



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106715620 B

(45)授权公告日 2019.09.10

(21)申请号 201580051751.9

(22)申请日 2015.09.14

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106715620 A

(43)申请公布日 2017.05.24

(30)优先权数据  
2014-197099 2014.09.26 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.03.24

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2015/075982 2015.09.14

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/047479 JA 2016.03.31

(73)专利权人 中国涂料株式会社  
地址 日本广岛县

(72)发明人 冈田昌满

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 胡焯 张佳鑫

(51)Int.Cl.  
C09D 201/00(2006.01)  
C09D 5/10(2006.01)  
C09D 7/61(2018.01)  
C09D 183/02(2006.01)  
C09D 183/04(2006.01)  
G23C 26/00(2006.01)  
G23F 11/00(2006.01)

(56)对比文件  
WO 2014014063 A1,2014.01.23,  
CN 1611553 A,2005.05.04,  
JP S6055549 B2,1985.12.05,  
JP S61589 A,1986.01.06,  
WO 9958274 A1,1999.11.18,  
WO 2014032844 A1,2014.03.06,

审查员 乐文清

权利要求书1页 说明书17页

(54)发明名称

防锈涂料组合物及其用途

(57)摘要

本发明提供防锈涂料组合物,其含有粘合剂(a)、锌粉末和/或锌合金粉末(b)、具有400~800℃的软化点且Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>O的含量总计在12质量%以下的玻璃粉末(c)。本发明提供的防锈涂料组合物可形成具有优良的焊接性的防锈涂膜,该防锈涂膜因在例如400~900℃的高温下加热后也可防止锌的氧化而防锈性优良,且与面涂涂膜的附着性优良,另外能够提供使用了该防锈涂料组合物的各种用途。

1. 防锈涂料组合物, 其特征在于, 含有粘合剂(a)、  
锌粉末和/或锌合金粉末(b)、  
具有400~800℃的软化点且Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>O的含量总计在12质量%以下的玻璃粉末(c),  
玻璃粉末(c)相对于所述锌粉末和/或锌合金粉末(b)的质量比((c)/(b))为0.001~0.10,  
所述粘合剂(a)是硅类粘合剂。
2. 如权利要求1所述的防锈涂料组合物, 其特征在于, 所述粘合剂(a)为硅酸烷基酯的缩合物、甲基三烷氧基硅烷的缩合物、硅酸铵或胶体二氧化硅水分散物。
3. 如权利要求1或2所述的防锈涂料组合物, 其特征在于, 所述组合物为一次防锈涂料组合物。
4. 防锈涂膜, 其特征在于, 由权利要求1~3中任一项所述的防锈涂料组合物形成。
5. 具有防锈涂膜的基板, 其特征在于, 具备基板以及在所述基板表面形成的权利要求4所述的防锈涂膜。
6. 具有防锈涂膜的基板的制造方法, 其特征在于, 包括: 在基板表面涂装权利要求1~3中任一项所述的防锈涂料组合物的工序, 以及使所涂装的所述涂料组合物固化以形成防锈涂膜的工序。

## 防锈涂料组合物及其用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于钢板加工工序等的防锈性等优良的防锈涂料组合物及其用途。

### 背景技术

[0002] 以往,出于防止船舶、海洋结构物、厂房、桥梁、陆地箱(日文:陸上タンク)等大型钢铁结构物的建造中的生锈的目的,在钢板表面涂装防锈涂料。作为这种防锈涂料,已知有洗涤用底涂料、无锌环氧底涂料、环氧富锌底涂料等有机防锈涂料,和含有硅氧烷类粘合剂及锌粉末的无机锌防锈涂料。这些防锈涂料中,焊接性优良的无机锌防锈涂料的应用最为广泛。

[0003] 涂装有无机锌防锈涂料的钢板经过热切割、焊接、矫正等伴随着高热量的工序进行组装。该钢板在热切割、焊接、矫正等时所达到的温度从数百摄氏度到铁的熔点附近的1200℃左右。另一方面,锌的熔点为419℃,如果超过该温度则锌迅速氧化。因此,在热切割、焊接、矫正等工序中,涂膜中的锌容易被氧化。如果涂膜中的锌被氧化,则涂布表面产生由氧化锌形成的白锈,涂膜中的锌流失。因此,所述涂膜的防锈性降低,如果暴露于室外则在短时间内生锈。因此,针对受到热损伤的部分,在该涂膜表面涂装面涂涂料时,需要进行如电动工具清理法(日文:パワーツール)和刷清喷砂处理(日文:スイープブラスト)的细致的二次表面处理。

[0004] 另外,在一次防锈涂料(车间底漆(日文:ショップライマー))的情况下,要求该涂膜与面涂涂膜的附着性高。

[0005] 专利文献1(日本专利特开2005-97584号公报)中公开了使用含有碱金属氧化物的非晶质玻璃粉末的一次防锈涂料组合物,其中,对涂装了该涂料组合物的钢板以100cm/分钟以上的高速实施焊接,该涂膜的防锈性也不降低,且能够抑制坑洼和气孔等缺陷的产生。但是,对于该涂料组合物,存在需要用酸性溶液对非晶质玻璃粉末进行表面处理的工序和产生热分解性气体的无机化合物等各种制约。另外,作为一次防锈涂料组合物所必须的特性,并无关于与面涂涂膜的附着性的记载。

[0006] 专利文献2(日本专利特开平7-268216号公报)中公开了含有(A)聚硅氧烷、(B)无机填充剂、(C)以熔融状态生成薄膜的无机材料的包覆用组合物。其中记载了所述组合物中还可含有锌粉末。但是,并无关于防止锌的氧化、与面涂涂膜的附着性的记载。

[0007] 专利文献3(日本专利特开平8-27424号公报)中公开了具有改善耐热性、防锈性效果的掺合(A)有机硅乳液、(B)胶体二氧化硅、(C)碱金属钛酸盐而形成的无机质涂布材料。其中记载了所述涂布材料可含有锌作为防锈材料。但是,并无关于防止锌的氧化的记载。

[0008] 专利文献4(日本专利特表平11-510536号公报)中公开了含有(A)聚硅氧烷、(B)反应性无机填充材料、(C)形成薄膜的无机材料的熔融物、(D)颜料和/或非反应性无机填充材料、(E)反应性(低聚)硅烷、(F)催化剂、(G)其他添加剂的涂布混合物。其中记载了所述涂布混合物中可含有锌粉末。但是,并无关于防止锌的氧化、与面涂涂膜的附着性的记载。

[0009] 现有技术文献

- [0010] 专利文献  
[0011] 专利文献1:日本专利特开2005-97584号公报  
[0012] 专利文献2:日本专利特开平7-268216号公报  
[0013] 专利文献3:日本专利特开平8-27424号公报  
[0014] 专利文献4:日本专利特表平11-510536号公报

## 发明内容

[0015] 发明所要解决的技术问题

[0016] 本发明用于解决上述现有技术中存在的问题,提供防锈涂膜在例如400~900℃的高温下加热后防锈性依然保持优良、与面涂涂膜的附着性也依旧良好的防锈涂料组合物以及该组合物的用途。

