼板、建材用鋼板、汽車用鋼板，先前以來廣泛使用對鍍鋅鋼板的表面以提高耐蝕性（耐白鏽性、耐紅鏽性）為目的而藉由以鉻酸、重鉻酸或其鹽類作為主要成分的處理液實施了鉻酸鹽處理的鋼板。該鉻酸鹽處理是耐蝕性優異、且可相對較簡單地進行的經濟的處理方法。

鉻酸鹽處理使用作為公害限制物質的六價鉻，但該六價鉻於處理步驟中是以封閉系統（closed system）進行處理，經完全地還原・回收而不放出到自然界中，另外，藉由有機皮膜的密封作用，自鉻酸鹽皮膜中的鉻溶出亦可幾乎為零，故實質上不會因六價鉻而污染環境或人體。然而，由於最近的地球環境問題，欲自主地減少六價鉻自身的使用的動向日趨活躍。另外，為了於拋棄廢棄產品的粉碎廢料（shredder dust）時不污染環境，於產品中儘量不含六價鉻、或減少該六價鉻的動向亦已開始。

由於上述情況，為了防止鍍鋅鋼板產生白鏽，已大量

提出了不使用鉻酸鹽處理的處理技術、所謂無鉻技術，例如有使用無機化合物、有機化合物、有機高分子材料或將該些材料組合而成的組成物於鍍鋅鋼板上生成表面處理皮膜的技術。然而，迄今為止雖提出了各種有用的技術，但隨著該些無鉻技術上市，新確認了迄今為止尚未認識到的應解決的課題。

第一課題在於表面處理鍍鋅鋼板的加工部的耐蝕性的改善。表面處理鍍鋅鋼板是經加工（切斷、彎折加工、零件的焊接）而成為產品，但對表面處理鍍鋅鋼板實施彎折加工時，於彎曲加工部的表側鍍敷拉伸。即，伴隨著上述彎折加工而表面處理皮膜亦拉伸，故表面處理皮膜受到損傷而鍍鋅表面露出，該露出部的耐蝕性的劣化成問題。特別於彎曲加工的情形時，並非擠壓加工般的局部損傷，而是連續引起皮膜及鍍敷的損傷，故獲得加工部的耐蝕性非常困難。

第二課題在於確保表面處理皮膜的耐溶劑性。於上述加工步驟中，有時利用溶劑將皮膜表面的油分的附著污漬或以標記油墨（magic）書寫的記號擦去，此時，頻繁觀察到由於溶劑而表面處理皮膜剝離、或發白而變色（白化）的現象。於表面處理皮膜剝離的情形時，無法充分獲得鍍鋅鋼板的耐蝕性，另外若表面處理皮膜白化則外觀品質下降。

第三課題在於確保表面處理皮膜的塗佈性。如上所述般經加工的表面處理鍍鋅鋼板有時暫且利用鹼清洗劑等對

表面進行清洗(鹼脫脂)，使表面清潔後進行塗佈。因此，有時需求鹼脫脂後的面塗塗佈性，但現狀為找不到對該特性進行了研究的公知文獻。

第四課題在於確保耐黑變性。鍍鋅鋼板於長期曝露在濕度或溫度高的環境下時，容易產生鍍敷表面變為黑色的黑變現象。黑變現象特別於具有含有 Mg、Al 等元素的鍍敷層時變明顯，因此對於鍍鋅鋼板的表面處理皮膜，亦要求耐黑變性優異。

第五課題在於確保表面處理皮膜的耐汗性。除了上述黑變現象以外，於人直接觸摸含有 Mg、Al 等元素的鍍鋅鋼板時，可確認到其觸摸部分隨時間經過而變為黑色的現象。該現象是由於弱酸性的人汗附著於鋼板而鋼板表面變為黑色的現象。因此，鍍鋅鋼板的表面處理皮膜亦要求即便汗附著亦不變為黑色、即耐汗性優異。

如上所述，期望實施了各種特性優異的表面處理的鍍鋅鋼板。此處，若列舉先前的與無鉻有關的技術，則如下。

即，專利文獻 1 中揭示有一種將含有水分散性二氧化矽、醇酸樹脂及三烷氧基矽烷化合物的水溶液塗佈於金屬表面，並進行乾燥而形成皮膜的方法。

另外，專利文獻 2 及專利文獻 3 中分別揭示有使用包含羥基吡喃酮化合物衍生物的水溶性樹脂以對金屬材料賦予耐蝕性為目的之表面處理方法、及使用羥基苯乙烯化合物的水溶液或水分散性聚合物來對金屬材料賦予耐蝕性的方法。

進而，專利文獻 4 中揭示有一種使用以特定比率調配有水系樹脂、膠體二氧化矽及釩酸銨的表面處理劑的技術。

然而，該些任一技術均未開發出賦予可代替鉻酸鹽皮膜的耐蝕性的皮膜。

除外，專利文獻 5 中揭示有一種包含有機樹脂及含硫羰基的化合物的表面處理皮膜的技術，但鹼脫脂後的耐蝕性不可謂充分。

專利文獻 6 中揭示有一種利用在矽酸鋰水溶液中包含有機樹脂、矽烷偶合劑及固體潤滑劑的處理液來處理金屬板表面的技術，但由於無機成分容易形成硬的高分子，故彎折加工等的加工部的耐蝕性變得不充分。另外，由於含有鹼金屬，故塗佈的二次密接性差。

專利文獻 7 中揭示有一種使用以特定比率含有含羧基的聚胺酯樹脂、乙烯-不飽和羧酸共聚物水分散液、二氧化矽粒子及矽烷偶合劑的樹脂水性液來形成樹脂皮膜的技術，但耐溶劑性或加工部耐蝕性不充分。

專利文獻 8 中揭示有一種具有以特定比例含有胺酯系樹脂、潤滑劑、無機膠體化合物及矽烷偶合劑的皮膜的鋼板，但該鋼板是以電鍍塗佈為前提而設計，雖然電鍍塗佈性優異，但加工部耐蝕性等不可謂充分。

專利文獻 9 中揭示有一種將矽烷偶合劑與胺酯樹脂混合並將 pH 值調整為 2.5~4.5 的表面處理液，但鹼脫脂後的耐蝕性差，耐溶劑性亦不充分。

專利文獻 10 中揭示有一種使用以特定比例含有水性

分散樹脂、二氧化矽粒子及有機鈦酸酯的處理液來形成皮膜的技術，但加工部的耐蝕性不充分。

於專利文獻 11 及專利文獻 12 中，分別揭示有使用含有特定的水性環氧樹脂分散體、胺酯樹脂分散體、矽烷偶合劑、磷酸及/或磷酸化合物以及一分子中具有 1 個～5 個氟的化合物的處理液來形成皮膜的技術，但由於耐鹼性或多或少不足，故鹼脫脂後的耐蝕性或塗佈性有改善的餘地。另外，加工部耐蝕性或耐溶劑性亦有改善的餘地。

專利文獻 13 中揭示有一種使用含有特定的樹脂化合物、鈦化合物及含特定金屬的金屬化合物的處理液來形成皮膜的技術，但由於耐鹼性不充分，故無法獲得鹼脫脂後的耐蝕性，另外加熱時容易黃變等問題並未解決。

專利文獻 14 中揭示有一種使用以特定比例含有特定樹脂化合物、具有陽離子性官能基的陽離子胺酯樹脂、具有反應性官能基的矽烷偶合劑、Ti 化合物及酸化合物的處理劑來形成皮膜的技術。根據該技術，可獲得耐蝕性或耐指紋性優異的皮膜，但關於鹼脫脂後的耐蝕性、加工部的耐蝕性、耐溶劑性未作研究，該些性能的抑制有改善的餘地。

專利文獻 15 中揭示有一種與含有選自陽離子性及非離子性胺酯樹脂中的至少一種水系樹脂、特定的樹脂化合物、含特定金屬的金屬化合物及水的表面處理劑有關的技術，但仍是關於耐鹼性、加工部的耐蝕性、耐溶劑性未作研究，無法充分獲得該些特性。

專利文獻 16 中揭示有一種使用以特定比例含有陽離子性胺酯、陽離子性酚系聚縮合物、鈦及含特定金屬的化合物的表面處理劑的技術，但關於耐溶劑性或塗佈性未作研究，該些特性不可謂充分。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：日本專利特開昭 53-121034 號公報

專利文獻 2：日本專利特公昭 57-44751 號公報

專利文獻 3：日本專利特開平 1-177380 號公報

專利文獻 4：日本專利特開平 11-310757 號公報

專利文獻 5：日本專利特開 2000-248369 號公報

專利文獻 6：日本專利特開平 11-58599 號公報

專利文獻 7：日本專利特開 2006-43913 號公報

專利文獻 8：日本專利第 3573307 號公報

專利文獻 9：日本專利特開 2001-59184 號公報

專利文獻 10：日本專利特開 2003-155451 號公報

專利文獻 11：日本專利特開 2006-82365 號公報

專利文獻 12：日本專利特開 2004-238716 號公報

專利文獻 13：日本專利特開 2001-181860 號公報

專利文獻 14：日本專利第 3883831 號公報

專利文獻 15：日本專利第 4078044 號公報

專利文獻 16：日本專利特開 2006-152436 號公報

#### 【發明內容】

本發明的目的在於解決先前技術所具有的上述各種問



題，提供一種可於金屬材料表面上形成耐蝕性優異的皮膜，另外彎折加工部的耐蝕性、鹼脫脂後的耐蝕性、耐溶劑性、鹼脫脂後的塗佈性及耐黑變性優異，進而耐汗性亦優異的鍍鋅鋼板用的無鉻表面處理液，並且提供一種使用該表面處理液的鍍鋅鋼板及其製造方法。

為了有利地解決上述各種課題，發明者等人進行了潛心研究。

結果新發現，藉由使用以特定比例含有特定的樹脂化合物、特定的具有陽離子性的胺酯樹脂乳液、具有特定的官能基的矽烷偶合劑、特定的有機 Ti 螯合化合物、四價的釩化合物或鉬酸化合物進而氟化合物的表面處理液對鍍鋅鋼板的表面進行處理，可形成耐蝕性優異自不待言，耐溶劑性或塗佈性、耐黑變性、進而耐汗性亦優異的皮膜，而且儲存後亦不發生該皮膜特性的劣化。

本發明是根據此種見解而完成，其主旨構成如下。

1.一種鍍鋅鋼板用的表面處理液，其特徵在於：以滿足下述（1）～（6）的條件的範圍而含有以下成分，且 pH 值為 4～5：

下述通式（I）所表示的具有雙酚骨架的樹脂化合物（A）；

具有選自一級胺基～三級胺基及四級銨鹽基中的至少一種陽離子性官能基的陽離子性胺酯樹脂乳液（B）；

具有選自含活性氫的胺基、環氧基、巰基及甲基丙烯醯氧基中的至少一種反應性官能基的一種以上的矽烷偶合

劑 (C)；

有機鈦螯合化合物 (D)；

四價的鈮化合物 (E)；

鉬酸化合物 (F)；

氟化合物 (G)；及

水 (H)；

### 記

(1) 相對於上述樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，陽離子性胺酯乳液 (B) 的固體成分量  $(B_s)$  以重量比  $[(B_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.10~0.30；

(2) 相對於上述樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，矽烷偶合劑 (C) 的固體成分量  $(C_s)$  以重量比  $[(C_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.60~0.85；

(3) 相對於上述有機鈦螯合化合物 (D) 的鈦換算量  $(D_{Ti})$ ，上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分量  $(C_s)$  以重量比  $\{(C_s) / (D_{Ti})\}$  計為 50~70；

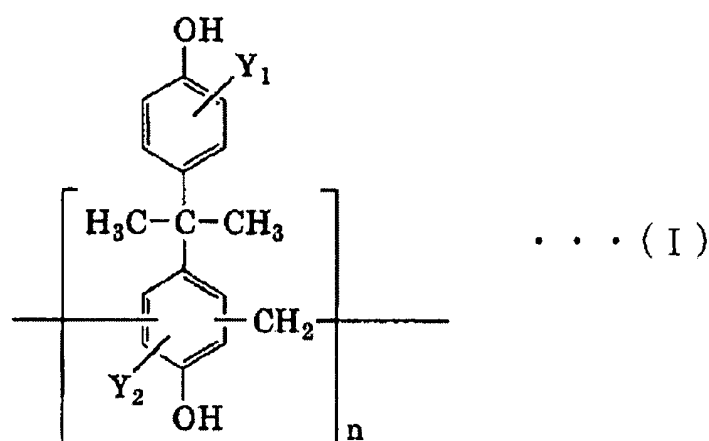
(4) 相對於上述有機鈦螯合化合物 (D) 的鈦換算量  $(D_{Ti})$ ，上述四價的鈮化合物 (E) 的鈮換算量  $(E_V)$  以重量比  $\{(E_V) / (D_{Ti})\}$  計為 0.30~0.50；

(5) 相對於上述樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺

酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，上述鉬酸化合物 (F) 的鉬換算量 ( $F_{Mo}$ ) 以重量比  $[(F_{Mo}) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.003~0.03；

(6) 相對於上述樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，上述氟化合物 (G) 的氟換算量 ( $G_F$ ) 以重量比  $[(G_F) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.01~0.1；

[化 1]

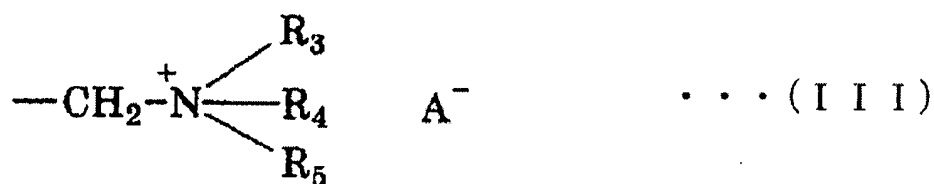


式 (I) 中，鍵結於苯環的  $Y_1$  及  $Y_2$  分別相互獨立為氫原子或以下的通式 (II) 或通式 (III) 所表示的 Z 基，每 1 個苯環的 Z 基的取代數的平均值為 0.2~1.0；n 表示 2~50 的整數；

[化 2]



[化 3]



式 (II) 及式 (III) 中， $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  及  $\text{R}_5$  分別相互獨立表示氫原子、碳數 1~10 的烷基或碳數 1~10 的羥基烷基， $\text{A}^-$  表示氫氧根離子或酸根離子。

2. 如上述 1 所述之鍍鋅鋼板用的表面處理液，其中上述表面處理液更含有蠟 (W)，

該蠟 (W) 的固體成分量 ( $\text{W}_s$ ) 以相對於樹脂化合物 (A) 及陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 的固體成分合計量  $\{(\text{A}_s) + (\text{B}_s)\}$  的重量比  $[(\text{W}_s) / \{(\text{A}_s) + (\text{B}_s)\}]$  計，在 0.2~0.4 的範圍內。

3. 一種鍍鋅鋼板的製造方法，其特徵在於：將如上述 1 或 2 所述之表面處理液以乾燥後的附著量成為每單面  $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$  的範圍而塗佈於鍍鋅鋼板的表面上，繼而以到達板溫為  $50^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$  進行乾燥。

4. 一種鍍鋅鋼板，於表面具有每單面的附著量為  $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$  的表面處理皮膜，此鍍鋅鋼板的特徵在於：

該表面處理皮膜是將如上述 1 或 2 所述之表面處理液塗佈於鋼板表面上，以到達板溫為  $50^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$  進行乾燥而獲得。

#### [發明的效果]

根據本發明，可形成具有不遜於鉻酸鹽皮膜的耐蝕性而且於製造製程中導入的彎折加工部的耐蝕性、耐溶劑性、鹼脫脂後的塗佈性、耐黑變性、進而耐汗性優異的皮膜，可獲得與先前品相比較更富實用性的無鉻鍍鋅鋼板。

#### 【實施方式】

以下，對本發明加以具體說明。

成為本發明的表面處理鋼板的基質的鋼板(處理原板)是以冷軋鋼板作為基質的家電、建材、汽車零件用的鍍鋅鋼板。特別是為了表現出本發明的表面處理液的效果，較理想為鍍鋅鋼板。

鍍鋅鋼板可使用電鍍鋅鋼板、熔融鍍鋅鋼板、鍍鋅-鋁合金鋼板、鍍鋅-鐵合金鋼板、鍍鋅-鎂鋼板、鍍鋅-鋁-鎂合金鋼板等。再者，本發明亦可應用於鍍鋁鋼板、鍍鋁-Si 合金鋼板、鋁片等鋁系材料，但較佳為應用於鍍鋅鋼板。

另外，鍍鋅鋼板亦可為以使鍍鋅鋼板的耐黑變性提高為目的而於鍍敷中微量添加 Ni 或 Co，或使用含有 Ni、Co、Fe 的酸或鹼性的水溶液使該些金屬於鍍鋅鋼板的表面析出而成的鍍鋅鋼板。

繼而，對本發明的表面處理液加以說明。

本發明的表面處理液的特徵在於：含有 (A) 下述通

式(I)所表示的樹脂化合物，(B)陽離子性胺酯樹脂乳液，(C)具有選自含活性氫的胺基、環氧基、巰基及甲基丙烯酸酯基中的至少一種反應性官能基的一種以上的矽烷偶合劑，(D)有機鈦螯合化合物，(E)四價的鈮化合物，(F)鉬酸化合物，(G)氟化合物及(H)水；

此處，相對於樹脂化合物(A)、陽離子性胺酯樹脂乳液(B)及矽烷偶合劑(C)的固體成分合計量 $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，陽離子性胺酯樹脂乳液(B)的固體分量 $(B_s)$ 以重量比 $[(B_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ 計為0.10~0.30；

相對於樹脂化合物(A)、陽離子性胺酯樹脂乳液(B)及矽烷偶合劑(C)的固體成分合計量 $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，矽烷偶合劑(C)的固體分量 $(C_s)$ 以重量比 $[(C_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ 計為0.60~0.85；

相對於有機鈦螯合化合物(D)的鈦換算量 $(D_{Ti})$ ，矽烷偶合劑(C)的固體分量 $(C_s)$ 以重量比 $\{(C_s) / (D_{Ti})\}$ 計為50~70；

相對於有機鈦螯合化合物(D)的鈦換算量 $(D_{Ti})$ ，四價的鈮化合物(E)的鈮換算量 $(E_V)$ 以重量比 $\{(E_V) / (D_{Ti})\}$ 計為0.30~0.50；

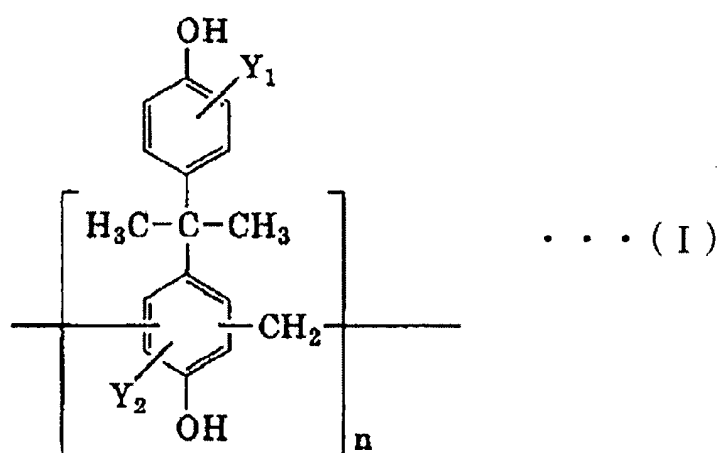
相對於樹脂化合物(A)、陽離子性胺酯樹脂乳液(B)及矽烷偶合劑(C)的固體成分合計量 $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，鉬酸化合物(F)的鉬換算量 $(F_{Mo})$ 以重量比 $[(F_{Mo}) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ 計為0.003~0.03；

相對於樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，上述氟化合物 (G) 的氟換算量 ( $G_F$ ) 以重量比  $[(G_F) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.01~0.1；

而且，pH 值為 4~5。

記

[化 4]

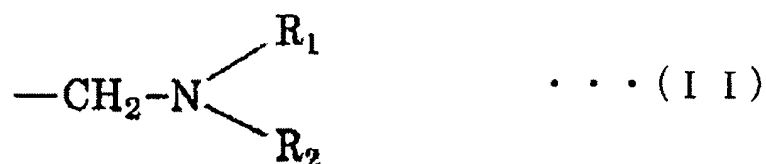


式 (I) 中，鍵結於苯環的  $Y_1$  及  $Y_2$  分別相互獨立為氫原子、以下的通式 (II) 或通式 (III) 所表示的 Z 基，每 1 個苯環的 Z 基的取代數的平均值為 0.2~1.0。 $n$  表示 2~50 的整數。

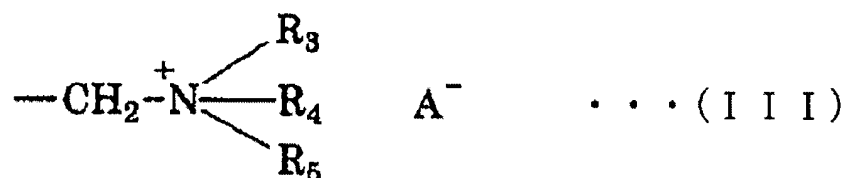
此處，所謂 Z 基的取代數的平均值，是指將總 Z 基導入數除以總苯環數（即  $2n$ ）所得的數值。本發明中，於選擇 Z 基作為  $Y_1$ 、 $Y_2$  時，樹脂化合物 (A) 具有一級胺基~三級胺基及四級銨鹽基的陽離子性官能基，因此相對於本

發明中作為對象的酸性（pH 值為 4~5）的表面處理液可更穩定地溶解。另外，本發明中，將平均聚合度  $n$  設定為 2~50。若  $n$  小於 2 則耐蝕性賦予效果變得不充分，另一方面，若  $n$  超過 50 則由於水溶性下降、增稠等而於處理液中的穩定性下降，從而儲存穩定性變得不充分。

[化 5]



[化 6]



式 (II) 及式 (III) 中， $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  及  $\text{R}_5$  分別相互獨立表示氫原子、碳數 1~10 的烷基或碳數 1~10 的羥基烷基。若烷基或羥基烷基的碳數超過 10，則無法使樹脂化合物 (A) 充分溶解於水中，於處理液中變得不穩定而無法應用。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  及  $\text{R}_5$  的具體例可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、羥基乙基、2-羥基丙基、羥基異丁基等。

A-表示氫氧根離子或酸根離子。酸根離子的具體例可



列舉乙酸根離子、磷酸根離子、甲酸根離子等。

通式 (I) 所表示的樹脂化合物 (A) 為雙酚-甲醛縮合物，其合成方法並無限定，例如可藉由在鹼觸媒的存在下使甲醛及胺作用於雙酚 A 而獲得。

本發明的表面處理液中的陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 只要具有選自一級胺基～三級胺基及四級銨鹽基中的至少一種陽離子性官能基作為陽離子性官能基，則對作為構成單體成分的多元醇、異氰酸酯成分及聚合方法並無特別限定。陽離子性官能基例如可列舉胺基、甲基胺基、乙基胺基、二甲基胺基、二乙基胺基、三甲基胺基、三乙基胺基等，只要為一級胺基～三級胺基或四級銨鹽基，則並無特別限定。

本發明的表面處理液中的矽烷偶合劑 (C) 只要為具有選自含活性氫的胺基、環氧基、巰基及甲基丙烯醯氧基中的至少一種反應性官能基的一種以上的矽烷偶合劑，則並無特別限定。特佳為具有 3 個烷氧基的三烷氧基矽烷。若列舉具體例，則可使用 N-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷等。

本發明的表面處理液中的有機鈦螯合化合物 (D) 可列舉乙醯丙酮酸鈦、伸辛基乙醇酸鈦、四乙醯丙酮酸鈦、乙基乙醯乙酸鈦等。硝酸鈦、硫酸鈦、乙酸鈦、磷酸鈦、

碳酸鈦等無機鹽類無法穩定地溶解於本發明的處理液中，或不發揮耐蝕性提高效果，故欠佳。再者，於將有機鈦螯合化合物溶解於水中而使用時，鈦以螯合錯合物的形式而溶解，故較佳為不添加對該錯合物造成影響的極性高的水溶性溶劑或過氧化物。

本發明的表面處理液中使用的四價的鈳化合物（E）亦無特別限定，具體可列舉硫酸鈳、二氯化鈳、磷酸鈳、草酸鈳、乙醯丙酮酸鈳等。五價的鈳化合物由於水溶性高，故自皮膜的溶出性亦高，耐蝕性提高效果少，因此於本發明中不使用。另外，作為本發明的表面處理液中所使用的四價的鈳化合物，產生  $\text{VO}^{2+}$ （鈳）離子的鈳化合物的耐蝕性提高效果高而最佳。

本發明的表面處理液中所使用的鉬酸化合物（F）的種類亦無特別限定，具體可列舉鉬酸、鉬酸銨、鉬酸鈉、鉬酸鉀、鉬酸鎂、鉬酸鋅等，另外亦可列舉磷鉬酸、磷鉬酸銨、磷鉬酸鈉等。本發明中，較佳為使用選自該些鉬酸化合物中的一種以上。

本發明具有以下特徵：於表面處理液中添加氟化合物（G）作為耐汗性改善成分。此處，氟化合物（G）的種類並無特別限定，具體可列舉氫氟酸、氫氟矽酸、氫氟硼酸、氟鈦酸、氫氟鋁酸等酸及該些酸的鹽。本發明中，較佳為使用選自該些氟化合物中的一種以上。

於本發明的表面處理液中，必須將相對於樹脂化合物（A）、陽離子性胺酯樹脂乳液（B）及矽烷偶合劑（C）

的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$  的陽離子性胺酯樹脂乳液(B)的固體分量( $B_s$ )設定為以重量比 $[(B_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ 計為 0.10~0.30。若上述重量比小於 0.10，則胺酯樹脂的比例過少而彎曲加工部的耐蝕性、耐熱性及表面處理液的儲存穩定性劣化。另一方面，若上述重量比超過 0.30 則耐溶劑性差。更佳為 0.12~0.28。

