

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐ 有 ☐ 無主張優先權

日本國 1999 年 3 月 16 日 特願平 11-070470 號 有

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

【發明之詳細說明】

【發明所屬的技術領域】

本發明係有關於金屬材料之表面上為形成平面部耐蝕性、帶有損傷部之耐蝕性及塗布附著性優越的樹脂被膜而用的金屬材料用水性表面處理劑，及使相關的樹脂被膜形成的表面處理金屬板。

【習用技術】

長久以來，鋅系或鍍鋅系鋼板係被廣泛使用於家庭電化製品或建材等方面。此等鋼皮在保持原狀下，由於耐蝕性或塗布附著性（上塗塗布性）不足，經予施加鉻酸鹽化學法表面處理或磷酸鹽化學法表面處理，後以施加模壓加工或折曲加工等的形成加工或塗布等較多，惟依所使用的用途不同，在不進行塗布下保持原狀的使用之情形亦不少。

在不進行塗布並採用的情形，被稱作鉻酸鹽化學法表面處理鋼板之表面處理劑鋼板係可予經常適用著，惟在成形加工或組合之際之指紋的附著，具鉻酸鹽被膜量之不同引起的色調之分散性等的問題。因此，為解決此等的問題點，於鉻酸鹽被膜上使形成有機被膜的耐指紋鋼板乃成為可被使用的。此耐指紋鋼板係防止指紋之附著為目的，使於鍍鋅系鋼板之表面上鉻酸鹽處理後形成 $1\mu\text{m}$ 左右的有機樹脂層者。此耐指紋鋼板，係除耐指紋特性外，被要求具有耐蝕性、耐溶劑性、塗布附著性、耐帶有傷痕性等的各種被膜性能。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

此等性能之中，近年對耐帶有傷痕性之要求正提高著，耐帶有傷痕性被要求的理由，係藉由在運送成形加工後的製品之際所生的振動引起，成形物相互間或收容著成形品之容器（瓦楞紙箱等）與成形物間之摩擦，在成形品之表面上會產生損傷所致。此帶有傷痕之部分，由於一般的有機被覆鋼板在耐蝕性方面較低劣，品質難免會降低。

因此，與除耐蝕性、塗布附著性外，亦考慮耐帶有傷痕性之表面處理劑鋼板有關的技術已有若干件正被提出伸請著。此種技術，有日本特開平 3-17189 號公報、特公平 6-104799 號公報、特開平 6-292859 號公報所記載的方法。

對於日本特開平 3-17189 號公報內，所揭示有與胺酯改質聚烯烴樹脂內配合有氟碳系樹脂粒子及二氧化矽粒子之樹脂被膜有關的方法。此方法之特徵，係在於需使用氟碳系樹脂粒子以保護帶有損傷部之處，惟為使在水溶液中均勻分散氟碳系樹脂粒子，界面活性劑之使用係必需且不可欠缺的，由於使用此種界面活性劑，耐蝕性之水準在整體上較低，未能獲得可滿足的耐蝕性。

於日本特公平 6-104799 號公報內，所揭示有與含有聚酯系樹脂及交聯劑與平均分子量 2000 ~ 8000 之聚乙烯系蠟之被膜有關的方法。在此方法，於基底樹脂內因使用聚酯樹脂，被膜本身之耐加水分解性並不足夠，未能獲得令人滿意的耐蝕性。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

於日本特開平 6 - 292859 號公報內，揭示有於分子內具有活性氫之胺酯樹脂內含有常溫交聯型環氧樹脂的樹脂內，使含有常溫交聯型環氧樹脂的樹脂的樹脂形成使含有球形聚乙烯蠟粒子及鏈狀膠體二氧化矽之被膜有關的方法。膠體二氧化矽，係附著固體表面並具有被稱作提高摩擦係數之增性的性質，使用此方法之鏈狀膠體二氧化矽的情形，由於膠體二氧化矽本身之構造性會使耐帶有傷痕性降低。因此，在此方法係配合著球狀聚乙烯蠟，惟乾燥溫度較 100℃ 低的溫度，故聚乙烯蠟會埋沒於樹脂被膜中，潤滑性變成不足，未能獲得可滿足的耐帶有傷痕性部分之耐蝕性。

如此，現狀係未能製得塗布附著性優越，帶有傷痕性部分之耐蝕性良好的表面處理鋼板。

且，於冷軋鋼板、鍍鋅系鋼板或鋁系金屬板上含有在使形成樹脂被膜之目的下使用的胺酯樹脂及／或環氧樹脂、二氧化矽或含有聚乙烯蠟之蠟的（水性）潤滑性塗料，已知有如日本特開平 5 - 118550 號公報，專利第 2719571 號或專利第 2617838 號所記載者，惟於其他的構成要件及發明之功效方面，以下所述的本發明係與此等發明不同。

【發明欲解決的課題】

本發明係為解決上述習知技術的問題點而完成者，耐蝕性、塗布附著性無庸贅言，尤其係以提供採用供形成在帶有傷痕部之耐蝕性優越的有機樹脂被膜而用的金屬材料用水性表面處理劑及採用此而得的表面處理金屬板為目的。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

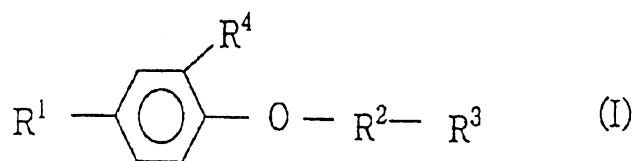
線

五、發明說明 ()

