

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期： 案號 ， 有 無主張優先權  
2001.07.18 特願 2001-218649

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

## 五、發明說明（1）

### 技術領域

本發明為關於耐溶劑性及對於金屬材料表面之密合性優良之活化能線硬化性水性塗料組成物、及、以該塗料組成的噴塗。具有對於金屬材料表面之密合性及嚴格加工後之密合性優良、且耐溶劑性亦優良之硬化塗膜的塗裝金屬材料、及其製法。

### 背景技術

金屬材料例如為了改質鍍鋼板的表面，乃以各種塗料組成物、表面處理藥劑處理鋼板。

處理之目的為提高防止指紋跡附著性、成形加工性、耐藥液性、耐蝕性等，主要為經由將有機樹脂噴塗鋼板表面而達成目的。

金屬材料於表面處理後予以成形加工時，為了具有成形加工性乃使用許多加工性良好且軟質的有機樹脂，若使用此類軟質之有機樹脂，則多難具有表面硬度和耐溶劑性、耐磨損性等性能。

另一方面，鉻酸鹽處理、磷酸鋅處理等之形成無機系被膜之處理亦常進行，但此些處理雖然耐蝕性和耐溶劑等良好，但成形加工性多差於有機樹脂。

將金屬材料以有機塗膜予以覆蓋時，為了提高金屬表面與有機塗膜層的密合性，乃於鉻酸鹽處理等之形成頭道處理層後，亦多進行形成有機塗膜層，但鉻酸鹽處理藥劑和塗膜所含的六價鉻已破報導對於生體具有毒性和環境負荷性，期望使用毒性、環境負荷性極低之處理劑代替鉻酸鹽處理的處理法。

## 五、發明說明（2）

但，毒性和環境負荷性低，且可確保匹敵於鉻酸處理之密合性的處理劑難以開發，且仍未取得可達到充分密合性之金屬表面用的噴塗處理藥劑，因此，追求不管有無鉻酸鹽處理，均具有良好密合性之安全性、衛生性優良的處理藥劑、被覆塗膜層。

將金屬材料、特別為鋁、銅、鐵等之金屬板，或鍍銅板予以加工成形之領域中，以往為於金屬板表面塗佈潤滑油並且成形加工，於加工後，經過脫脂之步驟。

僅為了加工成形而塗佈潤滑油，具於加工後、脫脂乃為煩雜的，強烈期望將潤滑油之塗油步驟及脫脂步驟予以簡略化，因此，強烈期望具有表面滑性機能，且具有防銹機能、或重覆塗佈其他塗料等機能、即使未鉻酸鹽處理亦可取得具有高密合性之有機被覆塗膜的金屬材料表面用塗料組成物。

另一方面，於先前之塗料、塗層劑、油墨中，為了取得適於噴塗-印刷之塗工的塗料粘度，以溶劑稀釋之溶劑型乃成為主流，但使用有機溶劑時，於安全衛生性和作業環境方面有問題。

又，無溶劑型塗料雖不需要乾燥步驟，但於常溫下之塗料黏度過高，為了取得適於塗工之塗料粘度乃必要將塗料加熱，更且，若添加單體令黏度降低，則所添加之稀釋單體具有皮膚毒性、臭氧等，殘留與溶劑型同樣之問題點。

並且，若為了改良塗膜物性而使用高分子量之黏合樹

### 五、發明說明（3）

脂，則因塗料黏度變成過高，故無法使用此類高分子量的黏合樹脂，因此，難以取得優良的塗膜物性。

為了解決此些問題，近年，廣泛進行以安全無害之水做為溶劑且可輕易調整塗料黏度之塗料水性化的研究開發。

此往，為了令樹脂於水系介質中分散或溶解，乃使用分散劑或乳化劑，或必須使用主鍵或側鍵具有極性基，且對於水具有溶解性或自我分散性之樹脂。

後者之自我分散性樹脂或水溶性樹脂較可確保優良之性能。但，將分子內具有極性基之樹脂使用做為塗料之黏合樹脂時，具有令塗膜之耐水性和耐溶劑性變差之傾向。

完全解決此些問題點，即，保持所要求之塗膜物性，且完全解決安全性和環境問題等之手段，已提案以水性之活化能線硬化型之塗料、塗層劑、油墨等。

於特開平 8-259888 號公報中，提案由水、和水中分散之活化能線硬化性微膠粒子所構成的水性分散體。

此微膠粒子為聚胺基甲酸乙酯樹脂彼此間透過胺基甲酸乙酯鍵或脲鍵所交聯之具有交聯構造的被膜形成性聚胺基甲酸乙酯樹脂粒子，該聚胺基甲酸乙酯樹脂為具有活化能線硬化性乙烯性不飽和雙鍵和鹽之基。

更且，於被膜形成性聚胺基甲酸乙酯樹脂粒子內部，含有其他之活化能線硬化性化合物、和活化能線硬化反應之引發劑 1~50%，經由使用此類活化能線硬化性微膠粒子，則為水性塗料，且記載其塗膜為具有充分的耐水

#### 五、發明說明（4）

性，且，耐溶劑性亦優良。

又，於特開平 9-31150 號公報中，取得高交聯度塗膜之組成物已揭示於具有 2 個以上（甲基）丙烯酸基之化合物的雙鍵，令具有活性氫之羥基化合物予以加成之產物，和具有酸性基之多羥基化合物、和聚異氰酸酯化合物做為必須成分反應所得之活化能線硬化性水性聚胺基甲酸乙酯樹脂組成物。

又，以往，一般於活化能線硬化性組成物為使用硬化性優良且具有丙烯酸基之組成物，於特開平 10-251360 號公報中，揭示具有甲基丙烯酸基之活化能線硬化性水性聚胺基甲酸乙酯組成物為密合性、耐藥品性、表面硬度、耐熱黃變性優良，具可使用於塗料、塗層劑、油墨用。

又，於此特開平 10-251361 號公報中，記載經由混合活化能線硬化性微膠粒子和活化能線硬化性水性聚胺基甲酸乙酯化合物，則可取得優良之密合性和耐溶劑性、加工性及塗工適性。

此類活化能線硬化性水性聚胺基甲酸乙酯樹脂組成物對於塑料薄膜、木質建材、建材化粧紙等之有機材料、金屬材料和玻璃等之無機材料任一者均為密合性優良，耐溶劑性亦優良，可使用於塗料、塗層劑、油墨等之用途。

彼等均為分子內兼具活化能線硬化性乙烯性不飽和雙鍵和鹽之基且含有水性聚胺基甲酸乙酯樹脂之活化能線硬化性水性組成物，基塗膜為經由活化能線而硬化，且

## 五、發明說明（5）

丙烯醯基濃度高，且交聯度愈高則耐溶劑性愈高。

但是，交聯度愈高，則密合性及其所伴隨之加工性有愈降低之傾向。又，因為水性化，故必須於樹脂導入鹽之基和極性基，因此，即使提高交聯度，亦具有難以取得對於極性溶劑充分之耐溶劑性的傾向。

若為了取得耐溶劑性而極度提高粘合樹脂之交聯度，則塗膜變脆，具有此類硬化塗膜之金屬板在必須具有可承受在壓搾加工等高度加工性和密合性之用途中並無法使用。

於特開平 10-298213 號公報中，乳狀液之安定性優良、對於基材之密合性亦良好的組成物，已揭示具有聚合性雙鍵，具有有羧基、磷酸酯基、羧酸鹽基、磷酸酯鹽基等之陰離子性親水基之含有活化能線硬化性乳化劑之活化能線硬化性乳狀液。

但是，所得之乳狀液型組成物於塗膜形成時難均質化，具不僅無塗膜之表面平滑性，所謂光澤之塗膜表面的物性，具耐溶劑性、耐藥品性差。

更且，該乳狀液組成物為顯示非牛頓流動，故比均質的水溶性類型，作成塗料時，輥塗工等之塗工適性差。

此塗膜形成時未均質化之缺點為於數微米之薄硬化塗膜中顯著出現，因此，塗之耐溶劑性，對於基材之密合性、加工性呈現變差之結果。

於特開昭 61-83262 號公報、特公平 2-41555 號公報、及特開平 5-320568 號公報等中，揭示對水性丙烯酸樹

## 五、發明說明（6）

脂和水性胺基樹脂，添加環氧樹脂和磷酸、或環氧樹脂和磷酸酯和羧酸反應物改善密合性之熱硬化型組成物。

其雖具有優良的密合性，但將此些組成物作成數微米薄之塗膜時，變成耐溶劑性、密合性、加工性差之結果。

如上述，雖進行許多嘗試，但至目前，於金屬板表面上形成之塗膜並未知對於金屬板表面之密合性優良、可承受壓榨加工且保持被膜密合性，又，耐蝕性優良，且對於極性溶劑和鹼性藥液顯示充分高耐性的塗膜。

