



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114026185 A

(43) 申请公布日 2022.02.08

(21) 申请号 202080046156.7

(22) 申请日 2020.06.23

(30) 优先权数据

2019-120164 2019.06.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.12.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/024571 2020.06.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/262366 JA 2020.12.30

(71) 申请人 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 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳 谢弘

(51) Int.Cl.

C09D 183/02 (2006.01)

C09D 5/10 (2006.01)

C09D 7/61 (2018.01)

B05D 5/00 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

一次防锈涂料组合物、带有一次防锈涂膜的
基材及其制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种一次防锈涂料组合物,与现有的无机锌一次防锈涂料相比,能够形成具有更优异的防锈性的涂膜。作为其解决方案,提供一种含有硅氧烷系粘合剂(a)、锌粉末(b)和碳纳米材料(c)的一次防锈涂料组合物,其中,硅氧烷系粘合剂(a)为选自硅酸烷基酯和烷基三烷氧基硅烷中的至少一种化合物的缩合物,碳纳米材料(c)为选自石墨烯、富勒烯和碳纳米管中的至少一种。

1. 一种一次防锈涂料组合物,其特征在于,含有:
硅氧烷系粘合剂(a),其为选自硅酸烷基酯和烷基三烷氧基硅烷中的至少一种化合物的缩合物;
锌粉末(b);和
碳纳米材料(c),其为选自石墨烯、富勒烯和碳纳米管中的至少一种。
2. 如权利要求1所述的一次防锈涂料组合物,其特征在于:
锌粉末(b)为选自鳞片状锌粉末和球状锌粉末中的至少一种锌粉末。
3. 如权利要求1或2所述的一次防锈涂料组合物,其特征在于:
相对于锌粉末(b)100质量份,碳纳米材料(c)的含量为0.0001~0.7质量份。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的一次防锈涂料组合物,其特征在于:
碳纳米材料(c)包含石墨烯。
5. 一种带有一次防锈涂膜的基材,其特征在于,具有:
基材,和
形成于所述基材表面的、由权利要求1~4中任一项所述的一次防锈涂料组合物形成的一次防锈涂膜。
6. 一种带有一次防锈涂膜的基材的制造方法,其特征在于,包括:
在基材表面涂装权利要求1~4中任一项所述的一次防锈涂料组合物的工序,和
使涂装的所述一次防锈涂料组合物固化,形成一次防锈涂膜的工序。

一次防锈涂料组合物、带有一次防锈涂膜的基材及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一次防锈涂料组合物(预涂底漆)、带有一次防锈涂膜的基材及其制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,为了防止船舶、海洋结构物、工厂设备、桥梁、陆地箱等大型铁钢结构物在建造中的生锈,在钢板表面涂装一次防锈涂料。作为一次防锈涂料,已知有蚀洗底涂料、无锌环氧底涂料、环氧富锌底涂料等有机一次防锈涂料、含有硅氧烷系粘合剂和锌粉末的无机锌一次防锈涂料(例如,参照专利文献1~4)。这些一次防锈涂料之中,熔接性优异的无机锌一次防锈涂料得到最广泛的应用。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平08-073777号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2005-068278号公报

[0007] 专利文献3:日本特表2015-533870号公报

[0008] 专利文献4:国际专利公开第2014/014063号

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 现有的无机锌一次防锈涂料中,出于保护钢板表面的目的,含有大量的锌粉末。如果能够进一步提高无机锌一次防锈涂料的防锈性,则能够减少锌粉末量,作为其结果,例如在能够减少锌的成本等的方面是有利的。

[0011] 本发明的课题在于提供一种一次防锈涂料组合物,与现有的无机锌一次防锈涂料相比,能够形成具有更优异的防锈性的涂膜。

[0012] 用于解决课题的技术方案

[0013] 本发明的发明人为了解决上述课题,进行了深入探讨。其结果,发现了具有后述组成的一次防锈涂料组合物能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0014] 本发明例如涉及以下的[1]~[6]。

