

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95103820.6

[45]授权公告日 2002年10月9日

[11]授权公告号 CN 1092246C

[22]申请日 1995.4.14 [21]申请号 95103820.6

[30]优先权

[32]1994.4.15 [33]JP [31]77219/94

[73]专利权人 日本帕卡濑精株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 吉田昌之 青木智幸

审查员 陈玉娥

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

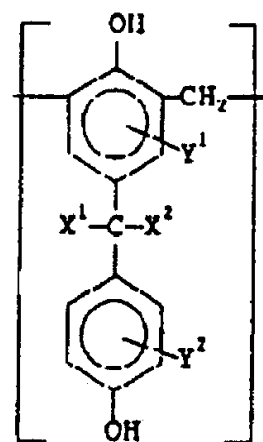
代理人 王杰

权利要求书3页 说明书27页 附图0页

[54]发明名称 对含铝金属材料进行表面处理的聚合物
组合物及方法

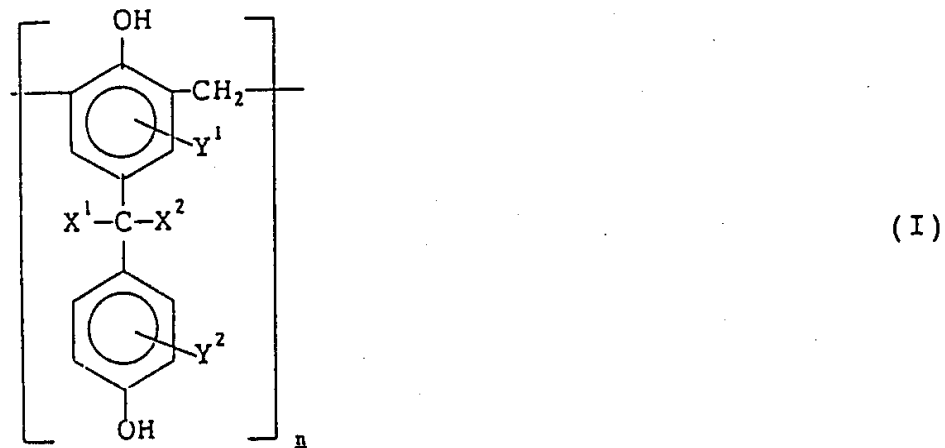
[57]摘要

用具备强防腐性、强涂料粘着力和良好流动性的树脂涂料涂敷含铝金属材料如D和I罐表面,该涂料由适用于金属材料表面的水溶液形成,其中含(a)磷酸盐离子、(b)缩聚磷酸盐离子和(c)具备多个式(I)所示聚合单元且平均聚合度为2-50的水溶性聚合物,重量比(a):(b):(c)=1-30:0.1-10:0.1-20。



权 利 要 求 书

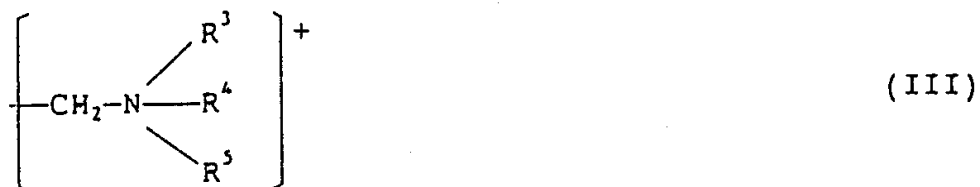
1. 用于对含铝金属材料进行表面处理的含水组合物，其中含有 (a) 磷酸盐离子，(b) 缩聚磷酸盐离子和 (c) 至少一种通式 (I) 所示的水溶性聚合物：



式中 X^1 和 X^2 分别彼此独立地代表一种选自氢原子、 C_{1-5} 烷基和 C_{1-5} 羟基烷基的基团； Y^1 和 Y^2 分别彼此独立地代表一种选自氢原子和式 (III) 和 (II) 所示的取代基 Z 的基团：



和



式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 分别彼此独立地代表一种选自 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 羟基烷基的基团，连结在聚合单元中单独苯环上的取代基 Z 可以彼此相同或不同，连结在聚合单元中单独苯环上的取

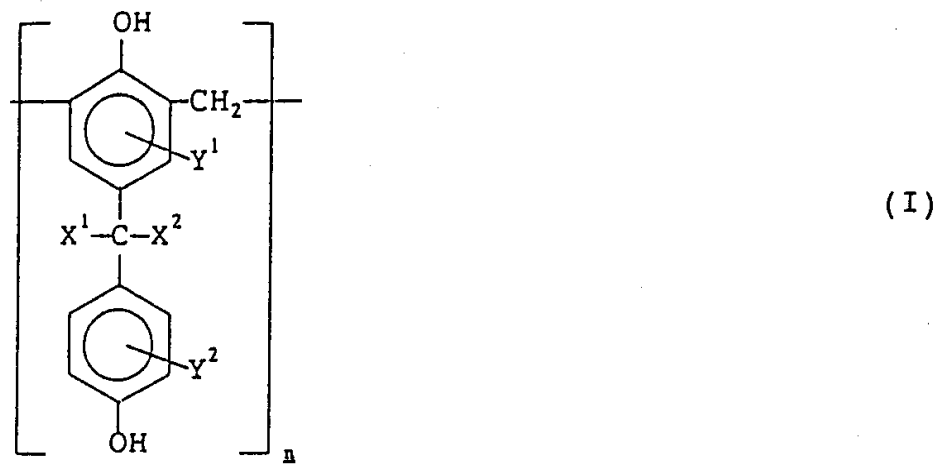
代基 Z 的平均数为 0.2 - 1.0, n 代表取值为 2 - 50 的平均聚合度, 磷酸盐离子 (a)、缩聚磷酸盐离子 (b) 与水溶性聚合物 (c) 之间的混合重量比 (a) : (b) : (c) 为 1 - 30 : 0.1 - 10 : 0.1 : 20.

2. 权利要求 1 的含水组合物, 其中磷酸根离子由至少一种选自磷酸、碱金属磷酸盐和磷酸铵的物质衍生而成.