### 發明之揭示

本發明之課題為在於提供安全性優良，且，被認為二律相反之對於金屬表面的密合性、耐蝕性、特別為嚴格加工後之密合性和耐溶劑性、特別為對於高極性醇類之耐性可兩者成立之優良的活化能線硬化性水性塗料組成物。又，提供在金屬材料表面形成該塗料組成物之塗膜，以活化能線令其硬化，具有對於金屬材料表面之密合性優良，且耐溶劑性優良之硬化塗膜的塗裝金屬材料，及其製造方法。

本發明者等人致力檢討，結果發現含有特定之磷酸酯化合物、特定之水性聚胺基甲酸乙酯樹脂及膠體的石之活化能線硬化性水性塗料組成物可解決上述課題，並達成本發明。

即，本發明中之第一發明的要旨為含有

(1)具有乙烯性不飽和雙鍵之磷酸酯化合物（以下，稱為磷酸酯化合物(I)），

## 五、發明說明（7）

(2)兼具乙烯性不飽和雙鍵，和可形成鹽之基的水性聚胺基甲酸乙酯樹脂（以下，稱為水性聚胺基甲酸乙酯樹脂(II)），及

### (3)膠體矽石

之活化能線硬化性水性塗料組成物。

本發明中之第二發明的要旨為在於金屬材料表面，具有該活化能線硬化性水性塗料組成物之塗膜以活化能線硬化性之塗膜之塗裝金屬材料。

本發明中之第三發明的要旨為在於具有將該水性塗料組成物於金屬材料表面塗佈之步驟，令該塗料組成物中之塗劑成分揮發形成塗膜之步驟，及，對該塗膜照射活化能線之步驟之塗裝金屬材料的製造方法。

根據上述發明，可提供(1)耐溶劑性及對於金屬材料表面之密合性優良之活化能線硬化性水性塗料組成物、(2)具有耐溶劑性、耐蝕性，對於金屬材料表面上密合性優良之硬化塗膜的塗裝金屬材料、(3)該塗裝金屬材料之製造方法。

用以實施發明之最佳形態

（活化能線硬化性水性塗料組成物）

本發明之活化能線硬化性水性塗料組成物為含有磷酸酯化合物(I)、水性聚胺基甲酸乙酯樹脂(II)及膠體矽石。

此水性塗料組成物之溶劑或分散介質為以水做為基本，但除了水以外，亦可在磷酸酯化合物(I)、水性聚胺基甲酸乙酯樹脂(II)及膠體矽石可溶解或分散之範圍中含有有機溶劑。

此活化能線硬化性水性塗料組成物中之有機溶劑含量由安全性、衛生性、或環境污染少之意義而言，相對於全溶劑以5質量%為佳。



## 五、發明說明 ( 8 )

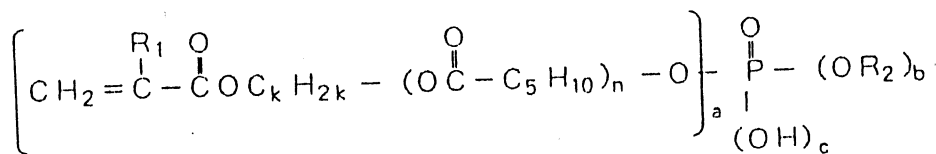
此處所謂之活化能線為指紫外線，可見光、電子射線、X射線等之能量線。

### (1) 磷酸酯化合物 ( I )

本發明之活化能線硬化性水性塗料組成物中所用之磷酸酯化合物 ( I ) 為一分子中，具有一個以上乙烯性不飽和雙鍵之磷酸酯化合物，可例示例如同一分子中具有乙烯性不飽和雙鍵之磷酸烷酯、磷酸烯丙酯、磷酸芳烷酯等。

具體而言，可列舉具有下述一般式 (1) 所示之 ( 甲基 ) 丙烯醯氧基之磷酸酯類、一般式 (1) 所示之磷酸單酯或磷酸二酯，和烷基單縮水甘油醚類，烷基縮水甘油酯或聚環氧化合物之反應物、兼具甲基丙烯酸縮水甘油酯等之環氧基和乙烯性不飽和雙鍵之化合物和磷酸或磷酸單酯、磷酸二酯等之反應物、或具有下述一般式 (2) 所示之 ( 甲基 ) 丙烯醯氧基之磷酸酯類。特佳為具有一般式 (1) 所示之 ( 甲基 ) 丙烯醯氧基之磷酸酯類。

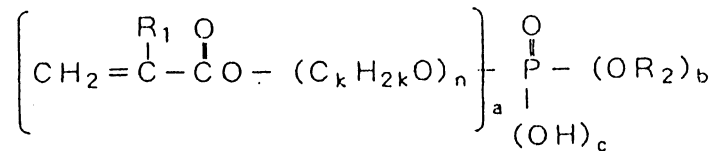
#### 一般式 (1)



( 式中， $\text{R}_1$  為表示氫原子或甲基， $\text{R}_2$  為表示碳數 1~8 個之烷基， $k$  為表示 2~12 之整數， $n$  為表示 0~3 之整數， $a+b+c=3$ ，且， $a$  為表示 1~3 之整數， $b$  為表示 0~2 之整數 )

## 五、發明說明 ( 9 )

一般式 (2)



(式中， $\text{R}_1$  為表示氫原子或甲基， $\text{R}_2$  為表示碳數 1~8 個之烷基， $k$  為表示 2~4 之整數， $n$  為表示 1~10 之整數， $a+b+c=3$ ，且， $a$  為表示 1~3 之整數， $b$  為表示 0~2 之整數)

具有一般式(1)所示之(甲基)丙烯酸醯氧基之磷酸酯類可例示例如磷酸與丙烯酸乙羥乙酯、甲基丙烯酸乙羥乙酯等脫水縮合所得之化合物、對丙烯酸乙羥乙酯、甲基丙烯酸乙羥乙酯等將  $\epsilon$ -己內酯予以開環加成所得之化合物和磷酸之脫水縮合物等。

見有一般式(2)所示之(甲基)丙烯酸醯氧基之磷酸酯類可例示例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸乙羥乙酯，甲基丙烯酸乙羥乙酯等之環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃等之加成物、和磷酸予以脫水縮合所得之化合物。

磷酸酯化合物(I)可經由鹼性化合物予以中和，則可於水中溶解或均勻分散。

本發明水性塗料組成物中之磷酸酯化合物(I)雖提高塗膜對於金屬表面之密合，但過度添加則使得塗液的安定性和塗膜之耐蝕性、耐鹼性降低。若勘察此些作用，則其配合量之合適範圍為相對於組成物之不揮發成分以 1~30 質量% (以磷原子換算 0.2~5 質量%)，更佳之範

## 五、發明說明 ( 10 )

圍為 5~15 質量% ( 同 1~2.5 質量 ) 。

### (2) 水性聚胺基甲酸乙酯樹脂 ( II )

本發明活化能線硬化性水性塗料組成物所用之水性聚胺基甲酸乙酯樹脂 ( II ) 為兼具乙烯性不飽雙鍵、和可形成鹽之基之聚胺基甲酸乙酯樹脂。

此類水性聚胺基甲酸乙酯樹脂為例如以不與異氰酸酯基反應之溶劑做為反應溶劑，令具有形成鹽之基之化合物 ( a )、和二官能以上之聚異氰酸酯化合物 ( b )、和多元醇化合物 ( c ) 之反應物以具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物 ( d ) 反應，取得聚胺基甲酸乙酯樹脂。其次，將形成此聚胺基甲酸乙酯樹脂中之鹽之基予以中和，並且加水，則可取得。視需要將反應溶劑以減壓蒸餾除去亦可。

#### (2-1) 具有可形成鹽之基之化合物 ( a )

於本發明中，所謂可形成鹽之基為指可與鹼形成鹽之酸性基、或、可與酸形成鹽之鹼性基，前者可例示羧基、磺酸基、磷酸酯基等，後者可例示胺基、N-取代胺基、N-N-二取代胺基等。

於本發明中使用之具有可形成鹽之基之化合物 ( a ) 為指具有可形成上述任一種鹽之基，更且，具有 2 種以上與異氰酸酯基具有反應性官能基之化合物。例如，二醇類、及二胺類等。

