



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110168024 A

(43)申请公布日 2019.08.23

(21)申请号 201780082615.5

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2017.01.09

C09D 1/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.07.08

C09D 1/00(2006.01)

C09D 183/04(2006.01)

G21D 1/68(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2017/070611 2017.01.09

(87)PCT国际申请的公布数据
W02018/126471 EN 2018.07.12

(71)申请人 汉高股份有限及两合公司
地址 德国杜塞尔多夫

(72)发明人 诸亚堃 邱学婷

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 王世娜

权利要求书2页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

可固化的保护涂料组合物

(57)摘要

本发明提供一种自塌陷保护涂料组合物及其用途。用于钢材料的热冲压的涂料组合物包含成膜粘合剂、颜料、剥离剂和溶剂。所述涂料组合物可用于热冲压钢材料的制备中,其可以在热冲压处理期间保护钢材料表面避免产生氧化皮并且为后续焊接提供便利。

1. 可固化的保护涂料组合物,其包含成膜粘合剂、颜料、剥离剂和溶剂。
2. 根据权利要求1所述的可固化的保护涂料组合物,其中所述成膜粘合剂选自有机硅聚合物、有机钛聚合物、硅酸盐、硅烷单体、硅烷低聚物、二氧化硅、氧化钛溶胶及它们的组合。
3. 根据权利要求2所述的可固化的保护涂料组合物,其中所述有机硅聚合物包含T-官能硅氧烷单元和D-官能硅氧烷单元,其中T-官能硅氧烷单元与D-官能硅氧烷单元的摩尔比为20:1至5:1、优选15:1至10:1。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的可固化的保护涂料组合物,其中基于所述组合物的所有组分的总重量,所述成膜粘合剂以10重量%至40重量%、优选15重量%至35重量%的量存在。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的可固化的保护涂料组合物,其中所述颜料是选自铝土矿、长石、高岭土、碳酸钙、二氧化钛、云母、石英及它们的组合的无机颜料。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的可固化的保护涂料组合物,其中所述颜料为金属颜料,其基本上由选自Al、Zn、Cu、Fe、Cr、Sn、Co、Mo、Mn、Ni、Ti和Bi的金属组成。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的可固化的保护涂料组合物,其中基于所述组合物的所有组分的总重量,所述颜料以5重量%至40重量%、优选10重量%至30重量%的量存在。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的可固化的保护涂料组合物,其中所述剥离剂选自石墨、金属氧化物、非金属氧化物及它们的组合。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的可固化的保护涂料组合物,其中所述剥离剂是氧化物混合物,其包含80.0%至99.9%的 Al_2O_3 、0.01%至20%的 SiO_2 、0.001%至0.5%的 Fe_2O_3 、0.01%至1%的CaO和0.01%至1%的MgO,其中所述百分比基于所述氧化物混合物的重量。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的可固化的保护涂料组合物,其中所述剥离剂的D90值小于 $50\mu\text{m}$,优选小于 $30\mu\text{m}$,更优选小于 $10\mu\text{m}$ 。
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的可固化的保护涂料组合物,其中基于所述组合物的所有组分的总重量,所述剥离剂以0.5重量%至15重量%、优选1重量%至10重量%的量存在。
12. 根据权利要求1至11中任一项所述的可固化的保护涂料组合物,其中所述溶剂选自水、醇、酯、醚、烃及它们的混合物,优选选自:丙酮,乙酸乙酯,乙二醇醚,二甲基甲酰胺,二甲基乙酰胺,二甲基亚砷,乙腈,二甲苯,甲苯,卤代烃例如二氯甲烷、二氯乙烷或氯仿,醇例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、叔戊醇,及它们的混合物。
13. 根据权利要求1至12中任一项所述的可固化的保护涂料组合物,其中基于所述组合物的所有组分的总重量,所述溶剂以10重量%至70重量%、优选30重量%至60重量%的量存在。
14. 根据权利要求1至13中任一项所述的可固化的保护涂料组合物,其中所述颜料与所述成膜粘合剂的重量比为0.3至2.5。
15. 根据权利要求1至14中任一项所述的可固化的保护涂料组合物,其中所述可固化的

保护涂料组合物的颗粒状固体部分具有小于 $50\mu\text{m}$ 、优选小于 $30\mu\text{m}$ 、更优选小于 $10\mu\text{m}$ 的D90值。

16. 用于钢材料的热冲压方法,其包括:

a) 将根据权利要求1至15中任一项所述的可固化的保护涂料组合物施加到所述钢材料的表面上,

b) 固化所述可固化的保护涂料组合物,以在所述钢材料的表面上获得保护层,

c) 对经涂覆的钢材料进行热冲压,

d) 冷却所述经涂覆的钢材料以使所述保护层自塌陷,以及

e) 从所述钢材料的表面移除塌陷的涂层。

17. 根据权利要求16所述的用于钢材料的热冲压方法,其中所述保护涂层的干膜厚度为 2 至 $20\mu\text{m}$ 、优选 5 至 $15\mu\text{m}$ 、更优选 8 至 $12\mu\text{m}$ 。

