



(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 201213611 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100135026

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : C23C22/40 (2006.01)

C23C28/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/29 日本

2010-220050

(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：松田武士 MATSUDA, TAKESHI (JP) ; 松崎晃 MATSUZAKI, AKIRA (JP) ; 高島

克利 TAKASHIMA, KATSUTOSHI (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：6 項 圖式數：0 共 87 頁

(54)名稱

鍍鋅鋼板

GALVANIZED STEEL PLATE

(57)摘要

一種具有耐蝕性及密接性各種性能、且低面壓下的導通性優異的鍍鋅鋼板。將含有包含陽離子性胺基甲酸酯樹脂乳液及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液的樹脂乳液，四烷氧基矽烷，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至少一種矽烷偶合劑與(c)，螯合劑(d)，鈣化合物(e)，鈦化合物(f)及水等成分以特定比率混合而成的 pH 值為 3 ~ 6 的表面處理液塗佈於鍍鋅鋼板表面並進行加熱乾燥而形成第 1 層皮膜後，將包含有機樹脂的表面處理液塗佈於第 1 層皮膜表面並進行加熱乾燥而形成第 2 層皮膜。



(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 201213611 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100135026

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : C23C22/40 (2006.01)

C23C28/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/29 日本

2010-220050

(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：松田武士 MATSUDA, TAKESHI (JP) ; 松崎晃 MATSUZAKI, AKIRA (JP) ; 高島

克利 TAKASHIMA, KATSUTOSHI (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：6 項 圖式數：0 共 87 頁

(54)名稱

鍍鋅鋼板

GALVANIZED STEEL PLATE

(57)摘要

一種具有耐蝕性及密接性各種性能、且低面壓下的導通性優異的鍍鋅鋼板。將含有包含陽離子性胺基甲酸酯樹脂乳液及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液的樹脂乳液，四烷氧基矽烷，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至少一種矽烷偶合劑與(c)，螯合劑(d)，鈣化合物(e)，鈦化合物(f)及水等成分以特定比率混合而成的 pH 值為 3 ~ 6 的表面處理液塗佈於鍍鋅鋼板表面並進行加熱乾燥而形成第 1 層皮膜後，將包含有機樹脂的表面處理液塗佈於第 1 層皮膜表面並進行加熱乾燥而形成第 2 層皮膜。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種環境調和型鍍鋅鋼板，其用於汽車、家電、建材等，實施了在形成於鍍鋅鋼板表面的表面處理皮膜中完全不含六價鉻等公害限制物質的表面處理。本發明特別是有關於一種適合於電氣·電子機器等必須防止電磁波洩漏（電磁波干擾（Electromagnetic Interference，EMI））的用途、電磁波屏蔽特性及耐蝕性優異的鍍鋅鋼板。

【先前技術】

伴隨著近年來可見的家電產品的數位化發展、中央處理單元（Center Processing Unit，CPU）高速化等，與對其周邊機器或人體造成不良影響的電磁波干擾有關的問題逐漸被重視。應對該問題，我國（日本）設立了「資訊處理裝置等電波干擾自主控制協會（VCCI）」，如今，應遵守VCCI的標準、對電磁波干擾問題的業界自主控制的傾向不斷增強。作為由電氣·電子機器內的電子基片等所產生的電磁波雜訊的對策，藉由金屬（導電體）原材料的屏蔽箱（shield box）將電子基片等包圍，以屏蔽電磁波的技術為其一例。

屏蔽箱是藉由構成屏蔽箱的導電性原材料將電磁波反射而屏蔽電磁波。另外，構成屏蔽箱的原材料的導電性越高，則電磁波的反射率亦越高，電磁波屏蔽性提高。因此，於確保屏蔽箱的電磁波屏蔽性的方面而言，重要的是構成

屏蔽箱的金屬板具有高的導電性。

另外，由於屏蔽箱是對金屬板進行成型加工而製造，故具有不連續部（接縫或接合部），自該不連續部容易產生電磁波的洩漏或侵入。因此，屏蔽箱中通常在不連續部中插入導電性的襯墊（gasket）以防止電磁波的洩漏・侵入。

此處，為了使屏蔽箱的屏蔽性更可靠，必須設定為在整個屏蔽箱中可流通所需的電流的構造。然而，上述金屬體與襯墊的接觸部通常接觸壓力低，故有金屬體-襯墊間的電氣導通性（以下簡稱為「導通性」）差，該接觸部中的通電量變低的傾向。因此，於實現屏蔽箱的更高性能化的方面而言，重要的是除了確保構成屏蔽箱的金屬板的導電性以外，亦確保金屬板-襯墊間的導通性。

另一方面，目前在所有的環境下使用電氣・電子機器，對於構成屏蔽箱的原材料，亦要求於嚴酷的使用環境下亦不腐蝕，即具有優異的耐蝕性。作為使鍍鋅鋼板之耐蝕性（耐白鏽性、耐紅鏽性）提高的代表性的方法，已知有鉻酸鹽處理，先前，對於家電產品用鋼板、建材用鋼板、汽車用鋼板，廣泛使用藉由以鉻酸、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鍍鋅鋼板。

如上所述，對於構成屏蔽箱的金屬體（鋼板），要求高的導電性，進而要求與襯墊的導通性。此處，藉由鉻酸鹽處理而形成於鋼板表面的皮膜雖然導電性較生坯鋼板差，但藉由鉻酸鹽處理而形成的皮膜即便其膜厚為薄膜亦可發揮防銹性能。因此，於實施了鉻酸鹽處理的表面處理鋼板

中，藉由使導電性差的皮膜極薄，可獲得不遜於鋼板（不實施表面處理）的導電性。其結果，可充分確保與上述襯墊的導通性，故可兼具防銹性能與電磁波屏蔽性。然而，由於最近的地球環境問題，對採用不實施鉻酸鹽處理的無公害的表面處理鋼板、所謂無鉻處理鋼板的要求不斷高漲。

已提出了大量的與無鉻處理鋼板有關的技術。例如已提出有：以與鉻酸同屬於 IVA 族的鉬酸、鎢酸的鈍態化作用為目的之技術；使用鈦 (Ti)、鋯 (Zr)、釩 (V)、錳 (Mn)、鎳 (Ni)、鈷 (Co) 等過渡金屬或鏷 (La)、鈰 (Ce) 等稀土元素的金屬鹽的技術；以丹寧酸 (tannic acid) 等多元酚羧酸或含有 S、N 的化合物等螯合劑作為基質的技術；使用矽烷偶合劑形成聚矽氧烷皮膜的技術；或將該些技術組合的技術等。

若具體舉例，則如下。

(1) 由調配有被覆劑及矽烷偶合劑或釩化合物等的處理液來形成皮膜的技術，其中上述被覆劑是使聚乙烯醇衍生物等有機樹脂與酸成分、環氧化合物反應而獲得（例如專利文獻 1、專利文獻 2、專利文獻 3、專利文獻 4）。

(2) 形成含有水性樹脂、硫羰基、釩酸化合物及磷酸的皮膜的技術（例如專利文獻 5）。

(3) 由含有 Ti 等的金屬化合物與氟化物、磷酸化合物等無機酸及有機酸的處理液來形成皮膜的技術（專利文獻 6、專利文獻 7、專利文獻 8、專利文獻 9、專利文獻 10、專利文獻 11、專利文獻 12）。

(4) 形成 Ce、La、釔 (Y) 等稀土元素與 Ti、Zr 元素的複合皮膜，於該皮膜中使氧化物層於鍍敷界面側濃化，使氫氧化物層於表面側濃化的技術 (專利文獻 13)；或形成 Ce 與矽 (Si) 氧化物的複合皮膜的技術 (專利文獻 14)。

(5) 於下層形成含有氧化物的磷酸及/或磷酸化合物皮膜，於其上層形成包含樹脂皮膜的有機複合被覆的技術 (例如專利文獻 15、專利文獻 16)。

(6) 形成包含特定抑制劑成分與氧化矽/鋁化合物的複合皮膜的技術 (例如專利文獻 17)。

藉由該些技術而形成的皮膜是以藉由有機成分或無機成分的複合添加來抑制鋅的白鏽產生為目的。例如，上述 (1) 及 (2) 的技術中，主要藉由添加有機樹脂來確保耐蝕性。然而，於此種有機樹脂的皮膜組成的情況下，有機樹脂具有絕緣性。因此，形成有此種皮膜的鋼板不具有充分的導電性，因此作為屏蔽箱的原材料並不合適。

於上述 (3) 及 (4) 的技術中，提出了完全不含有機成分的無機單獨皮膜，但該些金屬氧化物·金屬氫氧化物的複合皮膜為了獲得充分的耐蝕性而必須增厚皮膜。此外，由於以磷酸鋅之類的非導體皮膜 (絕緣性皮膜) 來覆蓋鍍鋅鋼板表面，故不利於獲得良好的導通性，耐蝕性與導通性的並存困難。

於上述 (5) 的技術中，著眼於表面處理鋼板表面的導電性依存於表面上被覆的絕緣性皮膜的膜厚這一情況，並

藉由使絕緣性皮膜變薄而獲得良好的導電性。然而，若使膜厚變薄則鋼板的耐蝕性下降，因此難以獲得耐蝕性與導電性均優異的表面處理鋼板。

於(6)的技術中，利用作為抑制劑成分的釩酸化合物的鈍態化作用及磷酸化合物的難溶性金屬鹽，進而形成銦化合物、微粒子氧化矽、矽烷偶合劑的複合皮膜作為骨架皮膜，藉此表現出優異的耐蝕性。然而，於要求以非常低的荷重接觸般的嚴格條件下的導通性的情形時，必須使膜厚變薄，耐蝕性與導通性的並存困難。

如上所述，在迄今為止所提出的無鉻處理鋼板中，為了確保與先前的鉻酸鹽皮膜相同程度的耐蝕性，必須增厚絕緣性高的皮膜的膜厚。因此，該些無鉻處理鋼板難以確保導電性，難以稱之為充分滿足構成屏蔽箱本體的鋼板所要求的特性。進而，如上文所述，於使屏蔽箱的屏蔽性更可靠的方面而言，必須充分確保以低接觸壓力接觸的金屬體(鋼板)-襯墊間的導通性。然而，上述任何技術中均完全未考慮到該導通性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2003-13252 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2001-181860 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2004-263252 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2003-155452 號公報

[專利文獻 5]日本專利 3549455 號公報

[專利文獻 6]日本專利 3302677 號公報

[專利文獻 7]日本專利特開 2002-105658 號公報

[專利文獻 8]日本專利特開 2004-183015 號公報

[專利文獻 9]日本專利特開 2003-171778 號公報

[專利文獻 10]日本專利特開 2001-271175 號公報

[專利文獻 11]日本專利特開 2006-213958 號公報

[專利文獻 12]日本專利特開 2005-48199 號公報

[專利文獻 13]日本專利特開 2001-234358 號公報

[專利文獻 14]日本專利 3596665 號公報

[專利文獻 15]日本專利特開 2002-53980 號公報

[專利文獻 16]日本專利特開 2002-53979 號公報

[專利文獻 17]日本專利特開 2008-169470 號公報

【發明內容】

本發明解決了先前技術中可見的上述問題，其目的在於提供一種具有完全不含六價鉻等公害限制物質、另外不使耐蝕性下降、即便於鋼板以低接觸壓力與襯墊等接觸的嚴格條件下亦發揮優異導通性的表面處理皮膜的鍍鋅鋼板。

本發明者等人為了解決上述問題而反覆進行了努力研究，結果發現，藉由在鍍鋅層表面塗佈表面處理液（A）並進行加熱乾燥而形成作為複合氧化物皮膜的第 1 層皮膜，進而於該第 1 層皮膜的表面上塗佈表面處理液（B）並進行加熱乾燥而形成第 2 層皮膜，可解決上述問題，其中上述表面處理液（A）是以特定的配方將樹脂乳液、四

烷氧基矽烷、一種以上的矽烷偶合劑、螯合劑、釩酸化合物、鈦化合物以及水調整而成，樹脂乳液包含具有選自一級胺基～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基甲酸酯樹脂乳液及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液，矽烷偶合劑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；上述表面處理液（B）包含有機樹脂。

本發明是基於上述發現而成，其主旨如下。

（1）一種鍍鋅鋼板，於鍍鋅層的表面具有成為第 1 層皮膜與第 2 層皮膜的兩層構造的表面皮膜，此鍍鋅鋼板的特徵在於：

該第 1 層皮膜是使用鍍鋅鋼板用的表面處理液（A）塗佈於鍍鋅層的表面並進行加熱乾燥而獲得，上述鍍鋅鋼板用的表面處理液（A）含有樹脂乳液（a）、四烷氧基矽烷（b）、至少一種矽烷偶合劑與（c）、螯合劑（d）、釩酸化合物（e）、鈦化合物（f）以及水，pH 值為 3～6，且以滿足下述（I）～（V）的條件而調整，樹脂乳液（a）包含具有選自一級胺基～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基甲酸酯樹脂乳液（a-1）及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液（a-2），矽烷偶合劑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；該第 2 層皮膜是將包含有機樹脂（g）的表面處理液（B）塗佈於該第 1 層皮膜的表面並進行加熱乾燥而獲得；該些第 1 層皮膜與第 2 層皮膜的合

計皮膜厚於各單面為 $0.1 \mu\text{m} \sim 3.0 \mu\text{m}$ ；

記

(I) 樹脂乳液 (a) 的固體成分 (a_s) 相對於處理液的總固體成分為 11 質量%~45 質量%

(II) 矽烷偶合劑 (c) 與樹脂乳液 (a) 的固體成分的質量比 (c_s/a_s) 為 1.51~5.35

(III) 四烷氧基矽烷 (b) 與螯合劑 (d) 的固體成分的質量比 (b_s/d_s) 為 0.15~1.49

(IV) 釩酸化合物 (e) 的 V 換算量 (e_V) 與螯合劑 (d) 的固體成分 (d_s) 的質量之比 (e_V/d_s) 為 0.03~0.23

(V) 鈦化合物 (f) 的 Ti 換算量 (f_T) 與螯合劑 (d) 的固體成分 (d_s) 的質量之比 (f_T/d_s) 為 0.02~0.19。

(2) 如 (1) 所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 中的有機樹脂 (g) 包含具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1)。

(3) 如 (1) 所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 中的有機樹脂 (g) 包含脘改質有機樹脂 (g-2)，該脘改質有機樹脂 (g-2) 是藉由與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的脘衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的反應而生成。

(4) 如 (1) 至 (3) 中任一項所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 更含有防銹添加成分 (j)。

(5) 如 (4) 所述之鍍鋅鋼板，其中上述防銹添加成分 (j) 為下述 (k) 及/或 (l)，相對於上述表面處理液 (B)

中的所有的有機樹脂(g)100 質量份，該防銹添加成分(k)的含量以固體成分比例計為1 質量份～100 質量份的範圍；

記

(k) 鈣(Ca) 離子交換氧化矽

(1) 氧化矽。

(6) 如(1)至(5)中任一項所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液(B)更含有潤滑劑(m)。

[發明的效果]

根據本發明，可提供一種具有耐蝕性及密接性各種性能、特別不使耐蝕性下降、即便於鋼板以低接觸壓力與襯墊等接觸般的嚴格條件下導通性亦優異的鍍鋅鋼板。

【實施方式】

以下，對本發明加以具體說明。

<鍍鋅鋼板>

本發明的鍍鋅鋼板並無特別限制，可列舉熔融鍍鋅鋼板(GI)或對該熔融鍍鋅鋼板進行合金化而成的合金化熔融鍍鋅鋼板(GA)，進而可列舉熔融鍍 Zn-5 質量%Al 合金鋼板(GF)、熔融鍍 Zn-55 質量%Al 合金鋼板(GL)、電鍍鋅鋼板(EG)、電鍍鋅-Ni 合金鋼板(Zn-11 質量%Ni)等。

<第一層皮膜>

於本發明中，藉由在鍍鋅鋼板的鍍鋅層的表面上塗佈表面處理液(A)並進行加熱乾燥，而形成第1層皮膜。來源於表面處理液(A)的第1層皮膜為複合氧化物皮膜，

耐熱性、熔接性、密接性良好，而且導電性亦優異。因此，本發明中第 1 層皮膜於獲得特別不使耐蝕性下降、即便於鋼板以低接觸面壓與襯墊等接觸般的嚴格條件下導通性亦優異的鍍鋅鋼板的方面發揮重要作用。

(表面處理液 (A))

本發明中使用的鍍鋅鋼板用的表面處理液 (A) 含有包含陽離子性胺基甲酸酯樹脂乳液 (a-1) 及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液 (a-2) 的樹脂乳液 (a)、四烷氧基矽烷 (b)、矽烷偶合劑與 (c)、螯合劑 (d)、釩酸化合物 (e)、鈦化合物 (f) 及水。

藉由使用含有陽離子胺基甲酸酯樹脂乳液 (a-1) 及/或非離子胺基甲酸酯樹脂乳液 (a) 的表面處理液於鍍鋅鋼板表面上形成表面處理皮膜，該鋼板的耐蝕性、所形成的皮膜的密接性及鹼脫脂後的該鋼板的耐蝕性各種性能優異，可獲得作為形成有樹脂皮膜的鋼板的特性的加工性優異的鍍鋅鋼板。

另外，構成陽離子胺基甲酸酯樹脂乳液 (a-1) 的陽離子性胺基甲酸酯樹脂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。其中，陽離子性官能基若為一級胺基～三級胺基或四級銨鹽基，則只要不損及本發明的

性能則並無限定。

再者，非離子系丙烯酸系樹脂乳液 (a-2) 的種類並無特別限定。非離子系丙烯酸系樹脂乳液 (a-2) 例如可使用：於在結構上具有聚環氧乙烷或聚環氧丙烷的非離子系界面活性劑 (乳化劑) 的存在下將丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯等乙烯系單體於水中進行乳化聚合而成的水系乳液等，經非離子系乳化劑乳化的丙烯酸系樹脂。

另外，相對於處理液的總固體成分，包含陽離子胺基甲酸酯樹脂乳液 (a-1) 及/或非離子胺基甲酸酯樹脂乳液 (a-2) 的樹脂乳液 (a) 的固體成分的含量 (a_s) 為 11 質量%~45 質量%的範圍，更佳為 15 質量%~30 質量%的範圍。於上述樹脂乳液 (a) 的含量小於 11 質量%時，無法獲得密接性優異的鍍鋅鋼板，於上述樹脂乳液 (a) 的含量超過 45 質量%時，耐蝕性下降。

進而，上述表面處理液 (A) 含有樹脂乳液 (a) 並且含有四烷氧基矽烷 (b)。藉由使用含有四烷氧基矽烷 (b) 的表面處理液於鍍鋅鋼板上形成表面處理皮膜，該鋼板的耐蝕性、所形成的皮膜的密接性及鹼脫脂後的該鋼板的耐蝕性各種性能優異，可獲得作為無機皮膜的特性的耐熱性、熔接性優異的鍍鋅鋼板。可獲得該些優異特性的原因雖不確定，但可推測其原因在於，若併用四烷氧基矽烷 (b) 與上述樹脂乳液 (a)，則上述陽離子胺基甲酸酯樹脂及/或上述非離子胺基甲酸酯樹脂與四烷氧基矽烷 (b) 形成具

有三維交聯的皮膜。

再者，四烷氧基矽烷 (b) 的種類並無特別限定，可列舉四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷等，可使用該些四烷氧基矽烷的一種以上。其中，就鍍鋅鋼板的耐蝕性更優異的觀點而言，較佳為四乙氧基矽烷及四甲氧基矽烷

進而，上述表面處理液 (A) 含有樹脂乳液 (a) 及四烷氧基矽烷 (b)，並且含有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至少一種矽烷偶合劑 (c)。藉由使用含有該矽烷偶合劑 (c) 的表面處理液於鍍鋅鋼板上形成表面處理皮膜，該鋼板的耐蝕性及鹼脫脂後的該鋼板的耐蝕性各種性能優異，特別可於鍍鋅層的表面形成密接性、耐擦傷性優異的皮膜。

再者，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至少一種矽烷偶合劑 (c) 的種類並無特別限定，例如較佳為具有選自含活性氫的胺基、環氧基、乙烯基、巰基及甲基丙烯醯氧基中的至少一種反應性官能基，進而具有三個烷氧基的三烷氧基矽烷，較佳為使用該些中的至少一種矽烷偶合劑。並無特別限定，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、乙烯基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷等。

另外，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至少一種矽烷偶合劑 (c) 的含量是設定為以與上述樹脂乳液 (a) 的固體成分的質量比 (c_s/a_s) 計為 1.51~5.35 的範圍。更佳為 2.0~5.0 的範圍。於上述質量比小於 1.51 時無法獲得耐蝕性優異的鍍鋅鋼板，另一方面，於上述質量比超過 5.35 時皮膜的密接性下降。

進而，為了確保上述表面處理液的保管穩定性 (儲存穩定性)，該表面處理液含有螯合劑 (d)。關於可確保所需的保管穩定性的原因，可推測螯合劑 (d) 具有抑制四烷氧基矽烷 (b) 於表面處理液中高分子化的效果。可推測，由於該效果，即便於將表面處理液於製備後長期保管的情形時亦不會變質，可維持製備時的品質。另外，為了將下文將述的鈮酸化合物 (e) 及鈦化合物 (f) 穩定溶解於表面處理液中，而需要螯合劑 (d)。進而，螯合劑 (d) 與硝酸、磷酸、硫酸、氫氟酸等無機酸相比較，鍍鋅層表面的蝕刻作用更少，而且不形成磷酸鋅等的非導體皮膜。因此可推測，具有使用含有螯合劑 (d) 的表面處理液而形成的皮膜的鍍鋅鋼板表現出更優異的導通性。

再者，螯合劑 (d) 的種類並無特別限定，可列舉：乙酸、酒石酸、蘋果酸等羥基羧酸，單羧酸，草酸、丙二酸、琥珀酸、檸檬酸、己二酸等二羧酸或三羧酸等多元羧酸及甘胺酸等胺基羧酸等，磺酸或磺酸鹽等；可使用該些螯合劑的一種以上。特別就表面處理液的保管穩定性 (儲存穩

定性)及鍍鋅鋼板的耐蝕性與導通性的觀點而言,較佳為一分子中具有羧基或磺酸基的化合物。

另外,螯合劑(d)的含量是設定為以四烷氧基矽烷(b)與螯合劑(d)的固體成分的質量比(b_s/d_s)計為0.15~1.49的範圍。更佳為0.17~1.30的範圍。於質量比小於0.15或超過1.49的任一情形時,均無法獲得耐蝕性優異的鍍鋅鋼板。

進而,本發明中使用的鍍鋅鋼板用表面處理液(A)含有釩酸化合物(e)。該釩酸化合物(e)在形成於鍍鋅鋼板表面上的皮膜中,以容易溶解於水的形態而均勻地分散存在,表現出所謂鋅腐蝕時的抑制劑效果。釩酸化合物(e)例如可列舉偏釩酸銨、偏釩酸鈉、乙醯丙酮酸釩,可使用該些釩酸化合物的一種以上。

另外,釩酸化合物(e)的含量是設定為以釩酸化合物(e)的V換算質量(e_v)與螯合劑(d)的固體成分(d_s)的質量之比(e_v/d_s)計為0.03~0.23的範圍。更佳為0.04~0.20的範圍。於質量比小於0.03時,無法獲得耐蝕性優異的鍍鋅鋼板,另一方面,於質量比超過0.23時,釩酸化合物(e)於表面處理液中的溶解變困難。

進而,上述表面處理液(A)含有鈦化合物(f)。該鈦化合物(f)在形成於鍍鋅鋼板表面上的皮膜中,於對鍍鋅鋼板賦予優異的耐蝕性(特別是加工部)的方面有效。另外,鈦化合物(f)例如可列舉:硫酸氧鈦、硝酸氧鈦、硝酸鈦、二氧鈦、氯化鈦、二氧化鈦溶膠、氧化鈦、草

酸鈦酸鉀、氟鈦酸、氟鈦酸銨、乳酸鈦、四異丙氧化鈦、乙醯丙酮酸鈦、二異丙基雙(乙醯丙酮)鈦等。另外，亦可列舉使硫酸氧鈦的水溶液進行熱水解所得的偏鈦酸、或進行鹼中和所得的正鈦酸及該些鈦酸的鹽。

另外，鈦化合物 (f) 的含量是設定為以鈦化合物 (f) 的 Ti 換算質量 (f_T) 與螯合劑 (d) 的固體成分 (d_s) 的質量之比 (f_T/d_s) 計為 0.02~0.19 的範圍。更佳為 0.03~0.15 的範圍。於質量比小於 0.02 時，無法獲得耐蝕性優異的鍍鋅鋼板，另一方面，於質量比超過 0.19 時，鈦化合物 (f) 於表面處理液中的溶解變困難。

進而，上述鋼板用表面處理液 (A) 必須將 pH 值設定為 3~6 的範圍。更合適的是 pH 值為 4~5 的範圍。若表面處理液的 pH 值小於 3，則表面處理液的保管穩定性 (儲存穩定性) 下降，鋅的蝕刻變明顯，鍍鋅鋼板的耐蝕性及導通性下降。另一方面，於 pH 值超過 6 時，鍍鋅鋼板的耐蝕性及形成於鋼板表面上的皮膜的密接性下降。本發明中，用於調整 pH 值的鹼較佳為銨、胺、胺的衍生物及胺基聚羧酸，酸較佳為自上述螯合劑 (d) 中選擇。尤其於利用硝酸、磷酸、硫酸、氫氟酸等無機酸來調整 pH 值時，鍍鋅鋼板的導通性下降，故添加量即便最多亦相對於表面處理液的總固體成分為小於 4 質量%。

再者，上述表面處理液 (A) 中，視需要亦可適當添加用以於被塗面上形成均勻皮膜的被稱為濡濕性提昇劑的界面活性劑或增稠劑、用以使導電性提高的導電性物質、

用以提高創意性的著色顏料、用以提高造膜性的溶劑等。

另外，上述表面處理液（A）是藉由將上述成分於脫離子水、蒸餾水等水中混合而獲得。表面處理液的固體成分比例只要適當選擇即可。另外，表面處理液中，視需要亦可添加醇、酮、溶纖劑系的水溶性溶劑，界面活性劑，消泡劑，勻化劑、防菌防黴劑、著色劑等。藉由添加該些添加劑，表面處理液的乾燥性、塗佈外觀、作業性、儲存穩定性（保管穩定性）、創意性提高。然而，該些添加劑重要的是以不損及本發明可獲得的品質的程度而添加，添加量即便最多亦相對於表面處理液的總固體成分為小於 5 質量%。

（第 1 層皮膜的形成）

如上所述，於本發明中，藉由在鍍鋅鋼板的鍍鋅層的表面上塗佈預定的表面處理液（A）並進行加熱乾燥，而形成第 1 層皮膜。將上述表面處理液（A）塗佈於鍍鋅鋼板上的方法可列舉輥塗法、棒塗法、浸漬法、噴霧塗佈法等，根據要處理的鍍鋅鋼板的形狀等而適當選擇最適的方法。更具體而言，例如若要處理的鍍鋅鋼板為片狀，則利用輥塗法、棒塗法或對鍍鋅鋼板噴射表面處理液並進行輥擠壓或以高壓噴附氣體而調整塗佈量。若為要將鍍鋅鋼板製成為成型品的情形，則選擇浸漬於表面處理液中後提起，依據情況利用壓縮空氣吹去多餘的表面處理液而調整塗佈量的方法等。

另外，於對鍍鋅鋼板塗佈表面處理液（A）前，視需

要亦可對鍍鋅鋼板實施以將鍍鋅鋼板的鍍數層表面上的油分或污漬去除為目的之前處理。鍍鋅鋼板大多情況下為了防銹而塗有防銹油，另外，即便於未塗防銹油的情形時，亦有於作業中附著的油分或污漬等。該些塗油、油分、污漬有損鍍鋅層的表面的濡濕性，於形成均勻的第1層皮膜的方面成為障礙。然而，藉由實施上述前處理，而使鍍鋅層的表面變清潔，容易均勻地濡濕。於鍍鋅鋼板表面上並無油分或污漬等而表面處理液(A)均勻濡濕的情形時，不特別需要前處理步驟。再者，前處理的方法並無特別限定，例如可列舉熱水洗、溶劑清洗、鹼脫脂清洗等方法。

對塗佈於鍍鋅層表面的表面處理液(A)進行加熱乾燥時的加熱溫度(最高到達板溫)通常為 $60^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $80^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。若加熱溫度為 60°C 以上則皮膜中不會殘存作為主溶劑的水分，另外，若加熱溫度為 200°C 以下則抑制皮膜產生裂縫，故不會產生鍍鋅鋼板的耐蝕性下降等問題。

另外，加熱時間是根據所使用的鍍鋅鋼板的種類等而適當選擇最適的條件。再者，就生產性等觀點而言，較佳為0.1秒 \sim 60秒，更佳為1秒 \sim 30秒。

進而，第1層皮膜較佳為以加熱乾燥後的膜厚成為 $0.01\ \mu\text{m}\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 的方式而形成。若將上述膜厚設定為 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上，則不用擔心耐蝕性不足，另一方面，若設定為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下則不會導致鍍鋅鋼板的導通性的下降。再者，更佳膜厚為 $0.05\ \mu\text{m}\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 。

以如上方式獲得的第 1 層皮膜的耐熱性、熔接性、密接性優異，於本發明中，藉由在鍍鋅鋼板的鍍鋅層的表面形成該第 1 層皮膜，可獲得不使耐蝕性下降而具有所需導通性的鍍鋅鋼板。其原因雖未必明確，但可推測是由如下的作用效果所致。

首先，於本發明中，藉由第 1 層皮膜的成分中的包含陽離子胺基甲酸酯樹脂乳液 (a-1) 及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液 (a-2) 的樹脂乳液 (a)、四烷氧基矽烷 (b) 以及矽烷偶合劑 (c)，而構成形成於鍍鋅鋼板的鍍鋅層的表面上的皮膜的骨架。含有包含乳液 (a-1) 及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液 (a-2) 的樹脂乳液 (a) 的皮膜若一旦乾燥，則不會再次溶解於水中而具有阻障性效果，因此鍍鋅鋼板的耐蝕性、皮膜的密接性及鹼脫脂後的鍍鋅鋼板的耐蝕性各種性能優異，可獲得作為樹脂皮膜的特性的加工性優異的鍍鋅鋼板。

另外可推測，藉由含有四烷氧基矽烷 (b)，由四烷氧基矽烷 (b) 的烷氧基所產生的矽烷醇基與陽離子胺基甲酸酯樹脂及/或非離子胺基甲酸酯樹脂乳液 (a) 進行三維交聯，故形成緻密的皮膜。進而可推測，藉由含有矽烷偶合劑 (c)，而與四烷氧基矽烷 (b) 的矽烷醇基進行交聯反應，皮膜的結合力變得更強固。

進而，第 1 層皮膜的成分中，鈮酸化合物 (e) 及鈦化合物 (f) 於皮膜中以容易溶解於水的形態而均勻地分散存在，表現出所謂鋅腐蝕時的抑制劑效果。即，可推測，鈮

酸化合物 (e) 及鈦化合物 (f) 於腐蝕環境下一部分變為離子而鈍態化，藉此抑制鋅的腐蝕本身。特別可推測，於將鍍鋅鋼板加工成型為所需的形狀時，即便於加工部的皮膜中產生了缺陷時，鈦化合物 (f) 亦於皮膜缺陷部優先溶出，抑制鋅的腐蝕。

而且可推測，第 1 層皮膜的成分中，螯合劑 (d) 具有抑制於表面處理層中四烷氧基矽烷 (b) 高分子化的效果、及使鈳酸化合物 (e) 及鈦化合物 (f) 穩定地溶解於表面處理液 (A) 中的效果。進而可推測，於進行加熱乾燥而形成皮膜時，不形成磷酸鋅之類的絕緣皮膜 (非導體皮膜)，而作為用以使螯合劑 (d) 的羧基或磺酸基與皮膜的上述骨架成分形成緻密的皮膜骨架的交聯劑發揮作用，故有助於導通性的提高。

