

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510027158.9

[51] Int. Cl.

B05D 5/08 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年6月4日

[11] 授权公告号 CN 100391625C

[22] 申请日 2005.6.27

[21] 申请号 200510027158.9

[73] 专利权人 宝山钢铁股份有限公司

地址 201900 上海市宝山区富锦路果园

共同专利权人 日本帕卡濑精株式会社

[72] 发明人 倪富荣 中村充 袁江南 森田良治
吴志良 李平

[56] 参考文献

JP2004 - 262143A 2004.9.24

CN1246896A 2000.3.8

CN1614089A 2005.5.11

JP2003 - 105554A 2003.4.9

CN1177952C 2004.12.1

CN1159835A 1997.9.17

审查员 王俊峰

[74] 专利代理机构 上海浦东良风专利代理有限责
任公司

代理人 张劲风

权利要求书2页 说明书11页

[54] 发明名称

具有耐碱性和耐溶剂性的镀锌钢板

[57] 摘要

本发明涉及一种含有保护膜层的镀锌钢板，主要想解决现有无铬涂膜镀锌钢板在很多家电厂家冲压加工后的强碱性脱脂和酒精及溶剂清洗时，镀锌钢板表面的涂膜会发生变色甚至脱落等问题。镀锌钢板其表面覆盖有有机复合保护膜，该保护膜含有组成物及重量百分含量如下：a) 氟代酸 0.1 ~ 5.0%，氟代酸中至少含 4 个以上的氟原子，另外含有从钛、锆以及硅所组成的元素群中所选择的至少一个以上的元素；b) 含磷化合物，所占重量百分比以磷计算为 0.01 ~ 0.5%；c) 一种或一种以上含有至少一个活性氢的氨基官能团的有机硅烷偶合剂 10 ~ 20%；d) 一种或一种以上含有至少一个环氧基官能团的有机硅烷偶合剂 25 ~ 50%；e) 至少一种阳离子型或非离子型的水溶性聚氨酯树脂 30 ~ 60%；f) 钒化合物 0.1 ~ 1.0%。本发明镀锌钢板在具有优异

耐碱性和耐溶剂性的同时，还具有优异的耐腐蚀性、耐指纹性、涂装附着性等性能。

1、一种具有耐碱性和耐溶剂性的镀锌钢板，其特征是：其表面覆盖有有机复合保护膜，该保护膜含有：

- a) 氟代酸，氟代酸中至少含 4 个以上的氟原子，另外含有从钛、锆以及硅所组成的元素群中所选择的至少一个以上的元素，氟代酸所占重量百分比为 0.1 ~ 5.0%；
- b) 含磷化合物，所占重量百分比以磷计算为 0.01~0.5%；
- c) 一种或一种以上含有至少一个活性氢的氨基官能团的有机硅烷偶合剂，所占重量百分比为 10 ~ 20%；
- d) 一种或一种以上含有至少一个环氧基官能团的有机硅烷偶合剂，所占重量百分比为 25 ~ 50%；
- e) 至少一种阳离子型或非离子型的水溶性聚氨酯树脂，所占重量百分比为 30 ~ 60%；
- f) 钒化合物，所占重量百分比为 0.1 ~ 1.0%。

2、根据权利要求 1 所述的具有耐碱性和耐溶剂性的镀锌钢板，其特征是：所述的含磷化合物，为正磷酸形式或多磷酸形式。

3、根据权利要求 2 所述的具有耐碱性和耐溶剂性的镀锌钢板，其特征是：所述的正磷酸形式为 H_3PO_4 或磷酸铵。

4、根据权利要求 2 所述的具有耐碱性和耐溶剂性的镀锌钢板，其特征是：所述的多磷酸形式是焦磷酸、三磷酸、三偏磷酸、四偏磷酸、六偏磷酸或者其铵盐。

5、根据权利要求 1 所述的具有耐碱性和耐溶剂性的镀锌钢板，其特征是：所述的含有至少一个活性氢的氨基官能团的有机硅烷偶合剂选自 N-(2-氨基乙基) 3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基) 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷。

