

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 28/00

C23C 22/48



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03815678.4

[43] 公开日 2005 年 9 月 7 日

[11] 公开号 CN 1665958A

[22] 申请日 2003.7.2 [21] 申请号 03815678.4

[30] 优先权

[32] 2002.7.2 [33] JP [31] 193282/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/008429 2003.7.2

[87] 国际公布 WO2004/005579 日 2004.1.15

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.31

[71] 申请人 新日本制铁株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 植田浩平 金井洋 木全芳夫

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 1 页

[54] 发明名称 具有优异的受压可成形性的预涂覆金属板及其生产方法

[57] 摘要

一种具有优异受压可成形性的预涂覆金属板，其包含在其一个表面或两个表面上都具有通过涂布并干燥如下处理液而形成的化学转化层的金属板，所述处理液以固体含量形式包含 (a) 至少一种硅烷偶联剂及其水解缩合物，(b) 水可分散的二氧化硅，(c) 至少锆化合物和钛化合物之一，以及 (d) 水溶性树脂作为必要组分；并且具有在其上面进一步形成的涂层，其中每 100 重量份树脂固体含量，涂层包含从 1 至 140 重量份的磷酸铝系颜料；及其生产方法。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种具有优异受压可成形性的预涂覆金属板，其中在该金属板的一个表面或两个表面上都具有通过涂布并干燥如下处理液而形成的化学转化层，所述处理液以固体成分形式包含作为必要组分的(a)至少一种硅烷偶联剂及其水解缩合物，(b)水可分散的二氧化硅，(c)至少锆化合物和钛化合物之一，以及(d)水溶性树脂；并且在该转化层上面进一步形成涂层，该涂层中每100重量份树脂固体含量，包含1至140重量份的磷酸铝系颜料。

2、权利要求1的具有优异受压可成形性的预涂覆金属板，其中所述处理液进一步包含磷酸根离子。

3、权利要求1的具有优异受压可成形性的预涂覆金属板，其中所述涂层中包含的磷酸铝系颜料是三聚磷酸二氢铝。

4、权利要求1或3的具有优异受压可成形性的预涂覆金属板，其中除了磷酸铝系颜料外，所述涂层还包含防锈颜料，并且磷酸铝系颜料和防锈颜料的总含量是每100重量份树脂固体含量为140重量份或以下。

5、权利要求4的具有优异受压可成形性的预涂覆金属板，其中所述涂层中包含的防锈颜料是钙离子交换的二氧化硅。

6、权利要求1-5之一的具有优异受压可成形性的预涂覆金属板，其中所述金属板是在其一个表面或两个表面上都具有镀层的金属板。

7、一种生产具有优异受压可成形性的预涂覆金属板的方法，其包含在金属板的一个表面或两个表面上涂布包含作为必要组分的下列组分的处理液：(a) 硅烷偶联剂和/或其水解缩合物，(b) 水可分散的二氧化硅，(c) 锆化合物和/或钛化合物，以及(d)水溶性树脂；干燥该处理液，形成化学转化层；在该化学转化层上面涂覆每 100 重量份树脂固体含量包含 1 至 140 重量份磷酸铝系颜料的涂层材料；以及干燥并由此固化涂层材料。

8、权利要求 7 的生产具有优异受压可成形性的预涂覆金属板的方法，其中所述处理液进一步包含磷酸根离子。

9、权利要求 7 的生产具有优异受压可成形性的预涂覆金属板的方法，其中所述涂层材料进一步包含防锈颜料，并且所述防锈颜料和磷酸铝系颜料的总含量是每 100 重量份树脂固体含量为 140 重量份或以下。

10、一种外观上具有涂层的成型物品，其通过切割并受压成形权利要求 1—6 之一的预涂覆金属板来获得。

11、一种生产成型物品的方法，其包括切割并受压成形权利要求 1—6 之一的预涂覆金属板，并且保持所成型物品上的涂层而不除去。

具有优异的受压可成形性的预涂覆金属板及其生产方法

技术领域

本发明涉及具有优异的受压可成形性和耐腐蚀性的经表面处理的金属材料。

背景技术

代替用于家用器具、建筑材料、汽车等的在加工后通过涂覆获得的传统后处理产品，现今使用具有彩色涂层的预涂覆金属。预涂覆金属板通过在金属经过预处理的金属板上施用涂层材料来获得，并且该金属板在用涂层材料覆盖后通常被切割并受压成形，然后使用。因此，预涂覆金属板在金属没有被涂层覆盖而是暴露的切割端面部分具有耐腐蚀性的问题，并且在受压成形期间具有涂层下落的问题。但是，这些问题可以通过对金属施用铬处理作为预处理，并且形成含有六价铬系防锈颜料涂层的方法来解决。目前通常使用这种金属板。

但是，从铬处理中可能溶解出的六价铬，或者来自含有六价铬系防锈颜料涂层的涂层材料层引起的环境问题考虑，日益需要无铬的化学转化处理和不含六价铬的无铬涂层材料层。特开 2001-316845 号公报公开了一种提供预涂覆金属板的技术，其在工作部分具有优异附着力并且通过使用含有硅烷偶联剂和/或其水解缩合物、水可分散的二氧化硅，以及锆化合物和/或钛化合物来代替铬处理，从而具有高的耐腐蚀性。另一方面，特开 9-12931 号公报公开了一种提供预涂覆不锈钢板的技术，其通过施用聚酯基或环氧基涂层材料而在切割端面部分具有优异的耐腐蚀性，其中组合使用磷酸基防锈颜料和铁交换二氧化硅基防锈颜料来代替六价铬系防锈颜料。

特开 2001-316845 号公报公开的化学转化技术在 Erichsen 试验或 T-弯曲试验中确保了对工作部分的优异附着性，但是存在如下问题：当实施由深拉表示的受压成形时，与接受铬处理的预涂覆金属板相比，所述涂层被压模磨伤并且容易脱离。另一方面，特开 9-12931 号公报公开的技术使用磷酸锌进行化学转化处理，因而具有如下问题：与接受铬处理的预涂覆金属板相比，工作部分上的涂层附着力不足，当实施受压成形时，涂层由于被压模磨伤而容易脱离。