具體而言，可列舉三羥甲基丙烷單磷酸酯；三羥甲基丙烷單硫酸酯；二元酸成分之至少一部分為磺基琥珀酸鈉、或磺基異酞酸鈉之聚酯二醇；N-甲基二乙醇胺

## 五、發明說明 ( 11 )

；例如，離胺酸、半胱胺酸之二胺基羧酸類；2,6-二羥基苯甲酸及3,5-二羥基苯甲酸、2,2-雙(羥甲基)丙酸、2,2-雙(羥乙基)丙酸、2,2-雙(羥丙基)丙酸、雙(羥甲基)醋酸、2,2-(羥甲基)丁酸等二羥烷基鏈烷酸；雙(4-羥苯基)醋酸；2,2-雙(4-羥苯基)戊酸；酒石酸；N,N-二羥乙基甘胺酸；N,N-雙(2-羥乙基)-3-羧基-丙醯胺；或，於二羥烷基鏈烷酸加成 $\epsilon$ -己內酯等內酯化合物之含羥基的聚己內酯二醇等。

可形成鹽之基的必要量可根據配合成分之種類和組成比而適當決定。前述例中之具有可形成鹽之基較佳者為分子中具有羥基、磺酸鹽基所選出之任一種或兼具二種、或其混合物。尤其以具有羥基者較易取得各種平衡，故為佳。

水性聚胺基甲酸乙酯樹脂(II)之酸值以20~100 KOHmg/g之範圍為佳，且以25~40 KOHmg/g之範圍為更佳。

### (2-2) 聚異氰酸酯化合物(b)

聚異氰酸酯化合物(b)可列舉例如二異氰酸1,6-己二酯、二異氰酸2,2,4-三甲基己二酯、二異氰酸2,6-二胺基己酸酯等之脂族二異氰酸酯；該脂族二異氰酸酯之三聚物、低分子三醇與該脂族二異氰酸酯之加成體等之脂族聚異氰酸酯；或二異氰酸異佛爾酮酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、氫化二異氰酸伸甲苯酯、二異氰酸甲基環伸己酯、異亞丙基環己基-4,4'-二異氰酸酯、二異氰酸降冰片烯酯等之脂環族二異氰酸酯；該脂環族二異氰酸酯之

## 五、發明說明 ( 12 )

三聚物、低分子三醇和該脂環族二異氰酸酯之加成體等之脂環族聚異氰酸酯；或二異氰酸伸二甲苯酯等之芳香脂族二異氰酸酯；二異氰酸伸二甲苯酯之三聚物、低分子三醇和該芳香脂族二異氰酸酯之加成體等之芳香脂族聚異氰酸酯；或二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、二異氰酸伸甲苯酯等之芳香族二異氰酸酯；三苯基甲烷三異氰酸酯、該芳香族二異氰酸酯之三聚物、低分子三醇和該芳香族二異氰酸酯之加成體等之芳香族聚異氰酸酯、聚亞甲基聚苯基異氰酸酯等之三官能以上之聚異氰酸酯；或 Cosmonate LL (三井化學(株)製：碳二亞胺基化之二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯和二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯之混合物)；或，Carbodilite V-05 (日清紡(株)製：具有碳化二亞胺基之終端脂族聚異氰酸酯化合物)等之具有碳化二亞胺基之聚異氰酸酯化合物類等，且可將上述二種以上之聚異氰酸酯化合物混合使用。

### (2-3)多元醇化合物(c)

多元醇化合物(c)可使用二元醇類、高分子多元醇等。二元醇類可列舉例如乙二醇、丙二醇、二甘醇、環己烷-1,4-二甲醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、環己基二甲醇、雙酚 A、雙酚 F、氫化雙酚 A、氫化雙酚 F、蓖麻油變性二醇等。

更且，可列舉甘油、三羥甲基丙烷等之三醇、季戊四

## 五、發明說明 ( 13 )

醇等之四醇、蓖麻油變性多元醇等。

高分子多元醇可列舉聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇等。多元醇之分子量以數平均分子量 500~5000 之範圍者為佳。

聚酯多元醇除了前述多元醇類以外，可列舉乙基縮水甘油醚、甲基縮水甘油醚、丁基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘油醚、月桂基縮水甘油醚、癸基縮水甘油醚、硬脂基縮水甘油醚等之烷基單縮水甘油醚類、或、烷基縮水甘油酯（製品名 Cajula E10：Shell Japan 製）等所選出之一種以上之單環氧化合物、和己二酸、庚二酸、辛二酸、二聚酸等之脂族二元酸、或酞酸酐、異酞酸、對酞酸、偏苯三酸酐等之芳香族多元酸或其無水物、或氫酞酸酐、二甲基-1,4-環己烷二羧酸等之脂環族多元酸或其無水物所選出之一種以上多元酸或酸酐之加成反應和/或縮合反應所得之聚酯多元醇。

更且，可列舉多元醇、和  $\epsilon$ -己內酯、 $\beta$ -甲基- $\delta$ -戊內酯之開環聚合所得之聚酯多元醇。

聚碳酸酯多元醇類之例可列舉以 1,6-己二醇做為原料之伸己基系聚碳酸酯多元醇，使用 1,4-丁二醇之聚碳酸酯二醇，使用新戊二醇之聚碳酸酯二醇、使用 3-甲基-1,5-戊二醇之聚碳酸酯二醇、使用 1,9-壬二醇之聚碳酸酯二醇。

更且，聚醚多元醇具體可列舉聚乙二醇、聚丙二醇及聚丁二醇等之聚伸烷基二元醇。特別以聚丁二醇為保持

## 五、發明說明（14）

塗膜之加工性，可用於提高耐溶劑性和耐脫脂液性。

(2-4)具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物(d)

本發明中所使用之具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物(d)為具有羥基和胺基等之與異氰酸酯具有反應性之官能基、和具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物。

此類化合物之具體例可列舉例如(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯等之單(甲基)丙烯酸單羥酯；或，二(甲基)丙烯酸甘油酯、Light Ester G-201 P(共榮社化學製)之二(甲基)丙烯酸單羥酯；三丙烯酸季戊四醇酯等之三丙烯酸單羥酯；五丙烯酸二季戊四醇酯等之五丙烯酸單羥酯類；單(甲基)丙烯酸甘油酯等之單(甲基)丙烯酸二羥酯；及於彼等加成聚合環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃或 $\epsilon$ -己內酯之化合物等。

更且，可列舉三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、四丙烯酸季戊四醇酯、六丙烯酸二季戊四醇酯等之多官能丙烯酸酯、和二乙醇胺、二異丙醇胺、二丙醇胺、二丁醇胺等之二烷醇胺或甲基乙醇胺、乙基乙醇胺、甲基丙醇胺之單烷基單烷醇胺予以 Michal 加成反應之產物。

又，亦可列舉二異氰酸異佛爾酮酯、二異氰酸伸甲苯酯等之與反應性不同之二個異氰酸酯基之二異氰酸酯類、與單(甲基)丙烯酸單羥酯、二(甲基)丙烯酸單羥酯等之反應所得之半胺基甲酸乙酯、或異氰酸甲基丙烯酸酯、和上述二烷醇胺類、或上述單烷基單烷醇胺類反

## 五、發明說明 ( 15 )

應所得之產物。

### (2-5) 水性聚胺基甲酸乙酯樹脂(II)之合成

以下示出水性聚胺基甲酸乙酯樹脂(II)之代表性製法。首先，將具有可形成鹽之基之化合物(a)、和二官能以上之聚異氰酸酯化合物(b)、和多元醇化合物(c)以異氰酸酯基過剩地配合，取得異氰酸酯基終端聚胺基甲酸乙酯預聚物。

羥基與異氰酸酯基之反應為於無溶劑下，或於不與異氰酸酯基反應之溶劑中，以 20~120°C 之範圍內進行。

此時，視需要，可任意添加適量之胺基甲酸乙酯化觸媒。

抑聚劑可列舉氫醌、第三丁基氫醌、甲基醌等。

胺基甲酸乙酯化觸媒可使用例如二月桂酸二丁基錫、辛酸錫、三乙胺、N,N-二甲基苄胺、氫氧化鈉、二乙基鋅四(正丁氧基)鈦等。

反應溶劑以對於異氰酸酯基之惰性有機溶劑中反應為佳，此類有機溶劑可列舉例如丙酮、甲基乙基酮、醋酸乙酯、二噁烷、乙腈、四氫呋喃、苯、甲苯、二甲苯、單乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二甲基亞砷、N-甲基吡咯烷酮等。其可單獨或混合使用。