6、根据权利要求 1 所述的具有耐碱性和耐溶剂性的镀锌钢板，其特征是：所述的含有至少一个环氧基官能团的有机硅烷偶合剂选自 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基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。

7、根据权利要求 1 所述的具有耐碱性和耐溶剂性的镀锌钢板，其特征是：所

述的聚氨酯树脂是由选自聚脂聚醇、聚醚聚醇、聚碳酸酯聚醇的聚醇和脂肪族异氰酸酯以及/或者芳香族异氰酸酯化合物之间聚合形成，聚醇的一部分是含有 N,N-二甲胺基二羟甲基丙烷的氨基的聚醇或聚环氧乙烷链的聚醇。

8、根据权利要求 1 所述的具有耐碱性和耐溶剂性的镀锌钢板，其特征是：所述的钒化合物选自含钒的硫酸盐、氟化物、氧化物或金属。

9、根据权利要求 1 所述的具有耐碱性和耐溶剂性的镀锌钢板，其特征是：所述的有机复合保护膜为单层膜。

10、根据权利要求 9 所述的具有耐碱性和耐溶剂性的镀锌钢板，其特征是：所述的单层膜厚度为 0.3~3 μm 。

具有耐碱性和耐溶剂性的镀锌钢板

技术领域

本发明涉及一种镀锌钢板，其表面具有优异耐碱性和耐溶剂性的同时，还具有优异的耐腐蚀性、耐指纹性、涂装附着性等性能。

背景技术

镀锌钢板广泛应用于汽车、建材、家电等各个领域。但是，这些金属材料由于含有锌和铝等成份，在大气环境中容易被腐蚀，形成白锈。这种现象不仅影响镀锌钢板的外观，还对涂装附着性产生不利影响。为了改善耐腐蚀性以及涂装附着性，通常对镀锌表面进行钝化处理，目前使用较多的处理剂大多含有铬酸、重铬酸或它们的盐类物质。

近年来随着环保要求的不断提高，对金属材料表面进行处理的钝化处理液中所含的6价铬因可对人体造成直接的负面影响，钝化处理被人们敬而远之。另外，排出的废水中如含有6价铬，根据有关法律规定必须采取特殊处理。这也成为总体成本上升的不可忽视的原因之一。还有，经钝化处理后的金属材料在报废时由于含有铬而无法进行循环利用，这是其很大的一个缺点并引起了社会性的问题。特别是欧盟等国家颁布了禁用6价铬等有毒有害物质的规定后，含有6价铬的钝化处理剂正逐步被无铬钝化处理剂所代替。在金属材料表面处理领域里，国内外相关部门都在研究开发不含6价铬等有害物质的无铬钝化和耐指纹处理剂，并提出了各种各样的方法。

例如，内含多元酚羧酸的单宁酸在表面处理剂中的应用广为人知。用含有单宁酸的水溶液对金属材料进行处理后，单宁酸与金属材料反应后生成的保护膜可对腐蚀物质的侵入形成屏障效果，减少了腐蚀物质与金属材料表面接触的机会，由此提高了耐腐蚀性能。但是，由于近年来对产品的高质量要求，对保护膜的耐蚀性也提出了更高的要求，因此，如果单独使用丹宁酸或者同时并用其他无机成分所获得的保护膜，其耐腐蚀性仍不尽人意，无法进行工业化应用。为了进一步提高耐腐蚀性能，在特开昭53-121034号公报中，公开了利用含有水分散性二氧化硅、醇酸树脂、三烷氧基硅烷化合物的水溶液涂敷于金属表面，干燥后形成保护膜的处理方法。在特开昭54-56037号公报中，也公开了使用由羟基二吡咯基甲酮化合物衍生物所构成的水溶性树脂，以赋予金属材料耐腐蚀性为目的的表面处理方法，以及使用羟基苯乙烯化合物的水溶液或者水分散性聚合物赋予金属材料耐腐蚀性的方法。但是，上述的任何一种方法获得的保护膜其耐蚀性不如钝化保护膜。为了解决这个问题，特开平11-106945号公报中建议使用由2价以上的金属离子、酸、有机硅烷偶合剂和水溶性聚合物所构成的金

