



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111655901 B

(45) 授权公告日 2022.07.29

(21) 申请号 201880087834.7
 (22) 申请日 2018.10.02
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111655901 A
 (43) 申请公布日 2020.09.11
 (30) 优先权数据
 2018-013096 2018.01.29 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2020.07.27
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2018/036885 2018.10.02
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/146163 JA 2019.08.01
 (73) 专利权人 株式会社东乡制作所
 地址 日本爱知县
 (72) 发明人 榊原和利 长谷川靖高
 (74) 专利代理机构 北京市隆安律师事务所
 11323
 专利代理师 权鲜枝 刘宁军
 (51) Int. Cl.
 C23C 26/00 (2006.01)

B32B 9/00 (2006.01)
 B32B 15/08 (2006.01)
 B32B 27/18 (2006.01)
 B32B 27/20 (2006.01)
 C09D 5/10 (2006.01)
 C09D 7/20 (2006.01)
 C09D 7/61 (2006.01)
 C09D 161/04 (2006.01)
 C09D 163/00 (2006.01)
 C09D 201/02 (2006.01)
 G23F 11/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2005037146 A1, 2005.02.17
 US 2005037146 A1, 2005.02.17
 US 2004249044 A1, 2004.12.09
 US 2009017315 A1, 2009.01.15
 US 2009017315 A1, 2009.01.15
 US 4863516 A, 1989.09.05
 CN 101351517 A, 2009.01.21
 US 2013143032 A1, 2013.06.06
 CN 1938107 A, 2007.03.28

审查员 许靖

权利要求书2页 说明书17页 附图1页

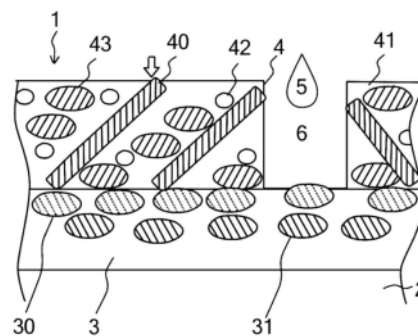
(54) 发明名称

防锈处理过的金属构件和涂敷涂料

(57) 摘要

提供一种防锈处理过的金属构件,其通过提高在具有牺牲防腐蚀效果的锌层之上形成为薄膜的保护用的涂敷被膜的性能,能够降低由于涂敷被膜的部分脱落而导致的外观不良,另外,与以往相比更能发挥锌的牺牲防腐蚀效果,特别是对于红锈的防锈性能优异。本发明的防锈处理过的金属构件(1)具有:规定形状的金属构件(2); 锌复合被膜(3),其形成在金属构件的表面;以及涂敷被膜(4),其是将涂敷涂料涂布在锌复合被膜之上并进行干燥而成的。涂敷涂料包含:涂敷基材,其包含有机溶剂和溶解在有机溶剂中的树

脂材料(41);以及体质颜料(43)和防锈颜料(42),其分散保持在涂敷基材中。防锈颜料包含未实施漂浮加工的铝片(40)。



CN 111655901 B

1. 一种防锈处理过的金属构件,其特征在于,具有:
规定形状的金属构件;
锌复合被膜,其形成在该金属构件的表面;以及
涂敷被膜,其是将涂敷涂料涂布在该锌复合被膜之上并进行干燥而成的,
该涂敷涂料包含:涂敷基材,其包含有机溶剂和溶解在该有机溶剂中的树脂材料;以及
体质颜料和防锈颜料,其分散保持在该涂敷基材中,
该防锈颜料包含未实施漂浮加工的铝片,
上述涂敷被膜包含经干燥而被固定为在厚度方向上贯通上述涂敷被膜的未实施漂浮加工的铝片。
2. 根据权利要求1所述的防锈处理过的金属构件,
上述未实施漂浮加工的铝片的平均粒径D50的值为上述涂敷被膜的平均厚度的1/2以上。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的防锈处理过的金属构件,
上述未实施漂浮加工的铝片的平均粒径D50的值在6~22 μm 的范围内。
4. 根据权利要求1或权利要求2所述的防锈处理过的金属构件,
相对于100质量%的上述涂敷被膜,含有2.0~10质量%的上述未实施漂浮加工的铝片。
5. 根据权利要求1或权利要求2所述的防锈处理过的金属构件,
上述树脂材料是从环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸树脂中选出的至少一种。
6. 根据权利要求5所述的防锈处理过的金属构件,
以12:1~2:1的质量比包含上述环氧树脂和作为上述酚醛树脂的甲阶型酚醛树脂作为上述树脂材料。
7. 根据权利要求5所述的防锈处理过的金属构件,
上述涂敷涂料还包含咪唑系固化促进剂。
8. 根据权利要求1或权利要求2所述的防锈处理过的金属构件,
上述有机溶剂是从
包括从甲苯、二甲苯、乙苯、苯酚中选出的至少一种的芳香族系溶剂、
包括从乙二醇单丁醚、丁醇、乙醇、甲醇中选出的至少一种的醇系溶剂、
包括从甲基乙基酮、甲基丁基酮中选出的至少一种的酮系溶剂
中选出的至少一种溶剂。
9. 根据权利要求1或权利要求2所述的防锈处理过的金属构件,
相对于100质量%的上述涂敷被膜,上述涂敷被膜包含24~40质量%的上述树脂材料、2~10质量%的上述未实施漂浮加工的铝片、5~18质量%的上述未实施漂浮加工的铝片以外的防锈颜料、以及30~57质量%的上述体质颜料。
10. 根据权利要求1或权利要求2所述的防锈处理过的金属构件,
上述涂敷被膜的铅笔硬度为F~B。
11. 一种涂敷涂料,是涂布在锌复合被膜之上并进行干燥来形成涂敷被膜的防锈处理用涂敷涂料,其特征在于,
包含:涂敷基材,其包含有机溶剂和溶解在该有机溶剂中的树脂材料;以及体质颜料和防锈颜料,其分散保持在该涂敷基材中,

该防锈颜料包含未实施漂浮加工的铝片,上述未实施漂浮加工的铝片在涂料中不受表面张力对涂膜表面的取向作用而随机配置,

上述未实施漂浮加工的铝片的平均粒径D50的值为每一次涂布所形成的上述涂敷被膜的平均厚度以上,

上述未实施漂浮加工的铝片的平均粒径D50的值在6~22 μm 的范围内,

在将整体的质量设为100质量份时,上述未实施漂浮加工的铝片的掺合比例为1.0~4.5质量份。

12. 一种涂敷涂料,是涂布在锌复合被膜之上并进行干燥来形成涂敷被膜的防锈处理用涂敷涂料,其特征在于,

包含:涂敷基材,其包含有机溶剂和溶解在该有机溶剂中的树脂材料;以及体质颜料和防锈颜料,其分散保持在该涂敷基材中,

该防锈颜料包含未实施漂浮加工的铝片,上述未实施漂浮加工的铝片在涂料中不受表面张力对涂膜表面的取向作用而随机配置,

上述未实施漂浮加工的铝片的平均粒径D50的值是所要形成的上述涂敷被膜的平均厚度的1/2以上,

上述未实施漂浮加工的铝片的平均粒径D50的值在6~22 μm 的范围内,

在将整体的质量设为100质量份时,上述未实施漂浮加工的铝片的掺合比例为1.0~4.5质量份。

13. 根据权利要求11或权利要求12所述的涂敷涂料,

相对于100质量份的上述涂敷涂料的干燥固体成分,包含2~10质量份的上述未实施漂浮加工的铝片。

14. 根据权利要求11或权利要求12所述的涂敷涂料,

上述树脂材料是从环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸树脂中选出的至少一种。

15. 根据权利要求14所述的涂敷涂料,

以12:1~2:1的质量比包含上述环氧树脂和作为上述酚醛树脂的甲阶型酚醛树脂作为上述树脂材料。

16. 根据权利要求14所述的涂敷涂料,

还包含咪唑系固化促进剂。

17. 根据权利要求11或权利要求12所述的涂敷涂料,

上述有机溶剂是从

包括从甲苯、二甲苯、乙苯、苯酚中选出的至少一种的芳香族系溶剂、

包括从乙二醇单丁醚、丁醇、乙醇、甲醇中选出的至少一种的醇系溶剂、

包括从甲基乙基酮、甲基丁基酮中选出的至少一种的酮系溶剂

中选出的至少一种溶剂。

18. 根据权利要求11或权利要求12所述的涂敷涂料,

包含24~40质量份的上述树脂材料、2~10质量份的上述未实施漂浮加工的铝片、5~18质量份的上述未实施漂浮加工的铝片以外的防锈颜料、以及30~57质量份的上述体质颜料,而且包含适于涂布的量的有机溶剂。

防锈处理过的金属构件和涂敷涂料

技术领域

[0001] 本发明涉及在表面形成有锌复合被膜和涂敷被膜的防锈处理过的金属构件、以及防锈处理用的涂敷涂料。

背景技术

[0002] 以往,已知通过在金属构件的表面形成锌复合被膜来对金属构件进行防锈处理的技术。由于锌复合被膜中包含的锌的防锈作用(牺牲防腐蚀作用),这种防锈处理过的金属构件不易生锈。另外,提出了通过在锌复合被膜之上形成涂敷被膜来长期维持锌复合被膜的防锈作用的技术(例如参照专利文献1)。