3. 权利要求 1 的含水组合物, 其中缩聚磷酸根离子由至少一种选自焦磷酸、三聚磷酸、四聚磷酸以及上述酸的碱金属盐和铵盐的物质衍生而成.

4. 含铝金属材料的表面处理方法, 其中包括下列步骤:

(A) 使含有 (a) 磷酸盐离子、(b) 缩聚磷酸盐离子和 (c) 至少一种水溶性聚合物的 pH 值为 6.5 或更低的表面处理水溶液与含铝金属材料表面在 30 - 65°C 下总共接触 5 - 60 秒, 该水溶性聚合物 (c) 如通式 (I) 所示:



式中 X^1 和 X^2 分别彼此独立地代表一种选自氢原子、 C_{1-5} 烷基和 C_{1-5} 羟基烷基的基团; Y^1 和 Y^2 分别彼此独立地代表一种选自氢原子和式 (II) 和 (III) 所示的取代基 Z 的基团:





式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 分别彼此独立地代表一种选自 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 羟基烷基的基团，和连结在聚合单元中单独苯环上的取代基 Z 可以彼此相同或不同，连结在聚合单元中单独苯环上的取代基 Z 的平均数为 0.2 - 1.0, n 代表数值为 2 - 50 的平均聚合度，磷酸盐离子 (a)、缩聚磷酸盐离子 (b) 与水溶性聚合物 (c) 之间的混合重量比 (a) : (b) : (c) 为 1 - 30:0.1 - 10:0.1:20.

(B) 水洗含铝金属材料表面上形成的树脂涂层;

(C) 加热干燥水洗后的树脂涂层.

5. 权利要求 4 的方法，其中表面处理溶液含有 1 - 30 克/升磷酸盐离子 (a)、0.1 - 10 克/升缩聚磷酸盐离子 (b) 和 0.1 - 20 克/升水溶性聚合物 (c)，该溶液的 pH 值为 2.0 - 6.5.

6. 权利要求 4 的方法，其中含铝金属材料在表面处理溶液中浸渍 5 - 60 秒.

7. 权利要求 4 的方法，其中表面处理溶液分两步或更多步以 2 - 5 秒的间隔被喷涂在含铝金属材料表面，喷涂与间隔历时共计 5 - 60 秒.

说 明 书

对含铝金属材料进行表面 处理的聚合物组合物及方法

本发明涉及一种用于含铝金属材料的聚合物表面处理组合物以及用该组合物对含铝金属材料进行表面处理的方法。

更具体地说，本发明涉及在用涂料涂敷含铝金属材料表面之前适用于对该材料进行表面处理的聚合物表面处理组合物，以此赋予该表面优良的防腐性能和涂料粘附性能，本发明还涉及用该聚合物组合物对含铝金属材料进行表面处理的方法。

本发明的聚合物组合物和方法可以在涂漆和印刷之前有效地用于通过拉伸和熨压法制造的含铝金属罐。这种表面处理明显地提高了拉伸和熨压罐即 D 和 I 罐的防腐特性和涂漆粘着性并且赋予一种对于采用传输机平稳地传送 D 和 I 罐必要的高滑动性。这种能够借助传输机平稳地传送的特性将在下文被称作罐的“传输机上的可移性”。

用于含铝金属材料即铝材料和铝合金材料的表面处理溶液通常被划分为铬酸盐型表面处理溶液与不含铬酸盐型表面处理溶液。

典型的铬酸盐型表面处理溶液为铬酸—铬酸盐化学转变涂料

溶液及磷酸—铬酸盐化学转变涂料溶液。

铬酸—铬酸盐化学转变涂料溶液于大约 1950 年被投入应用,目前仍被广泛地用于各种含铝金属材料,例如热交换器的散热片构件。铬酸—铬酸盐化学转变涂料溶液含有作为主要组分的铬酸(CrO_3)和氢氟酸(HF)以及被加到主要组分中的加速剂,该溶液在金属材料表面上可以形成含一定量六价铬的涂层。

磷酸—铬酸盐化学转变涂料溶液是基于 U.S. 专利号 2438877(1945 年)所述发明。该化学转变涂料溶液含有作为主要组分的铬酸(CrO_3)、磷酸(H_3PO_4)和氢氟酸(HF),而在金属材料上由该化学转变涂料溶液形成的涂层含有作为主要组合的水合磷酸铬($\text{CrPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。由于所得到的化学转变涂层不含有六价铬,所以磷酸—铬酸盐化学转变涂料溶液仍被广泛地用于形成饮料罐体与盒盖上油漆涂层的衬底涂层。

典型的非铬酸盐型化学转变涂料溶液为含有至少一种选自锆、钛、锆化合物和钛化合物、磷酸盐和氟化物的酸性(pH 约为 1.0—4.0)涂料水溶液。当采用上述典型的非铬酸盐溶液对含铝金属材料的表面进行化学转变处理时,便会在该表面上形成含有作为主要成分的氧化锆和/或氧化钛的化学转变涂层。上述非铬酸盐型化学转变涂料溶液的优点在于所形成的涂层不含有害的六价铬,其缺点在于所得到的化学转变涂层的防腐性能及涂层粘着性均比铬酸盐型化学转变处理液的这两种性能差。

铬酸盐型和非铬酸盐型转变涂料溶液均含有含氟化合物。然而,由于环境污染问题,近来要求提供不含氟化合物的表面处理液。

关于用来赋予含铝金属材料改良防腐性和良好的涂层粘着性的表面处理溶液和表面处理方法,日本未审查专利公开号 61—91369, 1—172406, 1—177,379, 1—177,380, 2—608 和 2—609 介绍了水溶性树脂的应用。在这些传统的表面处理溶液和方法中,用多价酚化合物水溶液处理金属材料表面。这类传统的表面处理溶液与方法的缺点在于难以在金属材料表面上形成非常稳定的树脂涂层,而得到的树脂涂敷金属材料不具备令人满意的防腐性能。即使是在介绍使用多价酚化合物对上述传统方法进行了改进的日本未审查专利公开号 4—66671 中,所得到的树脂涂层的粘着性有时仍然不能令人满意。