18. 根据权利要求16所述的用于钢材料的热冲压方法,其中所述可固化的保护涂料组合物在 100°C 至 300°C 的温度下固化。

19. 根据权利要求2至15中任一项所述的可固化的保护涂料组合物用于热冲压钢材料的制备中的用途。

可固化的保护涂料组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可固化的保护涂料组合物及其用途。特别地,本发明涉及一种用于钢材料的热冲压的可固化的保护涂料组合物,其可以保护钢材料的表面避免产生氧化皮(oxide scale)并且为后续焊接提供便利。

背景技术

[0002] 由于对于减轻车辆重量和提高安全性的需求,因此想要由高强度钢(HSS)制造汽车结构部件。具有所需性能的HSS组件通常通过热冲压(也称为模制淬火(press hardening))方法制备。在热冲压方法中,裸钢表面被氧化和脱碳,这对热冲压部件的表面外观和机械性能都有负面影响。硬而脆的氧化铁颗粒还在工具表面上犁削(plough),从而主要导致擦伤磨损。必须将氧化物层通过喷丸处理移除,以避免不良的涂料粘附。为了避免这些问题,大多数金属板坯预先涂有保护层,例如Al/Si、Al、Zn、Zn/Ni等。

[0003] 然而,热浸镀铝板仅适合于直接法,热浸镀锌板仅适合于间接法。而且,这些经Zn和Al/Si涂覆的坯往往主要造成辊和工具表面上的粘着磨损。在涂层表面上形成的氧化物抵消了焊接或钎焊处理期间焊接填料的可润湿性,所述焊接填料在热冲压方法之后被施加于钢部件。Al-Si涂层中的铝和硅主要作为固溶体溶解到焊件中,并且部分地发展为与Fe的金属间相。金属间相沿着熔合线沉淀,这削弱了焊件的强度。

[0004] 因此,仍然需要一种可以至少部分地解决上述问题的可固化的保护涂料组合物。特别地,本发明提供了一种可固化的保护涂料组合物,其可以被容易地施加在钢材料上,可以保护钢表面在热冲压处理期间免受腐蚀,可以在冷却后从表面自移除并提供新鲜的钢表面以提高钢部件的焊接性能。

发明内容

[0005] 本发明提供一种可固化的保护涂料组合物,其包含成膜粘合剂、颜料、剥离剂和溶剂。

[0006] 本发明还提供一种用于钢材料的热冲压法,其包括:

[0007] a) 将根据本发明的可固化的保护涂料组合物施加到所述钢材料的表面上,

[0008] b) 固化所述可固化的保护涂料组合物,以在所述钢材料的表面上获得保护层,

[0009] c) 对经涂覆的钢材料进行热冲压,

[0010] d) 冷却所述经涂覆的钢材料以使所述保护层自塌陷(self-collapse),以及

[0011] e) 从所述钢材料的表面移除塌陷的涂层。

附图说明

[0012] 图1示例说明了根据本发明的热冲压方法的流程图。

[0013] 图2示出了实施例1中的保护层在室温下冷却110秒(a)、115秒(b)、120秒(c)、130秒(d)和150秒(e)后的自塌陷。

[0014] 图3示出了通过实施例1 (a) 和比较例 (b) 所获得的焊接性能。

具体实施方式

[0015] 在以下段落中,更详细地描述了本发明。除非明确地相反指出,否则可以将如此描述的每个方面与一个或多个任何其它方面组合。特别地,可以将被作为优选的或有利的指出的任何特征与一个或多个被作为优选的或有利的指出的任何其它特征组合。

[0016] 在本发明的上下文中,除非上下文另外指出,否则根据以下定义解释所用术语。

[0017] 如本文所用,单数形式“一”、“一个”和“该”包括单数和复数指代对象,除非上下文另有明确说明。

[0018] 本文中所用的术语“包括”和“包含”与“含有”同义,是包含性的或开放式的,不排除另外的未列举的成员、元素或方法步骤。

[0019] 数字端点的列举包括在相应范围内包含的所有数字和分数,以及所列举的端点。

[0020] 本说明书中引用的所有参考文献的全部内容均通过援引加入的方式纳入本文。

[0021] 除非另外定义,否则在公开本发明过程中使用的所有术语(包括技术术语和科学术语)均具有本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义。通过进一步的指引,包含术语定义以更好地理解本发明的教导。

[0022] 在一个方面中,本发明提供一种可固化的保护涂料组合物,其包含成膜粘合剂、颜料、剥离剂和溶剂。

[0023] 本发明的发明人惊奇地发现,由根据本发明的可固化的保护涂料组合物通过在升高的温度(elevated temperature)下固化制备的保护涂层可有效地防止在热冲压期间产生氧化皮并在冷却后自塌陷。因此,保护涂层可以在热冲压法之后从钢材料上容易地移除而无需喷丸处理,并且得到新鲜的钢表面,其通过后续的电阻点焊法被方便地处理而与现有技术相比不会具有来自待焊接的表面上的污染物的负面影响。

