

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 4 月 30 日 (30.04.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/082703 A1

(51) 国际专利分类号:
C09D 183/04 (2006.01) **C09D 5/08** (2006.01)
C09D 7/62 (2018.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/083548

(22) 国际申请日: 2019 年 4 月 19 日 (19.04.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811227962.5 2018 年 10 月 22 日 (22.10.2018) CN

(71) 申请人: 浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。

(72) 发明人: 杨辉(YANG, Hui); 中国浙江省杭州西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 吴春春(WU, Chunchun); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 罗仲宽(LUO, Zhongkuan); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 李跃(LI, Yue); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 薛明(XUE, Ming); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 汪海风(WANG, Haifeng); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。 徐强(XU, Qiang); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。

(74) 代理人: 杭州中成专利事务所有限公司(HANGZHOU ZHONGCHENG PATENT AGENCY CO., LTD.); 中国浙江省杭州市西湖区天目山路 46 号宁波大厦 1301 室(联系人: 朱莹莹), Zhejiang 310007 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING WATER-BASED ANTICORROSIVE COATING HAVING HIGH WEATHER RESISTANCE

(54) 发明名称: 一种高耐候水性防腐涂料制备方法

(57) Abstract: A method for manufacturing a water-based anticorrosive coating having high weather resistance, comprising: adding an $\text{Al}(\text{OH})_3$ sol to a particle-type nano- SiO_2 sol under a stirring condition, and aging to prepare an $\text{Al}(\text{OH})_3$ sol-coated composite silica sol; mixing absolute ethanol with deionized water, adjusting the pH value using a hydrochloric acid solution, adding KH570 and tetraethylorthosilicate, continuing to stir, and then adding the composite silica sol; and performing mixing and grinding, then mixing same with acetic acid and methyltrimethoxysilane and stirring to obtain a water-based anticorrosive coating having high weather resistance.

(57) 摘要: 一种高耐候水性防腐涂料制备方法, 包括: 在搅拌条件下, 向粒子型纳米 SiO_2 溶胶中加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶, 陈化制得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶包覆的复合二氧化硅溶胶; 将无水乙醇与去离子水混合, 用盐酸溶液调节 pH 值, 加入 KH570 和正硅酸乙酯, 继续搅拌后加入复合二氧化硅溶胶; 混合、研磨后, 与醋酸、甲基三甲氧基硅烷混合并搅拌, 得到高耐候水性防腐涂料。



WO 2020/082703 A1

一种高耐候水性防腐涂料制备方法

技术领域

本发明涉及防腐涂层制备技术，特别涉及用于一种高耐候防腐涂料制备方法。

背景技术

海洋环境较一般大气环境苛刻，不仅湿度大、腐蚀介质离子浓度大、而且高紫外辐射，因而海洋环境用防腐涂料对涂层的耐腐蚀性能和耐候性能都提出了很高的要求，目前普遍使用的防腐涂料主要为有机涂料，包括丙烯酸酯、聚氨酯、环氧树脂等类型涂料，其中高固含环氧树脂涂料在船舶、海工结构表面应用广泛，但这几种有机涂料因有机键能低易出现紫外线照射引起的断裂，故均需较大的施工厚度（几百微米）、且使用寿命短等问题。

另一方面，纯无机体系涂层具有优异的耐紫外老化性能，但纯无机体系涂层很容易开裂，导致其防腐性能远低于有机防腐涂层。通过有机基团的加入在一定程度上可提高涂层的耐腐蚀性能，但有机组分与无机纳米组分的相容性一直存在问题，不能形成牢固的化学键合从而影响涂层的整体性能。

针对上述问题，本发明以二氧化硅溶胶和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶为无机相，通过多组分硅烷聚合物为成膜改性物质增加涂层的致密性，通过化学机械法将有机基团牢固结合在无机组分表面，制备出耐候性能优良且防腐性高的水性防腐涂料。