[0017] 解决技术问题所采用的技术方案

[0018] 本发明者为了解决上述技术问题,针对含有粘合剂、锌粉末、玻璃粉末的防锈涂料组合物,研究了玻璃粉末对由所述涂料组合物形成的涂膜产生的影响。结果发现,玻璃粉末中所含的作为碱金属氧化物成分的 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 的总含量对与面涂涂膜的附着性产生影响、以及玻璃粉末的软化点对高温处理后的防锈性产生影响,从而完成了本发明。

[0019] 即,本发明涉及防锈涂料组合物,其含有

[0020] 粘合剂(a)、

[0021] 锌粉末和/或锌合金粉末(b)、

[0022] 具有400~800℃的软化点且 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 的含量总计在12质量%以下的玻璃粉末(c)。

[0023] 所述防锈涂料组合物中,优选所述粘合剂(a)为硅类粘合剂。

[0024] 所述防锈涂料组合物中,所述粘合剂(a)优选为硅酸烷基酯的缩合物、甲基三烷氧基硅烷的缩合物、硅酸铵或胶体二氧化硅水分散物。

[0025] 所述防锈涂料组合物中,玻璃粉末(c)相对于所述锌粉末和/或锌合金粉末(b)的质量比((c)/(b))优选为0.001~0.5。

[0026] 所述防锈涂料组合物例如是一次防锈涂料组合物。

[0027] 本发明的防污涂膜由所述防锈涂料组合物形成。

[0028] 本发明的具有防锈涂膜的基板包含基板、形成在所述基板表面的所述防锈涂膜。

[0029] 本发明的具有防锈涂膜的基板的制造方法包括:在基板表面涂装所述防锈涂料组合物的工序,以及使所涂装的所述涂料组合物固化以形成防锈涂膜的工序。

[0030] 发明效果

[0031] 利用本发明能够提供防锈涂料组合物,该组合物可形成具有优良的焊接性的防锈涂膜,该防锈涂膜因在例如400~900℃的高温下加热后也可防止锌等的氧化而防锈性优良,且与面涂涂膜的附着性优良,另外能够提供使用了该防锈涂料组合物的各种用途。

## 具体实施方式

[0032] 以下,针对本发明的防锈涂料组合物(以下也记为“涂料组合物”)、防锈涂膜、具有防锈涂膜的基板及其制造方法以及其优选的形态进行详细说明。

[0033] [防锈涂料组合物]

[0034] 本发明的防锈涂料组合物含有粘合剂(a)、锌粉末和/或锌合金粉末(b)、具有400~800℃的软化点且Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>O的含量总计在12质量%以下的玻璃粉末(c)。另外,所述组合物还可含有选自所述粘合剂(a)以外的其他粘合剂、所述锌粉末和/或锌合金粉末(b)以及所述玻璃粉末(c)以外的其他颜料、钼、钼化合物、着色颜料、添加剂、溶剂等中的一种或两种以上。

[0035] 另外,本发明的防锈涂料组合物通常作为2液型组合物使用。即,所述涂料组合物通常由主剂(载剂(日文:ビヒクル))成分和颜料成分构成。优选在使用前将主剂成分和颜料成分保存在不同容器中,在即将使用前将它们充分搅拌、混合,配制防锈涂料组合物。

[0036] 主剂成分通常含有粘合剂(a)和溶剂。根据情况,还可含有选自其他粘合剂、添加剂中的至少一种。

[0037] 颜料成分通常含有锌粉末和/或锌合金粉末(b)以及玻璃粉末(c)。另外,根据需要也可含有选自其他颜料、钼、钼化合物、着色颜料、添加剂中的至少一种。在有机溶剂类涂料的情况下,还可含有有机溶剂,按照常规方法混合配制。在水系涂料的情况下,按照常规方法混合配制,但是优选水中不含颜料成分。

[0038] <粘合剂(a)>

[0039] 本发明的防锈涂料组合物含有粘合剂(a)作为必须成分。

[0040] 作为粘合剂(a),可例举例如硅酸烷基酯的缩合物、甲基三烷氧基硅烷的缩合物、硅酸铵、胶体二氧化硅水分散物等硅类粘合剂等。

[0041] 作为硅酸烷基酯,可例举例如原硅酸四甲酯、原硅酸四乙酯、原硅酸四正丙酯、原硅酸四异丙酯、原硅酸四正丁酯、原硅酸四叔丁酯等化合物;甲基聚硅酸酯、乙基聚硅酸酯等化合物。

[0042] 作为甲基三烷氧基硅烷,可例举例如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷等化合物。

[0043] 在硅酸烷基酯的缩合物、甲基三烷氧基硅烷的缩合物中,优选硅酸烷基酯的缩合物,更优选原硅酸四乙酯的缩合物,特别优选作为原硅酸四乙酯的初期缩合物的硅酸乙酯40(商品名,COLCOAT株式会社(コルクコート(株))制)的部分水解缩合物。

[0044] 作为硅酸铵,可例举含有胺成分或铵成分的硅酸铵。具体可例举由伯胺、仲胺、叔胺与硅酸形成的硅酸铵,和由季铵与硅酸形成的硅酸季铵盐。作为含有胺成分或铵成分的硅酸铵,可例举例如QAS-25(商品名,日产化学工业株式会社(日産化学工業(株))制,SiO<sub>2</sub>固体成分浓度:25质量%)、QAS-40(商品名,日产化学工业株式会社制,SiO<sub>2</sub>固体成分浓度:40质量%)、硅酸铵17804(商品名,日本化学工业株式会社(日本化学工業)制,SiO<sub>2</sub>固体成分浓度:40质量%)、硅酸铵88J3(商品名,日本化学工业株式会社制,SiO<sub>2</sub>固体成分浓度:20质量%)。

[0045] 作为胶体二氧化硅水分散物,可例举以水为分散介质、使无水硅酸的超微粒子在水中分散而得的无水硅酸的水溶胶。作为胶体二氧化硅水分散物的市售品,可例举例如スノーテックス20(商品名;日产化学株式会社制,固体成分浓度:20质量%)、スノーテックス40(商品名;日产化学株式会社制,固体成分浓度:40质量%)。

[0046] 粘合剂(a)能够通过以往公知的方法制造。粘合剂(a)可单独使用一种,也可以两

种以上组合使用。

[0047] 粘合剂(a)所含的固体成分的含量相对于防锈涂料组合物中的不挥发成分通常为2~70质量%,优选为3~50质量%,更优选为5~30质量%。此处,涂料组合物的加热残留成分(不挥发成分)可根据JIS K5601 1-2的标准(加热温度:125℃、加热时间:60分钟)进行测定。