【解決課題而採的方法】

本發明人，對為解決上述習知技術之課題而採的手段，經精心檢討的結果，發現藉由採用胺酯樹脂及／或丙烯酸酯系樹脂、硬化劑、二氧化矽粒子、特定粒徑之聚乙烯蠟、及用作分散劑之特定構造之化合物之水性表面處理劑，可解決前述課題，以至完成本發明。

亦即，本發明係以含有 (A) 胺酯樹脂及／或丙烯酸酯系樹脂、(B) 硬化劑、(C) 二氧化矽粒子、(D) 平均粒子 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 之聚乙烯蠟、(E) 分散劑之以下式 (I) 表示的化合物及水，成分 (A) 及 (B) 係各自分散或溶解於水，成分 (C) 及 (D) 分散於水，成分 (E) 溶解於水，對成分 (A) ～ (E) 之全部固形分，(A) + (B) 之固形分之比率為 $50 \sim 95$ 重量%，(C) 之固形分之比率為 $3 \sim 40$ 重量%，(D) + (E) 之固形分之比率為 $2 \sim 20$ 重量%，(A) / (B) 固形分重量比在 $4 / 1 \sim 49 / 1$ 為特徵的金屬材料用水性表面處理劑；



[式中， R^1 表示碳數 $1 \sim 20$ 之烷基或碳數 $2 \sim 20$ 之烯基， R^2 表示 $(\text{EO})_m - (\text{PO})_n$ (式中，E 表示伸乙基、P 表示伸丙基、

五、發明說明()

m 表示 5 ~ 20 之整數，n 表示 0 或 1 ~ 10 之整數)， R^3 表示氫原子或 SO_3MC (式中，M 表示氫原子、鹼金屬離子或銨離子)、 R^4 表示氫原子、碳數 1 ~ 4 之烷基或碳數 2 ~ 4 之烯基]。

(E) 之固形分對 (D) + (E) 之固形分的比率以在 10 ~ 40 重量% 為宜，成分 (A) 之玻璃轉移溫度以在 $-40 \sim 0^\circ\text{C}$ 之範圍為宜，成分 (B) 以環氧樹脂為宜，成分 (B) 以於一分子中具有三個以上的環氧基之環氧樹脂尤宜。

本發明又係有關於金屬材料之表面上具有第一層以金屬鉻換算計 $3 \sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 之鉻酸鹽被膜層，塗布第二層之上述金屬材料用水性表面處理劑、乾燥並予形成約 $0.3 \sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ 之樹脂被膜層為特徵之表面處理金屬板。

【發明之實施形態】

以下詳細說明本發明之技術內容。

本發明之第一特徵，係以一定重量比配合適當的種類之樹脂作為基底樹脂。至於樹脂，有作成採取耐蝕性、耐磨耗性、耐藥品性之均衡的構造之必要。因此，在本發明係使用 (A) 胺酯樹脂及／或丙烯酸酯系樹脂，此樹脂係溶解或分散於本金屬材料用性表面處理劑中。

本發明所使用的胺酯樹脂，係採用由具有多元醇成分、聚異氰酸酯成分、羧酸成分及活性氫三個以上的化合物所構方的原料予以製造。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

至於多元醇成分，可列舉出由乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、六亞甲二醇、氫化雙酚 A、雙酚 A、三羥甲基丙烷、甘油等低分子量之多元醇的環氧乙烷及／或環氧丙烷加成物，聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯／聚丙烯二醇、聚己內酯多元醇、聚烯烴多元醇、聚丁二烯多元醇等的聚醚多元醇，此等的多元醇及琥珀酸、胺基戊二酸、己二酸、癸二酸、苯二甲醇、間苯二甲酸、對苯二甲酸、甲橋四氫苯二甲酸等的多鹼基酸間的反應而得，終端有羥基之聚酯多二醇等。

至於聚異氰酸酯成分，可舉出有：脂肪族、脂環式及芳香族聚異氰酸酯，宜為可舉出有：四亞甲二異氰酸酯、六亞甲二異氰酸酯、賴胺酸二異氰酸酯、氫化二甲苯二異氰酸酯、1,4-環伸己基二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、異佛系酮二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-聯苯二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、1,5-四氫萘二異氰酸酯、2,4-甲次苯基二異氰酸酯、2,6-甲次苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、伸苯基二異氰酸酯、伸二甲苯基二異氰酸酯、四甲基伸二甲苯基二異氰酸酯等。此等之中在採用四亞甲二異氰酸酯、六亞甲二異氰酸酯、賴胺酸二異氰酸酯、氫化伸二甲苯二異氰酸酯、1,4-環伸己烷基二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二環己基甲烷二異氰酸

五、發明說明()

酯、異佛系酮二異氰酯等的脂肪或脂環式之聚異氰酸酯之情形，尤其可得耐蝕性、耐藥品性優越的被膜。

至於羧酸成分，可舉出：2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸、2,2-二羥甲基戊酸等。

至於具有三個以上的活性氫之化合物，可列舉出：三聚氰胺、二伸乙三胺、三羥甲基丙烷、季戊四醇、丙三醇、及此等的環氧乙烷及／或環氧丙烷加成物等。

又，於製造胺酯樹脂時，視必要時以再添加通常所用的具有二個活性氫之化合物(鏈伸長劑)亦係當然可能的。至於此種鏈伸長劑，可列舉出有：乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、或此等的環氧乙烷加成物及／或環氧丙烷加成物等之多元醇類、乙二醇、丙二醇、六亞甲二胺、伸苯基二胺、伸二苯基二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二環己基甲烷、六氫化吡咩、2-甲基六氫化吡咩、異佛系酮二胺、琥珀酸二醯肼、己二酸二醯肼、苯二甲酸二醯肼等的胺類等。