[0015] [1]一种一次防锈涂料组合物,其含有硅氧烷系粘合剂(a)、锌粉末(b)和碳纳米材料(c),其中,硅氧烷系粘合剂(a)为选自硅酸烷基酯和烷基三烷氧基硅烷中的至少一种化合物的缩合物,碳纳米材料(c)为选自石墨烯、富勒烯和碳纳米管中的至少一种。

[0016] [2]如[1]所述的一次防锈涂料组合物,其中,

[0017] 锌粉末(b)为选自鳞片状锌粉末和球状锌粉末中的至少一种锌粉末。

[0018] [3]如[1]或[2]所述的一次防锈涂料组合物,其中,

[0019] 相对于锌粉末(b)100质量份,碳纳米材料(c)的含量为0.0001~0.7质量份。

[0020] [4]如[1]~[3]中任一项所述的一次防锈涂料组合物,其中,

[0021] 碳纳米材料(c)包含石墨烯。

[0022] [5]一种带有一次防锈涂膜的基材,其具有基材和形成于上述基材表面形成的一次防锈涂膜,该一次防锈涂膜由上述[1]~[4]中任一项所述的一次防锈涂料组合物形成。

[0023] [6]一种带有一次防锈涂膜的基材的制造方法,其包括:在基材表面涂装上述[1]~[4]中任一项所述的一次防锈涂料组合物的工序,和将涂装的上述一次防锈涂料组合物固化来形成一次防锈涂膜的工序。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本发明,能够提供一种一次防锈涂料组合物与现有的无机锌一次防锈涂料相比,能够形成具有更优异的防锈性的涂膜。如果能够进一步提高防锈性,则能够减少锌粉末量,其结果,可以认为例如在能够减少锌的成本等的方面是有利的。

具体实施方式

[0026] 以下,对本发明通过合适的实施方式来进行详细的说明。

[0027] [一次防锈涂料组合物]

[0028] 本发明的一次防锈涂料组合物(以下也称为“本发明的组合物”)其含有硅氧烷系粘合剂(a)、锌粉末(b)和碳纳米材料(c),其中,硅氧烷系粘合剂(a)为选自硅酸烷基酯和烷基三烷氧基硅烷中的至少一种化合物的缩合物,碳纳米材料(c)为选自石墨烯、富勒烯和碳纳米管中的至少一种。

[0029] <硅氧烷系粘合剂(a)>

[0030] 硅氧烷系粘合剂(a)是选自硅酸烷基酯和烷基三烷氧基硅烷中的至少一种化合物的缩合物,优选上述化合物的部分水解缩合物。

[0031] 作为硅酸烷基酯,例如,可以列举原硅酸四甲酯、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、原硅酸四仲丁酯等原硅酸四烷基酯;聚硅酸甲酯、聚硅酸乙酯等聚硅酸酯。

[0032] 作为烷基三烷氧基硅烷,例如,可以列举甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷。

[0033] 硅酸烷基酯和烷基三烷氧基硅烷中所含的烷氧基的碳原子数通常为1~4,优选为1~2。烷基三烷氧基硅烷中所含的烷基的碳原子数通常为1~4,优选为1~2。

[0034] 作为硅氧烷系粘合剂(a),优选硅酸烷基酯的缩合物,更优选原硅酸四乙酯的缩合物,特别优选原硅酸四乙酯的初期缩合物的Ethyl Silicate 40(商品名;COLCOAT株式会社制)的部分水解缩合物。

[0035] 硅氧烷系粘合剂(a)的重均分子量(Mw)通常为1,000~6,000,优选为1,200~5,000,更优选为1,300~4,000。Mw是利用凝胶渗透色谱(GPC)法测得的标准聚苯乙烯换算的值。

[0036] GPC法的测定条件如下所述。取少量粘合剂样品,添加四氢呋喃进行稀释,再将该溶液使用膜过滤器进行过滤,得到GPC测定样品。

[0037] • 装置:日本WATERS公司制2695分离模块

[0038] (Alliance GPC Multi System)

[0039] • 色谱柱:东曹公司制TSKgel Super H4000

[0040] TSKgel Super H2000

[0041] • 洗脱液:四氢呋喃 (THF)