目前,为了对通过拉伸和碾压方法由铝合金薄板成形制造的 D 和 I 铝罐进行表面处理,通常采用选自磷酸—铬酸盐化学转变涂料溶液和含铬化学转变涂料溶液的非铬酸盐型表面处理溶液。

D 和 I 铝罐的外部底表面通常在涂敷之前进行高温消毒处理。这样,若其外部底表面的防腐性能不佳,那么,D 和 I 铝罐的这一部分会被氧化和脱色变黑。这一现象叫做底顶着色现象。为了避免这一现象出现,通过表面处理方法在铝罐已形成的涂层自身即使是在施用涂料之前就须表现出良好的防腐性能。

此外,在制罐过程中,用传输机传送多个罐。当罐的外表面之间

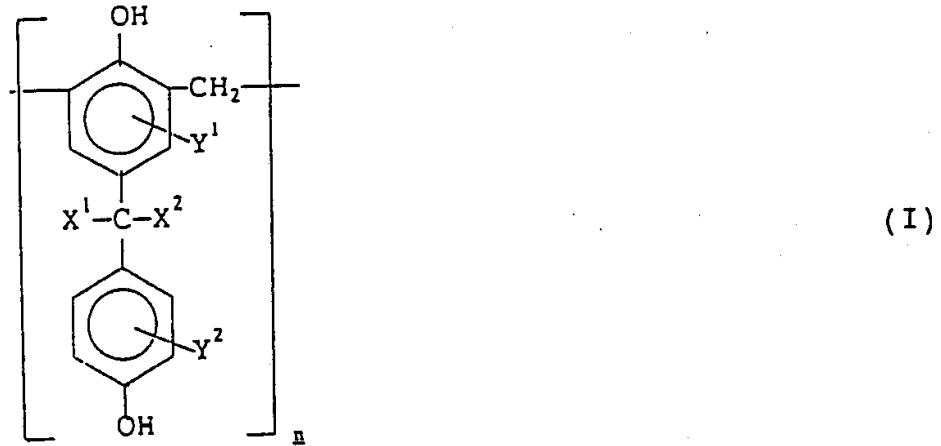
存在明显的摩擦时,罐的外表面就不会平稳地滑动,这样罐就会转向一侧,妨碍了平稳的传送。在罐被送往印刷步骤的时候,平稳的传送尤为重要。因此,在制罐工业中,非常有必要降低罐外表面之间的静态摩擦系数,同时不对罐外表面的涂层或油墨的粘着性产生任何不利影响。

作为提高罐外表面移动性的尝试,日本未审查专利公开号 64-85292 公开了一种含有选自磷酸酯、醇、一元和多元脂肪酸、脂肪酸衍生物及上述化合物混合物的水溶性有机物的金属罐表面处理剂。这种表面处理化学品有效地改善了铝罐的移动性。然而,这种表面处理化学品并未改善表面涂敷罐的防腐特性和涂料粘着性。

本发明的目的之一是提供一种对含铝金属材料进行表面处理的含水组合物和方法,以便在将其施用于含铝金属材料表面上时形成具有良好防腐性能和涂层粘着力的树脂涂层。

本发明的另一目的是提供一种对以 D 和 I 罐形式存在的含铝金属材料进行表面处理的含水组合物和方法,以便形成一种能够赋予罐表面良好防腐性、强涂料粘着力和高流动性的树脂涂层。

可以借助本发明的对含铝金属材料进行表面处理的含水组合物实现上述目的,该组合物含有:(a)磷酸盐离子,(b)缩聚磷酸盐离子,(c)至少一种通式(I)所示的水溶性聚合物:



式中 X^1 和 X^2 各自分别彼此独立地代表一种选自氢原子、 C_{1-5} 烷基和 C_{1-5} 羟基烷基的基团； Y^1 和 Y^2 分别彼此独立地代表一种选自氢原子和式 (II) 和 (III) 表示的取代基 Z 的基团：



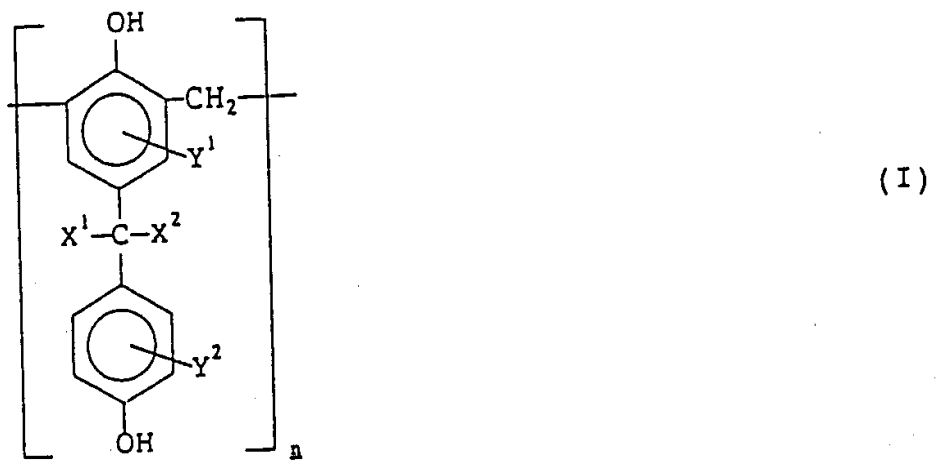
和



式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 分别彼此独立地代表一种选自 C_{1-10} 烷基和 C_{1-10} 羟基烷基的基团，连结在聚合链节的单个苯环上的取代基 Z 可以彼此相同或不同，连结在聚合单元中单独苯环上的取代基 Z 的平均数为 0.2 - 1.0，n 代表取值为 2 - 50 的平均聚合度，磷酸盐离子 (a)、缩聚磷酸盐离子 (b) 与水溶性聚合物 (c) 的重量混合比 (a) : (b) : (c) 为 1 - 30 : 0.1 - 10 : 0.1 - 20。

此外，对含铝金属材料进行表面处理的本发明方法包括下列步骤：

(A) 使含有 (a) 磷酸盐离子、(b) 缩聚磷酸盐离子和 (c) 至少一种水溶性聚合物且 pH 值为 6.5 或更少的表面处理水溶液与含铝金属材料表面在 30-65°C 总共接触 5-60 秒, 该水溶性聚合物 (c) 如通式 (I) 所示:



式中 X^1 和 X^2 分别彼此独立地代表一种选自氢原子、 C_{1-5} 烷基和 C_{1-5} 羟基烷基的基团; Y^1 和 Y^2 分别彼此独立地代表一种选自氢原子和式 (II) 和 (III) 所示的取代基 Z 的基团:



和



式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 分别彼此独立地代表一种选自 C_{1-10} 烷基和 C_{1-10} 羟基烷基的基团，连结在聚合链节的单独苯环上的取代基 Z 可以彼此相同或不同，连结在聚合单元中单独苯环上的取代基 Z 的平均数为 $0.2 - 1.0$ ， n 代表数值为 $2 - 50$ 的平均聚合度，磷酸盐离子 (a)、缩聚磷酸盐离子 (b) 与水溶性聚合物 (c) 之间的混合重量比 (a) : (b) : (c) 为 $1 - 30:0.1 - 10:0.1 - 20$;

(B) 用水清洗含铝金属材料表面所形成的树脂涂层;

(C) 加热干燥清洗后的树脂涂层。

该表面处理溶液最好含有 $1 - 30$ 克/升磷酸盐离子 (a)、 $0.1 - 10$ 克/升缩合磷酸盐离子 (b) 和 $0.1 - 20$ 克/升水溶性聚合的 (c)，其 pH 值以 $2.0 - 6.5$ 为佳。

本发明用于对含铝金属材料进行表面处理的含水聚合物组合物为含有作为主要组分的 (a) 磷酸盐离子、(b) 缩聚磷酸盐离子和 (c) 至少一种有多个式 (I) 所示聚合单元的水溶性聚合物的酸性水溶液。

在本发明的聚合物组合物中，磷酸盐离子可以由磷酸 (H_3PO_4)、磷酸的碱金属盐例如磷酸钠和磷酸铵得到。

本发明含水组合物中的缩聚磷酸盐离子包括焦磷酸盐离子、三聚磷酸盐离子和四聚磷酸盐离子。该缩合磷酸盐离子可以由焦磷酸 ($H_4P_2O_7$)、碱金属焦磷酸盐和碱金属三聚磷酸盐与四聚磷酸盐得到。

在本发明用于对含铝金属材料进行表面处理的聚合物组合物中,磷酸盐离子(a)、缩聚磷酸盐离子(b)与具备聚合单元(1)的水溶性聚合物(c)之间的重量比为1~30:0.1~10:0.2~20,以1~5:0.5~30:0.5~5为佳。

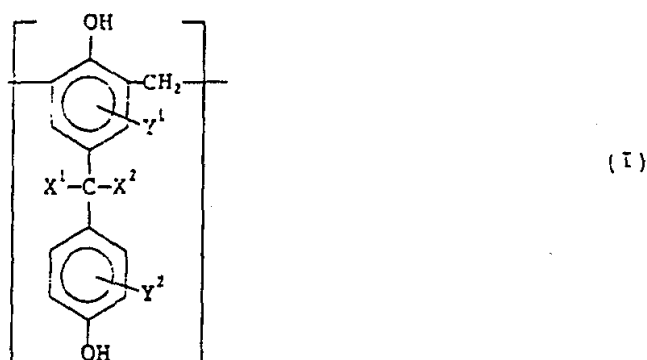
与0.5~3.0重量份的缩聚磷酸盐离子(b)和0.2~20重量份的聚合物(c)相应的磷酸盐离子(a)的含量若小于1重量份的话,所形成的表面处理溶液便不能与含铝金属材料表面充分反应,因而无法形成数量令人满意的树脂涂层。此外,与0.1~10重量份缩聚磷酸盐离子(b)和0.2~20重量份聚合物(c)相应的磷酸盐离子(a)的含量若大于30重量份的话,所得到的含水组合物则过于昂贵,尽管可以形成令人满意的树脂涂层。

与1~30重量份磷酸盐离子(a)和0.1~20重量份水溶性聚合物(c)相应的缩聚磷酸盐离子(b)的含量若小于0.1重量份的话,所得到的表面处理溶液呈现不充足的蚀刻效果,因而无法在金属材料表面形成令人满意的树脂涂层。此外,若与磷酸盐离子(a)和水溶性聚合物(c)的上述比例对应的缩聚磷酸盐离子(b)的含量大于10重量份的话,所得到的表面处理溶液呈现过强的蚀刻效应从而抑制了树脂涂层的形成。

若与1~30重量份磷酸盐离子(a)和0.1~20重量份缩聚磷酸盐离子(b)相应的水溶性聚合物(c)的含量小于0.1重量份的话,所形成的表面处理溶液便不能在金属材料表面上形成令人满意的树脂

涂层。此外，若与上述比例的磷酸盐离子(a)和缩聚磷酸盐离子(b)对应的水溶性聚合物(c)的含量大于20重量份的话，所形成的表面处理溶液则过于昂贵，因而使表面处理过程成本过高。

适用于本发明的水溶性聚合物(c)含有多个式(I)所示的聚合(重复)单元，其平均聚合度 $n=2-50$ 。



式中 X^1 和 X^2 各自代表选自下列的一种基团：氢原子、 C_{1-5} 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基和正丁基以及 C_{1-5} 羟基烷基例如甲氧基和乙氧基； Y^1 和 Y^2 分别代表选自氢原子和式(II)与(III)所示取代基 Z：





式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 分别代表选自下列的一种基团： C_{1-10} 烷基例如甲基、乙基、丙基和丁基，以及 C_{1-10} 羟烷基例如甲氧基和乙氧基。

在具有式 (I) 所示聚合链节的水溶性聚合物 (c) 中， Y^1 和 Y^2 所示的取代基 Z 连结在聚合链节的单个苯环上，它们可以相同或不同。水溶性聚合物 (c) 必须具有至少一个取代基 Z 连结在至少一个式 (I) 所示聚合链节的至少一个单独苯环上。即连结在式 (I) 所示聚合链节的单一苯环上的取代基 Z 的平均数为 0.2—1.0。下文将其称作“平均取代基 Z—取代数”，其计算方法如下。