本發明所使用的胺酸樹脂之原料之使用量，對胺酯樹脂 100 重量分，為多元醇成分 30~70 重量分，宜為 35~65 重量分、聚異氰酸酯成分 20~50 重量分，宜為 25~40 重量分、羧酸成分 0.5~1.0 重量分，宜為 1~8 重量分，含有活性氫三個以上的化合物 0.1~5 重量分，宜為 0.2~3 重量分。又使用時的鏈伸長劑之使用量，對胺酯樹脂 100 重量分，為 1~15 重量分，宜為 3~10 重量分。

五、發明說明()

至於本發明所使用的胺酯樹脂之製造方法並未予特別限制，可採用公知的方法，惟以在工業規模上廣泛使用的預聚物法製造為宜。在預聚物法，在反應時惰性且與水之親和力較大的有機溶劑中使用多元醇、聚異氰酸酯成分、羧酸成分及具有三個以上的活性氧之化合物反應而得的聚合物，分散於含有中和劑及鏈延伸劑之水溶液中，製造出胺酯樹脂。

至於上述的有機溶劑，可舉出二丙酮、甲乙酮、二噁烷、四氧呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、醋酸乙酯等。又，至於中和劑，可舉出有：三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺等的有機胺、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氨等無機鹼。

至於所得的胺酯樹脂之分子量並未予特別限制，惟以在 5,000 以上為宜。

其次，本發明所使用的丙烯酸酯系樹脂，係意指使(甲基)丙烯酸，與該(甲基)丙烯酸具有不同的乙烯性雙鍵鍵結之單體而得的共聚物。

至於相關的單體，可列舉出有：順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、巴豆酸、伊康酸、順或甲基丁烯二酸、桂皮酸、丙烯酸 2-羥基乙基(甲基)酯、(甲基)丙烯酸-2-羥丙基酯、(甲基)丙烯酸 3-羥丙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丁基酯、(甲基)丙烯酸 3-羥丁基酯、(甲基)丙烯酸 4-羥丁基酯、2-羥基乙基(甲基)烯丙醚、3-羥基丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明()

基(甲基)烯丙醚、4-羥基丁基(甲基)烯丙醚、烯丙醇、甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸2-(1-氮雜環烷基)乙酯、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷烯丙基縮水甘油基醚、甲基丙烯酸亞胺醇、丙烯醯基嗎啉、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-乙氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯醯胺、N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、第三丁基苯乙烯、乙烯基甲苯、(甲基)丙烯腈、桂皮酸腈、(甲基)丙烯氧基乙基磷酸酯、雙(甲基)丙烯氧基乙基磷酸酯、(甲基)丙烯氧基乙基苯基酸磷酸酯等。

(甲基)丙烯酸之使用量，對本發明所使用的丙烯酸酯系樹脂100重量分，宜為1~20重量分，以2~15重量分為較宜。

至於本發明所使用的丙烯酸酯系樹脂之製造方法並未予特別限制，惟使被稱作乳化劑之界面活性劑及單體均勻分散於水中並使單體成為乳化狀態後使聚合反應進行的乳化聚合法，使單體分散於完全或幾乎不溶解單體的溶劑(例如水)內並採用難溶於溶劑而可溶於單體之聚合引發劑使在已懸浮的單體之水滴內進行聚合反應的懸浮聚合法等的工業基礎上有實績的方法為宜。

五、發明說明()

又，本發明所使用的丙烯酸酯系樹脂之分子量並未予特別限定，惟以凝膠滲透色相層析法測定的情形，以約 1 萬 ~ 100 萬為宜。

本發明所使用的(A)樹脂，以玻璃移轉溫度在 $-40 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 者為宜，以 $-40 \sim -5^{\circ}\text{C}$ 者為較宜。玻璃移轉溫度較 -40°C 低的情形，所得的被膜之耐疊黏性(antiblocking)低劣，故不合適。又，樹脂之被膜物性係有以玻璃移轉溫度為界限而有較大的變化之傾向。通常，成形加工後之製品可予處理的溫度，雖在 $10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 之範圍，然而在此溫度範圍內有玻璃移轉溫度之情形，由於氣溫不同，樹脂之被膜物性會引起變化，被膜之耐帶有傷痕性低劣的可能性較高。再者，玻璃移轉溫度超過 50°C 之情形，由於被膜之造膜性降低，故有提高處理劑之乾燥溫度的必要。在經濟上形成浪費。因此，樹脂之玻璃移轉溫度以設在 $-40 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 之範圍內為宜。

其次，說明樹脂之玻璃移轉溫度之測定方法，於測定玻璃移轉溫度時，採用測定裝置：(股)東洋精機製作所製造的 Rheographsolid S-1，試片：採用已在 100°C 乾燥 30 分鐘的膜厚 $100\mu\text{m}$ 、寬度 8mm、長度 30mm 之薄膜，在頻率 100Hz 進行測定，由彈性損失率之轉折點求取。

在本發明，為較能發揮(A)樹脂之特性，乃配合(B)硬化劑。至於本發明所使用的(B)硬化劑，以異氰酸酯化合物，氮雜丙烷化合物、環氧樹脂為宜，以一分子中有三個以上的環氧基之環氧樹脂為較宜。由於本發明所使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

的樹脂由於具有羧基，藉由此羧基與硬化劑之官能基（異氰酸酯基、氮雜環丙烷基、環氧基等）間之反應而得的樹脂之構造會形成三維的網目構造，被膜性能乃呈大幅提高。至於相關的環氧樹脂，可舉出酚醛清漆型環氧樹脂、由具有三個以上的H基之化合物及表氯醇間之反應而得的環氧樹脂等。又，本發明所使用的上述環氧樹脂之分子量並未予特別限制，惟以凝膠滲透色相層析法測定的情形，以在3,000以下為宜。