其次，令此異氰酸酯基終端聚胺基甲酸乙酯預聚物，以具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物(d)反應，則可取得於分子鏈終端具有乙烯性不飽和雙鍵和/或異氰酸酯基，且，具有可形成鹽之基之聚胺基甲酸乙酯預聚物。

於導入具有乙烯性不飽和雙鍵之基之反應、或於導入



## 五、發明說明 ( 16 )

具有乙烯性不飽和雙鍵之基後之其他反應時，亦期望使用氫醌、第三丁基氫醌、甲醌等之抑聚劑。

其次，特此聚胺基甲酸乙酯預聚物中之可形成鹽之基予以中和，並於水中分散，調製水、有機溶劑混合溶液。

前述可形成鹽之基之例所列舉之羧基、磷酸酯化合物 ( I )，具有一般式 ( 1 ) 所示之 ( 甲基 ) 丙烯醯氧基之磷酸酯類予以中和的鹼性化合物可列舉三甲胺、三乙胺等之三烷胺類；二甲基單乙醇胺、二乙基乙醇胺、二乙醇單甲胺等之烷基烷醇胺類；甲基丙烯酸二甲胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙胺基之酯等之鹼性乙烯基單體。

其後，視需要，可添加溶於水或有機溶劑中的交聯劑。

交聯劑可列舉例如乙二胺、哌啶、N-胺乙基哌啶、伸己基二胺、胼、二乙基三胺、三乙基四胺、或四伸乙基五胺等之脂族胺、伸環己基二胺、異佛爾酮二胺、降冰片烷二胺甲基等之脂環族胺、甲苯二胺、二甲苯二胺、伸苯基二胺、三 ( 2-胺乙基 ) 胺、2,6-二胺基吡啶等之芳香族胺、 $\gamma$ -胺丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -二胺丙基三乙氧基矽烷、N- (  $\beta$ -胺乙基 ) - $\gamma$ -胺丙基三甲氧基矽烷、或、N- $\beta$ - ( 胺乙基 ) - $\gamma$ -胺丙基甲基二甲氧基矽烷等之胺基矽烷。

更且，酮亞胺化合物可列舉上述例示之二胺、三胺等之一級胺與異丁基酮之間所脫水生成的酮亞胺化合物。

使用交聯劑將水性聚胺基甲酸乙酯樹脂 ( II ) 予以交聯或鍵延長之其他方法為預先將交聯劑溶解於水相，其次

## 五、發明說明 ( 17 )

將有機溶劑中溶解胺基甲酸乙酯聚合物之有機溶劑於此水相中分散，調製水有機溶劑混合溶液。

其後，將此水有機溶劑混合溶液減壓蒸除有機溶劑，取得具有活化能線硬化性之水性聚胺基甲酸乙酯樹脂(Ⅱ)之水溶液或水分散液。

對於上述二官能以上之聚異氰酸酯化合物之一部分或全部，使用二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯(以下，稱為氫化 MDI)，則可取得使用氫化 MDI 之水性聚胺基甲酸乙酯樹脂(Ⅱ)，特別以使用氫化 MDI 之水性聚胺基甲酸乙酯樹脂(Ⅱ)為耐溶劑性優良，故較佳使用。氫化 MDI 相對於全聚異氰酸酯之配合比率為 25 質量%以上為佳。更且，水性聚胺基甲酸乙酯樹脂(Ⅱ)之乙烯性不飽和基濃度為 1~5 當量/公斤為佳。

### (3) 膠體矽石

本發明活化能線硬化性水性塗料組成物中所用之第三必須成分之膠體矽石，為於水中分散成膠體狀之帶負電之無定型矽石。為了取得膠體矽石之安定的分散狀態可添加胺等。

於本發明中，膠體矽石可使用任何物質，但若將膠體矽石以鋁予以表面處理，則可提高分散性，故為更佳。此類以鋁予以表面處理之膠體矽石可列舉例如「Snotex C」(日產化學工業(株)製)。

膠體矽石之配合量在提高耐溶劑性之方面下，活化能線硬化性水性塗料組成物相對於不揮發成分以 3~60 質

## 五、發明說明 ( 18 )

量 % 為佳，且於重視耐脫脂液性之情形中以 5~25 質量 % 為更佳。

### (4) 活化能線硬化性水性塗料組成物之調製

本發明之活化能線硬化性水性塗料組成物為令磷酸酯化合物 ( I )、水性聚胺基甲酸乙酯樹脂 ( II ) 及膠體矽石於水性溶解中溶解或分散而取得。

水性溶劑為以水做為基本，除了水以外亦可在磷酸酯化合物 ( I )、水性聚胺基甲酸乙酯樹脂 ( II ) 及膠體矽石溶解或分散之範圍中含有有機溶劑。且此有機溶劑可在前述條件範圍內任意選擇，活化能線硬化性水性塗料組成物中之有機溶劑含量由安全性、衛生性、或減少環境污染之意義而言，對於全溶劑，以 5 質量 % 以下為佳。

合成水性聚胺基甲酸乙酯樹脂 ( II ) 時，使用二環己基甲烷 -4,4'-二異氰酸酯做為聚異氰酸酯化合物 ( b ) 時，特別可使用耐溶劑性優良之硬化塗膜故為佳。

更且視需要，可混合活化能線聚合性單體、活化能線聚合性低聚物、公知之活化能線硬化用聚合引發劑、公知之樹脂組成物、胺基塑料、矽烷偶合劑、烯釋劑、界面活性劑、可塑劑、蠟、防止水解劑、乳化劑、塗勻劑、消泡劑、抗氧化劑、抗菌劑等之添加劑、助劑等。更且，視需要亦可混合矽石粉末、氧化鋁等之無機粉末、或公知之染料、顏料等之著色料、防銹顏料、防銹劑等。

此些添加劑可於調製塗料組成物時添加，但如特開平 8-259888 號公報所揭示般，調製本發明所用之水性聚胺

## 五、發明說明 ( 19 )

基甲酸乙酯樹脂(II)時，若於轉相至水前之階段中導入，則即使添加劑為非水溶性化合物時亦可輕易混合。

添加劑於使用矽烷偶合劑時，可取得高耐煮沸性。又，經由此添加可提高塗料組成物之貯藏安定性。

矽烷偶合劑以分子中具有與有機材料之親和性和反應性之官能基、和對於無機材料具有親和性和反應性之烷氧基矽烷基者為佳。

具體而言，可列舉例如乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三(β-甲氧乙氧基)矽烷等之乙烯基矽烷；γ-(甲基丙烯醯氧丙基)三甲氧基矽烷、γ-(甲基丙烯氧丙基)甲基二甲氧基矽烷等之(甲基)丙烯醯氧基矽烷；β-(3,4-乙氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧丙基三甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧丙基三乙氧基矽烷等之環氧矽烷；γ-苯胺丙基三甲氧基矽烷、γ-胺丙基三乙氧基矽烷等之胺基矽烷；γ-氫硫丙基三甲氧基矽烷；異丁基三甲氧基矽烷、正-癸基三甲氧基矽烷、正-十八烷基三甲氧基矽烷等之烷基矽烷等。

於本發明活化成線硬化性水性塗料組成物中添加之矽烷偶合劑，由耐煮沸性優良而言，以γ-(甲基丙烯醯氧丙基)三甲氧基矽烷為特佳使用。

將矽烷偶合劑中之一種以上予以預先混合，或者分別添加。例如，將胺基矽烷與環氧矽烷預先混合，添加。添加量可任意選擇，但取得耐煮沸性及貯藏安定性效果之添加量為該水性塗料組成物相對於不揮發成分以0.1~20

## 五、發明說明（20）

質量%左右為佳。

（塗裝金屬材料）

說明本發明之塗裝金屬材料，具有於金屬材料表面，塗佈本發明之活化能線硬化性水性塗料組成物，且以活化能線令該塗料組成物硬化之硬化塗膜的塗裝金屬材料。

本發明之塗裝金屬材料上之硬化塗膜為磷酸酯基、對於金屬材料表面具有親和性或化學結合性，且，經由活化能線以乙烯性不飽和雙鍵之聚合予以交聯。即，所形成之硬化被膜並非單以乙烯性不飽和雙鍵之聚合所造成之硬化，並且經由磷酸酯基對於金屬材料表面之親和性和化學鍵結則可強力密合。

本發明之塗裝金屬材料可使用於各種用途，表面之硬化塗膜為例如於防止指紋跡附著用途、潤滑鋼板用途、底漆用途、或不需要面漆噴塗之塗膜用途等各種觀點而言保護表面之目的而設置。