[0003] 在专利文献1中公开了如下技术:通过对镀敷处理后的金属构件的表面实施金属粉末-铬氧化物处理(所谓的达克罗(DACROTIZED;注册商标)处理)来形成锌复合被膜,进而,在锌复合被膜之上形成以包含水系树脂和二氧化硅材料的水系处理液为主要成分的涂敷被膜。根据专利文献1所公开的技术,能够利用涂敷被膜将锌复合被膜和金属构件与外界隔离,因此,能够较长时间地维持锌复合被膜的防锈作用。另外,由于涂敷被膜包含树脂材料,因而涂敷被膜可能会跟随金属构件的弹性变形而发生变形。因此,例如即使在将软管夹或弹簧等用作金属构件的情况下,也存在能够将金属构件和锌复合被膜与外界隔离的可能性。

[0004] 但是,在专利文献1所公开的技术中,难以控制涂敷涂料的粘度,难以使涂敷被膜成为薄膜。另外,该涂敷被膜会由于体质颜料的颜色而呈白色、黑色、透明等。因此,在涂敷被膜的一部分因碎裂、开裂、剥离等脱落而露出锌复合被膜的情况下,露出部的锌复合被膜的银色相对于露出部的周围的涂敷被膜的体质颜料色而言,在外观上有时会显得醒目。

[0005] 在专利文献2中公开了如下技术:为了提供既利用电位低(在电位方面贱)的锌的牺牲防腐蚀作用又抑制了产生白锈的耐腐蚀性稀土类系永久磁铁,在稀土类系永久磁铁的表面形成锌微粒分散树脂被膜,进而,在其表面形成铝微粒分散树脂被膜。根据专利文献2所公开的技术,作为上层的铝微粒分散树脂被膜发挥优异的耐腐蚀性,并且,作为下层的锌微粒分散树脂被膜通过牺牲防腐蚀来抑制磁铁主体的腐蚀。在该文献的耐腐蚀性稀土类系永久磁铁中,锌微粒分散树脂被膜没有处在与大量腐蚀成分接触的环境下,因此,很少发生由于锌发挥牺牲防腐蚀作用而导致产生白锈的问题。

[0006] 但是,在专利文献2中,防锈处理的对象仅限于稀土类永久磁铁,没有记载也没有启示应用于包含弹性原材料的其它金属构件,当然,也没有探讨根据产品用途的不同而可能频繁发生的、涂敷被膜的一部分因碎裂、开裂、剥离等而脱落的情形。在专利文献2中,从提高外观性的观点出发,仅考虑了由于锌微粒分散树脂被膜中的锌的牺牲防腐蚀而产生的白锈的问题。在机械部件等的广泛用途中,防止可能会对产品整体的力学强度有影响的金属构件的红锈是比防止白锈更重要的问题,但在专利文献2中没有关于红锈的记载。因此,在现有的技术中,难以赋予防锈处理过的金属构件优异的防锈性能。

[0007] 现有技术文献

- [0008] 专利文献
[0009] 专利文献1:特开平6-146005号公报
[0010] 专利文献2:特开2004-356328号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 本发明是鉴于上述情况而完成的,目的在于提供一种防锈处理过的金属构件,其通过提高在具有牺牲防腐蚀效果的锌复合被膜之上形成为薄膜的保护用的涂敷被膜的性能,能够降低由于涂敷被膜的部分脱落而导致的外观不良,另外,与以往相比更能发挥锌的牺牲防腐蚀效果,特别是对于红锈的防锈性能优异。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 解决上述问题的本发明的防锈处理过的金属构件的特征在于,具有:

[0015] 规定形状的金属构件;

[0016] 锌复合被膜,其形成在该金属构件的表面;以及

[0017] 涂敷被膜,其是将涂敷涂料涂布在该锌复合被膜之上并进行干燥而成的,

[0018] 该涂敷涂料包含:涂敷基材,其包含有机溶剂和溶解在该有机溶剂中的树脂材料;以及体质颜料和防锈颜料,其分散保持在该涂敷基材中,

[0019] 该防锈颜料包含未实施漂浮加工的铝片。

[0020] 另外,解决上述问题的本发明的涂敷涂料是涂布在锌复合被膜之上并进行干燥来形成涂敷被膜的防锈处理用的涂敷涂料,其特征在于,

[0021] 包含:涂敷基材,其包含有机溶剂和溶解在该有机溶剂中的树脂材料;以及体质颜料和防锈颜料,其分散保持在该涂敷基材中,

[0022] 该防锈颜料包含未实施漂浮加工的铝片。

[0023] 发明效果

[0024] 根据本发明,能提供一种防锈处理过的金属构件,其通过提高在具有牺牲防腐蚀效果的锌复合被膜之上形成为薄膜的涂敷被膜的性能,能够降低由于涂敷被膜的部分脱落而导致的外观不良,另外,与以往相比更能发挥锌的牺牲防腐蚀效果,特别是对于红锈的防锈性能优异。

附图说明

[0025] 图1是示意性地表示出制造例1的防锈处理过的金属构件的立体图。

[0026] 图2是示意性地表示出本发明的防锈处理过的金属构件中的涂敷被膜的作用的说明图。

具体实施方式

[0027] 以下,说明用于实施本发明的最佳方式。此外,除非另有说明,本说明书所记载的数值范围“x~y”将下限x和上限y包含在其范围内。并且,能将这些上限值和下限值以及实施例中列出的数值任意组合来构成数值范围。而且,能够将从这些数值范围内任意选择的数值作为新的上限或下限的数值。

[0028] 本发明的防锈处理过的金属构件(以下适当简称为防锈金属构件)具有:规定形状的金属构件;锌复合被膜,其形成在金属构件之上;以及涂敷被膜,其是将涂敷涂料涂布在锌复合被膜之上并进行干燥而成的。

[0029] 本发明的防锈金属构件中的涂敷被膜在将本发明应用于由于使用时的弹性变形而容易发生被膜的碎裂(chipping)、开裂或剥离的金属构件(例如软管夹或弹簧等)的情况下会发挥特别优异的防锈性能。但是,作为本发明的防锈金属构件中的金属构件,也可以根据防锈的要求而使用在使用时不会发生弹性变形的金属构件(例如螺栓等)。

[0030] 在本发明的防锈金属构件中,金属构件具有规定形状。此处所说的金属构件的规定形状是包括夹子状、弹簧状、板状、螺栓、软管夹等在各工业领域中要求防锈的各种部件的形狀的概念,而不是指特定的形状。

[0031] 作为本发明的锌复合被膜,能够使用包含锌的普通被膜。例如,作为用有机或无机的粘合剂将片(flake)状或粒状的锌粉末结合而成的普通被膜,可举出通过达克罗(DACROTIZED;注册商标)、久美特(GEOMET;注册商标)、ZINTEK(注册商标)、拉孚铼(LAFRE;注册商标)等现有处理方法进行处理而成的锌复合被膜。这些锌复合被膜由于防锈性能优异而能够优选使用。

[0032] 本发明的涂敷被膜是通过涂布包括特定成分的涂敷涂料并进行干燥而形成的。形成该涂敷被膜的涂敷涂料包含涂敷基材、以及分散保持在涂敷基材中的体质颜料和防锈颜料。涂敷基材包含有机溶剂和溶解在有机溶剂中的树脂材料。

[0033] 即,本发明的涂敷涂料的成分包含防锈颜料、体质颜料、树脂材料以及有机溶剂(即漆系材料)。有机溶剂作为使树脂材料溶解的介质(即溶剂)发挥功能。因此,在本发明的防锈金属构件中,能够容易地控制涂敷涂料的粘度,能够在保持防锈性能的同时使涂敷被膜薄膜化。

[0034] 另外,涂敷涂料用的防锈颜料使用未实施漂浮(leafing)加工的铝片,这也是一大特征。一般所说的漂浮加工是在铝等金属颜料中广泛使用的表面加工,其目的在于,通过使用硬脂酸盐等事先对金属颜料颗粒的表面进行被覆处理,来使分散到涂料中的金属颜料颗粒由于表面张力而浮起并在涂膜表面排列、取向。漂浮加工主要实施于被覆性良好的片(薄叶、薄片、鳞片)状的颗粒以提高被覆性。因此,实施了漂浮加工的片状的金属颜料的被覆性进一步提高,能够以最小的掺合量高效地提高反射率等外观,因此,一般用作金属色(Metallic color)涂料的颜料。

[0035] 另一方面,本发明中使用的铝片是薄片、薄叶状、鳞片状的片,并且是未实施漂浮加工的铝颜料。未实施漂浮加工的铝片一般能够作为非漂浮铝片或非漂浮加工铝片而在市场上获得。以下,将未实施漂浮加工的铝片适当地称为非漂浮铝片。非漂浮铝片在本发明中作为防锈颜料的一部分而被掺合。非漂浮铝片在涂料中不受表面张力对涂膜表面的取向作用,在随机方向上配置。因此,非漂浮铝片能成为贯通干燥后的涂敷被膜的状态。