在上述的環氧樹脂係在本發明之水性表面處理劑中溶解或分散於水中。

本發明所使用的(A)胺酯樹脂及／或丙烯酸酯系樹脂與(B)硬化劑間之固形分重比(A)／(B)以4／1～49／1為宜，以10／1～10／1為較宜。

(A)／(B)之比未滿4／1之情形，(A)樹脂未能發揮特，又，未反應的硬化劑殘留著，為達成可塑性的角色，耐蝕性會降低，並不合適。另一方面(A)／(B)之比超過49／1之情形，硬化劑之配合效果欠缺，未能獲得可令人滿意的耐蝕性。

本發明之水性表面處理劑之成分(A)＋(B)之固形分對(A)＋(B)(C)＋(D)＋(E)之固形分（以下稱全固形分）之比率，以在50～95重量％為必要，以60～85重量％為宜。此比率未滿50重量％時，被膜本身之耐水性會降低，故並不宜。另一方面，此比率若超過95重量％時，帶有傷痕部分之耐蝕性會降低，故並不佳。

五、發明說明()

本發明所使用的(C)二氧化矽粒子，係在粒徑、形狀、種類並未予特別限制者，惟與粒徑有關以在3~30nm之範圍為宜。二氧化矽粒子係在本發明之水性表面處理劑中正分散於水中。二氧化矽粒子對全固形分之比率，係需為3~40重量%，以在10~30重量%為宜。此比率在未滿3重量%之情形，耐蝕性之提高效果缺乏，另一方面超過40重量%時，樹脂成分(A)之黏結劑效果變小，耐蝕性降低，故並不宜。

本發明所使用的(D)聚乙烯蠟，係為使耐帶有傷痕性之水準提高而予配合，其平均粒徑0.01~0.2 μ m，以0.05~0.18 μ m為宜。一般而言，用作潤滑性指標之摩擦係數，有蠟粒徑變大時即變低的傾向。然而，此摩擦係數及耐帶有傷痕性並不一定一致者，摺動次數(或摺動距離)及摩擦係數間之關係較重要的。本發明人等經精心檢討蠟之平均粒徑與摺動次數間之關係的結果，發現藉由設定蠟之平均粒徑成0.01~0.2 μ m，可得優越的耐帶有傷痕性。蠟之平均粒徑，係使蠟之熔融黏度能分散，故受使用的機械之性能所影響。因此，蠟之平均粒徑未滿0.01 μ m時，因有使用較高性能之機械的必要，在成本上並不經濟，另一方面，超過0.2 μ m時，由被膜表面突出的蠟在摺動時變成容易取下，結果連續摺動性會降低，並不合適。

且，在本發明，對(D)聚乙烯蠟之分子量，熔點並未予別限制，惟酸價以5~50之範圍為宜，以10~30之範圍為較佳。酸價未滿5時，蠟及樹脂幾乎不相溶，故

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

形成被膜時，蠟會完全定向於被膜表面上，引起耐帶有傷痕性及塗布附著性之降低，並不合適。另一方面，酸價超過 50 時，蠟之親水性變強，故蠟本身所具的潤滑性降低，耐帶有傷痕性會降低，故並不合適。

本發明所使用的 (E) 分散劑係以前述式 (I) 表示的化合物。

上述中 R^1 係碳數 5 ~ 20 之烷基或碳數 2 ~ 5 之烯基為宜， m 係 8 ~ 20 之整數為宜， n 係 0 或 1 ~ 5 之整數為宜， R^3 係氫原子或 SO_3NH_4 為宜。 R^4 係氫原子或碳數 2 ~ 4 之烯基為宜。

本發明所使用的 (D) 聚乙烯蠟，通常係使用作採用 (E) 分散劑並予製備的水分散體。對聚乙烯蠟之分散方法並未予特別限制，若依工業上所用的方法即可。

且前述的 (D) 聚乙烯蠟之平均粒徑係在此水分散體中的值。

(E) 之固形分對上述水分散體之固形分 (亦即 (D) + (E) 之固形分) 之比率為 5 ~ 40 重量% 為宜，以 5 ~ 30 重量% 為較宜。上述比率在未滿 10 重量% 時，採用所得的水性表面處理劑所得的被膜之耐水性會降低，並不宜。

上述水分散體對本發明之水性表面處理劑之全固形分 (亦即成分 (A) + (B) + (C) + (D) + (E) 之固形分) 之比率，以 (D) + (E) 之固形分之比率計，需為 2 ~ 20 重量%，以 3 ~ 15 重量% 為宜，以 3 ~ 10 重量% 為更宜。此比率未滿 2 重量% 時，耐帶有傷痕性之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

改善效果缺乏，另一方面超過 20 重量%時，上塗塗布性會降低，並不宜。

於本發明之水性表面處理劑內，使含有可於被塗面形成均勻的被膜而用之被稱作濕濡性提高劑的界面活性劑，或提高熔接性而用的導電性物質，提高外觀設計性而用的著色顏料，提高造膜性而用的溶劑等作為任意成分亦可。

上述成分(A)、(B)、(C)及水分散體(亦即(D)+(E))，及藉由將上述任意成分混合於水並使溶解、分散，可得本發明之金屬材料用水性表面處理劑。成分之添加順序並未予特別限定，惟混合例如可採用螺旋槳式攪拌機等，藉由攪拌予以進行較合適。