[0042] • 流速:0.6ml/min

[0043] • 检测器:Shodex RI-104

[0044] • 色谱柱恒温槽温度:40°C

[0045] • 标准物质:聚苯乙烯

[0046] Mw在上述范围时,在涂料干燥时能够以短时间常温固化(例:5~40°C),并且,能够在提高涂膜的防锈性、提高对于基材和外涂涂膜的附着强度的同时,存在抑制在熔接处理时发生鼓泡(内泡)的倾向。例如,Mw在上述下限值以上时,硅氧烷系粘合剂(a)的固化反应快,即使是在要求以短时间固化的情况下,在涂膜的干燥时也可以不进行高温(例:200~400°C)的加热固化。另外,Mw在上述上限值以下时,存在涂膜的防锈性优异的倾向。

[0047] 硅氧烷系粘合剂(a)能够通过现有公知的方法制造。例如,通过在选自硅酸烷基酯和烷基三烷氧基硅烷中的至少一种化合物或其初期缩合物与有机溶剂的混合溶液中,添加盐酸等并进行搅拌,生成部分水解缩合物,能够制备硅氧烷系粘合剂(a)。

[0048] 硅氧烷系粘合剂(a)能够使用1种或2种以上。

[0049] 在本发明的组合物中,相对于涂料组合物的总量,硅氧烷系粘合剂(a)的SiO₂换算量通常为2~40质量%,优选为3~30质量%,更优选为5~15质量%。为这样的实施方式时,从组合物的成膜性和形成的涂膜的防锈性的观点考虑是优选的。

[0050] 本发明的组合物为后述的2液型组合物的情况下,优选将混合主剂成分与颜料膏成分得到的涂料中的硅氧烷系粘合剂(a)的含有比例调整为上述范围。

[0051] <硅氧烷系粘合剂(a)以外的其它粘合剂>

[0052] 在不损害本发明的目的和效果的范围,本发明的组合物也可以含有硅氧烷系粘合剂(a)以外的其它粘合剂。作为其它粘合剂,例如,可以列举聚乙烯醇缩丁醛树脂。作为聚乙烯醇缩丁醛树脂的市售品,例如,可以列举S-LEC B BM-2(商品名;积水化学工业株式会社制)。

[0053] <锌粉末(b)>

[0054] “锌粉末”是指金属锌的粉末或以锌作为主体的合金(例如:锌与选自铝、镁和锡中的至少一种的合金,具体而言,锌-铝合金、锌-锡合金)的粉末。

[0055] 作为锌粉末(b),例如,可以列举鳞片状锌粉末、球状锌粉末。

[0056] 鳞片状锌粉末优选中值粒径(D50)为30μm以下并且平均厚度为1μm以下的粉末,更优选中值粒径(D50)为5~20μm并且平均厚度为0.2~0.9μm的粉末。另外,中值粒径(D50)与平均厚度之比所示的径厚比(中值粒径/平均厚度)优选为10~150,更优选为20~100。

[0057] 中值粒径能够使用激光散射衍射式粒度分布测定装置、例如“SALD 2200”(商品名;株式会社岛津制作所制)进行测定。平均厚度能够通过使用扫描电子显微镜(SEM)、例如“XL-30”(商品名;飞利浦公司制)对鳞片状锌粉末进行观察,测定数10~数100个粉末颗粒的厚度,通过求得平均值来算出。

[0058] 作为鳞片状锌粉末的市售品,例如,可以列举STANDART Zinc Flake GTT、STANDART Zinc Flake G、STANDART Zinc Flake AT(商品名;ECKART GmbH制)、STAPA

4ZNAL7 (锌与铝的合金;商品名;ECKART GmbH制)、STAPA 4ZNSN30 (锌与锡的合金;商品名;ECKART GmbH制)。

[0059] 球状锌粉末中的“球状”是指形状成为球的形状,不存在特别规定的范围,优选径厚比为1~3。球状锌粉末与鳞片状锌粉末相比更为廉价,能够通过其使用来降低涂料组合物的成本。径厚比能够以与鳞片状锌粉末同样的方法来测定。

[0060] 球状锌粉末的中值粒径(D50)优选为2~15 μm ,更优选为2~7 μm 。中值粒径能够使用激光散射衍射式粒度分布测定装置、例如“SALD2200”(商品名;株式会社岛津制作所制)进行测定。