[0048] <锌粉末和/或锌合金粉末(b)>

[0049] 本发明的防锈涂料组合物含有锌粉末和/或锌合金粉末(b)作为必须成分。

[0050] 所述锌粉末和锌合金粉末作为防止钢板生锈的防锈颜料起作用。

[0051] 作为锌合金,可例举例如锌与选自铝、镁和锡中的至少一种的合金,优选锌-铝合金、锌-锡合金。

[0052] 作为锌粉末和锌合金粉末,可使用球状和鳞片状等各种形状的粉末。

[0053] “球状”是指近似球的形状,长宽比不存在特别规定的范围,通常优选为1~3。

[0054] 作为球状锌粉末的市售品,可例举例如F-2000(商品名;本庄化学株式会社(本庄ケミカル(株))制)。

[0055] 鳞片状的锌粉末和锌合金粉末优选中值粒径(D50)在30 $\mu$ m以下且平均厚度在1 $\mu$ m以下。

[0056] 作为鳞片状锌粉末的市售品,可例举例如STANDART Zinc flake GTT、STANDART Zinc flake G(商品名;爱卡公司(ECKART GmbH)制)。作为鳞片状锌合金粉末的市售品,可例举例如STAPA 4 ZNAL7(锌与铝的合金;商品名;爱卡公司制)、STAPA 4 ZNSN30(锌与锡的合金;商品名;爱卡公司制)。

[0057] 作为锌粉末和/或锌合金粉末(b),可使用锌粉末和锌合金粉末中的任一者或两者,锌粉末和锌合金粉末可分别单独使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0058] 锌粉末和/或锌合金粉末(b)的含量相对于防锈涂料组合物中的不挥发成分通常为20~90质量%,优选为30~80质量%,更优选为40~70质量%。

[0059] <玻璃粉末(c)>

[0060] 本发明的防锈涂料组合物含有具有400~800℃的软化点且Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>O的含量总计在12质量%以下的玻璃粉末(c)作为必须成分。在以例如400~900℃的高温加热涂膜时,所述玻璃粉末(c)作为锌的抗氧化剂起作用。

[0061] 玻璃粉末是例如将构成玻璃的化合物在约1000~1100℃下以规定的时间加热熔融并冷却后,经粉碎装置将颗粒调整为粉末状的粉末。作为构成玻璃的成分,通常可例举SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、BaO、MgO、CaO、SrO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、PbO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO、CuO、Ag<sub>2</sub>O、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TeO<sub>2</sub>等。虽然可将PbO作为构成玻璃的化合物使用,但是可能对环境产生负面影响,因此不期望使用。为了使玻璃粉末(c)呈现软化点、热膨胀系数、介电常数、透明度、色调等各种各样的玻璃特性,以所需的比例含有上述化合物。

[0062] 本发明中所用的玻璃粉末(c)的重要的特性有以下两点:具有400~800℃的软化点,且作为碱金属氧化物成分的Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O和K<sub>2</sub>O的含量总计在玻璃粉末中为12质量%以下。

[0063] 玻璃粉末(c)的软化点为400~800℃,优选为420~750℃,进一步优选为450~700℃。玻璃粉末的软化点如果在所述范围内,则由本涂料组合物形成的涂膜即便在例如400~900℃的高温下处理,熔融的玻璃粉末也覆盖锌及锌合金的表面,锌的氧化得到抑制,涂膜

在400~900℃的温度下加热后也能够发挥优秀的防锈性。玻璃粉末的软化点低于400℃的情况下,玻璃粉末在锌及锌合金之前熔融,因此无法充分地包覆锌的表面。另一方面,玻璃粉末的软化点如果高于800℃,则在超过锌及锌合金的熔点至达到800℃的过程中,无法得到由熔融的玻璃包覆锌及锌合金的表面而带来的效果,导致锌被氧化。

[0064] 玻璃粉末(c)的软化点可通过使用利特尔顿粘度计(日文:リトルトン粘度計)在粘度系数 $\eta$ 到达107.6时的温度下进行判别的方法来求出。

[0065] 本发明的防锈涂料组合物中,玻璃粉末(c)中所含的作为碱金属氧化物成分的 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 的含量总计在12质量%以下,优选在10质量%以下,更优选在8质量%以下。玻璃粉末中所含的所述碱金属氧化物成分的含量总计如果在所述范围内,则由本涂料组合物形成的涂膜与面涂涂膜之间能够获得良好的附着性。玻璃粉末中所含的所述碱金属氧化物成分的含量总计超过玻璃质量的12质量%时,无法获得良好的面涂附着性。认为其原因在于残留在涂膜上的碱金属离子妨碍了与面涂涂膜的附着性。 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 的含有总计越少越好,最好是不含 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 。

[0066] 玻璃粉末(c)所含的 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 的含量可通过荧光X射线分析(检测器:波长分散型)测定。

[0067] 作为玻璃粉末(c)的市售品,可例举例如NB122A(商品名;中央硝子株式会社(セントラル硝子(株))制,软化点400℃)、B20(商品名;中央硝子株式会社制,软化点480℃)、AZ739(商品名;中央硝子株式会社制,软化点605℃)、PFL20(商品名;中央硝子株式会社制,软化点700℃)、LAB1603(商品名;中央硝子株式会社制,软化点790℃)。

[0068] 另外,构成玻璃的一种成分 $\text{B}_2\text{O}_3$ 是单独的软化点为约450℃的玻璃状物质,可作为本发明的玻璃粉末(c)使用。作为 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的市售品,可例举例如氧化硼(商品名;关东化学株式会社(関東化学(株))制,鹿1级试药)。

[0069] 通常由多种构成成分形成的玻璃粉末通过调整各种构成成分的组合和掺入量,能够得到所需的软化点、耐水性、稳定性、热膨胀性、透明性等诸多特性。

[0070] 玻璃粉末(c)的含量相对于防锈涂料组合物中的不挥发成分通常为0.05~26质量%,优选为0.15~20质量%,更优选为0.5~15质量%。

[0071] 玻璃粉末(c)的中值粒径(D50)通常为1~10 $\mu\text{m}$ ,优选为1.5~8 $\mu\text{m}$ ,更优选为2~6 $\mu\text{m}$ 。

[0072] 本发明的防锈涂料组合物中的玻璃粉末(c)相对于锌粉末和/或锌合金粉末(b)的质量比((c)/(b))优选调整为0.001~0.5,更优选调整为0.002~0.30,进一步优选调整为0.02~0.10。玻璃粉末(c)相对于锌粉末和/或锌合金粉末(b)的质量比((c)/(b))如果在所述范围内,则涂膜在加热和不加热这两种情况下均能保持良好的防锈性。

[0073] <其他粘合剂>

[0074] 本发明的防锈涂料组合物在不破坏本发明的目的及效果的范围内可含有粘合剂(a)以外的其他粘合剂。作为其他粘合剂,可例举例如丙烯酸乳液、聚乙烯醇缩丁醛树脂。

[0075] 作为丙烯酸乳液,可例举例如プライマルE-357(商品名;陶氏化学日本公司(ダウ・ケミカル日本(株))制)。作为聚乙烯醇缩丁醛树脂,可例举例如エスレックBM-1(商品名;积水化学工业株式会社(積水化学(株))制)、エスレックBL-1(商品名;积水化学工业株式会社制)。