若水溶性聚合物 (c) 的平均聚合度为 10，该聚合物 (c) 则具有 20 个单独的苯环。若在 20 个单独苯环中，有 10 个单苯环各自具备一个取代基 Z，该聚合物的平均取代基 Z—取代数为 $[(1 \times 10) + (0 \times 10)] / 20 = 0.5$ 。

若平均取代基 Z—取代数小于 0.2，所得到的聚合物在水中呈现的溶解性不佳，因而所得到的含水表面处理组合物和溶液在贮存和使用时表现出低稳定性。此外，若平均取代基 Z—取代数大于 1.0，即聚合物具有至少一个被二个或更多个取代基 Z 取代的单个苯环，所得到的聚合物呈现过高的水溶性，从而难以得到树脂涂层。

式(I)中 X^1 和 X^2 所示的烷基和羟烷基有 1—5 个碳原子。若烷基和羟烷基中的碳原子数超过 6, 则所得到的聚合物的分子会变得过大并产生立体位阻效应。因而难以形成具备令人满意的密度和优良防腐性能的树脂涂层。

在取代基的式(II)和(III)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 代表的烷基和羟烷基具有 1—10 个碳原子。若碳原子数为 11 或更多的话, 所得到的聚合物分子过大从而所得到的树脂涂层密度较低并且其防腐效果未得到令人满意的改善。

聚合物(c)的平均聚合度为 2—50。若平均聚合度小于 2, 所得到的树脂涂层的防腐效果未得到令人满意的改善。若平均聚合度大于 50, 所得到的含水表面处理组合物和溶液在贮存和使用期间的稳定性存在问题, 因此难以使用。

本发明含水表面处理聚合物组合物的 pH 值不受具体限制。通常以将其控制在 6.5 或更低的水平为佳。

在本发明方法中, 表面处理水溶液是由聚合物组合物制备的, 优选方式是用水将其稀释, 将水溶液的 pH 值调节到 6.5 或更低, 以 2.0—6.5 为佳。

若 pH 值大于 6.5, 所得到的表面处理水溶液在贮存与使用期间不稳定, 聚合物(c)易于从水溶液中沉淀出来。若 pH 值小于 2.0, 所得到的水溶液会呈现过强的含铝金属材料表面蚀刻特性, 因此难以形成树脂表面涂层。

可以通过使用酸例如磷酸、硝酸或盐酸或者碱例如氢氧化钠、碳酸钠或氢氧化铵调节表面处理水溶液的 pH 值。若不产生环境污染问题,可以用氢氟酸控制 pH 值。

在本发明方法中,表面处理水溶液最好含有:1—30 克/升磷酸盐离子(a),0.1—10 克/升缩聚磷酸盐离子(b)和 0.1—20 克/升水溶性聚合物(c),其 pH 值为 2.0—6.5。

若磷酸盐离子(a)的浓度小于 1 克/升,便无法充分形成树脂涂层,若其浓度大于 30 克/升,所得到的表面处理水溶液会过于昂贵,从而使表面处理方法成本提高。

此外,若缩聚磷酸盐离子(b)的浓度小于 0.1 克/升,所得到的表面处理水溶液的金属材料表面蚀刻性能变差,从而无法充分形成树脂涂层。若该浓度高于 10 克/升,所得到的表面处理水溶液具备过强的蚀刻性能,从而妨碍了该溶液与金属材料表面之间形成树脂涂层的反应。

此外,若水溶性聚合物(c)的浓度小于 0.1 克/升,所得到的表面处理水溶液无法充分形成树脂涂层。若该浓度高于 20 克/升,所得到的表面处理水溶液会过于昂贵,因而提高了表面处理过程的成本。

在本发明的表面处理方法中,铝离子由含铝金属材料被洗脱进入表面处理水溶液,水溶性聚合物(c)可以与铝离子反应,所得到的铝与聚合物(c)的配合物可以自表面处理水溶液中沉积出来,为了防止沉积发生,最好将铝离子螯合剂加至表面处理水溶液中。铝离子

整合剂最好含有至少选自下列的一种：乙二胺四乙酸、Cy-DTA、三乙醇胺、葡糖酸、庚葡糖酸、草酸、酒石酸、苹果酸和有机磺酸。然而，整合剂并非局限于上述化合物。在废水处理过程中，若不出现环境污染问题，可以使用氢氟酸作为整合剂。

在本发明方法中，上述表面处理水溶液在30—65℃，最好是40—50℃与含铝金属材料表面接触5—60秒，最好是10—20秒。

在一接触步骤实施方案中，在30—65℃下将含铝金属材料在表面处理水溶液中浸渍5—60秒。

在另一接触步骤实施方案中，表面处理水溶液在30—65℃下在5—60秒的接触时间内被喷涂在含铝金属材料表面。在此实施方案中，最好以2—5秒的间隔时间进行二步或多步喷涂操作，全部喷涂与间隔历时5—60秒。

在喷涂操作中，表面处理水溶液有时发泡，因此，所得到的树脂涂层含有泡沫。因此，泡沫的形成及发泡条件随着喷涂设备与条件的不同而变化。若无法通过控制喷涂设备及条件防止发泡，则须在表面处理水溶液中添加消泡剂。对消泡剂的种类及数量没有限制，除非加入消泡剂会降低所形成的树脂涂层的粘着力。

本发明中用于对含铝金属材料进行表面处理的含水聚合物组合物由下述方法制备。

通过将磷酸或磷酸盐以及缩聚磷酸或缩聚磷酸盐溶于水并搅拌该溶液来制备其混合重量比如上所述、含有磷酸盐离子(α)和缩聚

磷酸盐离子(b)的水溶液。若该溶液的 pH 值未达到 7 或 7 以下,加酸以使其 pH 值降至所需水平 7 或 7 以下,随后将水溶性聚合物(c)加至含有磷酸盐离子(a)和缩聚磷酸盐离子(b)的水溶液中,同时搅拌该溶液,再将所得到的水溶液的 pH 值调节至所需水平 6.5 或更低。