即，對於本發明的第 1 層皮膜而言，藉由陽離子胺基甲酸酯樹脂乳液及/或非離子胺基甲酸酯樹脂乳液、四烷氧基矽烷以及矽烷偶合劑而形成的皮膜可為薄膜且具有高耐蝕性。進而可推測，藉由使皮膜中含有螯合劑、鈳酸化合物及鈦化合物的腐蝕抑制劑的構成，即便於以低壓力與襯墊等接觸的情形時，亦可維持優異的導通性。

< 第 2 層皮膜 >

第 1 層皮膜可謂能對鍍鋅鋼板賦予良好的耐蝕性，由於為複合氧化物皮膜 (無機皮膜)，故於採取鍍鋅鋼板的耐蝕性對策的方面而言劣於有機樹脂皮膜，視用途不同亦設想到難以滿足所要求的耐蝕性的情形。因此，於本發明中，

藉由在第 1 層皮膜的表面上塗佈表面處理液 (B) 並進行加熱乾燥，而形成第 2 層皮膜。來源於表面處理液 (B) 的第 2 層皮膜為有機樹脂層，於本發明中，發揮保護第 1 層皮膜、增強鍍鋅鋼板的耐蝕性（耐化學品性、耐模具磨損性、耐指紋性、創意性等）的作用。

第 2 層皮膜是調整為不損及鍍鋅鋼板的導通性的程度的膜厚而形成，如此，根據本發明，可獲得導通性與耐蝕性的平衡優異、作為屏蔽箱等的原材料而適於實用的鍍鋅鋼板。

（表面處理液 (B)）

表面處理液 (B) 包含有機樹脂 (g) 作為主成分。有機樹脂 (g) 可應用各種，例如為環氧樹脂、改質環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂、醇酸樹脂、丙烯酸系樹脂、乙烯樹脂（聚烯烴樹脂）、聚酯樹脂、聚丁二烯樹脂、胺基樹脂、酚樹脂、氟樹脂、矽樹脂等，其種類並無限定。再者，有機樹脂 (g) 的含量在表面處理液 (B) 中所佔的比例以固體成分比率計為 50 質量%~90 質量%左右，若為該範圍則可達成上述第 2 層皮膜的作用。

如上所述，於對鍍鋅鋼板賦予耐蝕性的方面而言，有機樹脂皮膜較複合氧化物皮膜（無機皮膜）更有效。因此，本發明中，無論表面處理液 (B) 中所含的有機樹脂 (g) 的種類如何，為了保護第 1 層皮膜、增強鍍鋅鋼板的耐蝕性而形成第 2 層皮膜。

此處，藉由使用以下示出的具有 OH 基及/或 COOH

基的有機樹脂 (g-1) 或脘改質有機樹脂 (g-2) 作為表面處理液 (B) 中含有的有機樹脂 (g)，可進一步改善皮膜。

(具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1))

本發明中，藉由使用包含具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1) 的表面處理液 (B)，可獲得第 1 層皮膜與第 2 層皮膜的密接性優異、而且耐蝕性更優異的鍍鋅鋼板。

具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1) 例如可列舉以下示出的 (g-11) 環氧樹脂、(g-12) 改質環氧樹脂、(g-13) 多羥基聚醚樹脂、(g-14) 胺基甲酸酯樹脂、(g-15) 醇酸樹脂、(g-16) 丙烯酸系樹脂、(g-17) 乙烯系共聚物、(g-18) 丙烯酸系矽樹脂、(g-19) 氟樹脂系共聚物等。

(g-11) 環氧樹脂

環氧樹脂可使用：對雙酚 A、雙酚 F、酚醛清漆等進行環氧丙醚化而成的環氧樹脂，對雙酚 A 加成環氧丙烷、環氧乙烷或聚烷二醇進行環氧丙醚化而成的環氧樹脂，進而可使用脂肪族環氧樹脂、脂環族環氧樹脂、聚醚系環氧樹脂等。另外，於對含有環氧樹脂的表面處理液 (B) 進行加熱乾燥而形成第 2 層皮膜時，於特別需要低溫範圍內的皮膜形成時，較理想為數量平均分子量為 1500 以上的環氧樹脂。再者，上述環氧樹脂可單獨使用或混合使用不同種類。

(g-12) 改質環氧樹脂

改質環氧樹脂例如可列舉使各種改質劑與上述環氧樹脂中的環氧基或羥基反應而成的樹脂，具體可列舉：使乾

性油脂肪酸中的羧基與上述環氧基或羥基反應而成的環氧酯樹脂、使丙烯酸或甲基丙烯酸與上述環氧基或羥基反應而成的環氧丙烯酸酯樹脂、使異氰酸酯化合物與上述環氧基或羥基反應而成的胺基甲酸酯改質環氧樹脂、對使異氰酸酯化合物與環氧樹脂反應而成的胺基甲酸酯改質環氧樹脂加成烷醇胺而成的胺加成胺基甲酸酯改質環氧樹脂等。

(g-13) 多羥基聚醚樹脂

多羥基聚醚樹脂是使單核型或二核型的二元酚或者單核型與二核型的混合二元酚於鹼觸媒的存在下與大致等莫耳量的表鹵醇進行聚縮合所得的聚合物。單核型二元酚的代表例可列舉間苯二酚、對苯二酚、鄰苯二酚，二核型酚的代表例可列舉雙酚 A。該些可單獨使用或併用兩種以上。

(g-14) 胺基甲酸酯樹脂

胺基甲酸酯樹脂例如可列舉：油改質聚胺基甲酸酯樹脂、醇酸系聚胺基甲酸酯樹脂、聚酯系聚胺基甲酸酯樹脂、聚醚系胺基甲酸酯樹脂、聚碳酸酯系聚胺基甲酸酯樹脂等。

(g-15) 醇酸樹脂

醇酸樹脂例如可列舉：油改質醇酸樹脂、松香改質醇酸樹脂、酚改質醇酸樹脂、苯乙烯化醇酸樹脂、矽改質醇酸樹脂、丙烯酸改質醇酸樹脂、無油醇酸樹脂、高分子量無油醇酸樹脂等。

(g-16) 丙烯酸系樹脂

丙烯酸系樹脂例如可列舉：聚丙烯酸及其共聚物、聚丙烯酸酯及其共聚物、聚甲基丙烯酸及其共聚物、聚甲基

丙烯酸酯及其共聚物、胺基甲酸酯-丙烯酸共聚物（或胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂）、苯乙烯-丙烯酸共聚物等，進而亦可使用藉由其他醇酸樹脂、環氧樹脂、酚樹脂等將這些樹脂改質而成的樹脂。

（g-17）乙烯系共聚物

乙烯系共聚物例如可列舉：乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、羧基改質聚烯烴樹脂等乙烯系共聚物，乙烯-不飽和羧酸共聚物，乙烯系離子聚合物等，進而亦可使用藉由其他醇酸樹脂、環氧樹脂、酚樹脂等將這些樹脂改質而成的樹脂。

（g-18）丙烯酸系矽樹脂

丙烯酸系矽樹脂例如可列舉：於作為主劑的丙烯酸系共聚物的側鏈或末端含有水解性烷氧基矽烷基，並於其中添加有硬化劑的樹脂等。於使用這些丙烯酸系矽樹脂時，可期待優異的耐候性。

（g-19）氟樹脂系共聚物

氟樹脂系共聚物有氟烯烴系共聚物，其中例如有使作為單體的烷基乙烯醚、環烷基乙烯醚、羧酸改質乙烯酯、羥基烷基烯丙醚、四氟丙基乙烯醚等與氟單體（氟烯烴）進行共聚而形成的共聚物。於使用這些氟樹脂系共聚物時，可期待優異的耐候性及優異的疏水性。

再者，本發明的有機樹脂（g-1）較佳為熱硬化性樹脂，其中，最合適的是對氧等腐蝕因子具有優異的阻斷性的熱硬化性的環氧樹脂或改質環氧樹脂。於使用包含這些有機

樹脂 (g-1) 的表面處理液 (B) 來形成第 2 層皮膜時，即便其膜厚較薄亦可獲得具有所需的耐蝕性的鍍鋅鋼板。因此，於重視鍍鋅鋼板的導通性及點熔接性，將皮膜的附著量抑制於低水準的情形時特別有利。

另外，就耐蝕性、加工性、塗佈性的觀點而言，以上所述的有機樹脂 (g-1) 中，較佳為 (g-11) 環氧樹脂、(g-12) 改質環氧樹脂、(g-17) 乙烯系共聚物，特別是對氧等腐蝕因子具有優異的阻斷性的熱硬化性的環氧樹脂或改質環氧樹脂特別合適。該些熱硬化性樹脂可列舉熱硬化性環氧樹脂、熱硬化性改質環氧樹脂、與含有環氧基的單體進行共聚合而成的丙烯酸系共聚物樹脂、具有環氧基的聚丁二烯樹脂、具有環氧基的聚胺基甲酸酯樹脂及該些樹脂的加成物或縮合物等，該些含有環氧基的樹脂可單獨使用一種或混合使用兩種以上。

除了上述 (g-11) ~ (g-19) 以外，本發明的有機樹脂 (g) 可使用聚丁二烯樹脂、酚樹脂、多胺樹脂、聚苯樹脂等。另外，亦可使用將以上所述的樹脂的兩種以上混合而成的混合物或加成聚合物等。

另外，為了實現樹脂的加熱乾燥溫度的低溫化，可使用在樹脂粒子的核部分與殼部分包含不同的樹脂種類或不同玻璃轉移溫度的樹脂的核-殼型水分散性樹脂。

另外，可使用具有自交聯性的水分散性樹脂，例如可利用以下的粒子間交聯，即，藉由對樹脂粒子賦予烷氧基矽烷基，而於樹脂的加熱乾燥時利用烷氧基矽烷的水解所

致的矽烷醇基的生成及樹脂粒子間的矽烷醇基的脫水縮合反應。

進而，作為本發明的有機樹脂 (g)，使有機樹脂經由矽烷偶合劑與氧化矽複合而成的有機複合矽酸酯亦合適。

再者，如上所述，為了提高第 2 層皮膜的耐蝕性或加工性，特別適合使用熱硬化性樹脂作為有機樹脂 (g-1)，但該情形時亦可於有機樹脂 (g-1) 中調配脲樹脂 (丁基化脲樹脂等)、三聚氰胺樹脂 (丁基化三聚氰胺樹脂)、丁基化脲-三聚氰胺樹脂、苯代三聚氰胺樹脂等胺基樹脂，嵌段異氰酸酯、噁唑啉化合物、酚樹脂等硬化劑。

若使用包含以上所述的有機樹脂 (g-1) 的表面處理液 (B) 來形成第 2 層皮膜，則第 1 層皮膜與第 2 層皮膜的密接性提高，其結果可獲得耐蝕性更優異的鍍鋅鋼板。可獲得該效果的原因雖不確定，但可推測，具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1) (較佳為熱硬化性樹脂，更佳為環氧樹脂及/或改質環氧樹脂) 藉由與硬化劑 (交聯劑) 的反應而形成緻密的阻障皮膜，該阻障皮膜對氧等腐蝕因子表現出優異的透過抑制能力。另外可推測，該阻障皮膜中，分子中的 OH 基或 COOH 基與第 1 層皮膜成分的具有烷氧基矽烷或環氧基的化合物強固地結合，故大幅度地有助於第 1 層皮膜與第 2 層皮膜的密接性提高。

(脞改質有機樹脂 (g-2))

本發明中，藉由使用包含脞改質有機樹脂 (g-2) 的表面處理液 (B)，可獲得將導通性的下降抑制於最小限度、

耐蝕性極為良好的鍍鋅鋼板，上述肼改質有機樹脂 (g-2) 是藉由與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的肼衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的反應而生成。

肼改質有機樹脂 (g-2) 是藉由預定的有機樹脂 (C)、與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的肼衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的反應而生成。關於上述有機樹脂 (C) 的種類，只要是與包含肼衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 反應，含活性氫的化合物 (i) 藉由加成、縮合等反應可鍵結於有機樹脂，且可適當地形成皮膜的樹脂，則並無特別限制。上述有機樹脂 (C) 例如可列舉環氧樹脂、改質環氧樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚酯樹脂、醇酸樹脂、丙烯酸系共聚物樹脂、聚丁二烯樹脂、酚樹脂及該些樹脂的加成物或縮合物等，該些中可單獨使用一種或混合使用兩種以上。

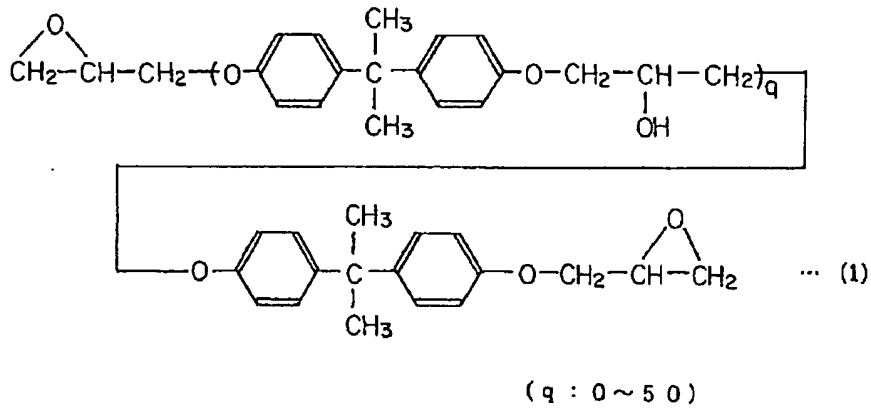
另外，上述有機樹脂 (C) 就反應性、反應的容易程度、防蝕性等方面而言，特佳為樹脂中含有環氧基的含環氧基的樹脂 (C1)。此種含環氧基的樹脂 (C1) 除了環氧樹脂 (C1-1)、改質環氧樹脂 (C1-2) 以外，例如可列舉與含環氧基的單體共聚合而成的丙烯酸系共聚物樹脂 (C1-3)、具有環氧基的聚丁二烯樹脂、具有環氧基的聚胺基甲酸酯樹脂及該些樹脂的加成物或縮合物等，該些含環氧基的樹脂可單獨使用一種或混合使用兩種以上。

另外，該些含環氧基的樹脂 (C1) 中，就與第 1 層皮膜 (複合氧化物皮膜) 表面的密接性、耐蝕性的方面而言，

環氧樹脂 (C1-1)、改質環氧樹脂 (C1-2) 特別合適。另外，其中，對氧等腐蝕因子具有優異的阻斷性的熱硬化性的環氧樹脂或改質環氧樹脂最合適。藉由使用包含藉由該些含環氧基的樹脂 (C1)、與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的胍衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的反應而生成的胍改質有機樹脂 (g-2) 的表面處理液 (B) 來形成第 2 層皮膜，即便膜厚較薄亦可獲得耐蝕性極為良好的鍍鋅鋼板。因此，於重視鍍鋅鋼板的導通性及點熔接性，將皮膜的附著量抑制於低水準的情形時特別有利。

上述環氧樹脂 (C1-1) 可列舉：使雙酚 A、雙酚 F、酚醛清漆型酚等多酚類與表氯醇等表鹵醇反應而導入環氧丙基而成，或進一步使多酚類與該導入了環氧丙基的反應產物反應而使分子量增大而成的芳香族環氧樹脂；進而可列舉脂肪族環氧樹脂、脂環族環氧樹脂等，該些環氧樹脂可單獨使用一種或混合使用兩種以上。另外，於對包含藉由環氧樹脂 (C1-1)、與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的胍衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的反應而生成的胍改質有機樹脂 (g-2) 的表面處理液 (B) 進行加熱乾燥而形成第 2 皮膜時，於特別需要低溫範圍內的皮膜形成的情形時，合適的是數量平均分子量為 1500 以上的環氧樹脂 (C1-1)。

上述環氧樹脂 (C1-1) 特佳為作為雙酚 A 與表鹵醇的反應產物的具有下述 (1) 式所示的化學結構的樹脂，該環氧樹脂的耐蝕性特別優異，因此較佳。



此種雙酚 A 型環氧樹脂的製造法於本技術領域中廣為人知。另外，上述化學結構式中， q 為 0~50，較佳為 1~40，更佳為 2~20。

上述改質環氧樹脂 (C1-2) 可列舉使各種改質劑與上述環氧樹脂 (C1-1) 中的環氧基或羥基反應而成的樹脂，例如可例示使乾性油脂肪酸反應而成的環氧酯樹脂、利用含有丙烯酸或甲基丙烯酸等的聚合性不飽和單體成分進行改質而成的環氧丙烯酸酯樹脂、使異氰酸酯化合物反應而成的胺基甲酸酯改質環氧樹脂等。

另外，上述與含環氧基的單體共聚合而成的丙烯酸系共聚物樹脂 (C1-3) 可列舉：藉由溶液聚合法、乳液聚合法或懸浮聚合法等將具有環氧基的不飽和單體與必需丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚合性不飽和單體成分合成而成的樹脂。

上述聚合性不飽和單體成分例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙

烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯或(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等丙烯酸或甲基丙烯酸的 C1~24 烷基酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯醯胺、丙烯腈、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺的 C1~C4 烷基醚化物；甲基丙烯酸-N,N-二乙基胺基乙酯等。

另外，具有環氧基的不飽和單體只要為甲基丙烯酸環氧丙酯、丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯等具有環氧基及聚合性不飽和基的單體，則並無特別限制。

進而，該與含環氧基的單體共聚合而成的丙烯酸系共聚物樹脂 (C1-3) 亦可採用藉由聚酯樹脂、環氧樹脂、酚樹脂等進行了改質的樹脂。

再者，有機樹脂 (C) 可為有機溶劑溶解型、有機溶劑分散型、水溶解型、水分散型的任一種。

對於本發明的胍改質有機樹脂 (g-2) 而言，以於上述有機樹脂 (C) 的分子中賦予胍衍生物 (h) 為目的，因此含活性氫的化合物 (i) 的至少一部分 (較佳為全部) 必須為具有活性氫的胍衍生物 (h)。

於有機樹脂 (C) 為含環氧基的樹脂 (C1) 的情形時，與該環氧基反應的含活性氫的化合物 (i) 可例示如下化合物，該些可使用一種或兩種以上。該情形時，亦是含活性氫的化合物 (i) 的至少一部分 (較佳為全部) 必須為具有

活性氫的胼衍生物 (h)。

- 具有活性氫的胼衍生物 (i1)
- 具有活性氫的一級或二級的胺化合物 (i2)
- 氫、羧酸等有機酸 (i3)
- 氯化氫等鹵化氫 (i4)
- 醇類、硫醇類 (i5)
- 作為不具有活性氫的胼衍生物或三級胺與酸的混合物的四級氯化劑 (i6)

上述具有活性氫的胼衍生物 (h) 例如可列舉以下的化合物。

(1) 碳醯胼、丙醯胼、水楊醯胼、己二酸二醯胼、癸二酸二醯胼、十二烷二酸二醯胼、間苯二甲酸二醯胼、硫代碳醯胼 (thiocarbohydrazide)、4,4'-氧代雙苯磺醯胼、二苯甲酮脞 (benzophenone hydrazone)、N-胺基聚丙烯醯胺等醯胼化合物；

(2) 吡唑、3,5-二甲基吡唑、3-甲基-5-吡唑啉酮、3-胺基-5-甲基吡唑等吡唑化合物；

(3) 1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、4-胺基-1,2,4-三唑、3-巰基-1,2,4-三唑、3-胺基-5-巰基-1,2,4-三唑、2,3-二氫-3-氧代-1,2,4-三唑、1H-苯并三唑、1-羥基苯并三唑 (一水合物)、6-甲基-8-羥基三唑并噻嗪、6-苯基-8-羥基三唑并噻嗪、5-羥基-7-甲基-1,3,8-三氮雜吡啶等三唑化合物；

(4) 5-苯基-1,2,3,4-四唑 5-巰基-1-苯基-1,2,3,4-四唑等四唑化合物；

(5) 2-胺基-5-巰基-1,3,4-噻二唑、2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑等噻二唑化合物；

(6) 順丁烯二醯肼、6-甲基-3-噁嗪酮(6-methyl-3-pyridazinone)、4,5-二氯-3-噁嗪酮、4,5-二溴-3-噁嗪酮、6-甲基-4,5-二氯-3-噁嗪酮等噁嗪(pyridazine) 化合物。

另外，該些中，具有5員環或6員環的環狀結構且環狀結構中具有氮原子的吡唑化合物、三唑化合物特別合適。

該些肼衍生物(h)可單獨使用一種或混合使用兩種以上。

作為可用作含活性氫的化合物(i)的一部分的上述具有活性氫的胺化合物(i2)的代表例，例如可列舉以下化合物。

(1) 使二伸乙基三胺、羥基乙基胺基乙基胺、乙基胺基乙基胺、甲基胺基丙基胺等含有一個二級胺基及一個以上的一級胺基的胺化合物的一級胺基與酮、醛或羧酸於例如 100°C ~ 230°C 左右的溫度下進行加熱反應而改質成亞胺醛(aldimine)、酮亞胺、噁唑啉或咪唑啉的化合物；

(2) 二乙胺、二乙醇胺、二正丙醇胺或二異丙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺等二級單胺；

(3) 藉由麥克爾加成反應(Michael addition reaction)使單乙醇胺之類的單烷醇胺與二烷基(甲基)丙烯醯胺進行加成而獲得的含二級胺的化合物；

(4) 將單乙醇胺、新戊醇胺、2-胺基丙醇、3-胺基丙

醇、2-羥基-2'-(胺基丙氧基)乙基醚等烷醇胺的一級胺基改質成酮亞胺的化合物；

可用作含活性氫的化合物 (i) 的一部分的上述有機酸 (i3) 可列舉：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、己酸、月桂酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸、亞麻酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、苯甲酸、鄰苯二甲酸、沒食子酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、水楊酸、乳酸、檸檬酸、順丁烯二酸、己二酸等。

可用作含活性氫的化合物 (i) 的一部分的上述鹵化氫 (i4) 可列舉氟化氫、溴化氫、碘化氫等。

可用作含活性氫的化合物 (i) 的一部分的上述醇類、硫醇類 (i5) 可列舉：甲醇、乙醇、丙醇、丙烷-2-醇、丁醇、苯基甲醇、丙烷-1,2-二醇、乙硫醇、丁烷-2,3-二硫醇、3-巰基-2-丁醇等。

可用作含活性氫的化合物 (i) 的一部分的上述四級氯化劑 (i6) 由於不具有活性氫的胍衍生物或三級胺其自身不與環氧基具有反應性，故為了使該些物質可與環氧基反應而製成與酸的混合物。四級氯化劑視需要於水的存在下與環氧基反應，形成含環氧基的樹脂及四級鹽。用於獲得四級氯化劑的酸可為乙酸、乳酸等有機酸、或鹽酸等無機酸的任一種。再者，用於獲得四級氯化劑的不具有活性氫的胍衍生物例如可列舉 3,6-二氯噻嗪等，另外，三級胺例如可列舉二甲基乙醇胺、三乙胺、三甲胺、三異丙胺、甲基二乙醇胺等。

藉由有機樹脂 (C) 與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的肼衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的反應而生成的肼改質有機樹脂 (g-2) 是藉由使有機樹脂 (C) 與含活性氫的化合物 (i) 於 $10^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 下反應約 1 小時~8 小時左右而獲得。該反應亦可添加有機溶劑來進行。所使用的有機溶劑的種類並無特別限定，例如可例示：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二丁基酮、環己酮等酮類；乙醇、丁醇、2-乙基己醇、苜醇、乙二醇、乙二醇單異丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單己醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、二乙二醇、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚等含有羥基的醇類或醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇單丁醚乙酸酯等酯類；甲苯、二甲苯等芳香族烴等，該些溶劑可使用一種或兩種以上。另外，該些溶劑中，就與環氧樹脂的溶解性、塗膜形成性等方面而言，特佳為酮系或醚系的溶劑。

有機樹脂 (C) 與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的肼衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的調配比率較理想為，以固體成分的比例計，相對於有機樹脂 (C) 100 質量份而將含活性氫的化合物 (i) 設定為 0.5 質量份~20 質量份、特佳為 1.0 質量份~10 質量份。另外，於有機樹脂 (C) 為含環氧基的樹脂 (C1) 的情形時，就耐蝕性等方面而言，含環氧基的樹脂 (C1) 與含活性氫的化合物 (i) 的調配比率適當的是將含活性氫的化合物 (i) 的活性氫基數與含環氧基的樹脂 (C1) 的環氧基數之比率[活

性氫基數/環氧基數]設定為 0.01~10，更佳為 0.1~8，進而佳為 0.2~4。

含活性氫的化合物(i)中的具有活性氫的胍衍生物(h)的比例較佳為設定為 10 莫耳%~100 莫耳%，更佳為 30 莫耳%~100 莫耳%，進而佳為 40 莫耳%~100 莫耳%。若具有活性氫的胍衍生物(h)的比例小於 10 莫耳%，則無法對第 2 層皮膜(有機樹脂皮膜)賦予充分的防銹功能，所得的防銹效果與將皮膜形成有機樹脂與胍衍生物簡單地混合使用時相比較未見較大差別。

關於以上所述的第 2 層皮膜(有機樹脂皮膜)的防蝕機制，可認為如下。

即，藉由對有機樹脂(C)賦予具有活性氫的胍衍生物(h)，而將胍衍生物組入至有機樹脂(C)的分子中，

(1) 形成緻密的有機樹脂皮膜(第 2 層皮膜)，該有機樹脂皮膜表現出阻斷氧或氯離子等腐蝕因子的效果；

(2) 上述胍衍生物(h)與第 1 層皮膜的表面穩定且強固地結合，形成鈍態化層；

(3) 第 2 層皮膜中的自由的胍衍生物基(h)捕捉因腐蝕反應而溶出的鋅離子，形成穩定的不溶性螯合化合物層，故抑制第 1 層皮膜與鍍鋅層的界面處的離子傳導層的形成而抑制腐蝕的進行。

可認為藉由以上的作用效果而有效果地抑制腐蝕的進行，可獲得優異的耐蝕性。

另外，特別於使用含環氧基的樹脂(C1)作為有機樹

脂 (C) 的情形時，藉由含環氧基的樹脂 (C1) 與硬化劑 (交聯劑) 的反應而形成緻密的阻障皮膜，該阻障皮膜對氧等腐蝕因子表現出優異的透過抑制能力。另外，藉由分子中的羥基而可獲得與第 1 層皮膜的優異的結合力，故可獲得特別優異的耐蝕性 (阻障性)。進而，特別藉由使用具有活性氫的吡唑化合物或/及具有活性氫的三唑化合物作為具有活性氫的胍衍生物 (h)，可獲得更優異的耐蝕性 (阻障性)。

作為先前技術，已知有使用在皮膜形成有機樹脂中混合有胍衍生物的組成物的方法，但若如該先前技術般僅於皮膜形成有機樹脂中簡單地混合胍衍生物，則幾乎看不到腐蝕抑制的提高效果。其原因在於，先前技術中，並未將胍衍生物組入至皮膜形成有機樹脂的分子中。可推測，未組入至皮膜形成有機樹脂的分子中的胍衍生物雖然與第 1 層皮膜中的金屬形成螯合化合物，但由於該螯合化合物為低分子量，故未形成緻密的阻障層。相對於此，藉由如本發明般於皮膜形成有機樹脂的分子中組入胍衍生物，可獲得格外優異的腐蝕抑制效果。因此，即便於為了確保鍍鋅鋼板的導通性而使作為有機樹脂皮膜的第 2 層皮膜的膜厚變薄的情形時，只要為使用包含胍改質有機樹脂 (g-2) 的表面處理液 (B) 所形成的第 2 層皮膜，則亦可對鍍鋅鋼板賦予所需的耐蝕性。

本發明中，可於包含有機樹脂 (g) 的表面處理液 (B) 中更含有防銹添加成分 (j)。

(防銹添加成分(j))

如上所述，若使用本發明的表面處理液(B)形成第2層皮膜，則可獲得耐蝕性極為良好的鍍鋅鋼板，但於進一步抑制鏽產生、進一步提高鍍鋅鋼板的耐蝕性的方面而言，有效的是調配防銹添加成分(j)。再者，表面處理液(B)中的防銹添加成分(j)的含量較佳為以固體成分比率計為20質量%~30質量%左右。

上述防銹添加成分(j)的種類並無特別限定，公知的防銹劑等任意的防銹添加成分均充分表現出上述效果，特佳為使用作為自修復性表現物質的下述(k)、(l)的一種以上。

記

(k) Ca離子交換氧化矽

(l) 氧化矽

上述成分(k)的Ca離子交換氧化矽是將鈣離子固定於多孔矽膠粉末的表面而成。該Ca離子交換氧化矽藉由在腐蝕環境下釋出Ca離子形成沈澱膜而表現出防銹效果。

Ca離子交換氧化矽可任意使用，可合適地使用平均粒徑為6 μm 以下、更佳為4 μm 以下、例如平均粒徑為2 μm ~4 μm 的Ca離子交換氧化矽。若Ca離子交換氧化矽的平均粒徑超過6 μm ，則可能耐蝕性下降並且於表面處理液(B)中的分散穩定性下降。

Ca離子交換氧化矽中的Ca濃度較佳為1質量%以上，更佳為2質量%~8質量%。若Ca濃度小於1質量%

則可能藉由釋出 Ca 所得的防銹效果變得不充分。再者，Ca 離子交換氧化矽的表面積、pH 值、吸油量等並無特別限定。

如上所述的 Ca 離子交換氧化矽可使用：W.R.Grace & Co.製造的 SHIELDEXC303（平均粒徑：2.5 μm ~3.5 μm ，Ca 濃度：3 質量%）、SHIELDEX AC3（平均粒徑：2.3 μm ~3.1 μm ，Ca 濃度：6 質量%）、SHIELDEX AC5（平均粒徑：3.8 μm ~5.2 μm ，Ca 濃度：6 質量%）（以上均為商品名），富士 Silysia 化學（股）製造的 SHIELDEX（平均粒徑：3 μm ，Ca 濃度：6 質量%~8 質量%）、SHIELDEX SY710（平均粒徑：2.2 μm ~2.5 μm ，Ca 濃度：6.6 質量%~7.5 質量%）（以上均為商品名）等。

上述成分（1）的氧化矽為膠體氧化矽、乾式氧化矽的任一種。於以水系皮膜形成樹脂作為基質的情形時，膠體氧化矽例如可使用：日產化學工業（股）製造的 Snowtex O、Snowtex N、Snowtex 20、Snowtex 30、Snowtex 40、Snowtex C、Snowtex S（以上均為商品名），觸媒化成工業（股）製造的 Cataloid S、Cataloid SI-350、Cataloid SI-40、Cataloid SA、Cataloid SN（以上均為商品名），ADEKA（股）製造的 Adelite AT-20~50、Adelite AT-20N、Adelite AT-300、Adelite AT-300S、Adelite AT20Q（以上均為商品名）等。

另外，於以溶劑系皮膜形成樹脂作為基質的情形時，膠體氧化矽例如可使用：日產化學工業（股）製造的

Organosilica sol MA-ST-MS、Organosilica sol IPA-ST、Organosilica sol EG-ST、Organosilica sol IPA-ST-ZL、Organosilica sol NPC-ST-30、Organosilica sol DMAC-ST、Organosilica sol MEK-ST-L、Organosilica sol XBA-ST、Organosilica sol MIBK-ST（以上均為商品名），觸媒化成工業（股）製造的 OSCAL-1132、OSCAL-1232、OSCAL-1332、OSCAL-1432、OSCAL-1532、OSCAL-1632、OSCAL-1722（以上均為商品名）等。

特別是有機溶劑分散型氧化矽溶膠的分散性優異，耐蝕性較煙燻氧化矽（乾式氧化矽）更優異。

另外，煙燻氧化矽（乾式氧化矽）例如可使用日本 AEROSIL（股）製造的 AEROSIL R812、AEROSIL R974、AEROSIL R202、AEROSIL R805、AEROSIL 130、AEROSIL 200、AEROSIL 300（以上均為商品名）等。