另外，於本發明的表面處理液中，必須將相對於樹脂化合物(A)、陽離子性胺酯樹脂乳液(B)及矽烷偶合劑(C)的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$  的矽烷偶合劑(C)的固體分量( $C_s$ )設定為以重量比 $[(C_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ 計為 0.60~0.85。若上述重量比小於 0.60 則耐溶劑性差，若上述重量比超過 0.85 則彎曲加工部的耐蝕性或表面處理液的儲存穩定性下降。更佳為 0.65~0.80。

於本發明的表面處理液中，將相對於有機鈦螯合化合物(D)的鈦換算量( $D_{Ti}$ )的矽烷偶合劑(C)的固體分量( $C_s$ )設定為以重量比  $\{(C_s) / (D_{Ti})\}$  計為 50~70。若上述重量比小於 50 則加工部的耐蝕性或儲存穩定性差，若上述重量比超過 70 則皮膜的溶出性變高，鹼脫脂後的塗佈性下降。較佳為 55~65。

再者，於計算本發明的重量比的方面，矽烷偶合劑(C)的固體分量的重量( $C_s$ )是設定為烷氧基矽烷( $R-Si(-OR_1)_3$ )水解而成為矽烷醇( $R-Si(-OH)_3$ )的狀態的重量。其原因在於，將矽烷偶合劑溶解於水中的情形時，其大部分水解，

因水解而生成的醇於將本發明的處理液塗佈乾燥而形成皮膜時揮發，不作為有效成分而發揮作用。

於本發明的表面處理液中，將相對於有機鈦螯合化合物(D)的鈦換算量( $D_{Ti}$ )的四價的鈦化合物(E)的鈦換算量( $E_V$ )設定為以重量比( $E_V/D_{Ti}$ )計為0.30~0.50。若上述重量比小於0.30則耐蝕性差，若上述重量比超過0.50則鹼脫脂後的塗佈性下降。較佳為0.35~0.48。

於本發明的表面處理液中，將相對於樹脂化合物(A)、陽離子性胺酯樹脂乳液(B)及矽烷偶合劑(C)的固體成分合計量 $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ 的鉬酸化合物(F)的鉬換算量( $F_{Mo}$ )設定為以重量比 $[(F_{Mo}) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ 計為0.003~0.03。若上述重量比小於0.003則耐黑變性差，若上述重量比超過0.03則無法獲得表面處理液的儲存穩定性。為了獲得更高度的耐黑變性，較佳為0.006以上。

於本發明的表面處理液中，將相對於樹脂化合物(A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液(B)及上述矽烷偶合劑(C)的固體成分合計量 $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ 的上述氟化合物(G)的氟換算量( $G_F$ )設定為以重量比 $[(G_F) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ 計為0.01~0.1。若上述重量比小於0.01則耐汗性差，若上述重量比超過0.1則無法獲得耐蝕性及表面處理液的儲存穩定性。為了獲得更高度的耐汗性，較佳為0.07以下。

本發明的表面處理液將pH值設定為4~5。若pH值

小於 4，則自實施表面處理的鍍鋅鋼板的鍍敷層的鋅的溶出變多，耐蝕性下降。另一方面，若 pH 值超過 5 則無法獲得表面處理液的穩定性。

此處，將 pH 值調整為 4~5 時所使用的酸性劑較佳為磷酸、乙酸、甲酸、氫氟酸、氟化物等，硫酸、硝酸等強酸欠佳。其原因在於，若使用硫酸或硝酸，則可見於 pH 值調整時由於 pH 衝擊（局部且急遽的 pH 值變化）而陽離子酚或陽離子胺酯於表面處理液中成為凝膠狀物的傾向，另外，隨此而形成的鹽的溶出性高，導致耐蝕性下降。乙酸、甲酸由於為弱酸故適於調整 pH 值。進而，該些酸由於揮發性高，於本發明的化學劑的乾燥時揮發，皮膜中的殘存少，故即便過剩添加而性能下降亦少，就此方面而言亦較佳。另一方面，於 pH 值變得過低的情形等時，將 pH 值調整為 4~5 時所使用的鹼性劑較佳為氨水或沸點為 100℃ 以下的胺。再者，若使用 NaOH 或 KOH 等強鹼性劑，則可能由於與強酸性劑同樣地產生 pH 衝擊而生成凝膠狀物，故使用 NaOH 或 KOH 等欠佳。

本發明中所使用的水（H）較佳為對樹脂化合物（A）、陽離子性胺酯樹脂乳液（B）、矽烷偶合劑（C）、有機鈦螯合化合物（D）各成分及用於調整 pH 值的酸成分或鹼成分的影響少。例如，作為雜質而含有於水中的 Mg、Ca、Si 等硬度上升成分可能使本發明的樹脂化合物（A）或陽離子性胺酯樹脂乳液（B）的溶解性或分散性下降，導致產生該些物質的凝聚物，故欠佳。

另外，於作為雜質而含有於水中的 Na 或 Cl 等殘存於皮膜中的情形時，有時使耐蝕性下降，或使塗佈密接性下降。因此，所使用的水（H）較佳為雜質少，例如較佳為其導電度小於  $100\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ，更佳為  $50\ \mu\text{S}/\text{cm}$  以下，進而佳為  $10\ \mu\text{S}/\text{cm}$  以下。

再者，本發明的表面處理液的固體成分濃度較佳為以於  $110^\circ\text{C}$  下乾燥了 2 小時之時的固體成分濃度計為 4 wt% ~ 20 wt%。其原因在於，若將固體成分濃度設定為 4 wt% ~ 20 wt% 的範圍，則下文將述的表面處理膜的附著量的確保變容易，另外表面處理液的儲存穩定性亦優異。

以上，對本發明的表面處理液的基本成分進行了說明，但本發明中，視需要亦可更含有以下成分。

即，本發明中，可於表面處理液中含有蠟（W）以確保皮膜的潤滑性。

蠟（W）較佳為以如下方式而調配：蠟（W）的固體分量（ $W_s$ ）以相對於樹脂化合物（A）及陽離子性胺酯樹脂乳液（B）的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s)\}$  的重量比  $[(W_s) / \{(A_s) + (B_s)\}]$  計，成為 0.2 ~ 0.4。若上述含量為 0.2 以上，則可獲得所需的潤滑性，另一方面，若將上述含量設定為 0.4 以下，則可確保潤滑性，另外於經濟方面有利，進而不使耐蝕性下降，故較佳。更佳為 0.3 ~ 0.4。

本發明中所用的蠟（W）較佳為使用選自熔點為  $70^\circ\text{C}$  ~  $120^\circ\text{C}$  的蠟中的至少一種以上，具體例可列舉聚乙烯蠟、

氧化聚乙烯蠟、聚丙烯蠟、微晶蠟等。若熔點為 70°C 以上則可獲得所需的潤滑性，若將熔點設定為 120°C 以下則可獲得不過硬的皮膜，同時可獲得所需的潤滑性。

蠟 (W) 較佳為利用乳化劑而穩定地分散於水中而成的乳液，粒徑較佳為 0.08  $\mu\text{m}$ ~0.3  $\mu\text{m}$ 。若粒徑為 0.08  $\mu\text{m}$  以上，則可獲得所需的潤滑性的效果，另外不會增加若乳化劑的使用量，故耐鹼性或塗佈性不會下降。另一方面，若設定為 0.3  $\mu\text{m}$  以下的粒徑，則不會產生由於蠟 (W) 的比重變低所致的於處理液中的上浮分離，儲存穩定性優異，故較佳。

進而，本發明的表面處理液中，視需要亦可添加消泡劑或濡濕性提昇劑。消泡劑的種類並無特別限定，例如可使用聚矽氧系或脂肪酸系的乳液型等。所謂濡濕性提昇劑，是指降低表面處理液的表面張力，使對鍍鋅鋼板的濡濕性提昇，提高外觀均勻性的添加劑。濡濕性提昇劑可列舉水溶性溶劑例如乙醇、T-丁醇、丁基溶纖劑等，但不限定於該些溶劑。另外，含有乙炔的濡濕性提昇劑等亦兼具消泡效果，故較為合適。本發明的表面處理液中，亦可添加硝酸鎳、硝酸銨等硝酸鹽以進一步使耐黑變性提高。如上所述，硝酸會產生 pH 衝擊，但若為硝酸鹽則不會產生 pH 衝擊。

繼而，對使用上述表面處理液的鍍敷鋼板的製造方法及藉由此製造方法而獲得的鍍敷鋼板加以說明。

於使用本發明的表面處理液在鍍敷鋼板上形成表面處

理皮膜的情形時，必須將表面處理液塗佈於鍍敷鋼板上，以到達板溫為  $50^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$  進行乾燥，於該鋼板表面上形成每單面的附著量為  $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$  的表面處理皮膜。

此時，若表面處理皮膜的每單面的附著量小於  $0.2 \text{ g/m}^2$ ，則無法獲得充分的耐蝕性，另一方面，若表面處理皮膜的每單面的附著量超過  $1.8 \text{ g/m}^2$ ，則附著量的效果飽和，不僅於經濟方面不利而且使塗佈性下降。因此，每單面的附著量是設定為  $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$ ，較佳為  $0.3 \text{ g/m}^2 \sim 1.6 \text{ g/m}^2$ ，更佳為  $0.4 \text{ g/m}^2 \sim 1.4 \text{ g/m}^2$ 。

作為將本發明的表面處理液塗佈於鍍敷鋼板上的方法，可為輥塗佈機（三輥方式、兩輥方式等）、擠壓式塗佈機、模塗佈機等先前公知的任意方法。另外，亦可於利用擠壓式塗佈機等的塗佈處理或浸漬處理、噴射處理後藉由氣刀法或輥擠壓法來調節塗佈量，進行外觀的均勻化、膜厚的均勻化。

將本發明的表面處理液塗佈（coating）於鍍敷鋼板上後，較佳為不進行水洗而進行加熱乾燥。乾燥機構可使用吹風機、熱風爐、高頻感應加熱爐、紅外線爐等。如上所述，乾燥是將鍍敷鋼板本身的到達板溫調整為  $50^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$  的範圍。若到達板溫低於  $50^{\circ}\text{C}$  則皮膜中大量殘留水分，耐蝕性變得不充分。另一方面，若到達板溫超過  $180^{\circ}\text{C}$ ，則不僅不經濟而且皮膜變得又硬又脆，加工部的耐蝕性下降。

具有藉由上述方法而形成的表面處理皮膜的本發明的



鍍敷鋼板亦可進一步於其表面上塗佈樹脂皮膜而獲得更高度的耐蝕性。

再者，藉由本發明的表面處理液而形成的表面處理皮膜對鍍敷鋼板的單面、兩面實施均可。

繼而，對本發明的作用加以說明。可推測本發明的表面處理液中各成分具有如下作用，但本發明不受該些推測的任何限制。

本發明的表面處理液中，樹脂化合物（A）、陽離子性胺酯樹脂乳液（B）、矽烷偶合劑（C）為主成分，藉由該些主成分而形成皮膜的骨架。

將含有具有陽離子性官能基（上述通式（II）或通式（III））的樹脂化合物（A）的表面處理液的 pH 值調整為弱酸性，藉此表面處理液增加穩定性，而確保儲存穩定性。另外，藉由賦予陽離子性，樹脂化合物（A）不溶於鹼溶液中，而成為具有耐鹼性的皮膜。進而，藉由選擇雙酚作為樹脂化合物（A）的酚的骨架，而難以溶解於極性溶劑中（耐溶劑性的賦予），從而密接性、耐蝕性提高。

然而，上述樹脂化合物（A）容易因加熱而帶有黃色（耐熱黃變的下降），而且容易成為硬的皮膜。因此，本發明中藉由調配陽離子性胺酯樹脂乳液（B），而緩和酚樹脂的硬度，確保加工部的耐蝕性。

陽離子性胺酯樹脂乳液（B）具有上述效果，但另一方面，相對於極性溶劑而皮膜容易剝離。因此，本發明中，以確保（對極性溶劑的）耐溶劑性及耐黃變性為目的，而

調配矽烷偶合劑 (C)。矽烷偶合劑 (C) 由於末端的烷氧基水解生成活性的矽烷醇基 (Si-OH)，故有助於與原材料 (鍍鋅層) 或上塗塗膜(top coating)的密接性提昇。進而，矽烷偶合劑 (C) 的一部分進行脫水縮合而產生矽氧烷鍵 (Si-O-Si)，該矽氧烷鍵連續而聚合物化 (聚矽氧烷化：-Si-O-Si-O-Si-)。藉此，成為極穩定的結構，可對皮膜賦予耐蝕性、耐溶劑性、耐黃變性。

因此可認為，藉由以適當的比例使用作為表面處理液的主成分的樹脂化合物(A)、陽離子性胺酯樹脂乳液(B)、矽烷偶合劑(C)，能以良好的平衡而獲得各種性能。然而，僅使用上述主成分的情況下，無法獲得對先前的課題及黑變現象的課題的滿足的解決對策。因此，本發明的表面處理液中除了上述主成分以外，將有機鈦螯合化合物 (D) 作為必需成分。可推測，有機鈦螯合化合物 (D) 於將表面處理液乾燥而形成皮膜時，作為促進聚矽氧烷化的觸媒而發揮作用。藉此，皮膜的耐鹼性飛躍性地提高，鹼脫脂後的耐蝕性提高並且耐溶劑性或塗佈性亦提高。

為了獲得上述效果，如上所述，需要根據矽烷偶合劑 (C) 的量而決定的預定量的有機鈦螯合化合物 (D)。於其量少時無法獲得所需的效果，於其量過剩時聚矽氧烷過於增加而成為又硬又脆的皮膜，加工部的耐蝕性下降。另外，由有機鈦螯合化合物 (D) 所致的聚矽氧烷化理想的是於皮膜形成時受到促進，但由於在表面處理液的儲存時亦促進聚矽氧烷化，故於其含量過剩的情形時，儲存穩定

性（增稠・凝膠化的抑制）下降，儲存後無法獲得與儲存前相同的品質。

另外，本發明的表面處理液中將四價的釩化合物（E）亦作為必需成分。可推測於本發明中，四價的釩化合物（E）作為腐蝕的抑制劑（例如鋅的鈍態化）而發揮作用。特別是具有一個氧的釩離子〔 $\text{VO}^{2+}$ 〕於濕潤環境下難以溶出，留在皮膜中並且發揮抑制劑效果，故可推測，即便於鍍敷鋼板受到彎折加工般的強加工而表面處理皮膜或鍍敷表面自身發生延性損傷的情形時，該部分的耐蝕性或鹼脫脂後的耐蝕性亦提高。再者，發明者們推測，該效果是以具有陽離子性官能基的皮膜骨架較為適當作為前提，且是藉由與同樣以陽離子的形式存在的 Ti 的合成效果而達成。

進而，本發明的表面處理液中亦將鉬酸化合物（F）作為必需成分。於本發明中，可藉由添加鉬酸化合物（F）而獲得優異的耐黑變性。鍍鋅的黑變是與鍍敷的種類（電氣、熔融）無關而產生，特別是熔融鍍鋅中，為了提高耐蝕性或提高鍍鋅與原材料（鐵板）的密接性而添加有 Mg 或 Al，該些金屬於鍍鋅的鍍敷界面或鍍敷的表層濃化而促進黑變，變得更黑。另外已知，若進行提高鍍鋅的耐白鏽性的表面處理，則耐黑變性下降。

如上所述，鍍鋅於高溫高濕的條件下黑變的現象的原因雖尚未明確，但通常認為，於鍍鋅最表面生成的氧化鋅被奪去氧，轉變成缺氧型的氧化鋅，或由於在鋅的腐蝕（氧化）的過程中未充分供給氧而成為缺氧型的氧化鋅，該缺

氧型的氧化鋅看起來呈黑色。

本發明中，藉由將鉬酸化合物導入至表面處理皮膜中，可獲得優異的耐黑變性。其原因在於，鉬為過渡金屬，與氧鍵結而存在  $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$  的氧化物。進而，亦有與氧鍵結而成的鉬酸 ( $\text{MoO}_4^{2-}$ )。因此可認為，於本發明中，鉬酸 ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) 的一部分於高溫高濕下或腐蝕環境下轉變成鉬的氧化物 ( $\text{MoO}_3$  等)，由此對鋅鍍敷表面適當地供給氧，故不易形成缺氧型的氧化鋅。發明者們推定，藉由此種機制而獲得了抑制黑變的表面處理皮膜。

再者，本發明的表面處理液中，重要的是亦含有氟化合物 (G) 作為必需成分。

其原因在於，可藉由添加氟化合物 (G) 而獲得優異的耐汗性。於人直接觸摸鍍鋅鋼板的情形時，人的汗附著於鋼板，該部分隨時間經過而變為黑色。該變為黑色現象的產生機制雖尚未明確，但變黑色部中可見鍍鋅表層的輕微腐蝕。由此可認為，鍍鋅表層由於人的汗 (弱酸性) 受到弱氧化而成為腐蝕的基點，於鍍鋅的極表面緩慢成長，而此看起來呈黑色。即，發明者們推測氟化合物 (G) 的添加效果為，於表面處理液與鍍鋅鋼板表面接觸時，於鍍鋅表層生成 Zn、Al、Mg 的氟化物等難溶性化合物，鍍敷表層變穩定，故可抑制人觸摸時的變黑。此時，容易生成  $\text{F}^-$  離子的氫氟酸或其鹽特別是耐汗性的提高效果大，故較佳。

#### 實例

將表 1 (表 1a 及表 1b) 所示的樹脂化合物 (A)、表 2 所示的陽離子性胺酯樹脂乳液 (B)、表 3 所示的矽烷偶合劑 (C)、表 4 所示的鈦化合物 (D)、表 5 所示的鈮化合物 (E)、表 6 所示的鉬酸化合物 (F)、表 7 所示的氟化合物 (G) 及表 8 所示的蠟 (W) 乳液適當混合而製備表面處理液。另外，使用表 9 所示的熔融鍍鋅鋼板作為處理原板。

例如，實例的表面處理液是以成為表 10-1～表 12-1 的組成的方式調配，利用乙酸及氨而調整為表 10-2～表 12-2 所示的 pH 值後，以於 110°C 下乾燥了 2 小時之時的固體成分濃度成為 10 wt% 的方式利用脫離子水進行製備。關於其他表面處理液，亦全部使用乙酸作為酸性成分、使用氨作為鹼性成分來調整 pH 值，將固體成分濃度設定為 10 wt%。再者，上述脫離子水是使用導電度為 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$  的離子交換水。

對表 13 所示的鍍敷鋼板的表面進行鹼脫脂處理，水洗乾燥後，藉由輥塗佈機將表 10～表 12 所示的表面處理液塗佈於單面，不進行水洗而以表 13 所示的各乾燥溫度成為到達板溫的方式進行加熱乾燥，製造具有表面處理皮膜的鍍敷鋼板。表面處理皮膜的每單面的附著量是藉由塗佈條件（輥的下壓力、旋轉速度等）來調整。將附著量示於表 13 中。

再者，附著量是藉由螢光 X 射線分析裝置對所調配的矽烷偶合劑 (C) 的 Si 進行定量，由 Si 附著量換算成皮膜附著量。

進行表面處理液及所製造的鍍鋅鋼板的品質（平面部耐蝕性、彎曲加工部耐蝕性、鹼脫脂後的耐蝕性、耐黑變性、耐熱變色性、塗佈性、鹼脫脂後的塗佈性、耐溶劑性、儲存穩定性、耐汗性及潤滑性）的各試驗，將結果示於表 14 中。再者，品質性能的評價是於以下條件下進行。

#### （1）平面部耐蝕性

對各樣品進行鹽水噴霧試驗（JIS-Z-2371-2000），以經過 120 小時後的白鏽產生面積率進行評價。評價基準如下。

- ◎：白鏽產生面積率為 0%
- +：白鏽產生面積率小於 5%
- ：白鏽產生面積率為 5%以上、小於 10%
- ：白鏽產生面積率為 10%以上、小於 20%
- △：白鏽產生面積率為 20%以上、小於 40%
- ×：白鏽產生面積率為 40%以上

#### （2）彎曲加工部的耐蝕性

將各樣品夾入至直徑為 2 mm 的棒（不鏽鋼製）間而彎曲 180°，使用虎鉗擰緊。對該經彎曲的樣品進行鹽水噴霧試驗（JIS-Z-2371-2000），以經過 72 小時後的彎曲加工部外（表）側的白鏽產生面積率進行評價。評價基準如下。

- ◎：彎曲加工部的白鏽產生面積率為 0%
- +：彎曲加工部的白鏽產生面積率小於 5%
- ：彎曲加工部的白鏽產生面積率為 5%以上、小於 10%
- ：彎曲加工部的白鏽產生面積率為 10%以上、小於 40%

△：彎曲加工部的白鏽產生面積率為 40%以上、小於 80%

×：彎曲加工部的白鏽產生面積率為 80%以上

### (3) 鹼脫脂後的耐蝕性

將鹼脫脂劑 CL-N364S (日本 Parkerizing (股) 製造) 以 20 g/L 的濃度溶解於純水中，加溫至 60℃。將各樣品於該鹼溶液中浸漬 2 分鐘，取出後進行水洗並乾燥。對各樣品進行鹽水噴霧試驗 (JIS-Z-2371-2000)，以經過 72 小時後的白鏽產生面積率進行評價。評價基準如上述 (1) 的評價所示。

### (4) 耐黑變性

將各樣品於經控制為溫度 80℃、相對濕度 95% 的環境的恆溫恆濕機中靜置 24 小時，以此時的亮度 (L 值) 的變化 ( $\Delta L = \text{試驗後的 L 值} - \text{試驗前的 L 值}$ ) 來算出。評價基準如下。L 值是使用日本電色工業 (股) 製造的 SR2000，以 (Specular Component Excluded, SCE) 模式 (去除正反射光) 進行測定。

◎： $-6 \leq \Delta L$

○： $-10 \leq \Delta L < -6$

△： $-14 \leq \Delta L < -10$

×： $\Delta L < -14$

### (5) 耐熱變色性

將各樣品於紅外線感應爐中以 30 秒加熱至板溫為 500℃，保持 30 秒鐘後，目測觀察自然放置冷卻至室溫時

的表面外觀。其評價基準如下。

◎：未變色

○：有極淡的褐色

△：變為淡褐色

×：變為褐色

#### (6) 塗佈性

對各樣品塗佈作為三聚氰胺醇酸系塗料的 Delicon(註冊商標) #700 (大日本塗料(股)製造)，於 130℃ 下煅燒 30 分鐘，形成膜厚為 30  $\mu\text{m}$  的塗膜後，於沸騰水中浸漬 2 小時，立即劃入到達方格 (10 個×10 個，1 mm 間隔) 的鋼生坯為止的切痕。進而，利用 Erichsen 擠壓機以切痕部成為外 (表) 側的方式實施 5 mm 擠壓加工，以膠帶進行貼著・剝離，測定塗膜的剝離面積。評價的基準如下。再者，Erichsen 擠壓條件是依據 JIS-Z-2247-2006 而設定為衝頭徑：20 mm、模具徑：27 mm、擠壓寬：27 mm。

◎：未剝離

○+：剝離面積小於 3%

○：剝離面積為 3% 以上、小於 10%

○-：剝離面積為 10% 以上、小於 20%

△：剝離面積為 20% 以上、小於 50%

×：剝離面積為 50% 以上

#### (7) 鹼脫脂後的塗佈性

進行與上述 (3) 相同的鹼脫脂，對該各樣品進行與上述 (6) 相同的塗佈性試驗。評價基準亦與上述 (6) 相同。



### (8) 耐溶劑性

對含浸有甲醇的紗網 (gauze) 施加 4.90 N (500 gf) 的荷重而按壓於各樣品的表面, 以保持該荷重往返 10 次的方式摩擦。目測評價其摩擦痕。評價基準如下。

◎：無痕跡。

○+：自上方觀察時看不到痕跡，但傾斜觀察時稍許可見。

○：自上方觀察時看不到痕跡，但傾斜觀察時明顯可見。

○-：自上方觀察時稍許可見痕跡。

△：自上方觀察時明顯可見痕跡。

×：皮膜剝離。

### (9) 儲存穩定性

將表 10 所示的各表面處理液於 40°C 的恆溫槽中保管 30 天。取出，目測研究各表面處理液的外觀並進行評價。評價基準如下。

◎：未變化

○：可見極微量的沈澱

△：可見微量的沈澱，或黏度稍許變高

×：可見大量的沈澱，或凝膠化

### (10) 耐汗性

於各樣品的表面滴加依據 JIS B7001-1995 的人工汗 10  $\mu$ L，將矽製的橡膠塞按壓於滴加部，製作一定面積的經人工汗污染的部位。將該試驗片於經控制為溫度 40°C、相對

濕度 80% 的環境的恆溫恆濕機中靜置 4 小時後，評價經人工汗污染的部位的外觀變化。評價基準如下。

◎：未變色

○：有極略微的變色

△：稍許黑變

×：明顯黑變

#### (11) 潤滑性

自各樣品切出直徑為 100 mm 的圓板狀的試驗片，以衝頭徑：50 mm、模具徑：51.91 mm、壓邊力(blank holder pressure)=1 t (噸) 的條件成型為杯狀。目測研究成型品的受到擠壓加工的面(杯的側面外側)的外觀，評價損傷程度及黑化程度。評價基準如下。

◎：整個面幾乎未變化，外觀均勻

○+：極略微地產生了黑化，但外觀均勻

○：稍許產生了損傷及黑化，外觀明顯不均勻

○-：局部產生了損傷及黑化，外觀明顯不均勻

△：以角落部為中心而劇烈產生了損傷及黑化

×：無法成型而破損

[表 1a]