[0061] 作为球状锌粉末的市售品,例如,可以列举F-2000(商品名;本庄化学株式会社制)。

[0062] 作为锌粉末(b),考虑在锌粉末(b)和碳纳米材料(c)的同时使用体系中能够得到良好的防锈性,优选同时使用鳞片状锌粉末和球状锌粉末。锌粉末(b)中的鳞片状锌粉末的含有比例优选为3~45质量%,更优选为6~35质量%,更加优选为10~25质量%。为这样的实施方式时,从能够形成防锈性、外涂性和熔接、裁断性更加良好的涂膜的方面考虑是优选的。

[0063] 锌粉末(b)能够使用1种或2种以上。

[0064] 在本发明的组合物中,涂料组合物固体成分中的锌粉末(b)的含有比例优选为10~90质量%,更优选为15~85质量%,更加优选为25~75质量%。固体成分是指将硅氧烷系粘合剂(a)的 SiO_2 换算部分和硅氧烷系粘合剂(a)以外的不包括溶剂的成分加在一起的合计成分。这样的实施方式在考虑防锈性和熔接性时是优选的。本发明的组合物为后述的2液型组合物的情况下,优选将混合主剂成分与颜料膏成分得到的涂料中的锌粉末(b)的含有比例调整为上述范围。

[0065] 在现有的涂料组合物中,在锌粉末(b)量少的情况下,存在无法发挥牺牲型防腐蚀效果从而防锈性变得不充分的情况,在本发明中,与锌粉末(b)一同使用了碳纳米材料(c),因此能够得到良好的防锈性。另外,减少了多少锌粉末(b)量就能够相应地减少锌的成本,并且,即使增加其它颜料成分的量,也能够保持得到的涂料组合物的适当的粘度。例如,与减少的锌粉末(b)量相应地增加钾长石的量的情况下,能够期待熔接性的提高。另外,通过减少锌粉末(b)量,能够降低熔接时的锌蒸气,能够抑制鼓泡等熔接缺陷的产生。即,本发明的组合物与现有的无机锌一次防锈涂料组合物相比,即使是在锌粉末(b)量较少的情况下,也能够形成具有优异的防锈性、外涂性和在钢板的熔接、裁断工序中具有优异的熔接、裁断性的涂膜。

[0066] 得到这样的效果时,涂料组合物固体成分中的锌粉末(b)的含有比例优选为55质量%以下,更优选为10~55质量%,更加优选为15~55质量%,更进一步优选为25~55质量%,特别优选为30~55质量%。

[0067] <碳纳米材料(c)>

[0068] 碳纳米材料(c)为选自石墨烯、富勒烯和碳纳米管中的至少一种。关于本发明中的碳纳米材料,在“石墨烯”的情况下,是指片厚度为纳米尺寸的情况,粒径也可以超过纳米尺寸。同样地,在“碳纳米管”的情况下,是指直径为纳米尺寸的情况,纤维长度也可以超过纳米尺寸。

[0069] “石墨烯”是指多个碳原子以平面状且呈六边形格子状结合排列的单原子片(石墨烯片)。多层石墨烯片叠层的物质被称为石墨,但在本发明中的石墨烯不仅是碳原子平面排列的仅有1层的石墨烯片,还包括该片叠层有数层~100层程度的、在商业上称为石墨烯的物质。石墨烯的粒径各种各样,在本发明的组合中,优选使用中值粒径(D50)为1~10 μm 的石墨烯。中值粒径能够使用激光散射衍射式粒度分布测定装置、例如“SALD 2200”(商品名;株式会社岛津制作所制)进行测定。

[0070] “富勒烯”是指由多个碳原子构成的闭壳空洞状的分子,例如指由多个碳原子通过共价键形成的五元环和六元环构成的闭壳空洞状的分子,一般直径为0.5~2nm。作为富勒烯,例如,可以列举C₆₀富勒烯、C₇₀富勒烯。