本发明的一个目的是解决传统技术中的这些问题，并且提供了一种不含有六价铬的预涂覆金属板，但是表现出优异的耐腐蚀性并且具有优异的受压可成形性。本发明的目的包括提供一种预涂覆金属板的生产方法。

发明内容

本发明人已经发现当从处理液中形成化学转化层时，所述处理液包含(a) 硅烷偶联剂和/或其水解缩合物，(b) 水可分散的二氧化硅，以及(c) 锆化合物和/或钛化合物作为必要组分，并且包含(d) 水溶性树脂，并且进一步在其上面形成包含磷酸铝系颜料的涂层，可以获得不仅在耐腐蚀性方面而且在受压可成形性方面非常优异的复合涂层。

认为受压成形期间涂层被受压模磨伤的现象被认为是预涂覆金属板上涂层在高负载下被压模摩擦，以至于所述涂层接受剪切应力的现象，通过剪切应力涂层从金属板上剥离，或者涂层自身导致附着失败，形成缺陷。当包含磷酸铝系颜料的涂层材料被涂布到上面具有如上所述(a)、(b)、(c)和(d)的化学转化层的不锈钢板上，并且干燥且固化时，化学转化层中的组分(a)、(b)、(c)和(d)以及化学转化层上涂层中的磷酸铝在干燥和固化步骤期间，在其界面上彼此反应，通过这种反应化学转化层和其上面涂层之间的附着力显著降低；此外，磷酸铝内在的机械性质提供了涂层增加的耐剪切应力，并且通过上面的协同

作用显著增强了对预涂覆金属板受压成形时磨伤的耐性。

本发明基于下面的结果来实现。本发明的要旨在于以下方面。

(1) 具有优异受压可成形性的预涂覆金属板，其包括的金属板在其一个表面或两个表面上都具有通过涂布并干燥处理液而形成的化学转化层，该处理液以固体含量形式包含(a) 至少一种硅烷偶联剂及其水解缩合物，(b) 水可分散的二氧化硅，(c) 至少锆化合物和钛化合物之一，以及(d) 水溶性树脂作为必要组分；并且具有在其上面进一步形成的涂层，其每 100 重量份树脂固体含量包含从 1 至 140 重量份的磷酸铝系颜料。

(2) 如上面(1)所述的具有优异受压可成形性的预涂覆金属板，其中所述处理液进一步包含磷酸根离子。

(3) 如上面(1)所述的具有优异受压可成形性的预涂覆金属板，其中涂层中包含的所述磷酸铝系颜料是三聚磷酸二氢铝。

(4) 如上面(1)或(3)所述的具有优异受压可成形性的预涂覆金属板，其中除了磷酸铝系颜料外，所述涂层还包含防锈颜料，并且磷酸铝系颜料和防锈颜料的总含量是每 100 重量份树脂固体含量为 140 重量份或以下。

(5) 如上面(4)所述的具有优异受压可成形性的预涂覆金属板，其中涂层包含的所述防锈颜料是钙离子交换的二氧化硅。

(6) 如上面(1)至(5)任何一项所述的具有优异受压可成形性的预涂覆金属板，其中所述金属板是在一个表面或两个表面上都具有镀层的金属板。

(7) 一种生产具有优异受压可成形性的预涂覆金属板的方法，其包含涂布包含下列组分的处理液：(a) 硅烷偶联剂和/或其水解缩合物，(b) 水可分散的二氧化硅，(c) 锆化合物和/或钛化合物，以及(d) 水溶性树脂作为金属板一个表面或两个表面上的必要组分；干燥处理液，形成化学转化层；在其上面施用每 100 重量份树脂固体含量包含从 1

至 140 重量份磷酸铝系颜料的涂层材料；以及干燥并因此固化涂层材料。

(8) 如上面(7)所述的生产具有优异受压可成形性的预涂覆金属板的方法，其中所述处理液进一步包含磷酸根离子。

(9) 如上面(7)所述的生产具有优异受压可成形性的预涂覆金属板的方法，其中所述涂层材料进一步包含防锈颜料，并且防锈颜料和磷酸铝系颜料的总含量是每 100 重量份树脂固体含量为 140 重量份或以下。

(10) 一种外观上具有涂层的成型物品中，其通过切割并受压成形上面(1)至(6)任何一项所述的预涂覆金属板来获得。

(11) 一种生产成型物品的方法，其包含切割并受压成形上面(1)至(6)任何一项所述的预涂覆金属板，并且保持所成型物品上涂层而不除去。

附图说明

图 1 是本发明具有优异受压可成形性的预涂覆金属板的示意截面图。图 1 中，1 是金属板，2 是化学转化层，并且 3 是预涂覆层。

图 2 是图 1 预涂覆金属板受压成型物品的截面图。在该图中，附图标记与图 1 中相同。

具体实施方式

本发明人已经对具有在受压成形时不太受压模磨伤的涂层的无铬预涂覆金属板做了大量的观察，结果已经发现受压成形时涂层受压模磨伤并脱离的现象被预涂覆金属板显著改善，其金属板在其一个表面或两个表面上都具有通过涂布并干燥处理液而形成的化学转化层，处理液以固体含量形式包含(a) 至少一种硅烷偶联剂及其水解缩合物，(b) 水可分散的二氧化硅，(c) 至少锆化合物和钛化合物之一，

以及(d) 水溶性树脂作为必要组分；并且具有在其上面进一步形成的包含磷酸铝系颜料的涂层。

认为受压成形时涂层受压模磨伤并脱离的现象是由于在高负载下压模摩擦涂层时作用在预涂覆金属板的涂层上的剪切力而发生的。因此，使用两种方法来改善这种现象。一种是增加涂层和金属之间附着强度的方法；另一种是降低作用在涂层上的剪切力，使之更少传递到涂层和金属坯之间界面，即涂层分离面上的方法。为什么当本发明的预涂覆金属板被受压成形时，涂层不太受压模磨伤的原因还不是特别清楚，但是推测是因为涂层的附着力受到来自具有较高附着性质的化学转化层和含有能够对涂层施加影响的磷酸铝系颜料的涂层组合的协同作用所显著增强，同时由于磷酸铝系颜料的内在机械性质，涂层中产生的剪切力在受压成形时不太传递到涂层和金属坯之间界面上。