[0024] 如本文所用,术语“金属表面”是指其中已除去油和锈膜的金属基材(例如钢基材)的表面。这种类型的表面可以通过使用湿化学方法提供,例如借助于碱性酸洗溶液提供,其中所述湿化学方法是金属表面处理领域中的普通技术人员已知的。

[0025] 在根据本发明的可固化的保护涂料组合物中所用的成膜粘合剂选自有机硅聚合物、有机钛聚合物、硅酸盐、硅烷单体、硅烷低聚物、二氧化硅、氧化钛溶胶及它们的组合。这种粘合剂通常在高于300℃的温度下开始热解,从而形成包围所有其它固体组分的硅酸盐和/或钛酸盐基质。因此,该硅酸盐/钛酸盐基质在加热根据本发明的钢基材期间直接在成形之前于炉中形成。在所述成形过程期间,于压制成形工具的高压下,形成陶瓷涂层的层,其类似于硅酸盐/钛酸盐的烧结层,因此具有相应地高的机械稳定性和热稳定性。同时,其它固体组分(例如经热解的保护涂层的颜料和剥离剂)在热成形温度下进入熔融状态。因此,在根据本发明的钢基材的热冲压方法中,发生从经固化的保护涂层到分布有颜料和剥离剂的陶瓷硅酸盐/钛酸盐涂层的转化。

[0026] 有机硅聚合物是在根据本发明的可固化的保护涂料组合物中所用的特别合适的粘合剂。有机硅聚合物(例如硅氧烷树脂)由硅氧烷单元构成,并且通过被不同脂肪族取代的硅烷的缩合获得,其中硅氧烷树脂的交联结构和交联程度基本上由这些硅烷的类型和相对数量比决定。因此,硅氧烷树脂的特征在于聚合物网络中不同硅氧烷结构单元的比例。一

个Si-O键存在于单官能(M)硅氧烷单元中,两个Si-O键存在于双官能(D)硅氧烷单元中,三个Si-O键存在于三官能(T)硅氧烷单元中,且四个Si-O键存在于四官能(Q)硅氧烷单元中。在可固化的保护涂料组合物中,优选具有较少有机基团的高度交联的硅氧烷树脂,其由T-官能硅氧烷单元和D-官能硅氧烷单元构成,其中T-官能硅氧烷单元与D-官能硅氧烷单元的摩尔比优选为20:1至5:1、特别优选15:1至10:1。

[0027] 有机钛聚合物也是本发明中可用的成膜粘合剂。有机钛聚合物也被称为聚钛氧烷(polytitanoxane),其是包含Ti-O-Ti重复结构和R-O-Ti键的有机-无机杂化化合物,其中R表示有机基团。

[0028] 适合用作本发明中的成膜粘合剂的硅烷单体/低聚物可选自四烷氧基硅烷、烷基三烷氧基硅烷、四烷氧基硅烷、芳基三烷氧基硅烷、二烷基二烷氧基硅烷、二芳基二烷氧基硅烷、芳基烷基二烷氧基硅烷、氨基硅烷、硫醇硅烷、以及它们的低聚物和混合物。

[0029] 二氧化硅也是本发明中可用的成膜粘合剂。二氧化硅为颗粒形式,并且可以选自气相法白炭黑颗粒、胶体二氧化硅颗粒及它们的组合。

[0030] 气相法白炭黑颗粒(其也被称为热解二氧化硅颗粒)通过热解法制备,并具有化学组成 SiO_2 。气相法白炭黑颗粒通常是较小初级颗粒的聚集颗粒,其中所述较小初级颗粒通过相对强的粘结力被保持在一起,从而使得所述聚集颗粒当分散在液体(例如含水)介质中时不会破裂成初级颗粒。聚集的气相法白炭黑颗粒也可以形成较大的附聚颗粒,所述较大的附聚颗粒通过相对弱的粘结力被保持在一起。附聚颗粒当分散在液体(例如含水)介质中时通常被破裂成聚集颗粒。

[0031] 大多数金属氧化物颗粒的表面积可通过S.Brunauer、P.H.Emmet和I.Teller, J.Am.Chemical Society, 60, 309 (1938)的方法确定,所述方法通常被称为BET方法。如上所述,适合用于本发明中的气相法白炭黑颗粒的BET表面积为约70至约140 m^2/g (例如,约80至约130 m^2/g)。在一个优选实施方案中,气相法白炭黑颗粒的BET表面积为约80至约100 m^2/g (例如,约90 m^2/g)。

[0032] 胶体二氧化硅颗粒通常通过“湿化学”方法制备,并且也具有化学组成 SiO_2 。通常,胶体二氧化硅通过向碱金属硅酸盐溶液(例如硅酸钠溶液)中加入酸来制备,从而使所述硅酸盐聚合并形成离散的无定形二氧化硅颗粒。胶体二氧化硅颗粒通常为不具有内表面积 of 离散的基本上球形的二氧化硅颗粒。适合用于本发明中的胶体二氧化硅颗粒的BET表面积为110至约150 m^2/g 。在优选实施方案中,胶体二氧化硅颗粒的BET表面积为约120至约140 m^2/g (例如,约130 m^2/g)。