[0071] “碳纳米管”是指具有石墨烯片卷成管状的形状的碳材料,例如,可以列举石墨烯片以单层卷成管状的单层碳纳米管、石墨烯片卷成多层的同轴管状的多层碳纳米管。碳纳米管具有纳米级的直径,例如0.4~50nm。本发明的组合中,优选使用平均直径为1~30nm、平均纤维长度为10 μm 以下的碳纳米管。

[0072] 作为石墨烯的市售品,例如,可以列举Genable 1031、Genable 1231(商品名;Applied Graphene Materials plc公司制)、Graphene Dispersion in NMP(商品名;ACS Material公司制)。作为富勒烯的市售品,例如,可以列举Fullerene C60(商品名;东京化成工业株式会社制)、C60富勒烯、C70富勒烯(商品名;本庄化学株式会社制)。作为碳纳米管的市售品,例如,可以列举单层纳米管、二层纳米管、多层纳米管(商品名;本庄化学株式会社制)、Carbon Nanotube Single-walled、Carbon Nanotube Multi-walled、Carbon Nanotube Aligned Multi-walled(商品名;东京化成工业株式会社制)。

[0073] 利用碳纳米材料(c)使防锈性进一步提高的理由并不确定,可以认为,例如石墨烯是片厚度为纳米级的片状物质(石墨烯片),在涂膜中,石墨烯片相对于涂膜表面以几乎平行的方向取向,并且在涂膜的厚度方向上存在多层石墨烯片。因此,石墨烯片能够发挥对水分等的遮蔽效果,提高了防锈性。

[0074] 另外,由于富勒烯和碳纳米管具有高的导电性,因此能够更好地发挥锌的牺牲型防腐蚀效果。这意味着从锌释放的电子能够更有效地到达钢板等基材表面,保护钢板不受腐蚀。另外,富勒烯、碳纳米管为纳米级的大小,因此即使添加少量也能够在涂膜中均匀分散,得到该导电性的效果。因此,可以认为防锈性提高。

[0075] 在本发明的组合中,相对于锌粉末(b)100质量份,碳纳米材料(c)的含量优选为0.0001~0.7质量份,更优选为0.002~0.5质量份。该含量在上述范围时,从防锈性方面考虑是优选的。另外,由于通过如上所述的微量的碳纳米材料(c)的使用就能够得到优异的防锈性,从成本的观点考虑也是有利的。该含量高于上述范围时,防电腐蚀作用变得过剩,锌的消耗变大,有时会使防锈性不足。该含量低于上述范围时,涂膜的防电腐蚀作用不足,也会使防锈性不足。

[0076] 在本发明的组合中,涂料组合物固体成分中的碳纳米材料(c)的含有比例优选为0.0001~0.3质量%,更优选为0.0007~0.25质量%。

[0077] <颜料成分>

[0078] 本发明的组合中可以含有例如锌粉末(b)以外的防锈颜料、锌粉末(b)和碳纳米材料(c)以外的导电性材料、上述(b)和(c)以外的无机粉末、玻璃粉末、钼、钼化合物等颜料

成分。

[0079] 《锌粉末 (b) 以外的防锈颜料》

[0080] 本发明的组合物中,出于辅助性地确保涂膜的防锈性的目的,可以含有锌粉末 (b) 以外的防锈颜料。作为上述防锈颜料,例如,可以列举磷酸锌系化合物、磷酸钙系化合物、磷酸铝系化合物、磷钼酸铝锌系化合物、磷酸镁系化合物、亚磷酸锌系化合物、亚磷酸钙系化合物、亚磷酸铝系化合物、亚磷酸锶系化合物、三聚磷酸等铝系化合物、氰氨锌系化合物、硼酸氯化物、硝基化合物、复合氧化物。

[0081] 作为上述防锈颜料的市售品,例如,可以列举磷酸锌系(铝)化合物:LF BOWSEI CP-Z(商品名;KIKUCHI COLOR株式会社制)、磷钼酸铝锌系化合物:LF BOWSEI PM-303W(商品名;KIKUCHI COLOR株式会社制)、亚磷酸锌系(钙)化合物:PROTEX YM-70(商品名;太平洋化学产业株式会社制)、亚磷酸锌系(锶)化合物:PROTEX YM-92NS(商品名;太平洋化学产业株式会社制)、三聚磷酸等铝系化合物:K White#84(商品名;帝化株式会社制)、氰氨锌系化合物:LF BOWSEI ZK-32(商品名;KIKUCHI COLOR株式会社制)。