[0036] 而且,本发明中使用的非漂浮铝片兼作着色颜料。即,由于非漂浮铝片的掺合,本发明中的涂敷被膜为金属色,成为与下层的锌复合被膜同色系的颜色。因此,即使是在仅有涂敷被膜部分地脱落而露出下层的锌复合被膜的情况下,露出的锌复合被膜也会与其周围的涂敷被膜具有外观上的匹配性,涂敷被膜的脱落不易变得醒目。

[0037] 另外,在仅有涂敷被膜部分地脱落的情况下,由于锌复合被膜露出,因此,在该时

间点,锌对由于空气中的水分或盐分而引起的生锈的牺牲防腐蚀作用会开始(此外,在下层的锌复合被膜中有时也会掺合有锌以外的能进行牺牲防腐蚀的金属、在电方面贱的金属,在这种情况下,该金属也与锌同样地起作用,但在本说明书中,以作为下层的锌复合被膜的主成分的锌为例来进行说明)。在此,在带有涂敷被膜的普通锌复合被膜中,能够用于牺牲防腐蚀的仅是没有被涂敷被膜覆盖(即由于碎裂、开裂、剥离等而与外部接触)的部分的金属锌,在部分露出的金属锌全部耗费于牺牲防腐蚀后,锈进一步蔓延到下层的金属构件的可能性高。

[0038] 但是,在本发明的涂敷被膜中,非漂浮铝片不是在被膜表面平行排列,在优选的方案中,非漂浮铝片几乎都是以贯通涂敷被膜的状态存在的。由于在贯通涂敷被膜的非漂浮铝片的颗粒表面与树脂基材之间存在界面,因此,与在被膜表面平行排列的漂浮铝片相比,微量水分等更容易通过,该贯通的非漂浮铝片自身能够有助于牺牲防腐蚀。因此,本发明中的非漂浮铝片成为防锈颜料的一部分。

[0039] 而且,在本发明中,可以认为,由于该贯通的非漂浮铝片的存在,锌复合被膜与涂敷被膜之间的界面也能让水分或电流通过。因此,即使是表面被覆有涂敷被膜的状态下的金属锌(即,即使是在上层的涂敷被膜没有产生局部的碎裂等而下层的锌复合被膜的金属锌没有直接露出到外部的状态下),也能通过锌复合被膜与涂敷被膜之间的界面、或非漂浮铝片的颗粒表面与树脂基材之间的界面对牺牲防腐蚀带来帮助。即,如果着眼于锌来看的话,那么,不光是在锌的正上方及其附近发生了涂敷被膜的碎裂的情况下,该锌能对牺牲防腐蚀做出贡献,甚至在远离锌的周边部发生了涂敷被膜的碎裂等的情况下,该锌也能对牺牲防腐蚀做出贡献,如果着眼于碎裂等来看的话,那么,在涂敷被膜的每单位损失面积内,都能有比以往更多量的锌参与到牺牲防腐蚀中。

[0040] 因此,即使涂敷被膜中的碎裂、开裂、剥离的范围比较小,只要在碎裂等的周边的涂敷被膜的下层中存在金属锌,牺牲防腐蚀效果就会持续。本发明的涂敷涂料的涂敷被膜与以往的涂敷涂料的涂膜相比,即使是存在小的碎裂、开裂、剥离,也能在比较广的范围内得到由锌带来的牺牲防腐蚀效果,从抑制锈最终蔓延到金属构件主体或由此导致的金属构件的物理性能下降这一本义上讲,防锈性能高。

[0041] 另外,本发明的防锈金属构件的外观与锌复合被膜是相同的银色。本发明的防锈金属构件不仅具有优异的耐刮伤性和耐腐蚀性,而且具有耐刮伤的外观。

[0042] 能够在本发明中使用的非漂浮铝片可以是市售物,例如,能够从东洋铝业株式会社获得的非漂浮铝浆是适用的。

[0043] 由于非漂浮铝片要贯通涂敷被膜,因此,理想的是,非漂浮铝片具有通过涂布一次涂敷被膜而形成的涂布厚度以上的平均粒径。从兼顾涂膜的均匀性与涂布成本的观点出发,本发明中的锌复合被膜上的涂敷被膜通过涂布1次~2次而形成。在涂布2次的情况下,在每一次涂布时,调整所要掺合的非漂浮铝片的尺寸,使其具有超过该一次涂布的量的干燥膜厚的平均粒径即可。即,优选非漂浮铝片的平均粒径D50的值为上述涂敷被膜的平均厚度的1/2以上。非漂浮铝片的平均粒径D50以由激光衍射散射式粒度分布测定法得到的质量累积粒径来计测。对于即使涂布2次也起到与涂布1次同样的防锈效果这一机制的假设,在实施例后使用附图进行说明。

[0044] 参照实施例,在本发明中,即使是涂布2次并且涂敷被膜的每1次涂膜干燥厚度为5

μm 且总干燥厚度为 $10\mu\text{m}$ 的情况下,通过使用平均粒径D50为 $6\mu\text{m}$ 的市售非漂浮铝片,也起到了可以认为非漂浮铝片贯通了涂敷被膜的程度的防锈功能。这一点证实了上述假设。理想的是,从当前能获得的非漂浮铝片中,还结合所要求的干燥膜厚、外观以及其它因素,合适地选择所要使用的非漂浮铝片的平均粒径。平均粒径D50为 $6\mu\text{m}\sim 54\mu\text{m}$ 的市售的非漂浮铝片均能够使用,但为了形成具有薄膜化要求的涂敷被膜,优选选择的非漂浮铝片的平均粒径D50为 $6\sim 22\mu\text{m}$,进一步优选为 $6\sim 15\mu\text{m}$ 。

[0045] 另外,关于为了形成涂敷被膜而优选选择的非漂浮铝片的掺合比例,相对于100质量份的涂敷涂料而言,优选是 $1.0\sim 4.5$ 质量份,进一步优选是 $1.0\sim 4.0$ 质量份,特别优选是 $1.0\sim 3.0$ 质量份。相对于100质量%的涂敷被膜(相当于涂料固体成分),非漂浮铝片相对于干燥后的涂敷被膜的理想掺合比例是 $2.0\sim 10.0$ 质量%,进一步优选是 $2.0\sim 9.0$ 质量%,特别优选是 $2.0\sim 7.0$ 质量%。如果涂敷涂料或涂敷被膜中的非漂浮铝片的掺合比例过低,则难以有效地发挥非漂浮铝片的效果。而如果涂敷涂料或涂敷被膜中的非漂浮铝片的掺合比例过高,则涂敷被膜的绝缘性或紧贴性会下降。

[0046] 作为本发明的树脂材料,优选使用与金属的紧贴性以及耐水性优异且溶解状态下的粘度低的树脂材料。作为这种树脂材料,可举出环氧树脂、酚醛树脂或丙烯酸树脂。作为环氧树脂,可举出双酚A型、双酚F型、苯氧基型、酚醛清漆(novolac)型、脂肪族型、缩水甘油胺型的各种环氧树脂。作为优选的环氧树脂,可举出双酚A型或双酚F型的双酚型环氧树脂,特别优选双酚A型环氧树脂。另外,作为特别优选的酚醛树脂,可举出甲阶(resol)型酚醛树脂。另外,其中,作为通过交叉反应而具有固化作用且触变性、绝缘性、涂膜弹性以及外观均优异的组合,可举出将双酚A型环氧树脂等环氧树脂与甲阶型酚醛树脂以如下质量比进行混合而得到的组合: $16:1\sim 2:1$,进一步优选是 $12:1\sim 2:1$,特别优选是 $9:1\sim 2:1$,更进一步优选是 $4:1\sim 2:1$ 。

[0047] 相对于包含溶剂的100质量份的涂敷涂料,优选包含 $10\sim 20$ 质量份的树脂材料,进一步优选包含 $13\sim 18$ 质量份的树脂材料,特别优选包含 $14\sim 16$ 质量份的树脂材料。相对于100质量%的涂敷被膜(相当于涂料固体成分),树脂材料的掺合比例优选是 $24\sim 40$ 质量%,进一步优选是 $30\sim 38$ 质量%,特别优选是 $31\sim 35$ 质量%。如果树脂材料相对于涂敷涂料或涂敷被膜(相当于涂料固体成分)的掺合比例过低,则涂敷被膜会硬质化。而如果树脂材料相对于涂敷涂料或涂敷被膜(相当于涂料固体成分)的掺合比例过高,则难以确保其它成分的合适的掺合量。

[0048] 另外,在本发明中采用环氧树脂作为树脂材料的情况下,优选涂敷涂料还包含咪唑系固化促进剂。通过使用咪唑系固化促进剂作为环氧树脂的固化促进剂,能够使本发明中的涂敷被膜的颜色更接近锌复合被膜的颜色,能更有效地抑制由于涂敷被膜的部分脱落而导致的外观不良。可以认为,这是由于咪唑系固化促进剂不具有诸如有机酸酰肼中包含的胺那样的着色官能基。