表 1a 樹脂化合物 (A)

| No. | Y1                                  |      | Y2          |      | Z 基的取代數的平均值 | n  |
|-----|-------------------------------------|------|-------------|------|-------------|----|
|     | Z 基：通式 (II)                         |      | Z 基：通式 (II) |      |             |    |
|     | R1                                  | R2   | R1          | R2   |             |    |
| A1  | 氫                                   | 氫    | 甲基          | 乙基   | 0.4         | 5  |
| A2  | 乙基                                  | 甲基   | 氫           | 丙基   | 0.7         | 3  |
| A3  | 乙基                                  | 丙基   | 氫           | 乙基   | 0.4         | 10 |
| A4  | 羥基乙基                                | 羥基乙基 | 羥基乙基        | 羥基乙基 | 0.5         | 5  |
| A5  | -C <sub>12</sub> H <sub>23</sub>    | 甲基   | 氫           | 氫    | 0.5         | 5  |
| A6  | -C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> OH | 甲基   | 氫           | 氫    | 0.5         | 5  |
| A7  | 氫                                   | 氫    | 甲基          | 乙基   | 0.1         | 5  |
| A8  | 氫                                   | 氫    | 甲基          | 乙基   | 1.2         | 5  |
| A9  | 氫                                   | 氫    | 甲基          | 乙基   | 0.4         | 80 |

※使用通式 (II) 所表示的基作為 Z 基。

[表 1b]

表 1b 樹脂化合物 (A)

| No. | Y1                                  |      |    | Y2           |      |    | Z 基的取代數的平均值 | n  |
|-----|-------------------------------------|------|----|--------------|------|----|-------------|----|
|     | Z 基：通式 (III)                        |      |    | Z 基：通式 (III) |      |    |             |    |
|     | R3                                  | R4   | R5 | R3           | R4   | R5 |             |    |
| A10 | 氫                                   | 氫    | 甲基 | 甲基           | 乙基   | 甲基 | 0.4         | 5  |
| A11 | 乙基                                  | 甲基   | 氫  | 氫            | 丙基   | 氫  | 0.7         | 3  |
| A12 | 乙基                                  | 丙基   | 甲基 | 氫            | 乙基   | 甲基 | 0.4         | 10 |
| A13 | 羥基乙基                                | 羥基乙基 | 氫  | 羥基乙基         | 羥基乙基 | 氫  | 0.5         | 5  |
| A14 | -C <sub>12</sub> H <sub>23</sub>    | 甲基   | 氫  | 氫            | 氫    | 氫  | 0.5         | 5  |
| A15 | -C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> OH | 甲基   | 氫  | 氫            | 氫    | 氫  | 0.5         | 5  |
| A16 | 羥基乙基                                | 羥基乙基 | 氫  | 羥基乙基         | 羥基乙基 | 氫  | 0.1         | 5  |
| A17 | 羥基乙基                                | 羥基乙基 | 氫  | 羥基乙基         | 羥基乙基 | 氫  | 1.2         | 5  |
| A18 | 羥基乙基                                | 羥基乙基 | 氫  | 羥基乙基         | 羥基乙基 | 氫  | 0.5         | 70 |

※使用通式 (II) 所表示的基作為 Z 基。

[表 2]

表 2 胺酯樹脂 (B)

| No. | 胺酯樹脂 (B)              | 離子性 | 製造商        |
|-----|-----------------------|-----|------------|
| B1  | アデカポインター-HUX-670      | 陽離子 | ADEKA (股)  |
| B2  | Superflex 600         | 陽離子 | 第一工業製薬 (股) |
| B3  | UC-20                 | 陽離子 | 三洋化成工業 (股) |
| B4  | Adeka Bontiter UX-206 | 非離子 | ADEKA (股)  |
| B5  | Hydran AP-10          | 陰離子 | DIC (股)    |

[表 3]

表 3 矽烷偶合剤 (C)

| No. | 矽烷偶合剤 (C)               |
|-----|-------------------------|
| C1  | 3-巰基丙基三甲氧基矽烷            |
| C2  | N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷 |
| C3  | 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷         |
| C4  | 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷       |
| C5  | 乙烯基三甲氧基矽烷               |

[表 4]

表 4 鈦化合物 (D)

| No. | 鈦化合物 (D)                |
|-----|-------------------------|
| D1  | 乙醯丙酮酸鈦 (Ti : 12.5 wt%)  |
| D2  | 四乙醯丙酮酸鈦 (Ti : 10.8 wt%) |
| D3  | 硝酸鈦 (Ti : 16.2 wt%)     |
| D4  | 氟鈦酸 ((Ti : 29.2 wt%))   |

[表 5]

表 5 釩化合物 (E)

| No. | 釩化合物 (E)              |
|-----|-----------------------|
| E1  | 草酸釩 (V : 32.9 wt%)    |
| E2  | 乙醯丙酮酸釩 (V : 19.2 wt%) |
| E3  | 硫酸釩 (V : 31.2 wt%)    |
| E4  | 偏釩酸銨 (V : 43.5wt%)    |

[表 6]

表 6 鉬酸化合物 (F)

| No. | 鉬酸化合物 (F)                                                                 |
|-----|---------------------------------------------------------------------------|
| F1  | $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                       |
| F2  | $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$       |
| F3  | $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |

[表 7]

表 7 氟化合物 (G)

| No. | 氟化合物 (G) |
|-----|----------|
| G1  | 氫氟酸      |
| G2  | 氫氟矽酸     |
| G3  | 氫氟鈦酸     |
| G4  | 酸性氟化銨    |
| G5  | 氟化鈉      |

[表 8]

表 8 蠟 (W) 乳液

| No. | 蠟種類 (W) | 熔點 (°C) | 分散品的固體成分 (wt%) | 粒徑 (μm) |
|-----|---------|---------|----------------|---------|
| W1  | 氧化聚乙烯蠟  | 115     | 20             | 0.1     |
| W2  | 微晶蠟     | 90      | 20             | 0.1     |
| W3  | 石蠟      | 50      | 20             | 0.1     |

※使用以乳化劑將上述蠟強制乳化而成的製品。

[表 9]

表 9 鍍鋅鋼板

| No. | 處理原板 (鍍敷鋼板)                                        | 鍍敷附著量               |
|-----|----------------------------------------------------|---------------------|
| GF1 | 熔融鍍 Zn-5.0 mas% Al-0.6 mass% Mg-0.04 mass% Ni 合金鋼板 | 90 g/m <sup>2</sup> |
| GF2 | 熔融鍍 Zn-4.5 mas% Al-0.8 mass% Mg-0.03 mass% Ni 合金鋼板 | 60 g/m <sup>2</sup> |
| GF3 | 熔融鍍 Zn-5.1 mas% Al-0.9 mass% Mg-0.09 mass% Ni 合金鋼板 | 90 g/m <sup>2</sup> |
| GF4 | 熔融鍍 Zn-5.0 mas% Al-0.5 mass% Mg 合金鋼板               | 90 g/m <sup>2</sup> |
| GF5 | 熔融鍍 Zn-5.1 mas% Al 合金鋼板                            | 90 g/m <sup>2</sup> |

※鍍敷是對兩面實施，但上述表示每單面的鍍敷附著量。

[表 10-1]

表 10-1

| No. | (A)   |       | (B) |       | (C)  |                    | (D) |         | (E) |      | (F) |       | (G) |      | (W) |       |
|-----|-------|-------|-----|-------|------|--------------------|-----|---------|-----|------|-----|-------|-----|------|-----|-------|
|     | 種類    | 固體成分量 | 種類  | 固體成分量 | 種類   | 固體成分量              | 種類  | Ti 換算   | 種類  | V 換算 | 種類  | Mo 換算 | 種類  | F 換算 | 種類  | 固體成分量 |
|     | 表 1   | wt%   | 表 2 | wt%   | 表 3  | wt%                | 表 4 | wt%     | 表 5 | wt%  | 表 6 | wt%   | 表 7 | wt%  | 表 8 | wt%   |
| 1   | 發明例 1 | A1    | 4   | B1    | 16   | C1                 | 60  | D1      | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 2   | 發明例 2 | A1    | 10  | B1    | 10   | C1                 | 60  | D1      | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 3   | 發明例 3 | A1    | 11  | B1    | 9    | C1                 | 60  | D1      | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 4   | 比較例 1 | A1    | 14  | B1    | 6    | C1                 | 60  | D1      | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 5   | 發明例 4 | A1    | 0.5 | B1    | 21.5 | C1                 | 58  | D1      | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 6   | 發明例 5 | A1    | 0.5 | B1    | 23.5 | C1                 | 56  | D1      | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 7   | 比較例 2 | A1    | 0.1 | B1    | 25.9 | C1                 | 55  | D1      | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 8   | 比較例 3 | A1    | 4   | B1    | 16   | C1                 | 60  | D3      | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 9   | 比較例 4 | A1    | 4   | B1    | 16   | C1                 | 60  | D4      | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 10  | 比較例 5 | A1    | 4   | B1    | 16   | C1                 | 60  | D1      | -   | 0    | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 11  | 比較例 6 | A1    | 4   | B1    | 16   | C1                 | 60  | D1      | E4  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 12  | 比較例 7 | A1    | 29  | B1    | 6    | C1                 | 65  | D4      | -   | 0    | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 13  | 比較例 8 | A1    | 29  | B1    | 6    | C1                 | 65  | D4      | -   | 0    | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 14  | 比較例 9 | A1    | 20  | B1    | 40   | C2 : C3<br>= 1 : 1 | 20  | D4      | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 15  | 發明例 6 | A2    | 4   | B1    | 16   | C2                 | 60  | D1      | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 16  | 發明例 7 | A3    | 4   | B1    | 16   | C2                 | 60  | D2      | E3  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 17  | 發明例 8 | A1    | 4   | B1    | 16   | C3                 | 60  | D1      | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 18  | 發明例 9 | A1    | 4   | B1    | 19   | C1                 | 60  | D1 : D4 | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |

[illegible]

(A): 具有雙酚骨架的樹脂化合物, (B): 陽離子性胺酯樹脂乳液, (C): 矽烷偶合劑,

(D): 有機鈦螯化合物, (E): 四價的鈦化合物, (F): 鉬化合物, (G): 氟化合物, (W): 蠟乳液

40035.tif

[表 10-2]

表 10-2

| No. |        | 其他  |     | pH 值 | (X1) | (X2) | (X3) | (X4) | (X5)  | (X6)  | (X7) |
|-----|--------|-----|-----|------|------|------|------|------|-------|-------|------|
|     |        | 種類  | wt% |      |      |      |      |      |       |       |      |
| 1   | 發明例 1  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 2   | 發明例 2  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.13 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 3   | 發明例 3  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.11 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 4   | 比較例 1  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.08 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 5   | 發明例 4  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.27 | 0.73 | 58   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 6   | 發明例 5  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.29 | 0.70 | 56   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 7   | 比較例 2  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.32 | 0.68 | 55   | 0.40 | 0.007 | 0.049 | 0    |
| 8   | 比較例 3  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 9   | 比較例 4  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 10  | 比較例 5  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.00 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 11  | 比較例 6  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 12  | 比較例 7  | 硝酸  | 10  | 4.5  | 0.06 | 0.65 | 57   | 0.00 | 0.006 | 0.040 | 0    |
| 13  | 比較例 8  | 原磷酸 | 10  | 4.5  | 0.06 | 0.65 | 57   | 0.00 | 0.006 | 0.040 | 0    |
| 14  | 比較例 9  | 原磷酸 | 6   | 4.5  | 0.50 | 0.25 | 20   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 15  | 發明例 6  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 16  | 發明例 7  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 17  | 發明例 8  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 18  | 發明例 9  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.23 | 0.72 | 55   | 0.36 | 0.007 | 0.048 | 0    |
| 19  | 比較例 10 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.23 | 0.54 | 60   | 0.40 | 0.007 | 0.048 | 0    |
| 20  | 發明例 10 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.23 | 0.63 | 61   | 0.40 | 0.007 | 0.048 | 0    |
| 21  | 發明例 11 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.13 | 0.82 | 62   | 0.40 | 0.007 | 0.048 | 0    |
| 22  | 比較例 11 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.12 | 0.87 | 60   | 0.40 | 0.007 | 0.048 | 0    |
| 23  | 比較例 12 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 75   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |



40035pif

|    |        |     |   |     |      |      |    |      |       |       |   |
|----|--------|-----|---|-----|------|------|----|------|-------|-------|---|
| 24 | 發明例 12 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 68 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 25 | 發明例 13 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 52 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 26 | 比較例 13 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 48 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 27 | 比較例 14 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.24 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 28 | 發明例 14 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.33 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 29 | 發明例 15 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.49 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 30 | 比較例 15 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.55 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 31 | 發明例 16 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.004 | 0.050 | 0 |
| 32 | 比較例 16 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.001 | 0.050 | 0 |

(※)  $X1 = (B_s) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X2 = (C_s) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X3 = (C_s) / (D_{Ti})$ ,  $X4 = (E_v) / (D_{Ti})$ ,  $X5 = (F_{Mo}) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X6 = (G_F) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X7 = (W_s) / (A_s + B_s)$

40035.tif

[表 11-1]

表 11-1

| No. |        | (A) |       | (B) |       | (C) |       | (D) |       | (E) |      | (F) |       | (G) |      | (W) |       |
|-----|--------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|------|-----|-------|-----|------|-----|-------|
|     |        | 種類  | 固體成分量 | 種類  | 固體成分量 | 種類  | 固體成分量 | 種類  | Ti 換算 | 種類  | V 換算 | 種類  | Mo 換算 | 種類  | F 換算 | 種類  | 固體成分量 |
|     |        | 表 1 | wt%   | 表 2 | wt%   | 表 3 | wt%   | 表 4 | wt%   | 表 5 | wt%  | 表 6 | wt%   | 表 7 | wt%  | 表 8 | wt%   |
| 33  | 比較例 17 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E2  | 0.4  | -   | 0     | G4  | 4    | -   | 0     |
| 34  | 比較例 18 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E2  | 0.4  | F2  | 2.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 35  | 發明例 17 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 36  | 發明例 18 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E2  | 0.4  | F2  | 0.1   | G4  | 1.5  | -   | 0     |
| 37  | 比較例 19 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E2  | 0.4  | -   | 0     | G4  | 0.5  | -   | 0     |
| 38  | 發明例 19 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 7    | -   | 0     |
| 39  | 比較例 20 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 10   | -   | 0     |
| 40  | 發明例 20 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 41  | 發明例 21 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G2  | 4    | -   | 0     |
| 42  | 發明例 22 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G3  | 4    | -   | 0     |
| 43  | 發明例 23 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G5  | 4    | -   | 0     |
| 44  | 發明例 24 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | W1  | 6.1   |
| 45  | 發明例 25 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | W2  | 7.8   |
| 46  | 發明例 26 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | W3  | 6.1   |
| 47  | 發明例 27 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | W1  | 5.0   |
| 48  | 比較例 21 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 49  | 比較例 22 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 50  | 發明例 28 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 51  | 發明例 29 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 52  | 比較例 23 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 53  | 比較例 24 | A1  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |

40035.tif

|    |        |    |   |    |    |    |    |    |   |    |     |    |     |    |   |   |   |
|----|--------|----|---|----|----|----|----|----|---|----|-----|----|-----|----|---|---|---|
| 54 | 比較例 25 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 55 | 發明例 30 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 56 | 發明例 31 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 57 | 發明例 32 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 58 | 發明例 33 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 59 | 比較例 26 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 60 | 比較例 27 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 61 | 發明例 34 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 62 | 發明例 35 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 63 | 比較例 28 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |

(A)：具有雙酚骨架的樹脂化合物，(B)：陽離子性胺酯樹脂乳液，(C)：矽烷偶合劑，  
(D)：有機鈦螯合化合物，(E)：四價的鈦化合物，(F)：鉬化合物，(G)：氟化合物，(W)：蠟乳液

40035pif

[表 11-2]

表 11-2

| No. |        | 其他  |     | pH  | (X1) | (X2) | (X3) | (X4) | (X5)  | (X6)  | (X7) |
|-----|--------|-----|-----|-----|------|------|------|------|-------|-------|------|
|     |        | 種類  | wt% |     |      |      |      |      |       |       |      |
| 33  | 比較例 17 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0     | 0.050 | 0    |
| 34  | 比較例 18 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.033 | 0.050 | 0    |
| 35  | 發明例 17 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 36  | 發明例 18 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.001 | 0.019 | 0    |
| 37  | 比較例 19 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0     | 0.006 | 0    |
| 38  | 發明例 19 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.088 | 0    |
| 39  | 比較例 20 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.125 | 0    |
| 40  | 發明例 20 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 41  | 發明例 21 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 42  | 發明例 22 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 43  | 發明例 23 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 44  | 發明例 24 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0.31 |
| 45  | 發明例 25 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0.39 |
| 46  | 發明例 26 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0.31 |
| 47  | 發明例 27 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0.25 |
| 48  | 比較例 21 | 原磷酸 | 3   | 3.0 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 49  | 比較例 22 | 原磷酸 | 3   | 3.4 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 50  | 發明例 28 | 原磷酸 | 3   | 4.0 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 51  | 發明例 29 | 原磷酸 | 3   | 5.0 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 52  | 比較例 23 | 原磷酸 | 3   | 5.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 53  | 比較例 24 | 原磷酸 | 3   | 6.0 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 54  | 比較例 25 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 55  | 發明例 30 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |

40035pif

|    |        |     |   |     |      |      |    |      |       |       |   |
|----|--------|-----|---|-----|------|------|----|------|-------|-------|---|
| 56 | 發明例 31 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 57 | 發明例 32 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 58 | 發明例 33 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 59 | 比較例 26 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 60 | 比較例 27 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 61 | 發明例 34 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 62 | 發明例 35 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 63 | 比較例 28 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |

(※)  $X1 = (B_s) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X2 = (C_s) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X3 = (C_s) / (D_{\pi})$ ,  $X4 = (E_v) / (D_{\pi})$ ,  $X5 = (F_{M0}) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X6 = (G_F) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X7 = (W_s) / (A_s + B_s)$

40035pif

[表 12-1]

表 12-1

| No. |        | (A) |              | (B) |              | (C) |              | (D) |              | (E) |             | (F) |              | (G) |             | (W) |              |
|-----|--------|-----|--------------|-----|--------------|-----|--------------|-----|--------------|-----|-------------|-----|--------------|-----|-------------|-----|--------------|
|     |        | 種類  | 固體成分量<br>wt% | 種類  | 固體成分量<br>wt% | 種類  | 固體成分量<br>wt% | 種類  | Ti 換算<br>wt% | 種類  | V 換算<br>wt% | 種類  | Mo 換算<br>wt% | 種類  | F 換算<br>wt% | 種類  | 固體成分量<br>wt% |
|     |        | 表 1 | wt%          | 表 2 | wt%          | 表 3 | wt%          | 表 4 | wt%          | 表 5 | wt%         | 表 6 | wt%          | 表 7 | wt%         | 表 8 | wt%          |
| 64  | 發明例 36 | A4  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 65  | 比較例 29 | A5  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 66  | 比較例 30 | A6  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 67  | 比較例 31 | A7  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 68  | 比較例 32 | A8  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 69  | 比較例 33 | A9  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 70  | 發明例 37 | A10 | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 0.94         | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 71  | 發明例 38 | A11 | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 72  | 發明例 39 | A12 | 10           | B1  | 10           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 73  | 發明例 40 | A13 | 4            | B1  | 16           | C1  | 50           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 74  | 比較例 34 | A14 | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 75  | 比較例 35 | A15 | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 76  | 比較例 36 | A16 | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 77  | 比較例 37 | A17 | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 78  | 比較例 38 | A18 | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 79  | 發明例 41 | A1  | 4            | B2  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 80  | 發明例 42 | A1  | 4            | B3  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1.07         | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 81  | 比較例 39 | A1  | 4            | B4  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 82  | 比較例 40 | A1  | 4            | B5  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 83  | 發明例 43 | A1  | 4            | B1  | 16           | C4  | 64           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |

40035.tif

|    |        |    |   |    |    |    |    |    |   |    |     |    |     |    |   |   |   |
|----|--------|----|---|----|----|----|----|----|---|----|-----|----|-----|----|---|---|---|
| 84 | 比較例 41 | A1 | 4 | B1 | 16 | C5 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 85 | 發明例 44 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E2 | 0.4 | F2 | 0.6 | G4 | 4 | - | 0 |
| 86 | 發明例 45 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E2 | 0.4 | F2 | 0.6 | G4 | 4 | - | 0 |
| 87 | 發明例 45 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E2 | 0.4 | F2 | 0.6 | G4 | 4 | - | 0 |
| 88 | 發明例 46 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E2 | 0.4 | F2 | 0.6 | G4 | 4 | - | 0 |

(A)：具有雙酚骨架的樹脂化合物，(B)：陽離子性胺酯樹脂乳液，(C)：矽烷偶合劑，  
(D)：有機鈦螯合化合物，(E)：四價的鈦化合物，(F)：鉬化合物，(G)：氟化合物，(W)：蠟乳液

[表 12-2]

表 12-2

| No. |        | 其他  |     | pH 值 | (X1) | (X2) | (X3) | (X4) | (X5)   | (X6)  | (X7) |
|-----|--------|-----|-----|------|------|------|------|------|--------|-------|------|
|     |        | 種類  | wt% |      |      |      |      |      |        |       |      |
| 64  | 發明例 36 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 65  | 比較例 29 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 66  | 比較例 30 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 67  | 比較例 31 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 68  | 比較例 32 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 69  | 比較例 33 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 70  | 發明例 37 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 64   | 0.43 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 71  | 發明例 38 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 72  | 發明例 39 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.13 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 73  | 發明例 40 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.23 | 0.71 | 50   | 0.40 | 0.0075 | 0.057 | 0    |
| 74  | 比較例 34 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 75  | 比較例 35 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 76  | 比較例 36 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 77  | 比較例 37 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 78  | 比較例 38 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 79  | 發明例 41 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 80  | 發明例 42 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 56   | 0.37 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 81  | 比較例 39 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 82  | 比較例 40 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 83  | 發明例 43 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.19 | 0.76 | 64   | 0.40 | 0.0075 | 0.048 | 0    |
| 84  | 比較例 41 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 85  | 發明例 44 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008  | 0.050 | 0    |
| 86  | 發明例 45 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008  | 0.050 | 0    |



40035pif

|    |        |     |   |     |      |      |    |      |       |       |   |
|----|--------|-----|---|-----|------|------|----|------|-------|-------|---|
| 87 | 發明例 45 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 88 | 發明例 46 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |

(※)  $X1 = (B_s) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X2 = (C_s) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X3 = (C_s) / (D_{II})$ ,  $X4 = (E_v) / (D_{II})$ ,  $X5 = (F_{Mo}) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X6 = (G_F) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X7 = (W_s) / (A_s + B_s)$

[表 13-1]

表 13-1

| No. |        | 鍍敷鋼板 | 乾燥溫度<br>℃ | 附著量<br>g/m <sup>2</sup> | 備註                     |
|-----|--------|------|-----------|-------------------------|------------------------|
| 1   | 發明例 1  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 2   | 發明例 2  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 3   | 發明例 3  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 4   | 比較例 1  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 5   | 發明例 4  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 6   | 發明例 5  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 7   | 比較例 2  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 8   | 比較例 3  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 9   | 比較例 4  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 10  | 比較例 5  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 11  | 比較例 6  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 12  | 比較例 7  | GF1  | 100       | 1.0                     | 參考日本專利第 3883831 號      |
| 13  | 比較例 8  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 14  | 比較例 9  | GF1  | 100       | 1.0                     | 參考日本專利特開 2006-152436 號 |
| 15  | 發明例 6  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 16  | 發明例 7  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 17  | 發明例 8  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 18  | 發明例 9  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 19  | 比較例 10 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 20  | 發明例 10 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 21  | 發明例 11 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 22  | 比較例 11 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 23  | 比較例 12 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 24  | 發明例 12 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 25  | 發明例 13 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 26  | 比較例 13 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 27  | 比較例 14 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 28  | 發明例 14 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 29  | 發明例 15 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 30  | 比較例 15 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 31  | 發明例 16 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 32  | 比較例 16 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 33  | 比較例 17 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 34  | 比較例 18 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 35  | 發明例 17 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 36  | 發明例 18 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 37  | 比較例 19 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 38  | 發明例 19 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 39  | 比較例 20 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 40  | 發明例 20 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |

|    |        |     |     |     |  |
|----|--------|-----|-----|-----|--|
| 41 | 發明例 21 | GF1 | 100 | 1.0 |  |
| 42 | 發明例 22 | GF1 | 100 | 1.0 |  |
| 43 | 發明例 23 | GF1 | 100 | 1.0 |  |
| 44 | 發明例 24 | GF1 | 100 | 1.0 |  |
| 45 | 發明例 25 | GF1 | 100 | 1.0 |  |
| 46 | 發明例 26 | GF1 | 100 | 1.0 |  |
| 47 | 發明例 27 | GF1 | 100 | 1.0 |  |

[表 13-2]

表 13-2

| No. |        | 鍍敷銅板 | 乾燥溫度<br>℃ | 附著量<br>g/m <sup>2</sup> | 備註             |
|-----|--------|------|-----------|-------------------------|----------------|
| 48  | 比較例 21 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 49  | 比較例 22 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 50  | 發明例 28 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 51  | 發明例 29 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 52  | 比較例 23 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 53  | 比較例 24 | GF1  | -         | -                       | 表面處理液凝膠化，故中止試驗 |
| 54  | 比較例 25 | GF1  | 100       | 0.1                     |                |
| 55  | 發明例 30 | GF1  | 100       | 0.3                     |                |
| 56  | 發明例 31 | GF1  | 100       | 0.5                     |                |
| 57  | 發明例 32 | GF1  | 100       | 1.3                     |                |
| 58  | 發明例 33 | GF1  | 100       | 1.5                     |                |
| 59  | 比較例 26 | GF1  | 100       | 2.0                     |                |
| 60  | 比較例 27 | GF1  | 40        | 1.0                     |                |
| 61  | 發明例 34 | GF1  | 60        | 1.0                     |                |
| 62  | 發明例 35 | GF1  | 140       | 1.0                     |                |
| 63  | 比較例 28 | GF1  | 220       | 1.0                     |                |
| 64  | 發明例 36 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 65  | 比較例 29 | GF1  | -         | -                       | 產生了未溶解物，故中止試驗  |
| 66  | 比較例 30 | GF1  | -         | -                       | 產生了未溶解物，故中止試驗  |
| 67  | 比較例 31 | GF1  | -         | -                       | 產生了未溶解物，故中止試驗  |
| 68  | 比較例 32 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 69  | 比較例 33 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 70  | 發明例 37 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 71  | 發明例 38 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 72  | 發明例 39 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 73  | 發明例 40 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 74  | 比較例 34 | GF1  | -         | -                       | 產生了未溶解物，故中止試驗  |
| 75  | 比較例 35 | GF1  | -         | -                       | 產生了未溶解物，故中止試驗  |
| 76  | 比較例 36 | GF1  | -         | -                       | 產生了未溶解物，故中止試驗  |
| 77  | 比較例 37 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 78  | 比較例 38 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 79  | 發明例 41 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 80  | 發明例 42 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 81  | 比較例 39 | GF1  | -         | -                       | 胺酯樹脂凝聚，故中止試驗   |
| 82  | 比較例 40 | GF1  | -         | -                       | 胺酯樹脂凝聚，故中止試驗   |
| 83  | 發明例 43 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 84  | 比較例 41 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 85  | 發明例 44 | GF2  | 100       | 1.0                     |                |
| 86  | 發明例 45 | GF3  | 100       | 1.0                     |                |
| 87  | 發明例 45 | GF4  | 100       | 1.0                     |                |
| 88  | 發明例 46 | GF5  | 100       | 1.0                     |                |