[0082] 上述防锈颜料能够使用1种或2种以上。

[0083] 《锌粉末 (b) 和碳纳米材料 (c) 以外的导电性材料》

[0084] 本发明的组合物中,出于补充碳纳米材料 (c) 的防电腐蚀作用的目的,可以含有锌粉末 (b) 和碳纳米材料 (c) 以外的导电性材料。作为上述导电性材料,例如,可以列举氧化锌、锌粉末 (b) 以外的金属粉末、碳纳米材料 (c) 以外的碳粉末。

[0085] 作为上述氧化锌的市售品,例如,可以列举氧化锌1种(堺化学工业株式会社制)、氧化锌3种(HAKUSUI TECH株式会社制、堺化学工业株式会社制)。

[0086] 作为上述金属粉末,例如,可以列举Fe-Si粉、Fe-Mn粉、Fe-Cr粉、磁铁粉、磷化铁。作为上述金属粉末的市售品,例如,可以列举硅铁(商品名;KINSEI MATEC株式会社制)、锰铁(商品名;KINSEI MATEC株式会社制)、铬铁(商品名;KINSEI MATEC株式会社制)、砂铁粉(商品名;KINSEI MATEC株式会社制)、Ferrophos2132(商品名;OCCIDENTAL CHEMICAL公司制)。

[0087] 作为上述碳粉末,例如,可以列举作为着色颜料使用的碳黑,作为碳黑的市售品,例如,可以列举三菱碳黑MA-100(商品名;三菱化学株式会社制)。另外,作为上述碳粉末,也可以列举石墨,作为石墨的市售品,例如,可以列举土状石墨(商品名;西村石墨株式会社制)。

[0088] 上述导电性材料能够使用1种或2种以上。

[0089] 在本发明的组合物中,相对于锌粉末 (b) 100质量份,上述 (b) 和 (c) 以外的导电性材料的含量优选为0~60质量份,更优选为2~50质量份。为这样的实施方式时,从能够提高涂膜的防电腐蚀效果、防锈性的方面考虑是优选的。

[0090] 《锌粉末 (b) 和碳纳米材料 (c) 以外的无机粉末》

[0091] 本发明的组合物中,还可以含有锌粉末 (b) 和碳纳米材料 (c) 以外的无机粉末。作为上述无机粉末,例如,可以列举锌化合物粉末(但不包括氧化锌、磷酸锌系化合物、亚磷酸锌系化合物、氰氨锌系化合物)、矿物粉末、碱玻璃粉末、产生热分解气体的无机化合物粉末。

[0092] 锌化合物粉末被认为具有调节锌粉末 (b) 的离子化(生成 Zn^{2+})的程度等氧化反应

的活性度的作用。本发明的组合物含有锌化合物粉末的情况下,能够对上述组合物进一步赋予适当的防锈性。作为锌化合物粉末,例如,可以列举氯化锌、硫化锌、硫酸锌等的粉末。作为锌化合物粉末的市售品,例如,可以列举,“Sachtolich HD (硫化锌;商品名;Sachleben Chemie GmbH公司制)”、“氯化锌(株式会社长井制药所制)”。

[0093] 作为矿物粉末,例如,可以列举钛矿物粉、二氧化硅粉、钠长石、钾长石、硅酸锆、石灰石、硅藻土。作为矿物粉末的市售品,例如,可以列举金红石粉S (KINSEI MATEC株式会社制)、钛铁矿粉 (KINSEI MATEC株式会社制)、A-PAX (KINSEI MATEC株式会社制)、陶瓷粉OF-T (钾长石、KINSEI MATEC株式会社制)、半花岗岩 (KINSEI MATEC株式会社制)、二氧化硅MC-0 (丸尾钙株式会社制)、重晶石BA (堺化学株式会社制)、RADIOLITE (昭和化学工业株式会社)、Celite 545 (JOHNS MANVILLE公司制)。