下面介绍于含铝金属材料表面上形成的树脂涂层。

由本发明方法产生的树脂涂层为有机—无机复合层,其中含有作为主要组分的由磷酸盐离子(a)和缩合磷酸盐离子(b)衍生的磷酸盐以及由具有式(I)所示聚合单元的水溶性聚合物(c)衍生的树脂材料。在表面处理水溶液与含铝金属材料表面相互接触期间,金属材料表面被磷酸盐离子(a)和缩聚磷酸盐离子(b)蚀刻。由于蚀刻的发生,在溶液与被蚀刻金属材料表面之间交界面处的 pH 值局部增大从而使磷酸盐沉积在金属材料表面上。此外,聚合物(c)中的氨基或铵取代基乙具备金属螯合特性,这样,聚合物(c)与金属材料被蚀刻和活化的表面反应,生成某种配位聚合物。由于磷酸盐与配位聚合物的生成,在金属材料表面上形成了有机—无机复合层。

含在表面处理水溶液中的缩聚磷酸盐离子(b)可以有效地促进聚合物—金属配价化合物的形成并且导致在含铝金属材料表面上产生在宽 pH 值范围内稳定性得到提高的有机—无机复合层。此外,施用于水清洗树脂涂层的加热干燥步骤使所得到的配位聚合物进一步聚合。

为了产生强防腐特性,最好在 170—250℃下热处理树脂涂层 1—10 分钟,例如在 200℃下历时 1 分钟,以便增大聚合物的聚合度。

适用于本发明方法的含铝金属材料最好选自铝材料和铝合金材料例如以板、棒、管和线材形式存在的铝—锰合金。铝镁合金和铝硅合金。这些材料的形状和尺寸不受限制。

本发明的含水聚合物组合物可视具体情况而定,含有保存剂或防霉剂。这些添加剂有效地防止了含水聚合物组合物或表面处理水溶液在贮存或使用期间在低温下的腐败或发霉现象。为此目的,最好使用过氧化氢。

下面介绍采用上述表面处理水溶液进行的本发明表面处理方法。

在表面处理之前,用酸或碱清洁剂或有机溶剂清除含铝金属材料表面上的油垢,并且用水清洗清除污垢后的表面。

随后使含铝金属材料的表面在 30—65℃下通过浸渍或喷涂与表面处理水溶液接触 5—60 秒。

先用水、随后用去离子水清洗金属材料表面上所形成的树脂涂层,最后加热干燥。

在接触步骤中,表面处理水溶液的使用温度为 30—65℃。若低于 30℃,表面处理水溶液无法与金属材料表面充分反应,因而无法得到令人满意的树脂涂层。此外,在接触温度高于 65℃时,即使可以得到令人满意的树脂涂层自身,仍会产生能耗高的不足之处。

浸渍时间应为5—60秒。短于5秒,不足以形成令人满意的具备高防腐特性的树脂涂层。此外,长于60秒,并不会改进所形成的树脂涂层的性能。

在通过喷涂操作将表面处理水溶液施用于金属材料表面的时候,若在一定时间内连续地喷涂该溶液,在金属材料表面与溶液交界处不会出现pH值的局部增大,这样树脂涂层就不会充分地形成。因此,最好间歇地进行喷涂操作。即喷涂操作分两步或多步以间隔2—5秒、间隔与喷涂时间共计5—60秒内完成。若短于5秒,不足以完成金属材料表面与该溶液之间的反应,无法提供具备优良防腐特性的树脂涂层。此外,若大于60秒,并不会因此而改进所形成的树脂涂层的性能。

实施例

下列实施例对本发明作进一步描述。在每一实施例和对比实施例中,采用下文详述的表面处理水溶液的组成和表面处理方法,并且进行了下列试验。

试验

(1)防腐性能

测定防腐性即沸腾水中抗顶底玷污的能力,将D和I铝罐浸渍于沸水中30分钟,用肉眼观察评估罐表面的顶底玷污程度。

等级	顶底玷污
3	未发现

2 部分

1 完全

(2) 涂层粘着力

将用于罐的环氧脲树脂涂料在罐表面上涂敷 $5-7\mu\text{m}$ 的厚度并在 215°C 下烘干 4 分钟。将涂敷罐切割成宽 5mm 、长 150mm 的矩形试样。借助热压—粘结步骤用聚酰胺树脂膜将矩形彼此粘结,得到一试验件。经过 180° 的剥离试验测定该测试件的剥离强度。

剥离强度越高,罐的涂料粘着力越强。

剥离强度为 4.0 千克力/ 5 毫米宽或更高的铝罐一般可供实用。

(3) 移动性

通过测定罐外围表面的静态摩擦系数评估罐的移动性。静态摩擦系数越低,罐的移动性越高。

静态摩擦系数为 1.0 或更低的罐一般可供实用。

实施例 1

通过拉伸和熨压法由铝—锰合金板 (A3004) 生产的罐借助于在 75°C 下历时 60 秒在罐表面上喷涂商标为 *Palclean500*、由 *Nibon Parkarizing K. K.* 生产的酸性除脂剂 8% (重) 水溶液进行脱脂, 随后水洗罐并干燥。

在经过清洗的 D 和 I 铝合金罐表面上, 分三次、每次历时 5 秒并间隔 5 秒喷涂组成如下所示并在 60°C 下加热的表面处理水溶液 (1)。总接触时间为 25 秒。随后用水清洗在罐表面上形成的树脂涂

层,用电阻率为 3,00,000 的欧姆厘米或更高的的去离子水喷洗 10 秒,最后在 180°C 的热空气干燥机中干燥。

表面处理水溶液(1)

75%磷酸(H_3PO_4) 10 克/升(PO_4 离子:7.2 克/升)

焦磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) 3.0 克/升(P_2O_7 离子:1.2 克/升)

水溶性聚合物(1)(平均聚合度=5) 2.0 克(固体)/升

在式(I)中, X^1 和 X^2 为氢, $Z = -CH_2N(CH_3)_2$,平均取代基 Z 取代数=0.25。用氢氧化钠水溶液调节 pH 值=4.0。

实施例 2

按照实施例 1 清洗同样的 D 和 I 铝合金罐。

随后将清洗后的罐于 60°C 下浸渍于组成如下的表面处理水溶液(2),历时 20 秒。

按照实施例 1 清洗干燥罐表面上形成的树脂涂层。

表面处理水溶液(2)