[0049] 作为咪唑系固化促进剂,例如可举出咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基-咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑鎓偏苯三酸酯、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑等。能够单独使用1种咪唑系固化促进剂,也可以同时使用2种以上的咪唑系固化促进剂。

[0050] 另外,作为环氧树脂的固化促进剂,还可以将双氰胺等其它固化促进剂与咪唑系固化促进剂同时使用。

[0051] 相对于100质量份的涂敷涂料,环氧树脂的固化促进剂的掺合比例优选是0.1~0.5质量份,进一步优选是0.2~0.4质量份。另外,相对于100质量%的涂敷被膜(相当于涂料固体成分),环氧树脂的固化促进剂的掺合比例优选是0.2~1.1质量%,进一步优选是0.4~0.9质量%。

[0052] 本发明的体质颜料能够优选使用普通体质颜料中的软质体质颜料。优选的软质体质颜料例如是滑石、硅酸镁、硫酸铝、硫酸钡等。

[0053] 在本发明中,相对于100质量份的涂敷涂料,体质颜料的优选掺合比例是10~30质量份,进一步优选是19~27质量份,特别优选是21~25质量份。另外,相对于100质量%的涂敷被膜(相当于涂料固体成分),体质颜料的优选掺合比例是30~57质量%,进一步优选是45~54质量%,特别优选是48~52质量%。如果体质颜料相对于涂敷涂料或涂敷被膜(相当于涂料固体成分)的掺合比例过低,则涂敷被膜可能会硬质化或是对耐腐蚀性有不良影响。而如果体质颜料相对于涂敷涂料或涂敷被膜(相当于涂料固体成分)的掺合比例过高,则可能会难以在涂敷涂料中均匀分散或者涂敷被膜的紧贴性会下降。

[0054] 此外,如炭黑、氧化钛(钛白)、四氧化三铁那样具有强着色能力、强遮盖力的着色颜料不适合于本发明中所说的体质颜料以及防锈颜料,但能够根据着色要求适当地掺合,在这种情况下,会用着色颜料来置换体质颜料的掺合比例的一部分。

[0055] 本发明的涂敷涂料中也可以掺合非漂浮铝片以外的防锈颜料。作为涂敷涂料用的防锈颜料,优选使用磷酸盐和硅酸盐中的至少一方。从而,能够抑制锌复合被膜中的锌溶出,因此能够长期维持锌复合被膜的防锈作用。作为优选的防锈颜料,可举出磷酸锌、磷酸镁、磷酸铝、磷酸钙、三聚磷酸锌、三聚磷酸镁、三聚磷酸铝、三聚磷酸钙。

[0056] 在掺合非漂浮铝片以外的防锈颜料的情况下,该防锈颜料相对于100质量份的涂敷涂料的掺合比例优选是2.5~8.5质量份,进一步优选是3~8质量份,特别优选是4~7质量份。在掺合非漂浮铝片以外的防锈颜料的情况下,该防锈颜料相对于100质量%的涂敷被膜(相当于涂料固体成分)的掺合比例是5~18质量%,进一步优选是6~17质量%,特别优选是8~15质量%。如果非漂浮铝片以外的防锈颜料相对于涂敷涂料或涂敷被膜(相当于涂料固体成分)的掺合比例过低,则会对涂敷被膜的耐腐蚀性有不良影响。而如果非漂浮铝片以外的防锈颜料相对于涂敷涂料或涂敷被膜(相当于涂料固体成分)的掺合比例过高,则涂敷被膜的紧贴性可能会下降。

[0057] 作为本发明的涂敷被膜中的各成分的优选掺合比例的一例,相对于100质量%的涂敷被膜(相当于涂料固体成分),树脂材料为30~38质量%,非漂浮铝片为2~9质量%,非漂浮铝片以外的防锈颜料为6~17质量%,体质颜料为45~54质量%,咪唑系固化促进剂为0.2~1.1质量%。另外,作为本发明的涂敷被膜中的各成分的进一步优选的掺合比例的一例,相对于100质量%的涂敷被膜(相当于涂料固体成分),树脂材料为31~35质量%,非漂浮铝片为2~7质量%,非漂浮铝片以外的防锈颜料为8~15质量%,体质颜料为48~52质量%,咪唑系固化促进剂为0.4~0.9质量%。

[0058] 在本发明的涂敷涂料中掺合有有机溶剂。作为有机溶剂,优选使用芳香族系溶剂、醇系溶剂、酮系溶剂等高沸点且树脂材料的溶解度大的有机溶剂。作为优选的芳香族系溶

剂,可举出甲苯、二甲苯、乙苯、苯酚等,作为优选的酮系溶剂,可举出甲基乙基酮、甲基丁基酮等,作为优选的醇系溶剂,可举出乙二醇单丁醚、丁醇、乙醇、甲醇等,它们可以单独使用,也可以作为2种以上的混合溶剂使用。也就是说,作为有机溶剂,优选是从如下溶剂中选出的至少一种溶剂:包括从甲苯、二甲苯、乙苯、苯酚中选出的至少一种的芳香族系溶剂;包括从乙二醇单丁醚、丁醇、乙醇、甲醇中选出的至少一种的醇系溶剂;包括从甲基乙基酮、甲基丁基酮中选出的至少一种的酮系溶剂。

[0059] 能够适当地调整涂敷涂料中的有机溶剂的掺合比例,以能够将涂敷涂料合适地涂布在锌复合被膜上。即,本发明的涂敷涂料包含适于涂布的量的有机溶剂。有机溶剂相对于100质量份的涂敷涂料的掺合比例例如能够设为48~61质量份或50~59质量份。

[0060] 作为本发明的涂敷涂料中的各成分的优选掺合比例的一例,相对于100质量份的涂敷涂料,树脂材料为13~18质量份,非漂浮铝片为1.0~4.0质量份,非漂浮铝片以外的防锈颜料为3~8质量份,体质颜料为19~27质量份,咪唑系固化促进剂为0.1~0.5质量份,有机溶剂为48~61质量份。另外,作为本发明的涂敷涂料中的各成分的进一步优选的掺合比例的一例,相对于100质量份的涂敷涂料,树脂材料为14~16质量份,非漂浮铝片为1.0~3.0质量份,非漂浮铝片以外的防锈颜料为4~7质量份,体质颜料为21~25质量份,咪唑系固化促进剂为0.2~0.4质量份,有机溶剂为50~59质量份。

[0061] 优选本发明的防锈金属构件中的涂敷被膜的铅笔硬度是F~B。进一步优选铅笔硬度是F。若涂敷被膜的铅笔硬度在该范围内,则涂敷被膜会软质化,并且会充分确保涂敷被膜的强度。此外,本说明书中所说的铅笔硬度是指根据JIS K 5600-5-4(原JIS K 5400-8-4-2)的划痕硬度。

[0062] 优选本发明的涂敷被膜与下层的锌复合被膜的色差 ΔB 为10度以下,进一步优选为5度以下,特别优选为3度以下。

[0063] 另外,本发明的涂敷被膜的软管总成(ASSY)耐腐蚀性的理想的测定值是在室温和耐热这两种情况下均为1500小时以上。本发明的涂敷被膜理想的体积电阻为 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。本发明的涂敷被膜的理想的埃里克森剥离直径为3mm以下。本发明的涂敷被膜的理想的TI值为3.5以上。

[0064] 如上所述,本发明的防锈金属构件在涂敷被膜中包含非漂浮铝片,因此,能够进一步提高锌复合被膜的牺牲防腐蚀效果,并且能够抑制由于涂敷被膜的部分脱落而导致的外观不良。

[0065] 另外,由于本发明的涂敷涂料是漆系,因而能够作为薄膜均匀地涂抹,另外,通过钴研树脂的掺合,能够有效地提高涂敷涂料的涂抹性、涂敷被膜的绝缘性、紧贴性、固化性等。

[0066] 而且,在本发明的涂敷涂料中添加了咪唑系固化促进剂的情况下,涂敷被膜变得不易着色,涂敷被膜的颜色会接近基底的锌复合被膜的银色,因此,能够更有效地抑制由于涂敷被膜的刮伤而导致的外观不良。

[0067] 本发明在高温、高腐蚀环境(存在融雪盐、海盐颗粒,与贵的物质发生电解腐蚀)中使用的铁制夹子或铁制软管夹等部件的耐腐蚀方面发挥优异的效果。

[0068] 以上说明了本发明的实施方式,但本发明不限于上述实施方式。在不脱离本发明的主旨的范围内,能够以施加了本领域技术人员可进行的变更、改进等的各种方式来实施

本发明。

[0069] 实施例

[0070] 以下,具体说明本发明的防锈金属构件和涂敷涂料。此外,本发明不限于以下的实施例。另外,涂敷涂料的物理性能试验的详细情况能够参考JIS K 5492(2014)铝漆和JIS K 5600涂料一般试验方法的各项目。