[0094] 碱玻璃粉末具有通过该玻璃粉末所含的碱金属离子来使锌活化、在钢板熔接时使电弧稳定化的作用。作为碱玻璃粉末,可以列举将常见的板玻璃或瓶玻璃破碎至 $5\mu\text{m}$ 左右来制备玻璃粉末,通过酸洗涤将该玻璃粉末的pH调整至8以下的粉末。作为碱玻璃粉末的市售品,例如,可以列举APS-325 (商品名;株式会社ピュアミック制)。

[0095] 产生热分解气体的无机化合物粉末是指通过热分解(例如在 $500\sim 1,500^{\circ}\text{C}$ 的热分解)而产生气体(例: CO_2 、 F_2)的无机化合物的粉末。上述无机化合物粉末的作用在于,在对具有由含有该粉末的涂料组合物形成的涂膜的钢板进行熔接时,在熔接时的熔融池内,将由粘合剂等所含的有机成分产生的气体生成的气泡与来自上述无机化合物粉末的气体一同从熔融池内去除。

[0096] 作为产生热分解气体的无机化合物粉末,例如,可以列举氟化钙、碳酸钙、碳酸镁、碳酸镧。作为上述无机化合物粉末的市售品,例如,可以列举萤石400目(商品名;KINSEI MATEC株式会社制)、SUPER SS (商品名;丸尾钙株式会社制)、碳酸镁(商品名;富田制药株式会社制)、碳酸镧A (商品名;本庄化学株式会社制)。

[0097] 本发明中,例如在减少了锌粉末(b)量的情况下,能够增加颜料成分的含量。例如,由于能够提高熔接性,也可以增加钾长石的含量。在一个实施方式中,涂料组合物固体成分中的钾长石的含有比例优选为 $5\sim 45$ 质量%,更优选为 $10\sim 43$ 质量%。而且,在本发明中减少了锌粉末(b)量的情况下(例如在涂料组合物固体成分中的锌粉末(b)量为 55 质量%以下的情况下),涂料组合物固体成分中的钾长石的含有比例优选为 $30\sim 40$ 质量%。

[0098] 《碱玻璃以外的玻璃粉末》

[0099] 本发明的组合物可以含有具有 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的软化点、 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的含量的合计为 12 质量%以下的玻璃粉末。上述玻璃粉末具有涂膜在高温、例如 $400\sim 900^{\circ}\text{C}$ 加热时作为锌的抗氧化剂的作用。

[0100] 玻璃粉末是例如将构成玻璃的化合物在约 $1,000\sim 1,100^{\circ}\text{C}$ 加热熔融规定的时间并冷却后,利用破碎装置制成粉末状的粉末。作为构成玻璃的成分,例如,可以列举 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 BaO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 Bo_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 PbO 、 P_2O_5 、 In_2O_3 、 SnO 、 CuO 、 Ag_2O 、 V_2O_5 、 TeO_2 。 PbO 也能够作为构成玻璃的化合物使用,但存在对于环境带来不良影响的担忧,因此最好不使用。上述玻璃粉末中,为了实现软化点、热膨胀系数、介电常数、透明度、色相等各种玻璃的特性,上述化合物可以以所期望的比例含有。

[0101] 《钼、钼化合物》

[0102] 本发明的组合物中可以含有钼(金属钼)、钼化合物中的一者或两者。这些具有钼的抗氧化剂(所谓白锈抑制剂)的作用。

[0103] 将涂装有本发明的组合物的基材暴露在屋外的情况下,涂膜中的锌或锌合金与水或氧、二氧化碳发生反应,有时会在涂膜表面生成粉状的白锈(氧化锌、氢氧化锌、碳酸锌等混合物)。在生成有白锈的该涂膜的表面上形成由外涂涂料构成的外涂涂膜时,有时涂膜间的附着性会降低。对于这样的问题,在涂装外涂涂料前,有时需要通过适当的手段去除防锈涂膜表面的白锈的去除操作,但根据顾客的要求或特定的用途,存在完全不允许这样的去除作业的情况。