发明内容

本发明要解决的技术问题是，克服现有技术中的不足，提供一种高耐候防腐涂料制备方法。

为解决技术问题，本发明的解决方案是：

提供一种高耐候水性防腐涂料制备方法，包括如下步骤：

(1) 在搅拌条件下，向粒子型纳米 SiO_2 溶胶中加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶，保持 $\text{Si}:\text{Al}$ 摩尔比为 5~1:1，在 50℃ 陈化 24h 后，制得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶包覆的复合二氧化硅溶胶；

(2) 在搅拌条件下，将 10 质量份无水乙醇与 0.2~0.5 质量份去离子水混合；用质量百分比浓度 5% 的盐酸溶液调至 pH 值 4~5，加入 2~3 质量份 KH570；搅拌 30min 后，加入 4~7 质量份正硅酸乙酯，搅拌 7h；

(3) 在搅拌条件下, 将 20 质量份步骤 (1) 的复合二氧化硅溶胶加入 10 质量份步骤 (2) 所得混合物; 混合 10min 后, 加入纳米砂磨机 (如 LSM-1.4L 型) 中研磨 20~30min, 得到有机硅烷聚合物复合二氧化硅溶胶;

(4) 取有机硅烷聚合物复合二氧化硅溶胶 20 质量份、醋酸 0.1 份、甲基三甲氧基硅烷 6~10 质量份, 混合并搅拌 6h, 得到高耐候水性防腐涂料。

本发明中, 所述搅拌条件均控制搅拌速度为 300r/min。

本发明中, 所述盐酸溶液的质量百分比浓度为 5%。

本发明中, 所述步骤 (1) 中, SiO_2 溶胶为水基溶胶, 质量浓度为 40~50%, 平均粒径 10~50nm。

本发明中, 所述步骤 (1) 中, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶为水基溶胶, 质量浓度在 25~30%, 平均粒径 30~50nm。

本发明中, 所述步骤 (3) 中, 纳米砂磨机转速为 1400r/min, 研磨介质为氧化锆珠, 直径 1mm。

与现有制备技术相比, 本发明具有以下有益效果:

二氧化硅纳米粒子具有很高的耐紫外老化性能, 本发明采用 KH570 与正硅酸乙酯的预聚物对无机纳米氧化物溶胶进行有机无机复合, 提高了有机基团与无机纳米相的相容性和反应性, 同时通过纳米砂磨机研磨的方式赋予了无机纳米溶胶离子与预聚物反应基团之间更多的机械能, 使其反应程度提高, 更充分地相结合, 从而提高了涂料的致密性和耐候性。通过本发明的制备工艺, 水性涂料的耐候性不变的情况下, 提高了水性涂料的耐腐蚀性能。

具体实施方式

以下通过实例进一步对本发明进行描述。

本发明提供了一种高耐候防腐涂料制备方法, 包括如下步骤:

(1) 在搅拌条件下, 向粒子型纳米 SiO_2 溶胶中加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶, 保持 Si : Al 摩尔比为 5~1 : 1; 在 50℃ 陈化 24h 后, 制得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶包覆的复合二氧化硅溶胶;

(2) 在搅拌条件下, 将 10 质量份无水乙醇与 0.2~0.5 质量份去离子水混合; 用质量百分比浓度 5% 的盐酸溶液调至 pH 值 4~5, 加入 2~3 质量份 KH570; 搅拌 30min 后, 加入 4~7 质量份正硅酸乙酯, 搅拌 7h;

(3) 在搅拌条件下, 将 20 质量份步骤 (1) 的复合二氧化硅溶胶加入 10 质量份步骤 (2) 所得混合物; 混合 10min 后, 加入 LSM-1.4L 型纳米砂磨机中研磨 20~30min, 得到有机硅烷聚合物复合二氧化硅溶胶;