[0071] 图1是示意性地表示出在本申请实施例中作为规定形状的防锈金属构件使用的软管夹的立体图。

[0072] 图2是将实施例中制造的防锈金属构件的表面结构放大并示意性地表示出的截面图。图2的防锈金属构件1具备:金属构件2;锌复合被膜3,其形成在金属构件2的表面;以及涂敷被膜4,其形成在锌复合被膜3之上。金属构件2由钢制成,整体上为图1所示的软管夹的形状。

[0073] 实施例中使用的具有锌复合被膜的金属构件按以下方式制造。

[0074] 首先,对预先准备好的钢制软管夹(板厚0.7mm、板宽8mm、直径(自由直径)8.6mm)这一金属构件实施喷丸处理,使金属构件表面的氧化皮膜粗面化。将处理后的金属构件在20~25℃的久美特720(GEOMET720)(恩欧富涂料商贸株式会社的注册商标。用特殊无机粘合剂将锌与铝的片结合而成,市售的久美特720具有银色外观)处理液中浸渍2~6分钟。浸渍后,使用浸渍旋转装置使久美特720处理液均匀地附着在金属构件上,在电加热式热风循环炉中以320~360℃加热30~45分钟。加热后,在室温下放置冷却。通过将以上处理重复2次,得到了在表面以220mg/dm²的涂敷量形成有锌复合被膜的金属构件(以下称为“涂锌金属构件”)。

[0075] (制造例1)

[0076] 按以下方式制造了成为涂敷被膜的原料的涂敷涂料。

[0077] 首先,准备12.4质量份的双酚型环氧树脂和3.1质量份的甲阶型酚醛树脂(作为树脂材料掺合。环氧树脂:酚醛树脂的质量比为4:1)、0.3质量份的咪唑(作为环氧树脂的固化促进剂掺合)、23.2质量份的硅酸镁(平均粒径7μm,作为体质颜料掺合)、5.6质量份的三聚磷酸铝(平均粒径1μm,作为防锈颜料掺合)、1.7质量份的非漂浮铝片(平均粒径15μm,作为防锈颜料掺合)、以及53.7质量份的甲基乙基酮(作为有机溶剂掺合)。

[0078] 用球磨机将树脂材料、防锈颜料、体质颜料、着色颜料的混合物(以后称为涂敷粉末材料)搅拌180分钟。将搅拌后的涂敷粉末材料混合到有机溶剂中,调制涂敷涂料。此时,树脂材料完全溶解在有机溶剂中。包含非漂浮铝片在内的各种颜料分散在有机溶剂中。混合后得到的制造例1的涂敷涂料呈银色。

[0079] 将上述的涂锌金属构件在制造例1中制造出的涂敷涂料(常温)中浸渍2~6分钟。浸渍后,使用浸渍旋转装置使涂敷涂料均匀地附着于涂锌金属构件,在电加热式热风循环炉中以180℃加热20分钟。加热后,在室温下放置冷却。通过将以上处理重复2次,在涂锌金属构件之上形成了由制造例1的涂敷涂料制造出的涂敷被膜。此时,根据JIS K 5600-1-7(质量法)的涂敷被膜的涂敷量为150mg/dm²。从密度换算为平均膜厚所得的涂布厚度为10μm(以5μm的厚度涂布两次)。

[0080] 通过以上的工序,得到了在金属构件的表面形成锌复合被膜并在锌复合被膜之上形成涂敷被膜而成的实施例1的防锈金属构件。

[0081] 之后按同样的步骤,变更原料的种类和掺合比、烘烤条件等,分别得到了实施例2~20、比较例1~2的涂敷涂料和涂布有该涂敷涂料的防锈金属构件。在表1~表5的被膜成分栏中详细示出原料的种类、粒径、掺合比、烘烤温度以及其它条件的变更。此外,关于被膜成分栏的单位,除了“环氧树脂与酚醛树脂之比”这一栏以外,全部都是质量%。

[0082] 测定各实施例或比较例中制造出的防锈金属构件的各种物理性能,并分别在表1~表5的物理性能栏中示出。各试验的测定条件如下。

[0083] (评价试验)

[0084] (1. 涂抹性试验)

[0085] 调制后,对于涂布前的涂敷涂料,测定了使用JIS K 5600旋转粘度计的B型粘度和使用岩田2号杯的杯粘度,还测定了剪切速率依赖性(TI值)作为触变性。粘度、TI值根据目标膜厚来进行调整。TI值稍高一些的话,涂布性会提高,即使在粘度低的情况下也很少会发生由于涂布时的滴落、流动等而导致的涂布不均等不良状况。另外,能够使涂敷涂料粘度低,将涂敷被膜形成为薄膜。

[0086] (2. 绝缘性试验)

[0087] 作为所形成的涂敷被膜的电阻值,是对其体积电阻和表面电阻进行了测定。若电阻值高,则涂敷被膜的树脂成分的部分的绝缘性高,对于普通电解腐蚀的防锈效果高。

[0088] (3. 紧贴性试验)

[0089] 对各防锈金属构件的埃里克森剥离直径进行了测定。埃里克森剥离直径表示发生具有相同动量的碰撞并碎裂的涂敷涂料的剥离的大小。剥离直径越小,性能越好。

[0090] 对各防锈金属构件的涂敷被膜的铅笔划痕硬度进行了测定。铅笔硬度根据JIS K 5600-5-4来进行测定。

[0091] (4. 耐腐蚀性能评价试验)

[0092] 对各防锈金属构件进行防锈性能评价试验(遵循JIS Z 2371的盐水喷雾试验)。在3种试验条件下各使用5个各实施例或比较例的防锈金属构件来进行防锈性能评价试验。在表1~表5的SST软管ASSY(耐腐蚀性)的栏中示出防锈性能评价试验的结果(单位为小时)。将在涂布涂敷涂料并进行干燥后没有伤痕的构件的结果记载到“常温(无伤)”栏。将在涂布涂敷涂料并进行干燥后从1m的高度掉落5次而因碎裂等在涂敷被膜上出现了肉眼可见的伤痕的构件的耐腐蚀性试验的结果记载到“常温(有伤)”栏。将以250℃对没有伤痕的构件进行12小时的处理所得到的构件的耐腐蚀性试验的结果记载到“耐热(无伤250℃12H后)”栏。

[0093] 将各结果中的在防锈性能评价试验开始后经过1500小时以上仍未产生红锈的结果记载为>1500,评价为优秀。

[0094] (5. 固化性试验)

[0095] 对各防锈金属构件的涂敷涂料进行基于耐溶剂性的固化性试验。使作为有机溶剂的甲基乙基酮包含在脱脂棉中,并用该脱脂棉对涂布涂敷涂料并充分固化干燥后的防锈金属构件的表面进行规定次数的擦拭,检查涂敷涂料的涂膜是否溶解而发生损失。关于耐溶剂性不足的构件,可以认为其原因在于作为涂敷涂料中的树脂成分的环氧树脂与酚醛树脂的固化反应没有充分进行,将其判定为固化性不佳。

[0096] (6. 耐热性)

[0097] 针对各防锈金属构件,测定了热重下降5%的温度。热重下降是树脂成分的热分解

温度的指标,因此成为耐热性的指标。

[0098] (7.外观试验)

[0099] 针对各防锈金属构件,测定了常温下的涂敷被膜的色调b*(SCE,去除了正反射光)与常温下的锌复合被膜的色调b*(SCE,去除了正反射光)之间的色差ΔB。另外,还测定了以200℃进行了焙烧的涂敷被膜的色调b*(SCE)与以180℃进行了焙烧的涂敷被膜的色调b*(SCE)之间的色差ΔB。色差ΔB是根据JIS Z 8730并使用分光测色仪(型号CM-3600d,柯尼卡美能达公司)作为色差仪测定出的值。

[0100] (8.储存稳定性试验)