可認為，如上所述的微粒子氧化矽於腐蝕環境下有助於緻密且穩定的鋅的腐蝕產物的生成，該腐蝕產物緻密地形成於鍍敷表面，藉此可抑制腐蝕的促進。

就耐蝕性的觀點而言，微粒子氧化矽的粒徑較佳為 5 nm~50 nm，更佳為 5 nm~20 nm，進而佳為 5 nm~15 nm。

再者，於除了上述成分（k）、成分（l）以外使用下述的自修復性表現物質的一種以上作為防銹添加成分（j）的情形時，亦發揮與上述成分（k）、成分（l）相同的效果。

記

（n）磷酸鹽

(o) 鉬酸鹽

(p) 選自三唑類、硫醇類、噻二唑類、噻唑類、秋蘭姆 (thiuram) 類中的一種以上的有機化合物

作為上述成分 (n) 的磷酸鹽包含單鹽、複鹽等所有種類的鹽。另外，構成該磷酸鹽的金屬陽離子並無限定，可為磷酸鋅、磷酸鎂、磷酸鈣、磷酸鋁等任意的金屬陽離子。另外，磷酸根離子的骨架或縮合度等亦無限定，可為正鹽、二氫鹽、一氫鹽或亞磷酸鹽的任一種，進而，正鹽除了原磷酸鹽以外，包括聚磷酸鹽等所有的縮合磷酸鹽。

另外，藉由添加作為上述成分 (n) 的磷酸鹽並且複合添加鈣化合物，可使耐蝕性進一步提高。鈣化合物可為鈣氧化物、鈣氫氧化物、鈣鹽的任一種，可使用該些的一種或兩種以上。另外，鈣鹽的種類亦無特別限制，除了矽酸鈣、碳酸鈣、磷酸鈣等之類的僅含有鈣作為陽離子的單鹽以外，亦可使用磷酸鈣鋅、磷酸鈣鎂等之類的含有鈣與鈣以外的陽離子的複鹽。

作為上述成分 (o) 的鉬酸鹽的骨架、縮合度並無限定，例如可列舉原鉬酸鹽、仲鉬酸鹽、偏鉬酸鹽等。另外，包括單鹽、複鹽等所有的鹽，複鹽可列舉磷酸鉬酸鹽等。

上述成分 (p) 的有機化合物中，三唑類可列舉 1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3-巰基-1,2,4-三唑、5-胺基-3-巰基-1,2,4-三唑、1H-苯并三唑等，另外硫醇類可列舉 1,3,5-三嗪-2,4,6-三硫醇、2-巰基苯并咪唑等，另外噻二唑類可列舉 5-胺基-2-巰基-1,3,4-噻二唑、2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑

等，另外噻唑類可列舉 2-N,N-二乙基硫代苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑類等，另外秋蘭姆類可列舉二硫化四乙基秋蘭姆等。

相對於表面處理液(B)中的有機樹脂 100 質量份(固體成分)，第 2 層皮膜中的上述防銹添加成分(j)的合計調配量(選自上述成分(k)、成分(l)、進而成成分(n)~成分(p)中的一種以上的自修復性表現物質的合計調配量)較佳為設定為 1 質量份~100 質量份(固體成分)，更佳為設定為 5 質量份~80 質量份(固體成分)，進而佳為設定為 10 質量份~50 質量份(固體成分)。於防銹添加成分(j)的調配量小於 1 質量份或超過 100 質量份時，可能耐蝕性下降而欠佳。

本發明中，藉由在第 2 層皮膜中適量調配作為防銹添加成分(j)的自修復性表現物質(n)~自修復性表現物質(p)，可獲得特別優異的防蝕性能(自修復效果)。進而，藉由在第 2 層皮膜中調配防銹添加成分(j)而獲得的防蝕機制可認為如下。

於在第 2 層皮膜中調配有防銹添加成分(j)中的上述(k)成分的情形時，若於腐蝕環境下 Na 離子等陽離子侵入(至第 2 層皮膜中)，則藉由離子交換作用而釋出氧化矽表面的 Ca 離子，進而，藉由腐蝕環境下的陰極反應而生成 OH 離子。若隨此而鍍敷界面附近的 pH 值上升，則自 Ca 離子交換氧化矽釋出的 Ca 離子以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的形式於鍍敷界面附近沈澱，形成緻密且難溶性的產物而封鎖缺陷，

抑制腐蝕反應。另外，亦可想到所溶出的鋅離子與 Ca 離子交換而固定於氧化矽表面的效果。

另外，上述 (l) 成分於腐蝕環境下有助於緻密且穩定的鋅的腐蝕產物的生成，該腐蝕產物緻密地形成於鍍敷表面，藉此抑制腐蝕的促進。

另外，上述 (n) 成分於腐蝕環境化藉由水解而解離成磷酸根離子，與溶出金屬發生錯合反應，藉此形成保護皮膜。

另外，上述 (o) 成分藉由鈍態化效果而表現出自修復性。即，於腐蝕環境下與溶存氧一起於鍍敷皮膜表面上形成緻密的氧化物，該緻密的氧化物封鎖腐蝕起點，藉此抑制腐蝕反應。

另外，上述 (p) 成分藉由吸附效果而表現出自修復性。即，因腐蝕而溶出的鋅或鋁吸附於上述 (p) 成分所具有的含氮或硫的極性基而形成惰性皮膜，該惰性皮膜封鎖腐蝕起點，藉此抑制腐蝕反應。

再者，於本發明中，於在通常的有機皮膜中調配有上述 (k)、(l) 或除了該些成分以外亦調配有 (n) ~ (p) 的成分的情形時，亦可獲得某種程度的防蝕效果。進而可認為，若於包含特定的有機樹脂（具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1) 或脘改質有機樹脂 (g-2)）的阻障性優異的第 2 層皮膜中調配上述 (k)、(l) 或除了該些成分以外亦調配 (n) ~ (p) 的自修復性表現物質，則兩者的效果（阻障性與自修復性）複合化，發揮極優異的防蝕效

果。

另外，於添加上述 (n) 成分並且複合添加鈣化合物的情形時，鈣化合物於腐蝕環境下較鍍敷金屬更優先地溶出，藉此不觸發 (trigger) 鍍敷金屬的溶出而與磷酸根離子發生錯合反應，形成緻密且難溶性的保護皮膜，抑制腐蝕反應。

再者，若複合添加以上所述的 (k)、(l) 或除了該些成分以外亦有 (n) ~ (p) 成分中的兩種以上，則由各成分所得的腐蝕抑制作用複合化，故可獲得更優異的耐蝕性。

進而，有機皮膜中除了上述防銹添加成分，可添加其他氧化物微粒子、磷鉬酸鹽、有機磷酸及其鹽、有機抑制劑等的一種或兩種以上作為腐蝕抑制劑。

(潤滑劑 (m))

另外，本發明中，進而視需要能以使皮膜的加工性提高為目的而於表面處理液 (B) 中調配潤滑劑 (m)。本發明中可應用的潤滑劑 (m) 例如可列舉如下物質，可使用該些的一種或兩種以上。

(m1) 聚烯烴蠟、石蠟：例如聚乙烯蠟 (m1-1) 合成石蠟、天然石蠟、微蠟、氯化烴等 (m2) 氟樹脂微粒子：例如聚氟乙烯樹脂 (聚四氟乙烯樹脂等)、聚氟化乙烯樹脂、聚偏二氟乙烯樹脂等。

另外、除了上述以外，亦可使用脂肪酸醯胺系化合物 (例如硬脂醯胺、棕櫚醯胺、亞甲基雙硬脂醯胺、伸乙基雙硬脂醯胺、油醯胺、乙磺醯胺、伸烷基雙脂肪酸醯胺等)、

金屬皂類（例如硬脂酸鈣、硬脂酸鉛、月桂酸鈣、棕櫚酸鈣等）、金屬硫化物（例如二硫化鉬、二硫化鎢等）、石墨、氟化石墨、氮化硼、聚烷二醇、鹼金屬硫酸鹽等的一種或兩種以上。

以上潤滑劑中，特別合適的是聚乙烯蠟（m1）、氟樹脂微粒子（m2），其中適合的是聚四氟乙烯樹脂微粒子。

聚乙烯蠟（m1）例如可使用：Clariant Japan（股）製造的 Ceridust 9615A、Ceridust 3715、Ceridust 3620、Ceridust 3910（以上均為商品名），三洋化成（股）製造的 Sunwax 131-P、Sunwax 161-P（以上均為商品名），三井化學（股）製造的 Chemipearl W-100、Chemipearl W-200、Chemipearl W-500、Chemipearl W-800、Chemipearl W-950（以上均為商品名）等。

氟樹脂微粒子（m2）最佳為四氟乙烯微粒子，例如合適的是 Daikin 工業（股）製造的 Lubron L-2、Lubron L-5（以上均為商品名），三井-杜邦（股）製造的 MP1100、MP1200（以上均為商品名），Asahi ICI Fluoropolymers（股）製造的 Fluon Dispersion AD1、Fluon Dispersion AD2、Fluon L141J、Fluon L150J、Fluon L155J（以上均為商品名）等。

另外，該些中，藉由併用聚烯烴蠟與四氟乙烯微粒子可期待特別優異的潤滑效果。

相對於表面處理液（B）中的有機樹脂 100 質量份（固體成分），第 2 層皮膜中的潤滑劑（m）的調配量較佳為設定為 1 質量份～80 質量份（固體成分），更佳為設定為 3

質量份～40 質量份（固體成分）。若將潤滑劑（m）的調配量設定為 1 質量份以上，則潤滑效果變充分，另一方面，若將調配量設定為 80 質量份以下，則不用擔心塗佈性下降。

進而，於本發明中，為了使第 2 層皮膜形成為緻密的阻障皮膜，亦可於表面處理液（B）中調配硬化劑而使第 2 層皮膜加熱硬化。

使第 2 層皮膜形成為緻密的阻障皮膜的情形的硬化方法適當的是

（1）利用異氰酸酯與基體樹脂中的羥基的胺基甲酸酯化反應的硬化方法、（2）利用烷基醚化胺基樹脂與基體樹脂中的羥基之間的醚化反應的硬化方法（烷基醚化胺基樹脂是使碳數為 1～5 的一元醇與羥甲基化合物的一部分或全部進行反應而獲得，此羥甲基化合物是使甲醛與選自三聚氰胺、脲及苯代三聚氰胺中的一種以上反應而成）。其中，特別合適的是將異氰酸酯與基體樹脂中的羥基的胺基甲酸酯化反應作為主反應。

另外，本發明中，視需要可於表面處理液（B）中添加有機著色顏料（例如縮合多環系有機顏料、酞菁系有機顏料等）、著色染料（例如有機溶劑可溶性偶氮系染料、水溶性偶氮系金屬染料等）、無機顏料（例如氧化鈦等）、螯合劑（例如硫醇等）、導電性顏料（例如鋅、鋁、鎳等的金屬粉末，磷化鐵，銻摻雜型氧化錫等）、偶合劑（例如矽烷偶合劑、鈦偶合劑等）、三聚氰胺-異三聚氰酸加成物等的

一種或兩種以上。

(其他有機樹脂)

如上所述，藉由使用包含具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1) 或肼改質有機樹脂 (g-2) 的表面處理液 (B)，可獲得密接性或導通性特別優異的鍍鋅鋼板。相對於此，例如於重視鍍鋅鋼板的加工性的情形時，推薦使用以特定的比例含有作為有機樹脂 (g) 的 (q) 水溶性胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂或/及水分散性胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂、(r) 硬化劑、(l) 氧化矽及 (m) 潤滑劑的表面處理液 (B)。

上述 (q) 水溶性胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂可為水溶性、水分散性的任一種，亦可併用兩者。另外，對丙烯酸系樹脂進行胺基甲酸酯改質的方法並無特別限定。水溶性或水分散性的胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂 (q) 較佳為樹脂固體成分中的胺基甲酸酯成分的固體成分質量比例為 10 質量%~50 質量%，更佳為 10 質量%~30 質量%。

硬化劑 (r) 是為了使皮膜充分交聯而添加，藉由該交聯可獲得優異的耐蝕性及耐溶劑性。所使用的硬化劑的種類並無特別限制。相較於具有作為親水基的胺基、羥基、羧基等的胺類、多元醇、多元基酸等，特佳為使用具有選自作為非親水基的環氧基、噁唑啉基、異氰酸酯基、氮丙啶基中的至少一種官能基的化合物。

氧化矽 (l) 是為了提高耐蝕性而添加。氧化矽 (l) 的種類並無特別限制，例如可使用上文所述的膠體氧化

矽、煙燻氧化矽等的一種以上。再者，氧化矽的粒徑及種類於本發明中並無特別限定。

潤滑劑 (m) 作為潤滑成分而使耐擦傷性提高。潤滑劑 (m) 的種類並無特別限制，例如可列舉巴西棕櫚蠟、米糠蠟、羊毛脂蠟、褐煤蠟、石蠟、微晶蠟、脂肪酸酯蠟、脂肪醯胺蠟或該些的部分皂化物、聚乙烯蠟、聚烯烴蠟、氯化烴、氟化烴、乙烯丙烯酸共聚物蠟等，可使用該些的一種或兩種以上。潤滑劑 (m) 的平均粒徑較佳為 $0.05 \mu\text{m}$ ~ $3.0 \mu\text{m}$ 。另外，潤滑劑 (m) 的熔點較佳為 50°C ~ 160°C 。再者，為了獲得高度的加工性，潤滑劑粒子的形狀更佳為圓球狀。

相對於水溶性胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂或/及水分散性胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂 (q) + 硬化劑 (r) + 氧化矽 (l) + 潤滑劑 (m) 的合計固體成分質量 (以下記作「(q) + (r) + (l) + (m)」)，上述 (q) 與 (r) 的合計固體成分質量比例較佳為設定為 50 質量% ~ 95 質量%，更佳為設定為 55 質量% ~ 75 質量%。

硬化劑 (r) 較佳為以與水溶性胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂或/及水分散性胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂 (q) 的固體成分質量比達到 $(q)/(r) = 4 \sim 49$ 的方式而調配。

氧化矽 (l) 的調配量以相對於 (q) + (r) + (l) + (m) 的固體成分質量比例計，較佳為設定為 3 質量% ~ 40 質量%。

潤滑劑 (m) 的調配量以相對於 (q) + (r) + (l)

+ (m) 的固體成分質量比例計，較佳為設定為 2 質量%~20 質量%，更佳為設定為 5 質量%~15 質量%。

再者，於本發明中所用的第 2 層皮膜用的表面處理液 (B) 中，視需要亦可適當添加用以於被塗佈面上形成均勻皮膜的被稱為濡濕性提昇劑的界面活性劑或增稠劑、用以使導電性提高的導電性物質、用以提高創意性的著色顏料、用以提高造膜性的溶劑等。

(第 2 層皮膜的形成)

如上所述，於本發明中，藉由在第 1 層皮膜的表面塗佈表面處理液 (B) 並進行加熱乾燥而形成第 2 層皮膜。

將表面處理液 (B) 塗佈於第 1 層皮膜的表面的方法可列舉輥塗法、棒塗法、浸漬法、噴霧塗佈法等，根據要處理的鍍鋅鋼板的形狀等而適當選擇最適的方法。更具體而言，例如若要處理的鍍鋅鋼板為片狀，則使用輥塗法、棒塗法或將表面處理液 (B) 噴射於鍍鋅鋼板並進行輥擠壓或以高壓噴附氣體而調整塗佈量。若為要將鍍鋅鋼板製成為成型品的情形，則選擇浸漬於表面處理液 (B) 中後提起，有時利用壓縮空氣吹去多餘的表面處理劑而調整塗佈量的方法等。

表面處理液 (B) 的塗佈後，通常不加以水洗而進行加熱乾燥，但亦可於表面處理液 (B) 的塗佈後實施水洗步驟。使表面處理液 (B) 乾燥時的加熱溫度 (最高到達板溫) 通常為 50°C~350°C，更佳為 80°C~250°C。若加熱溫度為 50°C 以上，則第 2 層皮膜中不會殘存溶劑，另外，

若加熱溫度為 350°C 以下，則抑制第 2 層皮膜產生裂縫，因此不會產生鍍鋅鋼板的耐蝕性下降等問題。加熱乾燥方法並無特別限定，例如只要藉由熱風或感應加熱器（induction heater）、紅外線、近紅外線等進行加熱而使表面處理液（B）乾燥即可。

另外，加熱時間是根據所使用的鍍鋅鋼板的種類等而適當選擇最適的條件。再者，就生產性等觀點而言，較佳為 0.1 秒～60 秒，更佳為 1 秒～30 秒。

第 2 層皮膜的加熱乾燥後的膜厚合適的是設定為較佳為 0.01 μm 以上且小於 3 μm ，更佳為 0.1 μm ～2 μm 。藉由將加熱乾燥後的膜厚設定為 0.01 μm 以上，耐蝕性或耐指紋性變充分，另一方面，若設定為小於 3 μm 則不用擔心導通性下降。

再者，特別於使用胼改質有機樹脂（g-2）作為第 2 層皮膜的有機樹脂（g）的情形時，即便膜厚較薄亦可獲得均勻且耐蝕性優異的皮膜，故於欲使導通性提高而不導致耐蝕性下降的情形時特別有利。

<合計皮膜的膜厚>

第 1 層皮膜（複合氧化物皮膜）與其上層的第 2 層皮膜（有機樹脂皮膜）的各單面的合計皮膜的膜厚是設定為 0.1 μm ～3 μm ，較佳為 0.1 μm ～2 μm 。若合計皮膜的膜厚小於 0.1 μm 則耐蝕性變得不充分，另一方面，若膜厚超過 3 μm 則導通性下降。

再者，於實現耐蝕性與導通性的並存的方面而言，較

佳為將第 1 層皮膜（複合氧化物皮膜）的膜厚設定為 0.05 μm 以上，第 2 層皮膜（有機樹脂皮膜）的膜厚設定為 1.0 μm 以下。

本發明包含於兩面或單面上具有如上所述的皮膜的鋼板。因此，本發明鋼板的形態例如有如下形態。

(1) 單面：鍍敷層-第 1 層皮膜-第 2 層皮膜，單面：鍍敷層

(2) 單面：鍍敷層-第 1 層皮膜-第 2 層皮膜，單面：鍍敷層-公知的磷酸鹽處理皮膜等

(3) 兩面：鍍敷層-第 1 層皮膜-第 2 層皮膜

(4) 單面：鍍敷層-第 1 層皮膜-第 2 層皮膜，單面：鍍敷層-第 1 層皮膜

(5) 單面：鍍敷層-第 1 層皮膜-第 2 層皮膜，單面：鍍敷層-第 2 層皮膜

再者，關於上述第 1 層皮膜及上述第 2 層皮膜的膜厚，只要為能可靠地測定各皮膜的膜厚的方法則並無特別限定。例如，可利用掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscopy, SEM）觀察實施了聚焦離子束（Focused Ion Beam, FIB）加工的皮膜的剖面，藉由能量分散 X 射線分析（Energy Dispersive X-ray analysis, EDX）等方法測定存在於各皮膜中的代表元素，藉此確定皮膜界面，算出各膜厚。例如，於進行 SEM 觀察的剖面一視場下對任意 3 處測定膜厚，將其平均值作為膜厚。

根據本發明，可提供一種具有耐蝕性及密接性各種性

能、特別不使耐蝕性下降、即便於鋼板以低壓力接觸般的嚴格條件下導通性亦優異的鍍鋅鋼板。本發明的鍍鋅鋼板可應用於各種用途，例如可合適地用於建築、電氣、汽車等各種領域中使用的材料等。

[實例]

繼而，藉由實例及比較例對本發明的效果進行說明，但本實例僅不過為對本發明進行說明的一例，並不限定本發明。

1. 試驗板的製作方法

(1) 被試驗板（原材料）

使用以下的市售材料作為被試驗板。

(i) 電鍍鋅鋼板（EG）：板厚為 0.8 mm，基重(basis weight)為 20/20 (g/m^2)

(ii) 熔融鍍鋅鋼板（GI）：板厚為 0.8 mm，基重為 60/60 (g/m^2)

(iii) 合金化熔融鍍鋅鋼板（GA）：板厚為 0.8 mm，基重為 40/40 (g/m^2)

再者，基重表示各鋼板的基重。例如，電鍍鋅鋼板的情形(20/20(g/m^2))時，是指於鋼板的兩面分別具有 20 g/m^2 的鍍敷層。

(2) 前處理（清洗）

作為試驗片的製作方法，首先使用日本 Parkerizing（股）製造的 Palclean N364S 對上述被試驗板的表面進行處理，去除表面上的油分或污漬。繼而，利用自來水進行

水洗而確認到被試驗板經水 100%濡濕後，進一步對其沖流純水（脫離子水），利用 100°C 環境的烘箱使水分乾燥，使用所得物品作為試驗片。

（3）表面處理液（A）的調整

將各成分以表 1-1～表 1-4 所示的組成（質量比）於水中混合，獲得鍍鋅鋼板用處理劑（A）。另外，表 1 中的 a_s 、 b_s 、 c_s 、 d_s 、 e_V 及 f_T 分別表示樹脂乳液（a）的固體成分、四烷氧基矽烷（b）的固體成分、矽烷偶合劑（c）的固體成分、螯合劑（d）的固體成分、鈦酸化合物（e）的 V 換算量及鈦化合物（f）的 Ti 換算量。

表 1-1

試驗水準	表面處理液 (A)											pH
	組成											
	成分 (a)	成分 (b)	成分 (c)	成分 (d)	成分 (e)	成分 (f)	成分 (a _s) 質量% (*3)	(c _s) / (a _s) 質量比	(b _s) / (d _s) 質量比	(e _s) / (d _s) 質量比	(f _s) / (d _s) 質量比	
種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	質量比	質量比	質量比	質量比		
實例 1	a1	b1	c1	d1	e1	f1	11	5.35	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 2	a1	b1	c1	d1	e1	f2	11	5.35	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 3	a1	b1	c1	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	3.0
實例 4	a1	b1	c1	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 5	a1	b1	c1	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	5.0
實例 6	a1	b1	c1	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	6.0
實例 7	a1	b1	c2	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 8	a1	b1	c3	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 9	a1	b1	c1	d1	e1	f2	40	1.51	0.83	0.08	0.06	4.0
實例 10	a1	b2	c1	d1	e1	f2	40	1.51	0.83	0.08	0.06	4.0
實例 11	a1	b1	c1	d1	e2	f2	35	1.51	0.99	0.08	0.06	4.0
實例 12	a1	b1	c2	d1	e2	f2	30	1.51	1.49	0.08	0.06	4.0
實例 13	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 14	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 15	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 16	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 17	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 18	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 19	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 20	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 21	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 22	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0

40065pif

實例	23	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	24	a1	b1	e2	d1	e2	f2	40	1.66	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	25	a1	b1	c2	d1	e2	f2	20	3.02	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	26	a1	b1	c1	d1	e1	f2	20	4.52	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	27	a2	b1	c1	d1	e1	f2	20	4.52	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	28	a2	b1	c1	d1	e1	f2	45	1.51	0.53	0.08	0.07	4.0
實例	29	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	30	a2	b1	c1	d1	e1	f2	30	1.51	0.25	0.04	0.03	4.0
實例	31	a2	b2	c1	d1	e1	f2	25	1.51	0.17	0.03	0.02	4.0
實例	32	a2	b2	c1	d1	e1	f2	45	1.51	0.50	0.10	0.06	4.0
實例	33	a2	b2	c1	d2	e1	f2	45	1.51	0.50	0.10	0.06	4.0
實例	34	a2	b2	c1	d2+d3(*3)	e1	f2	45	1.51	0.50	0.10	0.06	4.0
實例	35	a2	b2	c1	d1	e1	f2	40	1.51	0.50	0.15	0.06	4.0
實例	36	a2	b2	c3	d1	e1	f2	40	1.51	0.50	0.23	0.06	4.0
實例	37	a2	b2	c3	d1	e1	f1	45	1.51	0.50	0.08	0.09	4.0
實例	38	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	39	a2	b2	c3	d1	e2	f1	45	1.51	0.50	0.08	0.09	4.0
實例	40	a1	b1	c3	d2	e1	f1	45	1.51	0.50	0.08	0.13	4.0

(※1) 的調配比 (質量比) 為 c1:c2=1:1 (※2) 的調配比 (質量比) 為 d2:d3=1:1
 (※3) 表示成分 (a) 的固體成分 (a_s) 在表面處理液 (A) 中所佔的比例 (固體成分比率)。

表 1-2

試驗水準	表面處理液 (A)											pH
	組成											
	成分 (a)	成分 (b)	成分 (c)	成分 (d)	成分 (e)	成分 (f)	成分 (a _s) 質量% (*3)	(c _s) / (a _s) 質量比	(b _s) / (d _s) 質量比	(e _s) / (d _s) 質量比	(f _s) / (d _s) 質量比	
實例 41	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.19	4.0
實例 42	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 43	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 44	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 45	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 46	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 47	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 48	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 49	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 50	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 51	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 52	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例 53	a1	b1	c1	d2	e1	f1	5	12.03	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例 54	a1	b1	c1	d2	e1	f1	65	0.91	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例 55	a1	b1	c1	d2	e1	f2	48	1.51	0.12	0.08	0.06	4.0
比較例 56	a2	b1	c1	d2	e1	f2	27	1.51	1.99	0.08	0.06	4.0
比較例 57	a2	b1	c1	d2	e1	f2	70	0.38	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例 58	a2	b2	c3	d2	e1	f2	13	6.03	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例 59	a2	b2	c3	d2	e2	f1	50	1.51	1.99	0.30	0.25	4.0
比較例 60	a2	b2	c3	d1	e2	f1	22	1.51	0.12	0.02	0.02	4.0
比較例 61	a1	b1	c2	d1	e1	f2	47	1.51	0.50	0.08	0.01	4.0
比較例 62	a1	b1	c2	d1	e1	f2	35	1.51	0.50	0.08	0.25	4.0

比較例 63	a1	b1	c2	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	2.0
比較例 64	a1	b1	c2	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	7.0
比較例 65	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例 66	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例 67	-	b1	c1	d2	e1	f2	0	-	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例 68	a2	-	c3	d1	e2	f1	6	12.03	0.00	0.08	0.06	4.0
比較例 69	a1	b1	-	d1	e2	f2	14	0	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例 70	a1	b1	c2	-	e2	f2	6	12.03	-	-	-	4.0
比較例 71	a1	b1	c2	d1	-	f2	5	12.03	0.50	0.00	0.06	4.0
比較例 72	a1	b1	c2	d1	e2	-	5	12.03	0.50	0.08	0.00	4.0
實例 73	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 74	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 75	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 76	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 77	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 78	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 79	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 80	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0

(※1) 的調配比(質量比)為c1:c2=1:1

(※3) 表示成分(a)的固體成分(a_s)在表面處理液(A)中所佔的比例(固體成分比率)。

表 1-3

試驗水準	表面處理液 (A)											pH
	組成											
	成分 (a)	成分 (b)	成分 (c)	成分 (d)	成分 (e)	成分 (f)	成分 (a _s)	(c _s) / (a _s)	(b _s) / (d _s)	(e _s) / (d _s)	(f _s) / (d _s)	
種類	種類	種類	種類	種類	種類	質量%	質量比	質量比	質量比	質量比		
實例 81	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 82	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 83	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 84	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 85	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 86	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 87	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 88	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 89	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 90	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 91	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 92	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 93	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 94	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 95	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 96	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 97	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 98	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 99	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 100	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 101	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 102	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 103	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0

40065pif

實例	104	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	105	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	106	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	107	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	108	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	109	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	110	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	111	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例	112	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例	113	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例	114	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例	115	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例	116	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	117	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	118	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	119	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	120	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0

(※1) 的調配比 (質量比) 為 c1:c2=1:1

(※3) 表示成分 (a) 的固體成分 (a_s) 在表面處理液 (A) 中所佔的比例 (固體成分比率)。

表 1-4

試驗水準		表面處理液 (A)											pH
		組成											
		成分 (a)	成分 (b)	成分 (c)	成分 (d)	成分 (e)	成分 (f)	成分 (a _s)	(c _s) / (a _s)	(b _s) / (d _s)	(e _s) / (d _s)	(f _s) / (d _s)	
實例	121	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	122	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	123	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	124	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	125	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	126	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	127	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	128	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	129	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	130	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	131	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	132	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	133	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	134	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	135	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	136	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	137	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	138	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	139	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	140	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	141	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	142	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	143	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0



40065pif

實例	144	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	145	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	146	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	147	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	148	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	149	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	150	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	151	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	152	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	153	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例	154	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例	155	a2	b2	c1+c2(※1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0

(※1) 的調配比 (質量比) 為 c1:c2=1:1

(※3) 表示成分 (a) 的固體成分 (a_s) 在表面處理液 (A) 中所佔的比例 (固體成分比率)。

以下，對表 1-1～表 1-4 中使用的化合物進行說明。

<包含陽離子胺基甲酸酯樹脂乳液 (a-1) 及/或非離子丙烯酸系樹脂乳液 (a-2) 的樹脂乳液 (a)>

a1：苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯-丙烯酸正丁酯-丙烯酸共聚物 (非離子丙烯酸系樹脂乳液 (a-2))

a2：Adeka Bontighter HUX-670 (陽離子胺基甲酸酯樹脂乳液 (a-1))

<四烷氧基矽烷 (b)>

b1：四乙氧基矽烷

b2：四甲氧基矽烷

<矽烷偶合劑 (c)>

c1： γ -環氧丙基三乙氧基矽烷

c2：3-巰基丙基三甲氧基矽烷

c3：N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷

<螯合劑 (d)>

d1：1-羥基甲烷-1.1-二磺酸

d2：乙酸

d3：磷酸

<釩酸化合物 (e)>

e1：偏釩酸銨

e2：乙醯丙酮酸釩 (V：19.2%)

<金屬化合物 (f)>

f1：氟鈦酸銨

f2：乙醯丙酮酸鈦 (Ti：12.5%)

(4) 表面處理液 (B) 的調整

製備於下述所示的有機樹脂 (g1~g7) 中適當調配有表 2-1~表 2-4 所示的添加劑的表面處理劑 (B)。

另外，表 2-1~表 2-4 中的有機樹脂 (g) 的含量是設定為表面處理液 (B) 中濃度為 4 g/l~10 g/l。另外，(k)、(l)、(m) 是以與基體樹脂 (g) 的調配比來表示。

表 2-1

試驗水準		表面處理液 (B)				
		有機樹脂		添加劑	調配比 (質量比)	
		種類	濃度 (※4)	種類	g:(k+1)	g:m
實例	1	g6	10	-	-	-
實例	2	g6	10	-	-	-
實例	3	g6	10	-	-	-
實例	4	g6	10	-	-	-
實例	5	g6	10	-	-	-
實例	6	g6	10	-	-	-
實例	7	g6	10	-	-	-
實例	8	g6	10	-	-	-
實例	9	g6	10	-	-	-
實例	10	g6	10	-	-	-
實例	11	g6	10	-	-	-
實例	12	g6	10	-	-	-
實例	13	g6	10	-	-	-
實例	14	g6	10	-	-	-
實例	15	g6	10	-	-	-
實例	16	g6	10	-	-	-
實例	17	g6	8	k1+l1(※5)	100:30	-
實例	18	g6	8	l2	100:30	-
實例	19	g4	10	-	-	-
實例	20	g5	10	-	-	-
實例	21	g6	10	-	-	-
實例	22	g6	10	-	-	-
實例	23	g6	10	-	-	-
實例	24	g6	10	-	-	-
實例	25	g6	10	-	-	-
實例	26	g6	10	-	-	-
實例	27	g6	10	-	-	-
實例	28	g6	10	-	-	-
實例	29	g6	10	-	-	-
實例	30	g6	10	-	-	-
實例	31	g6	10	-	-	-
實例	32	g6	10	-	-	-
實例	33	g6	10	-	-	-
實例	34	g6	10	-	-	-
實例	35	g6	10	-	-	-
實例	36	g6	10	-	-	-
實例	37	g6	10	-	-	-
實例	38	g6	10	-	-	-
實例	39	g6	10	-	-	-
實例	40	g6	10	-	-	-