[0033] 在可固化的保护涂料组合物中,基于所述组合物的所有组分的总重量,成膜粘合剂优选以10重量%至50重量%、更优选15重量%至35重量%的量存在。

[0034] 适合用于本发明中的颜料是无机颜料,更优选金属颜料。这种颜料可选自铝土矿、长石、高岭土、碳酸钙、二氧化钛、云母、石英及它们的组合。优选地,金属颜料基本上由选自Al、Zn、Cu、Fe、Cr、Sn、Co、Mo、Mn、Ni、Ti和Bi的金属组成或由所述金属组成。如本文所用,术语“基本上由.....组成”是指金属颗粒状颜料中金属的浓度大于70质量%、优选大于80质量%、更优选大于90质量%、特别是大于95质量%。在一个实施方案中,金属颗粒状颜料由Al组成。

[0035] 此外,有利的是,根据本发明的保护涂料组合物中的金属颗粒状颜料以薄片或球

形颗粒的形式存在。当使用金属颗粒状颜料时,优选薄片,因为在施加涂料的湿膜期间,这种薄片往往以重叠的鳞片状方式在钢表面上对齐,从而使得在热冲压处理期间的防结垢(anti-scaling)保护可以以这种方式进一步优化。为此目的,在本发明的涂料组合物中优选使用这种金属薄片,其可作为粉末或糊剂市售获得,并且在该使用形式中,其具有1:50至1:500的厚度与直径的比,其中D50值优选为2至10 μm 。无论薄片尺寸如何,D50值都由通过动态光散射测量确定的累积粒径分布确定,其中D50值指示50体积%的颜料颗粒具有低于所述值的通过实验确定的粒径。

[0036] 在可固化的保护涂料组合物中,基于所述组合物的所有组分的总重量,颜料优选以5重量%至40重量%、更优选10重量%至30重量%的量存在。

[0037] 根据本发明,与可固化的保护涂料组合物中的其它组分相容的剥离剂有助于以下效果:当在热冲压温度下加热后冷却基材上的涂层时,所述涂层可快速自塌陷并被剥离。

[0038] 适合用于本发明中的剥离剂可选自石墨、金属氧化物、非金属氧化物及它们的组合。

[0039] 剥离剂的合适实例是软化点/熔点为300 $^{\circ}\text{C}$ 至750 $^{\circ}\text{C}$ 的那些,或者可以在300 $^{\circ}\text{C}$ 至750 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下发生氧化或还原反应的那些。优选地,剥离剂是颗粒形式。这种剥离剂的粒径不受限制,但优选D90值小于50 μm 、优选小于30 μm 、更优选小于10 μm 。在制备涂料组合物之前,可以通过球磨研磨或其它常规研磨方法对剥离剂进行改性,从而获得剥离剂的上述所需性能。

[0040] 适合用作涂料组合物中的剥离剂的石墨具有至少99%的碳含量。特别地,石墨是颗粒形式,并且颗粒的D90粒径小于50微米、优选小于10微米。

[0041] 对金属/非金属氧化物的选择没有限制,只要其与可固化的保护涂料组合物中的其它组分相容即可。可用于本发明中的金属氧化物的实例是 ZnO 、 Bi_2O_3 、 Al_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 MgO 、 MnO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 SrO 、 V_2O_5 、 SnO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 PbO 、 CdO 、 ZnO 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CuO 及它们的组合。可用于本发明中的非金属氧化物的实例是 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 及它们的组合。在一个实施方案中,剥离剂是由金属氧化物和非金属氧化物组成的氧化物混合物,其中所述金属氧化物和非金属氧化物选自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 及它们的组合。在另一个实施方案中,剥离剂是包含以下物质或由以下物质组成的氧化物混合物:80.0%至99.9%、优选99%至99.9%的 Al_2O_3 ,0.01%至20%、优选0.05%至0.2%的 SiO_2 ,0.001%至0.5%、优选0.005%至0.2%的 Fe_2O_3 ,0.01%至1%、优选0.02%至0.5%的 CaO ,和0.01%至1%、优选0.02%至0.5%的 MgO ,其中百分比基于所述氧化物混合物的重量。

[0042] 在可固化的保护涂料组合物中,基于所述组合物的所有组分的总重量,剥离剂优选以0.5重量%至15重量%、更优选2重量%至10重量%的量存在。

[0043] 在本发明中适合的溶剂优选选自水、醇、酯、醚、烃及它们的混合物,其中优选使用闪点 $>23^{\circ}\text{C}$ 的溶剂。合适的溶剂的实例包括:丙酮,乙酸乙酯,乙二醇醚,二甲基甲酰胺,二甲基乙酰胺,二甲基亚砷,乙腈,二甲苯,甲苯,卤代烃例如二氯甲烷、二氯乙烷或氯仿,醇例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、叔戊醇,以及它们的混合物。由于在涂层的干燥和固化期间涂料的溶剂缓慢蒸发是有利的,因此优选沸点高于100 $^{\circ}\text{C}$ 的有机溶剂。