[0101] 将各涂敷涂料在室温40℃下静置1个月,检查增稠、分离或浮起的产生。

[0102] [表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	
			防锈颜料	环氧树脂		防锈颜料	防锈颜料	防锈颜料	
皮膜成分 wt%	树脂	双酚型环氧树脂	12.4	13.95	13.95	12.4	12.4	12.4	
		甲阶型酚醛树脂	3.1	1.55	1.55	3.1	3.1	3.1	
		环氧树脂与酚醛树脂之比	4.0	9.0	9.0	4.0	4.0	4.0	
	固化促进剂	咪唑	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
		双氰胺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
		有机酸酐	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	体质颜料	硅酸镁	平均粒径 7微米	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2
		滑石	平均粒径 7微米	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	防锈颜料	三聚磷酸铝	平均粒径 1微米	5.6	5.6	0.0	5.6	5.6	5.6
		磷酸镁	平均粒径 1微米	0.0	0.0	5.6	0.0	0.0	0.0
		非漂浮铝片	平均粒径 15微米	1.7	1.7	1.7	0.0	0.0	1.0
			平均粒径 10微米	0.0	0.0	0.0	1.7	0.0	0.0
	平均粒径 6微米		0.0	0.0	0.0	0.0	1.7	0.0	
	着色颜料	漂浮铝片	平均粒径 15微米	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		氧化钛	平均粒径 0.3微米	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	溶剂	甲基乙基酮		53.7	53.7	53.7	53.7	53.7	54.4
		丁醇		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	烘烤温度			180℃20分钟					
粘度	B型粘度 (JIS K 5600旋转粘度计)	6rpm	138	138	138	141	142	132	
		60rpm	33	33	33	35	30	29	
	T1值(涂抹性)		4.1	4.1	4.1	4	4.7	4.5	
杯粘度(岩田2号杯)			13.0	13.0	13.0	13.0	14.0	13.0	
物理性能	电阻值(绝缘性)	体积	2.2 × 10 ¹³	2.2 × 10 ¹⁵	2.2 × 10 ¹³	2.4 × 10 ¹³	2.5 × 10 ¹³	2.5 × 10 ¹³	
		表面	2.5 × 10 ¹³	2.5 × 10 ¹⁵	2.5 × 10 ¹³	2.8 × 10 ¹³	2.6 × 10 ¹³	2.7 × 10 ¹³	
	埃里克森剥离直径	2.5	2.1	2.1	2.5	2.5	2.3		
	铅笔硬度	F	F	F	F	F	F		
	SST软管ASSY (耐腐蚀性)	常温(无伤)	>1500	>1500	>1500	>1500	>1500	>1500	
		常温(有伤)	>1500	>1500	>1500	>1500	>1500	>1500	
		耐热(无伤250℃12H后)	>1500	>1500	>1500	>1500	>1500	>1500	
	MEK摩擦(固化性)		○	○	○	○	○	○	
	热重下降温度TG(耐热性)		300℃	300℃	300℃	300℃	300℃	300℃	
	色差ΔB(外观)		2.3	2	2	2.3	2.3	2.3	
	色差ΔB 200℃与180℃(外观)		1.1	0.8	0.8	1.1	1.1	1.1	
储存稳定性 40℃ 1个月		○	○	○	○	○	○		
性能下降项目	涂抹性		-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	绝缘性		-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	紧贴性		-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	耐腐蚀性	常温(无伤)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
		常温(有伤)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
		耐热(无伤250℃12H后)	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	固化性		-----	-----	-----	-----	-----	-----	
	耐热性		-----	-----	-----	-----	-----	-----	
外观		-----	-----	-----	-----	-----	-----		
储存稳定性 40℃ 1个月		-----	-----	-----	-----	-----	-----		

[0103]

[0104] [表2]

			实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	
			防锈颜料	体质颜料	防锈颜料	固化促进剂	溶剂	
皮肤成分 wt%	树脂	双酚型环氧树脂	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	
		甲阶型酚醛树脂	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	
		环氧树脂与酚醛树脂之比	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	固化促进剂	咪唑	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	
		双氰胺	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	
		有机酸酰胺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	体质颜料	硅酸镁	平均粒径 7微米	23.2	0.0	23.2	23.2	23.2
		滑石	平均粒径 7微米	0.0	23.2	0.0	0.0	0.0
	防锈颜料	三聚磷酸铝	平均粒径 1微米	5.6	5.6	0.0	5.6	5.6
		磷酸镁	平均粒径 1微米	0.0	0.0	5.6	0.0	0.0
		非漂浮铝片	平均粒径 15微米	3.0	1.7	1.7	1.7	1.7
			平均粒径 10微米	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	平均粒径 6微米		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	着色颜料	漂浮铝片	平均粒径 15微米	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		氧化钛	平均粒径 0.3微米	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
溶剂	甲基乙基酮		52.4	53.7	53.7	53.7	0.0	
	丁醇		0.0	0.0	0.0	0.0	53.7	
烘烤温度			180°C20分钟					
粘度	B型粘度 (JIS K 5600旋转粘度计)	6rpm	133	132	133	138	138	
		60rpm	32	29	32	32	33	
	TI值(涂抹性)		4.2	4.5	4.2	4.1	4.1	
	杯粘度(岩田2号杯)		13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	
物理性能	电阻值(绝缘性)	体积	2.0×10^{13}	2.3×10^{13}	2.2×10^{13}	2.2×10^{13}	2.2×10^{13}	
		表面	2.0×10^{13}	2.4×10^{13}	2.3×10^{13}	2.5×10^{13}	2.5×10^{13}	
	埃里克森剥离直径	(紧贴性)	2.6	2.5	2.5	2.5	2.5	
	铅笔硬度		F	F	F	F	F	
	SST软管ASSY (耐腐蚀性)	常温(无伤)	>1500	>1500	>1500	>1500	>1500	
		常温(有伤)	>1500	>1500	>1500	>1500	>1500	
		耐热(无伤250°C12H后)	>1500	>1500	>1500	>1500	>1500	
	MEK摩擦(固化性)		○	○	○	○	○	
	热重下降温度TG(耐热性)		300°C	300°C	300°C	300°C	300°C	
	色差 ΔB(外观)		2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	
色差 ΔB 200°C与180°C(外观)		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1		
储存稳定性 40°C 1个月		○	○	○	○	○		
性能下降项目	涂抹性		-----	-----	-----	-----	-----	
	绝缘性		-----	-----	-----	-----	-----	
	紧贴性		-----	-----	-----	-----	-----	
	耐腐蚀性	常温(无伤)	-----	-----	-----	-----	-----	
		常温(有伤)	-----	-----	-----	-----	-----	
		耐热(无伤250°C12H后)	-----	-----	-----	-----	-----	
	固化性		-----	-----	-----	-----	-----	
	耐热性		-----	-----	-----	-----	-----	
外观		-----	-----	-----	-----	-----		
储存稳定性 40°C 1个月		-----	-----	-----	-----	-----		

[0106] [表3]

			比较例1	比较例2	实施例12	实施例13	实施例14	
			防锈颜料		防锈颜料		烘烤温度	
皮肤成分 wt%	树脂	双酚型环氧树脂	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4	
		甲阶型酚醛树脂	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	
		环氧树脂与酚醛树脂之比	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	固化促进剂	咪唑	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
		双氰胺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
		有机酸酰胺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	体质颜料	硅酸镁	平均粒径 7微米	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2
		滑石	平均粒径 7微米	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	防锈颜料	三聚磷酸铝	平均粒径 1微米	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
		磷酸镁	平均粒径 1微米	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		非漂浮铝片	平均粒径 15微米	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7
			平均粒径 10微米	0.0	0.0	0.5	5.0	0.0
	平均粒径 6微米		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	着色颜料	漂浮铝片	平均粒径 15微米	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		氧化钛	平均粒径 0.3微米	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0
	溶剂	甲基乙基酮		53.4	53.4	54.9	50.4	53.7
丁醇		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
烘烤温度			180°C20分钟				220°C20分钟	
粘度	B型粘度 (JIS K 5600 旋转粘度计)		6rpm	158	152	122	154	138
			60rpm	27	33	32	35	33
	TI值(涂抹性)		5.8	4.2	3.8	4.4	4.1	
	杯粘度(岩田2号杯)		14.0	14.0	13.0	14.0	13.0	
物理性能	电阻值(绝缘性)		体积	2.7×10^{13}	2.2×10^{13}	1.8×10^{11}	2.2×10^{13}	
			表面	2.8×10^{13}	2.4×10^{13}	1.7×10^{11}	2.5×10^{13}	
	埃里克森剥离直径		(紧贴性)	4	2.5	3.4	2.5	
	铅笔硬度			F	F	F	F	
	SST软管ASSY (耐腐蚀性)	常温(无伤)		>1500	>1500	1000	>1500	
		常温(有伤)		500	500	1000	>1500	
		耐热(无伤250°C12H后)		>1500	>1500	750	>1500	
	MEK摩擦(固化性)			○	○	○	○	
	热重下降温度TG(耐热性)			300°C	300°C	300°C	300°C	
	色差 ΔB(外观)			10.2	8.1	2.3	7.8	
	色差 ΔB 200°C与180°C(外观)			6.2	4.8	1.1	4.2	
储存稳定性 40°C 1个月			○	○	○	○		
性能下降项目	涂抹性		-----	-----	-----	-----	-----	
	绝缘性		-----	-----	-----	x	-----	
	紧贴性		-----	x	-----	x	-----	
	耐腐蚀性	常温(无伤)		-----	-----	-----	Δ	-----
		常温(有伤)		-----	x	x	Δ	-----
		耐热(无伤250°C12H后)		-----	-----	-----	Δ	-----
	固化性		-----	-----	-----	-----	-----	
	耐热性		-----	-----	-----	-----	-----	
	外观		-----	x	Δ	-----	Δ	
储存稳定性 40°C 1个月		-----	-----	-----	-----	-----		

[0107]

[0108] [表4]

[0109]