本发明预涂覆金属板的化学转化层通过涂布并干燥包含下列组分作为必要组分的处理液来形成：(a) 至少一种硅烷偶联剂及其水解缩合物，(b) 水可分散的二氧化硅，(c) 至少锆化合物和钛化合物之一，以及(d) 水溶性树脂。本文中使用的硅烷偶联剂水解缩合物意指通过原材料硅烷偶联剂的水解缩合而获得的硅烷偶联剂低聚物。

可以在本发明中使用的硅烷偶联剂没有具体限制，其优选的实例包括乙烯甲氧基硅烷、乙烯三甲氧基硅烷、乙烯乙氧基硅烷、乙烯三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯氧丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、N-(1,3-二甲基丁二烯(-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺)、N,N'-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺、N-(β -氨基乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧丙基甲基二甲氧基硅烷、

2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯氧丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷和 N-[2-(乙烯苄基氨基)乙基]-3-氨基丙基三甲氧基硅烷。

在这些硅烷偶联剂中，更优选的是乙烯甲氧基硅烷、乙烯三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯氧丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、N-(1,3-二甲基丁二烯(-3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺和 N,N'-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺。这些硅烷偶联剂之一及其水解缩合物可以单独使用或者两种或多种组合使用。所述硅烷偶联剂或其水解缩合物具有增强金属板耐腐蚀性和附着性的活性。

可以在本发明中使用的水可分散的二氧化硅没有具体限制，但优选是杂质如钠减少的且是弱碱的球形二氧化硅、链式二氧化硅或氧化铝修饰的二氧化硅。球形二氧化硅的实例包括胶体二氧化硅，例如“SNOWTEX N”和“SNOWTEX UP”（两者均由 Nissan Chemicals Industries, Ltd.生产），以及煅制二氧化硅，例如“AEROSIL”（由 Nippon Aerosil 生产）。链式二氧化硅的实例包括二氧化硅凝胶，例如“SNOWTEX PS”（由 Nissan Chemicals Industries, Ltd.生产）。氧化铝修饰的二氧化硅的实例包括商购的二氧化硅凝胶，例如“Adelite AT-20A”（由 Asahi Denka Kogyo K.K.生产）。水可分散的二氧化硅具有增加金属板耐腐蚀性的活性。

至于可以在本发明中使用的锆化合物和/或钛化合物，锆化合物的实例包括碳酸氧锆铵、氢氟化锆、氟化锆铵、氟化锆钾、氟化锆钠、乙酰丙酮锆、锆的丁氧-1-丁醇溶液和正丙醇锆，并且钛化合物的实例包括氢氟化钛、氟化钛铵、草酸钾钛、异丙醇钛、酞酸异丙酯、乙醇钛、2-乙基-1-己醇钛、钛酸四异丙酯、钛酸四正丁酯、氟化钛钾和氟化钛钠。这些化合物可以单独或者其两种或多种组合使用。这些化

合物具有改善金属板耐腐蚀性，同时增强工作附着性的活性。

作为可以在本发明中使用的水溶性树脂，可以使用公知的水溶性树脂，例如丙烯酸树脂、尿烷树脂、环氧树脂、乙烯-丙烯酸共聚物、酚醛树脂、聚酯树脂、聚烯烃树脂、醇酸树脂和聚碳酸酯树脂。其中，丙烯酸树脂是优选的，因为涂层在受压成形时不易受压模的磨伤。水溶性丙烯酸树脂是主要包含丙烯酸和/或甲基丙烯酸的共聚物，并且其实例包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、它们的衍生物及与其它丙烯酸单体的共聚物。具体地说，丙烯酸和/或甲基丙烯酸单体优选在共聚物中占据 70%或更多。丙烯酸树脂的分子量以质均分子量计优选为 10,000 或更大，更优选从 300,000 至 2,000,000。如果分子量超过 2,000,000，粘度变高并且处理和工作效率可能降低。水溶性树脂具有改善工作附着性，特别是增强弯曲附着性的活性和深拉性质。

本发明的化学转化层通过涂布并干燥包含下列组分作为必要组分的处理液来形成：(a) 至少一种硅烷偶联剂及其水解缩合物，(b) 水可分散的二氧化硅，(c) 至少锆化合物和钛化合物之一，以及(d) 水溶性树脂；因此，在形成化学转化层中获得良好的可加工性，并且所述层容易控制。

所述处理液中添加的硅烷偶联剂和/或其水解缩合物的量没有特别限制，但是处理液中硅烷偶联剂和/或其水解缩合物优选包含至 0.01 至 100 克/升的浓度。如果硅烷偶联剂和/或其水解缩合物的含量低于 0.01 克/升，涂层的耐腐蚀性和附着性可能不足，而如果其超过 100 克/升，添加效应饱和并且是无益的。优选在通过涂布并干燥处理液而形成化学转化层之后，化学转化层包含通过硅烷偶联剂和/或其水解缩合物的反应形成的硅烷连接。

水可分散的二氧化硅的含量没有特别限制，但是优选包含至处理液中固体含量为 0.05 至 100 克/升的浓度。如果水可分散的二氧化硅

低于 0.05 克/升，增强耐腐蚀性的效应可能不足，而如果其超过 100 克/升，不能获得增强耐腐蚀性的效应，相反浴中金属表面处理剂的稳定性可能降低。涂布和干燥后的化学转化层优选包含基于涂层固体含量为 0.01 至 99.9%重量，更优选 1 至 60%重量的二氧化硅。

锆化合物和/或钛化合物的含量也没有特别限制，但是这些化合物每种都优选包含以处理液中锆或钛含量计 0.01 至 50 克/升的浓度。如果每种化合物的含量低于 0.01 克/升，导致不足的耐腐蚀性，而如果其超过 50 克/升，增强工作附着性能的效应变低，并且相反浴中的稳定性降低。涂布和干燥后的化学转化层优选包含基于涂层固体含量为 0.01 至 99.9%重量，更优选 1 至 50%重量的锆化合物和/或钛化合物。