[0044] 此外,优选施加这样的涂料组合物,其中颜料与成膜粘合剂的重量比为0.3至2.5、

优选0.3至2.0,以便能够将颗粒状颜料充分地掺入成膜粘合剂中,并因而实现均匀涂层。可固化的保护涂料组合物的颗粒状固体部分的D90值小于50 μm ,优选小于30 μm ,更优选小于10 μm 。

[0045] 在另一个方面中,本发明还涉及一种用于钢材料的热冲压方法,其包括:

[0046] a) 将根据本发明的可固化的保护涂料组合物施加到所述钢材料的表面上,

[0047] b) 固化所述可固化的保护涂料组合物,以在所述钢材料的表面上获得保护层,

[0048] c) 对经涂覆的钢材料进行热冲压,

[0049] d) 冷却所述经涂覆的钢材料以使所述保护层自塌陷,以及

[0050] e) 从所述钢材料的表面移除塌陷的涂层。

[0051] 可固化的保护涂料组合物的施加可以通过使用现有技术中已知的施加方法——例如,棒涂、气刀涂覆、辊涂、喷涂和浸涂——进行。在要涂覆平坦基材的情况下,施加优选以辊施加方法进行。如果要涂覆卷状的基材(例如钢卷),则可以在将涂料组合物施加在基板上之前进行用于钢卷上的Si基钝化的预处理。可以将可固化的保护涂料组合物在制造钢之后于钢制造位置通过辊施加而施加到钢表面上,或者可以通过喷涂或其它方法于热冲压位置施加到钢表面上。经固化的涂层还可以在储存期间和两个位置之间的转移期间为钢提供腐蚀保护。

[0052] 涂料组合物可以通过在室温下闪蒸或通过升高的温度下加速固化而固化,在这种情况下可以使用优选不高于300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度用于涂层的干燥和固化。优选地,将可固化的保护涂料组合物在100 $^{\circ}\text{C}$ 至300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下固化。借助于例如IR辐射、强制空气干燥、UV辐射或电子束固化的加速固化也可以是可用的。涂层不仅可以施加到平坦基材上,而且可以施加到经过冷成形和/或热成形步骤的卷材上,或者涂层可以施加到已经经历冷成形的基材上。

[0053] 根据本发明的涂料组合物可以在所谓的“直接”或“间接”热成形/冲压方法中施加。如图1所示,在热冲压的间接法中,将涂有保护涂料组合物的平坦基材相继地预冲压、加热,然后热冲压。在直接法中,将经涂覆的平坦基材首先加热,然后热冲压。

[0054] 本发明的涂料组合物特别适合用于其表面至少部分由钢构成的基材的表面涂覆。该涂料组合物意欲特别用于由高强度钢制成的基材的表面涂覆,并且优选适合用于高强度钢基材的表面涂覆,其中所述高强度钢基材在表面涂覆后经受热成形操作或热冲压处理,特别是在800 $^{\circ}\text{C}$ 至约1000 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下、优选在约880 $^{\circ}\text{C}$ 至约970 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下的热成形。这些类型的钢有例如用铬、镍和锰合金化的双相钢,以及硼-锰-钢。

[0055] 此外,如果合适,可以添加商业上常用的润湿剂/分散剂、增稠剂、凝固剂、流变剂、流平剂、消泡剂、硬度改进剂、润滑剂和涂膜改性剂等。涂膜改性剂的合适实例是:纤维素材料,例如纤维素酯和纤维素醚;由苯乙烯、偏二氯乙烯、氯乙烯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基醚和乙酸乙烯酯单体得到的均聚物或共聚物;聚酯或共聚酯;聚氨酯或聚氨酯丙烯酸酯;环氧树脂;聚乙烯吡咯烷酮;聚四氟乙烯、聚苯、聚亚苯基、聚酰亚胺和聚四氟乙烯。

[0056] 在一个具体实施方案中,(甲基)丙烯酸酯树脂进一步包含在根据本发明的水性涂料组合物中。

[0057] 根据本发明,为了设定在热成形期间产生足够的防垢自塌陷保护的涂层厚度,优选在涂料的施加期间确保:基于用湿涂膜润湿的基材表面的平方米数,所施加的涂料组合

物的湿膜具有至少3g、优选至少6g的固体部分。然而，优选不应施加这样的湿膜，其基于用湿涂膜润湿的基材表面的平方米数具有大于30g的固体部分；因为它是昂贵的，而且涂层在根据本发明的方法的最后将自塌陷并被从基材上移除。根据热冲压法的保护涂层的干膜厚度为2至20 μm 、优选5至15 μm 、更优选8至12 μm 。

[0058] 在根据本发明的一个优选方法中，被作为湿涂膜施加到提供有硅酸盐薄层的基材表面上的涂料组合物的固化在100 $^{\circ}\text{C}$ 至300 $^{\circ}\text{C}$ 的最大金属基材温度(PMT)下进行。

[0059] 本发明涉及一种特殊保护层的制备，其中将所述保护层以涂覆材料的形式施加到钢上，随后在100 $^{\circ}\text{C}$ 至300 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥或热固化，并且所述保护层有效地保护经涂覆的部件避免在热成形操作中于例如950 $^{\circ}\text{C}$ 结垢。