			实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	
			树脂比		体质颜料		
皮肤成分 wt%	树脂	双酚型环氧树脂	10.0	15.0	12.4	12.4	
		甲阶型酚醛树脂	5.5	0.5	3.1	3.1	
		环氧树脂与酚醛树脂之比	1.8	30.0	4.0	4.0	
	固化促进剂	咪唑	0.3	0.3	0.3	0.3	
		双氰胺	0.0	0.0	0.0	0.0	
		有机酸酐肟	0.0	0.0	0.0	0.0	
	体质颜料	硅酸镁	平均粒径 7微米	23.2	23.2	18.0	28.0
		滑石	平均粒径 7微米	0.0	0.0	0.0	0.0
	防锈颜料	三聚磷酸铝	平均粒径 1微米	5.6	5.6	5.6	5.6
		磷酸镁	平均粒径 1微米	0.0	0.0	0.0	0.0
		非漂浮铝片	平均粒径 15微米	1.7	1.7	1.7	1.7
			平均粒径 10微米	0.0	0.0	0.0	0.0
	平均粒径 6微米		0.0	0.0	0.0	0.0	
	着色颜料	漂浮铝片	平均粒径 15微米	0.0	0.0	0.0	0.0
		氧化钛	平均粒径 0.3微米	0.0	0.0	0.0	0.0
溶剂	甲基乙基酮		53.7	53.7	58.9	48.9	
	丁醇		0.0	0.0	0.0	0.0	
烘烤温度			180°C20分钟				
粘度	B型粘度 (JIS K 5600 旋转粘度计)		6rpm	31	35	125	156
			60rpm	22	28	28	37
	Tl值(涂抹性)		1.4	1.3	4.4	4.2	
	杯粘度(岩田2号杯)		12.0	13.0	13.0	14.0	
物理性能	电阻值(绝缘性)		体积	3.5×10^{11}	由于未固化,因而未进行评价	1.9×10^{13}	2.8×10^{13}
			表面	2.0×10^{11}		2.0×10^{13}	2.7×10^{13}
	埃里克森剥离直径		(紧贴性)	3.5		2.4	3.4
	铅笔硬度			F		F	F
	SST软管ASSY (耐腐蚀性)		常温(无伤)	1250		1000	>1500
			常温(有伤)	1000		1000	>1500
			耐热(无伤250°C12H后)	1000		750	>1500
	MEK摩擦(固化性)			○		○	○
	热重下降温度TG(耐热性)			300°C		300°C	300°C
	色差 ΔB(外观)			13.6		2.3	2.3
色差 ΔB 200°C与180°C(外观)			10.5	1.1	1.1		
储存稳定性 40°C 1个月			○	○	○		
性能下降项目	涂抹性		x	x	-----	-----	
	绝缘性		x	-----	-----	-----	
	紧贴性		x	-----	-----	x	
	耐腐蚀性	常温(无伤)	Δ	-----	Δ	-----	
		常温(有伤)	Δ	-----	Δ	-----	
		耐热(无伤250°C12H后)	Δ	-----	Δ	-----	
	固化性		-----	x	-----	-----	
	耐热性		-----	-----	-----	-----	
外观		x	-----	-----	-----		
储存稳定性 40°C 1个月		-----	-----	-----	-----		

[0110] [表5]

			实施例19	实施例20	实施例21	实施例22	
			防锈颜料		固化促进剂		
皮膜成分 wt%	树脂	双酚型环氧树脂	12.4	12.4	12.4	12.4	
		甲阶型酚醛树脂	3.1	3.1	3.1	3.1	
		环氧树脂与酚醛树脂之比	4.0	4.0	4.0	4.0	
	固化促进剂	咪唑	0.3	0.3	0.6	0.0	
		双氰胺	0.0	0.0	0.0	0.0	
		有机酸酐肟	0.0	0.0	0.0	1.0	
	体质颜料	硅酸镁	平均粒径 7微米	23.2	23.2	23.2	23.2
		滑石	平均粒径 7微米	0.0	0.0	0.0	0.0
	防锈颜料	三聚磷酸铝	平均粒径 1微米	2.0	9.0	5.6	5.6
		磷酸镁	平均粒径 1微米	0.0	0.0	0.0	0.0
		非漂浮铝片	平均粒径 15微米	1.7	1.7	1.7	1.7
			平均粒径 10微米	0.0	0.0	0.0	0.0
	平均粒径 6微米		0.0	0.0	0.0	0.0	
	着色颜料	漂浮铝片	平均粒径 15微米	0.0	0.0	0.0	0.0
		氧化钛	平均粒径 0.3微米	0.0	0.0	0.0	0.0
溶剂	甲基乙基酮		57.3	50.3	53.4	53.0	
	丁醇		0.0	0.0	0.0	0.0	
烘烤温度			180°C20分钟				
粘度	B型粘度 (JIS K 5600 旋转粘度计)		6rpm	135	152	138	138
			60rpm	26	33	33	33
	TI值(涂抹性)		4.2	4.2	4.1	4.1	
	杯粘度(岩田2号杯)		13.0	14.0	13.0	13.0	
物理性能	电阻值(绝缘性)		体积	2.3×10^{13}	2.4×10^{13}	由于储存稳定性不好(发生了增稠),因而未进行评价	2.2×10^{13}
			表面	2.4×10^{13}	2.5×10^{13}		2.5×10^{13}
	埃里克森剥离直径		(紧贴性)	2.3	3.4		2.5
	铅笔硬度			F	F		F
	SST软管ASSY (耐腐蚀性)	常温(无伤)		1000	>1500		>1500
		常温(有伤)		1000	>1500		>1500
		耐热(无伤250°C12H后)		750	>1500		>1500
	MEK摩擦(固化性)			○	○		○
	热重下降温度TG(耐热性)			300°C	300°C		300°C
	色差 ΔB(外观)			2.3	2.3		4.8
色差 ΔB 200°C与180°C(外观)			1.1	1.1	2.2		
储存稳定性 40°C 1个月			○	○	○		
性能下降项目	涂抹性		-----	-----	-----	-----	
	绝缘性		-----	-----	-----	-----	
	紧贴性		-----	x	-----	-----	
	耐腐蚀性	常温(无伤)		Δ	-----	-----	-----
		常温(有伤)		Δ	-----	-----	-----
		耐热(无伤250°C12H后)		Δ	-----	-----	-----
	固化性		-----	-----	-----	-----	
	耐热性		-----	-----	-----	-----	
外观		-----	-----	-----	Δ		
储存稳定性 40°C 1个月			-----	-----	x	-----	

[0111]

[0112] 如表1~表5的性能下降项目所示,在实施例中,虽然变更了非漂浮铝片的粒径或掺含量以及同时使用的颜料等,但只要在本发明的范围内,就会成功得到涂布后的耐腐蚀性(包含绝缘性)、作为涂敷被膜的耐久性(紧贴性、固化性、耐热性)、外观优异的防锈金属构件。

[0113] 而在掺合了漂浮铝片来取代非漂浮铝片的比较例1中,在进行储存稳定性试验之前,铝片就会凝集分离而浮起,并没有分散,因此,未进行正常的涂膜试验。另外,在掺合了氧化钛来取代非漂浮铝片的比较例2中,紧贴性、耐腐蚀性、当然还有色差都不佳。

[0114] 若非漂浮铝片的掺合量与常识性的掺合量相比过少,则会如实施例12那样,不仅耐腐蚀性不佳,而且外观也会由于与下层的色差而下降到能够肉眼辨别出碎裂的程度。若非漂浮铝片的掺合量与常识性的掺合量相比过多,则会如实施例13那样,虽然外观没问题,但电阻值过低,耐腐蚀性下降,而且紧贴性也下降。

[0115] 在实施例14中,变更了烘烤温度。其表示出除非使用根据所使用的树脂而选择的烘烤温度,否则树脂的褐变会影响外观。实施例15、16变更了环氧树脂与甲阶型酚醛树脂的掺合比。在实施例15中,TI值过低,涂抹性变差,而且电阻值低,影响了耐腐蚀性。在实施例16中,由于甲阶型酚醛树脂过少,所以固化性变差而未能充分固化,因而无法测定其它物理性能。

[0116] 在实施例17中表示出由于体质颜料的掺合量过少而对耐腐蚀性有不良影响,相反地,在实施例18中表示出由于体质颜料的掺合量过多而对紧贴性有不良影响。同样地,在实施例19中表示出如果防锈颜料过少则会对耐腐蚀性有不良影响,在实施例20中表示出如果防锈颜料过多则会对紧贴性有不良影响。而且,在实施例21中,由于固化促进剂过多而发生了增稠,因而没有进行正常的涂膜试验。另外,在变更了固化促进剂的种类和量的实施例22中,色差不佳。

[0117] 此外,实施例12~22均处于当前的本申请权利要求1~4、6、8、9、12~14、16、18、19的范围内,但在实施例12~22中,也存在从权利要求5、7、10、11、15、17、20以及说明书所示的发明的最佳模式的任意一个最佳模式偏离的实施例。即使不遵守最佳模式,通过在具有权利要求1~4、6、8、9、12~14、16、18、19所示的特征的基础上进行钻研,也很可能成为与实施例1~11同样的足以经得起使用的涂料和耐腐蚀构件。在实施例12~22中,也存在实际上应当作为本申请实施例的辅助或参考的实施例。