属表面处理剂组合物。但是，事实上对上述问题点仍然没能获得有效地解决。用以上无铬处理剂生产的表面处理钢板，在制作电脑零件等家电时，很多厂家在成型加工工艺段要涂上冲压油，然后使用强碱性的脱脂剂将冲压油除去，甚至有时会使用溶剂进行脱脂。这时，钢板表面的保护膜会发生变色甚至脱落等问题。因此，市场急需经过上述的脱脂工艺、成型加工工艺之后，保护膜不会损伤，而且同时能赋予耐腐蚀性能的无铬表面处理钢板。

发明内容

本发明的目的在于提供一种具有优异耐碱性和耐溶剂性的镀锌钢板，满足家电用户的高质量和环保要求，需要解决的技术问题是：仅涂敷一层处理剂的镀锌钢板在具有优异耐碱性、耐溶剂性的同时，还具有良好的耐腐蚀性、耐指纹性以及涂装附着性。满足用户的强碱脱脂、溶剂清洗和高耐蚀等性能要求。

解决传统技术存在的问题点，经过艰苦研究后，结果发现通过在金属表面形成含有特定金属的氟代酸、含磷化合物、有机硅烷偶合剂、特定的水溶性聚氨酯树脂的组成物对金属材料的表面进行处理后所获得的保护膜后，可以解决上述存在的问题，从而完成了本发明。

本发明的技术方案为：一种具有耐碱性和耐溶剂性的镀锌钢板，其表面覆盖有有机复合保护膜，该保护膜含有：

- a) 氟代酸，氟代酸中至少含 4 个以上的氟原子，另外含有从钛、锆以及硅所组成的元素群中所选择的至少一个以上的元素，氟代酸所占重量百分比为 0.1 ~ 5.0%；
- b) 含磷化合物，所占重量百分比以磷计算为 0.01~0.5%；
- c) 一种或一种以上含有至少一个活性氢的氨基官能团的有机硅烷偶合剂，所占重量百分比为 10 ~ 20%；
- d) 一种或一种以上含有至少一个环氧基官能团的有机硅烷偶合剂，所占重量百分比为 25 ~ 50%；
- e) 至少一种阳离子型或非离子型的水溶性聚氨酯树脂，所占重量百分比为 30 ~ 60%；
- f) 钒化合物，所占重量百分比为 0.1 ~ 1.0%。

本发明的镀锌钢板所覆盖的有机复合保护膜为单层结构，其厚度在 0.3~3 μm 。

本发明的镀锌钢板，其保护膜含有内含特定金属的氟代酸、含磷化合物、2 种由 1 种以上的内含特定反应性官能团的化合物所构成的有机硅烷偶合剂、阳离子型或非离子型的水溶性聚氨酯树脂以及钒化合物。以上组成物溶解于水溶液中，经过涂敷干燥后形成保护膜覆盖于镀锌钢板表面。

本发明使用到的组成物 (a) 指的是至少含 4 个以上的氟原子，另外含有从钛、锆以及硅所组成的元素群中所选择的至少一个以上元素的氟代酸。对它们配合量没有特别限定，但

希望用该氟代酸调整表面处理剂组合物的 pH 值在 2.0~6.5 范围内。另外, (a) 所占的重量百分比最好为 0.1~5.0%。(a) 的重量百分比如果低于 0.1%, pH 无法调整到上述范围内, 引起成膜性差, 耐腐蚀性降低; 如果重量百分比高出 5%, 可能造成表面处理剂组合物及含有该组合物的水溶液的稳定性变差。

本发明使用到的组成物(b)为含磷化合物, 可为正磷酸形式或多磷酸形式。正磷酸形式可为 H_3PO_4 或磷酸铵, 多磷酸形式可以是焦磷酸、三磷酸、三偏磷酸、四偏磷酸、六偏磷酸或者其铵盐。另外, (b)所占的重量百分比以磷计算最好为 0.01~0.5%。重量百分比不足 0.01%时, 添加效果差, 耐腐蚀性下降; 重量百分比超过 0.5%时, 可能引起耐碱性、涂装附着性的降低。