所得的本發明之水性表面處理劑，係以固形分濃度在 5 ~ 50 重量%之範圍內為宜，以在 5 ~ 40 重量%之範圍內為較宜。固形分濃度未滿 5 重量%時，乾燥時間會變長，並不合適。另一方面，固形分濃度超過 50 重量%時，處理劑本身的黏度高，處理上導致障礙的顧慮。

至於塗布本發明之水性表面處理劑的金屬材料(原材料)，可舉出有：冷軋鋼板、鍍鋅系鋼板、鍍鋁系鋼板、鋁板等金屬板。

本發明之水性表面處理劑，亦可直接塗布於相關的金屬材料，惟為使能充分發揮本發明之功效，首先利用由常用方法進行的鉻酸鹽處理，形成鉻酸鹽被膜，於其上塗布本發明之水性表面處理劑並形成樹脂被膜即可。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

至於鉻酸鹽處理，有利用電解形成鉻酸鹽被膜之電解鉻酸鹽，利用與原材料間之反應使形成被膜，其後洗去多餘的處理液之反應型鉻酸鹽，將處理液塗布於被處理物上在不予水洗下乾燥使形成被膜之塗布型鉻酸鹽，本發明係亦可採用任一種處理方法。

於利用上述鉻酸鹽處理所形成的基底被膜之上，在 10 ~ 50℃ 塗布本發明之水性表面處理劑，藉由在到達板 60 ~ 200℃ 使予乾燥，可形成樹脂被膜，至於塗布方法，可採用常法，例如輥輪塗布器法、浸漬法、靜電塗布法等。

利用相關的二階段處理而得之本發明的表面處理金屬板，係於金屬材料之表面上，具有以金屬鉻換算計第 1 層之 3 ~ 100mg/m² 之鉻酸鹽被膜層，塗布本發明之金屬材料用水性表面處理劑並乾燥使形成的 0.3 ~ 3.0g/m² 之樹脂被膜層作為第 2 層為特徵之表面處理金屬板。鉻酸鹽被膜層之重量以金屬鉻換算計 3 ~ 50mg/m² 為宜，以 5 ~ 40 mg/m² 為更宜。

鉻附著量未滿 3 mg/m² 時，耐蝕性之提高缺乏，另一方面超過 100mg/m² 時，耐蝕性之提高效果飽和，並不經濟。又，乾燥樹脂被膜量未滿 0.3 g/m² 時之情形，耐蝕性提高效果並不足，超過 3.0 g/m² 時，耐蝕性提高效果會飽和並不經濟。

塗布本發明之水性表面處理劑並予乾燥所形成的樹脂被膜、接著表面處理金屬板，在平面部耐蝕、帶有傷痕部耐蝕性及塗布附著性優越。至塗布於樹脂被膜上的上塗塗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

料，並未予特別限制，惟例如可舉出：常溫乾燥型三聚氰胺醇酸系塗料、烘烤型三聚氰胺醇酸系塗料、丙烯酸酯樹脂系塗料、紫外線硬化型樹脂系塗料等。

【實施例】

以下採用製造例、實施例及比較例、具體的說明本發明，此案實施例系供說本發明而記載者 並非用以限定本發明者。

試板之製作

(1)供試材

使用下示的市售之原材料作為供試材。

- ・電鍍鋅鋼板(EG)

板厚 0.8mm、單位面積重量 = 20/20(g/m²)

- ・含有 5%鋁之鍍鋅鋼板(GF)

板厚 0.8mm、單位面積重量 = 90/90(g/m²)

- ・鋁板(AL)

板厚 1.0mm、5182 系

(2)脫脂處理

以上述的各供試材料矽酸鹽系鹼脫脂劑之 Fine cleaner4336 (註冊商標：日本 Parkerizing 股份有限公司製造) 進行脫脂處理。且在濃度 20g/L、溫度 60℃ 噴布處理 2 分鐘後，以自來水清洗。

(3)底材處理

(3-1)反應型鉻酸鹽化學法表面處理(原材料：EG、GF)

採用 Zinchrome 357 (註冊商標：日本 Parkerizing

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

股份有限公司製造)，在液溫 50℃ 進行 5 秒鐘噴布處理，用自來水清洗後風乾，製作試板。

(3-2) 塗布型鉻酸鹽化學法表面處理(原材料：EG、GF)

採用 Zinchrome 1300AN(註冊商標：日本 Parkerizing 股份有限公司製造)，用輥輪塗布器法塗布，不予水洗下立即在 200℃ 之空氣溫度下乾燥 10 秒鐘並製作試板。且此際之到達溫度為 100℃。

(3-3) 反應型鉻酸鹽處理(原材料：AL)

採用 Alchrome713 (註冊商標：日本 Parkerizing 股份有限公司製造)，在液溫 50℃ 進行噴布處理 5 秒鐘，用自來水清洗後風乾，製作試板。

[水性表面處理劑之製備]

在室溫，在採用螺旋槳攪拌機依序攪拌表 1 之樹脂，表 2 之硬化劑，表 3 之二氧化矽粒子，表 4 之蠟水分散體並予混合，加入蒸餾水並調整固形分濃度，製備表 5 所示的實施例之水性表面處理劑及表 6 所示的比較例之水性表面處理劑。且蠟水分散體，係將表 4 所示的蠟，化合物(I)及水全量放入高壓釜內，加熱至溫度 130 ~ 140℃ 並予攪拌予以製備。

[水性表面處理劑對試板之塗布方法]