硬化塗膜之膜厚並無特別限定，可根據目的而決定，例如，於耐指紋性，不會賦與潤滑性之情形中，通常以 $1\sim 3\mu\text{m}$ 左右之硬化塗膜厚為佳，且於必須確保地線等導電性之情形中，以 $0.5\sim 1\text{-}\mu\text{m}$ 左右之稍薄的硬化塗膜厚為佳。

金屬材料例除了鋼材以外，可列舉鈦、銅、鋁、鋅等之非鐵金屬材料。此些金屬材料為表面亦可經金屬、金屬化合物、非金屬或其混合物所構成之被覆劑予以覆蓋。

## 五、發明說明（21）

被覆劑可使用鋅、鎳、銅、鉻、錫、鉛、鋁、鐵或此些合金等之金屬被覆劑、或、於其中分散矽石、氧化鋁、聚乙二醇、胺等之金屬系被覆劑、磷酸鋅、磷酸鎂、氧化鋁等之金屬化合物被覆劑、陶瓷、石墨、樹脂等之非金屬被覆劑或使用其混合物。使用此些被覆劑，以熔射或鍍層等之方法於金屬材料表面形成被覆層。

具有此些被覆劑之金屬材料中，含有鋅之被覆劑，即以鋅、鋅和其他金屬之合金、磷酸鋅等之鋅化合物等予以覆蓋之金屬材料之情況，對於此金屬材料塗佈本發明之活化能線硬化性水性塗料組成物且於塗膜形成，硬化時，可取得塗膜之表面硬度高，耐溶性優良，對於金屬材料之密合性優良、耐蝕性及加工性優良的塗裝金屬材料。

金屬材料為如先前般，於其表面具有鉻酸酯處理等塗裝前處理之無機被膜的金屬材料，本發明之塗裝金屬材料中所用的金屬材料可使用不具有此些無機被膜的金屬材料。

金屬表面具有鋅之金屬材料之情況為考慮磷酸化合物易與鋅反應，使用此類金屬材料時，於本發明課題之對於金屬材料之密合性和對於塗膜之耐溶劑性之效果中，可達到鉻酸鹽處理時同等或更高之效果，可迴避六價鉻之毒性、環境負荷性之問題。

（塗裝金屬材料之製造方法）

## 五、發明說明（22）

其次，說明關於具有將本發明之活化能線硬化性水性塗料組成物塗佈金屬材料表面之步驟，令該塗料組成物中之溶劑成分揮發形成塗膜之步驟，及，對金屬材料表面之該塗膜照射活化能線之步驟之塗裝金屬材料的製法。

於塗裝金屬材料之製造方法中，通常含有下述步驟之一種以上。

- (1)除去金屬表面之污穢，令塗料組成物之濕潤性和密合性提高之步驟，例如，鹼性脫脂，酸洗，噴砂、噴丸處理、水洗、浴洗、溶劑洗淨、研磨等之公知步驟、
- (2)再提高塗料組成物之濕潤性和密合性之前處理步驟，例如，鉻酸鹽處理、磷酸鋅處理、磷酸鐵處理、其他之磷酸鹽處理，複合氧化被膜處理、Ni和Co等之取代析出處等之公知處理、及將此些處理組合之處理步驟、
- (3)令塗料組成物於金屬材料表面上塗佈、或附著之步驟、
- (4)令金屬材料表面上之塗料組成物中之溶劑揮發形成塗膜之步驟、
- (5)促進塗料組成物中之硬化反應的加熱步驟、
- (6)促進塗膜之硬化反應之活化能線的照射步驟、
- (7)爲了促進前述(4)和/或(5)之步驟而事先將金屬材料預熱之步驟等

本發明之塗裝金屬材料之製造方法中，以前述(3)之步驟、(4)之步驟，及(6)之步驟做爲必須步驟，並將其其他步驟適當組合，則可於金屬材料之表面形成活化能量

## 五、發明說明 ( 23 )

線硬化塗膜。

此些步驟之順序並無特別限制，可根據目的和處理藥劑之種類適當選擇，決定順序即可。本發明之活化能線硬化性水性塗料組成物，因為以活化能線進行組成物的硬化反應，故必須以上述(6)之步驟。

又，其中特別以照射設備費和資金週轉較廉價之紫外線進行硬化則可設計該塗料組成物。

(3)之塗佈步驟可例如以輥塗法、幕塗法、漬浸塗佈、噴霧、刷毛刷塗、靜電塗裝等之公知方法進行。

(4)之溶劑揮發步驟為以風乾、熱風加熱、誘導加熱、近紅外線、遠紅外等之能量線照射、超音波振動等之公知方法進行。

(5)之步驟為例如將(4)步驟所使用之金屬材料予以加熱之方法。

(6)之步驟為活化能線照射步驟，活化能線硬化性水性塗料組成物之塗膜為經由照射紫外線，可見光、電子射線、X射線等之活化能線，則可令該塗膜中之樹脂交聯硬化。

活化能線以紫外線、電子射線為佳。

對塗膜照射電子射線令其硬化時，並非特別必要以聚合引發劑，並使用加速電壓 20~2000keV，較佳為 150~300keV 之電子射線照射裝置，於含有少量氧、或惰性氣體氛圍氣中，以令照射量為 5~200KGy，較佳為 10~100KGy 照射，取得硬化塗膜。



## 五、發明說明（24）

對塗膜照射紫外線時，光源可使用例如水銀燈、氙燈等所得之紫外線，且於空氣中或惰性氣體氛圍氣中硬化。

此時，添加光聚合引發劑。光聚合引發劑之種類可任意選取公知之材料。其添加量亦可任意選擇，例如，該塗料組成物相對於不揮發成分為 0.2~20 質量%左右，以 0.5~10 質量%之範圍為佳。

(7)之步驟為以(4)、(5)所述之加熱金屬材料之方法進行。關於各個步驟之具體條件可適當選擇。

以本發明之活化能線硬化性水性塗料組成物於金屬材料表面上形成塗膜時之塗膜附著量，可根據目的決定。例如，以防止指紋和潤滑鋼板用途為目的之情況為，可將硬化塗膜厚塗裝成 1~3 $\mu\text{m}$  左右。

### 實施例

以下，使用實施例具體敘述本發明。首先，以合成例 1、2，示出前述本發明所使用之水性聚胺基甲酸乙酯樹脂(II)，使用氫化 MDI 之水性聚胺基甲酸乙酯樹脂(II)之合成例，且具體說明。

以下，份為表示質量份，%為表示質量%。又，以下之文中，粘度為表示加德納粘度。

#### [合成例 1]

於具備迴流冷卻管、及氮導入管、溫度計之附有攪拌機之反應器中，放入聚氧乙二醇( $M_n=600$ )2.4 份、2,2-雙(羥甲基)丙酸 19.6 份、聚酯二醇(新戊二醇己二酸酯： $M_n=500$ ) 34.4 份、三羥甲基丙烷 4.4 份、丁基乙基丙

## 五、發明說明 ( 25 )

二醇 9.7 份、Takenate 600 ( 武田製品製：氫化 XDI ) 83.8 份、甲基乙基酮 154.3 份、二丁基錫月桂酸酯 0.008 份並且一邊攪拌一邊以 0.5 小時升溫至 70°C 為止，於 70~75 °C 下反應 3 小時。

其次，於其中加入第三丁基氫醌 0.05 份、Light Ester G-201P ( 共榮社化學 ( 株 ) 製 ) 44.3 份、MEK ( 甲基乙基酮 ) 88.5 份，並以空氣導入管代替氮導入管，再以 70~75°C 每 4 小時加入第三丁基氫醌 0.04 份並反應 10 小時，取得聚胺基甲酸己酯樹脂之溶液。

於此溶液中，慢慢加入三乙胺 14.7 份、純水 516.1 份，於 30°C 保持 2 小時後，加入 Surfinol AK02 ( 大原日信化學工業 ( 株 ) 製 ) 0.5 份並於 50°C 減壓蒸除甲基乙基酮，取得不揮發成分：29.3%，固形成分酸值 40.5 KOHmg/g、加德納粘度：U-V、不飽和濃度為 1.9 當量 / 公斤之透明液體之具有活化能線硬化性之水性聚胺基甲酸乙酯樹脂 ( II ) 水溶液。