(※4) 表示基體樹脂 g 的表面處理液 (B) 中濃度 (g/n)。

(※5) 的調配比 (質量比) k1:l1=1:1 (※6) 的調配比 (質量比) k1:l1:n1=1:1:0.1

(※7) 的調配比 (質量比) k1:l1:o1=1:1:0.1 (※8) 的調配比 (質量比) k1:l1:n1:o1=1:1:0.1:0.1

表 2-2

試驗水準		表面處理液 (B)				
		有機樹脂		添加劑	調配比 (質量比)	
		種類	濃度 (※4)	種類	g:(k+l)	g:m
實例	41	g6	10	-	-	-
實例	42	g6	10	-	-	-
實例	43	g6	10	-	-	-
實例	44	g6	10	-	-	-
實例	45	g6	10	-	-	-
實例	46	g6	8	k1+l1(※5)	100:30	-
實例	47	g6	8	l2	100:30	-
實例	48	g4	10	-	-	-
實例	49	g5	10	-	-	-
實例	50	g6	10	-	-	-
實例	51	g6	10	-	-	-
實例	52	g6	10	-	-	-
比較例	53	g6	10	-	-	-
比較例	54	g6	10	-	-	-
比較例	55	g6	10	-	-	-
比較例	56	g6	10	-	-	-
比較例	57	g6	10	-	-	-
比較例	58	g6	10	-	-	-
比較例	59	-	-	-	-	-
比較例	60	g6	10	-	-	-
比較例	61	g6	10	-	-	-
比較例	62	-	-	-	-	-
比較例	63	g6	10	-	-	-
比較例	64	g6	10	-	-	-
比較例	65	g6	10	-	-	-
比較例	66	g6	10	-	-	-
比較例	67	g6	10	-	-	-
比較例	68	g6	10	-	-	-
比較例	69	g6	10	-	-	-
比較例	70	g6	10	-	-	-
比較例	71	g6	10	-	-	-
比較例	72	g6	10	-	-	-
實例	73	g1	10	-	-	-
實例	74	g2	10	-	-	-
實例	75	g3	10	-	-	-
實例	76	g7	10	-	-	-
實例	77	g3	8	l2	100:30	-
實例	78	g3	8	k1+l1(※5)	100:30	-
實例	79	g3	8	k1-l1+n1(※6)	100:30	-
實例	80	g3	8	k1+l1+o1(※7)	100:30	-

(※4) 表示基體樹脂 g 的表面處理液 (B) 中濃度 (g/n)。

(※5) 的調配比 (質量比) k1:l1=1:1 (※6) 的調配比 (質量比) k1:l1:n1=1:1:0.1

(※7) 的調配比 (質量比) k1:l1:o1=1:1:0.1 (※8) 的調配比 (質量比) k1:l1:n1:o1=1:1:0.1:0.1

表 2-3

試驗水準		表面處理液 (B)				
		有機樹脂		添加劑	調配比 (質量比)	
		種類	濃度 (※4)	種類	g:(k+l)	g:m
實例	81	g3	8	k1+l1+n1+o1(※8)	100:30	-
實例	82	g3	10	m1	-	100:3
實例	83	g3	8	l2+m1	100:30	100:3
實例	84	g3	8	k1+l1(※5)+m1	100:30	100:3
實例	85	g3	8	l3	100:30	-
實例	86	g3	8	l3+m1	100:30	100:3
實例	87	g3	10	-	-	-
實例	88	g3	10	-	-	-
實例	89	g3	10	-	-	-
實例	90	g3	10	-	-	-
實例	91	g3	10	-	-	-
實例	92	g3	10	-	-	-
實例	93	g3	10	-	-	-
實例	94	g3	10	-	-	-
實例	95	g3	10	-	-	-
實例	96	g3	10	-	-	-
實例	97	g3	10	-	-	-
實例	98	g3	10	-	-	-
實例	99	g3	10	-	-	-
實例	100	g3	10	-	-	-
實例	101	g3	10	-	-	-
實例	102	g3	10	-	-	-
實例	103	g3	10	-	-	-
實例	104	g3	10	-	-	-
實例	105	g3	10	-	-	-
實例	106	g4	10	-	-	-
實例	107	g4	10	-	-	-
實例	108	g4	10	-	-	-
實例	109	g4	10	-	-	-
實例	110	g4	10	-	-	-
實例	111	g4	10	-	-	-
比較例	112	-	-	-	-	-
比較例	113	g3	10	-	-	-
比較例	114	g4	10	-	-	-
比較例	115	g3	10	-	-	-
比較例	116	g4	10	-	-	-
實例	117	g6	10	l2	100:5	-
實例	118	g6	9	l2	100:10	-
實例	119	g6	6	l2	100:70	-
實例	120	g6	5	l2	100:100	-

(※4) 表示基體樹脂 g 的表面處理液 (B) 中濃度 (g/n)。

(※5) 的調配比 (質量比) k1:l1=1:1 (※6) 的調配比 (質量比) k1:l1:n1=1:1:0.1

(※7) 的調配比 (質量比) k1:l1:o1=1:1:0.1 (※8) 的調配比 (質量比) k1:l1:n1:o1=1:1:0.1:0.1

表 2-4

試驗水準		表面處理液 (B)				
		有機樹脂		添加劑	調配比 (質量比)	
		種類	濃度 (※4)	種類	g:(k+l)	g:m
實例	121	g7	9	l2	100:10	-
實例	122	g7	8	l2	100:30	-
實例	123	g7	6	l2	100:70	-
實例	124	g6	8	k1	100:30	-
實例	125	g6	8	k1	100:30	-
實例	126	g6	9	k1+l1(※5)	100:10	-
實例	127	g6	8	k1+l1(※5)	100:30	-
實例	128	g6	6	k1+l1(※5)	100:70	-
實例	129	g7	9	k1+l1(※5)	100:10	-
實例	130	g7	8	k1+l1(※5)	100:30	-
實例	131	g7	6	k1+l1(※5)	100:70	-
實例	132	g6	10	l1	100:5	-
實例	133	g7	10	l1	100:5	-
實例	134	g6	8	l2	100:30	-
實例	135	g6	8	l2	100:30	-
實例	136	g6	8	l2	100:30	-
實例	137	g6	8	l2	100:30	-
實例	138	g6	8	l2	100:30	-
實例	139	g6	8	l2	100:30	-
實例	140	g6	8	l2	100:30	-
實例	141	g6	8	l2	100:30	-
實例	142	g6	8	l2	100:30	-
實例	143	g6	8	l2	100:30	-
實例	144	g6	8	l2	100:30	-
實例	145	g6	8	l2	100:30	-
實例	146	g6	8	l2	100:30	-
實例	147	g6	8	l2	100:30	-
實例	148	g6	8	l2	100:30	-
實例	149	g6	8	l2	100:30	-
實例	150	g6	8	l2	100:30	-
實例	151	g6	8	l2	100:30	-
實例	152	g6	8	l2	100:30	-
實例	153	g6	4	l2	100:150	-
比較例	154	-	0	l2	0:30	-
比較例	155	-	0	k1+l1(※5)	0:30	-

(※4) 表示基體樹脂 g 的表面處理液 (B) 中濃度 (g/n)。

(※5) 的調配比 (質量比) k1:l1=1:1 (※6) 的調配比 (質量比) k1:l1n1=1:1:0.1

(※7) 的調配比 (質量比) k1:l1:o1=1:1:0.1 (※8) 的調配比 (質量比) k1:l1n1:o1=1:1:0.1:0.1

以下，對表 2-1~表 2-4 中使用的化合物加以說明。

<有機樹脂:不具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂

>

g1：聚烯烴樹脂（廠商名：東邦化學工業（股）製造，型號：HYTEC S-3121）

g2：氟樹脂（廠商名：旭硝子（股）製造，型號：Lumiflon LF552）

<有機樹脂：具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂（g-1）>

g3：環氧樹脂（廠商名：日本環氧樹脂（股）製造，型號：jER1009）

g4：胺基甲酸酯樹脂（廠商名：第一工業製藥（股）製造，型號：Super Flex E-2000）

g5：醇酸樹脂（廠商名：日立化成工業（股）製造，型號：Phthalkyd W2343）

<有機樹脂：肼改質有機樹脂（g-2）>

g6：[合成例 1]

將 EP828（油化殼牌環氧（股）製造，環氧當量為 187）1870 質量份、雙酚 A 912 質量份、溴化四乙基銨 2 質量份及甲基異丁基酮 300 質量份加入至四口燒瓶中，升溫至 140°C 後反應 4 小時，獲得環氧當量為 1391、固體成分為 90 質量%的環氧樹脂。於其中添加乙二醇單丁醚 1500 質量份後冷卻至 100°C，添加 3,5-二甲基吡唑（分子量為 96）96 質量份及二丁胺（分子量為 129）129 質量份，反應 6 小時直至環氧基消失為止後，一面冷卻一面添加甲基異丁基酮 205 質量份，獲得固體成分為 60 質量%的吡唑改質環

氧樹脂。將該吡啶改質環氧樹脂作為有機樹脂 (g6)。該有機樹脂 (g6) 為有機樹脂 (C) 與包含 50 莫耳%的具有活性氫的胍衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的產物。

g7: [合成例 2]

將 EP1007 (日本環氧樹脂 (股) 製造, 環氧當量為 2000) 4000 質量份及乙二醇單丁醚 2239 質量份加入至四口燒瓶中, 升溫至 120°C 後以 1 小時使環氧樹脂完全溶解。將其冷卻至 100°C, 添加 3-胺基-1,2,4-三唑 (分子量為 84) 168 質量份, 反應 6 小時直至環氧基消失為止後, 一面冷卻一面添加甲基異丁基酮 540 質量份, 獲得固體成分為 60 質量%的三唑改質環氧樹脂。將該三唑改質環氧樹脂作為有機樹脂 (g7)。該有機樹脂 (g7) 為有機樹脂 (C) 與包含 100 莫耳%的具有活性氫的胍衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的產物。

< Ca 離子交換氧化矽 (k) >

k1: Ca 離子交換氧化矽 (廠商名: W.R.Grace & Co. 製造, 型號: SHIELDEX C303)

< 氧化矽 (l) >

l1: 煙燻氧化矽 (廠商名: 日本 AEROSIL (股) 製造, 型號: AEROSIL 200)

l2: 有機氧化矽溶膠 (廠商名: 日產化學工業 (股) 製造, 型號: Organosilica sol MA-ST-MS)

l3: 膠體氧化矽 (廠商名: 日產化學工業 (股) 製造, 型號: Sno 質量 ex 30)

<潤滑劑 (m) >

m1：聚乙烯蠟（廠商名：Clariant Japan（股）製造，
型號：Ceridust 3620）

<磷酸鹽 (n) >

n1：磷酸鋅

<鉬酸鹽 (o) >

o1：鉬酸鋁

(5) 鍍鋅鋼板的製造方法

使用上述表面處理液 (A) 利用棒塗塗佈而塗佈於各試驗片的單側表面上，其後，不加水洗而直接放入至感應加熱爐中，以成為表 3-1～表 3-4 所示的乾燥溫度的方式進行加熱乾燥，形成表 3-1～表 3-4 所示的皮膜厚 (μm) 的皮膜。繼而，於該皮膜表面塗佈上述第 2 層皮膜形成用的表面處理液 (B)，放入至感應加熱爐中，以成為表 3-1～表 3-4 所示的乾燥溫度的方式進行加熱乾燥，形成表 3-1～表 3-4 所示的皮膜厚 (μm) 的皮膜，藉此製造發明例及比較例的鍍鋅鋼板。

加熱乾燥溫度是利用感應加熱的輸出來調節。再者，所謂加熱乾燥溫度，是指試驗片表面的最高到達溫度。

棒塗塗佈的具體方法如下。

將表面處理液滴加於試驗片上，利用#3～#5 棒塗機進行塗佈。根據所使用的棒塗機的棒號及表面處理液的濃度，以成為表 3-1～表 3-4 所示的皮膜厚的方式進行調整。

表 3-1

試驗水準		試驗板	表面處理液 (A) 的處理方法			表面處理液 (B) 的處理方法			合計 皮膜厚 μm
			塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	
		種類	種類	μm	°C	種類	μm	°C	
實例	1	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	2	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	3	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	4	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	5	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	6	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	7	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	8	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	9	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	10	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	11	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	12	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	13	(i)	棒塗	0.01	140	棒塗	0.5	140	0.51
實例	14	(i)	棒塗	0.05	140	棒塗	0.5	140	0.55
實例	15	(i)	棒塗	0.1	140	棒塗	0.5	140	0.6
實例	16	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	17	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	18	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	19	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	20	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	21	(i)	棒塗	0.3	140	棒塗	0.5	140	0.8
實例	22	(i)	棒塗	0.5	140	棒塗	0.5	140	1.0
實例	23	(i)	棒塗	0.8	140	棒塗	0.5	140	1.3
實例	24	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	25	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	26	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	27	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	28	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	29	(ii)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	30	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	31	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	32	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	33	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	34	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	35	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	36	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	37	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	38	(iii)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	39	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	40	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65

表 3-2

試驗水準		試驗板	表面處理液 (A) 的處理方法			表面處理液 (B) 的處理方法			合計 皮膜厚
			塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	
		種類	種類	μm	°C	種類	μm	°C	μm
實例	41	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	42	(i)	棒塗	0.01	140	棒塗	0.5	140	0.51
實例	43	(i)	棒塗	0.05	140	棒塗	0.5	140	0.55
實例	44	(i)	棒塗	0.1	140	棒塗	0.5	140	0.6
實例	45	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	46	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	47	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	48	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	49	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	50	(i)	棒塗	0.3	140	棒塗	0.5	140	0.8
實例	51	(i)	棒塗	0.5	140	棒塗	0.5	140	1.0
實例	52	(i)	棒塗	0.8	140	棒塗	0.5	140	1.3
比較例	53	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	54	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	55	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	56	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	57	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	58	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	59	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例	60	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	61	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	62	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例	63	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	64	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	65	(i)	棒塗	0.005	140	棒塗	0.005	140	0.01
比較例	66	(i)	棒塗	1.5	140	棒塗	2.0	140	3.5
比較例	67	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	68	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	69	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	70	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	71	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	72	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	73	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	74	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	75	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	76	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	77	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	78	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	79	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	80	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.50	140	0.65

表 3-3

試驗水準		試驗板	表面處理液 (A) 的處理方法			表面處理液 (B) 的處理方法			合計皮膜厚
			塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	
		種類	種類	μm	°C	種類	μm	°C	μm
實例	81	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	82	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	83	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	84	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	85	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	86	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	87	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.01	140	0.16
實例	88	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.05	140	0.2
實例	89	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.1	140	0.25
實例	90	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.3	140	0.45
實例	91	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	1.0	140	1.15
實例	92	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	2.0	140	2.15
實例	93	(i)	棒塗	0.10	140	棒塗	0.3	140	0.4
實例	94	(i)	棒塗	0.10	140	棒塗	1.0	140	1.1
實例	95	(i)	棒塗	0.20	140	棒塗	0.3	140	0.5
實例	96	(i)	棒塗	0.20	140	棒塗	1.0	140	1.20
實例	97	(i)	棒塗	0.05	140	棒塗	2.5	140	2.55
實例	98	(i)	棒塗	0.50	140	棒塗	0.01	140	0.51
實例	99	(i)	棒塗	0.50	140	棒塗	2.5	140	3.00
實例	100	(i)	棒塗	0.01	140	棒塗	0.01	140	0.02
實例	101	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	50	0.65
實例	102	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	100	0.65
實例	103	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	200	0.65
實例	104	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	250	0.65
實例	105	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	350	0.65
實例	106	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.3	140	0.45
實例	107	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	1.0	140	1.15
實例	108	(i)	棒塗	0.10	140	棒塗	0.3	140	0.4
實例	109	(i)	棒塗	0.10	140	棒塗	1.0	140	1.1
實例	110	(i)	棒塗	0.20	140	棒塗	0.3	140	0.5
實例	111	(i)	棒塗	0.20	140	棒塗	1.0	140	1.2
比較例	112	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0	-	0.15
比較例	113	(i)	棒塗	0	-	棒塗	0.5	140	0.5
比較例	114	(i)	棒塗	0	-	棒塗	0.5	140	0.5
比較例	115	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	3.0	140	3.15
比較例	116	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	3.0	140	3.15
實例	117	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	118	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	119	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	120	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65

表 3-4

試驗水準		試驗板	表面處理液 (A) 的處理方法			表面處理液 (B) 的處理方法			合計皮膜厚
			塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	
		種類	種類	μm	℃	種類	μm	℃	μm
實例	121	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	122	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	123	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	124	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	125	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	126	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	127	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	128	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	129	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	130	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	131	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	132	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	133	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	134	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.01	140	0.16
實例	135	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.05	140	0.2
實例	136	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.1	140	0.25
實例	137	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.3	140	0.45
實例	138	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	1.0	140	1.15
實例	139	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	2.0	140	2.15
實例	140	(i)	棒塗	0.10	140	棒塗	0.3	140	0.40
實例	141	(i)	棒塗	0.10	140	棒塗	1.0	140	1.1
實例	142	(i)	棒塗	0.20	140	棒塗	0.3	140	0.5
實例	143	(i)	棒塗	0.20	140	棒塗	1.0	140	1.2
實例	144	(i)	棒塗	0.05	140	棒塗	2.5	140	2.55
實例	145	(i)	棒塗	0.50	140	棒塗	0.01	140	0.51
實例	146	(i)	棒塗	0.50	140	棒塗	2.5	140	3.0
實例	147	(i)	棒塗	0.01	140	棒塗	0.01	140	0.02
實例	148	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	50	0.65
實例	149	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	100	0.65
實例	150	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	200	0.65
實例	151	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	250	0.65
實例	152	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	350	0.65
實例	153	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	154	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	155	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65

(6) 評價試驗的方法

(6-1) 耐蝕性的評價

自形成有上述 2 層皮膜的各被試驗板中切出尺寸為 70 mm×150 mm 的試驗片，以乙烯膠帶 (vinyl tape) 將所切出的各試驗片的背面及端部密封，實施依據 JIS-Z-2371-2000 的鹽水噴霧試驗 (SST)。耐蝕性的評價是根據鹽水噴霧試驗中的白鏽產生面積率達到 5% 的時間來進行。評價基準如下。

判定基準：

◎：產生 5% 白鏽的時間為 240 小時以上

○：產生 5% 白鏽的時間為 192 小時以上且小於 240 小時

○—：產生 5% 白鏽的時間為 144 小時以上且小於 192 小時

△：產生 5% 白鏽的時間為 72 小時以上且小於 144 小時

×：產生 5% 白鏽的時間小於 72 小時

(6-2) 面塗塗佈性 (密接性) 的評價

於與上述相同尺寸的試驗片上塗佈市售的三聚氰胺醇酸塗料，使於 140°C 下煅燒 30 分鐘後的塗膜厚度為 30 μm。其後，於沸水中浸漬 2 小時後，利用 NT 切割機於試驗片的表面劃入切痕直至到達生坯鋼為止，形成 1 mm 見方的網格 100 個，以劃入有切痕的部分成為外 (表) 側的方式利用 Erichsen 擠壓機擠壓 5 mm。Erichsen 擠壓條件是依據 JIS-Z-2247-2006 (Erichsen 值記號：IE) 而設定為衝頭徑：20 mm、模具徑：27 mm、擠壓寬：27 mm。Erichsen

擠壓後，進行膠帶剝離試驗，藉由判定塗膜的殘存狀況而評價面塗塗佈性（密接性）。判定基準如下。

判定基準：

- ◎：剝離面積小於 5% 及未剝離
- ：剝離面積小於 10% 且為 5% 以上
- △：剝離面積小於 20% 以上且為 10% 以上
- ×：剝離面積為 20% 以上

(6-3) 導通性的評價

對上述試驗片使用三菱化學 Analytech (股) 製造的低阻計 GP、ESP 端子來測定表面電阻值。表面電阻值是使施加於端子的荷重以 50 g 為單位增加而進行測定，藉由判定可使表面電阻值為 $10^{-4} \Omega$ 以下的最小荷重來評價導通性。

- ◎：10 點測定的平均荷重小於 400 g
- ：10 點測定的平均荷重為 400 g 以上且小於 600 g
- ：10 點測定的平均荷重為 600 g 以上且小於 800 g
- △：10 點測定的平均荷重為 800 g 以上且小於 950 g
- ×：10 點測定的平均荷重為 950 g 以上

(6-4) 保管穩定性（儲存穩定性）的評價

將具有表 1-1～表 1-4 所示的成分組成的表面處理液 (A) 於 40°C 的恆溫槽中保管 30 天，目測評價表面處理液的外觀。

- ◎：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。

對使用實例及比較例中記載的表面處理液而獲得的鍍鋅鋼板進行上述(6-1)～(6-4)的評價，將結果示於表4-1～表4-4中。

再者，比較例59及比較例62中表面處理液不穩定而無法形成皮膜，無法進行各評價。

表 4-1

試驗水準		耐蝕性	密接性	導通性	保管穩定性
實例	1	◎	◎	◎	◎
實例	2	◎	◎	◎	◎
實例	3	◎	◎	○	◎
實例	4	◎	◎	◎	◎
實例	5	◎	◎	◎	◎
實例	6	◎	○	◎	◎
實例	7	◎	◎	◎	◎
實例	8	◎	◎	◎	◎
實例	9	◎	◎	◎	◎
實例	10	◎	◎	◎	◎
實例	11	◎	◎	◎	◎
實例	12	○	◎	◎	◎
實例	13	○	◎	◎	◎
實例	14	◎	◎	◎	◎
實例	15	◎	◎	◎	◎
實例	16	◎	◎	◎	◎
實例	17	◎	◎	◎	◎
實例	18	◎	◎	◎	◎
實例	19	◎	◎	◎	◎
實例	20	◎	◎	◎	◎
實例	21	◎	◎	◎	◎
實例	22	◎	◎	○	◎
實例	23	◎	◎	○—	◎
實例	24	○	◎	◎	◎
實例	25	◎	◎	◎	◎
實例	26	◎	◎	◎	◎
實例	27	◎	○	◎	◎
實例	28	◎	◎	◎	○
實例	29	◎	◎	◎	◎
實例	30	◎	◎	◎	◎
實例	31	◎	◎	◎	◎
實例	32	○	◎	◎	◎
實例	33	◎	◎	◎	◎
實例	34	◎	◎	○	◎
實例	35	◎	◎	◎	◎
實例	36	◎	◎	◎	○
實例	37	◎	◎	◎	◎
實例	38	○	◎	◎	◎
實例	39	◎	◎	◎	◎
實例	40	◎	◎	◎	◎

表 4-2

試驗水準		耐蝕性	密接性	導通性	保管穩定性
實例	41	◎	◎	◎	○
實例	42	○	◎	◎	◎
實例	43	◎	◎	◎	◎
實例	44	◎	◎	◎	◎
實例	45	◎	◎	◎	◎
實例	46	◎	◎	◎	◎
實例	47	◎	◎	◎	◎
實例	48	◎	◎	◎	◎
實例	49	◎	◎	◎	◎
實例	50	◎	◎	◎	◎
實例	51	◎	◎	○	◎
實例	52	◎	◎	○—	◎
比較例	53	○	x	○	◎
比較例	54	x	○	△	△
比較例	55	x	○	△	○
比較例	56	x	○	◎	○
比較例	57	x	○	△	△
比較例	58	○	x	△	△
比較例	59	—	—	—	—
比較例	60	x	○	◎	△
比較例	61	x	○	◎	△
比較例	62	—	—	—	—
比較例	63	○	○	x	x
比較例	64	○	x	◎	△
比較例	65	x	○	◎	◎
比較例	66	◎	○	x	◎
比較例	67	x	x	○	◎
比較例	68	x	x	x	◎
比較例	69	x	x	x	◎
比較例	70	x	x	x	x
比較例	71	x	x	x	◎
比較例	72	x	x	x	◎
實例	73	○—	○	◎	◎
實例	74	○—	○	◎	◎
實例	75	○	◎	◎	◎
實例	76	◎	◎	◎	◎
實例	77	○	◎	◎	◎
實例	78	○	◎	◎	◎
實例	79	○	◎	◎	◎
實例	80	○	◎	◎	◎

表 4-3

試驗水準		耐蝕性	密接性	導通性	保管穩定性
實例	81	○	◎	◎	◎
實例	82	○	◎	◎	◎
實例	83	○	◎	◎	◎
實例	84	○	◎	◎	◎
實例	85	○	◎	◎	◎
實例	86	○	◎	◎	◎
實例	87	○—	◎	◎	◎
實例	88	○	◎	◎	◎
實例	89	○	◎	◎	◎
實例	90	○	◎	◎	◎
實例	91	◎	◎	○	◎
實例	92	◎	◎	○—	◎
實例	93	○	◎	◎	◎
實例	94	◎	◎	◎	◎
實例	95	◎	◎	◎	◎
實例	96	◎	◎	○	◎
實例	97	◎	◎	○	◎
實例	98	◎	◎	◎	◎
實例	99	◎	◎	○—	◎
實例	100	△	◎	◎	◎
實例	101	○—	◎	◎	◎
實例	102	○	◎	◎	◎
實例	103	○	◎	◎	◎
實例	104	○	◎	◎	◎
實例	105	○—	◎	◎	◎
實例	106	○	◎	◎	◎
實例	107	◎	◎	○	◎
實例	108	○	◎	◎	◎
實例	109	◎	◎	○	◎
實例	110	◎	◎	◎	◎
實例	111	◎	○	○	◎
比較例	112	△	◎	◎	◎
比較例	113	x	△	◎	◎
比較例	114	x	△	◎	◎
比較例	115	◎	○	x	◎
比較例	116	◎	○	x	◎
實例	117	◎	◎	◎	◎
實例	118	◎	◎	◎	◎
實例	119	◎	◎	◎	◎
實例	120	○	◎	◎	◎

表 4-4

試驗水準		耐蝕性	密接性	導通性	保管穩定性
實例	121	◎	◎	◎	◎
實例	122	◎	◎	◎	◎
實例	123	◎	◎	◎	◎
實例	124	◎	◎	◎	◎
實例	125	◎	◎	◎	◎
實例	126	◎	◎	◎	◎
實例	127	◎	◎	◎	◎
實例	128	◎	◎	○	◎
實例	129	◎	◎	◎	◎
實例	130	◎	◎	◎	◎
實例	131	◎	◎	○	◎
實例	132	◎	◎	◎	◎
實例	133	◎	◎	◎	◎
實例	134	○	◎	◎	◎
實例	135	○	◎	◎	◎
實例	136	○	◎	◎	◎
實例	137	◎	◎	◎	◎
實例	138	◎	◎	○	◎
實例	139	◎	◎	○—	◎
實例	140	○	◎	◎	◎
實例	141	◎	◎	◎	◎
實例	142	◎	◎	◎	◎
實例	143	◎	◎	○	◎
實例	144	◎	◎	○	◎
實例	145	◎	◎	◎	◎
實例	146	◎	◎	○—	◎
實例	147	○—	◎	◎	◎
實例	148	○—	◎	◎	◎
實例	149	○	◎	◎	◎
實例	150	◎	◎	◎	◎
實例	151	◎	◎	◎	◎
實例	152	○	◎	◎	◎
實例	153	○—	△	○—	◎
比較例	154	x	x	○	◎
比較例	155	x	x	△	◎

如表 4-1~表 4-4 所示，依據本發明的鍍鋅鋼板均是不僅耐蝕性及密接性優異，而且即便於以低接觸壓力與襯墊等接觸時亦可獲得優異的導通性。相對於此，任一要件偏

離本發明的適當範圍的比較例的耐蝕性、密接性、導通性及保管穩定性的任一個不充分。

[產業上之可利用性]

本發明可提供一種於皮膜中完全不含六價鉻等公害限制物質、具有耐蝕性及密接性各種性能、特別不使耐蝕性下降、即便於鋼板以低接觸壓力與襯墊等接觸般的嚴格條件下導通性亦優異的鍍鋅鋼板。因此，本發明的鍍鋅鋼板作為汽車、家電、辦公自動化（Office Automation，OA）機器等的零件極為有用。

【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，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：1001350¹⁶

※申請日：100.9.28

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

C30²/₄₀ (2006.01)
28²/₅₀ (2006.01)

鍍鋅鋼板

GALVANIZED STEEL PLATE

二、中文發明摘要：

一種具有耐蝕性及密接性各種性能、且低面壓下的導通性優異的鍍鋅鋼板。將含有包含陽離子性胺基甲酸酯樹脂乳液及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液的樹脂乳液，四烷基矽烷，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至少一種矽烷偶合劑與 (c)，螯合劑 (d)，鈦化合物 (e)，鈦化合物 (f) 及水等成分以特定比率混合而成的 pH 值為 3~6 的表面處理液塗佈於鍍鋅鋼板表面並進行加熱乾燥而形成第 1 層皮膜後，將包含有機樹脂的表面處理液塗佈於第 1 層皮膜表面並進行加熱乾燥而形成第 2 層皮膜。

三、英文發明摘要：

A galvanized steel plate having various properties, such as corrosion resistance and adhesiveness, and having superior conductivity at low surface pressures is provided. A first

layer of film is formed by heating and drying a surface treatment solution, which contains an emulsion containing a cationic urethane resin emulsion and/or a nonionic acrylic resin emulsion, a tetraalkoxysilane, a silane coupling agent having a reactive functional group selected from a group consisted of amino group with active hydrogen, epoxy group, mercapto group, methacryloxy group, a chelating agent, a vanadic acid compound, a titanium compound and water, and which has a pH of 3 to 6 with all of the same mixed in a specified ratio, that is applied upon the surface of the zinc-coated steel plate; and a second layer of film is subsequently formed by heating and drying a surface treatment solution, which contains an organic resin, that is applied upon the surface of the first layer of film.

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。

七、申請專利範圍：

1. 一種鍍鋅鋼板，於鍍鋅層的表面具有成為第 1 層皮膜與第 2 層皮膜的兩層構造的表面皮膜，其特徵在於：

上述第 1 層皮膜是使用鍍鋅鋼板用的表面處理液 (A) 塗佈於上述鍍鋅層的表面並進行加熱乾燥而獲得，其中上述鍍鋅鋼板用的表面處理液 (A) 包括：樹脂乳液 (a)、四烷氧基矽烷 (b)、至少一種矽烷偶合劑與 (c)、螯合劑 (d)、釩酸化合物 (e)、鈦化合物 (f) 及水，pH 值為 3 ~ 6，且以滿足下述 (I) ~ (V) 的條件的方式而調整，其中上述樹脂乳液 (a) 包含具有選自一級胺基 ~ 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基甲酸酯樹脂乳液 (a-1) 及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液 (a-2)，上述矽烷偶合劑 (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；

上述第 2 層皮膜是將包含有機樹脂 (g) 的表面處理液 (B) 塗佈於上述第 1 層皮膜的表面並進行加熱乾燥而獲得；

上述第 1 層皮膜與上述第 2 層皮膜的合計皮膜厚於各單面為 0.1 μm ~ 3.0 μm ；

記

(I) 樹脂乳液 (a) 的固體成分 (a_s) 相對於處理液的總固體成分為 11 質量% ~ 45 質量%

(II) 矽烷偶合劑 (c) 與樹脂乳液 (a) 的固體成分

的質量比 (c_s/a_s) 為 1.51~5.35

(III) 四烷氧基矽烷 (b) 與螯合劑 (d) 的固體成分的質量比 (b_s/d_s) 為 0.15~1.49

(IV) 釩酸化合物 (e) 的 V 換算量 (e_V) 與螯合劑 (d) 的固體成分 (d_s) 的質量之比 (e_V/d_s) 為 0.03~0.23

(V) 鈦化合物 (f) 的 Ti 換算量 (f_T) 與螯合劑 (d) 的固體成分 (d_s) 的質量之比 (f_T/d_s) 為 0.02~0.19。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 中的有機樹脂 (g) 包含具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1)。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 中的有機樹脂 (g) 包含脛改質有機樹脂 (g-2)，上述脛改質有機樹脂 (g-2) 是藉由與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的脛衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的反應而生成。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 更含有防銹添加成分 (j)。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之鍍鋅鋼板，其中上述防銹添加成分 (j) 為下述 (k) 及/或 (l)，相對於上述表面處理液 (B) 中的所有的有機樹脂 (g) 100 質量份，上述防銹添加成分 (k) 的含量以固體成分比例計為 1 質量份~100 質量份的範圍；

記

(k) Ca 離子交換氧化矽

(l) 氧化矽。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述之鍍
鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 更含有潤滑劑 (m)。

layer of film is formed by heating and drying a surface treatment solution, which contains an emulsion containing a cationic urethane resin emulsion and/or a nonionic acrylic resin emulsion, a tetraalkoxysilane, a silane coupling agent having a reactive functional group selected from a group consisted of amino group with active hydrogen, epoxy group, mercapto group, methacryloxy group, a chelating agent, a vanadic acid compound, a titanium compound and water, and which has a pH of 3 to 6 with all of the same mixed in a specified ratio, that is applied upon the surface of the zinc-coated steel plate; and a second layer of film is subsequently formed by heating and drying a surface treatment solution, which contains an organic resin, that is applied upon the surface of the first layer of film.