採用塗布桿塗布器，將上述製備的各水性表面處理劑，塗布於上述各試板上，在 240℃ 之空氣溫度乾燥 10 秒鐘。此劑之到達板溫度為 100℃。且附著量之調整係適

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（ ）

當變更該組成物之固形濃度及塗布桿塗布器之種類予次進行。

〔塗布板性能試驗〕

（1）平面性耐蝕性

對 EG 板之情形進行 240 小時，GF 板之情形進行 480 小時，AL 材之情形進行 600 小時之利用 JIS - Z2371 規定的鹽水噴霧試驗，觀察白銹蝕發生狀況，依下述基準進行評估。

〈評估基準〉

- ◎：白銹蝕發生面積率未滿全面積之 3%
- ：白銹蝕發生面積率在全面積之 3% 以上未滿 10%
- △：白銹蝕發生面積率在全面積之 10% 以上未滿 30%
- ×：白銹蝕發生面積率在全面積之 30% 以上

（2）帶有傷痕部之耐蝕性

將試片裁切成 30mmX300mm 之尺度，進行落珠試驗（drop bead test，珠粒前端 1mmR、珠粒高度 4mm、骰形小方塊肩部 1mmR、壓著負載 500kg、溫度 30℃）。至於此試片之摺動部分，對 EG 材之情形進行 120 小時，GF 材之情形進行 240 小時，AL 材之情形進行 360 小時，利用 JIS - Z2371 規定的鹽水噴霧試驗，觀察白銹蝕發生狀況，依下述基準進行評估。

〈評估基準〉

- ◎：白銹蝕發生面積率未滿全面積之 3%
- ：白銹蝕發生面積率在全面積之 3% 以上未滿 10%

五、發明說明（ ）

△：白銹蝕發生面積率在全面積之 10% 以上未滿 30%

×：白銹蝕發生面積率在全面積之 30% 以上

(3) 塗布附著性

將三聚氰氨醇酸系塗料塗布至烘烤乾燥後的膜厚成為 $25\mu\text{m}$ ，在 125 烘烤 20 分鐘。烘烤後採用經過 24 小時的試片，依 JIS - Z5400 規定描繪 1mm 棋盤方格 100 個後，利用賽珞仿膠帶剝離塗膜，依下述基準進行評估。

〈評估基準〉

◎：無塗膜剝離、塗膜殘存個數 100 個

○：極少部分塗膜剝離，塗膜殘存個數 100 個

△：塗膜殘存個數 95 ~ 99 個

×：塗膜殘存個數 94 個以下

試驗結果示於表 7 及表 8。在採用本發明之水性表面處理劑的實施例 1 ~ 21，在平面部耐蝕性，帶有傷痕部耐蝕性及塗布附著性之任一者均係良好。另一方面，在採用本發明之範圍外的水性表面處理劑之比較例 1 ~ 9，平面部耐蝕性、帶有傷痕部耐蝕性及塗布附著性之至少兩個性能係低劣的。

裝

訂

線

五、發明說明()

【表 1】

實施例及比較所用的樹脂

樹脂	品 名	製造廠名	樹脂系	玻璃移 轉溫度	固形分 濃度	請求 範圍	理由
A1	Super flex 107M	第一工業製藥(股)	胺酯	-40℃	25%	○	
A2	Adecarbontighter HUX-580	旭電化工業(股)	胺酯	-14℃	62%	○	
A3	Primal K-3	ROHM&HAAS	丙烯酸酯	-27℃	46%	○	
A4	Primal NW-1715	ROHM&HAAS	丙烯酸酯	-6℃	44%	○	
A5	VironalMD-1930	東洋紡織(股)	酯	-10℃	30%	×	樹脂系 不同

【表 2】

實施例及比較所用的硬化劑

硬化劑	品 名	製造廠名	官能基	固形分濃度
B1	Dinacore EX-512	Negas(長瀨)化成(股)	環氧	100%
B2	Elastron BN-69	第一工業製藥(股)	異氰酸酯	40%

【表 3】

實施例及比較所用的二氧化矽

二氧化矽	品 名	製造廠名	固形分濃度
C1	Snowtex-N	日產化學工業(股)	20%
C2	Snowtex-0	日產化學工業(股)	20%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

【表 4】

實施例及比較所用的蠟水分散體(固形分濃度 20%)

	蠟		化合物 (I)						平均 粒徑 μm	請求 範圍
	種類 * 1	配合量 * 2	R1	R2		R3	R4	配合量 * 2		
				M	n					
W1	三井化學(股)製 Hiwax 4202E 酸價 17	75	C ₂ H ₁₉ -	12	0	-H	-CH = CHCH ₃	25	0.08	○
W2	三井化學(股)製 Hiwax 42203A 酸價 30	95	C ₁₈ H ₃₇ -	20	0	-SO ₃ NH ₄	-H	5	0.12	○
W3	三井化學(股)製 Hiwax 4202E 酸價 17	90	C ₈ H ₁₇ -	10	5	-H	-H	10	0.15	○
W4	三井化學(股)製 Hiwax 4051E 酸價 12	80	CH ₂ = CHCH ₂ -	10	5	-H	-H	20	0.15	○
W5	三井化學(股)製 Hiwax 4202E 酸價 17	85	C ₉ H ₁₉ -	12	0	-H	-H	15	0.45	×*3
W6	三井化學(股)製 Hiwax NP055 酸價 0	90	C ₁₈ H ₃₇ -	20	0	-SO ₃ NH ₄	-H	10	0.10	×*4