### [ 合成例 2 ]

於具備迴流冷卻管、及氮導入管、溫度計之附有攪拌機之反應器中，將聚氧乙二醇 ( Mn=600 ) 3.2 份、內酯聚酯二醇 OD-X-2155 ( Mn=970 大日本油墨化學工業 ( 株 ) 製 ) 42.6 份、2,2-雙 ( 二羥甲基 ) 丁酸 21.14 份、丁基乙基丙二醇 7.1 份、蓖麻油 LM-R ( 豐國製油製 ) 22.9 份、氫化 MDI 47.4 份、甲基乙基酮 170.9 份、辛酸錫 0.02 份一邊攪拌一邊加入且於 70°C 以 0.5 小時升溫，並於

## 五、發明說明 ( 26 )

70~75°C 反應 1 小時。

其後，加入甲醜 0.2 份、Light Ester G-201P (共榮社化學(株)製) 40.3 份、辛酸錫 0.1 份，並以空氣導入管代替氮導入管，再以 70~75°C 繼續反應。

每 4 小時加入第三丁基氫醌 0.04 份及辛酸錫 0.04 份且反應 10 小時，取得聚胺基甲酸乙酯樹脂之溶液。

將其冷卻至 30°C，並於此溶液中，加入三乙胺 14.4 份，並加入純水 530 份，加入 Surfinol AK02 (日信化學工業(株)製) 0.5 份且於 50°C 將甲基乙基酮減壓蒸除，取得不揮發成份：30.0%，固形成份酸值 39.3KOHmg/g，加德納粘度：U，不飽和基濃度為 1.6 當量/公斤之透明液體之具有活化能線硬化性之使用 MDI 的水性聚胺基甲酸乙酯樹脂(II)水溶液。

### [合成例 3]

於具備迴流冷卻管、及氮導入管、溫度計之附有攪拌機之反應器中，將聚氧乙二醇(Mn=600)1.5 份、聚丁二醇 PTMG1000 (Mn=1000，三菱化學(株)製) 42.4 份、2,2-雙(二羥甲基)丁酸 18.6 份，蓖麻油 LM-R (豐國製油製) 20.6 份、氫化 MDI 70.9 份、甲基乙基酮 153.9 份、辛酸錫 0.03 份一邊攪拌一邊加入，且於 70°C 以 0.5 小時升溫，並於 70~75°C 反應 3 小時。

其次，加入甲醜 0.2 份、Light Ester G-201P (共榮社化學(株)製) 29.3 份、辛酸錫 0.1 份，並以空氣導入管代替氮導入管，再以 70~75°C 繼續反應。

## 五、發明說明（27）

每 4 小時加入第三基氫醌 0.04 份及辛酸錫 0.04 份且反應 10 小時，取得聚胺基甲酸乙酯樹脂之溶液。

將其冷卻至 30℃，並於此溶液中，加入三乙胺 12.7 份，並加入純水 477.0 份，加入 Surfinol AK02（日信化學工業（株）製）0.5 份且於 50℃ 將甲基乙基酮減壓蒸除，取得不揮發成份：30.0%，固形成分酸值 44.2 KOHmg/g，加德納貼度：V-W，不飽和基濃度為 1.5 當量/公斤之透明液體之具有活化能線硬化性之使用 MDI 的水性聚胺基甲酸乙酯樹脂（Ⅱ）水溶液。

其次使用合成例 1~3 所得之水性聚胺基甲酸乙酯樹脂（Ⅱ）所調製之本發明之活化能線硬化性水性塗料組成物，於金屬材料上塗佈硬化所得之塗裝金屬材料的評價結果（實施例）與比較例共同說明。

[實施例 1~4、比較例 1~3]

根據表 1，調製含有磷酸酯化合物（Ⅰ）、水性聚胺基甲酸乙酯樹脂（Ⅱ）及膠體矽石之本發明活化能線硬化性水性塗料組成物（實施例 1~4）。又，調整不含有磷酸酯化合物（Ⅰ）、膠體矽石任一者之活化能線硬化性水性塗料組成物做為比較例（比較例 2、3）。

又，不具有乙烯性不飽和基，且於分子中具有鹽之基之加工性良好之水性聚胺基甲酸乙酯樹脂之比較例為使用防止指紋跡用塗料等所用之大日本油墨化學工業（株）製之水性胺基甲酸乙酯樹脂「SPENSOL：L-512」。此樹脂之不揮發成分 30%。表 1 中記載為「水性聚胺基

## 五、發明說明 ( 28 )

甲酸乙酯」。

( 比較例 1 )

尚，表 1 中記載之水性樹脂以外的各配合成分為如下述。表中之數值除了%表示以外，全部表示質量份。

Kayamer-PM21：日本化藥（株）製，具有甲基丙烯酸醯氧基之磷酸酯

Irugacure 184：Ciba Specialty Chemicals 製，光聚合引發劑、1-羥基環己基苯基酮

NUC-Silicon A-174：日本 Uniker（株）製，矽烷偶合劑之  $\gamma$ -甲基丙烯酸醯氧丙基三甲氧基矽烷

Sunotex：日產化學（株）製鋁處理膠體矽石

Aguacer 537：Bicchemy Japan、水分散烯烴系蠟

FZ-3153：日本 Uniker（株）製、矽乳液

表 1

	固形成分%	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
水性胺基甲酸乙酯樹脂(II)	29.3%		102.4					
使用氫化 MDI 之水性聚胺基甲酸乙酯樹脂(II)	30.0%	100.0		100.0			100.0	100.0
使用 PIMG、氫化 MDI 之水性聚胺基甲酸乙酯樹脂(II)	30.0%				100.0			
聚胺基甲酸乙酯	30.0%					100.0		
Kayamer PM21	100.0%	3.0	3.0	3.0	3.0		3.0	

## 五、發明說明 ( 29 )

三乙胺		1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	1.0	
Irugacure 184		1.2	1.2	0.0	1.2	0.0	1.2	1.2
SunotexC	20.0%	15.0	15.0	15.0	15.0	0.0		15.0
異丙醇		3.6	3.6			0.0	3.6	3.6
NUC- Silicon 174	100.0%	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Aquacer 537	30.0%	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
FZ-3153	20.0%	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
純水		59.6	57.2	64.4	63.2	53.4	59.6	48.6
合計		189.0	189.0	189.0	189.0	159.0	174.0	174.0

## [塗裝金屬材料之製作]

使用調整之塗料組成物及上述水性胺基甲酸乙酯樹脂，並依據下列所述之方法，於金屬材料表面形成塗膜。

塗裝對象之金屬材料可使用未設置塗裝前處理層之 0.8mm 板厚之電鍍鋅鋼板（以下，稱為未處理電鍍鋅鋼板）、同樣板厚之未設置塗裝前處理層之熔融鍍鋅鋼板（以下，稱為未處理熔融鍍鋅鋼板）、及同樣之板厚且施以鉻酸處理（附著量：以金屬鉻換算為約  $10\text{mg}/\text{m}^2$ ）之電鍍鋅鋼板。關於上述之未處理鍍鋅鋼板，使用以甲基乙基酮除去板之防銹油膜之鋼板。

塗裝金屬材料之調製為對於上述之金屬材料，於實施例 1、2、4，比較例 2、3 中將不揮發成分調製成 20% 之活化能線硬化性水性塗料組成物，使用 Draw down Lot#3，塗佈成硬化塗膜厚為約  $1\mu\text{m}$ ，並以送風乾燥機於  $80^\circ\text{C}$  乾燥 2 分鐘。其次，使用 120W 高壓水銀燈，照

## 五、發明說明 ( 30 )

射 130 mJ/cm<sup>2</sup> ( 輸送帶速度 10m ) 之紫外線令塗膜硬化。

比較例 1 為將不揮發成分調整成 20% 之水性塗料組成物，使用 Draw down Lot#3，塗佈成硬化塗膜厚為約 1  $\mu$  m，並以送風乾燥機於 200°C 乾燥 2 分鐘。

實施例 3 為與前述實施例 1、2、比較例 2、3 同樣塗佈，乾燥後，使用岩崎電氣製 Electrocurtain，照射加速電壓 165kV，照射量 30kGy ( 灰色 ) 之電子射線，令塗膜硬化。

表 2 及表 3 記載之「未電鍍鋼板」為表示 0.8mm 厚之未處理電鍍鋅鋼板，「未熔鋅鋼板」為表示 0.8mm 厚之未處理熔融鍍鋅鋼板，「Cr 鋅鋼板」為表示 0.8mm 厚且施以鉻酸處理的電鍍鋅鋼板。

耐溶劑試驗為使用利用未處理鍍鋅鋼板及施以鉻酸處理之電鍍鋅鋼板的塗裝金屬材料，且密合性試驗、加工性試驗為使用利用未處理熔融鍍鋅鋼板、未處理電鍍鋅鋼板及施以鉻酸處理之電鍍鋅鋼板的塗裝金屬材料。