水溶性树脂的含量也没有特别限制，但是水溶性树脂优选添加至在处理液中为 0.1 至 100 克/升的浓度。如果水溶性树脂的浓度低于 0.1 克/升，增强弯曲附着性的效应可能不足，而如果其超过 100 克/升，增强弯曲附着性的效应和深拉性质饱和，并且是无益的。涂布和干燥后的化学转化层优选包含基于层中固体含量为 0.01 至 99.9%重量，更优选 1 至 80%重量的树脂。

当本发明中使用的处理液包含磷酸根离子时，耐腐蚀性被增强更多，并且是更优选的。磷酸根离子可以通过添加能够在形成本发明的化学转化层的化学转化处理液中形成磷酸根离子的化合物来添加。所述化合物的实例包括以下公知的化合物：例如磷酸、由 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 代表的磷酸根、浓磷酸(如浓磷酸、多磷酸、偏磷酸、焦磷酸和超磷酸)及其盐。这些化合物可以单独或者其两种或多种组合使用。至于添加到化学转化处理液中的磷酸根离子，本发明中使用处理液中 0.01 至 100 克/升的浓度是优选的。如果添加量低于 0.01 克/升，改善耐腐蚀性的效应可能不足，而如果其超过 100 克/升，在镀锌钢中可能产生过度蚀刻，从而引起性能的降低或者水溶性树脂

可能凝胶化，因此这是不优选的。涂布和干燥后的化学转化层优选包含基于层中固体含量为 0.01 至 99.9%重量，更优选 1 至 40%重量的磷酸化合物。

在本发明中使用的处理液中，可以混合其它的公知组分。举例来说，可以使用公知的用来改善耐腐蚀性的防锈试剂，例如鞣酸或其盐、植酸或其盐含硫羰基的化合物、公知匀染剂、增强湿润剂和起泡剂。在不伤害性能的范围内，可以进一步添加酸、碱等，从而调节 pH。

化学转化层优选在金属板上通过在金属板上涂布上述的化学转化处理剂并且烘焙/干燥来形成，因为生产率是高的。烘焙温度优选从 50 至 250℃。如果烘焙温度低于 50℃，含水量低速蒸发，并且不能获得满意的高成层性质，结果防锈力变得不足，而如果其超过 250℃，硅烷偶联剂或水溶性树脂，即有机材料的烷基部分经历变性，例如热分解，并且附着性质或耐腐蚀性降低。烘焙温度更优选从 70 至 160℃。在热空气干燥中，于 50℃或更高的峰金属温度下干燥 1 秒至 5 分钟是优选的，因为可以实施生产，而不会降低生产率。

化学转化处理液的涂布方法没有具体限制，并且可以使用公知的涂布方法，例如辊涂、套环辊涂、气力喷涂、无气喷涂或浸涂。化学转化处理液优选通过完全用这些涂布装置装备的常用连续涂布线，称作卷材涂布线或板材涂布线来涂布，因为可以以良好的效率实施涂布工作，并且可以实现批量生产。

附着的化学转化层的量作为固体含量优选从 1 至 500 毫克/平方米。如果附着量低于 1 毫克/平方米，不能保证足够高的工作附着性，而如果其超过 500 毫克/平方米，工作附着性相当降低。

形成本发明预涂覆金属板中化学转化层上的涂层的树脂可以是任何形式，例如含水系统、溶剂系统或者粉末系统。至于树脂的种类，可以使用或者组合使用公知的树脂，例如聚丙烯基树脂、聚烯烃基树脂、聚尿烷基树脂、环氧基树脂、聚酯基树脂、聚丁醛基树脂或者三

聚氰胺基树脂。

本发明预涂覆金属板的涂层必须每 100 重量份树脂固体含量包含 1 至 140 重量份磷酸铝系颜料。如果磷酸铝系颜料的量低于 1 重量份，对受压成形时压模对涂层的磨伤没有作用，这是不适当的。随着所加磷酸铝系颜料量变大，对受压成形时压模对涂层磨伤的作用变高，但是如果所加量超过 140 重量份，预涂覆金属板的可加工性巨大降低，这是不适当的。

可以使用的磷酸铝系颜料的实例包括公知的颜料，例如三聚磷酸二氢铝和偏磷酸铝。其中，三聚磷酸二氢铝容易获得，并且是更优选的。可以使用的三聚磷酸二氢铝的实例包括商购的产品，例如 Tayca Corporation 生产的“K-WHITE”。

在本发明预涂覆金属板的涂层中，因为可以改善耐腐蚀性，所以除了磷酸铝系颜料外，还优选添加能够施加防锈作用的防锈颜料。随着所加防锈颜料量的，施加的作用有利地变得越高，但是每 100 重量份树脂固体含量，磷酸铝系颜料和防锈颜料的总含量适当地为 140 重量份或更低。如果磷酸铝系颜料和防锈颜料的总含量超过 140 重量份，有时会引起麻烦，例如弯曲预涂覆金属板的可加工性巨大降低。

加入本发明预涂覆金属板的涂层中的防锈颜料可以是公知的防锈颜料。其实例包括(1) 例如磷酸锌和磷酸铁的磷酸基防锈颜料，(2) 例如钼酸钙、钼酸铝和钼酸钡的钼酸基防锈颜料，(3) 例如氧化钒的钒基防锈颜料，(4) 例如铬酸锶、铬酸锌、铬酸钙、铬酸钾和铬酸钡的铬系防锈颜料，以及(5) 例如水可分散的二氧化硅、煅制二氧化硅和钙离子交换的二氧化硅的细颗粒二氧化硅。在(5)的二氧化硅基颜料中，钙离子交换的二氧化硅是优选的，因为该二氧化硅对环境来说是无害的，并且具有很大的防锈作用，并且当添加其作为防锈颜料时，可以产生更高的防锈作用。可以使用的钙离子交换二氧化硅包括 Grace 生产的“Shieldex”。这些防锈颜料可以组合多个物种来添加。