75%磷酸(H_3PO_4) 10.0 克/升(PO_4 离子:7.2 克/升)

焦磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) 3.0 克/升(P_2O_7 离子:1.2 克/升)

水溶性聚合物(1)(见实施例 1) 0.4 克(固体)/升

用碳酸钠水溶液将 pH 值调至 3.0。

实施例 3

按照实施例 1 清洗同样的 D 和 I 铝合金罐。

随后在 35°C 下在组成如下的表面处理水溶液(3)中浸渍清洗后

的罐,历时 60 秒。

按照实施例 1 清洗干燥罐表面上形成的树脂涂层。

表面处理水溶液(3)

75%磷酸(H_3PO_4) 20.0 克/升(PO_4 离子:14.4 克/升)

焦磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) 6.0 克/升(P_2O_7 离子:2.4 克/升)

水溶性聚合物(1)(见实施例 1) 8.0 克(固体)/升

用氢氧化钠水溶液将 pH 值调至 6.0。

实施例 4

按照实施例 1 清洗同样的 D 和 I 铝合金罐。

用组成如下并加热到 65°C 的表面处理水溶液(4)分三次、每次历时 6 秒、间隔 2 秒喷涂清洗后的罐表面。历时共计 22 秒。按照实施例 1 清洗干燥罐表面上形成的树脂涂层。

表面处理水溶液(4)

75%磷酸(H_3PO_4) 1.5 克/升(PO_4 离子:1.1 克/升)

焦磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) 5.0 克/升(P_2O_7 离子:2.0 克/升)

水溶性聚合物(1)(见实施例 1) 4.0 克(固体)/升

用硝酸水溶液将 pH 值调至 2.5。

实施例 5

按照实施例 1 清洗同样的 D 和 I 铝合金罐。

随后在 60°C 下历时 30 秒将清洗后的罐浸渍于组成如下的表面处理水溶液(5)中。

按照实施例 1 清洗干燥于罐表面上形成的树脂涂层。

表面处理水溶液(5)

75%磷酸(H_3PO_4) 30.0 克/升(PO_4 离子:21.6 克/升)

三聚磷酸钠($Na_5P_3O_{10}$) 1.2 克/升(P_3O_{10} 离子:0.8 克/升)

水溶性聚合物(1)(见实施例 1) 0.4 克(固体)/升

用氢氧化钠水溶液调节 $pH=3.5$ 。

实施例 6

按照实施例 1 清洗同样的 D 和 I 铝合金罐。

将组成如下并加热至 $60^\circ C$ 的表面处理水溶液(6)分二次、每次历时 5 秒、间隔 5 秒喷涂于清洗后的罐表面,接触时间共计 15 秒。

按照实施例 1 清洗与干燥罐表面上形成的树脂涂层。

表面处理水溶液(6)

75%磷酸(H_3PO_4) 10.0 克/升(PO_4 离子:7.2 克/升)

焦磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) 3.0 克/升(P_2O_7 离子:1.2 克/升)

水溶性聚合物(2) 2.0 克(固体)/升

平均聚合度 = 5, 式 (I) 中, X^1 和 $X^2 = -C_2H_5$, $Z = -CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$, 平均取代基 Z 取代数 = 1.0。pH 用氢氧化钠水溶液调节至 5.0。

实施例 7

按照实施例 1 清洗同样的 D 和 I 铝合金罐。

在 $60^\circ C$ 下历时 30 秒将清洗后的罐浸渍于组成如下的表面处理

水溶液(7)。

按照实施例1清洗和干燥罐表面上形成的树脂涂层。

表面处理水溶液(7)

75%磷酸(H_3PO_4) 10.0克/升(PO_4 离子:7.2克/升)

焦磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) 3.0克/升(P_2O_7 离子:1.2克/升)

水溶性聚合物(3) 2.0克(固体)/升

平均聚合度=2,在式(I)中, X^1 和 $X^2 = -C_2H_5$, $Z = -CH_2N(CH_2CH_2CH_2OH)_2$,平均取代基Z取代数=0.6,用氢氧化钠水溶液调节 $pH=4.0$ 。

对比实施例1

按照实施例1清洗同样的D和I铝合金罐。

用组成如下并加热至 $60^\circ C$ 的表面处理水溶液(8)分5次、每次历时4秒、间隔5秒喷涂清洗后的表面。接触时间共计40秒。按照实施例1清洗干燥罐表面上形成的树脂涂层。

表面处理水溶液(8)

75%磷酸(H_3PO_4) 10.0克/升(PO_4 离子:7.2克/升)

水溶性聚合物(1)(见实施例1) 2.0克(固体)/升

$pH=3.0$ 用碳酸钠水溶液调节

对比实施例2

按照实施例1清洗同样的D和I铝合金罐。

在 $60^\circ C$ 用组成如下的表面处理水溶液(9)浸渍清洗后的罐,历

时 30 秒。

按照实施例 1 清洗和干燥罐表面上形成的树脂涂层。

表面处理水溶液(9)

75%磷酸(H_3PO_4) 1.0 克/升(PO_4 离子:0.72 克/升)

水溶性聚合物(1)(见实施例 1) 2.0 克(固体)/升

pH=7.0 用氢氧化钠水溶液调节

对比实施例 3

按照实施例 1 清洗同样的 D 和 I 铝合金罐。

在 60 °C 下历时 5 秒用组成如下的表面处理水溶液(10)浸渍清洗后的罐。

按照实施例 1 清洗和干燥罐表面上形成的树脂涂层。

表面处理水溶液(10)

75%磷酸(H_3PO_4) 10.0 克/升(PO_4 离子:7.2 克/升)

焦磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) 1.0 克/升(P_2O_7 离子:0.4 克/升)

水溶性聚合物(1)(见实施例 1) 0.05 克(固体)/升

pH=4.0 用碳酸钠水溶液调节。

对比实施例 4

按照实施例 1 清洗同样的 D 和 I 铝合金罐; 在 60 °C 下将清洗后的罐浸渍于组成如下的表面处理水溶液(11), 历时 20 秒。

按照实施例 1 清洗和干燥罐表面上形成的树脂涂层。

表面处理水溶液(11)