(4) 取有机硅烷聚合物复合二氧化硅溶胶 20 质量份、醋酸 0.1 份、甲基三甲氧基硅烷 6~10 质量份，混合并搅拌 6h，得到高耐候水性防腐涂料。

本发明所得涂料的使用方法示例：

将涂料喷涂在 Q235 钢表面，室温下表干 30min 后，经 0.5h，170℃下固化后形成 20~30 微米厚的防腐涂层。

各实施例中的试验数据见表 1，其中对比例 1 是将研磨改为搅拌 20min。

涂层采用以下标准测试各方面性能：

1) 涂层耐候性试验采用国家标准 GB-T1865-1997 测试。

2) 涂层中性盐雾试验采用醋酸氯化铜盐雾加速试验（CASS 测试标准）测试。

表 1

具体实施例序号		1	2	3	4	对比例 1	对比例 2
步骤（1）中 Si:Al 摩尔比		5:1	4:1	3:1	1:1	5:1	3:1
SiO ₂ 溶胶的质量浓度（%）		40	45	45	50	40	45
SiO ₂ 溶胶的平均粒径（nm）		10	23.6	23.6	50	10	23.6
Al(OH) ₃ 溶胶的质量浓度（%）		25	27.5	28	30	25	28
Al(OH) ₃ 溶胶的平均粒径（nm）		30	33	43	50	30	43
步骤（2） 中	去离子水质量份	0.2	0.3	0.4	0.5	0.2	0.4
	pH 值	4.0	4.4	4.6	5.0	4.0	4.6
	KH570 质量份	2	2.3	2.8	3.0	2	2.8
	正硅酸乙酯 质量份量	7	6	5	4	7	5
步骤（3）中研磨时间（min）		20	24	26	30	0	60
步骤（4）中 甲基三甲氧基硅烷质量份		6	7	8	10	6	8
涂层耐老化性能（月）		≥12	≥12	≥12	≥12	9	6
涂层腐蚀性能试验（天）		32	30	35	38	11	2

从表 1 中可以看出, 通过机械研磨复合的样品涂料(序号 1 到 4)制备的涂层耐腐蚀性能和耐候性均很高, 分别在 30 天以上和 12 个月, 而未经研磨改为搅拌的对比例 1, 耐老化性能虽然也较有机涂层的高, 但与样品 1 比较, 耐腐蚀及耐老化性能均下降。另一方面, 研磨时间过量的样品(对比例 2)与样品 3 比较, 耐腐蚀性能急剧下降为 2 天。可见, 机械研磨方式进行有机无机纳米复合提高了涂层的耐腐蚀性能和耐老化性能。

最后, 还需要注意的是, 以上列举的仅是本发明的具体实施例子。显然, 本发明不限于以上实施例子, 还可以有许多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形, 均应认为是本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种高耐候水性防腐涂料制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 在搅拌条件下，向粒子型纳米 SiO_2 溶胶中加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶，保持 Si : Al 摩尔比为 5~1 : 1；在 50℃ 陈化 24h 后，制得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶包覆的复合二氧化硅溶胶；

(2) 在搅拌条件下，将 10 质量份无水乙醇与 0.2~0.5 质量份去离子水混合；用质量百分比浓度 5% 的盐酸溶液调至 pH 值 4~5，加入 2~3 质量份 KH570；搅拌 30min 后，加入 4~7 质量份正硅酸乙酯，搅拌 7h；

(3) 在搅拌条件下，将 20 质量份步骤 (1) 的复合二氧化硅溶胶加入 10 质量份步骤 (2) 所得混合物；混合 10min 后，加入纳米砂磨机中研磨 20~30min，得到有机硅烷聚合物复合二氧化硅溶胶；

(4) 取有机硅烷聚合物复合二氧化硅溶胶 20 质量份、醋酸 0.1 份、甲基三甲氧基硅烷 6~10 质量份，混合并搅拌 6h，得到高耐候水性防腐涂料。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述搅拌条件均控制搅拌速度为 300r/min。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述盐酸溶液的质量百分比浓度为 5%。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 (1) 中， SiO_2 溶胶为水基溶胶，质量浓度为 40~50%，平均粒径 10~50nm。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 (1) 中， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶为水基溶胶，质量浓度在 25~30%，平均粒径 30~50nm。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 (3) 中，纳米砂磨机转速为 1400r/min，研磨介质为氧化锆珠，直径 1mm。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/083548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 183/04(2006.01)i; C09D 7/62(2018.01)i; C09D 5/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT; CNKI; DWPI: coat, paint, nano, SiO₂, silicon, dioxide, gel, Al(OH)₃, aluminum, hydroxide, water, aqueous, silicon, anti, corrosion, 涂料, 漆, 纳米, 二氧化硅, 溶胶, 氢氧化铝, 水, 硅, 防腐**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109370420 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 22 February 2019 (2019-02-22) claims 1-6	1-6
Y	CN 101805531 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 18 August 2010 (2010-08-18) claim 1	1-6
Y	丁新更 (DING, Xingeng). "KH570改性SiO ₂ 复合耐腐蚀涂层结构及性能 (Hydrolyze-polymerization Process and Anti-corrosion Property of KH570-SiO ₂ Composite Sol)" <i>材料工程 (Journal of Materials Engineering)</i> , No. no. 12, 31 December 2010 (2010-12-31), ISSN: 1001-438, p. 72	1-6
A	CN 104497647 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 08 April 2015 (2015-04-08) entire document	1-6
A	CN 102134411 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 27 July 2011 (2011-07-27) entire document	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June 2019