但是，(4)的铬系防锈颜料具有环境问题，并且优选是不使用的。

在本发明预涂覆金属板的涂层中，可以使用通常称作填充性颜料或者用来着色的着色颜料的公知颜料，并且与那些磷酸铝系颜料和防锈颜料组合使用。填充性颜料是添加来改善涂层需要具有的各种性能，例如涂层的脆性或涂布后屏蔽性质的颜料的一般性术语。其实例包括能够起着填充涂层或使其无光泽的滑石、改善涂层屏蔽性质的钛白(二氧化钛)，以及使涂层无光泽或者改善涂层抗划性质的二氧化硅。当添加这种填充性颜料时，可以有利地改善上述的各种性能。可以使用的着色颜料的实例包括无机颜料，例如二氧化钛(TiO_2)、氧化锌(ZnO)、氧化锆(ZrO_2)、碳酸钙(CaCO_3)、硫酸钡(BaSO_4)、氧化铝(Al_2O_3)、高岭土、炭黑和氧化铁(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4)；以及有机颜料。因为可以施加各自的作用，所以优选组合使用多种这些具有不同作用的填充性颜料和着色颜料。在添加填充性颜料和着色颜料的情况中，所有颜料的添加量，作为磷酸铝系颜料、防锈颜料、填充性颜料和着色颜料的总量为涂层材料中每 100 重量份树脂固体含量适当地有 140 重量份或更低。如果添加的所有颜料的量超过 140 重量份，有时会引起麻烦，例如弯曲预涂覆金属板的可加工性巨大降低。

在本发明的预涂覆金属板中，含有磷酸铝系颜料的涂层的层厚没有具体限制，但是涂层的性能根据层厚而变化，因此必须适当地根据这种情况来选择层厚，其优选为 1 至 50 微米。如果层厚小于 1 微米，在某些情况中耐腐蚀性降低，而如果其超过 50 微米，涂层的可加工性降低。

在本发明的预涂覆金属板中，包含磷酸铝系颜料的涂层优选通过事先制备包含基于树脂固体含量本发明中规定量颜料的涂层材料，并且涂布、干燥且固化涂层材料来形成，从而获得良好的生产效率。涂层材料可以以任何形式使用，例如溶剂型涂层材料、含水涂层材料、熔融型涂层材料、粉末涂层材料、电沉积涂层材料、紫外线可固化涂

层材料或电子束可固化涂层材料。涂层材料可以通过公知的涂布方法来施用，例如辊涂、融流涂布、辊幕涂布、口模式涂布、气力喷涂、无气喷涂、电沉积涂布、粉末涂布、浸涂、棒涂或刷涂。涂层材料优选通过完全用辊涂、融流涂布、辊幕涂布装备的常用连续涂布线，称作卷材涂布线或板材涂布线来涂布，因为可以以良好的效率实施涂布工作，并且可以获得批量生产。涂层材料可以通过公知的干燥固化方法来干燥并固化，例如热风烘箱、明火型烘箱、远红外烘箱或感应热型烘箱。当所涂层材料是紫外线可固化涂层材料时，可以使用公知的紫外辐射装置，并且在电子束可固化涂层材料的情况中，可以使用公知的电子束辐射装置。

在本发明的预涂覆金属板中，在包含不会抑制受压可成形性范围内的磷酸铝系颜料的涂层上可以进一步提供外涂层。通过提供外涂层，可以更有利地增强预涂覆金属板的涂层外观、颜色外观、设计外观和其它涂层性能。外涂层材料的层厚没有具体规定，但是优选从1至50微米。如果外涂层厚度小于1微米，不能赋予设计外观，而如果其超过50微米，可以产生涂布不匀等，从而损害涂层的外观或者恶化其可加工性。如果需要，可以涂布两层或多层外涂层材料。公知的外涂层材料的包括聚酯基涂层材料、环氧基涂层材料、尿烷基外涂层材料、丙烯酸基外涂层材料和三聚氰胺基外涂层材料。外涂层材料可以以任何形式使用，例如溶剂型涂层材料、含水涂层材料、熔融型涂层材料、粉末涂层材料、电沉积涂层材料、紫外线可固化涂层材料或电子束可固化涂层材料。外涂层材料可以包含公知的着色颜料或填充性颜料，例如二氧化钛(TiO_2)、氧化锌(ZnO)、氧化锆(ZrO_2)、碳酸钙(CaCO_3)、硫酸钡(BaSO_4)、氧化铝(Al_2O_3)、高岭土、炭黑和氧化铁(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4)、滑石和二氧化硅。对于外涂层材料，还可以使用公知的设计涂层材料，例如橙皮色调的涂层材料、皱丝色调涂层材料、火腿色调的涂层材料、暗淡色调的涂层材料、金属色调的涂层材料、

珍珠色调的涂层材料或纹理涂层材料。外涂层材料可以通过公知的涂布方法来施用，例如辊涂、融流涂布、辊幕涂布、口模式涂布、气力喷涂、无气喷涂、电沉积涂布、粉末涂布、浸涂、棒涂或刷涂。外涂层材料优选通过完全用辊涂、融流涂布、辊幕涂布装备的常用连续涂布线，称作卷材涂布线或板材涂布线来涂布，因为可以以良好的效率实施涂布工作，并且可以获得批量生产。外涂层材料可以通过公知的干燥固化方法来干燥并固化，例如热风烘箱、明火型烘箱、远红外烘箱或感应热型烘箱。当外涂层材料是紫外线可固化涂层材料时，可以使用公知的紫外辐射装置，并且在电子束可固化涂层材料的情况中，可以使用公知的电子束辐射装置。

在本发明预涂覆金属板中使用的金属板没有特别限制，但是可以使用的金属板的实例包括公知的金属板，例如冷轧钢板、热轧钢板、不锈钢板和铝板，以及通过使那些金属板接受热浸电镀处理，例如热浸镀锌、热浸镀锌层扩散退火处理、镀铝、铝锌合金电镀、氧化铝-镁-锌电镀、铝-镁-硅-锌电镀和铅锡电镀，电镀处理，例如电镀锌、锌-镍电镀、锌-铁电镀、锌-铬电镀、电镀铜、电镀镍和电镀铬，或者带有干法喷镀处理，例如真空沉积而获得的镀金金属板。其中，因为获得舒展的耐腐蚀性，具有镀层的金属是优选的。在化学转化处理之前，金属板可以接受常规处理，例如温水洗涤和碱胶脂。