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，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

※申請日：

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

鍍鋅鋼板

GALVANIZED STEEL PLATE

二、中文發明摘要：

一種具有耐蝕性及密接性各種性能、且低面壓下的導通性優異的鍍鋅鋼板。將含有包含陽離子性胺基甲酸酯樹脂乳液及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液的樹脂乳液，四烷氧基矽烷，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至少一種矽烷偶合劑(c)，螯合劑(d)，釩酸化合物(e)，鈦化合物(f)及水等成分以特定比率混合而成的pH值為3~6的表面處理液塗佈於鍍鋅鋼板表面並進行加熱乾燥而形成第1層皮膜後，將包含有機樹脂的表面處理液塗佈於第1層皮膜表面並進行加熱乾燥而形成第2層皮膜。

三、英文發明摘要：

A galvanized steel plate having various properties, such as corrosion resistance and adhesiveness, and having superior conductivity at low surface pressures is provided. A first

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種環境調和型鍍鋅鋼板，其用於汽車、家電、建材等，實施了在形成於鍍鋅鋼板表面的表面處理皮膜中完全不含六價鉻等公害限制物質的表面處理。本發明特別是有關於一種適合於電氣·電子機器等必須防止電磁波洩漏（電磁波干擾（Electromagnetic Interference, EMI））的用途、電磁波屏蔽特性及耐蝕性優異的鍍鋅鋼板。

【先前技術】

伴隨著近年來可見的家電產品的數位化發展、中央處理單元（Center Processing Unit, CPU）高速化等，與對其周邊機器或人體造成不良影響的電磁波干擾有關的問題逐漸被重視。應對該問題，我國（日本）設立了「資訊處理裝置等電波干擾自主控制協會（VCCI）」，如今，應遵守VCCI的標準、對電磁波干擾問題的業界自主控制的傾向不斷增強。作為由電氣·電子機器內的電子基片等所產生的電磁波雜訊的對策，藉由金屬（導電體）原材料的屏蔽箱（shield box）將電子基片等包圍，以屏蔽電磁波的技術為其一例。

屏蔽箱是藉由構成屏蔽箱的導電性原材料將電磁波反射而屏蔽電磁波。另外，構成屏蔽箱的原材料的導電性越高，則電磁波的反射率亦越高，電磁波屏蔽性提高。因此，於確保屏蔽箱的電磁波屏蔽性的方面而言，重要的是構成

屏蔽箱的金屬板具有高的導電性。

另外，由於屏蔽箱是對金屬板進行成型加工而製造，故具有不連續部（接縫或接合部），自該不連續部容易產生電磁波的洩漏或侵入。因此，屏蔽箱中通常在不連續部中插入導電性的襯墊（gasket）以防止電磁波的洩漏・侵入。

此處，為了使屏蔽箱的屏蔽性更可靠，必須設定為在整個屏蔽箱中可流通所需的電流的構造。然而，上述金屬體與襯墊的接觸部通常接觸壓力低，故有金屬體-襯墊間的電氣導通性（以下簡稱為「導通性」）差，該接觸部中的通電量變低的傾向。因此，於實現屏蔽箱的更高性能化的方面而言，重要的是除了確保構成屏蔽箱的金屬板的導電性以外，亦確保金屬板-襯墊間的導通性。

另一方面，目前在所有的環境下使用電氣・電子機器，對於構成屏蔽箱的原材料，亦要求於嚴酷的使用環境下亦不腐蝕，即具有優異的耐蝕性。作為使鍍鋅鋼板之耐蝕性（耐白鏽性、耐紅鏽性）提高的代表性的方法，已知有鉻酸鹽處理，先前，對於家電產品用鋼板、建材用鋼板、汽車用鋼板，廣泛使用藉由以鉻酸、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鍍鋅鋼板。

如上所述，對於構成屏蔽箱的金屬體（鋼板），要求高的導電性，進而要求與襯墊的導通性。此處，藉由鉻酸鹽處理而形成於鋼板表面的皮膜雖然導電性較生坯鋼板差，但藉由鉻酸鹽處理而形成的皮膜即便其膜厚為薄膜亦可發揮防銹性能。因此，於實施了鉻酸鹽處理的表面處理鋼板

中，藉由使導電性差的皮膜極薄，可獲得不遜於鋼板（不實施表面處理）的導電性。其結果，可充分確保與上述襯墊的導通性，故可兼具防銹性能與電磁波屏蔽性。然而，由於最近的地球環境問題，對採用不實施鉻酸鹽處理的無公害的表面處理鋼板、所謂無鉻處理鋼板的要求不斷高漲。

已提出了大量的與無鉻處理鋼板有關的技術。例如已提出有：以與鉻酸同屬於 IVA 族的鉬酸、鎢酸的鈍態化作用為目的之技術；使用鈦 (Ti)、鋯 (Zr)、釩 (V)、錳 (Mn)、鎳 (Ni)、鈷 (Co) 等過渡金屬或鏷 (La)、鈰 (Ce) 等稀土元素的金屬鹽的技術；以丹寧酸 (tannic acid) 等多元酚羧酸或含有 S、N 的化合物等螯合劑作為基質的技術；使用矽烷偶合劑形成聚矽氧烷皮膜的技術；或將該些技術組合的技術等。

若具體舉例，則如下。

(1) 由調配有被覆劑及矽烷偶合劑或釩化合物等的處理液來形成皮膜的技術，其中上述被覆劑是使聚乙烯酚衍生物等有機樹脂與酸成分、環氧化合物反應而獲得（例如專利文獻 1、專利文獻 2、專利文獻 3、專利文獻 4）。

(2) 形成含有水性樹脂、硫羰基、釩酸化合物及磷酸的皮膜的技術（例如專利文獻 5）。

(3) 由含有 Ti 等的金屬化合物與氟化物、磷酸化合物等無機酸及有機酸的處理液來形成皮膜的技術（專利文獻 6、專利文獻 7、專利文獻 8、專利文獻 9、專利文獻 10、專利文獻 11、專利文獻 12）。

(4) 形成 Ce、La、釔 (Y) 等稀土元素與 Ti、Zr 元素的複合皮膜，於該皮膜中使氧化物層於鍍敷界面側濃化，使氫氧化物層於表面側濃化的技術 (專利文獻 13)；或形成 Ce 與矽 (Si) 氧化物的複合皮膜的技術 (專利文獻 14)。

(5) 於下層形成含有氧化物的磷酸及/或磷酸化合物皮膜，於其上層形成包含樹脂皮膜的有機複合被覆的技術 (例如專利文獻 15、專利文獻 16)。

(6) 形成包含特定抑制劑成分與氧化矽/鋇化合物的複合皮膜的技術 (例如專利文獻 17)。

藉由該些技術而形成的皮膜是以藉由有機成分或無機成分的複合添加來抑制鋅的白鏽產生為目的。例如，上述 (1) 及 (2) 的技術中，主要藉由添加有機樹脂來確保耐蝕性。然而，於此種有機樹脂的皮膜組成的情況下，有機樹脂具有絕緣性。因此，形成有此種皮膜的鋼板不具有充分的導電性，因此作為屏蔽箱的原材料並不合適。

於上述 (3) 及 (4) 的技術中，提出了完全不含有機成分的無機單獨皮膜，但該些金屬氧化物·金屬氫氧化物的複合皮膜為了獲得充分的耐蝕性而必須增厚皮膜。此外，由於以磷酸鋅之類的非導體皮膜 (絕緣性皮膜) 來覆蓋鍍鋅鋼板表面，故不利於獲得良好的導通性，耐蝕性與導通性的並存困難。

於上述 (5) 的技術中，著眼於表面處理鋼板表面的導電性依存於表面上被覆的絕緣性皮膜的膜厚這一情況，並

藉由使絕緣性皮膜變薄而獲得良好的導電性。然而，若使膜厚變薄則鋼板的耐蝕性下降，因此難以獲得耐蝕性與導電性均優異的表面處理鋼板。

於(6)的技術中，利用作為抑制劑成分的釩酸化合物的鈍態化作用及磷酸化合物的難溶性金屬鹽，進而形成銦化合物、微粒子氧化矽、矽烷偶合劑的複合皮膜作為骨架皮膜，藉此表現出優異的耐蝕性。然而，於要求以非常低的荷重接觸般的嚴格條件下的導通性的情形時，必須使膜厚變薄，耐蝕性與導通性的並存困難。

如上所述，在迄今為止所提出的無鉻處理鋼板中，為了確保與先前的鉻酸鹽皮膜相同程度的耐蝕性，必須增厚絕緣性高的皮膜的膜厚。因此，該些無鉻處理鋼板難以確保導電性，難以稱之為充分滿足構成屏蔽箱本體的鋼板所要求的特性。進而，如上文所述，於使屏蔽箱的屏蔽性更可靠的方面而言，必須充分確保以低接觸壓力接觸的金屬體(鋼板)-襯墊間的導通性。然而，上述任何技術中均完全未考慮到該導通性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2003-13252 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2001-181860 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2004-263252 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2003-155452 號公報

[專利文獻 5]日本專利 3549455 號公報

- [專利文獻 6]日本專利 3302677 號公報
- [專利文獻 7]日本專利特開 2002-105658 號公報
- [專利文獻 8]日本專利特開 2004-183015 號公報
- [專利文獻 9]日本專利特開 2003-171778 號公報
- [專利文獻 10]日本專利特開 2001-271175 號公報
- [專利文獻 11]日本專利特開 2006-213958 號公報
- [專利文獻 12]日本專利特開 2005-48199 號公報
- [專利文獻 13]日本專利特開 2001-234358 號公報
- [專利文獻 14]日本專利 3596665 號公報
- [專利文獻 15]日本專利特開 2002-53980 號公報
- [專利文獻 16]日本專利特開 2002-53979 號公報
- [專利文獻 17]日本專利特開 2008-169470 號公報

【發明內容】

本發明解決了先前技術中可見的上述問題，其目的在於提供一種具有完全不含六價鉻等公害限制物質、另外不使耐蝕性下降、即便於鋼板以低接觸壓力與襯墊等接觸的嚴格條件下亦發揮優異導通性的表面處理皮膜的鍍鋅鋼板。

本發明者等人為了解決上述問題而反覆進行了努力研究，結果發現，藉由在鍍鋅層表面塗佈表面處理液（A）並進行加熱乾燥而形成作為複合氧化物皮膜的第 1 層皮膜，進而於該第 1 層皮膜的表面上塗佈表面處理液（B）並進行加熱乾燥而形成第 2 層皮膜，可解決上述問題，其中上述表面處理液（A）是以特定的配方將樹脂乳液、四

烷氧基矽烷、一種以上的矽烷偶合劑、螯合劑、釩酸化合物、鈦化合物以及水調整而成，樹脂乳液包含具有選自一級胺基～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基甲酸酯樹脂乳液及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液，矽烷偶合劑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；上述表面處理液（B）包含有機樹脂。

本發明是基於上述發現而成，其主旨如下。

（1）一種鍍鋅鋼板，於鍍鋅層的表面具有成為第 1 層皮膜與第 2 層皮膜的兩層構造的表面皮膜，此鍍鋅鋼板的特徵在於：

該第 1 層皮膜是使用鍍鋅鋼板用的表面處理液（A）塗佈於鍍鋅層的表面並進行加熱乾燥而獲得，上述鍍鋅鋼板用的表面處理液（A）含有樹脂乳液（a）、四烷氧基矽烷（b）、至少一種矽烷偶合劑（c）、螯合劑（d）、釩酸化合物（e）、鈦化合物（f）以及水，pH 值為 3～6，且以滿足下述（I）～（V）的條件而調整，樹脂乳液（a）包含具有選自一級胺基～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基甲酸酯樹脂乳液（a-1）及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液（a-2），矽烷偶合劑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；該第 2 層皮膜是將包含有機樹脂（g）的表面處理液（B）塗佈於該第 1 層皮膜的表面並進行加熱乾燥而獲得；該些第 1 層皮膜與第 2 層皮膜的合計

皮膜厚於各單面為 $0.1 \mu\text{m} \sim 3.0 \mu\text{m}$ ；

(I) 樹脂乳液 (a) 的固體成分 (a_s) 相對於處理液的總固體成分為 11 質量%~45 質量%

(II) 矽烷偶合劑 (c) 與樹脂乳液 (a) 的固體成分的質量比 (c_s/a_s) 為 1.51~5.35

(III) 四烷氧基矽烷 (b) 與螯合劑 (d) 的固體成分的質量比 (b_s/d_s) 為 0.15~1.49

(IV) 釩酸化合物 (e) 的 V 換算量 (e_v) 與螯合劑 (d) 的固體成分 (d_s) 的質量之比 (e_v/d_s) 為 0.03~0.23

(V) 鈦化合物 (f) 的 Ti 換算量 (f_T) 與螯合劑 (d) 的固體成分 (d_s) 的質量之比 (f_T/d_s) 為 0.02~0.19。

(2) 如 (1) 所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 中的有機樹脂 (g) 包含具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1)。

(3) 如 (1) 所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 中的有機樹脂 (g) 包含脘改質有機樹脂 (g-2)，該脘改質有機樹脂 (g-2) 是藉由與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的脘衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的反應而生成。

(4) 如 (1) 至 (3) 中任一項所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 更含有防銹添加成分 (j)。

(5) 如 (4) 所述之鍍鋅鋼板，其中上述防銹添加成分 (j) 為下述 (k) 及/或 (l)，相對於上述表面處理液 (B) 中的所有的有機樹脂 (g) 100 質量份，該防銹添加成分 (k)

的含量以固體成分比例計為 1 質量份～100 質量份的範圍；

(k) 鈣 (Ca) 離子交換氧化矽

(l) 氧化矽。

(6) 如 (1) 至 (5) 中任一項所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 更含有潤滑劑 (m)。

[發明的效果]

根據本發明，可提供一種具有耐蝕性及密接性各種性能、特別不使耐蝕性下降、即便於鋼板以低接觸壓力與襯墊等接觸般的嚴格條件下導通性亦優異的鍍鋅鋼板。

【實施方式】

以下，對本發明加以具體說明。

< 鍍鋅鋼板 >

本發明的鍍鋅鋼板並無特別限制，可列舉熔融鍍鋅鋼板 (GI) 或對該熔融鍍鋅鋼板進行合金化而成的合金化熔融鍍鋅鋼板 (GA)，進而可列舉熔融鍍 Zn-5 質量%Al 合金鋼板 (GF)、熔融鍍 Zn-55 質量%Al 合金鋼板 (GL)、電鍍鋅鋼板 (EG)、電鍍鋅-Ni 合金鋼板 (Zn-11 質量%Ni) 等。

< 第一層皮膜 >

於本發明中，藉由在鍍鋅鋼板的鍍鋅層的表面上塗佈表面處理液 (A) 並進行加熱乾燥，而形成第 1 層皮膜。來源於表面處理液 (A) 的第 1 層皮膜為複合氧化物皮膜，耐熱性、熔接性、密接性良好，而且導電性亦優異。因此，本發明中第 1 層皮膜於獲得特別不使耐蝕性下降、即便於

鋼板以低接觸面壓與襯墊等接觸般的嚴格條件下導通性亦優異的鍍鋅鋼板的方面發揮重要作用。

(表面處理液(A))

本發明中使用的鍍鋅鋼板用的表面處理液(A)含有包含陽離子性胺基甲酸酯樹脂乳液(a-1)及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液(a-2)的樹脂乳液(a)、四烷氧基矽烷(b)、矽烷偶合劑(c)、螯合劑(d)、釩酸化合物(e)、鈦化合物(f)及水。

藉由使用含有陽離子性胺基甲酸酯樹脂乳液(a-1)及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液(a-2)的表面處理液於鍍鋅鋼板表面上形成表面處理皮膜，該鋼板的耐蝕性、所形成的皮膜的密接性及鹼脫脂後的該鋼板的耐蝕性各種性能優異，可獲得作為形成有樹脂皮膜的鋼板的特性的加工性優異的鍍鋅鋼板。

另外，構成陽離子性胺基甲酸酯樹脂乳液(a-1)的陽離子性胺基甲酸酯樹脂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。其中，陽離子性官能基若為一級胺基~三級胺基或四級銨鹽基，則只要不損及本發明的性能則並無限定。

再者，非離子系丙烯酸系樹脂乳液(a-2)的種類並無

特別限定。非離子系丙烯酸系樹脂乳液(a-2)例如可使用：於在結構上具有聚環氧乙烷或聚環氧丙烷的非離子系界面活性劑(乳化劑)的存在下將丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯等乙烯系單體於水中進行乳化聚合而成的水系乳液等，經非離子系乳化劑乳化的丙烯酸系樹脂。

另外，相對於處理液的總固體成分，包含陽離子性胺基甲酸酯樹脂乳液(a-1)及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液(a-2)的樹脂乳液(a)的固體成分的含量(a_s)為 11 質量%~45 質量%的範圍，更佳為 15 質量%~30 質量%的範圍。於上述樹脂乳液(a)的固體成分的含量小於 11 質量%時，無法獲得密接性優異的鍍鋅鋼板，於上述樹脂乳液(a)的含量超過 45 質量%時，耐蝕性下降。

進而，上述表面處理液(A)含有樹脂乳液(a)並且含有四烷氧基矽烷(b)。藉由使用含有四烷氧基矽烷(b)的表面處理液於鍍鋅鋼板上形成表面處理皮膜，該鋼板的耐蝕性、所形成的皮膜的密接性及鹼脫脂後的該鋼板的耐蝕性各種性能優異，可獲得作為無機皮膜的特性的耐熱性、熔接性優異的鍍鋅鋼板。可獲得該些優異特性的原因雖不確定，但可推測其原因在於，若併用四烷氧基矽烷(b)與上述樹脂乳液(a)，則上述陽離子性胺基甲酸酯樹脂及/或上述非離子性丙烯酸系樹脂與四烷氧基矽烷(b)形成具有三維交聯的皮膜。

再者，四烷氧基矽烷(b)的種類並無特別限定，可列

舉四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷等，可使用該些四烷氧基矽烷的一種以上。其中，就鍍鋅鋼板的耐蝕性更優異的觀點而言，較佳為四乙氧基矽烷及四甲氧基矽烷。

進而，上述表面處理液 (A) 含有樹脂乳液 (a) 及四烷氧基矽烷 (b)，並且含有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至少一種矽烷偶合劑 (c)。藉由使用含有該矽烷偶合劑 (c) 的表面處理液於鍍鋅鋼板上形成表面處理皮膜，該鋼板的耐蝕性及鹼脫脂後的該鋼板的耐蝕性各種性能優異，特別可於鍍鋅層的表面形成密接性、耐擦傷性優異的皮膜。

再者，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至少一種矽烷偶合劑 (c) 的種類並無特別限定，例如較佳為具有選自含活性氫的胺基、環氧基、乙烯基、巰基及甲基丙烯醯氧基中的至少一種反應性官能基，進而具有三個烷氧基的三烷氧基矽烷，較佳為使用該些中的至少一種矽烷偶合劑。並無特別限定，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、乙烯基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷等。

另外，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至少一種矽烷

偶合劑 (c) 的含量是設定為以與上述樹脂乳液 (a) 的固體成分的質量比 (c_s/a_s) 計為 1.51~5.35 的範圍。更佳為 2.0~5.0 的範圍。於上述質量比小於 1.51 時無法獲得耐蝕性優異的鍍鋅鋼板，另一方面，於上述質量比超過 5.35 時皮膜的密接性下降。

進而，為了確保上述表面處理液的保管穩定性（儲存穩定性），該表面處理液含有螯合劑 (d)。關於可確保所需的保管穩定性的原因，可推測螯合劑 (d) 具有抑制四烷氧基矽烷 (b) 於表面處理液中高分子化的效果。可推測，由於該效果，即便於將表面處理液於製備後長期保管的情形時亦不會變質，可維持製備時的品質。另外，為了將下文將述的鈮酸化合物 (e) 及鈦化合物 (f) 穩定溶解於表面處理液中，而需要螯合劑 (d)。進而，螯合劑 (d) 與硝酸、磷酸、硫酸、氫氟酸等無機酸相比較，鍍鋅層表面的蝕刻作用更少，而且不形成磷酸鋅等的非導體皮膜。因此可推測，具有使用含有螯合劑 (d) 的表面處理液而形成的皮膜的鍍鋅鋼板表現出更優異的導通性。

再者，螯合劑 (d) 的種類並無特別限定，可列舉：乙酸、酒石酸、蘋果酸等羧基羧酸，單羧酸，草酸、丙二酸、琥珀酸、檸檬酸、己二酸等二羧酸或三羧酸等多元羧酸及甘胺酸等胺基羧酸等，磺酸或磺酸鹽等；可使用該些螯合劑的一種以上。特別就表面處理液的保管穩定性（儲存穩定性）及鍍鋅鋼板的耐蝕性與導通性的觀點而言，較佳為一分子中具有羧基或磺酸基的化合物。

另外，螯合劑(d)的含量是設定為以四烷氧基矽烷(b)與螯合劑(d)的固體成分的質量比(b_s/d_s)計為 0.15~1.49 的範圍。更佳為 0.17~1.30 的範圍。於質量比小於 0.15 或超過 1.49 的任一情形時，均無法獲得耐蝕性優異的鍍鋅鋼板。

進而，本發明中使用的鍍鋅鋼板用表面處理液(A)含有鈳酸化合物(e)。該鈳酸化合物(e)在形成於鍍鋅鋼板表面上的皮膜中，以容易溶解於水的形態而均勻地分散存在，表現出所謂鋅腐蝕時的抑制劑效果。鈳酸化合物(e)例如可列舉偏鈳酸銨、偏鈳酸鈉、乙醯丙酮酸鈳，可使用該些鈳酸化合物的一種以上。

另外，鈳酸化合物(e)的含量是設定為以鈳酸化合物(e)的V換算質量(e_v)與螯合劑(d)的固體成分(d_s)的質量之比(e_v/d_s)計為 0.03~0.23 的範圍。更佳為 0.04~0.20 的範圍。於質量比小於 0.03 時，無法獲得耐蝕性優異的鍍鋅鋼板，另一方面，於質量比超過 0.23 時，鈳酸化合物(e)於表面處理液中的溶解變困難。

進而，上述表面處理液(A)含有鈧化合物(f)。該鈧化合物(f)在形成於鍍鋅鋼板表面上的皮膜中，於對鍍鋅鋼板賦予優異的耐蝕性(特別是加工部)的方面有效。另外，鈧化合物(f)例如可列舉：硫酸氧鈧、硝酸氧鈧、硝酸鈧、二氯氧鈧、氯化鈧、二氧化鈧溶膠、氧化鈧、草酸鈧酸鉀、氟鈧酸、氟鈧酸銨、乳酸鈧、四異丙氧化鈧、乙醯丙酮酸鈧、二異丙基雙(乙醯丙酮)鈧等。另外，亦可

列舉使硫酸氧鈦的水溶液進行熱水解所得的偏鈦酸、或進行鹼中和所得的正鈦酸及該些鈦酸的鹽。

另外，鈦化合物 (f) 的含量是設定為以鈦化合物 (f) 的 Ti 換算質量 (f_T) 與螯合劑 (d) 的固體成分 (d_s) 的質量之比 (f_T/d_s) 計為 0.02~0.19 的範圍。更佳為 0.03~0.15 的範圍。於質量比小於 0.02 時，無法獲得耐蝕性優異的鍍鋅鋼板，另一方面，於質量比超過 0.19 時，鈦化合物 (f) 於表面處理液中的溶解變困難。

進而，上述鋼板用表面處理液 (A) 必須將 pH 值設定為 3~6 的範圍。更合適的是 pH 值為 4~5 的範圍。若表面處理液的 pH 值小於 3，則表面處理液的保管穩定性 (儲存穩定性) 下降，鋅的蝕刻變明顯，鍍鋅鋼板的耐蝕性及導通性下降。另一方面，於 pH 值超過 6 時，鍍鋅鋼板的耐蝕性及形成於鋼板表面上的皮膜的密接性下降。本發明中，用於調整 pH 值的鹼較佳為銨、胺、胺的衍生物及胺基聚羧酸，酸較佳為自上述螯合劑 (d) 中選擇。尤其於利用硝酸、磷酸、硫酸、氫氟酸等無機酸來調整 pH 值時，鍍鋅鋼板的導通性下降，故添加量即便最多亦相對於表面處理液的總固體成分為小於 4 質量%。

再者，上述表面處理液 (A) 中，視需要亦可適當添加用以於被塗面上形成均勻皮膜的被稱為濡濕性提昇劑的界面活性劑或增稠劑、用以使導電性提高的導電性物質、用以提高創意性的著色顏料、用以提高造膜性的溶劑等。

另外，上述表面處理液 (A) 是藉由將上述成分於脫

離子水、蒸餾水等水中混合而獲得。表面處理液的固體成分比例只要適當選擇即可。另外，表面處理液中，視需要亦可添加醇、酮、溶纖劑系的水溶性溶劑，界面活性劑，消泡劑，勻化劑、防菌防黴劑、著色劑等。藉由添加該些添加劑，表面處理液的乾燥性、塗佈外觀、作業性、儲存穩定性（保管穩定性）、創意性提高。然而，該些添加劑重要的是以不損及本發明可獲得的品質的程度而添加，添加量即便最多亦相對於表面處理液的總固體成分為小於 5 質量%。

（第 1 層皮膜的形成）

如上所述，於本發明中，藉由在鍍鋅鋼板的鍍鋅層的表面上塗佈預定的表面處理液（A）並進行加熱乾燥，而形成第 1 層皮膜。將上述表面處理液（A）塗佈於鍍鋅鋼板上的方法可列舉輓塗法、棒塗法、浸漬法、噴霧塗佈法等，根據要處理的鍍鋅鋼板的形狀等而適當選擇最適的方法。更具體而言，例如若要處理的鍍鋅鋼板為片狀，則利用輓塗法、棒塗法或對鍍鋅鋼板噴射表面處理液並進行輓擠壓或以高壓噴附氣體而調整塗佈量。若為要將鍍鋅鋼板製成為成型品的情形，則選擇浸漬於表面處理液中後提起，依據情況利用壓縮空氣吹去多餘的表面處理液而調整塗佈量的方法等。

另外，於對鍍鋅鋼板塗佈表面處理液（A）前，視需要亦可對鍍鋅鋼板實施以將鍍鋅鋼板的鍍敷層表面上的油分或污漬去除為目的之前處理。鍍鋅鋼板大多情況下為了

防銹而塗有防銹油，另外，即便於未塗防銹油的情形時，亦有於作業中附著的油分或污漬等。該些塗油、油分、污漬有損鍍鋅層的表面的濡濕性，於形成均勻的第 1 層皮膜的方面成為障礙。然而，藉由實施上述前處理，而使鍍鋅層的表面變清潔，容易均勻地濡濕。於鍍鋅鋼板表面上並無油分或污漬等而表面處理液 (A) 均勻濡濕的情形時，不特別需要前處理步驟。再者，前處理的方法並無特別限定，例如可列舉熱水洗、溶劑清洗、鹼脫脂清洗等方法。

對塗佈於鍍鋅層表面的表面處理液 (A) 進行加熱乾燥時的加熱溫度 (最高到達板溫) 通常為 $60^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。若加熱溫度為 60°C 以上則皮膜中不會殘存作為主溶劑的水分，另外，若加熱溫度為 200°C 以下則抑制皮膜產生裂縫，故不會產生鍍鋅鋼板的耐蝕性下降等問題。

另外，加熱時間是根據所使用的鍍鋅鋼板的種類等而適當選擇最適的條件。再者，就生產性等觀點而言，較佳為 0.1 秒 \sim 60 秒，更佳為 1 秒 \sim 30 秒。

進而，第 1 層皮膜較佳為以加熱乾燥後的膜厚成為 $0.01 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的方式而形成。若將上述膜厚設定為 $0.01 \mu\text{m}$ 以上，則不用擔心耐蝕性不足，另一方面，若設定為 $1.0 \mu\text{m}$ 以下則不會導致鍍鋅鋼板的導通性的下降。再者，更佳膜厚為 $0.05 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。

以如上方式獲得的第 1 層皮膜的耐熱性、熔接性、密接性優異，於本發明中，藉由在鍍鋅鋼板的鍍鋅層的表面

形成該第 1 層皮膜，可獲得不使耐蝕性下降而具有所需導通性的鍍鋅鋼板。其原因雖未必明確，但可推測是由如下的作用效果所致。

首先，於本發明中，藉由第 1 層皮膜的成分中的包含陽離子性胺基甲酸酯樹脂乳液 (a-1) 及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液 (a-2) 的樹脂乳液 (a)、四烷氧基矽烷 (b) 以及矽烷偶合劑 (c)，而構形成於鍍鋅鋼板的鍍鋅層的表面上的皮膜的骨架。含有包含乳液 (a-1) 及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液 (a-2) 的樹脂乳液 (a) 的皮膜若一旦乾燥，則不會再次溶解於水中而具有阻障性效果，因此鍍鋅鋼板的耐蝕性、皮膜的密接性及鹼脫脂後的鍍鋅鋼板的耐蝕性各種性能優異，可獲得作為樹脂皮膜的特性的加工性優異的鍍鋅鋼板。

另外可推測，藉由含有四烷氧基矽烷 (b)，由四烷氧基矽烷 (b) 的烷氧基所產生的矽烷醇基與陽離子性胺基甲酸酯樹脂及/或非離子性丙烯酸系酯樹脂乳液 (a-2) 進行三維交聯，故形成緻密的皮膜。進而可推測，藉由含有矽烷偶合劑 (c)，而與四烷氧基矽烷 (b) 的矽烷醇基進行交聯反應，皮膜的結合力變得更強固。

進而，第 1 層皮膜的成分中，鈮酸化合物 (e) 及鈦化合物 (f) 於皮膜中以容易溶解於水的形態而均勻地分散存在，表現出所謂鋅腐蝕時的抑制劑效果。即，可推測，鈮酸化合物 (e) 及鈦化合物 (f) 於腐蝕環境下一部分變為離子而鈍態化，藉此抑制鋅的腐蝕本身。特別可推測，於

將鍍鋅鋼板加工成型為所需的形狀時，即便於加工部的皮膜中產生了缺陷時，鈦化合物 (f) 亦於皮膜缺陷部優先溶出，抑制鋅的腐蝕。

而且可推測，第 1 層皮膜的成分中，螯合劑 (d) 具有抑制於表面處理層中四烷氧基矽烷 (b) 高分子化的效果、及使鈳酸化合物 (e) 及鈦化合物 (f) 穩定地溶解於表面處理液 (A) 中的效果。進而可推測，於進行加熱乾燥而形成皮膜時，不形成磷酸鋅之類的絕緣皮膜 (非導體皮膜)，而作為用以使螯合劑 (d) 的羧基或磺酸基與皮膜的上述骨架成分形成緻密的皮膜骨架的交聯劑發揮作用，故有助於導通性的提高。

即，對於本發明的第 1 層皮膜而言，藉由陽離子性胺基甲酸酯樹脂乳液及/或非離子性丙烯酸系酯樹脂乳液、四烷氧基矽烷以及矽烷偶合劑而形成的皮膜可為薄膜且具有高耐蝕性。進而可推測，藉由使皮膜中含有螯合劑、鈳酸化合物及鈦化合物的腐蝕抑制劑的構成，即便於以低壓力與襯墊等接觸的情形時，亦可維持優異的導通性。

< 第 2 層皮膜 >

第 1 層皮膜可謂能對鍍鋅鋼板賦予良好的耐蝕性，由於為複合氧化物皮膜 (無機皮膜)，故於採取鍍鋅鋼板的耐蝕性對策的方面而言劣於有機樹脂皮膜，視用途不同亦設想到難以滿足所要求的耐蝕性的情形。因此，於本發明中，藉由在第 1 層皮膜的表面上塗佈表面處理液 (B) 並進行加熱乾燥，而形成第 2 層皮膜。來源於表面處理液 (B)