[0076] <其他颜料>

[0077] 出于确保各种涂膜特性的目的,本发明的防锈涂料组合物可含有锌粉末和/或锌合金粉末(b)以及所述玻璃粉末(c)以外的其他颜料。其它颜料可单独使用1种,也可2种以上组合使用。

[0078] 例如,为了辅助性地确保涂膜的防锈性,可含有锌粉末和/或锌合金粉末(b)以外的防锈颜料。作为防锈颜料,可例举例如磷酸锌类化合物、磷酸钙类化合物、磷酸铝类化合物、磷酸镁类化合物、亚磷酸锌类化合物、亚磷酸钙类化合物、亚磷酸铝类化合物、亚磷酸锶类化合物、三聚磷酸铝类化合物、氰氨化锌类化合物、硼酸盐化合物、硝基化合物和复合氧化物。作为防锈颜料的市售品,可例举例如作为磷酸锌类(铝)化合物的LFボウセイCP-Z(商品名;菊池色素株式会社(キクチカラー(株))制)、作为亚磷酸锌类(钙)化合物的プロテクスYM-70(商品名;太平化学产业株式会社(太平化学産業(株))制)、作为亚磷酸锌类(锶)化合物的プロテクスYM-92NS(商品名;太平化学产业株式会社制)、作为三聚磷酸铝类化合物的K White#84(商品名;帝化株式会社(テイカ(株))制)、作为氰氨化锌类化合物的LFボウセイZK-32(菊池色素株式会社制)。

[0079] 进一步,可含有选自金属粉末(锌粉末、锌合金粉末和钼粉末除外)、锌化合物粉末(磷酸锌类化合物、亚磷酸锌类化合物、氰氨化锌类化合物除外)、矿物粉末、以及产生热分解气体的无机化合物粉末的至少一种的无机粉末。

[0080] 金属粉末具有导电性,具有使铁离子和锌离子的移动变得容易而提高涂膜的防锈效果的作用。作为金属粉末,可例举例如Fe-Si粉、Fe-Mn粉、Fe-Cr粉、磁铁粉、磷化铁。作为金属粉末的市售品,可例举例如硅铁合金(商品名:フェロシリコン;金生机能材料株式会社(キンセイマテック(株))制)、锰铁(商品名:フェロマンガン;金生机能材料株式会社制)、铁铬合金(商品名:フェロクロム;金生机能材料株式会社制)、砂铁粉(金生机能材料株式会社制)、フェロフォス2132(西方化学公司(オキシデンタルケミカルコーポレーション)制)。

[0081] 认为锌化合物粉末具有调整锌粉末和/或锌合金粉末(b)的离子化( $Zn^{2+}$ 的生成)的程度等的氧化反应的活性度的作用。本发明的防锈涂料组合物含有锌化合物粉末时,能够赋予所述组合物更为合适的防锈性。作为锌化合物粉末,可例举例如氯化锌、氧化锌、硫化锌、硫酸锌等的粉末。作为锌化合物粉末的市售品,可例举例如氧化锌1种(酸化亜鉛1種;堺化学工业株式会社(堺化学工業(株))制)、氧化锌3种(酸化亜鉛3種;白水科技株式会社(ハクスイテック(株))制、堺化学工业株式会社制)、Sachtlich HD(硫化锌,商品名,莎哈利本有限公司(Sachtleben Chemie GmbH)制)、氯化锌(长井制药所株式会社((株)長井製薬所)制)。

[0082] 作为矿物粉末,可例举例如钛矿物粉、二氧化硅粉、钠长石、钾长石、硅酸锆、硅灰石、硅藻土。作为矿物粉末的市售品,可例举例如ルチルフラワーS(金生机能材料株式会社制)、钛铁矿粉(金生机能材料株式会社制)、A-PAX45M(金生机能材料株式会社制)、陶瓷粉OF-T(金生机能材料株式会社制)、细晶岩(金生机能材料株式会社制)、二氧化硅MC-0(丸尾钙株式会社(丸尾カルシウム(株))制)、重晶石BA(堺化学工业株式会社制)、ラジオライト(昭和化学工业株式会社(昭和化学工業(株)))、硅铈石545(佳斯迈威公司(ジョンマンビル社)制)。

[0083] 产生热分解气体的无机化合物粉末是指由于热分解、例如500~1500℃的热分解而导致产生例如CO<sub>2</sub>气体、F<sub>2</sub>气体等气体的无机化合物粉末。在焊接具有由含所述无机化合物粉末的涂料组合物形成的涂膜的钢板时，该无机化合物粉末具有将焊接时的熔融池内由粘合剂等所含的有机成分产生的气体导致的气泡和来自所述无机化合物粉末的气体同时从熔融池内除去的作用。作为所述无机化合物粉末，可例举例如氟化钙、碳酸钙、碳酸镁、碳酸锶。作为所述无机化合物粉末的市售品，可例举例如萤石400目(金生机能材料株式会社制)、NS#400(日东粉化工业株式会社(日東粉化工業(株))制)、碳酸镁(富田制药株式会社(富田製薬(株))制)、碳酸锶A(本庄化学株式会社(本莊ケミカル(株))制)。

[0084] <钼、钼化合物>

[0085] 本发明的防锈涂料组合物可含有钼(金属钼)、钼化合物中的一方或双方。其作为锌的抗氧化剂(即，白锈抑制剂)起作用。

[0086] 从能够减少白锈产生的观点来看，本发明的防锈涂料组合物中可含有钼(金属钼)、钼化合物中的一方或双方作为锌的抗氧化剂(即，白锈抑制剂)。

[0087] 作为钼化合物，可例举例如三氧化钼等钼氧化物、硫化钼、钼卤化物、钼酸、钼酸铵、磷钼酸、硅钼酸、钼酸的碱金属盐、磷钼酸的碱金属盐、硅钼酸的碱金属盐、钼酸的碱土类金属盐、磷钼酸的碱土类金属盐、硅钼酸的碱土类金属盐、钼酸的锰盐、磷钼酸的锰盐、硅钼酸的锰盐、钼酸的含有碱性氮的化合物盐、磷钼酸的含有碱性氮的化合物盐、硅钼酸的含有碱性氮的化合物盐。

[0088] 钼化合物可以单独使用一种，也可以两种以上组合使用。

[0089] 在使用钼、钼化合物中的一方或双方的情况下，钼及钼化合物的含量总计相对于锌粉末和/或锌合金粉末(b) 100质量份优选为0.05~5.0质量份，更优选为0.3~3.0质量份，进一步优选为0.5~2.0质量份。含量如果在所述范围内，则获得充分的防止锌氧化的作用的同时，能够防止锌粉末和/或锌合金粉末(b)的防锈能力的活性的降低，能够维持涂膜的防锈性。

[0090] <着色颜料>

[0091] 出于赋予涂膜所需的色调的目的，本发明的防锈涂料组合物也可含有着色颜料。作为着色颜料，可以例举氧化钛、氧化铁红、炭黑、铜铬类黑色颜料、酞菁绿、酞菁蓝。作为着色颜料的市售品，可例举例如TITONE R-5N(堺化学工业株式会社(堺化学工業(株))制)、氧化铁红No.404(森下氧化铁红工业株式会社(森下弁柄工業(株))制)、三菱碳黑MA100(三菱化学株式会社(三菱化学(株))制)、ダイピロキサイドブラック#9510(大日精化工业株式会社(大日精化工業(株))制)、Heliogen Green L8690(巴斯夫日本株式会社(BASFジャパン(株))制)、FASTOGEN Blue 5485(DIC株式会社(DIC(株))制)。