实施例

实验中使用的试验材料在下面详细描述。

1、金属板

在实验中使用下面的金属坯件。

(a) 热浸镀锌薄钢板(GL)

钢板厚度：0.6 毫米，以锌计的附着量：每个表面 60 克/平方米(两个表面都被镀)。

(b) 电镀锌薄钢板(EG)

钢板厚度: 0.6 毫米, 以锌计的附着量: 每个表面 20 克/平方米(两个表面都被镀)。

(c) 镀有 55%铝锌合金的薄钢板(GL)

钢板厚度: 0.6 毫米, 以锌计的附着量: 每个表面 90 克/平方米(两个表面都被镀)。

(d) 镀有锌-11%铝-3%镁-0.2%硅的薄钢板(SD)

钢板厚度: 0.6 毫米, 以锌计的附着量: 每个表面 60 克/平方米(两个表面都被镀)。

(e) 冷轧钢板(CR)

钢板厚度: 0.6 毫米。

2、化学转化处理液

制备下面的溶液作为实验中使用的化学转化处理液。

(a) 化学转化处理液(A)

制备包含 5 克/升硅烷偶联剂、1.0 克/升水可分散的二氧化硅、0.5 克/升(以锆离子计)的锆化合物和 25 克/升含水丙烯酸树脂的水溶液, 并且用作化学转化处理液。此处, 所用的硅烷偶联剂是 γ -缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷; 水可分散的二氧化硅是 Nissan chemicals Industries Ltd.生产的“Snowtex-N”; 锆化合物是碳酸氧锆铵; 并且含水丙烯酸树脂是聚丙烯酸。

(b) 化学转化处理液(B)

制备包含 5 克/升硅烷偶联剂、1.0 克/升水可分散的二氧化硅、0.5 克/升(以钛离子计)的钛化合物和 25 克/升含水丙烯酸树脂的水溶液, 并且用作化学转化处理液。此处, 所用的硅烷偶联剂是 γ -缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷; 水可分散的二氧化硅是 Nissan chemicals Industries Ltd.生产的“Snowtex-N”; 钛化合物是氢氟化钛; 并且含水丙烯酸树脂是聚丙烯酸。

(c) 化学转化处理液(C)

制备包含 5 克/升硅烷偶联剂、1.0 克/升水可分散的二氧化硅、0.5 克/升(以锆离子计)的锆化合物、25 克/升含水丙烯酸树脂和 0.5 克/升磷酸的水溶液,并且用作化学转化处理液。此处,所用的硅烷偶联剂是 γ -缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷;水可分散的二氧化硅是 Nissan chemicals Industries Ltd.生产的“Snowtex-N”;锆化合物是碳酸氧锆铵;并且含水丙烯酸树脂是聚丙烯酸。

(d) 化学转化处理液(D)

为了比较,使用 Nihon Parkerizing Co., Ltd.生产的“ZM-1300AN”商购涂层材料进行铬处理。

(e) 化学转化处理液(E)

为了比较,使用 Nihon Parkerizing Co., Ltd.生产的“PALBOND”商购涂层材料进行磷酸锌处理。

3、含有磷酸铝的涂层材料

向每种商购的完全不含颜料的聚酯基、尿烷基和环氧基澄清涂层材料中加入磷酸铝系颜料,如果需要加入防锈颜料,并且搅拌制备具有表 1 中所示组成的涂层材料。所用的磷酸铝系颜料是 Tayca Corporation 生产的“K-G105”。所用的防锈颜料是 Toho Ganryo 生产的“NP-530”作为磷酸锌基防锈颜料(在表 1 中以“磷酸锌”表示)、Grace 生产的“Shieldex-C303”作为钙离子交换二氧化硅(表 1 中以“Ca-Si”表示),或者商购的铬酸锶作为铬系防锈颜料(表 1 中以“Sr-Cr”表示)。每种颜料添加的量在表 1 中表示。另外,如果需要,使用填充性颜料,并且所用的填充性颜料是 Nippon Aerosil 生产的“Aerosil 300”作为商购的细颗粒二氧化硅(表 1 中以“二氧化硅”表示),或者 Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.生产的二氧化钛“CR-95”作为白色颜料(表 1 中以“钛白”表示)。每种颜料添加的量在表 1 中表示。

4、外涂层材料

使用 Nippon Paint Co., Ltd.生产的商购聚酯基外涂层材料“FL100HQ”。颜料是白色基。

5、背面涂层材料

使用 Nippon Paint Co., Ltd.生产的商购聚酯基外涂层材料“FL100HQ”。颜料是灰色底。

6、预涂覆金属板的制备

通过如下方法使每块金属板脱脂：将其浸入浓度为 2%重量，温度为 60℃的 FC-364S 水溶液(Nihon Parkerizing Co., Ltd.生产)中 10 秒钟，然后用水洗涤并干燥。然后，通过辊涂器在每块金属板的两个表面上涂布化学转化处理液(A)、(B)、(C)或(D)，并且在热空气干燥炉中干燥，得到化学转化层。至于附着的化学转化处理液的量，涂布每种化学转化处理液(A)、(B)和(D)，以至于所附着的整个干燥层的量为 25 毫克/平方米；涂布化学转化处理液(C)，以至于以金属铬计的附着量为 50 毫克/平方米；并且涂布化学转化处理液(D)，以至于所附着的整个干燥层的量为 200 毫克/平方米。在使用化学转化处理液(E)的情况下，通过在化学转化处理液(E)中浸泡脱脂的金属板 2 分钟，并且在热空气干燥炉中干燥，从而获得化学转化层。涂布化学转化处理液(E)，以至于所附着的磷酸锌量为 2 克/平方米。化学转化和干燥时峰值金属温度被设置为 60℃。

然后，通过辊涂器在每块涂有化学转化层的金属板的一个表面上涂布含有磷酸铝系颜料的涂层材料至干燥厚度为 5 微米，并且通过辊涂器在其另一个表面上涂布背面涂层材料至干燥厚度为 5 微米。在给出峰值金属温度为 210℃的条件下吹热空气的情况下，在培养加热炉中干燥并固化这些涂层材料，从而获得涂层。干燥且烘焙后的涂布金属板用水喷雾冷却。随后，通过辊涂器在含有磷酸铝系颜料的涂层上涂布外涂层至干燥厚度为 15 微米，然后在给出峰值金属温度为 230℃的条件下吹热空气的情况下，在培养加热炉中干燥并烘焙。干燥且