*1: W1~W5 為聚乙烯蠟, W6 為聚丙烯蠟。

*2: 配合量之數值為對蠟水分散體之全固形分的固形分重量%。

*3: 粒徑在範圍外。

*4: 蠟之種類在範圍外。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

【表 5】

實施例所用的水性表面處理劑

		水性表面處理劑之固形分濃度 * 1				(A)/(B) 之比	水性表面處理劑之 固形分濃度
		樹脂	硬化劑	二氧化矽粒 子	蠟水分散體		
水性 表面 處理 劑	1	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	12.0%
	2	A2(72)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	12.0%
	3	A3(72)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	12.0%
	4	A4(72)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	12.0%
	5	A1(72)	B2(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	12.0%
	6	A1(72)	B1(3)	C2(20)	W1(5)	24.0	12.0%
	7	A1(82)	B1(3)	C1(10)	W1(5)	27.3	12.0%
	8	A1(63)	B1(2)	C1(30)	W1(5)	31.5	12.0%
	9	A1(61)	B1(4)	C1(20)	W1(5)	15.3	12.0%
	10	A1(80)	B1(2)	C1(10)	W1(8)	40.0	12.0%
	11	A1(70)	B1(7)	C1(20)	W1(3)	10.0	12.0%
	12	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W2(5)	24.0	12.0%
	13	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W3(5)	24.0	12.0%
	14	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W4(5)	24.0	12.0%
	15	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	40.0%
	16	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	5.0%

*1:() 內之數值係對水性表面處理劑之全固形分的固形分重量%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

【表 6】
比例例所用的水性表面處理劑

	水性表面處理劑之固形分濃度 *1				(A)/(B)之比	水性表面處理劑之固形分濃度	理由
	樹脂	硬化劑	二氧化矽 粒子	蠟水分散體			
17	A5(72)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	24.0	12.0%	樹脂之種類不同
18	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W5(5)	24.0	12.0%	蠟之粒徑在範圍外
19	A1(72)	B1(3)	C1(20)	W6(5)	24.0	12.0%	蠟之種類在範圍外
20	A1(74)	B1(3)	C1(20)	W1(5)	74.0	12.0%	(A)/(B)之比在範圍外
21	A1(50)	B2(25)	C1(20)	W1(5)	2.0	12.0%	(A)/(B)之比在範圍外
22	A1(80)	B1(3)	C2(2)	W1(15)	26.7	12.0%	二氧化矽量較少
23	A1(48)	B1(32)	C1(45)	W1(5)	24.0	12.0%	二氧化矽量較多
24	A1(76)	B1(3)	C1(20)	W1(1)	25.3	12.0%	蠟量較少
25	A1(50)	B1(5)	C1(20)	W1(25)	10.0	12.0%	蠟量較多

*1 : () 內之數值係對水性表面處理劑之全固形分的固形分重量%

五、發明說明()

【表 7】

實施例之試驗水準及被膜性能

		原材 料	鉻酸鹽化學法表面處理		水性表面處理劑		塗布板性能		
			種類	附著量 * ¹ mg/m ²	種類	附著量 * ² mg/m ²	耐蝕性		塗布附 著性
							平面部	帶有傷 痕部	
實 施 例	1	EG	反應型	20	1	1.0	◎	◎	◎
	2	EG	反應型	20	2	1.0	◎	◎	◎
	3	EG	反應型	20	3	1.0	◎	◎	◎
	4	EG	反應型	20	4	1.0	◎	◎	◎
	5	EG	反應型	20	5	1.0	◎	◎	◎
	6	EG	反應型	20	6	1.0	◎	◎	◎
	7	EG	反應型	20	7	1.0	◎	◎	◎
	8	EG	反應型	20	8	1.0	◎	◎	◎
	9	EG	反應型	20	9	1.0	◎	◎	◎
	10	EG	反應型	20	10	1.0	◎	◎	◎
	11	EG	反應型	20	11	1.0	◎	◎	◎
	12	EG	反應型	20	12	1.0	◎	◎	◎
	13	EG	反應型	20	13	1.0	◎	◎	◎
	14	EG	反應型	20	14	1.0	◎	◎	◎
	15	EG	反應型	20	15	3.0	◎	◎	◎
	16	EG	反應型	20	16	0.3	○	○	◎
	17	EG	塗布型	20	1	1.0	◎	◎	◎
	18	EG	反應型	10	1	1.0	◎	○	◎
	19	EG	反應型	50	1	1.0	◎	◎	◎
	20	GF	反應型	20	1	1.0	◎	◎	◎
	21	AL	反應型	20	1	1.0	◎	◎	◎

* 1：金屬鉻換算附著量 * 2：乾燥樹脂被膜附著量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

【表 8】

比較例之試驗水準及被膜性能

		原材 料	鉻酸鹽化學法表面處理		水性表面處理劑		塗布板性能		
			種類	附著量 * 1 mg/㎡	種類	附著量 * 2 mg/㎡	耐蝕性		塗布附 著性
							平面部	帶有傷 痕部	
比較例	1	EG	反應型	20	17	1.0	△	×	△
	2	EG	反應型	20	18	1.0	△	△	△
	3	EG	反應型	20	19	1.0	△	△	×
	4	EG	反應型	20	20	1.0	△	△	△
	5	EG	反應型	20	21	1.0	△	△	△
	6	EG	反應型	20	22	1.0	△	×	△
	7	EG	反應型	20	23	1.0	△	×	△
	8	EG	反應型	20	24	1.0	△	×	△
	9	EG	反應型	20	25	1.0	△	△	△

* 1：金屬鉻換算附著量 * 2：乾燥樹脂被膜附著量

【發明之功效】

如上述般，藉由本發明水性表面處理劑塗布於以施以鉻酸鹽處理之金屬板的表面上並予乾燥，可得平面部耐蝕性，帶有傷痕部耐蝕性及塗布附著性優越的表面處理金屬板。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