[表 14-1]

表 14-1

| No. |        | 耐蝕性        |            |            | 耐黑變<br>性 | 耐熱變<br>色性 | 塗佈性        |            | 耐溶劑<br>性 | 液穩定性<br>(9)<br>外觀 | 耐汗性<br>(10) | 潤滑性<br>(11) |
|-----|--------|------------|------------|------------|----------|-----------|------------|------------|----------|-------------------|-------------|-------------|
|     |        | (1)<br>平面部 | (2)<br>彎曲部 | (3)<br>脫脂後 |          |           | (6)<br>未脫脂 | (7)<br>脫脂後 |          |                   |             |             |
|     |        |            |            |            |          |           |            |            |          |                   |             |             |
| 1   | 發明例 1  | ◎          | ◎          | ◎          | ◎        | ◎         | ◎          | ◎          | ◎        | ◎                 | ◎           | △           |
| 2   | 發明例 2  | ◎          | ◎+         | ◎          | ◎        | ○         | ◎          | ◎          | ◎        | ◎                 | ◎           | ×           |
| 3   | 發明例 3  | ◎          | ◎-         | ◎          | ◎        | ○         | ◎          | ◎          | ◎        | ◎                 | ◎           | ×           |
| 4   | 比較例 1  | ◎          | ×          | ◎          | ◎        | ×         | ◎          | ◎          | ◎        | ◎                 | ◎           | ×           |
| 5   | 發明例 4  | ◎          | ◎          | ◎          | ◎        | ◎         | ◎          | ◎+         | ○        | ◎                 | ◎           | △           |
| 6   | 發明例 5  | ◎          | ◎          | ◎-         | ◎        | ◎         | ◎          | ◎-         | ◎-       | ◎                 | ◎           | △           |
| 7   | 比較例 2  | ◎          | ◎          | △          | ◎        | ◎         | ◎          | △          | ×        | ◎                 | ◎           | △           |
| 8   | 比較例 3  | ◎          | ×          | ×          | ◎        | ◎         | ◎          | ○          | ◎+       | ◎                 | ◎           | △           |
| 9   | 比較例 4  | ◎          | ×          | ○          | ◎        | ◎         | ◎          | ◎          | ◎        | ◎                 | ◎           | △           |
| 10  | 比較例 5  | ○          | ×          | ×          | ◎        | ◎         | ◎          | ◎          | ◎        | ◎                 | ◎           | △           |
| 11  | 比較例 6  | ◎          | △          | ×          | ◎        | ◎         | ◎          | ×          | ◎        | △                 | ◎           | △           |
| 12  | 比較例 7  | ◎          | ×          | ○          | ◎        | ◎         | ◎          | ○          | ◎        | ◎                 | ◎           | ×           |
| 13  | 比較例 8  | ◎          | ×          | ○          | ◎        | ◎         | ◎          | ◎+         | ◎        | ◎                 | ◎           | ×           |
| 14  | 比較例 9  | ◎          | ×          | △          | ◎        | △         | ◎          | ◎-         | ×        | ◎                 | ◎           | △           |
| 15  | 發明例 6  | ◎          | ◎          | ◎          | ◎        | ◎         | ◎          | ◎          | ◎        | ◎                 | ◎           | △           |
| 16  | 發明例 7  | ◎          | ○          | ◎          | ◎        | ◎         | ◎          | ◎          | ◎        | ◎                 | ◎           | △           |
| 17  | 發明例 8  | ◎          | ◎          | ◎          | ◎        | ◎         | ◎          | ◎          | ◎        | ◎                 | ◎           | △           |
| 18  | 發明例 9  | ◎          | ◎          | ◎          | ◎        | ◎         | ◎          | ◎          | ◎        | ◎                 | ◎           | △           |
| 19  | 比較例 10 | ◎          | ○          | ○          | ◎        | △         | ◎+         | △          | ×        | ◎                 | ◎           | △           |
| 20  | 發明例 10 | ◎          | ◎+         | ◎+         | ◎        | ○         | ◎          | ◎          | ◎        | ◎                 | ◎           | △           |
| 21  | 發明例 11 | ◎          | ◎+         | ◎          | ◎        | ◎         | ◎          | ◎          | ◎        | ◎                 | ◎           | ×           |
| 22  | 比較例 11 | ◎          | ×          | ○          | ◎        | ◎         | ◎          | ◎          | ◎        | ◎                 | ◎           | ×           |

[illegible]

40035pif

[表 14-2]

表 14-2

| No. |        | 耐蝕性          |            |            | 耐黑變性<br>(4) | 耐熱變色<br>性<br>(5) | 塗佈性        |            | 耐溶劑性<br>(8) | 液穩定性<br>(9)<br>外觀 | 耐汗性<br>(10) | 潤滑性<br>(11) |
|-----|--------|--------------|------------|------------|-------------|------------------|------------|------------|-------------|-------------------|-------------|-------------|
|     |        | (1)<br>平面部   | (2)<br>彎曲部 | (3)<br>脫脂後 |             |                  | (6)<br>未脫脂 | (7)<br>脫脂後 |             |                   |             |             |
| 33  | 比較例 17 | ◎            | ◎          | ◎          | ×           | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 34  | 比較例 18 | ◎            | ○          | ◎          | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ×           | ◎                 | ◎           | △           |
| 35  | 發明例 17 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 36  | 發明例 18 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ○           | △           |
| 37  | 比較例 19 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | △                 | △           | △           |
| 38  | 發明例 19 | ○            | ○-         | ○-         | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ○           | ◎                 | ◎           | △           |
| 39  | 比較例 20 | ×            | ×          | ×          | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ×           | ◎                 | ◎           | △           |
| 40  | 發明例 20 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 41  | 發明例 21 | ◎            | ◎          | ○          | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ○-          | △           |
| 42  | 發明例 22 | ◎            | ◎          | ○-         | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ○-          | △           |
| 43  | 發明例 23 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 44  | 發明例 24 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | ◎           |
| 45  | 發明例 25 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | ◎           |
| 46  | 發明例 26 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 47  | 發明例 27 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | ○           |
| 48  | 比較例 21 | ○-           | ×          | ○-         | ◎           | ◎                | △          | △          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 49  | 比較例 22 | ○            | △          | ○-         | ◎           | ◎                | ○          | ○          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 50  | 發明例 28 | ○+           | ○+         | ○+         | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 51  | 發明例 29 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 52  | 比較例 23 | △            | △          | △          | ◎           | ◎                | ◎          | ○          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 53  | 比較例 24 | 化學劑凝膠化，故中止試驗 |            |            |             |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 54  | 比較例 25 | ×            | ×          | ×          | ◎           | ◎                | ◎          | ○-         | ◎           | ◎                 | ○-          | △           |

40035.tif

|    |        |    |    |    |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|----|--------|----|----|----|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 55 | 發明例 30 | ○  | ○- | ○- | ○- | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 56 | 發明例 31 | ○+ | ○- | ○- | ○- | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 57 | 發明例 32 | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 58 | 發明例 33 | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 59 | 比較例 26 | ◎  | ○  | ○  | ◎  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 60 | 比較例 27 | ○  | ○  | ○  | ×  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 61 | 發明例 34 | ○+ | ○+ | ○+ | ○+ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 62 | 發明例 35 | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 63 | 比較例 28 | ◎  | △  | △  | ◎  | ◎ | ◎ | △ | △ | △ | △ | △ | △ | △ | △ | △ | △ | △ |



[表 14-3]

表 14-3

| No.       | 耐蝕性        |            |            | 耐黑變性<br>(4)             | 耐熱變色<br>性<br>(5) | 塗佈性        |            | 耐溶劑性<br>(8) | 液穩定性<br>(9)<br>外觀 | 耐汗性<br>(10) | 潤滑性<br>(11) |
|-----------|------------|------------|------------|-------------------------|------------------|------------|------------|-------------|-------------------|-------------|-------------|
|           | (1)<br>平面部 | (2)<br>彎曲部 | (3)<br>脫脂後 |                         |                  | (6)<br>未脫脂 | (7)<br>脫脂後 |             |                   |             |             |
| 64 發明例 36 | ◎          | ◎          | ◎          | ◎                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 65 比較例 29 |            |            |            | 於處理液的製作階段中產生了未溶解物，故中止試驗 |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 66 比較例 30 |            |            |            | 於處理液的製作階段中產生了未溶解物，故中止試驗 |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 67 比較例 31 |            |            |            | 於處理液的製作階段中產生了未溶解物，故中止試驗 |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 68 比較例 32 | △          | x          | x          | ○                       | ◎                | ○          | x          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 69 比較例 33 | ◎          | △          | ○          | ○                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | x                 | ◎           | △           |
| 70 發明例 37 | ◎          | ◎          | ◎          | ◎                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 71 發明例 38 | ◎          | ○          | ◎          | ○                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 72 發明例 39 | ◎          | ◎          | ○          | ◎                       | ◎                | ◎          | ○          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 73 發明例 40 | ◎          | ◎          | ◎          | ◎                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 74 比較例 34 |            |            |            | 於處理液的製作階段中產生了未溶解物，故中止試驗 |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 75 比較例 35 |            |            |            | 於處理液的製作階段中產生了未溶解物，故中止試驗 |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 76 比較例 36 |            |            |            | 於處理液的製作階段中產生了未溶解物，故中止試驗 |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 77 比較例 37 | △          | x          | x          | ○                       | ◎                | ○          | x          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 78 比較例 38 | ◎          | △          | ○          | ○                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | x                 | ◎           | △           |
| 79 發明例 41 | ◎          | ◎          | ◎          | ◎                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 80 發明例 42 | ◎          | ◎          | ○          | ◎                       | ◎                | ◎          | ○          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 81 比較例 39 |            |            |            | 於處理液的製作階段中腔酯樹脂凝聚，故中止試驗  |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 82 比較例 40 |            |            |            | 於處理液的製作階段中腔酯樹脂凝聚，故中止試驗  |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 83 發明例 43 | ◎          | ◎          | ◎          | ◎                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 84 比較例 41 | ◎          | △          | x          | ○                       | ◎                | ○          | △          | ○           | ◎                 | ◎           | △           |
| 85 發明例 44 | ◎          | ◎          | ◎          | ◎                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | ◎           |

40035.tif

|    |        |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|----|--------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 86 | 發明例 45 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 87 | 發明例 45 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 88 | 發明例 46 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |

如表 14 所示，使用本發明的表面處理液而製造的試驗鋼板均具有優異的耐蝕性（平面部、加工部、脫脂後）、耐黑變性、耐熱變色性、塗佈性（未脫脂及脫脂後）、耐溶劑性、液穩定性及耐汗性。

另一方面，在本發明的範圍外的比較例 1（No.4）由於陽離子性胺酯樹脂乳液（B）的含量不足本發明的範圍，故完全無法獲得彎曲部耐蝕性，耐熱性及潤滑性亦差。比較例 2（No.7）由於陽離子性胺酯樹脂乳液（B）的含量超出本發明的範圍，故鹼脫脂後的品質差，耐溶劑性亦不滿足要求。比較例 3（No.8）及比較例 4（No.9）由於未調配依照本發明的有機鈦螯合化合物（D），故無法獲得彎曲加工部的品質。

未調配四價的鈦化合物（E）的比較例 5（No.10）、比較例 7（No.12）及比較例 8（No.13）仍無法獲得彎曲加工部的耐蝕性，潤滑性亦差。比較例 6（No.11）由於使用了五價的鈦化合物，故無法獲得彎曲加工部或鹼脫脂後的耐蝕性，進而鹼脫脂後的塗佈性下降。比較例 9（No.14）雖使用了四價的鈦化合物（E），但陽離子性胺酯樹脂乳液（B）的含量超出本發明的範圍，故無法獲得彎曲加工部或耐溶劑性。再者，比較例 7 參考專利第 3883831 號公報所揭示的鍍鋅鋼板進行試驗，比較例 9 參考日本專利特開 2006-152436 號公報所揭示的鍍鋅鋼板進行試驗。

比較例 10（No.19）由於矽烷偶合劑（C）的固體分量不足本發明的範圍，故耐溶劑性差，另一方面，比較例

11 (No.22) 由於上述固體成分量超出本發明的範圍，故無法獲得彎曲加工部的耐蝕性。比較例 12 (No.23) 由於相對於有機鈦螯合化合物 (D) 的鈦的矽烷偶合劑 (C) 的固體成分量超出本發明的範圍，故鹼脫脂後的耐蝕性或塗佈性差，比較例 13 (No.26) 由於上述固體成分量不足本發明的範圍，故無法獲得彎曲加工部的耐蝕性，表面處理液的儲存穩定性差。

比較例 14 (No.27) 由於相對於有機鈦螯合化合物 (D) 的鈦量的四價的鈦化合物 (E) 的鈦量不滿足本發明的範圍，故不發揮耐蝕性，另一方面，比較例 15 (No.30) 由於上述鈦的量超出本發明的範圍，故鹼脫脂後的耐蝕性及塗佈性差。

比較例 16 (No.32)、比較例 17 (No.33) 由於鉬酸化合物 (F) 的鉬量不滿足本發明的範圍，故均是耐黑變性差。另外，比較例 18 (No.34) 由於上述固體成分量超出本發明的範圍，故表面處理液的儲存穩定性差。

比較例 19 (No.37) 由於作為本發明的特徵的氟化合物 (G) 的氟的量不滿足本發明的範圍，故耐汗性差。另外，比較例 20 (No.39) 由於上述固體成分量超出本發明的範圍，故耐蝕性差。

未調整為適當的 pH 值的比較例 21 (No.48)、比較例 22 (No.49) ~ 比較例 23 (No.52) 無法獲得彎曲加工部的耐蝕性。pH 值高的比較例 24 (No.53) 中，表面處理液凝膠化，從而無法進行試驗。

比較例 25 (No.54) 由於皮膜的附著量不滿足本發明的範圍，故無法獲得充分的耐蝕性。另外，比較例 26 (No.59) 由於皮膜的附著量超出本發明的範圍，故塗佈性下降。

比較例 27 (No.60) 由於乾燥溫度不滿足本發明的範圍，故無法獲得脫脂後的耐蝕性及塗佈性。另外，比較例 28 (No.63) 由於乾燥溫度超出本發明的範圍，故彎曲加工部的耐蝕性或塗佈性下降。

關於樹脂化合物 (A)，比較例 29 (No.65)、比較例 30 (No.66)、比較例 34 (No.74) 及比較例 35 (No.75) 中 Z 基的碳數超出本發明的範圍，另外，比較例 31 (No.67)、比較例 36 (No.76) 中 Z 基的取代數的平均值不滿足本發明的範圍，故於表面處理液的製作階段中產生了未溶解物。比較例 32 (No.69)、比較例 37 (No.77) 由於 Z 基的取代數的平均值超出本發明的範圍，故無法獲得彎曲加工部及鹼脫脂後的耐蝕性。比較例 33 (No.69)、比較例 38 (No.78) 由於 Z 基的平均聚合度超出本發明的範圍，故彎曲部耐蝕性及儲存穩定性差。

比較例 39 (No.81) 中胺酯樹脂乳液為非離子性，另外，比較例 40 (No.82) 中胺酯樹脂乳液為陰離子性，故於表面處理液的製作階段中胺酯樹脂凝聚。比較例 41 (No.84) 由於矽烷偶合劑在本發明的範圍外，故無法獲得鹼脫脂後的耐蝕性。

[產業上之可利用性]

根據本發明，可供給一種不使用鉻酸鹽處理而耐蝕性（特別是彎曲加工部及鹼脫脂後）優異，而且耐熱性、塗佈性、耐溶劑性、進而耐汗性亦優異的表面處理鍍敷鋼板。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100134328

(2006.01)

※ 申請日期：100.9.23

※IPC 分類：

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

(2006.01)

鍍鋅鋼板用的表面處理液以及鍍鋅鋼板及其製造方法

SURFACE TREATMENT LIQUID FOR ZINC OR  
ZINC ALLOY PLATED STEEL SHEET, ZINC OR ZINC  
ALLOY PLATED STEEL SHEET, AND METHOD OF  
PRODUCING THE STEEL SHEET

## 二、中文發明摘要：

根據本發明，藉由以各自預定的比例調配特定的具有雙酚骨架的樹脂化合物、陽離子性胺酯樹脂乳液、矽烷偶合劑、有機鈦螯合化合物、四價的鈮化合物、鉬酸化合物、氟化合物及水，且將 pH 值設定為 4~5，可獲得能於金屬材料表面上形成鋼板的彎折加工部的耐蝕性、耐溶劑性、鹼脫脂後的塗佈性、耐汗性優異的皮膜的無鉻表面處理液。

## 三、英文發明摘要：

According to the present invention, a specific resin compound having a bisphenol frame, a cationic urethane resin emulsion, a silane coupling agent, an organic titanate chelate compound, a tetravalent vanadium compound, a

molybdic acid compound, a fluorine compound and water are mixed in accordance with the predetermined proportion, and the pH value is adjusted to 4 to 5. Accordingly, a chrome-free surface treatment solution capable of forming a membrane on a surface of metal materials can be obtained. The membrane has excellent corrosion resistance in the bending part of the steel plate, solvent resistance, coating ability after alkali degreasing, and perspiration resistance.



## 七、申請專利範圍：

1. 一種鍍鋅鋼板用的表面處理液，其特徵在於：以滿足下述（1）～（6）的條件的範圍而含有以下成分，且 pH 值為 4～5：

下述通式（I）所表示的具有雙酚骨架的樹脂化合物（A）；

具有選自一級胺基～三級胺基及四級銨鹽基中的至少一種陽離子性官能基的陽離子性胺酯樹脂乳液（B）；

具有選自含活性氫的胺基、環氧基、巰基及甲基丙烯醯氧基中的至少一種反應性官能基的一種以上的矽烷偶合劑（C）；

有機鈦螯合化合物（D）；

四價的鈮化合物（E）；

鉬酸化合物（F）；

氟化合物（G）；及

水（H）；

### 記

（1）相對於上述樹脂化合物（A）、上述陽離子性胺酯樹脂乳液（B）及上述矽烷偶合劑（C）的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，上述陽離子性胺酯乳液（B）的固體成分量（ $B_s$ ）以重量比  $[(B_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.10～0.30；

（2）相對於上述樹脂化合物（A）、上述陽離子性胺酯樹脂乳液（B）及上述矽烷偶合劑（C）的固體成分合計

量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分量  $(C_s)$  以重量比  $[(C_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.60~0.85；

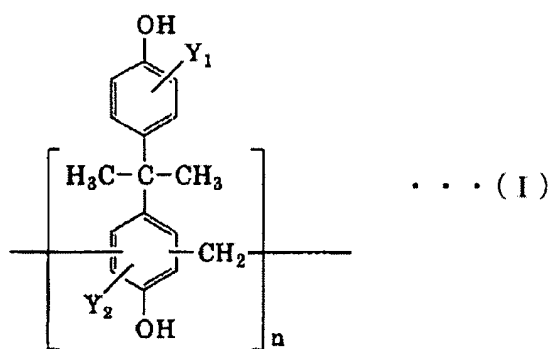
(3) 相對於上述有機鈦螯合化合物 (D) 的鈦換算量  $(D_{Ti})$ ，上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分量  $(C_s)$  以重量比  $\{(C_s) / (D_{Ti})\}$  計為 50~70；

(4) 相對於上述有機鈦螯合化合物 (D) 的鈦換算量  $(D_{Ti})$ ，上述四價的釩化合物 (E) 的釩換算量  $(E_V)$  以重量比  $\{(E_V) / (D_{Ti})\}$  計為 0.30~0.50；

(5) 相對於上述樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，上述鉬酸化合物 (F) 的鉬換算量  $(F_{Mo})$  以重量比  $[(F_{Mo}) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.003~0.03；

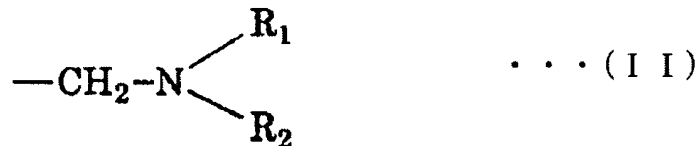
(6) 相對於上述樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，上述氟化合物 (G) 的氟換算量  $(G_F)$  以重量比  $[(G_F) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.01~0.1；

[化 1]

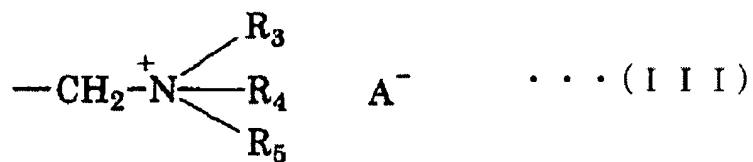


式 (I) 中，鍵結於苯環的 Y<sub>1</sub> 及 Y<sub>2</sub> 分別相互獨立為氫原子或以下的通式 (II) 或通式 (III) 所表示的 Z 基，每 1 個苯環的 Z 基的取代數的平均值為 0.2~1.0；n 表示 2~50 的整數；

[化 2]



[化 3]



式 (II) 及式 (III) 中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 及 R<sub>5</sub> 分別相互獨立表示氫原子、碳數 1~10 的烷基或碳數 1~10 的羥基烷基，A<sup>-</sup> 表示氫氧根離子或酸根離子。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之鍍鋅鋼板用的表面處理液，其中上述表面處理液更含有蠟 (W)，

相對於上述樹脂化合物 (A) 及上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s)\}$ ，上述蠟 (W) 的固體分量 ( $W_s$ ) 以重量比  $[(W_s)/\{(A_s) + (B_s)\}]$  計，在 0.2~0.4 的範圍內。

3. 一種鍍鋅鋼板的製造方法，其特徵在於：將如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之表面處理液以乾燥後的附著量成為每單面  $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$  的範圍而塗佈於鍍鋅鋼板的表面上，繼而以到達板溫為  $50^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$  進行乾燥。

4. 一種鍍鋅鋼板，於表面具有每單面的附著量為  $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$  的表面處理皮膜，此鍍鋅鋼板的特徵在於：該表面處理皮膜是將如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之表面處理液塗佈於鋼板表面上，並以到達板溫為  $50^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$  進行乾燥而獲得。

**四、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

**五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

無。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 100134328

※ 申請日期：

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

鍍鋅鋼板用的表面處理液以及鍍鋅鋼板及其製造方法

SURFACE TREATMENT LIQUID FOR ZINC OR  
ZINC ALLOY PLATED STEEL SHEET, ZINC OR ZINC  
ALLOY PLATED STEEL SHEET, AND METHOD OF  
PRODUCING THE STEEL SHEET

二、中文發明摘要：

根據本發明，藉由以各自預定的比例調配特定的具有雙酚骨架的樹脂化合物、陽離子性胺酯樹脂乳液、矽烷偶合劑、有機鈦螯合化合物、四價的鈮化合物、鉬酸化合物、氟化合物及水，且將 pH 值設定為 4~5，可獲得能於金屬材料表面上形成鋼板的彎折加工部的耐蝕性、耐溶劑性、鹼脫脂後的塗佈性、耐汗性優異的皮膜的無銻表面處理液。

三、英文發明摘要：

According to the present invention, a specific resin compound having a bisphenol frame, a cationic urethane resin emulsion, a silane coupling agent, an organic titanate chelate compound, a tetravalent vanadium compound, a

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種最適於汽車、家電、建材用途且特別於製造時及製造中完全不含鉻等的環境適應型的鍍鋅鋼板及其製造方法。

本發明特別是有關於一種對於使鍍鋅鋼板的耐汗性等提昇而言有用的表面處理液。

### 【先前技術】

對於家電產品用鋼板、建材用鋼板、汽車用鋼板，先前以來廣泛使用對鍍鋅鋼板的表面以提高耐蝕性（耐白鏽性、耐紅鏽性）為目的而藉由以鉻酸、重鉻酸或其鹽類作為主要成分的處理液實施了鉻酸鹽處理的鋼板。該鉻酸鹽處理是耐蝕性優異、且可相對較簡單地進行的經濟的處理方法。

鉻酸鹽處理使用作為公害限制物質的六價鉻，但該六價鉻於處理步驟中是以封閉系統（closed system）進行處理，經完全地還原・回收而不放出到自然界中，另外，藉由有機皮膜的密封作用，自鉻酸鹽皮膜中的鉻溶出亦可幾乎為零，故實質上不會因六價鉻而污染環境或人體。然而，由於最近的地球環境問題，欲自主地減少六價鉻自身的使用的動向日趨活躍。另外，為了於拋棄廢棄產品的粉碎廢料（shredder dust）時不污染環境，於產品中儘量不含六價鉻、或減少該六價鉻的動向亦已開始。

由於上述情況，為了防止鍍鋅鋼板產生白鏽，已大量

提出了不使用鉻酸鹽處理的處理技術、所謂無鉻技術，例如有使用無機化合物、有機化合物、有機高分子材料或將該些材料組合而成的組成物於鍍鋅鋼板上生成表面處理皮膜的技術。然而，迄今為止雖提出了各種有用的技術，但隨著該些無鉻技術上市，新確認了迄今為止尚未認識到的應解決的課題。