烘焙后的涂布金属板用水喷雾冷却。通过这种方式获得预涂覆金属板作为试验材料。

表 1

实施例号	金属板	化学转化处理	树脂类型	含磷酸铝系颜料的涂层材料组成				填充性颜料		所有颜料添加的总量(每100份重树脂的重量份)
				磷酸铝系颜料添加量(每100重量份树脂的重量份)		种类	添加量(每100份重树脂的重量份)	种类	添加量(每100份重树脂的重量份)	
				种类	添加量(每100份重树脂的重量份)					
1	GI	A	聚酯	20	Ca-Si	50	未添加	-	80	
2	GI	B	聚酯	20	Ca-Si	50	未添加	-	80	
3	GI	C	聚酯	1	未添加	-	未添加	-	1	
4	GI	C	聚酯	10	未添加	-	未添加	-	10	
5	GI	C	聚酯	20	未添加	-	未添加	-	20	
6	GI	C	聚酯	50	未添加	-	未添加	-	50	
7	GI	C	聚酯	100	未添加	-	未添加	-	100	
8	GI	C	聚酯	140	未添加	-	未添加	-	140	
9	GI	C	聚酯	20	Ca-Si	10	未添加	-	30	
10	GI	C	聚酯	20	Ca-Si	20	未添加	-	40	
11	GI	C	聚酯	20	Ca-Si	50	未添加	-	70	
12	GI	C	聚酯	20	Ca-Si	100	未添加	-	120	
13	GI	C	聚酯	20	Ca-Si	50	氧化硅	10	80	
14	GI	C	聚酯	20	Ca-Si	100	氧化硅	40	160	
15	GI	C	聚酯	20	Ca-Si	50	钛白	10	80	
16	GI	C	聚酯	20	磷酸锌	50	未添加	-	70	
17	GI	C	尿烷	20	Ca-Si	50	未添加	-	70	
18	GI	C	环氧	20	Ca-Si	50	未添加	-	70	
19	EG	C	聚酯	20	Ca-Si	50	未添加	-	70	
20	GL	C	聚酯	20	Ca-Si	50	未添加	-	70	
21	SD	C	聚酯	20	Ca-Si	50	未添加	-	70	
22	CR	C	聚酯	20	Ca-Si	50	未添加	-	70	
23	GI	C	聚酯	未添加	未添加	-	未添加	-	0	
24	GI	C	聚酯	150	未添加	-	未添加	-	150	
25	GI	C	无	未添加	未添加	-	未添加	-	0	
26	GI	D	聚酯	20	Ca-Si	50	未添加	-	70	
27	GI	D	聚酯	20	Sr-Cr	50	未添加	-	70	
28	GI	E	聚酯	20	Ca-Si	50	未添加	-	70	

本发明实施例

比较实施例

如此制备的预涂覆金属板接受下面的评价试验。在所有的试样中，使用利用含有磷酸铝系颜料的涂层材料涂布的表面作为评价表面。

1、涂层的工作附着试验

每种制备的预涂覆金属板被弯曲 180°，并且通过 20 倍的放大镜观测工作部分中的涂层，检查涂层存在或者没有裂缝。在弯曲试验中，实施弯曲，使用含有磷酸铝系颜料的涂层材料涂布的表面向外。此外，向工作部分上固定压敏的胶带并且有力地剥离，用眼睛观察涂层的残留状态。在该试验中，实施胶带剥离两次。通过 OT 工作在 20℃的大气下实施弯曲。

在涂层裂缝的评价中，完全没有裂缝的涂层被评定为◎；具有约 1 至 3 个非常小裂缝的涂层被评定为○；整个表面上具有非常小裂缝的涂层被评定为△；并且在整个工作部分具有眼睛可清楚观察到的大裂缝的涂层被评定为×。

在胶带剥离后涂层残留状态的评价中，根本没有脱离并且保留在钢板上的涂层被评定为◎；部分经历轻微脱离的涂层被评定为○；部分经历严重脱离的涂层被评定为△；并且几乎整个弯曲工作部分都脱离的涂层被评定为×。

在 OT 工作后的每种预涂覆金属板被浸入沸水中 1 小时，然后取出并放置 24 小时，然后涂层的工作部分接受胶带剥离试验。在涂层残留状态的评价中，根本没有脱离并且保留在钢板上的涂层被评定为◎；部分经历轻微脱离的涂层被评定为○；部分经历严重脱离的涂层被评定为△；并且几乎整个弯曲工作部分都脱离的涂层被评定为×。

2、涂层被珠粒磨伤试验

实施“涂层被珠粒磨伤试验”(参阅 JIII Journal of Technical Disclosure No. 96-1078)，它是一种再生由于在预涂覆金属板受压成形时涂层受压模的磨伤而产生的预涂覆金属板涂层脱离的试验方法。首

先，所制备的预涂覆金属板被切割成 30 毫米(宽度)×300 毫米(长度)的试样。该试样被夹在平坦的金属模和上面提供有半径 R 为 4 毫米的珠粒的金属模之间。此时，如此夹住试样，使金属模上的珠粒压向用含有磷酸铝系颜料的涂层材料涂布的表面(表面评价)，并且施用 1 吨的负载将金属模的珠粒部分压向预涂覆金属板的评价表面。在该状态下，以 200 毫米/分钟的速率拉出预涂覆金属板，并且用眼睛观察并评价受珠粒摩擦的预涂覆金属板评价表面上涂层的脱离状态。

在所述评价中，根本没有脱离的涂层被评定为◎；非常小部分脱离的涂层被评定为○；基于珠粒摩擦部分脱离约 20%或更多面积比的涂层被评定为△；并且整个脱离的涂层被评定为×。