本发明中使用的有机硅烷偶合剂(c), 每个分子中至少含有一个作为反应性官能团的含有活性氢的氨基。构造没有特别的限定, 举例而言: N-(2-氨基乙基)3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)3-氨丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷等类似的组成物都可以使用。另外, (c)所占的重量百分比最好为 10~20%。重量百分比不满 10%时, 耐碱性、耐溶剂性、耐黑变性降低; 重量百分比超过 20%时, 可能造成耐腐蚀性下降。

本发明中使用的有机硅烷偶合剂(d), 每个分子中至少含有一个作为反应性官能团的环氧基, 构造上无特别的限定。例如: 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等类似的组成物都可以使用。另外, (d)所占的重量百分比最好为 25~50%。重量百分比不满 25%时, 耐碱性、耐溶剂性、耐黑变性降低; 重量百分比超过 50%时, 可能造成耐腐蚀性下降。

本发明中使用的水溶性聚氨酯树脂(e), 可以是阳离子型的, 也可以是非离子型的; 可以选择其中的一种, 也可以选择其中的多种混合。阳离子型树脂中, 除了含有氨基、亚氨基、仲氨基以及叔氨基等阳离子型官能团外, 也可以含有聚环氧乙烷链、羟基等非离子型官能团; 非离子型树脂中, 可以含有一种非离子型官能团, 也可以含有其他非离子型官能团以及/或者阳离子型官能团。首选含有上述结构的聚氨酯树脂; 再从树脂中选择水溶型或者水分散型的种类。

也就是说, 上述的阳离子型官能团以及/或者非离子型官能团可作为亲水基使得树脂可溶解于水, 或通过自我分散形成乳液状; 或者使用阳离子型以及/或者非离子型表面活性剂使得树脂可溶解于水, 或强制分散于水中形成水溶性树脂。

为了赋予水溶性树脂(e)形成的保护膜具有良好的耐碱性, 需要选择阳离子型或非离子型树脂。另外, 最好和其他物质, 如氟代酸(a)、含磷化合物(b)、有机硅烷偶合剂(c)和(d)有着良好的相容性。

作为聚氨酯树脂, 是由聚脂聚醇、聚醚聚醇、聚碳酸酯聚醇等聚醇和脂肪族异氰酸酯以及/或者芳香族异氰酸酯化合物之间聚合形成, 其所使用的聚醇的一部分可以是含有 N, N-二甲

胺基二羟甲基丙烷等氨基的聚醇，也可以是含有类似于聚乙二醇那样的聚环氧乙烷链的聚醇。

这些水溶性树脂(e)占重量百分比最好为30~60%。如果重量百分比低于30%，耐腐蚀性和耐溶剂性会下降。如果重量百分比超过60%，则耐碱性会降低。

本发明中使用的钒化合物(f)，钒的化合价可以是+2价、+3价、+4价、+5价，其来源无限制，比如可以是硫酸盐、氟化物、氧化物、金属等。具体而言，硫酸盐中钒的化合价可以是+2价、+3价等，氟化物中钒的价位可以是+3价、+4价、+5价等，氧化物中钒的价位可以是+2价、+3价、+4价、+5价等。这些化合物可以是无水化合物，也可以是水合物。含钒化合物占的重量百分比最好为0.1~1.0%。如果重量百分比低于0.1%，就显现不出添加效果，耐腐蚀性得不到提高；如果重量百分比超过1.0%，含钒化合物以及含有该含钒化合物的水溶液的稳定性变差。

本发明使水性表面处理液附着于镀锌钢板的表面，干燥后的干膜重量最好控制在0.3~3.0g/m²。不到0.3g/m²时，镀锌钢板表面很难被保护膜彻底覆盖，耐碱性、耐腐蚀性、耐指纹性、耐黑变性以及涂装附着性等表现不理想。如果超过3.0g/m²时，单位面积的表面处理成本较高，涂装附着性也可能下降。水性表面处理液附着于钢板表面的方法上并没有特别的限定，比如可以采用浸渍、喷淋以及辊涂等方法处理。对处理温度和处理时间上也没有特别的限制。对镀锌钢板表面附着的水性表面处理液的干燥最好在加热状态下进行。加热温度最好控制在60~200℃。镀锌钢板加热温度低于60℃时，保护膜没有完全固化，其耐碱性、耐溶剂性、耐腐蚀性等综合性能较差。超过200℃时，可能出现保护膜变黄及脆化现象甚至发生保护膜粉化问题。干燥后的冷却无特别限制，可采用风冷或水冷冷却。