的第 2 層皮膜為有機樹脂層，於本發明中，發揮保護第 1 層皮膜、增強鍍鋅鋼板的耐蝕性（耐化學品性、耐模具磨損性、耐指紋性、創意性等）的作用。

第 2 層皮膜是調整為不損及鍍鋅鋼板的導通性的程度的膜厚而形成，如此，根據本發明，可獲得導通性與耐蝕性的平衡優異、作為屏蔽箱等的原材料而適於實用的鍍鋅鋼板。

（表面處理液（B））

表面處理液（B）包含有機樹脂（g）作為主成分。有機樹脂（g）可應用各種，例如為環氧樹脂、改質環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂、醇酸樹脂、丙烯酸系樹脂、乙烯樹脂（聚烯烴樹脂）、聚酯樹脂、聚丁二烯樹脂、胺基樹脂、酚樹脂、氟樹脂、矽樹脂等，其種類並無限定。再者，有機樹脂（g）的含量在表面處理液（B）中所佔的比例以固體成分比率計為 50 質量%~90 質量%左右，若為該範圍則可達成上述第 2 層皮膜的作用。

如上所述，於對鍍鋅鋼板賦予耐蝕性的方面而言，有機樹脂皮膜較複合氧化物皮膜（無機皮膜）更有效。因此，本發明中，無論表面處理液（B）中所含的有機樹脂（g）的種類如何，為了保護第 1 層皮膜、增強鍍鋅鋼板的耐蝕性而形成第 2 層皮膜。

此處，藉由使用以下示出的具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂（g-1）或脘改質有機樹脂（g-2）作為表面處理液（B）中含有的有機樹脂（g），可進一步改善皮膜。

(具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1))

本發明中,藉由使用包含具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1) 的表面處理液 (B),可獲得第 1 層皮膜與第 2 層皮膜的密接性優異、而且耐蝕性更優異的鍍鋅鋼板。

具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1) 例如可列舉以下示出的 (g-11) 環氧樹脂、(g-12) 改質環氧樹脂、(g-13) 多羥基聚醚樹脂、(g-14) 胺基甲酸酯樹脂、(g-15) 醇酸樹脂、(g-16) 丙烯酸系樹脂、(g-17) 乙烯系共聚物、(g-18) 丙烯酸系矽樹脂、(g-19) 氟樹脂系共聚物等。

(g-11) 環氧樹脂

環氧樹脂可使用:對雙酚 A、雙酚 F、酚醛清漆等進行環氧丙醚化而成的環氧樹脂,對雙酚 A 加成環氧丙烷、環氧乙烷或聚烷二醇進行環氧丙醚化而成的環氧樹脂,進而可使用脂肪族環氧樹脂、脂環族環氧樹脂、聚醚系環氧樹脂等。另外,於對含有環氧樹脂的表面處理液 (B) 進行加熱乾燥而形成第 2 層皮膜時,於特別需要低溫範圍內的皮膜形成時,較理想為數量平均分子量為 1500 以上的環氧樹脂。再者,上述環氧樹脂可單獨使用或混合使用不同種類。

(g-12) 改質環氧樹脂

改質環氧樹脂例如可列舉使各種改質劑與上述環氧樹脂中的環氧基或羥基反應而成的樹脂,具體可列舉:使乾性油脂肪酸中的羧基與上述環氧基或羥基反應而成的環氧酯樹脂、使丙烯酸或甲基丙烯酸與上述環氧基或羥基反應

而成的環氧丙烯酸酯樹脂、使異氰酸酯化合物與上述環氧基或羥基反應而成的胺基甲酸酯改質環氧樹脂、對使異氰酸酯化合物與環氧樹脂反應而成的胺基甲酸酯改質環氧樹脂加成烷醇胺而成的胺加成胺基甲酸酯改質環氧樹脂等。

(g-13) 多羥基聚醚樹脂

多羥基聚醚樹脂是使單核型或二核型的二元酚或者單核型與二核型的混合二元酚於鹼觸媒的存在下與大致等莫耳量的表鹵醇進行聚縮合所得的聚合物。單核型二元酚的代表例可列舉間苯二酚、對苯二酚、鄰苯二酚，二核型酚的代表例可列舉雙酚 A。該些可單獨使用或併用兩種以上。

(g-14) 胺基甲酸酯樹脂

胺基甲酸酯樹脂例如可列舉：油改質聚胺基甲酸酯樹脂、醇酸系聚胺基甲酸酯樹脂、聚酯系聚胺基甲酸酯樹脂、聚醚系胺基甲酸酯樹脂、聚碳酸酯系聚胺基甲酸酯樹脂等。

(g-15) 醇酸樹脂

醇酸樹脂例如可列舉：油改質醇酸樹脂、松香改質醇酸樹脂、酚改質醇酸樹脂、苯乙烯化醇酸樹脂、矽改質醇酸樹脂、丙烯酸改質醇酸樹脂、無油醇酸樹脂、高分子量無油醇酸樹脂等。

(g-16) 丙烯酸系樹脂

丙烯酸系樹脂例如可列舉：聚丙烯酸及其共聚物、聚丙烯酸酯及其共聚物、聚甲基丙烯酸及其共聚物、聚甲基丙烯酸酯及其共聚物、胺基甲酸酯-丙烯酸共聚物（或胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂）、苯乙烯-丙烯酸共聚物等，進

而亦可使用藉由其他醇酸樹脂、環氧樹脂、酚樹脂等將這些樹脂改質而成的樹脂。

(g-17) 乙烯系共聚物

乙烯系共聚物例如可列舉：乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、羧基改質聚烯烴樹脂等乙烯系共聚物，乙烯-不飽和羧酸共聚物，乙烯系離子聚合物等，進而亦可使用藉由其他醇酸樹脂、環氧樹脂、酚樹脂等將這些樹脂改質而成的樹脂。

(g-18) 丙烯酸系矽樹脂

丙烯酸系矽樹脂例如可列舉：於作為主劑的丙烯酸系共聚物的側鏈或末端含有水解性烷氧基矽烷基，並於其中添加有硬化劑的樹脂等。於使用這些丙烯酸系矽樹脂時，可期待優異的耐候性。

(g-19) 氟樹脂系共聚物

氟樹脂系共聚物有氟烯烴系共聚物，其中例如有使作為單體的烷基乙烯醚、環烷基乙烯醚、羧酸改質乙烯酯、羥基烷基烯丙醚、四氟丙基乙烯醚等與氟單體（氟烯烴）進行共聚而形成的共聚物。於使用這些氟樹脂系共聚物時，可期待優異的耐候性及優異的疏水性。

再者，本發明的有機樹脂(g-1)較佳為熱硬化性樹脂，其中，最合適的是對氧等腐蝕因子具有優異的阻斷性的熱硬化性的環氧樹脂或改質環氧樹脂。於使用包含這些有機樹脂(g-1)的表面處理液(B)來形成第2層皮膜時，即便其膜厚較薄亦可獲得具有所需的耐蝕性的鍍鋅鋼板。因

此，於重視鍍鋅鋼板的導通性及點熔接性，將皮膜的附著量抑制於低水準的情形時特別有利。

另外，就耐蝕性、加工性、塗佈性的觀點而言，以上所述的有機樹脂(g-1)中，較佳為(g-11)環氧樹脂、(g-12)改質環氧樹脂、(g-17)乙烯系共聚物，特別是對氧等腐蝕因子具有優異的阻斷性的熱硬化性的環氧樹脂或改質環氧樹脂特別合適。該些熱硬化性樹脂可列舉熱硬化性環氧樹脂、熱硬化性改質環氧樹脂、與含有環氧基的單體進行共聚而形成的丙烯酸系共聚物樹脂、具有環氧基的聚丁二烯樹脂、具有環氧基的聚胺基甲酸酯樹脂及該些樹脂的加成物或縮合物等，該些含有環氧基的樹脂可單獨使用一種或混合使用兩種以上。

除了上述(g-11)～(g-19)以外，本發明的有機樹脂(g)可使用聚丁二烯樹脂、酚樹脂、多胺樹脂、聚苯樹脂等。另外，亦可使用將以上所述的樹脂的兩種以上混合而成的混合物或加成聚合物等。

另外，為了實現樹脂的加熱乾燥溫度的低溫化，可使用在樹脂粒子的核部分與殼部分包含不同的樹脂種類或不同玻璃轉移溫度的樹脂的核-殼型水分散性樹脂。

另外，可使用具有自交聯性的水分散性樹脂，例如可利用以下的粒子間交聯，即，藉由對樹脂粒子賦予烷氧基矽烷基，而於樹脂的加熱乾燥時利用烷氧基矽烷的水解所致的矽烷醇基的生成及樹脂粒子間的矽烷醇基的脫水縮合反應。

進而，作為本發明的有機樹脂 (g)，使有機樹脂經由矽烷偶合劑與氧化矽複合而成的有機複合矽酸酯亦合適。

再者，如上所述，為了提高第 2 層皮膜的耐蝕性或加工性，特別適合使用熱硬化性樹脂作為有機樹脂 (g-1)，但該情形時亦可於有機樹脂 (g-1) 中調配脲樹脂 (丁基化脲樹脂等)、三聚氰胺樹脂 (丁基化三聚氰胺樹脂)、丁基化脲-三聚氰胺樹脂、苯代三聚氰胺樹脂等胺基樹脂，嵌段異氰酸酯、噁唑啉化合物、酚樹脂等硬化劑。

若使用包含以上所述的有機樹脂 (g-1) 的表面處理液 (B) 來形成第 2 層皮膜，則第 1 層皮膜與第 2 層皮膜的密接性提高，其結果可獲得耐蝕性更優異的鍍鋅鋼板。可獲得該效果的原因雖不確定，但可推測，具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1) (較佳為熱硬化性樹脂，更佳為環氧樹脂及/或改質環氧樹脂) 藉由與硬化劑 (交聯劑) 的反應而形成緻密的阻障皮膜，該阻障皮膜對氧等腐蝕因子表現出優異的透過抑制能力。另外可推測，該阻障皮膜中，分子中的 OH 基或 COOH 基與第 1 層皮膜成分的具有烷氧基矽烷或環氧基的化合物強固地結合，故大幅度地有助於第 1 層皮膜與第 2 層皮膜的密接性提高。

(脞改質有機樹脂 (g-2))

本發明中，藉由使用包含脞改質有機樹脂 (g-2) 的表面處理液 (B)，可獲得將導通性的下降抑制於最小限度、耐蝕性極為良好的鍍鋅鋼板，上述脞改質有機樹脂 (g-2) 是藉由與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的脞衍生

物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的反應而生成。

脞改質有機樹脂 (g-2) 是藉由預定的有機樹脂 (C)、與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的脞衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的反應而生成。關於上述有機樹脂 (C) 的種類，只要是與包含脞衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 反應，含活性氫的化合物 (i) 藉由加成、縮合等反應可鍵結於有機樹脂，且可適當地形成皮膜的樹脂，則並無特別限制。上述有機樹脂 (C) 例如可列舉環氧樹脂、改質環氧樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚酯樹脂、醇酸樹脂、丙烯酸系共聚物樹脂、聚丁二烯樹脂、酚樹脂及該些樹脂的加成物或縮合物等，該些中可單獨使用一種或混合使用兩種以上。

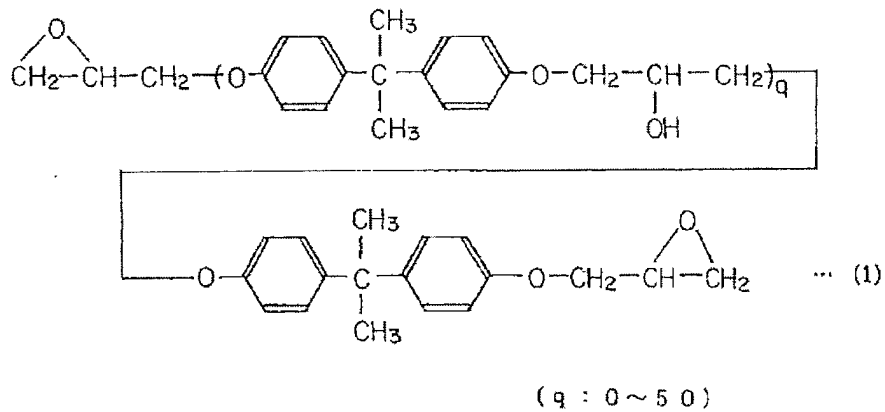
另外，上述有機樹脂 (C) 就反應性、反應的容易程度、防蝕性等方面而言，特佳為樹脂中含有環氧基的含環氧基的樹脂 (C1)。此種含環氧基的樹脂 (C1) 除了環氧樹脂 (C1-1)、改質環氧樹脂 (C1-2) 以外，例如可列舉與含環氧基的單體共聚合而成的丙烯酸系共聚物樹脂 (C1-3)、具有環氧基的聚丁二烯樹脂、具有環氧基的聚胺基甲酸酯樹脂及該些樹脂的加成物或縮合物等，該些含環氧基的樹脂可單獨使用一種或混合使用兩種以上。

另外，該些含環氧基的樹脂 (C1) 中，就與第 1 層皮膜 (複合氧化物皮膜) 表面的密接性、耐蝕性的方面而言，環氧樹脂 (C1-1)、改質環氧樹脂 (C1-2) 特別合適。另外，其中，對氧等腐蝕因子具有優異的阻斷性的熱硬化性的環

氧樹脂或改質環氧樹脂最合適。藉由使用包含藉由該些含環氧基的樹脂 (C1)、與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的肼衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的反應而生成的肼改質有機樹脂 (g-2) 的表面處理液 (B) 來形成第 2 層皮膜，即便膜厚較薄亦可獲得耐蝕性極為良好的鍍鋅鋼板。因此，於重視鍍鋅鋼板的導通性及點熔接性，將皮膜的附著量抑制於低水準的情形時特別有利。

上述環氧樹脂 (C1-1) 可列舉：使雙酚 A、雙酚 F、酚醛清漆型酚等多酚類與表氯醇等表鹵醇反應而導入環氧丙基而成，或進一步使多酚類與該導入了環氧丙基的反應產物反應而使分子量增大而成的芳香族環氧樹脂；進而可列舉脂肪族環氧樹脂、脂環族環氧樹脂等，該些環氧樹脂可單獨使用一種或混合使用兩種以上。另外，於對包含藉由環氧樹脂 (C1-1)、與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的肼衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的反應而生成的肼改質有機樹脂 (g-2) 的表面處理液 (B) 進行加熱乾燥而形成第 2 皮膜時，於特別需要低溫範圍內的皮膜形成的情形時，合適的是數量平均分子量為 1500 以上的環氧樹脂 (C1-1)。

上述環氧樹脂 (C1-1) 特佳為作為雙酚 A 與表鹵醇的反應產物的具有下述 (1) 式所示的化學結構的樹脂，該環氧樹脂的耐蝕性特別優異，因此較佳。



此種雙酚 A 型環氧樹脂的製造法於本技術領域中廣為人知。另外，上述化學結構式中， q 為 0~50，較佳為 1~40，更佳為 2~20。

上述改質環氧樹脂 (C1-2) 可列舉使各種改質劑與上述環氧樹脂 (C1-1) 中的環氧基或羥基反應而成的樹脂，例如可例示使乾性油脂肪酸反應而成的環氧酯樹脂、利用含有丙烯酸或甲基丙烯酸等的聚合性不飽和單體成分進行改質而成的環氧丙烯酸酯樹脂、使異氰酸酯化合物反應而成的胺基甲酸酯改質環氧樹脂等。

另外，上述與含環氧基的單體共聚合而成的丙烯酸系共聚物樹脂 (C1-3) 可列舉：藉由溶液聚合法、乳液聚合法或懸浮聚合法等將具有環氧基的不飽和單體與必需丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚合性不飽和單體成分合成而成的樹脂。

上述聚合性不飽和單體成分例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯或(甲基)丙烯酸第三丁

酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等丙烯酸或甲基丙烯酸的 C1~24 烷基酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯醯胺、丙烯腈、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺的 C1~C4 烷基醚化物；甲基丙烯酸-N,N-二乙基胺基乙酯等。

另外，具有環氧基的不飽和單體只要為甲基丙烯酸環氧丙酯、丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯等具有環氧基及聚合性不飽和基的單體，則並無特別限制。

進而，該與含環氧基的單體共聚合而成的丙烯酸系共聚物樹脂 (C1-3) 亦可採用藉由聚酯樹脂、環氧樹脂、酚樹脂等進行了改質的樹脂。

再者，有機樹脂 (C) 可為有機溶劑溶解型、有機溶劑分散型、水溶解型、水分散型的任一種。

對於本發明的胍改質有機樹脂 (g-2) 而言，以於上述有機樹脂 (C) 的分子中賦予胍衍生物 (h) 為目的，因此含活性氫的化合物 (i) 的至少一部分 (較佳為全部) 必須為具有活性氫的胍衍生物 (h)。

於有機樹脂 (C) 為含環氧基的樹脂 (C1) 的情形時，與該環氧基反應的含活性氫的化合物 (i) 可例示如下化合物，該些可使用一種或兩種以上。該情形時，亦是含活性氫的化合物 (i) 的至少一部分 (較佳為全部) 必須為具有活性氫的胍衍生物 (h)。

- 具有活性氫的胍衍生物 (i1)

- 具有活性氫的一級或二級的胺化合物 (i2)
- 氨、羧酸等有機酸 (i3)
- 氯化氫等鹵化氫 (i4)
- 醇類、硫醇類 (i5)
- 作為不具有活性氫的胍衍生物或三級胺與酸的混合物的四級氯化劑 (i6)

上述具有活性氫的胍衍生物 (h) 例如可列舉以下的化合物。

(1) 碳醯胍、丙醯胍、水楊醯胍、己二酸二醯胍、癸二酸二醯胍、十二烷二酸二醯胍、間苯二甲酸二醯胍、硫代碳醯胍 (thiocarbohydrazide)、4,4'-氧代雙苯磺醯胍、二苯甲酮脞 (benzophenone hydrazone)、N-胺基聚丙烯醯胺等醯胍化合物；

(2) 吡唑、3,5-二甲基吡唑、3-甲基-5-吡唑啉酮、3-胺基-5-甲基吡唑等吡唑化合物；

(3) 1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、4-胺基-1,2,4-三唑、3-巰基-1,2,4-三唑、3-胺基-5-巰基-1,2,4-三唑、2,3-二氫-3-氧代-1,2,4-三唑、1H-苯并三唑、1-羥基苯并三唑 (一水合物)、6-甲基-8-羥基三唑并噻嗪、6-苯基-8-羥基三唑并噻嗪、5-羥基-7-甲基-1,3,8-三氮雜吲哚嗪等三唑化合物；

(4) 5-苯基-1,2,3,4-四唑、5-巰基-1-苯基-1,2,3,4-四唑等四唑化合物；

(5) 2-胺基-5-巰基-1,3,4-噻二唑、2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑等噻二唑化合物；

(6) 順丁烯二醯肼、6-甲基-3-噁嗪酮(6-methyl-3-pyridazinone)、4,5-二氯-3-噁嗪酮、4,5-二溴-3-噁嗪酮、6-甲基-4,5-二氯-3-噁嗪酮等噁嗪(pyridazine) 化合物。

另外，該些中，具有 5 員環或 6 員環的環狀結構且環狀結構中具有氮原子的吡啶化合物、三唑化合物特別合適。

該些肼衍生物(h)可單獨使用一種或混合使用兩種以上。

作為可用作含活性氫的化合物(i)的一部分的上述具有活性氫的胺化合物(i2)的代表例，例如可列舉以下化合物。

(1) 使二仲乙基三胺、羥基乙基胺基乙基胺、乙基胺基乙基胺、甲基胺基丙基胺等含有一個二級胺基及一個以上的一級胺基的胺化合物的一級胺基與酮、醛或羧酸於例如 100°C ~ 230°C 左右的溫度下進行加熱反應而改質成亞胺醛(aldimine)、酮亞胺、噁唑啉或咪唑啉的化合物；

(2) 二乙胺、二乙醇胺、二正丙醇胺或二異丙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺等二級單胺；

(3) 藉由麥克爾加成反應(Michael addition reaction)使單乙醇胺之類的單烷醇胺與二烷基(甲基)丙烯醯胺進行加成而獲得的含二級胺的化合物；

(4) 將單乙醇胺、新戊醇胺、2-胺基丙醇、3-胺基丙醇、2-羥基-2'-(胺基丙氧基)乙基醚等烷醇胺的一級胺基改質成酮亞胺的化合物；

可用作含活性氫的化合物 (i) 的一部分的上述有機酸 (i3) 可列舉：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、己酸、月桂酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸、亞麻酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、苯甲酸、鄰苯二甲酸、沒食子酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、水楊酸、乳酸、檸檬酸、順丁烯二酸、己二酸等。

可用作含活性氫的化合物 (i) 的一部分的上述鹵化氫 (i4) 可列舉氟化氫、溴化氫、碘化氫等。

可用作含活性氫的化合物 (i) 的一部分的上述醇類、硫醇類 (i5) 可列舉：甲醇、乙醇、丙醇、丙烷-2-醇、丁醇、苯基甲醇、丙烷-1,2-二醇、乙硫醇、丁烷-2,3-二硫醇、3-巰基-2-丁醇等。

可用作含活性氫的化合物 (i) 的一部分的上述四級氯化劑 (i6) 由於不具有活性氫的胍衍生物或三級胺其自身不與環氧基具有反應性，故為了使該些物質可與環氧基反應而製成與酸的混合物。四級氯化劑視需要於水的存在下與環氧基反應，形成含環氧基的樹脂及四級鹽。用於獲得四級氯化劑的酸可為乙酸、乳酸等有機酸、或鹽酸等無機酸的任一種。再者，用於獲得四級氯化劑的不具有活性氫的胍衍生物例如可列舉 3,6-二氯嘧啶等，另外，三級胺例如可列舉二甲基乙醇胺、三乙胺、三甲胺、三異丙胺、甲基二乙醇胺等。

藉由有機樹脂 (C) 與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的胍衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的反

應而生成的脞改質有機樹脂 (g-2) 是藉由使有機樹脂 (C) 與含活性氫的化合物 (i) 於 $10^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 下反應約 1 小時~8 小時左右而獲得。該反應亦可添加有機溶劑來進行。所使用的有機溶劑的種類並無特別限定，例如可例示：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二丁基酮、環己酮等酮類；乙醇、丁醇、2-乙基己醇、苜醇、乙二醇、乙二醇單異丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單己醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、二乙二醇、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚等含有羥基的醇類或醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇單丁醚乙酸酯等酯類；甲苯、二甲苯等芳香族烴等，該些溶劑可使用一種或兩種以上。另外，該些溶劑中，就與環氧樹脂的溶解性、塗膜形成性等方面而言，特佳為酮系或醚系的溶劑。

有機樹脂 (C) 與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的脞衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的調配比率較理想為，以固體成分的比例計，相對於有機樹脂 (C) 100 質量份而將含活性氫的化合物 (i) 設定為 0.5 質量份~20 質量份、特佳為 1.0 質量份~10 質量份。另外，於有機樹脂 (C) 為含環氧基的樹脂 (C1) 的情形時，就耐蝕性等方面而言，含環氧基的樹脂 (C1) 與含活性氫的化合物 (i) 的調配比率適當的是將含活性氫的化合物 (i) 的活性氫基數與含環氧基的樹脂 (C1) 的環氧基數之比率[活性氫基數/環氧基數]設定為 0.01~10，更佳為 0.1~8，進而佳為 0.2~4。

含活性氫的化合物(i)中的具有活性氫的胥衍生物(h)的比例較佳為設定為 10 莫耳%~100 莫耳%，更佳為 30 莫耳%~100 莫耳%，進而佳為 40 莫耳%~100 莫耳%。若具有活性氫的胥衍生物 (h) 的比例小於 10 莫耳%，則無法對第 2 層皮膜（有機樹脂皮膜）賦予充分的防銹功能，所得的防銹效果與將皮膜形成有機樹脂與胥衍生物簡單地混合使用時相比較未見較大差別。

關於以上所述的第 2 層皮膜（有機樹脂皮膜）的防蝕機制，可認為如下。

即，藉由對有機樹脂（C）賦予具有活性氫的胥衍生物（h），而將胥衍生物組入至有機樹脂（C）的分子中，

（1）形成緻密的有機樹脂皮膜（第 2 層皮膜），該有機樹脂皮膜表現出阻斷氧或氯離子等腐蝕因子的效果；

（2）上述胥衍生物（h）與第 1 層皮膜的表面穩定且強固地結合，形成鈍態化層；

（3）第 2 層皮膜中的自由的胥衍生物基（h）捕捉因腐蝕反應而溶出的鋅離子，形成穩定的不溶性螯合化合物層，故抑制第 1 層皮膜與鍍鋅層的界面處的離子傳導層的形成而抑制腐蝕的進行。

可認為藉由以上的作用效果而有效果地抑制腐蝕的進行，可獲得優異的耐蝕性。

另外，特別於使用含環氧基的樹脂（C1）作為有機樹脂（C）的情形時，藉由含環氧基的樹脂（C1）與硬化劑（交聯劑）的反應而形成緻密的阻障皮膜，該阻障皮膜對

氧等腐蝕因子表現出優異的透過抑制能力。另外，藉由分子中的羥基而可獲得與第 1 層皮膜的優異的結合力，故可獲得特別優異的耐蝕性（阻障性）。進而，特別藉由使用具有活性氫的吡唑化合物或/及具有活性氫的三唑化合物作為具有活性氫的胍衍生物（h），可獲得更優異的耐蝕性（阻障性）。

作為先前技術，已知有使用在皮膜形成有機樹脂中混合有胍衍生物的組成物的方法，但若如該先前技術般僅於皮膜形成有機樹脂中簡單地混合胍衍生物，則幾乎看不到腐蝕抑制的提高效果。其原因在於，先前技術中，並未將胍衍生物組入至皮膜形成有機樹脂的分子中。可推測，未組入至皮膜形成有機樹脂的分子中的胍衍生物雖然與第 1 層皮膜中的金屬形成螯合化合物，但由於該螯合化合物為低分子量，故未形成緻密的阻障層。相對於此，藉由如本發明般於皮膜形成有機樹脂的分子中組入胍衍生物，可獲得格外優異的腐蝕抑制效果。因此，即便於為了確保鍍鋅鋼板的導通性而使作為有機樹脂皮膜的第 2 層皮膜的膜厚變薄的情形時，只要為使用包含胍改質有機樹脂（g-2）的表面處理液（B）所形成的第 2 層皮膜，則亦可對鍍鋅鋼板賦予所需的耐蝕性。

本發明中，可於包含有機樹脂（g）的表面處理液（B）中更含有防銹添加成分（j）。

（防銹添加成分（j））

如上所述，若使用本發明的表面處理液（B）形成第 2

層皮膜，則可獲得耐蝕性極為良好的鍍鋅鋼板，但於進一步抑制鏽產生、進一步提高鍍鋅鋼板的耐蝕性的方面而言，有效的是調配防銹添加成分(j)。再者，表面處理液(B)中的防銹添加成分(j)的含量較佳為以固體成分比率計為20質量%~30質量%左右。

上述防銹添加成分(j)的種類並無特別限定，公知的防銹劑等任意的防銹添加成分均充分表現出上述效果，特佳為使用作為自修復性表現物質的下述(k)、(l)的一種以上。

(k) Ca 離子交換氧化矽

(l) 氧化矽

上述成分(k)的Ca離子交換氧化矽是將鈣離子固定於多孔矽膠粉末的表面而成。該Ca離子交換氧化矽藉由在腐蝕環境下釋出Ca離子形成沈澱膜而表現出防銹效果。

Ca離子交換氧化矽可任意使用，可合適地使用平均粒徑為6 μm 以下、更佳為4 μm 以下、例如平均粒徑為2 μm ~4 μm 的Ca離子交換氧化矽。若Ca離子交換氧化矽的平均粒徑超過6 μm ，則可能耐蝕性下降並且於表面處理液(B)中的分散穩定性下降。

Ca離子交換氧化矽中的Ca濃度較佳為1質量%以上，更佳為2質量%~8質量%。若Ca濃度小於1質量%則可能藉由釋出Ca所得的防銹效果變得不充分。再者，Ca離子交換氧化矽的表面積、pH值、吸油量等並無特別限定。

如上所述的 Ca 離子交換氧化矽可使用：W.R.Grace & Co.製造的 SHIELDEXC303（平均粒徑：2.5 μm ~3.5 μm ，Ca 濃度：3 質量%）、SHIELDEX AC3（平均粒徑：2.3 μm ~3.1 μm ，Ca 濃度：6 質量%）、SHIELDEX AC5（平均粒徑：3.8 μm ~5.2 μm ，Ca 濃度：6 質量%）（以上均為商品名），富士 Silysia 化學（股）製造的 SHIELDEX（平均粒徑：3 μm ，Ca 濃度：6 質量%~8 質量%）、SHIELDEX SY710（平均粒徑：2.2 μm ~2.5 μm ，Ca 濃度：6.6 質量%~7.5 質量%）（以上均為商品名）等。

上述成分（1）的氧化矽為膠體氧化矽、乾式氧化矽的任一種。於以水系皮膜形成樹脂作為基質的情形時，膠體氧化矽例如可使用：日產化學工業（股）製造的 Snowtex O、Snowtex N、Snowtex 20、Snowtex 30、Snowtex 40、Snowtex C、Snowtex S（以上均為商品名），觸媒化成工業（股）製造的 Cataloid S、Cataloid SI-350、Cataloid SI-40、Cataloid SA、Cataloid SN（以上均為商品名），ADEKA（股）製造的 Adelite AT-20~50、Adelite AT-20N、Adelite AT-300、Adelite AT-300S、Adelite AT20Q（以上均為商品名）等。

另外，於以溶劑系皮膜形成樹脂作為基質的情形時，膠體氧化矽例如可使用：日產化學工業（股）製造的 Organosilica sol MA-ST-MS、Organosilica sol IPA-ST、Organosilica sol EG-ST、Organosilica sol IPA-ST-ZL、Organosilica sol NPC-ST-30、Organosilica sol DMAC-ST、

Organosilica sol MEK-ST-L、Organosilica sol XBA-ST、Organosilica sol MIBK-ST (以上均為商品名)，觸媒化成工業(股)製造的 OSCAL-1132、OSCAL-1232、OSCAL-1332、OSCAL-1432、OSCAL-1532、OSCAL-1632、OSCAL-1722 (以上均為商品名) 等。

特別是有機溶劑分散型氧化矽溶膠的分散性優異，耐蝕性較煙燻氧化矽(乾式氧化矽)更優異。

另外，煙燻氧化矽(乾式氧化矽)例如可使用日本 AEROSIL (股) 製造的 AEROSIL R812、AEROSIL R974、AEROSIL R202、AEROSIL R805、AEROSIL 130、AEROSIL 200、AEROSIL 300 (以上均為商品名) 等。

可認為，如上所述的微粒子氧化矽於腐蝕環境下有助於緻密且穩定的鋅的腐蝕產物的生成，該腐蝕產物緻密地形成於鍍敷表面，藉此可抑制腐蝕的促進。

就耐蝕性的觀點而言，微粒子氧化矽的粒徑較佳為 5 nm~50 nm，更佳為 5 nm~20 nm，進而佳為 5 nm~15 nm。

再者，於除了上述成分(k)、成分(1)以外使用下述的自修復性表現物質的一種以上作為防銹添加成分(j)的情形時，亦發揮與上述成分(k)、成分(1)相同的效果。

(n) 磷酸鹽

(o) 鉬酸鹽

(p) 選自三唑類、硫醇類、噻二唑類、噻唑類、秋蘭姆(thiuram)類中的一種以上的有機化合物

作為上述成分(n)的磷酸鹽包含單鹽、複鹽等所有種

類的鹽。另外，構成該磷酸鹽的金屬陽離子並無限定，可為磷酸鋅、磷酸鎂、磷酸鈣、磷酸鋁等任意的金屬陽離子。另外，磷酸根離子的骨架或縮合度等亦無限定，可為正鹽、二氫鹽、一氫鹽或亞磷酸鹽的任一種，進而，正鹽除了原磷酸鹽以外，包括聚磷酸鹽等所有的縮合磷酸鹽。

另外，藉由添加作為上述成分(n)的磷酸鹽並且複合添加鈣化合物，可使耐蝕性進一步提高。鈣化合物可為鈣氧化物、鈣氫氧化物、鈣鹽的任一種，可使用該些的一種或兩種以上。另外，鈣鹽的種類亦無特別限制，除了矽酸鈣、碳酸鈣、磷酸鈣等之類的僅含有鈣作為陽離子的單鹽以外，亦可使用磷酸鈣鋅、磷酸鈣鎂等之類的含有鈣與鈣以外的陽離子的複鹽。