95%硫酸(H_2SO_4) 2.0克/升(SO_4 离子:1.9克/升)

焦磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) 10克/升(P_2O_7 离子:0.4克/升)

水溶性聚合物(1)(见实施例1) 0.05克(固体)/升

$pH=3.5$,用碳酸钠水溶液调节。

对比实施例5

按照实施例1清洗同样的D和I铝合金罐。

在60℃将清洗后的罐浸渍于组成如下的表面处理水溶液(12),
历时30秒。

按照实施例1清洗和干燥罐表面上形成的树脂涂层。

表面处理水溶液(12)

75%磷酸(H_3PO_4) 1.0克/升(PO_4 离子:0.72克/升)

焦磷酸钠($Na_4P_2O_7-10H_2O$) 1.0克/升(P_2O_7 离子:0.4克/升)

水溶性聚合物(4) 2.0克(固体)/升

平均聚合度=5,在式(I)中, X^1 和 $X^2=-C_2H_5$, $Z=-CH_2SO_3H$,
平均取代基 $-CH_3SO_3$ 取代数=0.6, $pH=4.0$,用氢氧化钠水溶液
调节。

对比实施例6

按照实施例1清洗同样的D和I铝合金罐。

在60℃下历时30秒将清洗后的罐浸渍于组成如下的表面处理
水溶液(13)。

按照实施例1清洗干燥罐表面上形成的树脂涂层。

表面处理水溶液(13)

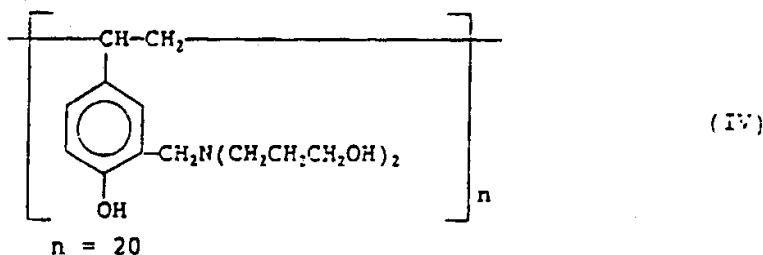
75%磷酸(H_3PO_4) 1.0克/升(PO_4 离子:0.72克/升)

焦磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) 1.0克/升(P_2O_7 离子:0.4克/升)

水溶性聚合物(5) 2.0克(固体)/升

$pH=4.0$,用氢氧化钠水溶液调节。

取合物(5)如式(IV)所示。



表面处理水溶液(13)的组成如日本未审查专利公开(kokai) NO. 4-66671 所述。

对比实施例 7

按照实施例 1 清洗同样的 D 和 I 铝合金罐。

在 $60^\circ C$ 下历时 30 秒将清洗后的罐浸渍于组成如下的表面处理水溶液(14)中。

按照实施例 1 清洗和干燥罐表面上形成的树脂涂层。

表面处理水溶液(14)。

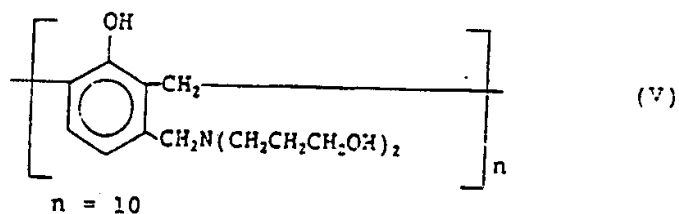
75%磷酸(H_3PO_4) 1.0克/升(PO_4 离子:0.72克/升)

焦磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) 1.0克/升(P_2O_7 离子:0.4克/升)

水溶性聚合物(6) 0.4克(固体)/升

pH=4.0用氢氧化钠水溶液调节。

聚合物(6)如日本未审查专利公开(kokai)No. 2-608所述并如式(V)所示。



对比实施例 8

按照实施例 1 清洗同样的 D 和 I 铝合金罐。

将通过在水中溶解 *Nihon Parkerizing K. K.* 制造的商标为 *Arogin404* 的非铬酸盐型表面处理剂 2% (重量) 得到的表面处理水溶液加热至 40°C, 以 5 秒的间隔分 3 次、每次历时 5 秒将其喷涂在清洗后的罐表面上。接触时间共计 25 秒。按照实施例 1 清洗干燥罐表面上的树脂涂层。

试验结果

表 1

项目		在沸水中抗底 顶玷污能力	剥离强度 千克力/ 5毫米宽	静态摩擦 系数
买施例号	1	3	4.0	0.9
	2	3	4.0	0.9
	3	3	4.0	0.9
	4	3	4.0	0.9
	5	3	4.0	0.9
	6	3	4.0	0.9
	7	3	4.0	0.9
买施例	1	2	2.0	1.3
	2	1	1.5	1.5
	3	1	2.0	1.5
	4	1	1.5	1.5
	5	1	1.5	1.6
	6	3	2.0	1.1
	7	1	1.5	1.5
	8	3	4.0	1.6

表 1 清楚地表明在实施例 1—7 中采用本发明的表面处理方法及其聚合物组合物得到的表面处理铝合金罐具备良好的防腐性、涂层粘着性和移动性。然而,在对比实施例 1—8 中采用不同于本发明的表面处理溶液得到的表面处理铝合金罐在防腐性、涂层粘着力和移动性之中至少一方面效果不令人满意。

如上所述,本发明的聚合物组合物和表面处理方法在含铝金属材料表面有效地形成了具有良好防腐性和剥离强度的化学转变树脂涂层。

当在通过拉伸—熨压方法制造的含铝金属罐上于涂敷和印刷之前施用本发明的聚合物组合物和表面处理方法之时,所形成的特定的树脂涂层不仅赋予罐表面良好的防腐性能和涂层粘着性,而且明显地提高了对于借助传输机平稳地传送罐非常重要的移动性。

此外,由于适用于本发明方法的聚合物组合物和表面处理溶液不含铬和氟,所以,本发明的优点在于废水处理系统负担小。