[0060] 获得了一种涂料组合物，其中可以将所述涂料组合物尤其通过湿化学方式施加到金属表面上，并且通过所述涂料组合物可以有效地保护金属表面(特别是钢表面)避免在与大气氧接触时于在热成形过程中出现的那种温度结垢。令人惊奇地发现，通过掺入剥离剂，涂料组合物可以自塌陷并且易于移除以便产生热成形基材的新鲜表面，并因而提高基材的可焊性。

[0061] 实施例

[0062] 以下实施例旨在帮助本领域技术人员更好地理解 and 实施本发明。本发明的范围不受这些实施例的限制，而是在所附权利要求中限定。除非另有说明，否则所有份数和百分比均基于重量。

[0063] 材料

[0064] 有机硅聚合物：T-官能硅氧烷单元与D-官能硅氧烷单元的摩尔比=12.3，可以商品名Dow **Corning**[®]商购获自Dowcorning。

[0065] 铝薄片：D50<10 μm ，可以商品名 **Benda-Lutz**[®]商购获自DIC。

[0066] (甲基)丙烯酸酯树脂，可以商品名 **NeoCryl**[®]商购获自DSM。

[0067] Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO ：可以商品名 **Hushi**[®]商购获自国药集团化学试剂有限公司。

[0068] 高岭土粉末：可以商品名 **Hengda**[®]商购获自Suzhou Hengda Kaolin公司。

[0069] 石墨：D90<10 μm ，可以商品名 **Tianheda**[®]商购获自青岛天和达石墨有限公司。

[0070] 制备

[0071] 实施例中所用的氧化物混合物1通过以下方式制备：将99.7g Al_2O_3 、0.15g SiO_2 、0.01g Fe_2O_3 、0.08g CaO 和0.06g MgO 在熔化炉中混合并熔化，然后通过球磨机研磨该混合物以达到小于5 μm 的D90值。

[0072] 实施例中所用的氧化物混合物2通过以下方式制备：将99.7g Al_2O_3 、0.15g SiO_2 和0.01g Fe_2O_3 在熔化炉中混合并熔化，然后通过球磨机研磨该混合物以获得小于5 μm 的D90值。

[0073] 根据本发明的具有表1中所示的配方的可固化的保护涂料组合物通过以下方式作为实施例1至5制备：将颜料和剥离剂分散在混合器中以获得糊剂，然后将所述糊剂混合入粘合剂和溶剂中直至获得均匀的涂料组合物。

[0074] 比较例也以与实施例1至5相同的方式制备,不同之处在于不添加剥离剂。

[0075] 将由硼-锰-钢制成的基材清洁、用去离子水冲洗并干燥。将每种涂料组合物通过刮涂棒(drawdown bar)以8 μ m的涂层厚度施加到清洁基材上。将经涂覆的基材移至烘箱中并在240℃下烘烤30秒以使涂层硬化,然后在马弗炉中于950℃下处理2分钟用于进行热冲压。

[0076] 使用以下测试以确定保护涂层的性能。

[0077] 自塌陷试验:

[0078] 将具有固化涂层的热冲压板在室温下进一步冷却5分钟,并将每块板上的自塌陷面积百分比记录在表1中。

[0079] 电阻点焊(RSW)测试

[0080] RSW性能通过TCW-33E III焊接控制器测试。对涂层的RSW测试设定以下参数:电流:4至5KA,力:约4000N,总时间:0.52s。在焊接后,观察板基材上焊点周围的溅出物和残留物,结果示于表1中。

[0081] 表1.可固化的保护涂料组合物的配方(重量份数)和测试结果

[0082]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例
组成						
有机硅聚合物	26.65	10.0	30.42	13.0	30.42	26.65
高岭土粉	-	15.05	-	13.35	-	-
氧化物混合物 1	3.0	-	6.0	8.0	5.0	-
氧化物混合物 2	-	5.3	-	-	-	-
石墨	-	3.0	-	-	-	-
铝薄片	14.13	15.0	18.70	15.0	19.70	17.13
(甲基)丙烯酸酯树脂	-	6.55	-	5.55	-	-
二甲苯	11.11	-	10.97	-	10.97	11.11
正丁醇	45.11	-	33.91	-	33.91	45.11
去离子水	-	45.1	-	45.1	-	-
测试结果						
自塌陷面积	100%	90%	98%	95%	95%	0%
焊接后的 溅出物和残留物	无	无	无	无	无	显著
电极寿命(焊接次数)	>50	>50	>50	>50	>50	1

[0083] 由表1的测试结果中清楚可知,与不含剥离剂的比较例相比,所有本发明的实施例令人惊奇地表现出在冷却后从钢基材上优异地快速自塌陷,因此提供了具有优异的用于电子点焊的条件的表面而在基材上没有任何溅出物和任何残留物并实现了长的电极寿命,其可以连续焊接至少50次而无需清洁和修整。例如,如图2(a)至2(e)所示,实施例1的固化保护涂层是自塌陷的,并且可以在3分钟内容易地从基材上剥离。另外,如图3(a)所示,在焊接后,在用实施例1的保护涂层处理的基材上没有观察到溅出物和残留物;但是,如图3(b)所示,在用比较例的保护涂层处理的基材上观察到显著的残留物。