[0118] 在本发明中,发现通过将粒径大的非漂浮铝片用于防锈颜料,能提高防锈性能。可以认为,其理由如下。

[0119] 图2是示意性地表示出本发明的防锈金属构件中的涂敷被膜的作用的说明图。如图2所示,在防锈金属构件1的涂敷被膜4有时会产生贯通孔状的缺陷6。该缺陷6是由于防锈金属构件1在使用时的碎裂、开裂、碎裂、或涂敷涂料中的有机溶剂蒸发时的路径而造成的。因此,缺陷6的产生是难以避免的现象。当水5侵入到涂敷被膜4(有时还有锌复合被膜3)中产生的缺陷6时,锌复合被膜3中包含的锌会离子化而进行牺牲防腐蚀。根据本发明的防锈金属构件1,通过该锌的防锈作用,抑制金属构件2的生锈。但在本发明以外的防锈金属构件中长期有水持续侵入到缺陷内的情况下,在锌复合被膜中,位于缺陷正下方和附近的锌会完全离子化。在这种情况下,由于没有锌的牺牲防腐蚀作用,金属构件会生锈(如果金属构件是钢则为红锈等)。另一方面,此时,在锌复合被膜3中,没有因缺陷6而露出而是与缺陷6间隔开的锌通常会残留下来而不被离子化。另一方面,虽未详细图示,但也会从外界向缺陷6以外的涂敷被膜4表面供应水5。因此,可以认为,只要向与缺陷6间隔开的锌供应水5使其离子化,就能够长期间地维持锌的防锈作用。

[0120] 此外,在锌复合被膜3中存在涂敷被膜4侧的表面附近的锌30是有助于牺牲防腐

蚀的锌,存在于远离该表面的内部的锌31是水5到达得晚、目前无助于牺牲防腐蚀的锌。

[0121] 要想对在锌复合被膜3中与缺陷6间隔开的锌供应水5,只要在涂敷被膜4中形成水5的通路即可。在涂敷被膜4中,非漂浮铝片40与树脂材料41的界面、另一种防锈颜料42与树脂材料41的界面、体质颜料43与树脂材料41的界面处会略微产生空隙。因此,可以认为这些界面能够用作水5的通路。另一种防锈颜料42和体质颜料43的表面积与非漂浮铝片40的表面积相比要小得多。因此,可以认为,涂敷被膜4中的水5的通路主要由非漂浮铝片40与树脂材料41的界面(以下称为通路界面)构成。

[0122] 非漂浮铝片40具有比涂布1次涂敷涂料的量的涂膜的膜厚大的长轴。因此,如果是通过涂布1次涂敷涂料而形成的涂敷被膜,则非漂浮铝片40在厚度方向上贯通该涂敷被膜的可能性高。即使是通过涂布2次涂敷涂料而形成的涂敷被膜,也可以认为,在第一次涂布时以从涂膜突出的状态被干燥固定后的非漂浮铝片40在下次涂布时会与第二层的非漂浮铝片40相邻或接触,因而实质上会在厚度方向上贯通通过涂布2次而形成的涂敷被膜,或是由第1层涂膜与第2层涂膜的界面产生了与涂布1次同等的通路界面。因此,在非漂浮铝片40具有比涂布1次涂敷涂料的量的涂膜的膜厚大的平均粒径(长轴)且该平均粒径能在厚度方向上贯通通过涂布1次而形成的涂膜的情况下,通路界面彼此相连的可能性变高,通路界面在厚度方向上贯通涂敷被膜4的可能性变高。以下,将通路界面中的特别是在厚度方向上贯通涂敷被膜4的通路界面称为贯通界面(在图2中由空心箭头表示)。

[0123] 贯通界面的数量越多,则能对锌复合被膜3中与缺陷6间隔开的锌供应足够量的水5的可能性越高。换言之,通过使用非漂浮铝片40,能够形成大量的贯通界面,能够不浪费地使用锌复合被膜3中的锌,因此,防锈金属构件1的防锈性提高。

[0124] 本发明的防锈处理过的金属构件可以具备下述的(1)~(10)的特征中的1个或多个特征。

[0125] (1) 上述未实施漂浮加工的铝片的平均粒径D50的值为上述涂敷被膜的平均厚度的1/2以上。

[0126] (2) 上述未实施漂浮加工的铝片的平均粒径D50的值在6~22 μm 的范围内。

[0127] (3) 上述涂敷被膜包含经干燥而被固定为在厚度方向上贯通上述涂敷被膜的未实施漂浮加工的铝片。

[0128] (4) 相对于100质量%的上述涂敷被膜,含有2.0~10质量%的上述未实施漂浮加工的铝片。

[0129] (5) 上述树脂材料是从环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸树脂中选出的至少一种。

[0130] (6) 以12:1~2:1的质量比包含上述环氧树脂和作为上述酚醛树脂的甲阶型酚醛树脂作为上述树脂材料。

[0131] (7) 上述涂敷涂料还包含咪唑系固化促进剂。

[0132] (8) 上述有机溶剂是从

[0133] 包括从甲苯、二甲苯、乙苯、苯酚中选出的至少一种的芳香族系溶剂、

[0134] 包括从乙二醇单丁醚、丁醇、乙醇、甲醇中选出的至少一种的醇系溶剂、

[0135] 包括从甲基乙基酮、甲基丁基酮中选出的至少一种的酮系溶剂中选出的至少一种溶剂。

[0136] (9) 相对于100质量%的上述涂敷被膜,上述涂敷被膜包含24~40质量%的上述树

脂材料、2~10质量%的上述未实施漂浮加工的铝片、5~18质量%的上述未实施漂浮加工的铝片以外的防锈颜料、以及30~57质量%的上述体质颜料。

[0137] (10) 上述涂敷被膜的铅笔硬度为F~B。

[0138] 另外,本发明的涂敷涂料也可以具备下述的(11)~(18)的特征中的1个或多个特征。

[0139] (11) 上述未实施漂浮加工的铝片的平均粒径D50的值是所要形成的上述涂敷被膜的平均厚度的1/2以上。

[0140] (12) 上述未实施漂浮加工的铝片的平均粒径D50的值在6~22 μm 的范围内。

[0141] (13) 相对于100质量份的上述涂敷涂料的干燥固体成分,包含2~10质量份的上述未实施漂浮加工的铝片。

[0142] (14) 上述树脂材料是从环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸树脂中选出的至少一种。

[0143] (15) 以12:1~2:1的质量比包含上述环氧树脂和作为上述酚醛树脂的甲阶型酚醛树脂作为上述树脂材料。

[0144] (16) 还包含咪唑系固化促进剂。

[0145] (17) 上述有机溶剂是从

[0146] 包括从甲苯、二甲苯、乙苯、苯酚中选出的至少一种的芳香族系溶剂、

[0147] 包括从乙二醇单丁醚、丁醇、乙醇、甲醇中选出的至少一种的醇系溶剂、

[0148] 包括从甲基乙基酮、甲基丁基酮中选出的至少一种的酮系溶剂中选出的至少一种溶剂。

[0149] (18) 包含24~40质量份的上述树脂材料、2~10质量份的上述未实施漂浮加工的铝片、5~18质量份的上述未实施漂浮加工的铝片以外的防锈颜料、以及30~57质量份的上述体质颜料,而且包含适于涂布的量的有机溶剂。

[0150] 附图标记说明

[0151] 1:防锈金属构件

[0152] 2:金属构件

[0153] 3:锌复合被膜

[0154] 30:有助于牺牲防腐蚀的锌(虚线)

[0155] 31:由于水到达不了因而无法有助于牺牲防腐蚀的锌(实线)

[0156] 4:涂敷被膜

[0157] 40:非漂浮铝片

[0158] 41:树脂材料

[0159] 42:非漂浮铝片以外的防锈颜料

[0160] 43:体质颜料

[0161] 5:水

[0162] 6:涂敷被膜的缺陷。



图1

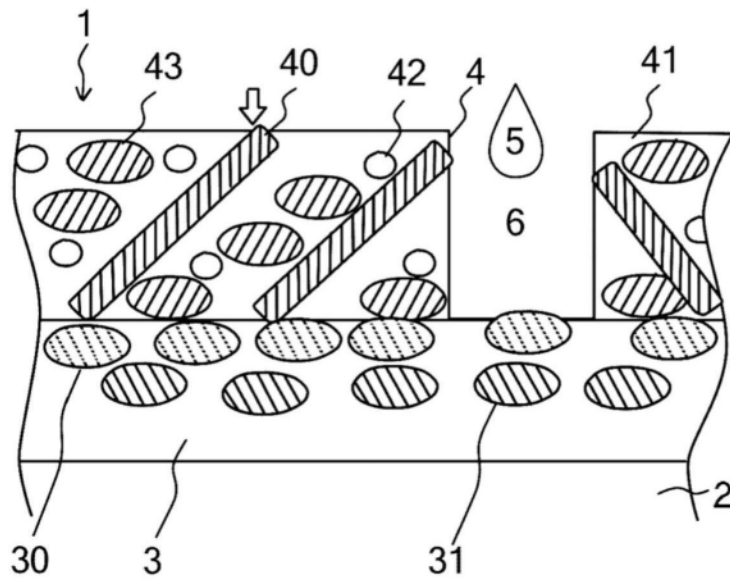


图2