[0092] 着色颜料可单独使用一种，也可以两种以上组合使用。

[0093] 着色颜料的含量相对于防锈涂料组合物中的不挥发成分通常为0.1~20质量%，优选为0.2~15质量%，更优选为0.3~10质量%。

[0094] <添加剂>

[0095] 本发明的防锈涂料组合物也可含有添加剂。添加剂是用于提高或保持涂料和涂膜的性能的材料。作为添加剂，可例举例如防沉降剂、干燥剂、流动性调整剂、消泡剂、分散剂、防分色剂、防结皮剂、增塑剂、紫外线吸收剂。添加剂可一种单独使用，或者将两种以上组合

使用。

[0096] 作为防沉降剂,可例举例如有机膨润土类、氧化聚乙烯类、气相二氧化硅类、酰胺类等的防沉降剂。作为防沉降剂的市售品,可例举例如TIXOGEL MPZ(商品名;BYK添加剂有限公司(BYK Additives GmbH)制)、BENTONE HD(商品名;海明斯特殊化学品公司(Elementis Specialties, Inc.)制)、ディスパロン4200-20(商品名;楠本化成株式会社(楠本化成(株))制)、ディスパロンA630-20X(商品名;楠本化成株式会社)制)、AEROSIL 200(商品名;日本AEROSIL株式会社(日本アエロジル(株))制)。

[0097] 防沉降剂可单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0098] 防沉降剂的含量相对于防锈涂料组合物中的不挥发成分通常为0.1~15质量%,优选为0.2~10质量%,更优选为0.3~8质量%。

[0099] <溶剂>

[0100] 本发明的防锈涂料组合物可使用有机溶剂或水作为主剂成分的稀释溶剂或颜料等的分散溶剂。

[0101] 作为有机溶剂,可例举例如醇类溶剂、酯类溶剂、酮类溶剂、芳香族类溶剂、二醇类溶剂等涂料领域常用的有机溶剂。

[0102] 作为醇类溶剂,可例举例如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇。作为酯类溶剂,可例举例如乙酸乙酯、乙酸丁酯。作为酮类溶剂,可例举例如甲基异丁酮、环己酮。作为芳香族类溶剂,可例举例如苯、二甲苯、甲苯。作为二醇类溶剂,可例举例如丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯。溶剂可单独使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0103] 本发明的防锈涂料组合物中,溶剂的含量通常为30~90质量%,优选为35~85质量%,更优选为40~80质量%。

[0104] [防锈涂料组合物的用途]

[0105] 本发明的防锈涂料组合物优选为一次防锈用涂料组合物。

[0106] 本发明的防锈涂料组合物主要适合用于船舶、海洋结构物、厂房、桥梁、陆地箱等大型结构物用钢材。作为一次防锈涂料组合物使用时,要求不妨碍大型结构物的建造工序的热切割、焊接等,防止建造期间钢材的生锈。一次防锈涂料组合物(的情况下),要求与面涂涂膜具有附着性。本发明的防锈涂料组合物具有满足所述条件的优良的防锈性和与面涂涂膜的附着性。

[0107] [防锈涂膜和具有防锈涂膜的基板]

[0108] 本发明的防锈涂膜由上述防锈涂料组合物形成,另外,本发明的具有防锈涂膜的基板具有钢板等基板、在所述基板表面形成的由上述防锈涂料组合物构成的防锈涂膜。

[0109] 通常,本发明的防锈涂料组合物所涂装的基板以相当于ISO 8501-1的除锈度Sa2 1/2以上的条件经过喷砂处理。

[0110] 上述防锈涂膜的平均干燥膜厚通常在30 $\mu$ m以下,优选为5~25 $\mu$ m。平均干燥膜厚通过使用电磁式膜厚仪进行测定。

[0111] 进一步,由本发明的防锈涂料组合物形成的防锈涂膜上能够用环氧类、氯化橡胶类、油性类、环氧酯类、丙烯酸类、乙烯类、无机锌类等防腐蚀涂料进行面涂,本发明的防锈涂膜与面涂涂膜的附着性也优良。

[0112] [具有防锈涂膜的基板的制造方法]

[0113] 本发明的具有防锈涂膜的基板的制造方法包括：在钢板等基板表面涂装所述防锈涂料组合物的工序（涂装工序），以及使所涂装的所述涂料组合物固化以形成防锈涂膜的工序（固化工序）。

[0114] 在涂装工序中，通过空气喷涂、无气喷涂等以往公知的方法将本发明的防锈涂料组合物（两液型组合物的情况下是主剂成分与颜料成分混合而成的涂料）涂装于钢板等基板表面，形成未固化的涂膜。作为涂装机，通常在造船厂、炼铁厂等涂装涂料时，主要使用无气喷雾和生产线涂装机。生产线涂装机根据生产线速度、设置在涂装机内部的空气喷涂机、无气喷涂等的涂装压力、喷涂喷嘴的尺寸（口径）的涂装条件进行膜厚的管理。

[0115] 固化工序中的固化温度（干燥温度）通常为5~40℃，优选10~30℃，固化时间（干燥时间）通常为3~15分钟，优选5~10分钟。另外，本发明中，在加热具有防锈涂膜的基板时，也发挥优良的防锈性和与面涂涂膜的附着性。即，本发明的具有防锈涂膜的基板在例如400~900℃的高温下加热后的防锈性和与面涂涂膜的附着性能够同时得到提高。

[0116] 实施例

[0117] 下面基于实施例对本发明进行更具体的说明，但本发明不限于这些实施例。以下实施例等的记载中，如无特别说明，则“份”表示“质量份”。

[0118] [制备例1] 硅酸烷基酯的缩合物的制备

[0119] 将31.5g硅酸乙酯40（COLCOAT株式会社制）、10.4g工业用乙醇、5g去离子水、和0.1g的35%盐酸加入容器中，以50℃搅拌3小时后，添加53g异丙醇，制备了硅酸烷基酯的缩合物的溶液。

[0120] [制备例2] 水系主剂成分1的制备

[0121] 将35.0gスノーテック20（日产化学工业株式会社）、1.17gプライマルE-357（商品名，陶氏化学日本株式会社制）加入聚乙烯制的容器，用高速分散机进行10分钟分散，制备了水系主剂成分1。

[0122] [制备例3] 水系主剂成分2的制备

[0123] 将30.24g的QAS-25（日产化学工业株式会社）加入聚乙烯制的容器，用高速分散机进行10分钟分散，制备了水系主剂成分2。

[0124] [制备例4] 颜料糊料成分的制备

[0125] 将除锌末（球状锌粉末、鳞片状锌粉末、鳞片状锌合金粉末）之外的作为表1、2、4、5中记载的实施例以及比较例中的颜料糊料成分所示出的原材料、以及作为表3中记载的实施例15中的颜料糊料成分/颜料粉末成分所示出的原材料分别加入聚乙烯制容器，加入玻璃珠，使用油漆搅拌器振动3小时后，加入锌末振动5分钟，使颜料分散。使用80目的滤网除去玻璃珠，制备了颜料糊料成分，分别用于后述的实施例1~15、18~23、比较例1~3、6、7。