第一課題在於表面處理鍍鋅鋼板的加工部的耐蝕性的改善。表面處理鍍鋅鋼板是經加工（切斷、彎折加工、零件的焊接）而成為產品，但對表面處理鍍鋅鋼板實施彎折加工時，於彎曲加工部的表側鍍敷拉伸。即，伴隨著上述彎折加工而表面處理皮膜亦拉伸，故表面處理皮膜受到損傷而鍍鋅表面露出，該露出部的耐蝕性的劣化成問題。特別於彎曲加工的情形時，並非擠壓加工般的局部損傷，而是連續引起皮膜及鍍敷的損傷，故獲得加工部的耐蝕性非常困難。

第二課題在於確保表面處理皮膜的耐溶劑性。於上述加工步驟中，有時利用溶劑將皮膜表面的油分的附著污漬或以標記油墨（magic）書寫的記號擦去，此時，頻繁觀察到由於溶劑而表面處理皮膜剝離、或發白而變色（白化）的現象。於表面處理皮膜剝離的情形時，無法充分獲得鍍鋅鋼板的耐蝕性，另外若表面處理皮膜白化則外觀品質下降。

第三課題在於確保表面處理皮膜的塗佈性。如上所述般經加工的表面處理鍍鋅鋼板有時暫且利用鹼清洗劑等對



表面進行清洗(鹼脫脂)，使表面清潔後進行塗佈。因此，有時需求鹼脫脂後的面塗塗佈性，但現狀為找不到對該特性進行了研究的公知文獻。

第四課題在於確保耐黑變性。鍍鋅鋼板於長期曝露在濕度或溫度高的環境下時，容易產生鍍敷表面變為黑色的黑變現象。黑變現象特別於具有含有 Mg、Al 等元素的鍍敷層時變明顯，因此對於鍍鋅鋼板的表面處理皮膜，亦要求耐黑變性優異。

第五課題在於確保表面處理皮膜的耐汗性。除了上述黑變現象以外，於人直接觸摸含有 Mg、Al 等元素的鍍鋅鋼板時，可確認到其觸摸部分隨時間經過而變為黑色的現象。該現象是由於弱酸性的人汗附著於鋼板而鋼板表面變為黑色的現象。因此，鍍鋅鋼板的表面處理皮膜亦要求即便汗附著亦不變為黑色、即耐汗性優異。

如上所述，期望實施了各種特性優異的表面處理的鍍鋅鋼板。此處，若列舉先前的與無鉻有關的技術，則如下。

即，專利文獻 1 中揭示有一種將含有水分散性二氧化矽、醇酸樹脂及三烷氧基矽烷化合物的水溶液塗佈於金屬表面，並進行乾燥而形成皮膜的方法。

另外，專利文獻 2 及專利文獻 3 中分別揭示有使用包含羥基吡喃酮化合物衍生物的水溶性樹脂以對金屬材料賦予耐蝕性為目的之表面處理方法、及使用羥基苯乙烯化合物的水溶液或水分散性聚合物來對金屬材料賦予耐蝕性的方法。

進而，專利文獻 4 中揭示有一種使用以特定比率調配有水系樹脂、膠體二氧化矽及釩酸銨的表面處理劑的技術。

然而，該些任一技術均未開發出賦予可代替鉻酸鹽皮膜的耐蝕性的皮膜。

除外，專利文獻 5 中揭示有一種包含有機樹脂及含硫羰基的化合物的表面處理皮膜的技術，但鹼脫脂後的耐蝕性不可謂充分。

專利文獻 6 中揭示有一種利用在矽酸鋰水溶液中包含有機樹脂、矽烷偶合劑及固體潤滑劑的處理液來處理金屬板表面的技術，但由於無機成分容易形成硬的高分子，故彎折加工等的加工部的耐蝕性變得不充分。另外，由於含有鹼金屬，故塗佈的二次密接性差。

專利文獻 7 中揭示有一種使用以特定比率含有含羧基的聚胺酯樹脂、乙烯-不飽和羧酸共聚物水分散液、二氧化矽粒子及矽烷偶合劑的樹脂水性液來形成樹脂皮膜的技術，但耐溶劑性或加工部耐蝕性不充分。

專利文獻 8 中揭示有一種具有以特定比例含有胺酯系樹脂、潤滑劑、無機膠體化合物及矽烷偶合劑的皮膜的鋼板，但該鋼板是以電鍍塗佈為前提而設計，雖然電鍍塗佈性優異，但加工部耐蝕性等不可謂充分。

專利文獻 9 中揭示有一種將矽烷偶合劑與胺酯樹脂混合並將 pH 值調整為 2.5~4.5 的表面處理液，但鹼脫脂後的耐蝕性差，耐溶劑性亦不充分。

專利文獻 10 中揭示有一種使用以特定比例含有水性

分散樹脂、二氧化矽粒子及有機鈦酸酯的處理液來形成皮膜的技術，但加工部的耐蝕性不充分。

於專利文獻 11 及專利文獻 12 中，分別揭示有使用含有特定的水性環氧樹脂分散體、胺酯樹脂分散體、矽烷偶合劑、磷酸及/或磷酸化合物以及一分子中具有 1 個～5 個氟的化合物的處理液來形成皮膜的技術，但由於耐鹼性或多或少不足，故鹼脫脂後的耐蝕性或塗佈性有改善的餘地。另外，加工部耐蝕性或耐溶劑性亦有改善的餘地。

專利文獻 13 中揭示有一種使用含有特定的樹脂化合物、鈦化合物及含特定金屬的金屬化合物的處理液來形成皮膜的技術，但由於耐鹼性不充分，故無法獲得鹼脫脂後的耐蝕性，另外加熱時容易黃變等問題並未解決。

專利文獻 14 中揭示有一種使用以特定比例含有特定樹脂化合物、具有陽離子性官能基的陽離子胺酯樹脂、具有反應性官能基的矽烷偶合劑、Ti 化合物及酸化合物的處理劑來形成皮膜的技術。根據該技術，可獲得耐蝕性或耐指紋性優異的皮膜，但關於鹼脫脂後的耐蝕性、加工部的耐蝕性、耐溶劑性未作研究，該些性能的抑制有改善的餘地。

專利文獻 15 中揭示有一種與含有選自陽離子性及非離子性胺酯樹脂中的至少一種水系樹脂、特定的樹脂化合物、含特定金屬的金屬化合物及水的表面處理劑有關的技術，但仍是關於耐鹼性、加工部的耐蝕性、耐溶劑性未作研究，無法充分獲得該些特性。

專利文獻 16 中揭示有一種使用以特定比例含有陽離子性胺酯、陽離子性酚系聚縮合物、鈦及含特定金屬的化合物的表面處理劑的技術，但關於耐溶劑性或塗佈性未作研究，該些特性不可謂充分。

#### 先前技術文獻

#### 專利文獻

專利文獻 1：日本專利特開昭 53-121034 號公報

專利文獻 2：日本專利特公昭 57-44751 號公報

專利文獻 3：日本專利特開平 1-177380 號公報

專利文獻 4：日本專利特開平 11-310757 號公報

專利文獻 5：日本專利特開 2000-248369 號公報

專利文獻 6：日本專利特開平 11-58599 號公報

專利文獻 7：日本專利特開 2006-43913 號公報

專利文獻 8：日本專利第 3573307 號公報

專利文獻 9：日本專利特開 2001-59184 號公報

專利文獻 10：日本專利特開 2003-155451 號公報

專利文獻 11：日本專利特開 2006-82365 號公報

專利文獻 12：日本專利特開 2004-238716 號公報

專利文獻 13：日本專利特開 2001-181860 號公報

專利文獻 14：日本專利第 3883831 號公報

專利文獻 15：日本專利第 4078044 號公報

專利文獻 16：日本專利特開 2006-152436 號公報

#### 【發明內容】

本發明的目的在於解決先前技術所具有的上述各種問

題，提供一種可於金屬材料表面上形成耐蝕性優異的皮膜，另外彎折加工部的耐蝕性、鹼脫脂後的耐蝕性、耐溶劑性、鹼脫脂後的塗佈性及耐黑變性優異，進而耐汗性亦優異的鍍鋅鋼板用的無鉻表面處理液，並且提供一種使用該表面處理液的鍍鋅鋼板及其製造方法。

為了有利地解決上述各種課題，發明者等人進行了潛心研究。

結果新發現，藉由使用以特定比例含有特定的樹脂化合物、特定的具有陽離子性的胺酯樹脂乳液、具有特定的官能基的矽烷偶合劑、特定的有機 Ti 螯合化合物、四價的鈦化合物或鉬酸化合物進而氟化合物的表面處理液對鍍鋅鋼板的表面進行處理，可形成耐蝕性優異自不待言，耐溶劑性或塗佈性、耐黑變性、進而耐汗性亦優異的皮膜，而且儲存後亦不發生該皮膜特性的劣化。

本發明是根據此種見解而完成，其主旨構成如下。

1.一種鍍鋅鋼板用的表面處理液，其特徵在於：以滿足下述(1)～(6)的條件的範圍而含有以下成分，且 pH 值為 4～5：

下述通式(I)所表示的具有雙酚骨架的樹脂化合物(A)；

具有選自一級胺基～三級胺基及四級銨鹽基中的至少一種陽離子性官能基的陽離子性胺酯樹脂乳液(B)；

具有選自含活性氫的胺基、環氧基、巰基及甲基丙烯醯氧基中的至少一種反應性官能基的一種以上的矽烷偶合

劑 (C);

有機鈦螯合化合物 (D);

四價的鈮化合物 (E);

鉬酸化合物 (F);

氟化合物 (G); 及

水 (H);

(1) 相對於上述樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ , 陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 的固體成分量  $(B_s)$  以重量比  $[(B_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.10~0.30;

(2) 相對於上述樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ , 矽烷偶合劑 (C) 的固體成分量  $(C_s)$  以重量比  $[(C_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.60~0.85;

(3) 相對於上述有機鈦螯合化合物 (D) 的鈦換算量  $(D_{Ti})$ , 上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分量  $(C_s)$  以重量比  $\{(C_s) / (D_{Ti})\}$  計為 50~70;

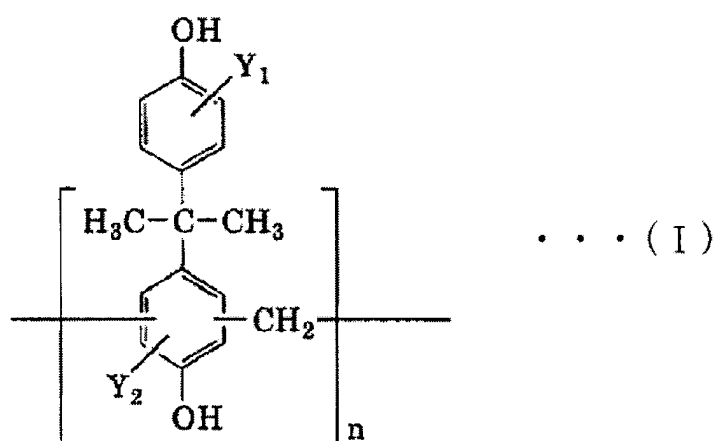
(4) 相對於上述有機鈦螯合化合物 (D) 的鈦換算量  $(D_{Ti})$ , 上述四價的鈮化合物 (E) 的鈮換算量  $(E_v)$  以重量比  $\{(E_v) / (D_{Ti})\}$  計為 0.30~0.50;

(5) 相對於上述樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計

量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，上述鉬酸化合物 (F) 的鉬換算量 ( $F_{Mo}$ ) 以重量比  $[(F_{Mo}) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.003~0.03；

(6) 相對於上述樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，上述氟化合物 (G) 的氟換算量 ( $G_F$ ) 以重量比  $[(G_F) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.01~0.1；

[化 1]

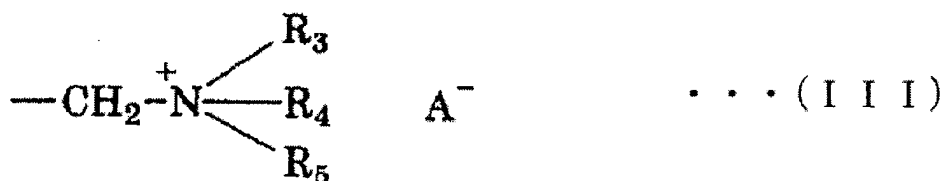


式 (I) 中，鍵結於苯環的  $Y_1$  及  $Y_2$  分別相互獨立為氫原子或以下的通式 (II) 或通式 (III) 所表示的 Z 基，每 1 個苯環的 Z 基的取代數的平均值為 0.2~1.0；n 表示 2~50 的整數；

[化 2]



[化 3]



式 (II) 及式 (III) 中， $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  及  $\text{R}_5$  分別相互獨立表示氫原子、碳數 1~10 的烷基或碳數 1~10 的羥基烷基， $\text{A}^-$  表示氫氧根離子或酸根離子。

2. 如上述 1 所述之鍍鋅鋼板用的表面處理液，其中上述表面處理液更含有蠟 (W)，

該蠟 (W) 的固體成分量 ( $\text{W}_s$ ) 以相對於樹脂化合物 (A) 及陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 的固體成分合計量  $\{(\text{A}_s) + (\text{B}_s)\}$  的重量比  $[(\text{W}_s) / \{(\text{A}_s) + (\text{B}_s)\}]$  計，在 0.2~0.4 的範圍內。

3. 一種鍍鋅鋼板的製造方法，其特徵在於：將如上述 1 或 2 所述之表面處理液以乾燥後的附著量成為每單面  $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$  的範圍而塗佈於鍍鋅鋼板的表面上，繼而以到達板溫為  $50^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$  進行乾燥。

4. 一種鍍鋅鋼板，於表面具有每單面的附著量為  $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$  的表面處理皮膜，此鍍鋅鋼板的特徵在於：



該表面處理皮膜是將如上述 1 或 2 所述之表面處理液塗佈於鋼板表面上，以到達板溫為  $50^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$  進行乾燥而獲得。

### [發明的效果]

根據本發明，可形成具有不遜於鉻酸鹽皮膜的耐蝕性而且於製造製程中導入的彎折加工部的耐蝕性、耐溶劑性、鹼脫脂後的塗佈性、耐黑變性、進而耐汗性優異的皮膜，可獲得與先前品相比較更富實用性的無鉻鍍鋅鋼板。

### 【實施方式】

以下，對本發明加以具體說明。

成為本發明的表面處理鋼板的基質的鋼板(處理原板)是以冷軋鋼板作為基質的家電、建材、汽車零件用的鍍鋅鋼板。特別是為了表現出本發明的表面處理液的效果，較理想為鍍鋅鋼板。

鍍鋅鋼板可使用電鍍鋅鋼板、熔融鍍鋅鋼板、鍍鋅-鋁合金鋼板、鍍鋅-鐵合金鋼板、鍍鋅-鎂鋼板、鍍鋅-鋁-鎂合金鋼板等。再者，本發明亦可應用於鍍鋁鋼板、鍍鋁-Si 合金鋼板、鋁片等鋁系材料，但較佳為應用於鍍鋅鋼板。

另外，鍍鋅鋼板亦可為以使鍍鋅鋼板的耐黑變性提高為目的而於鍍敷中微量添加 Ni 或 Co，或使用含有 Ni、Co、Fe 的酸或鹼性的水溶液使該些金屬於鍍鋅鋼板的表面析出而成的鍍鋅鋼板。

繼而，對本發明的表面處理液加以說明。

本發明的表面處理液的特徵在於：含有 (A) 下述通

式(I)所表示的樹脂化合物，(B)陽離子性胺酯樹脂乳液，(C)具有選自含活性氫的胺基、環氧基、巰基及甲基丙烯醯氧基中的至少一種反應性官能基的一種以上的矽烷偶合劑，(D)有機鈦螯合化合物，(E)四價的鈮化合物，(F)鉬酸化合物，(G)氟化合物及(H)水；

此處，相對於樹脂化合物(A)、陽離子性胺酯樹脂乳液(B)及矽烷偶合劑(C)的固體成分合計量 $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，陽離子性胺酯樹脂乳液(B)的固體分量 $(B_s)$ 以重量比 $[(B_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ 計為0.10~0.30；

相對於樹脂化合物(A)、陽離子性胺酯樹脂乳液(B)及矽烷偶合劑(C)的固體成分合計量 $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，矽烷偶合劑(C)的固體分量 $(C_s)$ 以重量比 $[(C_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ 計為0.60~0.85；

相對於有機鈦螯合化合物(D)的鈦換算量 $(D_{Ti})$ ，矽烷偶合劑(C)的固體分量 $(C_s)$ 以重量比 $\{(C_s) / (D_{Ti})\}$ 計為50~70；

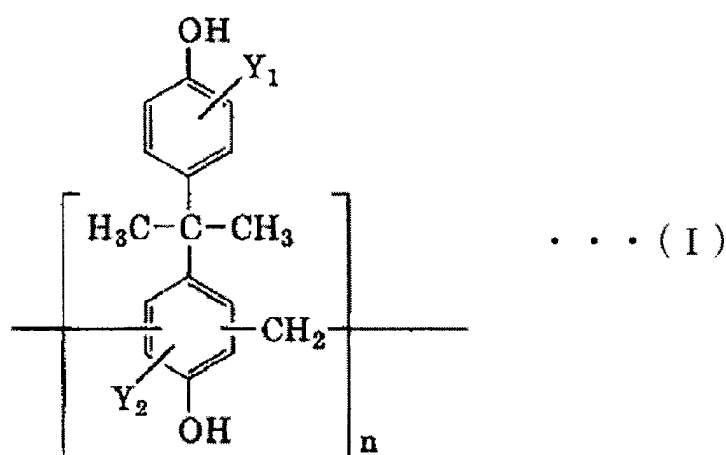
相對於有機鈦螯合化合物(D)的鈦換算量 $(D_{Ti})$ ，四價的鈮化合物(E)的鈮換算量 $(E_v)$ 以重量比 $((E_v) / (D_{Ti}))$ 計為0.30~0.50；

相對於樹脂化合物(A)、陽離子性胺酯樹脂乳液(B)及矽烷偶合劑(C)的固體成分合計量 $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，鉬酸化合物(F)的鉬換算量 $(F_{Mo})$ 以重量比 $[(F_{Mo}) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ 計為0.003~0.03；

相對於樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，上述氟化合物 (G) 的氟換算量 ( $G_F$ ) 以重量比  $[(G_F) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.01~0.1；

而且，pH 值為 4~5。

[化 4]

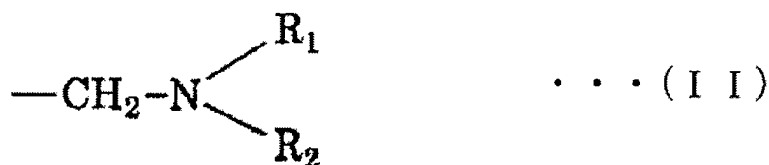


式 (I) 中，鍵結於苯環的  $Y_1$  及  $Y_2$  分別相互獨立為氫原子、以下的通式 (II) 或通式 (III) 所表示的 Z 基，每 1 個苯環的 Z 基的取代數的平均值為 0.2~1.0。 $n$  表示 2~50 的整數。

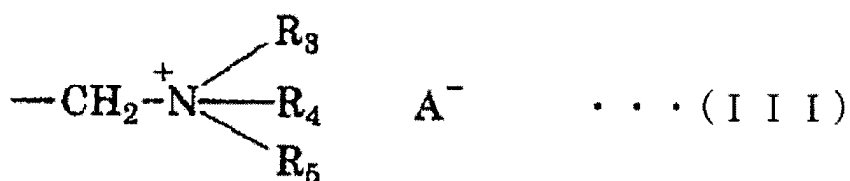
此處，所謂 Z 基的取代數的平均值，是指將總 Z 基導入數除以總苯環數（即  $2n$ ）所得的數值。本發明中，於選擇 Z 基作為  $Y_1$ 、 $Y_2$  時，樹脂化合物 (A) 具有一級胺基~三級胺基及四級銨鹽基的陽離子性官能基，因此相對於本發明中作為對象的酸性（pH 值為 4~5）的表面處理液可

更穩定地溶解。另外，本發明中，將平均聚合度  $n$  設定為 2~50。若  $n$  小於 2 則耐蝕性賦予效果變得不充分，另一方面，若  $n$  超過 50 則由於水溶性下降、增稠等而於處理液中的穩定性下降，從而儲存穩定性變得不充分。

[化 5]



[化 6]



式 (II) 及式 (III) 中， $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  及  $\text{R}_5$  分別相互獨立表示氫原子、碳數 1~10 的烷基或碳數 1~10 的羥基烷基。若烷基或羥基烷基的碳數超過 10，則無法使樹脂化合物 (A) 充分溶解於水中，於處理液中變得不穩定而無法應用。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  及  $\text{R}_5$  的具體例可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、羥基乙基、2-羥基丙基、羥基異丁基等。

A-表示氫氧根離子或酸根離子。酸根離子的具體例可列舉乙酸根離子、磷酸根離子、甲酸根離子等。

通式 (I) 所表示的樹脂化合物 (A) 為雙酚-甲醛縮合物，其合成方法並無限定，例如可藉由在鹼觸媒的存在下使甲醛及胺作用於雙酚 A 而獲得。

本發明的表面處理液中的陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 只要具有選自一級胺基～三級胺基及四級銨鹽基中的至少一種陽離子性官能基作為陽離子性官能基，則對作為構成單體成分的多元醇、異氰酸酯成分及聚合方法並無特別限定。陽離子性官能基例如可列舉胺基、甲基胺基、乙基胺基、二甲基胺基、二乙基胺基、三甲基胺基、三乙基胺基等，只要為一級胺基～三級胺基或四級銨鹽基，則並無特別限定。

本發明的表面處理液中的矽烷偶合劑 (C) 只要為具有選自含活性氫的胺基、環氧基、巰基及甲基丙烯醯氧基中的至少一種反應性官能基的一種以上的矽烷偶合劑，則並無特別限定。特佳為具有 3 個烷氧基的三烷氧基矽烷。若列舉具體例，則可使用 N-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷等。

本發明的表面處理液中的有機鈦螯合化合物 (D) 可列舉乙醯丙酮酸鈦、伸辛基乙醇酸鈦、四乙醯丙酮酸鈦、乙基乙醯乙酸鈦等。硝酸鈦、硫酸鈦、乙酸鈦、磷酸鈦、碳酸鈦等無機鹽類無法穩定地溶解於本發明的處理液中，

或不發揮耐蝕性提高效果，故欠佳。再者，於將有機鈦螯合化合物溶解於水中而使用時，鈦以螯合錯合物的形式而溶解，故較佳為不添加對該錯合物造成影響的極性高的水溶性溶劑或過氧化物。

本發明的表面處理液中使用的四價的鈮化合物 (E) 亦無特別限定，具體可列舉硫酸鈮、二氯化鈮、磷酸鈮、草酸鈮、乙醯丙酮酸鈮等。五價的鈮化合物由於水溶性高，故自皮膜的溶出性亦高，耐蝕性提高效果少，因此於本發明中不使用。另外，作為本發明的表面處理液中所使用的四價的鈮化合物，產生  $\text{VO}^{2+}$  (鈮) 離子的鈮化合物的耐蝕性提高效果高而最佳。

本發明的表面處理液中所使用的鉬酸化合物 (F) 的種類亦無特別限定，具體可列舉鉬酸、鉬酸銨、鉬酸鈉、鉬酸鉀、鉬酸鎂、鉬酸鋅等，另外亦可列舉磷鉬酸、磷鉬酸銨、磷鉬酸鈉等。本發明中，較佳為使用選自該些鉬酸化合物中的一種以上。

本發明具有以下特徵：於表面處理液中添加氟化合物 (G) 作為耐汗性改善成分。此處，氟化合物 (G) 的種類並無特別限定，具體可列舉氫氟酸、氫氟矽酸、氫氟硼酸、氟鈦酸、氫氟鋁酸等酸及該些酸的鹽。本發明中，較佳為使用選自該些氟化合物中的一種以上。

於本發明的表面處理液中，必須將相對於樹脂化合物 (A)、陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$  的陽離子性

胺酯樹脂乳液(B)的固體分量( $B_s$ )設定為以重量比 $[(B_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ 計為 0.10~0.30。若上述重量比小於 0.10, 則胺酯樹脂的比例過少而彎曲加工部的耐蝕性、耐熱性及表面處理液的儲存穩定性劣化。另一方面, 若上述重量比超過 0.30 則耐溶劑性差。更佳為 0.12~0.28。

另外, 於本發明的表面處理液中, 必須將相對於樹脂化合物(A)、陽離子性胺酯樹脂乳液(B)及矽烷偶合劑(C)的固體成分合計量 $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ 的矽烷偶合劑(C)的固體分量( $C_s$ )設定為以重量比 $[(C_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$ 計為 0.60~0.85。若上述重量比小於 0.60 則耐溶劑性差, 若上述重量比超過 0.85 則彎曲加工部的耐蝕性或表面處理液的儲存穩定性下降。更佳為 0.65~0.80。

於本發明的表面處理液中, 將相對於有機鈦螯合化合物(D)的鈦換算量( $D_{Ti}$ )的矽烷偶合劑(C)的固體分量( $C_s$ )設定為以重量比 $\{(C_s) / (D_{Ti})\}$ 計為 50~70。若上述重量比小於 50 則加工部的耐蝕性或儲存穩定性差, 若上述重量比超過 70 則皮膜的溶出性變高, 鹼脫脂後的塗佈性下降。較佳為 55~65。

再者, 於計算本發明的重量比的方面, 矽烷偶合劑(C)的固體分量的重量( $C_s$ )是設定為烷氧基矽烷( $R-Si(-OR_1)_3$ )水解而成為矽烷醇( $R-Si(-OH)_3$ )的狀態的重量。其原因在於, 將矽烷偶合劑溶解於水中的情形時, 其大部分水解, 因水解而生成的醇於將本發明的處理液塗佈乾燥而形成皮