耐乙醇性為於耐溶劑試驗之溶劑中使用試藥一級乙醇，耐 MEK 性為於耐溶劑試驗之溶劑中使用試藥一級甲基乙基酮。

硬化塗膜之耐溶劑性試驗 ( 機械摩擦試驗 )、密合性試驗 ( 棋盤格玻璃紙膠帶剝離試驗 )、加工性試驗 I ( 棋盤孔約里克森加工性試驗 )，及、加工性試驗 II ( 管鉗彎折加工試驗 )、加工性試驗 II ( 深拉伸加工試驗 )

## 五、發明說明 ( 31 )

、耐脫脂液性試驗、耐蝕性試驗為以下列順序進行。其結果示於表 2 及表 3。

### [耐溶劑性試驗 ( 機械摩擦試驗 ) ]

作成 5x13 公分之塗裝金屬材料的試驗片，於 Rubbing Tester: I 型(太平理化工業(株)製)之冒口，將脫脂綿 0.8 克以 4.5x3.5 公分之紗布包住安裝，以含有溶劑、加以 300 克之荷重摩擦規定之次數(10、20、50、60 次)，判定是否露出頭道層。

◎：完全無露出部分，摩擦痕跡亦不明顯

○：雖完全無露出部分，但有摩擦痕跡

△：有到達頭道層之痕跡程度之部分

x：塗膜剝離且露出頭道層

### [密合性試驗 ( 棋盤格玻璃膠帶試驗 ) ]

於塗裝金屬材料試驗片之塗膜中央部，使用刀片以 1mm 間隔分別於縱橫切引出 11 根貫穿塗膜的平行線，並於 1 平方公分中設置分量 100 個之棋盤格。其次，於棋盤格上壓粘玻璃膠帶並且急速剝離。求出試驗片的剝離面積，求出棋盤格上殘存之塗膜面積，並以百分率表示。

### [ 加工性試驗 I ( 煮沸 - 棋盤孔約里克森加工性試驗 ) ]

預先於煮沸 3 小時之 5x15 公分塗裝金屬材料試驗片之邊緣至 3 公分之中央，以上述棋盤孔作成方法相同之方法於塗膜上作成棋盤格，並將棋盤格中央部以約里克森試驗機擠出 5 公分。同上述將棋盤格部分予以玻璃膠帶剝離，求出棋盤格上殘存之塗膜面積，並以百分率表示。



## 五、發明說明 ( 32 )

[加工性試驗Ⅱ (管鉗彎折加工試驗)]

使用 5x15 公分之塗裝金屬材料試驗片，又，準備與試驗片相同厚度之 T 設定板，並以塗裝面為外側，其間夾住 0~數枚之 T 設定板令其彎曲 180 度，並以管鉗夾住壓彎。夾住枚數 0 為 0T、1 枚為 1T、2 枚為 2T、3 枚為 3T。彎曲部進行玻璃膠帶剝離試驗，並將不會剝離之最小 T 設定板枚數視為加工性指標。

[加工性試驗Ⅲ (深拉伸加工試驗)]

以拉伸比 2.0、潤滑油無塗油實施圓筒拉伸後，以刀片將軀體部以 2mm 間隔分別於縱橫切引出 6 根貫穿塗膜的平行線，並於 1 平方公分中設置分量格 25 個之棋盤格。其次，於棋盤格上壓粘玻璃膠帶並且急速剝離，評價加工後之塗膜附著性。評價點為以殘存的分量格數表示。

[耐脫脂液性試驗]

將脫脂劑 FC-4480 (日本 Percalising (株) 製) 18 克溶解於 1 公升離子交換水之以脫脂液於 45℃ 加溫，並於其中浸入塗裝金屬材料之試驗片 (5x13) 3 分鐘。以目視判定此試驗片水洗、乾燥後之塗膜狀態。

○：於試驗前後塗膜狀態未察見變化。

△：察見塗膜之剝離。

×：塗膜之一部分為溶解。

[耐蝕性試驗]

將塗裝金屬材料之試驗片面 (5x15 公分) 依據 JIS Z 2371

## 五、發明說明 ( 33 )

所記載之鹽水噴霧試驗方法，於氬圍氣溫度 35℃ 下，對試驗片吹以 5%NaCl 水溶液，並根據 72 小時後之白銹發生率，進行以下之評價。

- ◎：白銹發生率 未滿 10%  
 ○：白銹發生率 10%以上未滿 20%  
 △：白銹發生率 20%以上未滿 30%  
 ×：白銹發生率 30%以上

表 2

	底板	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
耐乙醇性 5 回	未電鍍鋼板	◎	◎	◎	◎	×	◎	○
耐乙醇性 10 回	未電鍍鋼板	◎	◎	◎	◎	×	◎	×
耐乙醇性 20 回	未電鍍鋼板	◎	◎	◎	◎	×	◎	×
耐乙醇性 50 回	未電鍍鋼板	○	○	○	◎	×	○	×
耐乙醇性 60 回	未電鍍鋼板	○	△	○	○	×	×	×
耐MEK 性 10 回	未電鍍鋼板	◎	◎	◎	◎	×	◎	○
耐MEK 性 20 回	未電鍍鋼板	◎	◎	◎	◎	×	◎	×
耐MEK 性 50 回	未電鍍鋼板	○	○	○	◎	×	○	×
耐MEK 性 60 回	未電鍍鋼板	○	△	○	○	×	×	×
耐合性	未熔鍍鋼板	100	100	100	100	100	100	100
密合性	未電鍍鋼板	100	100	100	100	100	100	100
加工性試驗 I	未熔鍍鋼板	100	100	100	100	32	100	100
加工性試驗 I	未電鍍鋼板	100	100	100	100	35	100	100
加工性試驗 II	未熔鍍鋼板	0T	0T	0T	0T	0T	0T	1T
加工性試驗 II	未電鍍鋼板	0T	0T	0T	0T	0T	0T	0T

## 五、發明說明 ( 34 )

加工性試驗Ⅲ	未熔鋅鋼板	25/25	25/25	25/25	25/25	2/25	25/25	5/25
加工性試驗Ⅲ	未電鋅鋼板	25/25	25/25	25/25	25/25	2/25	25/25	5/25
耐脫脂液性	未熔鋅鋼板	△	△	△	○	○	△	△
耐脫脂液性	未電鋅鋼板	△	△	△	○	○	△	△
耐蝕性	未熔鋅鋼板	○	○	○	○	○	△	○
耐蝕性	未電鋅鋼板	○	○	○	○	○	△	○

表 3

	底板	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
耐乙醇性 5 回	Cr 鋅鋼板	◎	○	◎	◎	×	○	△
耐乙醇性 10 回	Cr 鋅鋼板	○	○	○	○	×	○	×
耐乙醇性 20 回	Cr 鋅鋼板	○	○	○	○	×	○	×
耐乙醇性 50 回	Cr 鋅鋼板	△	△	△	△	×	×	×
耐乙醇性 60 回	Cr 鋅鋼板	×	×	×	×	×	×	×
耐MEK 性 10 回	Cr 鋅鋼板	◎	○	◎	◎	×	○	○
耐MEK 性 20 回	Cr 鋅鋼板	○	○	○	○	×	○	×
耐MEK 性 50 回	Cr 鋅鋼板	○	△	○	○	×	△	×
耐MEK 性 60 回	Cr 鋅鋼板	△	×	△	△	×	×	×
密合性	Cr 鋅鋼板	100	100	100	100	100	100	73
加工性試驗 I	Cr 鋅鋼板	100	100	100	100	22	100	70
加工性試驗 II	Cr 鋅鋼板	0T	0T	0T	0T	0T	0T	1T
加工性試驗Ⅲ	Cr 鋅鋼板	25/25	25/25	25/25	25/25	10/25	25/25	5/25
耐脫脂液性	Cr 鋅鋼板	△	△	△	○	○	△	△
耐蝕性	Cr 鋅鋼板	○	○	○	○	○	○	○

## 五、發明說明 ( 35 )

由表 2、3 可知，於此次試驗中最嚴格耐溶劑性試驗之耐乙醇性 60 回摩擦試驗、耐 MEK 性 60 回摩擦試驗中，比較例任一者均為×，相對地，實施例 1、3、4 為○，實施例 2 為△，故使用本發明水性塗料組成物之塗膜為耐溶劑性優良。