[0126] [制备例5] 颜料粉末成分的制备

[0127] 将作为表3中记载的实施例16、17和比较例4、5中的颜料糊料成分/颜料粉末成分所示出的原材料分别加入台式混合机分散5分钟，制备了颜料粉末成分，用于后述的实施例16、17和比较例4、5。

[0128] [实施例1~15、18~23、比较例1~3、6、7]

[0129] 关于实施例1~15、18~23、比较例1~3、6、7，将作为主剂成分的制备例1的硅酸烷基酯的缩合物与作为颜料成分的制备例4的颜料糊料成分以含有成分的比例为表1~5记载

的比例(质量基准)的条件加入聚乙烯制容器,用高速分散机进行10分钟分散,制备了防锈涂料组合物。

[0130] [实施例16、比较例4]

[0131] 关于实施例16、比较例4,将作为主剂成分的制备例2的水洗主剂成分1与作为颜料成分的制备例5的颜料粉末成分以含有成分的比例为表3记载的比例(质量基准)的条件加入聚乙烯制容器,掺入作为稀释剂的离子交换水,用高速分散机进行10分钟分散,制备了水系防锈涂料组合物。

[0132] [实施例17、比较例5]

[0133] 关于实施例17、比较例5,将作为主剂成分的制备例3的水洗主剂成分2与作为颜料成分的制备例5的颜料粉末成分以含有成分的比例为表3记载的比例(质量基准)的条件加入聚乙烯制容器,掺入作为稀释剂的离子交换水,用高速分散机进行10分钟分散,制备了水系防锈涂料组合物。

[0134] 表1~5所示的成分的概要如下所述。玻璃粉末中的 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 的含量示于表中。

[0135] 硅酸烷基酯的缩合物的溶液:制备例1中制备的硅酸烷基酯的缩合物的溶液(固体成分浓度:12.6质量%)

[0136] 胶体二氧化硅:スノーテックス20(日产化学工业株式会社制,固体成分浓度:20质量%)

[0137] 丙烯酸乳液:プライマルE-357(陶氏化学日本公司制,固体成分浓度:48质量%)。

[0138] 硅酸铵:QAS-25(日产化学工业株式会社制, $\text{SiO}_2$ :25质量%)

[0139] 球状锌粉末:F-2000(本庄化学株式会社制)

[0140] 鳞片状锌粉末:STANDART Zinc flake GTT(爱卡公司制)

[0141] 鳞片状锌合金粉末:STAPA 4 ZNAL7(锌与铝的合金,爱卡公司制)

[0142] 防沉降剂I:TIXOGEL MPZ(BYK添加剂公司制)

[0143] 防沉降剂II:BENTONE HD(海明斯特殊化学品公司制)

[0144] 钾长石:陶瓷粉末OF-T(金生机能材料株式会社制)

[0145] 玻璃粉末1(软化点 $389^\circ\text{C}$ ):DPS300(旭硝子株式会社制)

[0146] 玻璃粉末2(软化点 $400^\circ\text{C}$ ):NB122A(中央硝子株式会社制)

[0147] 玻璃粉末3(软化点 $480^\circ\text{C}$ ):B20(中央硝子株式会社制)

[0148] 玻璃粉末4(软化点 $605^\circ\text{C}$ ):AZ739(中央硝子株式会社制)

[0149] 玻璃粉末5(软化点 $700^\circ\text{C}$ ):PFL20(中央硝子株式会社制)

[0150] 玻璃粉末6(软化点 $790^\circ\text{C}$ ):LAB1603(中央硝子株式会社制)

[0151] 玻璃粉末7(软化点 $808^\circ\text{C}$ ):ASF1717(旭硝子株式会社制)

[0152] 玻璃粉末8(软化点 $510^\circ\text{C}$ ):TA149(中央硝子株式会社制)

[0153] 玻璃粉末9(软化点 $750^\circ\text{C}$ ):APS325(Puremic株式会社((株)ピュアミック)制)

[0154] [评价方法·评价基准]

[0155] (1) 防锈涂膜的防锈性(生锈)

[0156] 使用生产线涂装机在喷砂处理板(JIS G3101、SS400,尺寸:150mm×70mm×2.3mm)的喷砂处理面上涂装了防锈涂料组合物。接着,按照JIS K5600 1-6的标准,使涂装了防锈

涂料组合物的喷砂处理板在温度23℃、相对湿度50%的恒温室内干燥1周,制造了具有表1~5记载的平均干燥膜厚的防锈涂膜与上述处理板构成的试验板。使用电磁式膜厚仪“LE-370”(商品名;Kett科学研究所株式会社((株)ケッ科学研究所)制)测定了平均干燥膜厚。

[0157] 将上述试验板放入保持为表1~5中记载的温度(400~1000℃)的马弗炉,加热三分钟后取出,冷却至常温。在人工海水(盐分3%)中将该试验板浸渍两周。

[0158] 按照ASTM D610求出浸渍两周后生锈面积相对于试验板的总面积的比例(%),评价了生锈的状态。评价基准如下所述。结果示于表1~5。

[0159] [生锈状态的评价基准(ASTM D610)]

[0160] 10:未生锈、或生锈面积在试验板总面积的0.01%以下

[0161] 9:生锈面积超过试验板总面积的0.01%且在0.03%以下

[0162] 8:生锈面积超过试验板总面积的0.03%且在0.1%以下

[0163] 7:生锈面积超过试验板总面积的0.1%且在0.3%以下

[0164] 6:生锈面积超过试验板总面积的0.3%且在1%以下

[0165] 5:生锈面积超过试验板总面积的1%且在3%以下

[0166] 4:生锈面积超过试验板总面积的3%且在10%以下

[0167] 3:生锈面积超过试验板总面积的10%且在16%以下

[0168] 2:生锈面积超过试验板总面积的16%且在33%以下

[0169] 1:生锈面积超过试验板总面积的33%且在50%以下

[0170] 0:生锈面积超过试验板总面积的50%且到100%为止

[0171] (2)与面涂涂膜的附着性

[0172] 使用生产线涂装机在喷砂处理板(JIS G3101、SS400,尺寸:150mm×70mm×2.3mm)的喷砂处理面上涂装了防锈涂料组合物。接着,按照JIS K5600 1-6的标准,将涂装了防锈涂料组合物的喷砂处理板在温度23℃、相对湿度50%的恒温室内放置1周,形成了具有表1~5记载的平均干燥膜厚的防锈涂膜。在该防锈涂膜上用空气喷枪涂装了具有表6记载的组成的两液型环氧类防腐蚀涂料后,放置一周,形成了膜厚320μm的固化涂膜(面涂涂膜)。