作为本发明的镀锌钢板的种类、尺寸、形状等方面没有特别的限制，比如可以从热镀锌钢板、热镀锌铝合金钢板、电镀锌钢板、电镀锌镍合金钢板中选择。

本发明的有益效果是：

- 1) 本发明的无铬耐指纹镀锌钢板中不含六价铬，属于无铬环保型产品；
- 2) 本发明的无铬耐指纹镀锌钢板在具有优异耐碱性、耐溶剂性的同时，还具有好的耐腐蚀性、耐指纹性以及涂装附着性；
- 3) 本发明中的无铬耐指纹镀锌钢板是采用一步法的生产方法，简化了处理工序。

具体实施方式

实施例：本发明实施例1~9，比较例1~6实施情况如下：

以下实施例使用了电镀锌、热镀锌和热镀锌铝合金钢板，但是本发明的范围并不受这些具体的实施例所限制。下面对实施例和比较例中所使用的镀锌钢板、其表面的清洗方法、表面处理剂以及性能检测进行说明。

1、试验样板

- (a)市场销售的产品，板厚 0.6mm、双面电镀锌钢板（EG），镀层附着量 20 g/m^2
- (b)市场销售的产品，板厚 0.6mm、热镀锌钢板（GI），镀层附着量 40 g/m^2
- (c)市场销售的产品，板厚 0.6mm、热镀锌铝合金钢板（GF），镀层附着量 40 g/m^2

2、镀锌钢板的清洗方法

用中度碱性的脱脂剂（登录商标：FC-4336，日本帕卡濑精株式会社生产）的水溶液（浓度为 20 g/L ）对镀锌钢板表面进行清洗。处理温度： 60°C ；处理时间：20 秒；处理方式：喷淋。然后用自来水水洗，除去表面残存的碱性成分。

3、表面处理剂组成

实施例以及比较例所使用的表面处理剂组成如表 1 所示。

在涂敷表面处理剂时，表面处理剂组合物的水性表面处理液的 pH 最好调整至 2.0~6.5 的范围内。

表 1 表面处理剂组成

编号	氟代酸 (a)		含磷化合物 (b)		有机硅烷偶合剂 (c)		有机硅烷偶合剂 (d)		水性性聚氨酯树脂 (e)		含钕化合物 (f)	
	种类	配比量 (占含固量%)	种类	以磷计算的配比量 (占含固量%)	种类 ¹⁾	配比量 (占含固量%)	种类 ²⁾	配比量 (占含固量%)	种类 ³⁾	配比量 (占含固量%)	配比量 (占含固量%)	配比量 (占含固量%)
申请的范围	—	0.1-5.0%	—	0.01-0.5%	—	10-20%	—	25-50%	—	30-60%	—	0.1-1.0%
实施例 1	氟钛酸	0.7	磷酸铵	0.3	e1	20	d1	38.8	e1	40		0.2
实施例 2	氟硅酸	1	磷酸	0.2	e1	13	d1	38	e1	47.5		0.3
实施例 3	氟锆酸	0.2	焦磷酸铵	0.2	e1	10	d1	40	e2	49.2		0.4
实施例 4	氟钛酸	4.2	磷酸铵	0.3	e2	15	d2	40	e2	40		0.5
实施例 5	氟钛酸	1.72	磷酸	0.08	e2	10	d2	45.5	e3	42		0.7
实施例 6	氟钛酸	0.95	四偏磷酸	0.05	e2	20	d1	43.3	e3	35		0.7
实施例 7	氟锆酸	0.95	三偏磷酸铵	0.05	e1	16	d1	37.6	e3	45		0.4
实施例 8	氟锆酸	1.22	六偏磷酸铵	0.08	e1	20	d1	36.3	e3	42		0.4
实施例 9	氟硅酸	0.92	磷酸铵	0.08	e1	16	d1	37.6	e1	45		0.4
比较例 1	—	—	磷酸铵	0.5	e1	20	d1	48	e1	31		0.5
比较例 2	氟锆酸	0.5	—	—	e1	20	d1	45	e1	34		0.5
比较例 3	氟钛酸	0.95	磷酸	0.05	—	—	d1	49	e2	49		1
比较例 4	氟锆酸	0.95	磷酸	0.05	e1	20	d1	45	e2	34		—
比较例 5	氟锆酸	1	磷酸铵	1	e1	20	d1	40	e4	37		1
比较例 6	含钕树脂药剂 ⁴⁾											