作為上述成分(o)的鉬酸鹽的骨架、縮合度並無限定，例如可列舉原鉬酸鹽、仲鉬酸鹽、偏鉬酸鹽等。另外，包括單鹽、複鹽等所有的鹽，複鹽可列舉磷酸鉬酸鹽等。

上述成分(p)的有機化合物中，三唑類可列舉 1,2,4-三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、3-巰基-1,2,4-三唑、5-胺基-3-巰基-1,2,4-三唑、1H-苯并三唑等，另外硫醇類可列舉 1,3,5-三嗪-2,4,6-三硫醇、2-巰基苯并咪唑等，另外噻二唑類可列舉 5-胺基-2-巰基-1,3,4-噻二唑、2,5-二巰基-1,3,4-噻二唑等，另外噻唑類可列舉 2-N,N-二乙基硫代苯并噻唑、2-巰基苯并噻唑類等，另外秋蘭姆類可列舉二硫化四乙基秋蘭姆等。

相對於表面處理液(B)中的有機樹脂 100 質量份(固

體成分)，第 2 層皮膜中的上述防銹添加成分 (j) 的合計調配量 (選自上述成分 (k)、成分 (l)、進而成分 (n) ~ 成分 (p) 中的一種以上的自修復性表現物質的合計調配量) 較佳為設定為 1 質量份 ~ 100 質量份 (固體成分)，更佳為設定為 5 質量份 ~ 80 質量份 (固體成分)，進而佳為設定為 10 質量份 ~ 50 質量份 (固體成分)。於防銹添加成分 (j) 的調配量小於 1 質量份或超過 100 質量份時，可能耐蝕性下降而欠佳。

本發明中，藉由在第 2 層皮膜中適量調配作為防銹添加成分 (j) 的自修復性表現物質 (n) ~ 自修復性表現物質 (p)，可獲得特別優異的防蝕性能 (自修復效果)。進而，藉由在第 2 層皮膜中調配防銹添加成分 (j) 而獲得的防蝕機制可認為如下。

於在第 2 層皮膜中調配有防銹添加成分 (j) 中的上述 (k) 成分的情形時，若於腐蝕環境下 Na 離子等陽離子侵入 (至第 2 層皮膜中)，則藉由離子交換作用而釋出氧化矽表面的 Ca 離子，進而，藉由腐蝕環境下的陰極反應而生成 OH 離子。若隨此而鍍敷界面附近的 pH 值上升，則自 Ca 離子交換氧化矽釋出的 Ca 離子以 Ca(OH)_2 的形式於鍍敷界面附近沈澱，形成緻密且難溶性的產物而封鎖缺陷，抑制腐蝕反應。另外，亦可想到所溶出的鋅離子與 Ca 離子交換而固定於氧化矽表面的效果。

另外，上述 (l) 成分於腐蝕環境下有助於緻密且穩定的鋅的腐蝕產物的生成，該腐蝕產物緻密地形成於鍍敷表

面，藉此抑制腐蝕的促進。

另外，上述(n)成分於腐蝕環境下藉由水解而解離成磷酸根離子，與溶出金屬發生錯合反應，藉此形成保護皮膜。

另外，上述(o)成分藉由鈍態化效果而表現出自修復性。即，於腐蝕環境下與溶存氧一起於鍍敷皮膜表面上形成緻密的氧化物，該緻密的氧化物封鎖腐蝕起點，藉此抑制腐蝕反應。

另外，上述(p)成分藉由吸附效果而表現出自修復性。即，因腐蝕而溶出的鋅或鋁吸附於上述(p)成分所具有的含氮或硫的極性基而形成惰性皮膜，該惰性皮膜封鎖腐蝕起點，藉此抑制腐蝕反應。

再者，於本發明中，於在通常的有機皮膜中調配有上述(k)、(l)或除了該些成分以外亦調配有(n)~(p)的成分的情形時，亦可獲得某種程度的防蝕效果。進而可認為，若於包含特定的有機樹脂(具有OH基及/或COOH基的有機樹脂(g-1)或脘改質有機樹脂(g-2))的阻障性優異的第2層皮膜中調配上述(k)、(l)或除了該些成分以外亦調配(n)~(p)的自修復性表現物質，則兩者的效果(阻障性與自修復性)複合化，發揮極優異的防蝕效果。

另外，於添加上述(n)成分並且複合添加鈣化合物的情形時，鈣化合物於腐蝕環境下較鍍敷金屬更優先地溶出，藉此不觸發(trigger)鍍敷金屬的溶出而與磷酸根離

子發生錯合反應，形成緻密且難溶性的保護皮膜，抑制腐蝕反應。

再者，若複合添加以上所述的 (k)、(l) 或除了該些成分以外亦有 (n) ~ (p) 成分中的兩種以上，則由各成分所得的腐蝕抑制作用複合化，故可獲得更優異的耐蝕性。

進而，有機皮膜中除了上述防銹添加成分，可添加其他氧化物微粒子、磷鉬酸鹽、有機磷酸及其鹽、有機抑制劑等的一種或兩種以上作為腐蝕抑制劑。

(潤滑劑 (m))

另外，本發明中，進而視需要能以使皮膜的加工性提高為目的而於表面處理液 (B) 中調配潤滑劑 (m)。本發明中可應用的潤滑劑 (m) 例如可列舉如下物質，可使用該些的一種或兩種以上。

(m1) 聚烯烴蠟、石蠟：例如聚乙烯蠟 (m1-1)、合成石蠟、天然石蠟、微蠟、氯化烴等，(m2) 氟樹脂微粒子：例如聚氟乙烯樹脂 (聚四氟乙烯樹脂等)、聚氟化乙烯樹脂、聚偏二氟乙烯樹脂等。

另外、除了上述以外，亦可使用脂肪酸醯胺系化合物 (例如硬脂醯胺、棕櫚醯胺、亞甲基雙硬脂醯胺、伸乙基雙硬脂醯胺、油醯胺、13-二十二烯醯胺、伸烷基雙脂肪酸醯胺等)、金屬皂類 (例如硬脂酸鈣、硬脂酸鉛、月桂酸鈣、棕櫚酸鈣等)、金屬硫化物 (例如二硫化鉬、二硫化鎢等)、石墨、氟化石墨、氮化硼、聚烷二醇、鹼金屬硫酸鹽等的一種或兩種以上。

以上潤滑劑中，特別合適的是聚乙烯蠟（m1）、氟樹脂微粒子（m2），其中適合的是聚四氟乙烯樹脂微粒子。

聚乙烯蠟（m1）例如可使用：Clariant Japan（股）製造的 Ceridust 9615A、Ceridust 3715、Ceridust 3620、Ceridust 3910（以上均為商品名），三洋化成（股）製造的 Sunwax 131-P、Sunwax 161-P（以上均為商品名），三井化學（股）製造的 Chemipearl W-100、Chemipearl W-200、Chemipearl W-500、Chemipearl W-800、Chemipearl W-950（以上均為商品名）等。

氟樹脂微粒子（m2）最佳為四氟乙烯微粒子，例如合適的是 Daikin 工業（股）製造的 Lubron L-2、Lubron L-5（以上均為商品名），三井-杜邦（股）製造的 MP1100、MP1200（以上均為商品名），Asahi ICI Fluoropolymers（股）製造的 Fluon Dispersion AD1、Fluon Dispersion AD2、Fluon L141J、Fluon L150J、Fluon L155J（以上均為商品名）等。

另外，該些中，藉由併用聚烯烴蠟與四氟乙烯微粒子可期待特別優異的潤滑效果。

相對於表面處理液（B）中的有機樹脂 100 質量份（固體成分），第 2 層皮膜中的潤滑劑（m）的調配量較佳為設定為 1 質量份～80 質量份（固體成分），更佳為設定為 3 質量份～40 質量份（固體成分）。若將潤滑劑（m）的調配量設定為 1 質量份以上，則潤滑效果變充分，另一方面，若將調配量設定為 80 質量份以下，則不用擔心塗佈性下降。

進而，於本發明中，為了使第 2 層皮膜形成為緻密的阻障皮膜，亦可於表面處理液 (B) 中調配硬化劑而使第 2 層皮膜加熱硬化。

使第 2 層皮膜形成為緻密的阻障皮膜的情形的硬化方法適當的是

(1) 利用異氰酸酯與基體樹脂中的羥基的胺基甲酸酯化反應的硬化方法、(2) 利用烷基醚化胺基樹脂與基體樹脂中的羥基之間的醚化反應的硬化方法 (烷基醚化胺基樹脂是使碳數為 1~5 的一元醇與羥甲基化合物的一部分或全部進行反應而獲得，此羥甲基化合物是使甲醛與選自三聚氰胺、脲及苯代三聚氰胺中的一種以上反應而成)。其中，特別合適的是將異氰酸酯與基體樹脂中的羥基的胺基甲酸酯化反應作為主反應。

另外，本發明中，視需要可於表面處理液 (B) 中添加有機著色顏料 (例如縮合多環系有機顏料、酞菁系有機顏料等)、著色染料 (例如有機溶劑可溶性偶氮系染料、水溶性偶氮系金屬染料等)、無機顏料 (例如氧化鈦等)、螯合劑 (例如硫醇等)、導電性顏料 (例如鋅、鋁、鎳等的金屬粉末，磷化鐵，銻摻雜型氧化錫等)、偶合劑 (例如矽烷偶合劑、鈦偶合劑等)、三聚氰胺-異三聚氰酸加成物等的一種或兩種以上。

(其他有機樹脂)

如上所述，藉由使用包含具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1) 或脘改質有機樹脂 (g-2) 的表面處理液

(B)，可獲得密接性或導通性特別優異的鍍鋅鋼板。相對於此，例如於重視鍍鋅鋼板的加工性的情形時，推薦使用以特定的比例含有作為有機樹脂(g)的(q)水溶性胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂或/及水分散性胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂、(r)硬化劑、(l)氧化矽及(m)潤滑劑的表面處理液(B)。

上述(q)水溶性胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂可為水溶性、水分散性的任一種，亦可併用兩者。另外，對丙烯酸系樹脂進行胺基甲酸酯改質的方法並無特別限定。水溶性或水分散性的胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂(q)較佳為樹脂固體成分中的胺基甲酸酯成分的固體成分質量比例為10質量%~50質量%，更佳為10質量%~30質量%。

硬化劑(r)是為了使皮膜充分交聯而添加，藉由該交聯可獲得優異的耐蝕性及耐溶劑性。所使用的硬化劑的種類並無特別限制。相較於具有作為親水基的胺基、羥基、羧基等的胺類、多元醇、多元基酸等，特佳為使用具有選自作為非親水基的環氧基、噁唑啉基、異氰酸酯基、氮丙啶基中的至少一種官能基的化合物。

氧化矽(l)是為了提高耐蝕性而添加。氧化矽(l)的種類並無特別限制，例如可使用上文所述的膠體氧化矽、煙燻氧化矽等的一種以上。再者，氧化矽的粒徑及種類於本發明中並無特別限定。

潤滑劑(m)作為潤滑成分而使耐擦傷性提高。潤滑劑(m)的種類並無特別限制，例如可列舉巴西棕櫚蠟、

米糠蠟、羊毛脂蠟、褐煤蠟、石蠟、微晶蠟、脂肪酸酯蠟、脂肪醯胺蠟或該些的部分皂化物、聚乙烯蠟、聚烯烴蠟、氯化烴、氟化烴、乙烯丙烯酸共聚物蠟等，可使用該些的一種或兩種以上。潤滑劑 (m) 的平均粒徑較佳為 $0.05\ \mu\text{m} \sim 3.0\ \mu\text{m}$ 。另外，潤滑劑 (m) 的熔點較佳為 $50^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ 。再者，為了獲得高度的加工性，潤滑劑粒子的形狀更佳為圓球狀。

相對於水溶性胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂或/及水分散性胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂 (q) + 硬化劑 (r) + 氧化矽 (l) + 潤滑劑 (m) 的合計固體成分質量 (以下記作「(q) + (r) + (l) + (m)」)，上述 (q) 與 (r) 的合計固體成分質量比例較佳為設定為 50 質量%~95 質量%，更佳為設定為 55 質量%~75 質量%。

硬化劑 (r) 較佳為以與水溶性胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂或/及水分散性胺基甲酸酯改質丙烯酸系樹脂 (q) 的固體成分質量比達到 $(q)/(r) = 4 \sim 49$ 的方式而調配。

氧化矽 (l) 的調配量以相對於 (q) + (r) + (l) + (m) 的固體成分質量比例計，較佳為設定為 3 質量%~40 質量%。

潤滑劑 (m) 的調配量以相對於 (q) + (r) + (l) + (m) 的固體成分質量比例計，較佳為設定為 2 質量%~20 質量%，更佳為設定為 5 質量%~15 質量%。

再者，於本發明中所用的第 2 層皮膜用的表面處理液 (B) 中，視需要亦可適當添加用以於被塗佈面上形成均

勻皮膜的被稱為濡濕性提昇劑的界面活性劑或增稠劑、用以使導電性提高的導電性物質、用以提高創意性的著色顏料、用以提高造膜性的溶劑等。

(第2層皮膜的形成)

如上所述，於本發明中，藉由在第1層皮膜的表面塗佈表面處理液(B)並進行加熱乾燥而形成第2層皮膜。

將表面處理液(B)塗佈於第1層皮膜的方法可列舉輓塗法、棒塗法、浸漬法、噴霧塗佈法等，根據要處理的鍍鋅鋼板的形狀等而適當選擇最適的方法。更具體而言，例如若要處理的鍍鋅鋼板為片狀，則使用輓塗法、棒塗法或將表面處理液(B)噴射於鍍鋅鋼板並進行輓擠壓或以高壓噴附氣體而調整塗佈量。若為要將鍍鋅鋼板製成為成型品的情形，則選擇浸漬於表面處理液(B)中後提起，有時利用壓縮空氣吹去多餘的表面處理劑而調整塗佈量的方法等。

表面處理液(B)的塗佈後，通常不加以水洗而進行加熱乾燥，但亦可於表面處理液(B)的塗佈後實施水洗步驟。使表面處理液(B)乾燥時的加熱溫度(最高到達板溫)通常為 $50^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 。若加熱溫度為 50°C 以上，則第2層皮膜中不會殘存溶劑，另外，若加熱溫度為 350°C 以下，則抑制第2層皮膜產生裂縫，因此不會產生鍍鋅鋼板的耐蝕性下降等問題。加熱乾燥方法並無特別限定，例如只要藉由熱風或感應加熱器(induction heater)、紅外線、近紅外線等進行加熱而使表

面處理液 (B) 乾燥即可。

另外，加熱時間是根據所使用的鍍鋅鋼板的種類等而適當選擇最適的條件。再者，就生產性等觀點而言，較佳為 0.1 秒~60 秒，更佳為 1 秒~30 秒。

第 2 層皮膜的加熱乾燥後的膜厚合適的是設定為較佳為 0.01 μm 以上且小於 3 μm ，更佳為 0.1 μm ~2 μm 。藉由將加熱乾燥後的膜厚設定為 0.01 μm 以上，耐蝕性或耐指紋性變充分，另一方面，若設定為小於 3 μm 則不用擔心導通性下降。

再者，特別於使用胍改質有機樹脂 (g-2) 作為第 2 層皮膜的有機樹脂 (g) 的情形時，即便膜厚較薄亦可獲得均勻且耐蝕性優異的皮膜，故於欲使導通性提高而不導致耐蝕性下降的情形時特別有利。

<合計皮膜的膜厚>

第 1 層皮膜 (複合氧化物皮膜) 與其上層的第 2 層皮膜 (有機樹脂皮膜) 的各單面的合計皮膜的膜厚是設定為 0.1 μm ~3 μm ，較佳為 0.1 μm ~2 μm 。若合計皮膜的膜厚小於 0.1 μm 則耐蝕性變得不充分，另一方面，若膜厚超過 3 μm 則導通性下降。

再者，於實現耐蝕性與導通性的並存的方面而言，較佳為將第 1 層皮膜 (複合氧化物皮膜) 的膜厚設定為 0.05 μm 以上，第 2 層皮膜 (有機樹脂皮膜) 的膜厚設定為 1.0 μm 以下。

本發明包含於兩面或單面上具有如上所述的皮膜的鋼

板。因此，本發明鋼板的形態例如有如下形態。

(1) 單面：鍍敷層-第 1 層皮膜-第 2 層皮膜，單面：鍍敷層

(2) 單面：鍍敷層-第 1 層皮膜-第 2 層皮膜，單面：鍍敷層-公知的磷酸鹽處理皮膜等

(3) 兩面：鍍敷層-第 1 層皮膜-第 2 層皮膜

(4) 單面：鍍敷層-第 1 層皮膜-第 2 層皮膜，單面：鍍敷層-第 1 層皮膜

(5) 單面：鍍敷層-第 1 層皮膜-第 2 層皮膜，單面：鍍敷層-第 2 層皮膜

再者，關於上述第 1 層皮膜及上述第 2 層皮膜的膜厚，只要為能可靠地測定各皮膜的膜厚的方法則並無特別限定。例如，可利用掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscopy, SEM）觀察實施了聚焦離子束（Focused Ion Beam, FIB）加工的皮膜的剖面，藉由能量分散 X 射線分析（Energy Dispersive X-ray analysis, EDX）等方法測定存在於各皮膜中的代表元素，藉此確定皮膜界面，算出各膜厚。例如，於進行 SEM 觀察的剖面一視場下對任意 3 處測定膜厚，將其平均值作為膜厚。

根據本發明，可提供一種具有耐蝕性及密接性各種性能、特別不使耐蝕性下降、即便於鋼板以低壓力接觸般的嚴格條件下導通性亦優異的鍍鋅鋼板。本發明的鍍鋅鋼板可應用於各種用途，例如可合適地用於建築、電氣、汽車等各種領域中使用的材料等。

[實例]

繼而，藉由實例及比較例對本發明的效果進行說明，但本實例僅不過為對本發明進行說明的一例，並不限定本發明。

1. 試驗板的製作方法

(1) 被試驗板 (原材料)

使用以下的市售材料作為被試驗板。

(i) 電鍍鋅鋼板 (EG): 板厚為 0.8 mm, 基重(basis weight)為 20/20 (g/m^2)

(ii) 熔融鍍鋅鋼板 (GI): 板厚為 0.8 mm, 基重為 60/60 (g/m^2)

(iii) 合金化熔融鍍鋅鋼板 (GA): 板厚為 0.8 mm, 基重為 40/40 (g/m^2)

再者，基重表示各鋼板的基重。例如，電鍍鋅鋼板的情形(20/20(g/m^2))時，是指於鋼板的兩面分別具有 20 g/m^2 的鍍數層。

(2) 前處理 (清洗)

作為試驗片的製作方法，首先使用日本 Parkerizing (股) 製造的 Palclean N364S 對上述被試驗板的表面進行處理，去除表面上的油分或污漬。繼而，利用自來水進行水洗而確認到被試驗板經水 100%濡濕後，進一步對其沖流純水 (脫離子水)，利用 100°C 環境的烘箱使水分乾燥，使用所得物品作為試驗片。

(3) 表面處理液 (A) 的調整

將各成分以表 1-1~表 1-4 所示的組成(質量比)於水中混合,獲得鍍鋅鋼板用處理劑(A)。另外,表 1 中的 a_s 、 b_s 、 c_s 、 d_s 、 e_V 及 f_T 分別表示樹脂乳液(a)的固體成分、四烷氧基矽烷(b)的固體成分、矽烷偶合劑(c)的固體成分、螯合劑(d)的固體成分、釩酸化合物(e)的 V 換算量及鈦化合物(f)的 Ti 換算量。

表 1-1

試驗水準	表面處理液 (A)											pH
	組成											
	成分 (a)	成分 (b)	成分 (c)	成分 (d)	成分 (e)	成分 (f)	成分 (a _s) 質量% (*3)	(c _s) / (a _s) 質量比	(b _s) / (d _s) 質量比	(e _s) / (d _s) 質量比	(f _s) / (d _s) 質量比	
種類	種類	種類	種類	種類	種類	種類	質量比	質量比	質量比	質量比	質量比	
實例 1	a1	b1	c1	d1	e1	f1	11	5.35	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 2	a1	b1	c1	d1	e1	f2	11	5.35	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 3	a1	b1	c1	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	3.0
實例 4	a1	b1	c1	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 5	a1	b1	c1	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	5.0
實例 6	a1	b1	c1	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	6.0
實例 7	a1	b1	c2	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 8	a1	b1	c3	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 9	a1	b1	c1	d1	e1	f2	40	1.51	0.83	0.08	0.06	4.0
實例 10	a1	b2	c1	d1	e1	f2	40	1.51	0.83	0.08	0.06	4.0
實例 11	a1	b1	c1	d1	e2	f2	35	1.51	0.99	0.08	0.06	4.0
實例 12	a1	b1	c2	d1	e2	f2	30	1.51	1.49	0.08	0.06	4.0
實例 13	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 14	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 15	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 16	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 17	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 18	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 19	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 20	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 21	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 22	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0

實例	23	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	24	a1	b1	e2	d1	e2	f2	40	1.66	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	25	a1	b1	c2	d1	e2	f2	20	3.02	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	26	a1	b1	c1	d1	e1	f2	20	4.52	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	27	a2	b1	c1	d1	e1	f2	20	4.52	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	28	a2	b1	c1	d1	e1	f2	45	1.51	0.53	0.08	0.07	4.0
實例	29	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	30	a2	b1	c1	d1	e1	f2	30	1.51	0.25	0.04	0.03	4.0
實例	31	a2	b2	c1	d1	e1	f2	25	1.51	0.17	0.03	0.02	4.0
實例	32	a2	b2	c1	d1	e1	f2	45	1.51	0.50	0.10	0.06	4.0
實例	33	a2	b2	c1	d2	e1	f2	45	1.51	0.50	0.10	0.06	4.0
實例	34	a2	b2	c1	d2+d3(*3)	e1	f2	45	1.51	0.50	0.10	0.06	4.0
實例	35	a2	b2	c1	d1	e1	f2	40	1.51	0.50	0.15	0.06	4.0
實例	36	a2	b2	c3	d1	e1	f2	40	1.51	0.50	0.23	0.06	4.0
實例	37	a2	b2	e3	d1	e1	f1	45	1.51	0.50	0.08	0.09	4.0
實例	38	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	39	a2	b2	c3	d1	e2	f1	45	1.51	0.50	0.08	0.09	4.0
實例	40	a1	b1	c3	d2	e1	f1	45	1.51	0.50	0.08	0.13	4.0

(※1) 的調配比 (質量比) 為 c1:c2=1:1 (※2) 的調配比 (質量比) 為 d2:d3=1:1

(※3) 表示成分 (a) 的固體成分 (a_s) 在表面處理液 (A) 中所佔的比例 (固體成分比率)。

表 1-2

試驗水準	表面處理液 (A)											pH
	組成											
	成分 (a) 種類	成分 (b) 種類	成分 (c) 種類	成分 (d) 種類	成分 (e) 種類	成分 (f) 種類	成分 (a _s) 質量% (*3)	(c _s) / (a _s) 質量比	(b _s) / (d _s) 質量比	(e _s) / (d _s) 質量比	(f _s) / (d _s) 質量比	
實例 41	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.19	4.0
實例 42	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 43	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 44	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 45	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 46	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 47	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 48	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 49	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 50	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 51	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 52	a1	b1	c3	d2	e1	f1	40	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例 53	a1	b1	c1	d2	e1	f1	5	12.03	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例 54	a1	b1	c1	d2	e1	f1	65	0.91	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例 55	a1	b1	c1	d2	e1	f2	48	1.51	0.12	0.08	0.06	4.0
比較例 56	a2	b1	c1	d2	e1	f2	27	1.51	1.99	0.08	0.06	4.0
比較例 57	a2	b1	c1	d2	e1	f2	70	0.38	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例 58	a2	b2	c3	d2	e1	f2	13	6.03	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例 59	a2	b2	c3	d2	e2	f1	50	1.51	1.99	0.30	0.25	4.0
比較例 60	a2	b2	c3	d1	e2	f1	22	1.51	0.12	0.02	0.02	4.0
比較例 61	a1	b1	c2	d1	e1	f2	47	1.51	0.50	0.08	0.01	4.0
比較例 62	a1	b1	c2	d1	e1	f2	35	1.51	0.50	0.08	0.25	4.0

比較例	63	a1	b1	c2	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	2.0
比較例	64	a1	b1	c2	d1	e1	f2	20	2.41	0.50	0.08	0.06	7.0
比較例	65	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例	66	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例	67	-	b1	c1	d2	e1	f2	0	-	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例	68	a2	-	c3	d1	e2	f1	6	12.03	0.00	0.08	0.06	4.0
比較例	69	a1	b1	-	d1	e2	f2	14	0	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例	70	a1	b1	c2	-	e2	f2	6	12.03	-	-	-	4.0
比較例	71	a1	b1	c2	d1	-	f2	5	12.03	0.50	0.00	0.06	4.0
比較例	72	a1	b1	c2	d1	e2	-	5	12.03	0.50	0.08	0.00	4.0
實例	73	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	74	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	75	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	76	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	77	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	78	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	79	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	80	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0

(*1) 的調配比 (質量比) 為 c1:c2=1:1

(*3) 表示成分 (a) 的固體成分 (a_s) 在表面處理液 (A) 中所佔的比例 (固體成分比率)。

表 1-3

試驗水準	表面處理液 (A)											pH
	組成											
	成分 (a) 種類	成分 (b) 種類	成分 (c) 種類	成分 (d) 種類	成分 (e) 種類	成分 (f) 種類	成分 (a _s) 質量% (*3)	(c _s) / (a _s) 質量比	(b _s) / (d _s) 質量比	(e _s) / (d _s) 質量比	(f _s) / (d _s) 質量比	
實例 81	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 82	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 83	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 84	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 85	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 86	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 87	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 88	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 89	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 90	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 91	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 92	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 93	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 94	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 95	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 96	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 97	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 98	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 99	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 100	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 101	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 102	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 103	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0

實例	104	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	105	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	106	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	107	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	108	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	109	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	110	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	111	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例	112	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例	113	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例	114	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例	115	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例	116	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	117	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	118	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	119	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	120	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0

(※1) 的調配比 (質量比) 為 c1:c2=1:1

(※3) 表示成分 (a) 的固體成分 (a_s) 在表面處理液 (A) 中所佔的比例 (固體成分比率)。

表 1-4

試驗水準	表面處理液 (A)											pH
	組成											
	成分 (a) 種類	成分 (b) 種類	成分 (c) 種類	成分 (d) 種類	成分 (e) 種類	成分 (f) 種類	成分 (a _s) 質量% (*3)	(c _s) / (a _s) 質量比	(b _s) / (d _s) 質量比	(e _s) / (d _s) 質量比	(f _s) / (d _s) 質量比	
實例 121	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 122	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 123	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 124	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 125	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 126	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 127	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 128	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 129	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 130	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 131	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 132	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 133	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 134	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 135	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 136	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 137	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 138	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 139	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 140	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 141	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 142	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例 143	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0

實例	144	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	145	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	146	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	147	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	148	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	149	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	150	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	151	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	152	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
實例	153	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例	154	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0
比較例	155	a2	b2	c1+c2(*1)	d2	e2	f2	45	1.51	0.50	0.08	0.06	4.0

(※1) 的調配比 (質量比) 為 c1:c2=1:1

(※3) 表示成分 (a) 的固體成分 (a_s) 在表面處理液 (A) 中所佔的比例 (固體成分比率)。

以下，對表 1-1～表 1-4 中使用的化合物進行說明。

< 包含陽離子性胺基甲酸酯樹脂乳液 (a-1) 及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液 (a-2) 的樹脂乳液 (a) >

a1：苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯-丙烯酸正丁酯-丙烯酸共聚物 (非離子性丙烯酸系樹脂乳液 (a-2))

a2：Adeka Bontighter HUX-670 (陽離子性胺基甲酸酯樹脂乳液 (a-1))

< 四烷氧基矽烷 (b) >

b1：四乙氧基矽烷

b2：四甲氧基矽烷

< 矽烷偶合劑 (c) >

c1： γ -環氧丙基三乙氧基矽烷

c2：3-巰基丙基三甲氧基矽烷

c3：N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷

< 螯合劑 (d) >

d1：1-羥基甲烷-1.1-二磺酸

d2：乙酸

d3：磷酸

< 釩酸化合物 (e) >

e1：偏釩酸銨

e2：乙醯丙酮酸釩 (V：19.2%)

< 鈦化合物 (f) >

f1：氟鈦酸銨

f2：乙醯丙酮酸鈦 (Ti：12.5%)

(4) 表面處理液 (B) 的調整

製備於下述所示的有機樹脂 (g1~g7) 中適當調配有表 2-1~表 2-4 所示的添加劑的表面處理劑 (B)。

另外，表 2-1~表 2-4 中的有機樹脂 (g) 的含量是設定為表面處理液 (B) 中濃度為 4 g/l~10 g/l。另外，(k)、(l)、(m) 是以與基體樹脂 (g) 的調配比來表示。

表 2-1

試驗水準		表面處理液 (B)				
		有機樹脂		添加劑	調配比 (質量比)	
		種類	濃度 (※4)	種類	g:(k+l)	g:m
實例	1	g6	10	-	-	-
實例	2	g6	10	-	-	-
實例	3	g6	10	-	-	-
實例	4	g6	10	-	-	-
實例	5	g6	10	-	-	-
實例	6	g6	10	-	-	-
實例	7	g6	10	-	-	-
實例	8	g6	10	-	-	-
實例	9	g6	10	-	-	-
實例	10	g6	10	-	-	-
實例	11	g6	10	-	-	-
實例	12	g6	10	-	-	-
實例	13	g6	10	-	-	-
實例	14	g6	10	-	-	-
實例	15	g6	10	-	-	-
實例	16	g6	10	-	-	-
實例	17	g6	8	k1+l1(※5)	100:30	-
實例	18	g6	8	l2	100:30	-
實例	19	g4	10	-	-	-
實例	20	g5	10	-	-	-
實例	21	g6	10	-	-	-
實例	22	g6	10	-	-	-
實例	23	g6	10	-	-	-
實例	24	g6	10	-	-	-
實例	25	g6	10	-	-	-
實例	26	g6	10	-	-	-
實例	27	g6	10	-	-	-
實例	28	g6	10	-	-	-
實例	29	g6	10	-	-	-
實例	30	g6	10	-	-	-
實例	31	g6	10	-	-	-
實例	32	g6	10	-	-	-
實例	33	g6	10	-	-	-
實例	34	g6	10	-	-	-
實例	35	g6	10	-	-	-
實例	36	g6	10	-	-	-
實例	37	g6	10	-	-	-
實例	38	g6	10	-	-	-
實例	39	g6	10	-	-	-
實例	40	g6	10	-	-	-

(※4) 表示基體樹脂 g 的表面處理液 (B) 中濃度 (g/n)。

(※5) 的調配比 (質量比) k1:l1=1:1 (※6) 的調配比 (質量比) k1:l1:n1=1:1:0.1

(※7) 的調配比 (質量比) k1:l1:o1=1:1:0.1 (※8) 的調配比 (質量比) k1:l1:n1:o1=1:1:0.1:0.1

表 2-2

試驗水準		表面處理液 (B)				
		有機樹脂		添加劑	調配比 (質量比)	
		種類	濃度 (※4)	種類	g:(k+l)	g:m
實例	41	g6	10	-	-	-
實例	42	g6	10	-	-	-
實例	43	g6	10	-	-	-
實例	44	g6	10	-	-	-
實例	45	g6	10	-	-	-
實例	46	g6	8	k1+l1(※5)	100:30	-
實例	47	g6	8	l2	100:30	-
實例	48	g4	10	-	-	-
實例	49	g5	10	-	-	-
實例	50	g6	10	-	-	-
實例	51	g6	10	-	-	-
實例	52	g6	10	-	-	-
比較例	53	g6	10	-	-	-
比較例	54	g6	10	-	-	-
比較例	55	g6	10	-	-	-
比較例	56	g6	10	-	-	-
比較例	57	g6	10	-	-	-
比較例	58	g6	10	-	-	-
比較例	59	-	-	-	-	-
比較例	60	g6	10	-	-	-
比較例	61	g6	10	-	-	-
比較例	62	-	-	-	-	-
比較例	63	g6	10	-	-	-
比較例	64	g6	10	-	-	-
比較例	65	g6	10	-	-	-
比較例	66	g6	10	-	-	-
比較例	67	g6	10	-	-	-
比較例	68	g6	10	-	-	-
比較例	69	g6	10	-	-	-
比較例	70	g6	10	-	-	-
比較例	71	g6	10	-	-	-
比較例	72	g6	10	-	-	-
實例	73	g1	10	-	-	-
實例	74	g2	10	-	-	-
實例	75	g3	10	-	-	-
實例	76	g7	10	-	-	-
實例	77	g3	8	l2	100:30	-
實例	78	g3	8	k1+l1(※5)	100:30	-
實例	79	g3	8	k1+l1+n1(※6)	100:30	-
實例	80	g3	8	k1+l1+o1(※7)	100:30	-