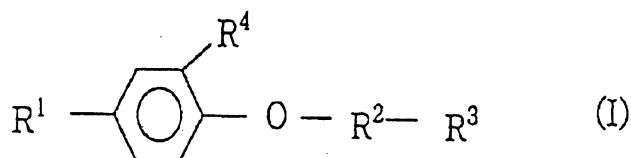
裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

【申請專利範圍】

1. 一種金屬材料用水性表面處理劑，特徵在於含有 (A) 胺酯樹脂及／或丙烯酸酯系樹脂、(B) 硬化劑、(C) 二氧化矽粒子、(D) 平均粒子 $0.01\sim 0.2\ \mu\text{mm}$ 之聚乙烯蠟、(E) 分散劑之以下式 (I)



〈式內 R^1 表示碳數 1~20 之烷基或碳數 2~20 之烯基， R^2 表示 $(\text{EO})_m - (\text{PO})_n$ (式中 E 表示伸乙基、P 表示伸丙基、m 表示 5~20 之整數、n 表示 0 或 1~10 之整數)， R^3 表示氫原子或 SO_3M (式中 M 表示氫原子、鹼金屬離子或銨離子)， R^4 表示氫原子、碳數 1~4 之烷基或碳數 2~4 之烯基〉表示的化合物及水，成分 (A) 及 (B) 係各自分散或溶解於水，成分 (C) 及 (D) 分散於水，成分 (E) 溶解於水，對成分 (A) ~ (E) 之全部固形分，(A) + (B) 之固形分之比率為 50~95 重量%，(C) 之固形分之比率為 3~40 重量%，(D) + (E) 之固形分之比率為 2~20 重量%，(A) / (B) 固形分重量比在 $4/1 \sim 49/1$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之金屬材料用水性表面處理劑，其中 (E) 之固形分對 (D) + (E) 之固形分的比率為 5~40 重量%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

公告本

修正
補充
91年11月4日

申請日期	89.2.25
案 號	89 103302
類 別	C09D5/08, 175/04, 133/02

A4
C4

554019

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	金屬材料用水性表面處理劑及表面處理金屬板
	英 文	Aqueous Surface Treating Agents for Metal Materials And Surface-treated Metal Plates
二、發明 創作人	姓 名	(1)木下 康弘 (2)上野 圭一 (3)小山 隆
	國 籍	均日本
	住、居所	均日本國東京都中央區日本橋1-15-1 日本巴卡萊近沽股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	日本巴卡萊近沽股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都中央區日本橋1-15-1
	代 表 人 姓 名	里見 菊雄

裝

訂

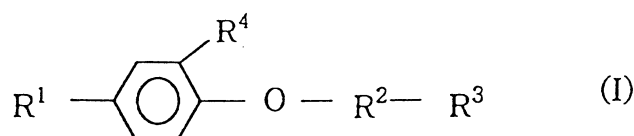
線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

金屬材料用水性表面處理劑及表面處理金屬板

摘 要

提供加上優越的耐蝕性、塗布附著性外，賦與帶有傷痕部之優越的耐蝕性之金屬材料用水性處理劑及表面處理金屬板，以特定互相的比率含有（A）胺酯樹脂及/或丙烯酸酯系樹脂、（B）硬化劑、（C）二氧化矽粒子、（D）平均粒徑 $0.01\sim 0.2\mu m$ 之聚乙烯、（E）分散劑之下式（I）

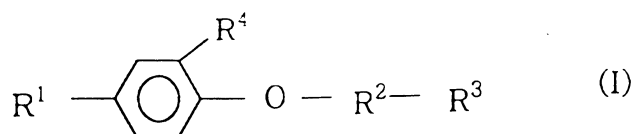


[式中， R^1 及 R^4 表示烷基、烯基等， R^2 表示 $(CH_2CH_2-O)_m-$ 、 $(CH_2CH_2CHO)_n$ 、 R^3 表示 H 或磺酸（鹼）基] 表示化合物，及水之金屬材料用水性表面處理劑。

英文發明摘要（發明之名稱：

Aqueous Surface Treating Agents for Metal Materials And Surface-treated Metal Plates

The present invention relates to an aqueous surface-treating agent for metal materials to confer excellent corrosion protection on scared area in addition to good alkali-resistance and adhesivity, and also to the surface-treated metal plates. The aqueous metal surface treating agents are composed of water and (A) polyaminoester and/or polyacrylic resins, (B) a firming agent, (C) silica particles, (D) polyethylene with average praticle size of $0.01\sim 0.2\mu M$, (E) a dispersant represented by the following formula (I) :



in which R^1 and R^4 is alkyl, alkenyl, R^2 is $(CH_2CH_2-O)_m-(CH_2CH_2CHO)_n$ and R^3 is H or sulfonate group.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

六、申請專利範圍

- 3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之金屬材料用水性表面處理劑，其中成分（A）之移轉溫度在 $-40\sim 0^{\circ}\text{C}$ 之範圍內。
- 4.如申請專利範圍第 1 項之金屬材料用水性表面處理劑，其中成分（B）為環氧樹脂。
- 5.如申請專利範圍第 4 項之金屬材料用水性表面處理劑，其中成分（B）為一分子中具有三個以上的環氧基之環氧樹脂。
- 6.一種表面處理金屬板，係於金屬材料之表面上，具有以金屬鉻換算計 $3\sim 100\text{ mg/m}^2$ 之鉻酸鹽被膜層作為第一層，塗布申請專利範圍第 1 項至第 5 項之任一項之金屬材料用水性表面處理劑並予乾燥而形成具有 $0.3\sim 3.0\text{ mg/m}^2$ 之樹脂被膜層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線