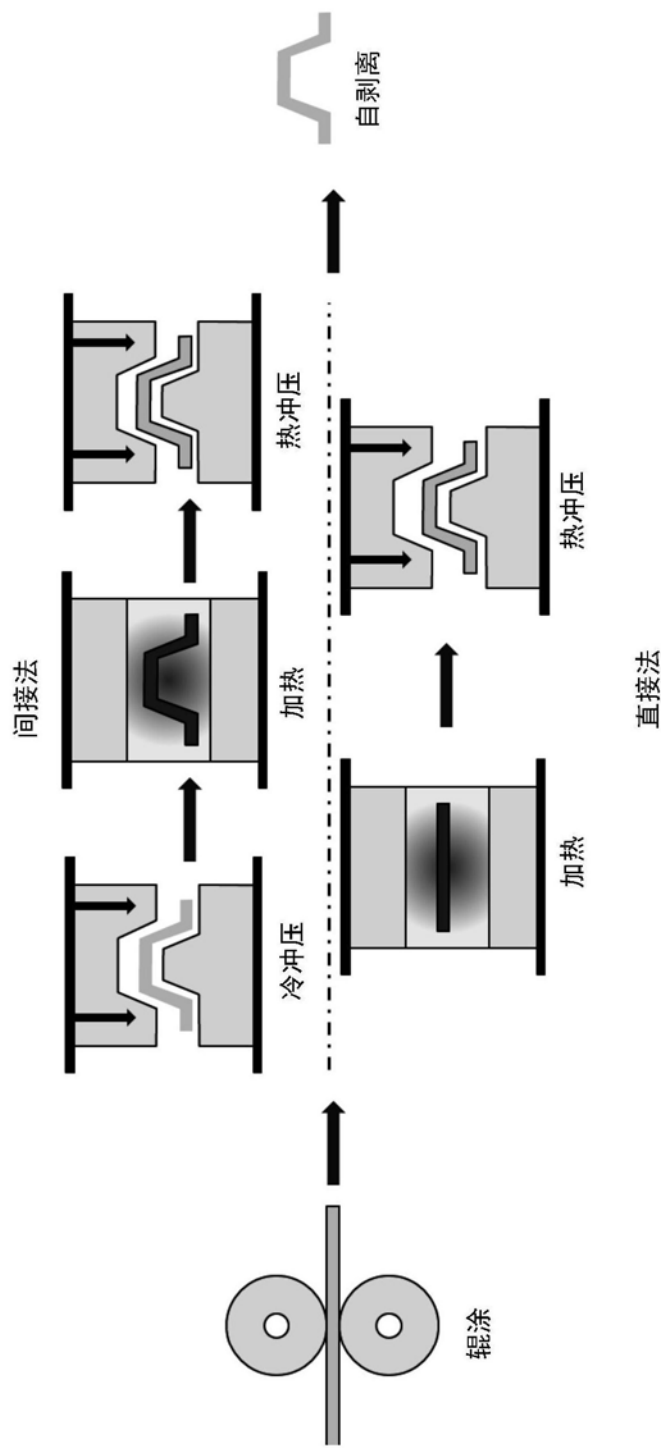


图1

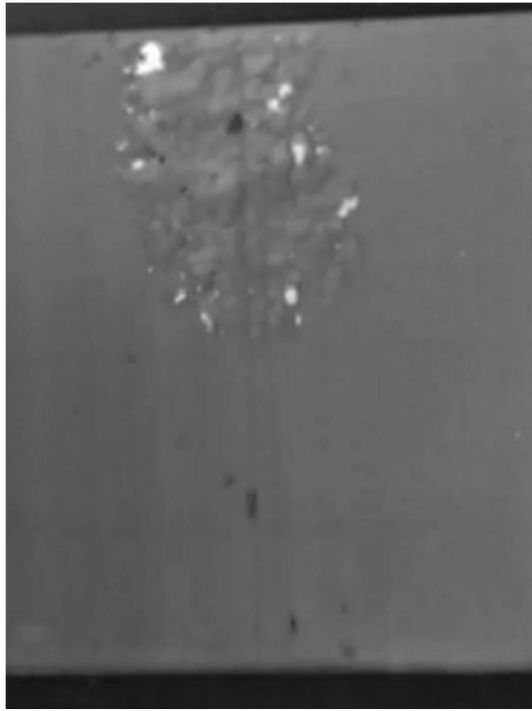


图2 (a)