膜時揮發，不作為有效成分而發揮作用。

於本發明的表面處理液中，將相對於有機鈦螯合化合物 (D) 的鈦換算量 ( $D_{Ti}$ ) 的四價的鈮化合物 (E) 的鈮換算量 ( $E_V$ ) 設定為以重量比 ( $E_V/D_{Ti}$ ) 計為 0.30~0.50。若上述重量比小於 0.30 則耐蝕性差，若上述重量比超過 0.50 則鹼脫脂後的塗佈性下降。較佳為 0.35~0.48。

於本發明的表面處理液中，將相對於樹脂化合物 (A)、陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$  的鉬酸化合物 (F) 的鉬換算量 ( $F_{Mo}$ ) 設定為以重量比  $[(F_{Mo}) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.003~0.03。若上述重量比小於 0.003 則耐黑變性差，若上述重量比超過 0.03 則無法獲得表面處理液的儲存穩定性。為了獲得更高度的耐黑變性，較佳為 0.006 以上。

於本發明的表面處理液中，將相對於樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$  的上述氟化合物 (G) 的氟換算量 ( $G_F$ ) 設定為以重量比  $[(G_F) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.01~0.1。若上述重量比小於 0.01 則耐汗性差，若上述重量比超過 0.1 則無法獲得耐蝕性及表面處理液的儲存穩定性。為了獲得更高度的耐汗性，較佳為 0.07 以下。

本發明的表面處理液將 pH 值設定為 4~5。若 pH 值小於 4，則自實施表面處理的鍍鋅鋼板的鍍數層的鋅的溶



出變多，耐蝕性下降。另一方面，若 pH 值超過 5 則無法獲得表面處理液的穩定性。

此處，將 pH 值調整為 4~5 時所使用的酸性劑較佳為磷酸、乙酸、甲酸、氫氟酸、氟化物等，硫酸、硝酸等強酸欠佳。其原因在於，若使用硫酸或硝酸，則可見於 pH 值調整時由於 pH 衝擊（局部且急遽的 pH 值變化）而陽離子酚或陽離子胺酯於表面處理液中成為凝膠狀物的傾向，另外，隨此而形成的鹽的溶出性高，導致耐蝕性下降。乙酸、甲酸由於為弱酸故適於調整 pH 值。進而，該些酸由於揮發性高，於本發明的化學劑的乾燥時揮發，皮膜中的殘存少，故即便過剩添加而性能下降亦少，就此方面而言亦較佳。另一方面，於 pH 值變得過低的情形等時，將 pH 值調整為 4~5 時所使用的鹼性劑較佳為氨水或沸點為 100℃ 以下的胺。再者，若使用 NaOH 或 KOH 等強鹼性劑，則可能由於與強酸性劑同樣地產生 pH 衝擊而生成凝膠狀物，故使用 NaOH 或 KOH 等欠佳。

本發明中所使用的水（H）較佳為對樹脂化合物（A）、陽離子性胺酯樹脂乳液（B）、矽烷偶合劑（C）、有機鈦螯合化合物（D）各成分及用於調整 pH 值的酸成分或鹼成分的影響少。例如，作為雜質而含有於水中的 Mg、Ca、Si 等硬度上升成分可能使本發明的樹脂化合物（A）或陽離子性胺酯樹脂乳液（B）的溶解性或分散性下降，導致產生該些物質的凝聚物，故欠佳。

另外，於作為雜質而含有於水中的 Na 或 Cl 等殘存於

皮膜中的情形時，有時使耐蝕性下降，或使塗佈密接性下降。因此，所使用的水（H）較佳為雜質少，例如較佳為其導電度小於  $100\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ，更佳為  $50\ \mu\text{S}/\text{cm}$  以下，進而佳為  $10\ \mu\text{S}/\text{cm}$  以下。

再者，本發明的表面處理液的固體成分濃度較佳為以於  $110^\circ\text{C}$  下乾燥了 2 小時之時的固體成分濃度計為 4 wt% ~ 20 wt%。其原因在於，若將固體成分濃度設定為 4 wt% ~ 20 wt% 的範圍，則下文將述的表面處理膜的附著量的確保變容易，另外表面處理液的儲存穩定性亦優異。

以上，對本發明的表面處理液的基本成分進行了說明，但本發明中，視需要亦可更含有以下成分。

即，本發明中，可於表面處理液中含有蠟（W）以確保皮膜的潤滑性。

蠟（W）較佳為以如下方式而調配：蠟（W）的固體分量（ $W_s$ ）以相對於樹脂化合物（A）及陽離子性胺酯樹脂乳液（B）的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s)\}$  的重量比  $[(W_s) / \{(A_s) + (B_s)\}]$  計，成為 0.2 ~ 0.4。若上述含量為 0.2 以上，則可獲得所需的潤滑性，另一方面，若將上述含量設定為 0.4 以下，則可確保潤滑性，另外於經濟方面有利，進而不使耐蝕性下降，故較佳。更佳為 0.3 ~ 0.4。

本發明中所用的蠟（W）較佳為使用選自熔點為  $70^\circ\text{C}$  ~  $120^\circ\text{C}$  的蠟中的至少一種以上，具體例可列舉聚乙烯蠟、氧化聚乙烯蠟、聚丙烯蠟、微晶蠟等。若熔點為  $70^\circ\text{C}$  以上

則可獲得所需的潤滑性，若將熔點設定為  $120^{\circ}\text{C}$  以下則可獲得不過硬的皮膜，同時可獲得所需的潤滑性。

蠟 (W) 較佳為利用乳化劑而穩定地分散於水中而成的乳液，粒徑較佳為  $0.08\text{ }\mu\text{m}\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ 。若粒徑為  $0.08\text{ }\mu\text{m}$  以上，則可獲得所需的潤滑性的效果，另外不會增加若乳化劑的使用量，故耐鹼性或塗佈性不會下降。另一方面，若設定為  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  以下的粒徑，則不會產生由於蠟 (W) 的比重變低所致的於處理液中的上浮分離，儲存穩定性優異，故較佳。

進而，本發明的表面處理液中，視需要亦可添加消泡劑或濡濕性提昇劑。消泡劑的種類並無特別限定，例如可使用聚矽氧系或脂肪酸系的乳液型等。所謂濡濕性提昇劑，是指降低表面處理液的表面張力，使對鍍鋅鋼板的濡濕性提昇，提高外觀均勻性的添加劑。濡濕性提昇劑可列舉水溶性溶劑例如乙醇、第三丁醇、丁基溶纖劑等，但不限定於該些溶劑。另外，含有乙炔的濡濕性提昇劑等亦兼具消泡效果，故較為合適。本發明的表面處理液中，亦可添加硝酸鎳、硝酸鉍等硝酸鹽以進一步使耐黑變性提高。如上所述，硝酸會產生 pH 衝擊，但若為硝酸鹽則不會產生 pH 衝擊。

繼而，對使用上述表面處理液的鍍敷鋼板的製造方法及藉由此製造方法而獲得的鍍敷鋼板加以說明。

於使用本發明的表面處理液在鍍敷鋼板上形成表面處理皮膜的情形時，必須將表面處理液塗佈於鍍敷鋼板上，

以到達板溫為  $50^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$  進行乾燥，於該鋼板表面上形成每單面的附著量為  $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$  的表面處理皮膜。

此時，若表面處理皮膜的每單面的附著量小於  $0.2 \text{ g/m}^2$ ，則無法獲得充分的耐蝕性，另一方面，若表面處理皮膜的每單面的附著量超過  $1.8 \text{ g/m}^2$ ，則附著量的效果飽和，不僅於經濟方面不利而且使塗佈性下降。因此，每單面的附著量是設定為  $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$ ，較佳為  $0.3 \text{ g/m}^2 \sim 1.6 \text{ g/m}^2$ ，更佳為  $0.4 \text{ g/m}^2 \sim 1.4 \text{ g/m}^2$ 。

作為將本發明的表面處理液塗佈於鍍敷鋼板上的方法，可為輥塗佈機（三輥方式、兩輥方式等）、擠壓式塗佈機、模塗佈機等先前公知的任意方法。另外，亦可於利用擠壓式塗佈機等的塗佈處理或浸漬處理、噴射處理後藉由氣刀法或輥擠壓法來調節塗佈量，進行外觀的均勻化、膜厚的均勻化。

將本發明的表面處理液塗佈（coating）於鍍敷鋼板上後，較佳為不進行水洗而進行加熱乾燥。乾燥機構可使用吹風機、熱風爐、高頻感應加熱爐、紅外線爐等。如上所述，乾燥是將鍍敷鋼板本身的到達板溫調整為  $50^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$  的範圍。若到達板溫低於  $50^{\circ}\text{C}$  則皮膜中大量殘留水分，耐蝕性變得不充分。另一方面，若到達板溫超過  $180^{\circ}\text{C}$ ，則不僅不經濟而且皮膜變得又硬又脆，加工部的耐蝕性下降。

具有藉由上述方法而形成的表面處理皮膜的本發明的鍍敷鋼板亦可進一步於其表面上塗佈樹脂皮膜而獲得更高

度的耐蝕性。

再者，藉由本發明的表面處理液而形成的表面處理皮膜對鍍敷鋼板的單面、兩面實施均可。

繼而，對本發明的作用加以說明。可推測本發明的表面處理液中各成分具有如下作用，但本發明不受該些推測的任何限制。

本發明的表面處理液中，樹脂化合物 (A)、陽離子性胺酯樹脂乳液 (B)、矽烷偶合劑 (C) 為主成分，藉由該些主成分而形成皮膜的骨架。

將含有具有陽離子性官能基 (上述通式 (II) 或通式 (III)) 的樹脂化合物 (A) 的表面處理液的 pH 值調整為弱酸性，藉此表面處理液增加穩定性，而確保儲存穩定性。另外，藉由賦予陽離子性，樹脂化合物 (A) 不溶於鹼溶液中，而成為具有耐鹼性的皮膜。進而，藉由選擇雙酚作為樹脂化合物 (A) 的酚的骨架，而難以溶解於極性溶劑中 (耐溶劑性的賦予)，從而密接性、耐蝕性提高。

然而，上述樹脂化合物 (A) 容易因加熱而帶有黃色 (耐熱黃變的下降)，而且容易成為硬的皮膜。因此，本發明中藉由調配陽離子性胺酯樹脂乳液 (B)，而緩和酚樹脂的硬度，確保加工部的耐蝕性。

陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 具有上述效果，但另一方面，相對於極性溶劑而皮膜容易剝離。因此，本發明中，以確保 (對極性溶劑的) 耐溶劑性及耐黃變性為目的，而調配矽烷偶合劑 (C)。矽烷偶合劑 (C) 由於末端的烷氧

基水解生成活性的矽烷醇基 (Si-OH)，故有助於與原材料 (鍍鋅層) 或上塗塗膜(top coating)的密接性提昇。進而，矽烷偶合劑 (C) 的一部分進行脫水縮合而產生矽氧烷鍵 (Si-O-Si)，該矽氧烷鍵連續而聚合物化 (聚矽氧烷化: -Si-O-Si-O-Si-)。藉此，成為極穩定的結構，可對皮膜賦予耐蝕性、耐溶劑性、耐黃變性。

因此可認為，藉由以適當的比例使用作為表面處理液的主成分的樹脂化合物(A)、陽離子性胺酯樹脂乳液(B)、矽烷偶合劑(C)，能以良好的平衡而獲得各種性能。然而，僅使用上述主成分的情況下，無法獲得對先前的課題及黑變現象的課題的滿足的解決對策。因此，本發明的表面處理液中除了上述主成分以外，將有機鈦螯合化合物(D)作為必需成分。可推測，有機鈦螯合化合物(D)於將表面處理液乾燥而形成皮膜時，作為促進聚矽氧烷化的觸媒而發揮作用。藉此，皮膜的耐鹼性飛躍性地提高，鹼脫脂後的耐蝕性提高並且耐溶劑性或塗佈性亦提高。

為了獲得上述效果，如上所述，需要根據矽烷偶合劑(C)的量而決定的預定量的有機鈦螯合化合物(D)。於其量少時無法獲得所需的效果，於其量過剩時聚矽氧烷過於增加而成為又硬又脆的皮膜，加工部的耐蝕性下降。另外，由有機鈦螯合化合物(D)所致的聚矽氧烷化理想的是於皮膜形成時受到促進，但由於在表面處理液的儲存時亦促進聚矽氧烷化，故於其含量過剩的情形時，儲存穩定性(增稠・凝膠化的抑制)下降，儲存後無法獲得與儲存前

相同的品質。

另外，本發明的表面處理液中將四價的釩化合物 (E) 亦作為必需成分。可推測於本發明中，四價的釩化合物 (E) 作為腐蝕的抑制劑（例如鋅的鈍態化）而發揮作用。特別是具有一個氧的釩離子  $[VO^{2+}]$  於濕潤環境下難以溶出，留在皮膜中並且發揮抑制劑效果，故可推測，即便於鍍敷鋼板受到彎折加工般的強加工而表面處理皮膜或鍍敷表面自身發生延性損傷的情形時，該部分的耐蝕性或鹼脫脂後的耐蝕性亦提高。再者，發明者們推測，該效果是以具有陽離子性官能基的皮膜骨架較為適當作為前提，且是藉由與同樣以陽離子的形式存在的 Ti 的合成效果而達成。

進而，本發明的表面處理液中亦將鉬酸化合物 (F) 作為必需成分。於本發明中，可藉由添加鉬酸化合物 (F) 而獲得優異的耐黑變性。鍍鋅的黑變是與鍍敷的種類（電氣、熔融）無關而產生，特別是熔融鍍鋅中，為了提高耐蝕性或提高鍍鋅與原材料（鐵板）的密接性而添加有 Mg 或 Al，該些金屬於鍍鋅的鍍敷界面或鍍敷的表層濃化而促進黑變，變得更黑。另外已知，若進行提高鍍鋅的耐白鏽性的表面處理，則耐黑變性下降。

如上所述，鍍鋅於高溫高濕的條件下黑變的現象的原因雖尚未明確，但通常認為，於鍍鋅最表面生成的氧化鋅被奪去氧，轉變成缺氧型的氧化鋅，或由於在鋅的腐蝕（氧化）的過程中未充分供給氧而成為缺氧型的氧化鋅，該缺氧型的氧化鋅看起來呈黑色。

本發明中，藉由將鉬酸化合物導入至表面處理皮膜中，可獲得優異的耐黑變性。其原因在於，鉬為過渡金屬，與氧鍵結而存在  $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$  的氧化物。進而，亦有與氧鍵結而成的鉬酸 ( $\text{MoO}_4^{2-}$ )。因此可認為，於本發明中，鉬酸 ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) 的一部分於高溫高濕下或腐蝕環境下轉變成鉬的氧化物 ( $\text{MoO}_3$  等)，由此對鍍鋅表面適當地供給氧，故不易形成缺氧型的氧化鋅。發明者們推定，藉由此種機制而獲得了抑制黑變的表面處理皮膜。

再者，本發明的表面處理液中，重要的是亦含有氟化合物 (G) 作為必需成分。

其原因在於，可藉由添加氟化合物 (G) 而獲得優異的耐汗性。於人直接觸摸鍍鋅鋼板的情形時，人的汗附著於鋼板，該部分隨時間經過而變為黑色。該變為黑色現象的產生機制雖尚未明確，但變黑色部中可見鍍鋅表層的輕微腐蝕。由此可認為，鍍鋅表層由於人的汗 (弱酸性) 受到弱氧化而成為腐蝕的基點，於鍍鋅的極表面緩慢成長，而此看起來呈黑色。即，發明者們推測氟化合物 (G) 的添加效果為，於表面處理液與鍍鋅鋼板表面接觸時，於鍍鋅表層生成 Zn、Al、Mg 的氟化物等難溶性化合物，鍍鋅表層變穩定，故可抑制人觸摸時的變黑。此時，容易生成  $\text{F}^-$  離子的氫氟酸或其鹽特別是耐汗性的提高效果大，故較佳。

#### 實例

將表 1 (表 1a 及表 1b) 所示的樹脂化合物 (A)、表 2



所示的陽離子性胺酯樹脂乳液 (B)、表 3 所示的矽烷偶合劑 (C)、表 4 所示的鈦化合物 (D)、表 5 所示的鈮化合物 (E)、表 6 所示的鉬酸化合物 (F)、表 7 所示的氟化合物 (G) 及表 8 所示的蠟 (W) 乳液適當混合而製備表面處理液。另外，使用表 9 所示的熔融鍍鋅鋼板作為處理原板。

例如，實例的表面處理液是以成為表 10-1～表 12-1 的組成的方式調配，利用乙酸及氨而調整為表 10-2～表 12-2 所示的 pH 值後，以於 110°C 下乾燥了 2 小時之時的固體成分濃度成為 10 wt% 的方式利用脫離子水進行製備。關於其他表面處理液，亦全部使用乙酸作為酸性成分、使用氨作為鹼性成分來調整 pH 值，將固體成分濃度設定為 10 wt%。再者，上述脫離子水是使用導電度為 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$  的離子交換水。

對表 13 所示的鍍敷鋼板的表面進行鹼脫脂處理，水洗乾燥後，藉由輥塗佈機將表 10～表 12 所示的表面處理液塗佈於單面，不進行水洗而以表 13 所示的各乾燥溫度成為到達板溫的方式進行加熱乾燥，製造具有表面處理皮膜的鍍敷鋼板。表面處理皮膜的每單面的附著量是藉由塗佈條件（輥的下壓力、旋轉速度等）來調整。將附著量示於表 13 中。

再者，附著量是藉由螢光 X 射線分析裝置對所調配的矽烷偶合劑 (C) 的 Si 進行定量，由 Si 附著量換算成皮膜附著量。

進行表面處理液及所製造的鍍鋅鋼板的品質（平面部

耐蝕性、彎曲加工部耐蝕性、鹼脫脂後的耐蝕性、耐黑變性、耐熱變色性、塗佈性、鹼脫脂後的塗佈性、耐溶劑性、儲存穩定性、耐汗性及潤滑性) 的各試驗，將結果示於表 14 中。再者，品質性能的評價是於以下條件下進行。

#### (1) 平面部耐蝕性

對各樣品進行鹽水噴霧試驗 (JIS-Z-2371-2000)，以經過 120 小時後的白鏽產生面積率進行評價。評價基準如下。

◎：白鏽產生面積率為 0%

○+：白鏽產生面積率小於 5%

○：白鏽產生面積率為 5%以上、小於 10%

○-：白鏽產生面積率為 10%以上、小於 20%

△：白鏽產生面積率為 20%以上、小於 40%

×：白鏽產生面積率為 40%以上

#### (2) 彎曲加工部的耐蝕性

將各樣品夾入至直徑為 2 mm 的棒 (不鏽鋼製) 間而彎曲 180°，使用虎鉗擰緊。對該經彎曲的樣品進行鹽水噴霧試驗 (JIS-Z-2371-2000)，以經過 72 小時後的彎曲加工部外 (表) 側的白鏽產生面積率進行評價。評價基準如下。

◎：彎曲加工部的白鏽產生面積率為 0%

○+：彎曲加工部的白鏽產生面積率小於 5%

○：彎曲加工部的白鏽產生面積率為 5%以上、小於 10%

○-：彎曲加工部的白鏽產生面積率為 10%以上、小於 40%

△：彎曲加工部的白鏽產生面積率為 40%以上、小於

80%

×：彎曲加工部的白鏽產生面積率為 80%以上

### (3) 鹼脫脂後的耐蝕性

將鹼脫脂劑 CL-N364S (日本 Parkerizing (股) 製造) 以 20 g/L 的濃度溶解於純水中，加溫至 60°C。將各樣品於該鹼溶液中浸漬 2 分鐘，取出後進行水洗並乾燥。對各樣品進行鹽水噴霧試驗 (JIS-Z-2371-2000)，以經過 72 小時後的白鏽產生面積率進行評價。評價基準如上述 (1) 的評價所示。

### (4) 耐黑變性

將各樣品於經控制為溫度 80°C、相對濕度 95% 的環境的恆溫恆濕機中靜置 24 小時，以此時的亮度 (L 值) 的變化 ( $\Delta L = \text{試驗後的 L 值} - \text{試驗前的 L 值}$ ) 來算出。評價基準如下。L 值是使用日本電色工業 (股) 製造的 SR2000，以 (Specular Component Excluded, SCE) 模式 (去除正反射光) 進行測定。

◎： $-6 \leq \Delta L$

○： $-10 \leq \Delta L < -6$

△： $-14 \leq \Delta L < -10$

×： $\Delta L < -14$

### (5) 耐熱變色性

將各樣品於紅外線感應爐中以 30 秒加熱至板溫為 500°C，保持 30 秒鐘後，目測觀察自然放置冷卻至室溫時的表面外觀。其評價基準如下。

◎：未變色

○：有極淡的褐色

△：變為淡褐色

×：變為褐色

#### (6) 塗佈性

對各樣品塗佈作為三聚氰胺醇酸系塗料的 Delicon(註冊商標) #700 (大日本塗料(股)製造)，於 130℃ 下煅燒 30 分鐘，形成膜厚為 30 μm 的塗膜後，於沸騰水中浸漬 2 小時，立即劃入到達方格 (10 個×10 個，1 mm 間隔) 的鋼生坯為止的切痕。進而，利用 Erichsen 擠壓機以切痕部成為外 (表) 側的方式實施 5 mm 擠壓加工，以膠帶進行貼著・剝離，測定塗膜的剝離面積。評價的基準如下。再者，Erichsen 擠壓條件是依據 JIS-Z-2247-2006 而設定為衝頭徑：20 mm、模具徑：27 mm、擠壓寬：27 mm。

◎：未剝離

○+：剝離面積小於 3%

○：剝離面積為 3% 以上、小於 10%

○-：剝離面積為 10% 以上、小於 20%

△：剝離面積為 20% 以上、小於 50%

×：剝離面積為 50% 以上

#### (7) 鹼脫脂後的塗佈性

進行與上述 (3) 相同的鹼脫脂，對該各樣品進行與上述 (6) 相同的塗佈性試驗。評價基準亦與上述 (6) 相同。

#### (8) 耐溶劑性

對含浸有甲醇的紗網 (gauze) 施加 4.90 N (500 gf) 的荷重而按壓於各樣品的表面, 以保持該荷重往返 10 次的方式摩擦。目測評價其摩擦痕。評價基準如下。

◎：無痕跡。

○+：自上方觀察時看不到痕跡，但傾斜觀察時稍許可見。

○：自上方觀察時看不到痕跡，但傾斜觀察時明顯可見。

○-：自上方觀察時稍許可見痕跡。

△：自上方觀察時明顯可見痕跡。

×：皮膜剝離。

#### (9) 儲存穩定性

將表 10 所示的各表面處理液於 40°C 的恆溫槽中保管 30 天。取出，目測研究各表面處理液的外觀並進行評價。評價基準如下。

◎：未變化

○：可見極微量的沈澱

△：可見微量的沈澱，或黏度稍許變高

×：可見大量的沈澱，或凝膠化

#### (10) 耐汗性

於各樣品的表面滴加依據 JIS B7001-1995 的人工汗 10  $\mu$ L，將矽製的橡膠塞按壓於滴加部，製作一定面積的經人工汗污染的部位。將該試驗片於經控制為溫度 40°C、相對濕度 80% 的環境的恆溫恆濕機中靜置 4 小時後，評價經人

工汗污染的部位的外觀變化。評價基準如下。

◎：未變色

○：有極略微的變色

△：稍許黑變

×：明顯黑變

(11) 潤滑性

自各樣品切出直徑為 100 mm 的圓板狀的試驗片，以衝頭徑：50 mm、模具徑：51.91 mm、壓邊力(blank holder pressure)=1 t (噸) 的條件成型為杯狀。目測研究成型品的受到擠壓加工的面（杯的側面外側）的外觀，評價損傷程度及黑化程度。評價基準如下。

◎：整個面幾乎未變化，外觀均勻

○+：極略微地產生了黑化，但外觀均勻

○：稍許產生了損傷及黑化，外觀明顯不均勻

○-：局部產生了損傷及黑化，外觀明顯不均勻

△：以角落部為中心而劇烈產生了損傷及黑化

×：無法成型而破損

[表 1a]

表 1a 樹脂化合物 (A)

| No. | Y1                                  |      | Y2          |      | Z 基的取代數的平均值 | n  |
|-----|-------------------------------------|------|-------------|------|-------------|----|
|     | Z 基：通式 (II)                         |      | Z 基：通式 (II) |      |             |    |
|     | R1                                  | R2   | R1          | R2   |             |    |
| A1  | 氫                                   | 氫    | 甲基          | 乙基   | 0.4         | 5  |
| A2  | 乙基                                  | 甲基   | 氫           | 丙基   | 0.7         | 3  |
| A3  | 乙基                                  | 丙基   | 氫           | 乙基   | 0.4         | 10 |
| A4  | 羥基乙基                                | 羥基乙基 | 羥基乙基        | 羥基乙基 | 0.5         | 5  |
| A5  | -C <sub>12</sub> H <sub>23</sub>    | 甲基   | 氫           | 氫    | 0.5         | 5  |
| A6  | -C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> OH | 甲基   | 氫           | 氫    | 0.5         | 5  |
| A7  | 氫                                   | 氫    | 甲基          | 乙基   | 0.1         | 5  |
| A8  | 氫                                   | 氫    | 甲基          | 乙基   | 1.2         | 5  |
| A9  | 氫                                   | 氫    | 甲基          | 乙基   | 0.4         | 80 |

※使用通式 (II) 所表示的基作為 Z 基。

[表 1b]