3、耐腐蚀性试验

通过切割机切割所制备预涂覆金属板的用含有磷酸铝系颜料涂层材料涂布的表面，形成使涂层成片并达到金属板的划痕。此外，切割掉端面部分，使切割的毛边达到用背面涂层材料涂布的表面(下毛边)。因此，制备出耐腐蚀性试验用样品。然后，根据 JIS K 5400-9.1 中描述的方法，使样品接受盐喷试验。盐水被喷雾到用含有磷酸铝系颜料的涂层材料涂布表面上。当预涂覆金属板的坯件是冷轧薄钢板时，试验时间为 120 小时；当坯件是电镀锌的薄钢板时，时间为 240 小时；并且当坯件是热浸镀锌薄钢板、镀有 55%铝锌合金的薄钢板、或者镀有锌-11%铝-3%镁-0.2%硅的薄钢板时，时间为 360 小时。

在切割部分涂层的评价中，在切割的一边上最大的起泡宽度小于 1 毫米的样品被评定为◎；2 毫米至小于 3 毫米的样品被评价为○；3 毫米至小于 5 毫米的样品被评价为△；并且 5 毫米或更大的样品被评价为×。

在切割端面部分的评价中，从端面的起泡宽度小于 2 毫米的样品被评定为◎；2 毫米至小于 3 毫米的样品被评价为○；3 毫米至小于 5 毫米的样品被评价为△；并且 5 毫米或更大的样品被评价为×。

评价结果详细地列于下表中。

表 2

	实 施 例 号	评价试验结果						备 注
		涂层的工作附着试验			涂层受 珠粒磨 伤试验	耐腐蚀试验		
		裂 缝 评 价	脱 离 评 价	耐 水 评 价		切 割 部 分	端 面 部 分	
本 发 明 实 施 例	1	◎	◎	◎	◎	◎	○	-
	2	◎	◎	◎	◎	◎	○	-
	3	◎	◎	◎	○	○-△	△	-
	4	◎	◎	◎	○	○-△	△	-
	5	◎	◎	◎	◎	○-△	△	-
	6	◎	◎	◎	◎	○-△	△	-
	7	◎	◎	◎	◎	○-△	△	-
	8	○	◎	◎	◎	○-△	△	-
	9	◎	◎	◎	◎	○	○-△	-
	10	◎	◎	◎	◎	◎	○	-
	11	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-
	12	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-
	13	◎	◎	◎	◎	◎	◎	擦伤性质改善
	14	△	◎	◎	◎	◎	◎	擦伤性质改善
	15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	白色改善
	16	◎	◎	◎	◎	○	○-△	-
	17	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-
	18	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-
	19	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-
	20	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-
	21	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-
	22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	-
比 较 实 施 例	23	◎	◎	◎	×	×	×	未添加磷酸铝
	24	△	◎	○	◎	△	×	添加过量磷酸铝
	25	△	◎	○	×	△-×	×	无涂布磷酸铝涂层
	26	◎	◎	◎	◎	◎	◎	铬型化学转化处理
	27	◎	◎	◎	◎	◎	◎	铬型化学转化处理
	28	○	○	△	×	△	△	磷酸锌型化学转化处理

预涂覆金属板的评价结果表示在表 2 中。在本发明的预涂覆金属板中(本发明实施例 1 至 22), 与使用传统无铬化学转化处理, 例如磷酸锌处理(比较实施例 28)的金属板相比, 在珠粒对涂层的磨伤试验中涂层难于脱离, 并且这表明本发明的预涂覆金属板是优越的。同样, 与那些化学转化层中未添加磷酸铝系颜料(比较实施例 23), 或者以每 100 重量份树脂固体含量加入小于 1 重量份磷酸铝系颜料)比较实施

例 24)的涂层相比,在珠粒对涂层的磨伤试验中涂层难于脱离,并且这表明本发明的预涂覆金属板是优越的。在本发明的预涂覆金属板中,当化学转化层包含磷酸根离子时,耐腐蚀性增强(本发明实施例 1 和实施例 11 之间的比较),并且更优选包含磷酸根离子。当除了磷酸铝系颜料外,向涂层材料中添加防锈颜料(本发明实施例 9 至 16)时,与未添加防锈颜料的涂层(本发明实施例 3 至 8)相比,耐腐蚀性提高;因此,除了磷酸铝系颜料外,优选还含有防锈颜料。具体地说,当防锈颜料是钙离子交换二氧化硅(本发明实施例 1、2、9 至 15 及 17 至 22)时,耐腐蚀性更加提高;另外耐腐蚀性与施用铬型化学转化处理的情况相同(比较实施例 26 和 27);因此,优选防锈颜料是钙离子交换二氧化硅。

工业应用性

根据本发明,提供了一种在涂层的工作附着性和耐腐蚀性方面优异并且非常适合于受压成形的预涂覆金属板,而不使用认为对环境不优选的六价铬。因此,本发明具有非常高的工业价值。

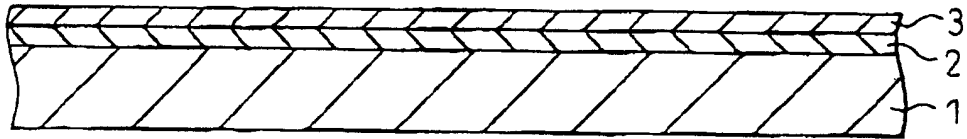


图1

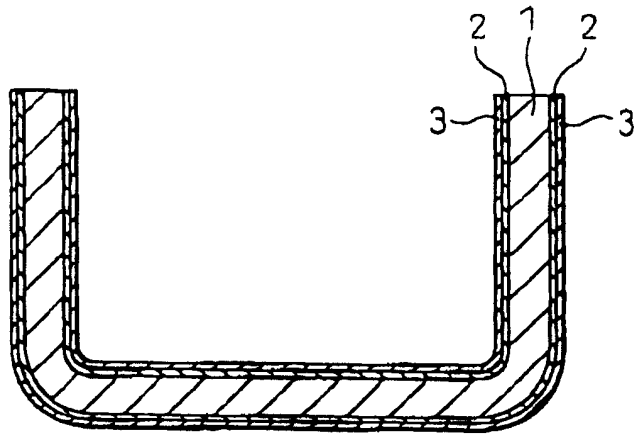


图2