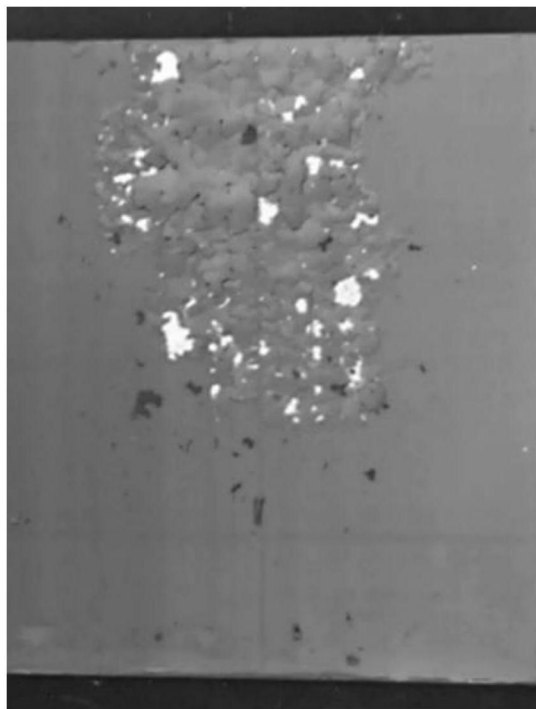


图2 (b)

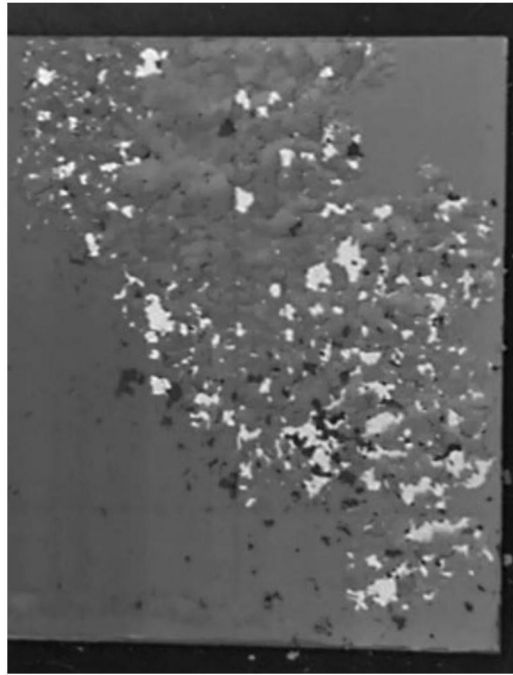


图2(c)

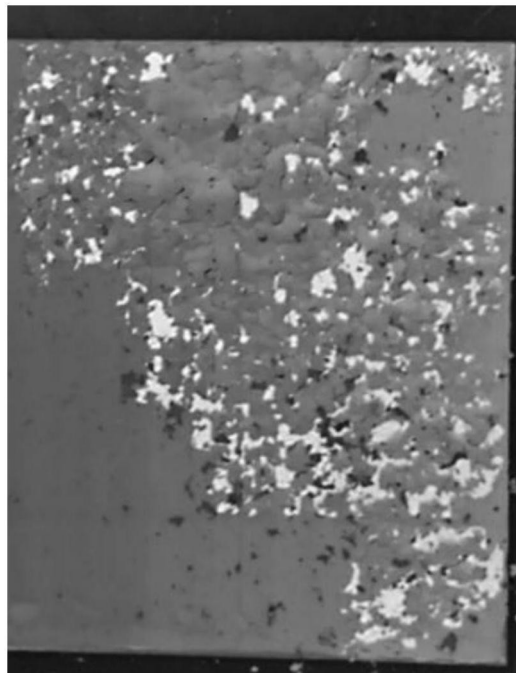


图2(d)



图2 (e)

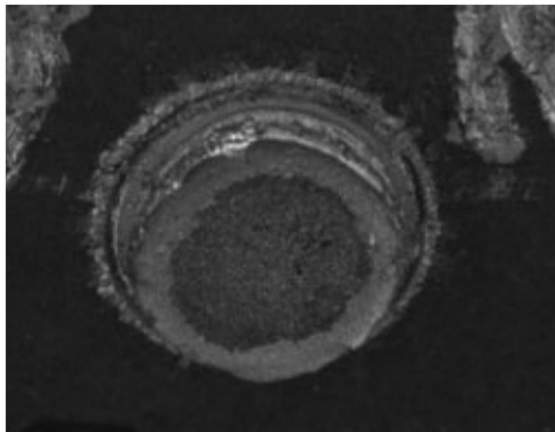


图3 (a)

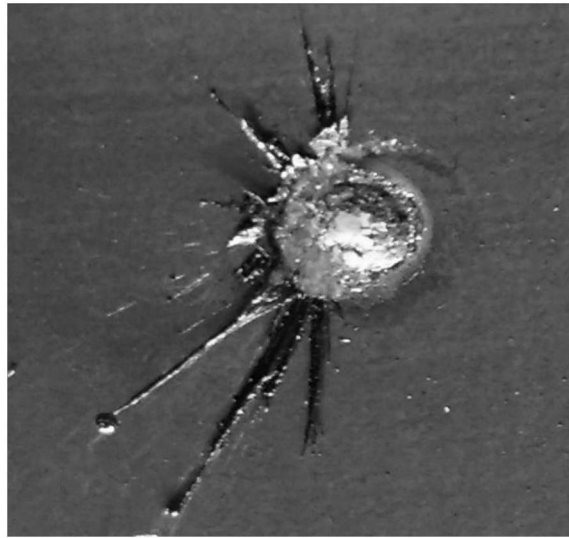


图3 (b)