表 1b 樹脂化合物 (A)

| No. | Y1                                  |      |    | Y2           |      |    | Z 基的取<br>代數的平<br>均值 | n  |
|-----|-------------------------------------|------|----|--------------|------|----|---------------------|----|
|     | Z 基：通式 (III)                        |      |    | Z 基：通式 (III) |      |    |                     |    |
|     | R3                                  | R4   | R5 | R3           | R4   | R5 |                     |    |
| A10 | 氫                                   | 氫    | 甲基 | 甲基           | 乙基   | 甲基 | 0.4                 | 5  |
| A11 | 乙基                                  | 甲基   | 氫  | 氫            | 丙基   | 氫  | 0.7                 | 3  |
| A12 | 乙基                                  | 丙基   | 甲基 | 氫            | 乙基   | 甲基 | 0.4                 | 10 |
| A13 | 羥基乙基                                | 羥基乙基 | 氫  | 羥基乙基         | 羥基乙基 | 氫  | 0.5                 | 5  |
| A14 | -C <sub>12</sub> H <sub>23</sub>    | 甲基   | 氫  | 氫            | 氫    | 氫  | 0.5                 | 5  |
| A15 | -C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> OH | 甲基   | 氫  | 氫            | 氫    | 氫  | 0.5                 | 5  |
| A16 | 羥基乙基                                | 羥基乙基 | 氫  | 羥基乙基         | 羥基乙基 | 氫  | 0.1                 | 5  |
| A17 | 羥基乙基                                | 羥基乙基 | 氫  | 羥基乙基         | 羥基乙基 | 氫  | 1.2                 | 5  |
| A18 | 羥基乙基                                | 羥基乙基 | 氫  | 羥基乙基         | 羥基乙基 | 氫  | 0.5                 | 70 |

※使用通式 (II) 所表示的基作為 Z 基。

## [表 2]

表 2 胺酯樹脂 (B)

| No. | 胺酯樹脂 (B)               | 離子性 | 製造商        |
|-----|------------------------|-----|------------|
| B1  | Adeka Bontiter HUX-670 | 陽離子 | ADEKA (股)  |
| B2  | Superflex 600          | 陽離子 | 第一工業製藥 (股) |
| B3  | UC-20                  | 陽離子 | 三洋化成工業 (股) |
| B4  | Adeka Bontiter UX-206  | 非離子 | ADEKA (股)  |
| B5  | Hydran AP-10           | 陰離子 | DIC (股)    |

## [表 3]

表 3 矽烷偶合劑 (C)

| No. | 矽烷偶合劑 (C)               |
|-----|-------------------------|
| C1  | 3-巰基丙基三甲氧基矽烷            |
| C2  | N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷 |
| C3  | 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷         |
| C4  | 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷       |
| C5  | 乙烯基三甲氧基矽烷               |

## [表 4]

表 4 鈦化合物 (D)

| No. | 鈦化合物 (D)                |
|-----|-------------------------|
| D1  | 乙醯丙酮酸鈦 (Ti : 12.5 wt%)  |
| D2  | 四乙醯丙酮酸鈦 (Ti : 10.8 wt%) |
| D3  | 硝酸鈦 (Ti : 16.2 wt%)     |
| D4  | 氟鈦酸 ((Ti : 29.2 wt%))   |

## [表 5]

表 5 釩化合物 (E)

| No. | 釩化合物 (E)              |
|-----|-----------------------|
| E1  | 草酸釩 (V : 32.9 wt%)    |
| E2  | 乙醯丙酮酸釩 (V : 19.2 wt%) |
| E3  | 硫酸釩 (V : 31.2 wt%)    |
| E4  | 偏釩酸銨 (V : 43.5wt%)    |



## [表 6]

表 6 鉬酸化合物 (F)

| No. | 鉬酸化合物 (F)                                                                 |
|-----|---------------------------------------------------------------------------|
| F1  | $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                       |
| F2  | $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$       |
| F3  | $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |

## [表 7]

表 7 氟化合物 (G)

| No. | 氟化合物 (G) |
|-----|----------|
| G1  | 氫氟酸      |
| G2  | 氫氟矽酸     |
| G3  | 氫氟鈦酸     |
| G4  | 酸性氟化銨    |
| G5  | 氟化鈉      |

## [表 8]

表 8 蠟 (W) 乳液

| No. | 蠟種類 (W) | 熔點 (°C) | 分散品的固體成分 (wt%) | 粒徑 (μm) |
|-----|---------|---------|----------------|---------|
| W1  | 氧化聚乙烯蠟  | 115     | 20             | 0.1     |
| W2  | 微晶蠟     | 90      | 20             | 0.1     |
| W3  | 石蠟      | 50      | 20             | 0.1     |

※使用以乳化劑將上述蠟強制乳化而成的製品。

## [表 9]

表 9 鍍鋅鋼板

| No. | 處理原板 (鍍數鋼板)                                          | 鍍數附著量               |
|-----|------------------------------------------------------|---------------------|
| GF1 | 熔融鍍 Zn-5.0 mass % Al-0.6 mass% Mg-0.04 mass% Ni 合金鋼板 | 90 g/m <sup>2</sup> |
| GF2 | 熔融鍍 Zn-4.5 mass % Al-0.8 mass% Mg-0.03 mass% Ni 合金鋼板 | 60 g/m <sup>2</sup> |
| GF3 | 熔融鍍 Zn-5.1 mass % Al-0.9 mass% Mg-0.09 mass% Ni 合金鋼板 | 90 g/m <sup>2</sup> |
| GF4 | 熔融鍍 Zn-5.0 mass % Al-0.5 mass% Mg 合金鋼板               | 90 g/m <sup>2</sup> |
| GF5 | 熔融鍍 Zn-5.1 mass % Al 合金鋼板                            | 90 g/m <sup>2</sup> |

※鍍數是對兩面實施，但上述表示每單面的鍍數附著量。

[表 10-1]

表 10-1

| No. | (A)   |       | (B) |       | (C)                |       | (D)     |       | (E) |      | (F) |       | (G) |      | (W) |       |
|-----|-------|-------|-----|-------|--------------------|-------|---------|-------|-----|------|-----|-------|-----|------|-----|-------|
|     | 種類    | 固體成分量 | 種類  | 固體成分量 | 種類                 | 固體成分量 | 種類      | Ti 換算 | 種類  | V 換算 | 種類  | Mo 換算 | 種類  | F 換算 | 種類  | 固體成分量 |
|     | 表 1   | wt%   | 表 2 | wt%   | 表 3                | wt%   | 表 4     | wt%   | 表 5 | wt%  | 表 6 | wt%   | 表 7 | wt%  | 表 8 | wt%   |
| 1   | 發明例 1 | A1    | 4   | 16    | C1                 | 60    | D1      | 1     | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 2   | 發明例 2 | A1    | 10  | 10    | C1                 | 60    | D1      | 1     | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 3   | 發明例 3 | A1    | 11  | 9     | C1                 | 60    | D1      | 1     | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 4   | 比較例 1 | A1    | 14  | 6     | C1                 | 60    | D1      | 1     | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 5   | 發明例 4 | A1    | 0.5 | 21.5  | C1                 | 58    | D1      | 1     | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 6   | 發明例 5 | A1    | 0.5 | 23.5  | C1                 | 56    | D1      | 1     | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 7   | 比較例 2 | A1    | 0.1 | 25.9  | C1                 | 55    | D1      | 1     | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 8   | 比較例 3 | A1    | 4   | 16    | C1                 | 60    | D3      | 1     | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 9   | 比較例 4 | A1    | 4   | 16    | C1                 | 60    | D4      | 1     | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 10  | 比較例 5 | A1    | 4   | 16    | C1                 | 60    | D1      | 1     | -   | 0    | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 11  | 比較例 6 | A1    | 4   | 16    | C1                 | 60    | D1      | 1     | E4  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 12  | 比較例 7 | A1    | 29  | 6     | C1                 | 65    | D4      | 1.134 | -   | 0    | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 13  | 比較例 8 | A1    | 29  | 6     | C1                 | 65    | D4      | 1.134 | -   | 0    | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 14  | 比較例 9 | A1    | 20  | 40    | C2 : C3<br>= 1 : 1 | 20    | D4      | 1     | E1  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 15  | 發明例 6 | A2    | 4   | 16    | C2                 | 60    | D1      | 1     | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 16  | 發明例 7 | A3    | 4   | 16    | C2                 | 60    | D2      | 1     | E3  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 17  | 發明例 8 | A1    | 4   | 16    | C3                 | 60    | D1      | 1     | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |
| 18  | 發明例 9 | A1    | 4   | 19    | C1                 | 60    | D1 : D4 | 1.1   | E2  | 0.4  | F2  | 0.6   | G4  | 4    | -   | 0     |

[illegible]

(A): 具有雙酚骨架的樹脂化合物, (B): 陽離子性胺酯樹脂乳液, (C): 矽烷偶合劑,

(D): 有機鈦螯化合物, (E): 四價的鈦化合物, (F): 鉬化合物, (G): 氟化合物, (W): 蠟乳液

40035pifl

為第 100134328 號中文說明書無劃線修正本

修正日期：2012 年 1 月 12 日

[表 10-2]

表 10-2

| No. |        | 其他  |     | pH 值 | (X1) | (X2) | (X3) | (X4) | (X5)  | (X6)  | (X7) |
|-----|--------|-----|-----|------|------|------|------|------|-------|-------|------|
|     |        | 種類  | wt% |      |      |      |      |      |       |       |      |
| 1   | 發明例 1  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 2   | 發明例 2  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.13 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 3   | 發明例 3  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.11 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 4   | 比較例 1  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.08 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 5   | 發明例 4  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.27 | 0.73 | 58   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 6   | 發明例 5  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.29 | 0.70 | 56   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 7   | 比較例 2  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.32 | 0.68 | 55   | 0.40 | 0.007 | 0.049 | 0    |
| 8   | 比較例 3  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 9   | 比較例 4  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 10  | 比較例 5  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.00 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 11  | 比較例 6  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 12  | 比較例 7  | 硝酸  | 10  | 4.5  | 0.06 | 0.65 | 57   | 0.00 | 0.006 | 0.040 | 0    |
| 13  | 比較例 8  | 原磷酸 | 10  | 4.5  | 0.06 | 0.65 | 57   | 0.00 | 0.006 | 0.040 | 0    |
| 14  | 比較例 9  | 原磷酸 | 6   | 4.5  | 0.50 | 0.25 | 20   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 15  | 發明例 6  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 16  | 發明例 7  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 17  | 發明例 8  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 18  | 發明例 9  | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.23 | 0.72 | 55   | 0.36 | 0.007 | 0.048 | 0    |
| 19  | 比較例 10 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.23 | 0.54 | 60   | 0.40 | 0.007 | 0.048 | 0    |
| 20  | 發明例 10 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.23 | 0.63 | 61   | 0.40 | 0.007 | 0.048 | 0    |
| 21  | 發明例 11 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.13 | 0.82 | 62   | 0.40 | 0.007 | 0.048 | 0    |
| 22  | 比較例 11 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.12 | 0.87 | 60   | 0.40 | 0.007 | 0.048 | 0    |
| 23  | 比較例 12 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 75   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |

40035pifl

爲第 100134328 號中文說明書無劃線修正本

修正日期：2012 年 1 月 12 日

|    |        |     |   |     |      |      |    |      |       |       |   |
|----|--------|-----|---|-----|------|------|----|------|-------|-------|---|
| 24 | 發明例 12 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 68 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 25 | 發明例 13 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 52 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 26 | 比較例 13 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 48 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 27 | 比較例 14 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.24 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 28 | 發明例 14 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.33 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 29 | 發明例 15 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.49 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 30 | 比較例 15 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.55 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 31 | 發明例 16 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.004 | 0.050 | 0 |
| 32 | 比較例 16 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.001 | 0.050 | 0 |

(※)  $X1 = (B_s) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X2 = (C_s) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X3 = (C_s) / (D_{Ti})$ ,  $X4 = (E_v) / (D_{Ti})$ ,  $X5 = (F_{Mo}) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X6 = (G_F) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X7 = (W_s) / (A_s + B_s)$

[表 11-1]

表 11-1

| No. |        | (A) |              | (B) |              | (C) |              | (D) |              | (E) |             | (F) |              | (G) |             | (W) |              |
|-----|--------|-----|--------------|-----|--------------|-----|--------------|-----|--------------|-----|-------------|-----|--------------|-----|-------------|-----|--------------|
|     |        | 種類  | 固體成分量<br>wt% | 種類  | 固體成分量<br>wt% | 種類  | 固體成分量<br>wt% | 種類  | Ti 換算<br>wt% | 種類  | V 換算<br>wt% | 種類  | Mo 換算<br>wt% | 種類  | F 換算<br>wt% | 種類  | 固體成分量<br>wt% |
|     |        | 表 1 | 表 2          | 表 2 | 表 3          | 表 3 | 表 3          | 表 4 | 表 4          | 表 5 | 表 5         | 表 6 | 表 6          | 表 7 | 表 7         | 表 8 | 表 8          |
| 33  | 比較例 17 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E2  | 0.4         | -   | 0            | G4  | 4           | -   | 0            |
| 34  | 比較例 18 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E2  | 0.4         | F2  | 2.6          | G4  | 4           | -   | 0            |
| 35  | 發明例 17 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E2  | 0.4         | F2  | 0.6          | G4  | 4           | -   | 0            |
| 36  | 發明例 18 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E2  | 0.4         | F2  | 0.1          | G4  | 1.5         | -   | 0            |
| 37  | 比較例 19 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E2  | 0.4         | -   | 0            | G4  | 0.5         | -   | 0            |
| 38  | 發明例 19 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E2  | 0.4         | F2  | 0.6          | G4  | 7           | -   | 0            |
| 39  | 比較例 20 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E2  | 0.4         | F2  | 0.6          | G4  | 10          | -   | 0            |
| 40  | 發明例 20 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E2  | 0.4         | F2  | 0.6          | G1  | 4           | -   | 0            |
| 41  | 發明例 21 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E2  | 0.4         | F2  | 0.6          | G2  | 4           | -   | 0            |
| 42  | 發明例 22 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E2  | 0.4         | F2  | 0.6          | G3  | 4           | -   | 0            |
| 43  | 發明例 23 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E2  | 0.4         | F2  | 0.6          | G5  | 4           | -   | 0            |
| 44  | 發明例 24 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E2  | 0.4         | F2  | 0.6          | G4  | 4           | W1  | 6.1          |
| 45  | 發明例 25 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E2  | 0.4         | F2  | 0.6          | G4  | 4           | W2  | 7.8          |
| 46  | 發明例 26 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E2  | 0.4         | F2  | 0.6          | G4  | 4           | W3  | 6.1          |
| 47  | 發明例 27 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E2  | 0.4         | F2  | 0.6          | G4  | 4           | W1  | 5.0          |
| 48  | 比較例 21 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G4  | 4           | -   | 0            |
| 49  | 比較例 22 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G4  | 4           | -   | 0            |
| 50  | 發明例 28 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G4  | 4           | -   | 0            |
| 51  | 發明例 29 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G4  | 4           | -   | 0            |
| 52  | 比較例 23 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G4  | 4           | -   | 0            |
| 53  | 比較例 24 | A1  | 4            | B1  | 16           | C1  | 60           | D1  | 1            | E1  | 0.4         | F1  | 0.6          | G4  | 4           | -   | 0            |

40035pif1

為第 100134328 號中文說明書無劃線修正本

修正日期：2012 年 1 月 12 日

|    |        |    |   |    |    |    |    |    |   |    |     |    |     |    |   |   |   |
|----|--------|----|---|----|----|----|----|----|---|----|-----|----|-----|----|---|---|---|
| 54 | 比較例 25 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 55 | 發明例 30 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 56 | 發明例 31 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 57 | 發明例 32 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 58 | 發明例 33 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 59 | 比較例 26 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 60 | 比較例 27 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 61 | 發明例 34 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 62 | 發明例 35 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 63 | 比較例 28 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |

(A)：具有雙酚骨架的樹脂化合物，(B)：陽離子性胺酯樹脂乳液，(C)：矽烷偶合劑，

(D)：有機鈦螯化合物，(E)：四價的鈦化合物，(F)：鉬化合物，(G)：氟化合物，(W)：蠟乳液

[表 11-2]

表 11-2

| No. |        | 其他  |     | pH  | (X1) | (X2) | (X3) | (X4) | (X5)  | (X6)  | (X7) |
|-----|--------|-----|-----|-----|------|------|------|------|-------|-------|------|
|     |        | 種類  | wt% |     |      |      |      |      |       |       |      |
| 33  | 比較例 17 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0     | 0.050 | 0    |
| 34  | 比較例 18 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.033 | 0.050 | 0    |
| 35  | 發明例 17 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 36  | 發明例 18 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.001 | 0.019 | 0    |
| 37  | 比較例 19 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0     | 0.006 | 0    |
| 38  | 發明例 19 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.088 | 0    |
| 39  | 比較例 20 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.125 | 0    |
| 40  | 發明例 20 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 41  | 發明例 21 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 42  | 發明例 22 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 43  | 發明例 23 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 44  | 發明例 24 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0.31 |
| 45  | 發明例 25 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0.39 |
| 46  | 發明例 26 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0.31 |
| 47  | 發明例 27 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0.25 |
| 48  | 比較例 21 | 原磷酸 | 3   | 3.0 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 49  | 比較例 22 | 原磷酸 | 3   | 3.4 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 50  | 發明例 28 | 原磷酸 | 3   | 4.0 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 51  | 發明例 29 | 原磷酸 | 3   | 5.0 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 52  | 比較例 23 | 原磷酸 | 3   | 5.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 53  | 比較例 24 | 原磷酸 | 3   | 6.0 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 54  | 比較例 25 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |
| 55  | 發明例 30 | 原磷酸 | 3   | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0    |



40035pifl

為第 100134328 號中文說明書無劃線修正本

修正日期：2012 年 1 月 12 日

|    |        |     |   |     |      |      |    |      |       |       |   |
|----|--------|-----|---|-----|------|------|----|------|-------|-------|---|
| 56 | 發明例 31 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 57 | 發明例 32 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 58 | 發明例 33 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 59 | 比較例 26 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 60 | 比較例 27 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 61 | 發明例 34 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 62 | 發明例 35 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 63 | 比較例 28 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |

(※)  $X1 = (B_s) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X2 = (C_s) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X3 = (C_s) / (D_{Ti})$ ,  $X4 = (E_v) / (D_{Ti})$ ,  $X5 = (F_{Mo}) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X6 = (G_F) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X7 = (W_s) / (A_s + B_s)$

[表 12-1]

表 12-1

| No. |        | (A) |       | (B) |       | (C) |       | (D) |       | (E) |      | (F) |       | (G) |      | (W) |       |
|-----|--------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|------|-----|-------|-----|------|-----|-------|
|     |        | 種類  | 固體成分量 | 種類  | 固體成分量 | 種類  | 固體成分量 | 種類  | Ti 換算 | 種類  | V 換算 | 種類  | Mo 換算 | 種類  | F 換算 | 種類  | 固體成分量 |
|     |        | 表 1 | wt%   | 表 2 | wt%   | 表 3 | wt%   | 表 4 | wt%   | 表 5 | wt%  | 表 6 | wt%   | 表 7 | wt%  | 表 8 | wt%   |
| 64  | 發明例 36 | A4  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 65  | 比較例 29 | A5  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 66  | 比較例 30 | A6  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 67  | 比較例 31 | A7  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 68  | 比較例 32 | A8  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 69  | 比較例 33 | A9  | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 70  | 發明例 37 | A10 | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 0.94  | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 71  | 發明例 38 | A11 | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 72  | 發明例 39 | A12 | 10    | B1  | 10    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 73  | 發明例 40 | A13 | 4     | B1  | 16    | C1  | 50    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 74  | 比較例 34 | A14 | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 75  | 比較例 35 | A15 | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 76  | 比較例 36 | A16 | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 77  | 比較例 37 | A17 | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 78  | 比較例 38 | A18 | 4     | B1  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 79  | 發明例 41 | A1  | 4     | B2  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 80  | 發明例 42 | A1  | 4     | B3  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1.07  | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 81  | 比較例 39 | A1  | 4     | B4  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 82  | 比較例 40 | A1  | 4     | B5  | 16    | C1  | 60    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |
| 83  | 發明例 43 | A1  | 4     | B1  | 16    | C4  | 64    | D1  | 1     | E1  | 0.4  | F1  | 0.6   | G1  | 4    | -   | 0     |

40035pifl

為第 100134328 號中文說明書無劃線修正本

修正日期：2012 年 1 月 12 日

|    |        |    |   |    |    |    |    |    |   |    |     |    |     |    |   |   |   |
|----|--------|----|---|----|----|----|----|----|---|----|-----|----|-----|----|---|---|---|
| 84 | 比較例 41 | A1 | 4 | B1 | 16 | C5 | 60 | D1 | 1 | E1 | 0.4 | F1 | 0.6 | G1 | 4 | - | 0 |
| 85 | 發明例 44 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E2 | 0.4 | F2 | 0.6 | G4 | 4 | - | 0 |
| 86 | 發明例 45 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E2 | 0.4 | F2 | 0.6 | G4 | 4 | - | 0 |
| 87 | 發明例 45 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E2 | 0.4 | F2 | 0.6 | G4 | 4 | - | 0 |
| 88 | 發明例 46 | A1 | 4 | B1 | 16 | C1 | 60 | D1 | 1 | E2 | 0.4 | F2 | 0.6 | G4 | 4 | - | 0 |

(A)：具有雙酚骨架的樹脂化合物，(B)：陽離子性胺酯樹脂乳液，(C)：矽烷偶合劑，

(D)：有機鈦螯合化合物，(E)：四價的鈦化合物，(F)：鉬酸化合物，(G)：氟化合物，(W)：蠟乳液

[表 12-2]

表 12-2

| No. |        | 其他  |     | pH 值 | (X1) | (X2) | (X3) | (X4) | (X5)   | (X6)  | (X7) |
|-----|--------|-----|-----|------|------|------|------|------|--------|-------|------|
|     |        | 種類  | wt% |      |      |      |      |      |        |       |      |
| 64  | 發明例 36 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 65  | 比較例 29 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 66  | 比較例 30 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 67  | 比較例 31 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 68  | 比較例 32 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 69  | 比較例 33 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 70  | 發明例 37 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 64   | 0.43 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 71  | 發明例 38 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 72  | 發明例 39 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.13 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 73  | 發明例 40 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.23 | 0.71 | 50   | 0.40 | 0.0075 | 0.057 | 0    |
| 74  | 比較例 34 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 75  | 比較例 35 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 76  | 比較例 36 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 77  | 比較例 37 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 78  | 比較例 38 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 79  | 發明例 41 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 80  | 發明例 42 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 56   | 0.37 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 81  | 比較例 39 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 82  | 比較例 40 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 83  | 發明例 43 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.19 | 0.76 | 64   | 0.40 | 0.0075 | 0.048 | 0    |
| 84  | 比較例 41 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.0075 | 0.050 | 0    |
| 85  | 發明例 44 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008  | 0.050 | 0    |
| 86  | 發明例 45 | 原磷酸 | 3   | 4.5  | 0.20 | 0.75 | 60   | 0.40 | 0.008  | 0.050 | 0    |

40035pif1

爲第 1 0 0 1 3 4 3 2 8 號中文說明書無劃線修正本

修正日期： 2 0 1 2 年 1 月 1 2 日

|    |        |     |   |     |      |      |    |      |       |       |   |
|----|--------|-----|---|-----|------|------|----|------|-------|-------|---|
| 87 | 發明例 45 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |
| 88 | 發明例 46 | 原磷酸 | 3 | 4.5 | 0.20 | 0.75 | 60 | 0.40 | 0.008 | 0.050 | 0 |

(※)  $X1 = (B_s) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X2 = (C_s) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X3 = (C_s) / (D_{II})$ ,  $X4 = (E_V) / (D_{II})$ ,  $X5 = (F_{M0}) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X6 = (G_F) / (A_s + B_s + C_s)$ ,  $X7 = (W_s) / (A_s + B_s)$

[表 13-1]

表 13-1

| No. |        | 鍍敷鋼板 | 乾燥溫度<br>℃ | 附著量<br>g/m <sup>2</sup> | 備註                     |
|-----|--------|------|-----------|-------------------------|------------------------|
| 1   | 發明例 1  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 2   | 發明例 2  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 3   | 發明例 3  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 4   | 比較例 1  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 5   | 發明例 4  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 6   | 發明例 5  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 7   | 比較例 2  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 8   | 比較例 3  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 9   | 比較例 4  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 10  | 比較例 5  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 11  | 比較例 6  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 12  | 比較例 7  | GF1  | 100       | 1.0                     | 參考日本專利第 3883831 號      |
| 13  | 比較例 8  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 14  | 比較例 9  | GF1  | 100       | 1.0                     | 參考日本專利特開 2006-152436 號 |
| 15  | 發明例 6  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 16  | 發明例 7  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 17  | 發明例 8  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 18  | 發明例 9  | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 19  | 比較例 10 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 20  | 發明例 10 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 21  | 發明例 11 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 22  | 比較例 11 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 23  | 比較例 12 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 24  | 發明例 12 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 25  | 發明例 13 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 26  | 比較例 13 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 27  | 比較例 14 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 28  | 發明例 14 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 29  | 發明例 15 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 30  | 比較例 15 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 31  | 發明例 16 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 32  | 比較例 16 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 33  | 比較例 17 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 34  | 比較例 18 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 35  | 發明例 17 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 36  | 發明例 18 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 37  | 比較例 19 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 38  | 發明例 19 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 39  | 比較例 20 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |
| 40  | 發明例 20 | GF1  | 100       | 1.0                     |                        |

# 201219599

40035.tif

為第 100134328 號中文說明書無劃線修正本

修正日期: 2012 年 1 月 12 日

|    |        |     |     |     |  |
|----|--------|-----|-----|-----|--|
| 41 | 發明例 21 | GF1 | 100 | 1.0 |  |
| 42 | 發明例 22 | GF1 | 100 | 1.0 |  |
| 43 | 發明例 23 | GF1 | 100 | 1.0 |  |
| 44 | 發明例 24 | GF1 | 100 | 1.0 |  |
| 45 | 發明例 25 | GF1 | 100 | 1.0 |  |
| 46 | 發明例 26 | GF1 | 100 | 1.0 |  |
| 47 | 發明例 27 | GF1 | 100 | 1.0 |  |

[表 13-2]