又，各實施例均於被膜密合性、加工性試驗 I、加工試驗 II、加工試驗 III、耐蝕性均取得優良成績，由此，可知不僅耐溶劑性，於密合性、嚴格加工後之被膜密合性、耐藥液性、耐蝕性均優良。

又，由耐溶劑性試驗、密合性試驗、加工性試驗之結果可知，不具有鉻酸鹽處理被膜之金屬材料為對於金屬材料之密合性和塗膜之耐溶劑性之效果中，達到與進行鉻酸鹽處理時同等或以上之效果。

### 產業上之可利用性

本發明之活化能線硬化性水性塗料組成物為安全性高，且可改善作業環境的水性類型，於水性塗料之以往弱點之耐乙醇性、耐 MEK 性等之耐溶劑性優良，且對於金屬材料表面之密合性優良，可用於塗料、塗層劑、油墨、底漆塗層、固定劑等用途。又，本發明之塗裝金屬材料為於金屬材料表面，具有噴塗該水性塗料組成物，並以活化能線令其硬化之硬化塗膜的塗裝金屬材料，耐溶劑性、對於金屬材料表面之密合性、加工後密合性特別優良，可適於包含嚴苛深拉伸加工之各種成形加工用途。

四、中文發明摘要（發明之名稱：活化能線硬化性水性塗料組成物，

塗裝金屬材料及其製法

提供安全性優良、及、被認為二律相反之對於金屬表面的密合性、耐蝕性、特別為嚴格加工後之密合性和耐溶劑性，特別為對於高極性醇類之耐性可兩者成立之優良的活化能線硬化性水性塗料組成物。本發明之組成物為含有：(1)具有乙烯性不飽和雙鍵之磷酸酯化合物、(2)合併具有乙烯性不飽和雙鍵，和可形成鹽之基之水性聚胺基甲酸乙酯樹脂、及(3)膠體矽石。

英文發明摘要（發明之名稱：

RADIATION CURABLE AQUEOUS COATING COMPOSITION, COATED METAL MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

The present invention provides an excellent radiation curable aqueous coating composition, which is highly safe and can make the adhesion to a metal surface and the corrosion resistance compatible which have been considered to conflict with each other, particularly adhesion after severe working and solvent resistance, and particularly durability to alcohols having high polarity. The composition of the present invention contains (1) a phosphoric acid ester compound having an ethylenically unsaturated double bond, (2) an aqueous polyurethane resin having both an ethylenically unsaturated double bond and a group capable of forming a salt, and (3) colloidal silica.

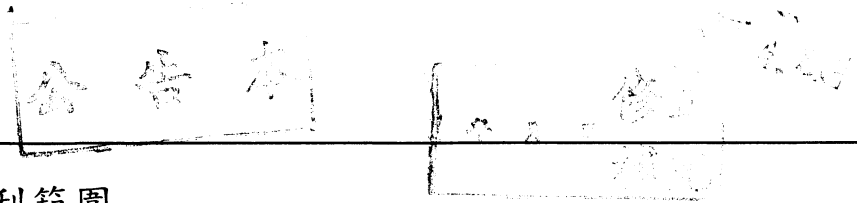
申請日期	91. 7. 16
案號	91115821
類別	C09D 4/00, 5/00

(以上各欄由本局填註)

公告本

## 發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	活化能線硬化性水性塗料組成物、塗裝金屬材料及其製法
	英文	RADIATION CURABLE AQUEOUS COATING COMPOSITION, COATED METAL MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR
二、發明 創作人	姓名	1.田中重弘(Shigehiro TANAKA) 5.山岡育郎(Ikuro YAMAOKA) 2.高瀬正則(Masanori TAKASE) 6.森陽一郎(Yoichiro MORI) 3.松尾弘司(Hiroshi MATSUO) 7.大原伸一(Shin-ichi OHARA) 4.金井洋(Hiroshi KANAI) 8.藤井正(Tadashi FUJII)
	國籍	1~8.皆屬日本
三、申請人	住、居所	1.日本國埼玉縣北足立郡吹上町富士見 2-8-1-401 2.日本國埼玉縣蓮田市東 5-8-9-208 3.日本國埼玉縣鳩ヶ谷市桜町 4-5 東公団 2-208 4.日本國千葉縣富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開發本部內 5.日本國千葉縣富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開發本部內 6.日本國千葉縣富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開發本部內 7.日本國埼玉縣さいたま市(埼玉市)本郷町 17-1 8.日本國埼玉縣戸田市笹目 1-15-18
	姓名 (名稱)	1.大日本油墨化學工業股份有限公司 (大日本インキ化学工業株式会社) DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC. 2.新日本製鐵股份有限公司 (新日本製鐵株式会社) NIPPON STEEL CORPORATION
代 表 人 姓 名	國籍	1~2 皆屬日本
	住、居所 (事務所)	1.日本國東京都板橋區坂下 3 丁目 35 番 58 號 2.日本國東京都千代田區大手町二丁目 6 番 3 號
代 表 人 姓 名	住、居所	1.奧村晃三(Kozo OKUMURA) 2.萬谷興亞(Okitsugu MANTANI)
	代 表 人 姓 名	1.奧村晃三(Kozo OKUMURA) 2.萬谷興亞(Okitsugu MANTANI)



## 六、申請專利範圍

第 91115821 號「活化能線硬化性水性塗料組成物、塗裝金屬材料及其製法」專利案

(2008 年 4 月 29 日修正)

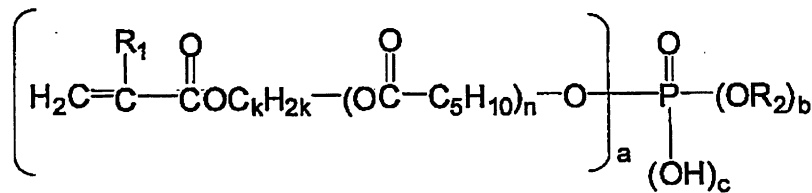
### 六、申請專利範圍

1. 一種活化能線硬化性水性塗料組成物，其特徵為含有：

- (1) 具有乙烯性不飽和雙鍵之磷酸酯化合物，相對於組成物之不揮發成分為 1~30 質量%，
- (2) 兼具乙烯性不飽和雙鍵，和可形成鹽之基的水性聚胺基甲酸乙酯樹脂，及
- (3) 膠體矽石，相對於不揮發成分為 3~60 質量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之活化能硬化性水性塗料組成物，其中該具有乙烯性不飽和雙鍵之磷酸酯化合物為具有如一般式(1)所示之(甲基)丙烯酸醯氧基之磷酸酯類；

一般式(1)



(式中，R<sub>1</sub> 為表示氫原子或甲基，R<sub>2</sub> 為表示碳數 1~8 個之烷基，k 為表示 2~12 之整數，n 為表示 0~3 之整數，a + b + c = 3，且，a 為表示 1~3 之整數，b 為表示 0~2 之整數)。

## 六、申請專利範圍

3. 如申請專利範圍第 1 項之活化能線硬化性水性塗料組成物，其中該膠體矽石為於水中分散之帶負電的無定型矽石。
4. 如申請專利範圍第 1 項之活化能線硬化性水性塗料組成物，其中該水性聚胺基甲酸乙酯樹脂之聚異氰酸酯成分之一部分或全部為二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯。
5. 如申請專利範圍第 1 項之活化能線硬化性水性塗料組成物，其中該水性聚胺基甲酸乙酯樹脂之多元醇成分之一部分為聚丁二醇。
6. 如申請專利範圍第 1 項之活化能線硬化性水性塗料組成物，其中該膠體矽石為經鋁予以表面處理。
7. 一種塗裝金屬材料，具特徵為於金屬材料表面，具有令如申請專利範圍第 1~6 項中任一項之活化能線硬化性水性塗料組成物以活化能線硬化而成的塗膜。
8. 如申請專利範圍第 7 項之塗裝金屬材料，其中該金屬材料為於表面具有被覆劑之金屬材料。
9. 如申請專利範圍第 8 項之塗裝金屬材料，其中該被覆劑為鋅、鋅和其他金屬之合金、或鋅化合物。
10. 如申請專利範圍第 9 項之塗裝金屬材料，其中該金屬材料為未施以鉻酸鹽處理之鋼板。
11. 一種塗料金屬材料之製法，其特徵為具有將如申請專利範圍第 1~6 項中任一項之活化能線硬化性水性塗



## 六、申請專利範圍

料組成物於金屬材料表面塗佈之步驟，令該塗料組成物中之溶劑成分揮發形成塗膜之步驟、及對該塗膜照射活化能線之步驟。