[0173] 将该试验板在温度50℃、相对湿度98%的恒温室内放置了180天。

[0174] 将直径16mm、长度20mm、底面面积2cm<sup>2</sup>的软钢制的圆筒形夹具的底面用环氧类的粘合剂粘贴在放置后的试验板的面涂涂膜的表面,放置24小时后,用拉力计(本富士公司(モトフジ)制)将夹具的头部沿面涂涂膜表面的垂直方向拉引,将夹具从面涂涂膜表面剥离,测定了附着强度(凝集破坏和/或界面剥离所需的力)。结果示于1~5。

[0175] [表1]

[0176]

		比较例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
主剂成分	硅酸烷基酯的缩合物的溶液	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	胶体二氧化硅											
涂料组合物	丙烯酸乳液											
	硅酸铵											
	球状锌粉末	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	鳞片状锌粉末	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	鳞片状锌合金粉末											
	防沉溶剂I	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	防沉溶剂II											
	钾长石											
	玻璃粉末 1(软化点389°C)											
	玻璃粉末 2(软化点400°C)											
玻璃粉末 3(软化点480°C)												
玻璃粉末 4(软化点605°C)												
玻璃粉末 5(软化点700°C)												
玻璃粉末 6(软化点790°C)												
玻璃粉末 7(软化点808°C)												
玻璃粉末 8(软化点510°C)												
玻璃粉末 9(软化点750°C)												
颜料糊料成分	二甲苯	13.0	12.98	12.975	12.95	12.75	12.50	12.25	12.00	11.50	13.00	13.00
	有机溶剂	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	乙酸丁酯	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
稀释剂	异丁醇											
	离子交换水											
合计(质量基准)		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	105.00	110.00
涂料组合物特性	组合物的不挥发成分中的锌未量(质量%)	67.66	67.61	67.60	67.54	67.09	66.53	65.98	65.45	64.39	57.87	50.56
	组合物的不挥发成分中的玻璃粉末量(质量%)	-	0.068	0.085	0.169	0.839	1.663	2.474	3.272	4.829	14.468	25.278
	组合物的不挥发成分中的粘合剂固成分量(质量%)	25.58	25.56	25.55	25.53	25.36	25.15	24.94	24.74	24.34	21.88	19.11
	组合物的玻璃粉末/锌未质量比	-	0.0010	0.0013	0.0025	0.0125	0.0250	0.0375	0.0500	0.0750	0.2500	0.5000
	玻璃粉末中的溶剂量(质量%)	70.44	70.42	70.42	70.39	70.19	69.94	69.69	69.44	68.94	67.09	64.04
玻璃粉末中的 Li <sub>2</sub> O、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O 的含量(质量%)		-	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
平均干燥膜厚(μm)		9	8	9	9	8	8	8	7	8	8	8
涂膜特性	防锈性	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8	5
	试验板的处理条件	1	5	5	6	7	10	10	10	10	8	5
	附着强度 (MPa)	4.2	4.5	4.0	4.5	5.0	4.2	4.3	4.6	4.4	4.8	4.3

[0177]

[表2]

[0178]

		比较例 1	比较例 2	实施例 11	实施例 12	实施例 6	实施例 13	实施例 14	比较例 3	
主剂成分	硅酸烷基酯的缩合物的溶液	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	
	胶体二氧化硅 丙烯酸乳液 硅酸铵									
涂料组合物	球状锌粉末	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	
	鳞片状锌粉末	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	鳞片状锌合金粉末									
	防沉降剂 I	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
	防沉降剂 II									
	钾长石		0.75							
	玻璃粉末 1 (软化点 389°C)			0.75						
	玻璃粉末 2 (软化点 400°C)				0.75					
	玻璃粉末 3 (软化点 480°C)					0.75				
	玻璃粉末 4 (软化点 605°C)						0.75			
玻璃粉末 5 (软化点 700°C)							0.75			
玻璃粉末 6 (软化点 790°C)								0.75		
玻璃粉末 7 (软化点 808°C)										
玻璃粉末 8 (软化点 510°C)		13.0	12.25	12.25	12.25	12.25	12.25	12.25	12.25	
玻璃粉末 9 (软化点 750°C)		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
有机溶剂	二甲苯	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	乙酸丁酯									
	异丁醇									
稀释剂	离子交换水									
合计 (质量基准)		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
涂料组合物特性	组合物的不挥发成分中的锌未量 (质量%)	67.66	65.98	65.98	65.98	65.98	65.98	65.98	65.98	
	组合物的不挥发成分中的玻璃粉末量 (质量%)	-	2.474	2.474	2.474	2.474	2.474	2.474	2.474	
	组合物的不挥发成分中的粘合剂固成分量 (质量%)	25.58	24.94	24.94	24.94	24.94	24.94	24.94	24.94	
	组合物的玻璃粉末/锌未质量比	-	0.0375	0.0375	0.0375	0.0375	0.0375	0.0375	0.0375	
	组合物中的溶剂量 (质量%)	70.44	69.69	69.69	69.69	69.69	69.69	69.69	69.69	
	玻璃粉末中的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 的含量 (质量%)	-	1以下							
	平均干燥膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	9	7	8	8	8	8	9	8	
	防锈性	未加热	10	10	10	10	10	10	10	10
		400°C、3 分钟加热	10	10	10	10	10	10	10	10
		500°C、3 分钟加热	10	10	10	10	10	10	10	10
600°C、3 分钟加热		6	6	6	6	6	6	6	6	
700°C、3 分钟加热		2	4	5	10	10	6	6	2	
800°C、3 分钟加热		1	4	5	10	10	6	6	1	
涂膜特性	900°C、3 分钟加热	1	3	5	7	7	6	5	1	
	1000°C、3 分钟加热	1	1	1	1	1	1	1	1	
面涂附着性		4.2	4.3	4.4	4.2	4.3	4.3	4.2	4.3	
	附着强度 (MPa)									

[0179]

[表3]

[0180]

	实施例15	比较例4	实施例16	比较例5	实施例17
主剂成分	60.0	35.0 1.17	35.0 1.17	30.24 20.0	30.24 20.0
涂料组合物	硅烷基酯的缩合物的溶液 胶体二氧化硅 丙烯酸乳液 硅酸铵 球状锌粉末 鳞片状锌粉末 鳞片状锌合金粉末 防沉降剂I 防沉降剂II 钾长石 玻璃粉末 1(软化点 389°C) 玻璃粉末 2(软化点 400°C) 玻璃粉末 3(软化点 480°C) 玻璃粉末 4(软化点 605°C) 玻璃粉末 5(软化点 700°C) 玻璃粉末 6(软化点 790°C) 玻璃粉末 7(软化点 808°C) 玻璃粉末 8(软化点 510°C) 玻璃粉末 9(软化点 750°C) 有机溶剂 二甲苯 乙酸丁酯 异丁醇 离子交换水				
稀释剂	100.00	41.0	40.0	46.0	45.0
合计(质量基准)	100.00	99.17	98.92	98.24	97.99
涂料组合物特性	65.98 2.474 24.94 0.0375 69.69 3	67.66 — 25.58 — 70.19 —	65.98 2.474 24.95 0.0375 69.36 3	67.66 — 25.58 — 69.91 —	65.98 2.474 24.94 0.0375 69.07 3
涂膜特性	15 10 10 4.3	14 10 1 3.8	14 10 10 3.9	15 10 1 3.4	15 10 1 3.5
	附着强度 (MPa)	附着强度 (MPa)	附着强度 (MPa)	附着强度 (MPa)	附着强度 (MPa)
	干燥膜厚 (μm)	干燥膜厚 (μm)	干燥膜厚 (μm)	干燥膜厚 (μm)	干燥膜厚 (μm)
	防锈性	防锈性	防锈性	防锈性	防锈性
	面涂附着性	面涂附着性	面涂附着性	面涂附着性	面涂附着性
	试验板的处理条件	试验板的处理条件	试验板的处理条件	试验板的处理条件	试验板的处理条件
	未加热	未加热	未加热	未加热	未加热
	800°C、3分钟加热	800°C、3分钟加热	800°C、3分钟加热	800°C、3分钟加热	800°C、3分钟加热