注 1) c1: 3-氨基三甲氧基硅烷

c2: 3-氨基三乙氧基硅烷

注 2) d1: 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷

d2: 3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷

注 3) e1: 阳离子型聚氨酯树脂: 聚醚聚醇 和 HDI (六亚甲基二异氰酸酯) 的缩聚物、
N, N-二甲胺基二羟甲基丙烯附加物

e2: 阳离子型聚氨酯树脂: 聚醚聚醇和 MDI (二苯基甲烷二异氰酸酯) 的缩聚物、
N, N-二甲基乙醇胺附加物

e3: 非离子型聚氨酯树脂: 聚醚聚醇和 MDI (二苯基甲烷二异氰酸酯) 的缩聚物

e4: 阴离子型聚氨酯树脂: 聚醚聚醇和 MDI (二苯基甲烷二异氰酸酯) 的缩聚物

注 4) 含铬树脂药剂: TOP-5241(日本帕卡濑精株式会社生产)

4、镀锌钢板的涂敷处理

在脱脂清洗干净的镀锌钢板表面涂敷一层上述表面处理剂, 涂敷的皮膜量以及钢板加热温度 (PMT) 见表 2。

表 2 镀锌钢板的涂敷处理

	钢板种类	保护膜量 (g/m ²)	PMT (°C)
实施例 1	EG	0.9	120
实施例 2	GI	0.8	80
实施例 3	EG	0.4	120
实施例 4	GI	0.3	60
实施例 5	EG	0.8	140
实施例 6	GI	2.0	100
实施例 7	GI	0.8	80
实施例 8	GF	0.6	80
实施例 9	EG	0.8	140
比较例 1	EG	0.9	80
比较例 2	EG	2.4	180
比较例 3	GI	0.6	80
比较例 4	GI	0.6	80
比较例 5	EG	0.8	120
比较例 6	GI	0.7	80

5、性能试验

经上述涂敷处理的镀锌钢板，按以下试验方法进行性能检测。

5.1 耐碱性

5.1.1 耐碱性①

表面处理过的镀锌钢板样板表面，滴落 1%氢氧化钠共约 10 μ L，放置 30 秒，用水冲洗后目测确认表面外观的变化。

- ◎：滴落部位无任何痕迹
- ：仅有轻微痕迹
- △：有轻微痕迹
- ×：有明显痕迹或者保护膜溶解

5.1.2 耐碱性②

使用碱性脱脂剂 FC-4370H（日本帕卡濑精株式会社生产）的 2%浓度处理剂对表面处理过的镀锌钢板样板表面喷淋 10 秒钟，然后用指甲刮擦钢板表面，通过目测确认表面外观的变化。确认标准如下：

- ◎：擦拭部位无任何痕迹
- ：擦拭部位仅有轻微痕迹
- △：擦拭部位有轻微痕迹
- ×：擦拭部位有明显痕迹或者保护膜溶解

5.2 耐溶剂性

溶剂选择：无水乙醇、含重量百分比 80%的乙醇水溶液、丁酮、二甲苯。用纱布浸透后，在表面处理过的镀锌钢板表面用力来回擦拭 50 次，目测确认表面外观的变化。确认标准如下：