(※4) 表示基體樹脂 g 的表面處理液 (B) 中濃度 (g/n)。

(※5) 的調配比 (質量比) k1:l1=1:1 (※6) 的調配比 (質量比) k1:l1:n1=1:1:0.1

(※7) 的調配比 (質量比) k1:l1:o1=1:1:0.1 (※8) 的調配比 (質量比) k1:l1:n1:o1=1:1:0.1:0.1

表 2-3

試驗水準		表面處理液 (B)				
		有機樹脂		添加劑	調配比 (質量比)	
		種類	濃度 (※4)	種類	g:(k+l)	g:m
實例	81	g3	8	k1+l1+n1+o1(※8)	100:30	-
實例	82	g3	10	m1	-	100:3
實例	83	g3	8	l2+m1	100:30	100:3
實例	84	g3	8	k1+l1(※5)+m1	100:30	100:3
實例	85	g3	8	l3	100:30	-
實例	86	g3	8	l3+m1	100:30	100:3
實例	87	g3	10	-	-	-
實例	88	g3	10	-	-	-
實例	89	g3	10	-	-	-
實例	90	g3	10	-	-	-
實例	91	g3	10	-	-	-
實例	92	g3	10	-	-	-
實例	93	g3	10	-	-	-
實例	94	g3	10	-	-	-
實例	95	g3	10	-	-	-
實例	96	g3	10	-	-	-
實例	97	g3	10	-	-	-
實例	98	g3	10	-	-	-
實例	99	g3	10	-	-	-
實例	100	g3	10	-	-	-
實例	101	g3	10	-	-	-
實例	102	g3	10	-	-	-
實例	103	g3	10	-	-	-
實例	104	g3	10	-	-	-
實例	105	g3	10	-	-	-
實例	106	g4	10	-	-	-
實例	107	g4	10	-	-	-
實例	108	g4	10	-	-	-
實例	109	g4	10	-	-	-
實例	110	g4	10	-	-	-
實例	111	g4	10	-	-	-
比較例	112	-	-	-	-	-
比較例	113	g3	10	-	-	-
比較例	114	g4	10	-	-	-
比較例	115	g3	10	-	-	-
比較例	116	g4	10	-	-	-
實例	117	g6	10	l2	100:5	-
實例	118	g6	9	l2	100:10	-
實例	119	g6	6	l2	100:70	-
實例	120	g6	5	l2	100:100	-

(※4) 表示基體樹脂 g 的表面處理液 (B) 中濃度 (g/n)。

(※5) 的調配比 (質量比) k1:l1=1:1 (※6) 的調配比 (質量比) k1:l1:n1=1:1:0.1

(※7) 的調配比 (質量比) k1:l1:o1=1:1:0.1 (※8) 的調配比 (質量比) k1:l1:n1:o1=1:1:0.1:0.1

表 2-4

試驗水準		表面處理液 (B)				
		有機樹脂		添加劑	調配比 (質量比)	
		種類	濃度 (※4)	種類	g:(k+l)	g:m
實例	121	g7	9	l2	100:10	-
實例	122	g7	8	l2	100:30	-
實例	123	g7	6	l2	100:70	-
實例	124	g6	8	k1	100:30	-
實例	125	g6	8	k1	100:30	-
實例	126	g6	9	k1+l1(※5)	100:10	-
實例	127	g6	8	k1+l1(※5)	100:30	-
實例	128	g6	6	k1+l1(※5)	100:70	-
實例	129	g7	9	k1+l1(※5)	100:10	-
實例	130	g7	8	k1+l1(※5)	100:30	-
實例	131	g7	6	k1+l1(※5)	100:70	-
實例	132	g6	10	l1	100:5	-
實例	133	g7	10	l1	100:5	-
實例	134	g6	8	l2	100:30	-
實例	135	g6	8	l2	100:30	-
實例	136	g6	8	l2	100:30	-
實例	137	g6	8	l2	100:30	-
實例	138	g6	8	l2	100:30	-
實例	139	g6	8	l2	100:30	-
實例	140	g6	8	l2	100:30	-
實例	141	g6	8	l2	100:30	-
實例	142	g6	8	l2	100:30	-
實例	143	g6	8	l2	100:30	-
實例	144	g6	8	l2	100:30	-
實例	145	g6	8	l2	100:30	-
實例	146	g6	8	l2	100:30	-
實例	147	g6	8	l2	100:30	-
實例	148	g6	8	l2	100:30	-
實例	149	g6	8	l2	100:30	-
實例	150	g6	8	l2	100:30	-
實例	151	g6	8	l2	100:30	-
實例	152	g6	8	l2	100:30	-
實例	153	g6	4	l2	100:150	-
比較例	154	-	0	l2	0:30	-
比較例	155	-	0	k1+l1(※5)	0:30	-

(※4) 表示基體樹脂 g 的表面處理液 (B) 中濃度 (g/n)。

(※5) 的調配比 (質量比) k1:l1=1:1 (※6) 的調配比 (質量比) k1:l1:m1=1:1:0.1

(※7) 的調配比 (質量比) k1:l1:o1=1:1:0.1 (※8) 的調配比 (質量比) k1:l1:m1:o1=1:1:0.1:0.1

以下，對表 2-1~表 2-4 中使用的化合物加以說明。

<有機樹脂:不具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂

>

g1: 聚烯烴樹脂 (廠商名: 東邦化學工業 (股) 製造, 型號: HYTEC S-3121)

g2: 氟樹脂 (廠商名: 旭硝子 (股) 製造, 型號: Lumiflon LF552)

<有機樹脂: 具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1) >

g3: 環氧樹脂 (廠商名: 日本環氧樹脂 (股) 製造, 型號: jER1009)

g4: 胺基甲酸酯樹脂 (廠商名: 第一工業製藥 (股) 製造, 型號: Super Flex E-2000)

g5: 醇酸樹脂 (廠商名: 日立化成工業 (股) 製造, 型號: Phthalkyd W2343)

<有機樹脂: 脒改質有機樹脂 (g-2) >

g6: [合成例 1]

將 EP828 (油化殼牌環氧 (股) 製造, 環氧當量為 187) 1870 質量份、雙酚 A 912 質量份、溴化四乙基銨 2 質量份及甲基異丁基酮 300 質量份加入至四口燒瓶中, 升溫至 140°C 後反應 4 小時, 獲得環氧當量為 1391、固體成分為 90 質量%的環氧樹脂。於其中添加乙二醇單丁醚 1500 質量份後冷卻至 100°C, 添加 3,5-二甲基吡唑 (分子量為 96) 96 質量份及二丁胺 (分子量為 129) 129 質量份, 反應 6 小時直至環氧基消失為止後, 一面冷卻一面添加甲基異丁基酮 205 質量份, 獲得固體成分為 60 質量%的吡唑改質環

氧樹脂。將該吡唑改質環氧樹脂作為有機樹脂 (g6)。該有機樹脂 (g6) 為有機樹脂 (C) 與包含 50 莫耳%的具有活性氫的胍衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的產物。

g7: [合成例 2]

將 EP1007 (日本環氧樹脂 (股) 製造, 環氧當量為 2000) 4000 質量份及乙二醇單丁醚 2239 質量份加入至四口燒瓶中, 升溫至 120°C 後以 1 小時使環氧樹脂完全溶解。將其冷卻至 100°C, 添加 3-胺基-1,2,4-三唑 (分子量為 84) 168 質量份, 反應 6 小時直至環氧基消失為止後, 一面冷卻一面添加甲基異丁基酮 540 質量份, 獲得固體成分為 60 質量%的三唑改質環氧樹脂。將該三唑改質環氧樹脂作為有機樹脂 (g7)。該有機樹脂 (g7) 為有機樹脂 (C) 與包含 100 莫耳%的具有活性氫的胍衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的產物。

<Ca 離子交換氧化矽 (k) >

k1: Ca 離子交換氧化矽 (廠商名: W.R.Grace & Co. 製造, 型號: SHIELDEX C303)

<氧化矽 (l) >

l1: 煙燻氧化矽 (廠商名: 日本 AEROSIL (股) 製造, 型號: AEROSIL 200)

l2: 有機氧化矽溶膠 (廠商名: 日產化學工業 (股) 製造, 型號: Organosilica sol MA-ST-MS)

l3: 膠體氧化矽 (廠商名: 日產化學工業 (股) 製造, 型號: Sno 質量 ex 30)

<潤滑劑 (m) >

m1：聚乙烯蠟（廠商名：Clariant Japan（股）製造，
型號：Ceridust 3620）

<磷酸鹽 (n) >

n1：磷酸鋅

<鉬酸鹽 (o) >

o1：鉬酸鋁

(5) 鍍鋅鋼板的製造方法

使用上述表面處理液 (A) 利用棒塗塗佈而塗佈於各試驗片的單側表面上，其後，不加水洗而直接放入至感應加熱爐中，以成為表 3-1～表 3-4 所示的乾燥溫度的方式進行加熱乾燥，形成表 3-1～表 3-4 所示的皮膜厚 (μm) 的皮膜。繼而，於該皮膜表面塗佈上述第 2 層皮膜形成用的表面處理液 (B)，放入至感應加熱爐中，以成為表 3-1～表 3-4 所示的乾燥溫度的方式進行加熱乾燥，形成表 3-1～表 3-4 所示的皮膜厚 (μm) 的皮膜，藉此製造發明例及比較例的鍍鋅鋼板。

加熱乾燥溫度是利用感應加熱的輸出來調節。再者，所謂加熱乾燥溫度，是指試驗片表面的最高到達溫度。

棒塗塗佈的具體方法如下。

將表面處理液滴加於試驗片上，利用#3～#5 棒塗機進行塗佈。根據所使用的棒塗機的棒號及表面處理液的濃度，以成為表 3-1～表 3-4 所示的皮膜厚的方式進行調整。

表 3-1

試驗水準		試驗板	表面處理液 (A) 的處理方法			表面處理液 (B) 的處理方法			合計 皮膜厚
			塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	
		種類	種類	μm	°C	種類	μm	°C	μm
實例	1	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	2	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	3	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	4	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	5	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	6	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	7	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	8	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	9	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	10	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	11	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	12	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	13	(i)	棒塗	0.01	140	棒塗	0.5	140	0.51
實例	14	(i)	棒塗	0.05	140	棒塗	0.5	140	0.55
實例	15	(i)	棒塗	0.1	140	棒塗	0.5	140	0.6
實例	16	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	17	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	18	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	19	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	20	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	21	(i)	棒塗	0.3	140	棒塗	0.5	140	0.8
實例	22	(i)	棒塗	0.5	140	棒塗	0.5	140	1.0
實例	23	(i)	棒塗	0.8	140	棒塗	0.5	140	1.3
實例	24	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	25	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	26	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	27	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	28	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	29	(ii)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	30	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	31	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	32	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	33	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	34	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	35	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	36	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	37	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	38	(iii)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	39	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	40	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65

表 3-2

試驗水準		試驗板	表面處理液 (A) 的處理方法			表面處理液 (B) 的處理方法			合計 皮膜厚
			塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	
		種類	種類	μm	°C	種類	μm	°C	μm
實例	41	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	42	(i)	棒塗	0.01	140	棒塗	0.5	140	0.51
實例	43	(i)	棒塗	0.05	140	棒塗	0.5	140	0.55
實例	44	(i)	棒塗	0.1	140	棒塗	0.5	140	0.6
實例	45	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	46	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	47	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	48	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	49	(i)	棒塗	0.2	140	棒塗	0.5	140	0.7
實例	50	(i)	棒塗	0.3	140	棒塗	0.5	140	0.8
實例	51	(i)	棒塗	0.5	140	棒塗	0.5	140	1.0
實例	52	(i)	棒塗	0.8	140	棒塗	0.5	140	1.3
比較例	53	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	54	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	55	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	56	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	57	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	58	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	59	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例	60	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	61	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	62	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例	63	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	64	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	65	(i)	棒塗	0.005	140	棒塗	0.005	140	0.01
比較例	66	(i)	棒塗	1.5	140	棒塗	2.0	140	3.5
比較例	67	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	68	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	69	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	70	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	71	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	72	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	73	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	74	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	75	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	76	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	77	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	78	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	79	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	80	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.50	140	0.65

表 3-3

試驗水準		試驗板	表面處理液 (A) 的處理方法			表面處理液 (B) 的處理方法			合計皮膜厚
			塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	
		種類	種類	μm	°C	種類	μm	°C	μm
實例	81	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	82	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	83	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	84	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	85	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	86	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	87	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.01	140	0.16
實例	88	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.05	140	0.2
實例	89	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.1	140	0.25
實例	90	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.3	140	0.45
實例	91	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	1.0	140	1.15
實例	92	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	2.0	140	2.15
實例	93	(i)	棒塗	0.10	140	棒塗	0.3	140	0.4
實例	94	(i)	棒塗	0.10	140	棒塗	1.0	140	1.1
實例	95	(i)	棒塗	0.20	140	棒塗	0.3	140	0.5
實例	96	(i)	棒塗	0.20	140	棒塗	1.0	140	1.20
實例	97	(i)	棒塗	0.05	140	棒塗	2.5	140	2.55
實例	98	(i)	棒塗	0.50	140	棒塗	0.01	140	0.51
實例	99	(i)	棒塗	0.50	140	棒塗	2.5	140	3.00
實例	100	(i)	棒塗	0.01	140	棒塗	0.01	140	0.02
實例	101	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	50	0.65
實例	102	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	100	0.65
實例	103	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	200	0.65
實例	104	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	250	0.65
實例	105	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	350	0.65
實例	106	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.3	140	0.45
實例	107	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	1.0	140	1.15
實例	108	(i)	棒塗	0.10	140	棒塗	0.3	140	0.4
實例	109	(i)	棒塗	0.10	140	棒塗	1.0	140	1.1
實例	110	(i)	棒塗	0.20	140	棒塗	0.3	140	0.5
實例	111	(i)	棒塗	0.20	140	棒塗	1.0	140	1.2
比較例	112	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0	-	0.15
比較例	113	(i)	棒塗	0	-	棒塗	0.5	140	0.5
比較例	114	(i)	棒塗	0	-	棒塗	0.5	140	0.5
比較例	115	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	3.0	140	3.15
比較例	116	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	3.0	140	3.15
實例	117	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	118	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	119	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	120	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65

表 3-4

試驗水準		試驗板	表面處理液 (A) 的處理方法			表面處理液 (B) 的處理方法			合計皮膜厚
			塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	塗佈方法	皮膜厚	乾燥溫度	
		種類	種類	μm	℃	種類	μm	℃	μm
實例	121	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	122	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	123	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	124	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	125	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	126	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	127	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	128	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	129	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	130	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	131	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	132	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	133	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
實例	134	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.01	140	0.16
實例	135	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.05	140	0.2
實例	136	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.1	140	0.25
實例	137	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.3	140	0.45
實例	138	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	1.0	140	1.15
實例	139	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	2.0	140	2.15
實例	140	(i)	棒塗	0.10	140	棒塗	0.3	140	0.40
實例	141	(i)	棒塗	0.10	140	棒塗	1.0	140	1.1
實例	142	(i)	棒塗	0.20	140	棒塗	0.3	140	0.5
實例	143	(i)	棒塗	0.20	140	棒塗	1.0	140	1.2
實例	144	(i)	棒塗	0.05	140	棒塗	2.5	140	2.55
實例	145	(i)	棒塗	0.50	140	棒塗	0.01	140	0.51
實例	146	(i)	棒塗	0.50	140	棒塗	2.5	140	3.0
實例	147	(i)	棒塗	0.01	140	棒塗	0.01	140	0.02
實例	148	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	50	0.65
實例	149	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	100	0.65
實例	150	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	200	0.65
實例	151	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	250	0.65
實例	152	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	350	0.65
實例	153	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	154	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65
比較例	155	(i)	棒塗	0.15	140	棒塗	0.5	140	0.65

(6) 評價試驗的方法

(6-1) 耐蝕性的評價

自形成有上述 2 層皮膜的各被試驗板中切出尺寸為 70 mm×150 mm 的試驗片，以乙烯膠帶 (vinyl tape) 將所切出的各試驗片的背面及端部密封，實施依據 JIS-Z-2371-2000 的鹽水噴霧試驗 (SST)。耐蝕性的評價是根據鹽水噴霧試驗中的白鏽產生面積率達到 5% 的時間來進行。評價基準如下。

判定基準：

◎：產生 5% 白鏽的時間為 240 小時以上

○：產生 5% 白鏽的時間為 192 小時以上且小於 240 小時

○—：產生 5% 白鏽的時間為 144 小時以上且小於 192 小時

△：產生 5% 白鏽的時間為 72 小時以上且小於 144 小時

×：產生 5% 白鏽的時間小於 72 小時

(6-2) 面塗塗佈性 (密接性) 的評價

於與上述相同尺寸的試驗片上塗佈市售的三聚氰胺醇酸塗料，使於 140°C 下煅燒 30 分鐘後的塗膜厚度為 30 μm。其後，於沸水中浸漬 2 小時後，利用 NT 切割機於試驗片的表面劃入切痕直至到達生坯鋼為止，形成 1 mm 見方的網格 100 個，以劃入有切痕的部分成為外 (表) 側的方式利用 Erichsen 擠壓機擠壓 5 mm。Erichsen 擠壓條件是依據 JIS-Z-2247-2006 (Erichsen 值記號：IE) 而設定為衝頭徑：20 mm、模具徑：27 mm、擠壓寬：27 mm。Erichsen

擠壓後，進行膠帶剝離試驗，藉由判定塗膜的殘存狀況而評價面塗塗佈性（密接性）。判定基準如下。

判定基準：

- ◎：剝離面積小於 5% 及未剝離
- ：剝離面積小於 10% 且為 5% 以上
- △：剝離面積小於 20% 以上且為 10% 以上
- ×：剝離面積為 20% 以上

(6-3) 導通性的評價

對上述試驗片使用三菱化學 Analytech (股) 製造的低阻計 GP、ESP 端子來測定表面電阻值。表面電阻值是使施加於端子的荷重以 50 g 為單位增加而進行測定，藉由判定可使表面電阻值為 $10^{-4} \Omega$ 以下的最小荷重來評價導通性。

- ◎：10 點測定的平均荷重小於 400 g
- ：10 點測定的平均荷重為 400 g 以上且小於 600 g
- ：10 點測定的平均荷重為 600 g 以上且小於 800 g
- △：10 點測定的平均荷重為 800 g 以上且小於 950 g
- ×：10 點測定的平均荷重為 950 g 以上

(6-4) 保管穩定性（儲存穩定性）的評價

將具有表 1-1～表 1-4 所示的成分組成的表面處理液 (A) 於 40°C 的恆溫槽中保管 30 天，目測評價表面處理液的外觀。

- ◎：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。

對使用實例及比較例中記載的表面處理液而獲得的鍍鋅鋼板進行上述（6-1）～（6-4）的評價，將結果示於表 4-1～表 4-4 中。

再者，比較例 59 及比較例 62 中表面處理液不穩定而無法形成皮膜，無法進行各評價。

表 4-1

試驗水準		耐蝕性	密接性	導通性	保管穩定性
實例	1	◎	◎	◎	◎
實例	2	◎	◎	◎	◎
實例	3	◎	◎	○	◎
實例	4	◎	◎	◎	◎
實例	5	◎	◎	◎	◎
實例	6	◎	○	◎	◎
實例	7	◎	◎	◎	◎
實例	8	◎	◎	◎	◎
實例	9	◎	◎	◎	◎
實例	10	◎	◎	◎	◎
實例	11	◎	◎	◎	◎
實例	12	○	◎	◎	◎
實例	13	○	◎	◎	◎
實例	14	◎	◎	◎	◎
實例	15	◎	◎	◎	◎
實例	16	◎	◎	◎	◎
實例	17	◎	◎	◎	◎
實例	18	◎	◎	◎	◎
實例	19	◎	◎	◎	◎
實例	20	◎	◎	◎	◎
實例	21	◎	◎	◎	◎
實例	22	◎	◎	○	◎
實例	23	◎	◎	○—	◎
實例	24	○	◎	◎	◎
實例	25	◎	◎	◎	◎
實例	26	◎	◎	◎	◎
實例	27	◎	○	◎	◎
實例	28	◎	◎	◎	○
實例	29	◎	◎	◎	◎
實例	30	◎	◎	◎	◎
實例	31	◎	◎	◎	◎
實例	32	○	◎	◎	◎
實例	33	◎	◎	◎	◎
實例	34	◎	◎	○	◎
實例	35	◎	◎	◎	◎
實例	36	◎	◎	◎	○
實例	37	◎	◎	◎	◎
實例	38	○	◎	◎	◎
實例	39	◎	◎	◎	◎
實例	40	◎	◎	◎	◎

表 4-2

試驗水準		耐蝕性	密接性	導通性	保管穩定性
實例	41	◎	◎	◎	○
實例	42	○	◎	◎	◎
實例	43	◎	◎	◎	◎
實例	44	◎	◎	◎	◎
實例	45	◎	◎	◎	◎
實例	46	◎	◎	◎	◎
實例	47	◎	◎	◎	◎
實例	48	◎	◎	◎	◎
實例	49	◎	◎	◎	◎
實例	50	◎	◎	◎	◎
實例	51	◎	◎	○	◎
實例	52	◎	◎	○—	◎
比較例	53	○	x	○	◎
比較例	54	x	○	△	△
比較例	55	x	○	△	○
比較例	56	x	○	◎	○
比較例	57	x	○	△	△
比較例	58	○	x	△	△
比較例	59	—	—	—	—
比較例	60	x	○	◎	△
比較例	61	x	○	◎	△
比較例	62	—	—	—	—
比較例	63	○	○	x	x
比較例	64	○	x	◎	△
比較例	65	x	○	◎	◎
比較例	66	◎	○	x	◎
比較例	67	x	x	○	◎
比較例	68	x	x	x	◎
比較例	69	x	x	x	◎
比較例	70	x	x	x	x
比較例	71	x	x	x	◎
比較例	72	x	x	x	◎
實例	73	○—	○	◎	◎
實例	74	○—	○	◎	◎
實例	75	○	◎	◎	◎
實例	76	◎	◎	◎	◎
實例	77	○	◎	◎	◎
實例	78	○	◎	◎	◎
實例	79	○	◎	◎	◎
實例	80	○	◎	◎	◎

表 4-3

試驗水準		耐蝕性	密接性	導通性	保管穩定性
實例	81	○	◎	◎	◎
實例	82	○	◎	◎	◎
實例	83	○	◎	◎	◎
實例	84	○	◎	◎	◎
實例	85	○	◎	◎	◎
實例	86	○	◎	◎	◎
實例	87	○—	◎	◎	◎
實例	88	○	◎	◎	◎
實例	89	○	◎	◎	◎
實例	90	○	◎	◎	◎
實例	91	◎	◎	○	◎
實例	92	◎	◎	○—	◎
實例	93	○	◎	◎	◎
實例	94	◎	◎	◎	◎
實例	95	◎	◎	◎	◎
實例	96	◎	◎	○	◎
實例	97	◎	◎	○	◎
實例	98	◎	◎	◎	◎
實例	99	◎	◎	○—	◎
實例	100	△	◎	◎	◎
實例	101	○—	◎	◎	◎
實例	102	○	◎	◎	◎
實例	103	○	◎	◎	◎
實例	104	○	◎	◎	◎
實例	105	○—	◎	◎	◎
實例	106	○	◎	◎	◎
實例	107	◎	◎	○	◎
實例	108	○	◎	◎	◎
實例	109	◎	◎	○	◎
實例	110	◎	◎	◎	◎
實例	111	◎	○	○	◎
比較例	112	△	◎	◎	◎
比較例	113	x	△	◎	◎
比較例	114	x	△	◎	◎
比較例	115	◎	○	x	◎
比較例	116	◎	○	x	◎
實例	117	◎	◎	◎	◎
實例	118	◎	◎	◎	◎
實例	119	◎	◎	◎	◎
實例	120	○	◎	◎	◎

表 4-4

試驗水準		耐蝕性	密接性	導通性	保管穩定性
實例	121	◎	◎	◎	◎
實例	122	◎	◎	◎	◎
實例	123	◎	◎	◎	◎
實例	124	◎	◎	◎	◎
實例	125	◎	◎	◎	◎
實例	126	◎	◎	◎	◎
實例	127	◎	◎	◎	◎
實例	128	◎	◎	○	◎
實例	129	◎	◎	◎	◎
實例	130	◎	◎	◎	◎
實例	131	◎	◎	○	◎
實例	132	◎	◎	◎	◎
實例	133	◎	◎	◎	◎
實例	134	○	◎	◎	◎
實例	135	○	◎	◎	◎
實例	136	○	◎	◎	◎
實例	137	◎	◎	◎	◎
實例	138	◎	◎	○	◎
實例	139	◎	◎	○—	◎
實例	140	○	◎	◎	◎
實例	141	◎	◎	◎	◎
實例	142	◎	◎	◎	◎
實例	143	◎	◎	○	◎
實例	144	◎	◎	○	◎
實例	145	◎	◎	◎	◎
實例	146	◎	◎	○—	◎
實例	147	○—	◎	◎	◎
實例	148	○—	◎	◎	◎
實例	149	○	◎	◎	◎
實例	150	◎	◎	◎	◎
實例	151	◎	◎	◎	◎
實例	152	○	◎	◎	◎
實例	153	○—	△	○—	◎
比較例	154	x	x	○	◎
比較例	155	x	x	△	◎

如表 4-1~表 4-4 所示，依據本發明的鍍鋅鋼板均是不僅耐蝕性及密接性優異，而且即便於以低接觸壓力與襯墊等接觸時亦可獲得優異的導通性。相對於此，任一要件偏

離本發明的適當範圍的比較例的耐蝕性、密接性、導通性及保管穩定性的任一個不充分。

[產業上之可利用性]

本發明可提供一種於皮膜中完全不含六價鉻等公害限制物質、具有耐蝕性及密接性各種性能、特別不使耐蝕性下降、即便於鋼板以低接觸壓力與襯墊等接觸般的嚴格條件下導通性亦優異的鍍鋅鋼板。因此，本發明的鍍鋅鋼板作為汽車、家電、辦公自動化（Office Automation，OA）機器等的零件極為有用。

【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，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

※申請日：

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

鍍鋅鋼板

GALVANIZED STEEL PLATE

二、中文發明摘要：

一種具有耐蝕性及密接性各種性能、且低面壓下的導通性優異的鍍鋅鋼板。將含有包含陽離子性胺基甲酸酯樹脂乳液及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液的樹脂乳液，四烷氧基矽烷，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至少一種矽烷偶合劑 (c)，螯合劑 (d)，釩酸化合物 (e)，鈦化合物 (f) 及水等成分以特定比率混合而成的 pH 值為 3~6 的表面處理液塗佈於鍍鋅鋼板表面並進行加熱乾燥而形成第 1 層皮膜後，將包含有機樹脂的表面處理液塗佈於第 1 層皮膜表面並進行加熱乾燥而形成第 2 層皮膜。

三、英文發明摘要：

A galvanized steel plate having various properties, such as corrosion resistance and adhesiveness, and having superior conductivity at low surface pressures is provided. A first

layer of film is formed by heating and drying a surface treatment solution, which contains an emulsion containing a cationic urethane resin emulsion and/or a nonionic acrylic resin emulsion, a tetraalkoxysilane, a silane coupling agent having a reactive functional group selected from a group consisted of amino group with active hydrogen, epoxy group, mercapto group, methacryloxy group, a chelating agent, a vanadic acid compound, a titanium compound and water, and which has a pH of 3 to 6 with all of the same mixed in a specified ratio, that is applied upon the surface of the zinc-coated steel plate; and a second layer of film is subsequently formed by heating and drying a surface treatment solution, which contains an organic resin, that is applied upon the surface of the first layer of film.

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。

七、申請專利範圍：

1. 一種鍍鋅鋼板，於鍍鋅層的表面具有成為第 1 層皮膜與第 2 層皮膜的兩層構造的表面皮膜，其特徵在於：

上述第 1 層皮膜是使用鍍鋅鋼板用的表面處理液 (A) 塗佈於上述鍍鋅層的表面並進行加熱乾燥而獲得，其中上述鍍鋅鋼板用的表面處理液 (A) 包括：樹脂乳液 (a)、四烷氧基矽烷 (b)、至少一種矽烷偶合劑 (c)、螯合劑 (d)、鈦酸化合物 (e)、鈦化合物 (f) 及水，pH 值為 3~6，且以滿足下述 (I) ~ (V) 的條件的方式而調整，其中上述樹脂乳液 (a) 包含具有選自一級胺基~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基甲酸酯樹脂乳液 (a-1) 及/或非離子性丙烯酸系樹脂乳液 (a-2)，上述矽烷偶合劑 (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；

上述第 2 層皮膜是將包含有機樹脂 (g) 的表面處理液 (B) 塗佈於上述第 1 層皮膜的表面並進行加熱乾燥而獲得；

上述第 1 層皮膜與上述第 2 層皮膜的合計皮膜厚於各單面為 0.1 μm ~3.0 μm ；

(I) 樹脂乳液 (a) 的固體成分 (a_s) 相對於處理液的總固體成分為 11 質量%~45 質量%

(II) 矽烷偶合劑 (c) 與樹脂乳液 (a) 的固體成分的質量比 (c_s/a_s) 為 1.51~5.35

(III) 四烷氧基矽烷 (b) 與螯合劑 (d) 的固體成分

的質量比 (b_s/d_s) 為 0.15~1.49

(IV) 釩酸化合物 (e) 的 V 換算量 (e_v) 與螯合劑 (d) 的固體成分 (d_s) 的質量之比 (e_v/d_s) 為 0.03~0.23

(V) 鈦化合物 (f) 的 Ti 換算量 (f_T) 與螯合劑 (d) 的固體成分 (d_s) 的質量之比 (f_T/d_s) 為 0.02~0.19。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 中的有機樹脂 (g) 包含具有 OH 基及/或 COOH 基的有機樹脂 (g-1)。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 中的有機樹脂 (g) 包含脘改質有機樹脂 (g-2)，上述脘改質有機樹脂 (g-2) 是藉由與一部分或全部的化合物包含具有活性氫的脘衍生物 (h) 的含活性氫的化合物 (i) 的反應而生成。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 更含有防銹添加成分 (j)。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之鍍鋅鋼板，其中上述防銹添加成分 (j) 為下述 (k) 及/或 (l)，相對於上述表面處理液 (B) 中的所有的有機樹脂 (g) 100 質量份，上述防銹添加成分 (k) 的含量以固體成分比例計為 1 質量份~100 質量份的範圍；

(k) Ca 離子交換氧化矽

(l) 氧化矽。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之鍍

鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 更含有潤滑劑 (m)。

7. 如申請專利範圍第 4 項所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 更含有潤滑劑 (m)。

8. 如申請專利範圍第 5 項所述之鍍鋅鋼板，其中上述表面處理液 (B) 更含有潤滑劑 (m)。

layer of film is formed by heating and drying a surface treatment solution, which contains an emulsion containing a cationic urethane resin emulsion and/or a nonionic acrylic resin emulsion, a tetraalkoxysilane, a silane coupling agent having a reactive functional group selected from a group consisted of amino group with active hydrogen, epoxy group, mercapto group, methacryloxy group, a chelating agent, a vanadic acid compound, a titanium compound and water, and which has a pH of 3 to 6 with all of the same mixed in a specified ratio, that is applied upon the surface of the zinc-coated steel plate; and a second layer of film is subsequently formed by heating and drying a surface treatment solution, which contains an organic resin, that is applied upon the surface of the first layer of film.

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。