[0181] [表4]

[0182]

		实施例 6	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23
主剂成分	硅酸烷基酯的缩合物的溶液	60.0	30.0	40.0	50.0	60.0	60.0	60.0
	胶体二氧化硅							
涂料组合物	丙烯酸乳液							
	硅酸铵							
	球状锌粉末	15.0	20.0	20.0	20.0	20.0		
	鳞片状锌粉末	5.0	5.0	5.0	5.0		20.0	
	鳞片状锌合金粉末							20.0
	防沉剂 I	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	防沉剂 II							
	钾长石		22.0	17.0	10.0			
	玻璃粉末 1(软化点 389°C)							
	玻璃粉末 2(软化点 400°C)							
	玻璃粉末 3(软化点 480°C)							
	玻璃粉末 4(软化点 605°C)	0.75	0.95	0.95	0.95	0.75	0.75	0.75
	玻璃粉末 5(软化点 700°C)							
	玻璃粉末 6(软化点 790°C)							
	玻璃粉末 7(软化点 808°C)							
玻璃粉末 8(软化点 510°C)								
玻璃粉末 9(软化点 750°C)								
有机溶剂	二甲苯	12.25	10.0	8.0	6.0	12.25	12.25	12.25
	乙酸丁酯	2.5	5.0	4.0	3.0	2.5	2.5	2.5
	异丁醇	2.5	5.0	4.0	3.0	2.5	2.5	2.5
稀释剂	离子交换水							
涂料组合物特性	合计(质量基准)	100.00	99.95	100.95	99.95	100.00	100.00	100.00
	组合物中的不挥发成分中的锌未量(质量%)	65.98	46.53	50.01	56.50	65.98	65.98	65.98
	组合物中的不挥发成分中的玻璃粉末量(质量%)	2.474	1.768	1.900	2.147	2.474	2.474	2.474
	组合物中的不挥发成分中的粘合剂固体成分量(质量%)	24.94	7.04	10.08	14.24	24.94	24.94	24.94
	组合物中的玻璃粉末/锌未质量比	0.0375	0.0380	0.0380	0.0380	0.0375	0.0375	0.0375
玻璃粉末中的溶剂量(质量%)	69.69	46.24	50.48	55.73	69.69	69.69	69.69	
平均干燥膜厚(μm)	3	3	3	3	3	3	3	
涂膜特性	防锈性	8	20	18	16	15	8	9
	面涂附着性	10	10	10	10	10	10	10
	附着强度(MPa)	4.3	4.3	4.2	4.1	4.3	4.5	4.5

[0183]

[表5]

[0184]

		比较例 6	实施例 13	比较例 7	实施例 14
主剂成分	硅酸烷基酯的缩合物的溶液	60.0	60.0	60.0	60.0
	胶体二氧化硅				
涂料组合物	丙烯酸乳液				
	硅酸铵				
	球状锌粉末	15.0	15.0	15.0	15.0
	鳞片状锌粉末	5.0	5.0	5.0	5.0
	鳞片状锌合金粉末				
	防沉降剂 I	2.0	2.0	2.0	2.0
	防沉降剂 II				
	钾长石				
	玻璃粉末 1 (软化点 389°C)				
	玻璃粉末 2 (软化点 400°C)				
	玻璃粉末 3 (软化点 480°C)				
	玻璃粉末 4 (软化点 605°C)				
	玻璃粉末 5 (软化点 700°C)		0.75		0.75
	玻璃粉末 6 (软化点 790°C)				
	玻璃粉末 7 (软化点 808°C)				
	玻璃粉末 8 (软化点 510°C)	0.75			
	玻璃粉末 9 (软化点 750°C)				
有机溶剂		12.25	12.25	12.25	12.25
二甲苯		2.5	2.5	2.5	2.5
乙酸丁酯		2.5	2.5	2.5	2.5
异丁醇		2.5	2.5	2.5	2.5
稀释剂	离子交换水				
合计 (质量基准)		100.00	100.00	100.00	100.00
涂料组合物特性	组合物中的不挥发成分中的锌未量 (质量%)	65.98	65.98	65.98	65.98
	组合物中的不挥发成分中的玻璃粉末量 (质量%)	2.474	2.474	2.474	2.474
	组合物中的不挥发成分中的粘合剂固成分量 (质量%)	24.94	24.94	24.94	24.94
	组合物中的玻璃粉末/锌未质量比	0.0375	0.0375	0.0375	0.0375
	玻璃粉末中的溶剂量 (质量%)	69.69	69.69	69.69	69.69
玻璃粉末中的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ 的含量 (质量%)	22	10	14	1 以下	
平均干燥膜厚 ( $\mu\text{m}$ )		8	9	9	9
涂膜特性	防锈性	未加热	10	10	10
	面涂附着性	800°C、3分钟加热	10	6	6
	附着强度 (MPa)	1.8	4.3	1.6	4.2

[0185] [表6]

[0186]

成分	原材料*	掺入量(质量份)
主剂成分	二甲苯	8.9
	Novares CA 100	7.5
	Novares LA 300	7.5
	エポコート828	15.0
	TTK滑石	25.0
	陶瓷粉末0F-T	20.0
	氧化锌3种 三菱碳黑MA100	4.0 0.1
固化剂成分	PMD-200	12.0
合计		100.0

\* Novares CA 100: 石油树脂, 罗格斯化学公司 (Rutgers Chemicals)

Novares LA 300: 苯酚低聚物, 罗格斯化学公司

エポコート828: 双酚A型液态环氧树脂, 日本环氧树脂株式会社 (ジャパンエポキシレジン株式会社)

TTK 滑石: 滑石, 竹原化学工业株式会社

陶瓷粉末0F-T: 钾长石, 金生机能材料株式会社

氧化锌3种: 氧化锌, 白水技术株式会社 (ハクスイテック株式会社)

三菱碳黑MA100: 碳黑, 三菱化学株式会社

PMD-200: 改性聚酰胺树脂, 太竹明新化学株式会社