- ◎：擦拭部位无任何痕迹
- ：擦拭部位仅有轻微痕迹
- △：擦拭部位有轻微痕迹
- ×：擦拭部位有明显痕迹或者保护膜溶解

5.3 耐蚀性

SST 试验（JIS Z 2371），目测测定白锈发生面积。白锈面积达到 5%时中止，确认 SST 时间。

5.4 涂装附着性

将经涂敷处理过的镀锌钢板根据下述条件进行涂装后，进行涂装附着性试验。

<涂装条件> 醇酸系涂料（大日本涂料、商品名称：delicon#700），涂敷棒涂敷，烘烤条件：140℃×20分钟。涂膜厚度：25 μm。

5.4.1 一次附着性

1、用美工刀在涂膜表面划100个小格，大小为1mm见方，深度应达钢板基板的表面。玻璃胶带纸剥离，确认涂膜的残留格数。

2、用美工刀在涂膜表面划100个小格，大小为1mm见方，深度应达钢板基板的表面。划格部位杯突5mm，凸出部位用玻璃胶带纸剥离，确认涂膜的残留格数。

5.4.2 二次附着性

涂装板浸渍于沸腾的纯水中2小时后，使用和一次附着性同样的方法进行确认。

5.5 耐指纹性

手指摁压于样板表面，目测确认指纹的醒目程度。评价方法如下：

◎：完全无指纹痕迹。

○：极其轻微的指纹痕迹。

△：轻微的指纹痕迹。

×：有明显指纹痕迹。

5.6 耐黑变性

样板的性能确认：面对面叠合，以此作为1对，共叠加5~10对，用乙烯类包装纸捆扎好后，用螺丝将四个角旋紧，然后使用转矩扳手加压至0.67 kgf.cm。放入温度为70℃、相对湿度为80%恒温恒湿箱内240小时后取出，目测判定重叠部位的黑变情况。

判定标准如下：

◎：无黑变

○：仅轻微发灰

△：明显发灰

×：明显发黑

上述各项性能检测的结果如表3所示：

表3 性能检测结果

号码	耐碱性①	耐碱性②	耐溶剂性	耐腐蚀性	涂装附着性1)						耐指纹性	耐黑变性
					一次附着性		二次附着性		划格	杯突		
					划格	杯突	划格	杯突				
实施例 1	◎	◎	◎	120 hr	100	98	100	100	99	◎	◎	
实施例 2	○	○	○	144 hr	100	98	100	100	98	◎	◎	
实施例 3	◎	○	◎	96 hr	100	98	100	100	100	○	◎	
实施例 4	○	○	○	120 hr	100	100	100	100	100	○	◎	
实施例 5	◎	◎	◎	144 hr	100	100	100	100	100	◎	◎	
实施例 6	○	○	◎	192 hr	100	100	100	100	100	◎	◎	
实施例 7	○	○	○	144 hr	98	96	96	96	98	◎	◎	
实施例 8	○	○	○	120 hr	100	100	100	100	100	○	○	
实施例 9	◎	○	◎	144 hr	100	100	100	100	100	◎	◎	
比较例 1	○	○	○	48 hr	98	70	100	100	60	◎	◎	
比较例 2	◎	○	◎	24 hr	98	98	96	96	96	◎	○	
比较例 3	×	×	×	24 hr	98	94	96	96	94	○	△	
比较例 4	○	△	△	48 hr	98	95	98	98	96	◎	◎	
比较例 5 ²⁾	×	×	×	12 hr	10	5	10	10	5	×	○	
比较例 6	○	△	△	240 hr	100	100	100	100	100	◎	△	

注1) 划格试验后残留格数

注2) 比较例 5 在确认过程中, 由于处理剂发生凝胶化现象, 造成成膜不良。

表3的性能检测结果明显可以看出,比较例1和比较例2中不含有氟代酸(a)或者含磷化合物(b),耐腐蚀性差;比较例3中不含有有机硅烷偶合剂(c),耐碱性、耐溶剂性、耐腐蚀性以及耐黑变性都比较差;比较例4中不含有含钒化合物(f),耐腐蚀性和耐溶剂性较差;另外,使用本发明范围之外的阴离子系树脂的比较例5,其处理剂稳定性差,有凝胶现象产生,成膜性差。和这些例子相比较,用本发明的表面处理剂进行处理后的实施例1~9都显示出了良好的耐碱性、耐溶剂性、耐腐蚀性、涂装附着性、耐指纹性以及耐黑变性,和比较例6中所使用的含铬树脂药剂相比具有相同甚至更好的性能。