表 13-2

| No. |        | 鍍敷銅板 | 乾燥溫度<br>℃ | 附著量<br>g/m <sup>2</sup> | 備註             |
|-----|--------|------|-----------|-------------------------|----------------|
| 48  | 比較例 21 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 49  | 比較例 22 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 50  | 發明例 28 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 51  | 發明例 29 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 52  | 比較例 23 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 53  | 比較例 24 | GF1  | -         | -                       | 表面處理液凝膠化，故中止試驗 |
| 54  | 比較例 25 | GF1  | 100       | 0.1                     |                |
| 55  | 發明例 30 | GF1  | 100       | 0.3                     |                |
| 56  | 發明例 31 | GF1  | 100       | 0.5                     |                |
| 57  | 發明例 32 | GF1  | 100       | 1.3                     |                |
| 58  | 發明例 33 | GF1  | 100       | 1.5                     |                |
| 59  | 比較例 26 | GF1  | 100       | 2.0                     |                |
| 60  | 比較例 27 | GF1  | 40        | 1.0                     |                |
| 61  | 發明例 34 | GF1  | 60        | 1.0                     |                |
| 62  | 發明例 35 | GF1  | 140       | 1.0                     |                |
| 63  | 比較例 28 | GF1  | 220       | 1.0                     |                |
| 64  | 發明例 36 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 65  | 比較例 29 | GF1  | -         | -                       | 產生了未溶解物，故中止試驗  |
| 66  | 比較例 30 | GF1  | -         | -                       | 產生了未溶解物，故中止試驗  |
| 67  | 比較例 31 | GF1  | -         | -                       | 產生了未溶解物，故中止試驗  |
| 68  | 比較例 32 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 69  | 比較例 33 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 70  | 發明例 37 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 71  | 發明例 38 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 72  | 發明例 39 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 73  | 發明例 40 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 74  | 比較例 34 | GF1  | -         | -                       | 產生了未溶解物，故中止試驗  |
| 75  | 比較例 35 | GF1  | -         | -                       | 產生了未溶解物，故中止試驗  |
| 76  | 比較例 36 | GF1  | -         | -                       | 產生了未溶解物，故中止試驗  |
| 77  | 比較例 37 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 78  | 比較例 38 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 79  | 發明例 41 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 80  | 發明例 42 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 81  | 比較例 39 | GF1  | -         | -                       | 胺酯樹脂凝聚，故中止試驗   |
| 82  | 比較例 40 | GF1  | -         | -                       | 胺酯樹脂凝聚，故中止試驗   |
| 83  | 發明例 43 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 84  | 比較例 41 | GF1  | 100       | 1.0                     |                |
| 85  | 發明例 44 | GF2  | 100       | 1.0                     |                |
| 86  | 發明例 45 | GF3  | 100       | 1.0                     |                |
| 87  | 發明例 45 | GF4  | 100       | 1.0                     |                |
| 88  | 發明例 46 | GF5  | 100       | 1.0                     |                |



40035pif1

為第 100134328 號中文說明書無劃線修正本

修正日期：2012 年 1 月 12 日

[表 14-1]

表 14-1

| No. |        | 耐蝕性        |            |            | 耐黑變<br>性<br>(4) | 耐熱變<br>色性<br>(5) | 塗佈性        |            | 耐溶劑<br>性<br>(8) | 液穩定性<br>(9)<br>外觀 | 耐汗性<br>(10) | 潤滑性<br>(11) |
|-----|--------|------------|------------|------------|-----------------|------------------|------------|------------|-----------------|-------------------|-------------|-------------|
|     |        | (1)<br>平面部 | (2)<br>彎曲部 | (3)<br>脫脂後 |                 |                  | (6)<br>未脫脂 | (7)<br>脫脂後 |                 |                   |             |             |
|     |        |            |            |            |                 |                  |            |            |                 |                   |             |             |
| 1   | 發明例 1  | ◎          | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                 | ◎           | △           |
| 2   | 發明例 2  | ◎          | o+         | ◎          | ◎               | o                | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                 | ◎           | ×           |
| 3   | 發明例 3  | ◎          | o-         | ◎          | ◎               | o                | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                 | ◎           | ×           |
| 4   | 比較例 1  | ◎          | ×          | ◎          | ◎               | ×                | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                 | ◎           | ×           |
| 5   | 發明例 4  | ◎          | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                | ◎          | o+         | o               | ◎                 | ◎           | △           |
| 6   | 發明例 5  | ◎          | ◎          | o-         | ◎               | ◎                | ◎          | o-         | o-              | ◎                 | ◎           | △           |
| 7   | 比較例 2  | ◎          | ◎          | △          | ◎               | ◎                | ◎          | △          | ×               | ◎                 | ◎           | △           |
| 8   | 比較例 3  | ◎          | ×          | ×          | ◎               | ◎                | ◎          | o+         | o+              | ◎                 | ◎           | △           |
| 9   | 比較例 4  | ◎          | ×          | o          | ◎               | ◎                | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                 | ◎           | △           |
| 10  | 比較例 5  | o          | ×          | ×          | ◎               | ◎                | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                 | ◎           | △           |
| 11  | 比較例 6  | ◎          | △          | ×          | ◎               | ◎                | ◎          | ×          | ◎               | △                 | ◎           | △           |
| 12  | 比較例 7  | ◎          | ×          | o          | ◎               | ◎                | ◎          | o          | ◎               | ◎                 | ◎           | ×           |
| 13  | 比較例 8  | ◎          | ×          | o          | ◎               | ◎                | ◎          | o+         | ◎               | ◎                 | ◎           | ×           |
| 14  | 比較例 9  | ◎          | ×          | △          | ◎               | △                | ◎          | o-         | ×               | ◎                 | ◎           | △           |
| 15  | 發明例 6  | ◎          | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                 | ◎           | △           |
| 16  | 發明例 7  | ◎          | o          | ◎          | ◎               | ◎                | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                 | ◎           | △           |
| 17  | 發明例 8  | ◎          | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                 | ◎           | △           |
| 18  | 發明例 9  | ◎          | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                 | ◎           | △           |
| 19  | 比較例 10 | ◎          | o          | o          | ◎               | △                | o+         | △          | ×               | ◎                 | ◎           | △           |
| 20  | 發明例 10 | ◎          | o+         | o+         | ◎               | o                | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                 | ◎           | △           |
| 21  | 發明例 11 | ◎          | o+         | ◎          | ◎               | ◎                | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                 | ◎           | ×           |
| 22  | 比較例 11 | ◎          | ×          | o          | ◎               | ◎                | ◎          | ◎          | ◎               | ◎                 | ◎           | ×           |

40035pifl

為第 100134328 號中文說明書無劃線修正本

修正日期：2012 年 1 月 12 日

|    |        |    |    |    |   |   |   |    |   |   |   |
|----|--------|----|----|----|---|---|---|----|---|---|---|
| 23 | 比較例 12 | △  | △  | ×  | ◎ | ◎ | ◎ | o+ | ◎ | ◎ | △ |
| 24 | 發明例 12 | ○  | ○- | ○- | ◎ | ◎ | ◎ | ◎  | ◎ | ◎ | △ |
| 25 | 發明例 13 | ◎  | ○- | ◎  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎  | ◎ | ◎ | △ |
| 26 | 比較例 13 | ◎  | ×  | ◎  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎  | △ | ◎ | △ |
| 27 | 比較例 14 | ×  | ×  | ×  | ◎ | ◎ | ◎ | ○  | ◎ | ◎ | △ |
| 28 | 發明例 14 | ○  | ○- | ○- | ◎ | ◎ | ◎ | ◎  | ◎ | ◎ | △ |
| 29 | 發明例 15 | o+ | ○- | ○- | ◎ | ◎ | ◎ | ◎  | ◎ | ◎ | △ |
| 30 | 比較例 15 | ◎  | ○- | ×  | ◎ | ◎ | ◎ | ○  | ◎ | ◎ | △ |
| 31 | 發明例 16 | ◎  | ◎  | ◎  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎  | ◎ | ◎ | △ |
| 32 | 比較例 16 | ◎  | ◎  | ◎  | ◎ | △ | ◎ | ◎  | ◎ | ◎ | △ |

[表 14-2]

表 14-2

| No.       | 耐蝕性          |            |            | 耐黑變性 | 耐熱變色性 | 塗佈性        |            | 耐溶劑性 | 液穩定性<br>(9)<br>外觀 | 耐汗性 | 潤滑性 |
|-----------|--------------|------------|------------|------|-------|------------|------------|------|-------------------|-----|-----|
|           | (1)<br>平面部   | (2)<br>彎曲部 | (3)<br>脫脂後 |      |       | (6)<br>未脫脂 | (7)<br>脫脂後 |      |                   |     |     |
| 33 比較例 17 | ◎            | ◎          | ◎          | ×    | ◎     | ◎          | ◎          | ◎    | ◎                 | ◎   | △   |
| 34 比較例 18 | ◎            | ○          | ◎          | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ×    | ◎                 | ◎   | △   |
| 35 發明例 17 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ◎    | ◎                 | ◎   | △   |
| 36 發明例 18 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ◎    | ◎                 | ○   | △   |
| 37 比較例 19 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ◎    | ◎                 | △   | △   |
| 38 發明例 19 | ○            | ○          | ○          | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ○    | ◎                 | ◎   | △   |
| 39 比較例 20 | ×            | ×          | ×          | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ×    | ◎                 | ◎   | △   |
| 40 發明例 20 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ◎    | ◎                 | ◎   | △   |
| 41 發明例 21 | ◎            | ◎          | ○          | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ◎    | ◎                 | ○   | △   |
| 42 發明例 22 | ◎            | ◎          | ○          | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ◎    | ◎                 | ○   | △   |
| 43 發明例 23 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ◎    | ◎                 | ◎   | △   |
| 44 發明例 24 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ◎    | ◎                 | ◎   | ◎   |
| 45 發明例 25 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ◎    | ◎                 | ◎   | ◎   |
| 46 發明例 26 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ◎    | ◎                 | ◎   | △   |
| 47 發明例 27 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ◎    | ◎                 | ◎   | ○   |
| 48 比較例 21 | ○            | ×          | ○          | ◎    | ◎     | △          | △          | ◎    | ◎                 | ◎   | △   |
| 49 比較例 22 | ○            | △          | ○          | ◎    | ◎     | ○          | ○          | ◎    | ◎                 | ◎   | △   |
| 50 發明例 28 | ○+           | ○+         | ○+         | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ◎    | ◎                 | ◎   | △   |
| 51 發明例 29 | ◎            | ◎          | ◎          | ◎    | ◎     | ◎          | ◎          | ◎    | ◎                 | ◎   | △   |
| 52 比較例 23 | △            | △          | △          | ◎    | ◎     | ◎          | ○          | ◎    | ◎                 | ◎   | △   |
| 53 比較例 24 | 化學劑凝膠化，故中止試驗 |            |            |      |       |            |            |      |                   |     |     |
| 54 比較例 25 | ×            | ×          | ×          | ◎    | ◎     | ◎          | ○          | ◎    | ◎                 | ○   | △   |

40035.tif

為第 100134328 號中文說明書無劃線修正本

修正日期：2012 年 1 月 12 日

|    |        |    |    |    |    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|----|--------|----|----|----|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 55 | 發明例 30 | ○  | ○- | ○- | ○- | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| 56 | 發明例 31 | ○+ | ○- | ○- | ◎  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| 57 | 發明例 32 | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| 58 | 發明例 33 | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| 59 | 比較例 26 | ◎  | ○  | ○  | ◎  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| 60 | 比較例 27 | ○  | ○  | ○  | ◎  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| 61 | 發明例 34 | ○+ | ○+ | ○+ | ◎  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| 62 | 發明例 35 | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| 63 | 比較例 28 | ◎  | △  | △  | ◎  | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |

[表 14-3]

表 14-3

| No.       | 耐蝕性        |            |            | 耐黑變性<br>(4)             | 耐熱變色<br>性<br>(5) | 塗佈性        |            | 耐溶劑性<br>(8) | 液穩定性<br>(9)<br>外觀 | 耐汗性<br>(10) | 潤滑性<br>(11) |
|-----------|------------|------------|------------|-------------------------|------------------|------------|------------|-------------|-------------------|-------------|-------------|
|           | (1)<br>平面部 | (2)<br>彎曲部 | (3)<br>脫脂後 |                         |                  | (6)<br>未脫脂 | (7)<br>脫脂後 |             |                   |             |             |
| 64 發明例 36 | ◎          | ◎          | ◎          | ◎                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 65 比較例 29 |            |            |            | 於處理液的製作階段中產生了未溶解物，故中止試驗 |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 66 比較例 30 |            |            |            | 於處理液的製作階段中產生了未溶解物，故中止試驗 |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 67 比較例 31 |            |            |            | 於處理液的製作階段中產生了未溶解物，故中止試驗 |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 68 比較例 32 | △          | ×          | ×          | ○                       | ◎                | ○          | ×          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 69 比較例 33 | ◎          | △          | ○          | ○                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ×                 | ◎           | △           |
| 70 發明例 37 | ◎          | ◎          | ◎          | ◎                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 71 發明例 38 | ◎          | ○          | ◎          | ○                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 72 發明例 39 | ◎          | ◎          | ○          | ◎                       | ◎                | ◎          | ○          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 73 發明例 40 | ◎          | ◎          | ◎          | ◎                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 74 比較例 34 |            |            |            | 於處理液的製作階段中產生了未溶解物，故中止試驗 |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 75 比較例 35 |            |            |            | 於處理液的製作階段中產生了未溶解物，故中止試驗 |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 76 比較例 36 |            |            |            | 於處理液的製作階段中產生了未溶解物，故中止試驗 |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 77 比較例 37 | △          | ×          | ×          | ○                       | ◎                | ○          | ×          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 78 比較例 38 | ◎          | △          | ○          | ○                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ×                 | ◎           | △           |
| 79 發明例 41 | ◎          | ◎          | ◎          | ◎                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 80 發明例 42 | ◎          | ◎          | ○          | ◎                       | ◎                | ◎          | ○          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 81 比較例 39 |            |            |            | 於處理液的製作階段中胺酯樹脂凝聚，故中止試驗  |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 82 比較例 40 |            |            |            | 於處理液的製作階段中胺酯樹脂凝聚，故中止試驗  |                  |            |            |             |                   |             |             |
| 83 發明例 43 | ◎          | ◎          | ◎          | ◎                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | △           |
| 84 比較例 41 | ◎          | △          | ×          | ○                       | ◎                | ○          | △          | ○           | ◎                 | ◎           | △           |
| 85 發明例 44 | ◎          | ◎          | ◎          | ◎                       | ◎                | ◎          | ◎          | ◎           | ◎                 | ◎           | ◎           |

40035pifl

爲第 100134328 號中文說明書無劃線修正本

修正日期：2012 年 1 月 12 日

|    |        |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|----|--------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 86 | 發明例 45 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 87 | 發明例 45 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 88 | 發明例 46 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |

如表 14 所示，使用本發明的表面處理液而製造的試驗鋼板均具有優異的耐蝕性（平面部、加工部、脫脂後）、耐黑變性、耐熱變色性、塗佈性（未脫脂及脫脂後）、耐溶劑性、液穩定性及耐汗性。

另一方面，在本發明的範圍外的比較例 1（No.4）由於陽離子性胺酯樹脂乳液（B）的含量不足本發明的範圍，故完全無法獲得彎曲部耐蝕性，耐熱性及潤滑性亦差。比較例 2（No.7）由於陽離子性胺酯樹脂乳液（B）的含量超出本發明的範圍，故鹼脫脂後的品質差，耐溶劑性亦不滿足要求。比較例 3（No.8）及比較例 4（No.9）由於未調配依照本發明的有機鈦螯合化合物（D），故無法獲得彎曲加工部的品質。

未調配四價的鈦化合物（E）的比較例 5（No.10）、比較例 7（No.12）及比較例 8（No.13）仍無法獲得彎曲加工部的耐蝕性，潤滑性亦差。比較例 6（No.11）由於使用了五價的鈦化合物，故無法獲得彎曲加工部或鹼脫脂後的耐蝕性，進而鹼脫脂後的塗佈性下降。比較例 9（No.14）雖使用了四價的鈦化合物（E），但陽離子性胺酯樹脂乳液（B）的含量超出本發明的範圍，故無法獲得彎曲加工部或耐溶劑性。再者，比較例 7 參考專利第 3883831 號公報所揭示的鍍鋅鋼板進行試驗，比較例 9 參考日本專利特開 2006-152436 號公報所揭示的鍍鋅鋼板進行試驗。

比較例 10（No.19）由於矽烷偶合劑（C）的固體分量不足本發明的範圍，故耐溶劑性差，另一方面，比較例

11 (No.22) 由於上述固體成分量超出本發明的範圍，故無法獲得彎曲加工部的耐蝕性。比較例 12 (No.23) 由於相對於有機鈦螯合化合物 (D) 的鈦的矽烷偶合劑 (C) 的固體成分量超出本發明的範圍，故鹼脫脂後的耐蝕性或塗佈性差，比較例 13 (No.26) 由於上述固體成分量不足本發明的範圍，故無法獲得彎曲加工部的耐蝕性，表面處理液的儲存穩定性差。

比較例 14 (No.27) 由於相對於有機鈦螯合化合物 (D) 的鈦量的四價的鈦化合物 (E) 的鈦量不滿足本發明的範圍，故不發揮耐蝕性，另一方面，比較例 15 (No.30) 由於上述鈦的量超出本發明的範圍，故鹼脫脂後的耐蝕性及塗佈性差。

比較例 16 (No.32)、比較例 17 (No.33) 由於鉬酸化合物 (F) 的鉬量不滿足本發明的範圍，故均是耐黑變性差。另外，比較例 18 (No.34) 由於上述固體成分量超出本發明的範圍，故表面處理液的儲存穩定性差。

比較例 19 (No.37) 由於作為本發明的特徵的氟化合物 (G) 的氟的量不滿足本發明的範圍，故耐汗性差。另外，比較例 20 (No.39) 由於上述固體成分量超出本發明的範圍，故耐蝕性差。

未調整為適當的 pH 值的比較例 21 (No.48)、比較例 22 (No.49) ~ 比較例 23 (No.52) 無法獲得彎曲加工部的耐蝕性。pH 值高的比較例 24 (No.53) 中，表面處理液凝膠化，從而無法進行試驗。



比較例 25 (No.54) 由於皮膜的附著量不滿足本發明的範圍，故無法獲得充分的耐蝕性。另外，比較例 26 (No.59) 由於皮膜的附著量超出本發明的範圍，故塗佈性下降。

比較例 27 (No.60) 由於乾燥溫度不滿足本發明的範圍，故無法獲得脫脂後的耐蝕性及塗佈性。另外，比較例 28 (No.63) 由於乾燥溫度超出本發明的範圍，故彎曲加工部的耐蝕性或塗佈性下降。

關於樹脂化合物 (A)，比較例 29 (No.65)、比較例 30 (No.66)、比較例 34 (No.74) 及比較例 35 (No.75) 中 Z 基的碳數超出本發明的範圍，另外，比較例 31 (No.67)、比較例 36 (No.76) 中 Z 基的取代數的平均值不滿足本發明的範圍，故於表面處理液的製作階段中產生了未溶解物。比較例 32 (No.69)、比較例 37 (No.77) 由於 Z 基的取代數的平均值超出本發明的範圍，故無法獲得彎曲加工部及鹼脫脂後的耐蝕性。比較例 33 (No.69)、比較例 38 (No.78) 由於 Z 基的平均聚合度超出本發明的範圍，故彎曲部耐蝕性及儲存穩定性差。

比較例 39 (No.81) 中胺酯樹脂乳液為非離子性，另外，比較例 40 (No.82) 中胺酯樹脂乳液為陰離子性，故於表面處理液的製作階段中胺酯樹脂凝聚。比較例 41 (No.84) 由於矽烷偶合劑在本發明的範圍外，故無法獲得鹼脫脂後的耐蝕性。

[產業上之可利用性]

根據本發明，可供給一種不使用鉻酸鹽處理而耐蝕性（特別是彎曲加工部及鹼脫脂後）優異，而且耐熱性、塗佈性、耐溶劑性、進而耐汗性亦優異的表面處理鍍敷鋼板。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 100134328

※ 申請日期：

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

鍍鋅鋼板用的表面處理液以及鍍鋅鋼板及其製造方法

SURFACE TREATMENT LIQUID FOR ZINC OR  
ZINC ALLOY PLATED STEEL SHEET, ZINC OR ZINC  
ALLOY PLATED STEEL SHEET, AND METHOD OF  
PRODUCING THE STEEL SHEET

二、中文發明摘要：

根據本發明，藉由以各自預定的比例調配特定的具有雙酚骨架的樹脂化合物、陽離子性胺酯樹脂乳液、矽烷偶合劑、有機鈦螯合化合物、四價的鈮化合物、鉬酸化合物、氟化合物及水，且將 pH 值設定為 4~5，可獲得能於金屬材料表面上形成鋼板的彎折加工部的耐蝕性、耐溶劑性、鹼脫脂後的塗佈性、耐汗性優異的皮膜的無銻表面處理液。

三、英文發明摘要：

According to the present invention, a specific resin compound having a bisphenol frame, a cationic urethane resin emulsion, a silane coupling agent, an organic titanate chelate compound, a tetravalent vanadium compound, a

molybdic acid compound, a fluorine compound and water are mixed in accordance with the predetermined proportion, and the pH value is adjusted to 4 to 5. Accordingly, a chrome-free surface treatment solution capable of forming a membrane on a surface of metal materials can be obtained. The membrane has excellent corrosion resistance in the bending part of the steel plate, solvent resistance, coating ability after alkali degreasing, and perspiration resistance.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種鍍鋅鋼板用的表面處理液，其特徵在於：以滿足下述 (1) ~ (6) 的條件的範圍而含有以下成分，且 pH 值為 4~5：

下述通式 (I) 所表示的具有雙酚骨架的樹脂化合物 (A)；

具有選自一級胺基~三級胺基及四級銨鹽基中的至少一種陽離子性官能基的陽離子性胺酯樹脂乳液 (B)；

具有選自含活性氫的胺基、環氧基、巰基及甲基丙烯醯氧基中的至少一種反應性官能基的一種以上的矽烷偶合劑 (C)；

有機鈦螯合化合物 (D)；

四價的釩化合物 (E)；

鉬酸化合物 (F)；

氟化合物 (G)；及

水 (H)；

(1) 相對於上述樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 的固體分量  $(B_s)$  以重量比  $[(B_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.10~0.30；

(2) 相對於上述樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，上述矽烷偶合劑 (C) 的固

體成分量 ( $C_s$ ) 以重量比  $[(C_s) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.60~0.85 ;

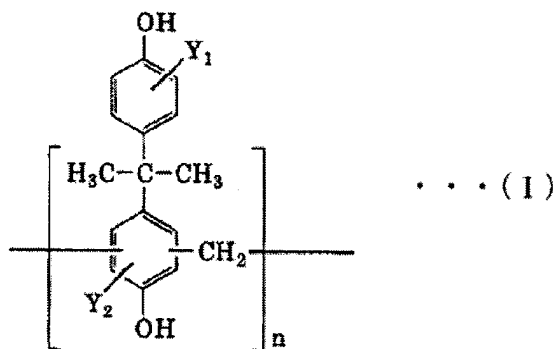
(3) 相對於上述有機鈦螯合化合物 (D) 的鈦換算量 ( $D_{Ti}$ )，上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分量 ( $C_s$ ) 以重量比  $\{(C_s) / (D_{Ti})\}$  計為 50~70 ;

(4) 相對於上述有機鈦螯合化合物 (D) 的鈦換算量 ( $D_{Ti}$ )，上述四價的鈮化合物 (E) 的鈮換算量 ( $E_v$ ) 以重量比  $\{(E_v) / (D_{Ti})\}$  計為 0.30~0.50 ;

(5) 相對於上述樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，上述鉬酸化合物 (F) 的鉬換算量 ( $F_{Mo}$ ) 以重量比  $[(F_{Mo}) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.003~0.03 ;

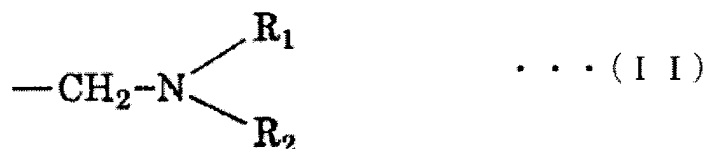
(6) 相對於上述樹脂化合物 (A)、上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 及上述矽烷偶合劑 (C) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}$ ，上述氟化合物 (G) 的氟換算量 ( $G_F$ ) 以重量比  $[(G_F) / \{(A_s) + (B_s) + (C_s)\}]$  計為 0.01~0.1 ;

[化 1]

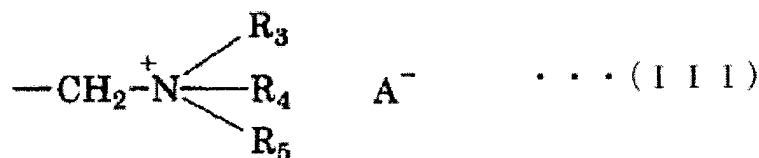


式 (I) 中，鍵結於苯環的  $Y_1$  及  $Y_2$  分別相互獨立為氫原子或以下的通式 (II) 或通式 (III) 所表示的 Z 基，每 1 個苯環的 Z 基的取代數的平均值為 0.2~1.0；n 表示 2~50 的整數；

[化 2]



[化 3]



式 (II) 及式 (III) 中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及  $R_5$  分別相互獨立表示氫原子、碳數 1~10 的烷基或碳數 1~10 的羥基烷基， $A^-$  表示氫氧根離子或酸根離子。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之鍍鋅鋼板用的表面處理液，其中上述表面處理液更含有蠟 (W)，

相對於上述樹脂化合物 (A) 及上述陽離子性胺酯樹脂乳液 (B) 的固體成分合計量  $\{(A_s) + (B_s)\}$ ，上述蠟 (W) 的固體分量 ( $W_s$ ) 以重量比  $[(W_s)/\{(A_s) + (B_s)\}]$  計，在 0.2~0.4 的範圍內。

3. 一種鍍鋅鋼板的製造方法，其特徵在於：將如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之表面處理液以乾燥後的附著量成為每單面  $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$  的範圍而塗佈於鍍鋅鋼板的表面上，繼而以到達板溫為  $50^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$  進行乾燥。

4. 一種鍍鋅鋼板，於表面具有每單面的附著量為  $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$  的表面處理皮膜，此鍍鋅鋼板的特徵在於：該表面處理皮膜是將如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之表面處理液塗佈於鋼板表面上，並以到達板溫為  $50^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$  進行乾燥而獲得。



#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

#### 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。