Date of mailing of the international search report

09 July 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/083548

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109370420	A	22 February 2019	None			
CN	101805531	A	18 August 2010	CN	101805531	B	06 June 2012
CN	104497647	A	08 April 2015	CN	104497647	B	19 April 2017
CN	102134411	A	27 July 2011	CN	102134411	B	04 July 2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/083548

A. 主题的分类 C09D 183/04(2006.01)i; C09D 7/62(2018.01)i; C09D 5/08(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C09D 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNPAT;CNKI;DWPI:coat, paint, nano, SiO2, silicon, dioxide, gel, Al(OH)3, aluminum, hydroxide, water, aqueous, silicon, anti, corrosion, 涂料, 漆, 纳米, 二氧化硅, 溶胶, 氢氧化铝, 水, 硅, 防腐																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109370420 A (浙江大学) 2019年 2月 22日 (2019 - 02 - 22) 权利要求1-6</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101805531 A (浙江大学) 2010年 8月 18日 (2010 - 08 - 18) 权利要求1</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>丁新更. "KH570改性SiO2复合耐腐蚀涂层结构及性能" 《材料工程》, 第12期, 2010年 12月 31日 (2010 - 12 - 31), ISSN: 1001-438, 第72页</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104497647 A (浙江大学) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 全文</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102134411 A (浙江大学) 2011年 7月 27日 (2011 - 07 - 27) 全文</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109370420 A (浙江大学) 2019年 2月 22日 (2019 - 02 - 22) 权利要求1-6	1-6	Y	CN 101805531 A (浙江大学) 2010年 8月 18日 (2010 - 08 - 18) 权利要求1	1-6	Y	丁新更. "KH570改性SiO2复合耐腐蚀涂层结构及性能" 《材料工程》, 第12期, 2010年 12月 31日 (2010 - 12 - 31), ISSN: 1001-438, 第72页	1-6	A	CN 104497647 A (浙江大学) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 全文	1-6	A	CN 102134411 A (浙江大学) 2011年 7月 27日 (2011 - 07 - 27) 全文	1-6
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 109370420 A (浙江大学) 2019年 2月 22日 (2019 - 02 - 22) 权利要求1-6	1-6																		
Y	CN 101805531 A (浙江大学) 2010年 8月 18日 (2010 - 08 - 18) 权利要求1	1-6																		
Y	丁新更. "KH570改性SiO2复合耐腐蚀涂层结构及性能" 《材料工程》, 第12期, 2010年 12月 31日 (2010 - 12 - 31), ISSN: 1001-438, 第72页	1-6																		
A	CN 104497647 A (浙江大学) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 全文	1-6																		
A	CN 102134411 A (浙江大学) 2011年 7月 27日 (2011 - 07 - 27) 全文	1-6																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																				
国际检索实际完成的日期 2019年 6月 24日		国际检索报告邮寄日期 2019年 7月 9日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 陈娇 电话号码 86-(010)-62085189																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/083548

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109370420	A	2019年 2月 22日	无			
CN	101805531	A	2010年 8月 18日	CN	101805531	B	2012年 6月 6日
CN	104497647	A	2015年 4月 8日	CN	104497647	B	2017年 4月 19日
CN	102134411	A	2011年 7月 27日	CN	102134411	B	2012年 7月 4日