[0104] 从能够降低发生白锈的观点考虑,在本发明的组合物中,优选含有钼(金属钼)、钼化合物中的一者或两者作为钼的抗氧化剂(所谓白锈抑制剂)。

[0105] 作为钼化合物,可以列举上述磷钼酸铝锌系化合物以外的钼化合物,例如,可以列举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、钼酸的碱土金属盐、磷钼酸的碱土金属盐、硅钼酸的碱土金属盐、钼酸的锰盐、磷钼酸的锰盐、硅钼酸的锰盐、钼酸的碱性含氮化合物盐、磷钼酸的碱性含氮化合物盐、硅钼酸的碱性含氮化合物盐。

[0106] 钼化合物能够使用1种或2种以上。

[0107] 使用钼、钼化合物中的一者或两者的情况下,相对于锌粉末(b)100质量份,钼和钼化合物的含量的合计优选为0.05~5.0质量份,更优选为0.3~3.0质量份,更加优选为0.5~2.0质量份。含量在上述范围时,能够得到充分的钼的抗氧化的作用,并且能够防止锌粉末(b)的防锈能力活性降低,维持涂膜的防锈性。

[0108] <添加剂>

[0109] 本发明的组合物中可以含有添加剂。添加剂是指为了提高或保持涂料、涂膜的性能所使用的材料。作为添加剂,例如,可以列举防沉降剂、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。

[0110] 添加剂能够使用1种或2种以上。

[0111] 作为防沉降剂,例如,可以列举有机膨润土系、氧化聚乙烯系、气相二氧化硅系、酰胺系等防沉降剂。作为防沉降剂的市售品,例如,可以列举TIXOGEL MPZ(商品名;Rockwood Clay Additives GmbH制)、DISPALON 4200-20(商品名;楠本化成株式会社制)、DISPALON A630-20X(商品名;楠本化成株式会社制)、AEROSIL 200(商品名;日本AEROSIL株式会社制)。

[0112] 防沉降剂能够使用1种或2种以上。

[0113] 本发明的组合物为后述的2液型组合物的情况下,在颜料膏成分中,防沉降剂的含有比例通常为0.5~5.0质量%,优选为1.0~4.0质量%。防沉降剂的含有比例在上述范围时,颜料成分的沉淀少,从将颜料膏成分与主剂成分混合时的操作性的方面考虑是优选的。

[0114] <有机溶剂>

[0115] 本发明的组合物中,从提高锌粉末(b)的分散性、在涂装工序中与钢板的相容性良好、得到与钢板的密合性优异的涂膜的方面考虑,优选含有有机溶剂。

[0116] 作为有机溶剂,例如,可以列举醇系溶剂、酯系溶剂、酮系溶剂、芳香族系溶剂、二醇系溶剂等在涂料领域中通常使用的有机溶剂。

[0117] 作为醇系溶剂,例如,可以列举甲醇、乙醇、丙醇、丁醇。作为酯系溶剂,例如,可以列举乙酸乙酯、乙酸丁酯。作为酮系溶剂,例如,可以列举甲基异丁基酮、环己酮。作为芳香族系溶剂,例如,可以列举苯、二甲苯、甲苯。作为二醇系溶剂,例如,可以列举丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯。

[0118] 有机溶剂能够使用1种或2种以上。

[0119] 在本发明的组合物中,有机溶剂的含有比例通常为30~90质量%,优选为40~85质量%,更优选为45~80质量%。本发明的组合物优选为这样的有机溶剂型组合物。本发明的组合物为后述的2液型组合物的情况下,优选将混合主剂成分与颜料膏成分得到的涂料中的有机溶剂的含有比例调整为上述范围。

[0120] <一次防锈涂料组合物的制备>

[0121] 本发明的一次防锈涂料组合物通常以2液型组合物的形式使用。即,上述涂料组合物通常由主剂成分(载色剂)和颜料膏成分构成。优选在使用前将主剂成分和颜料膏成分保存在不同的容器,在即将使用前将它们充分搅拌、混合,由此制备一次防锈涂料。

[0122] 主剂成分中除了硅氧烷系粘合剂(a)之外,通常还含有有机溶剂。主剂成分可以将硅氧烷系粘合剂(a)和有机溶剂混合来制备;也可以通过在选自硅酸烷基酯和烷基三烷氧基硅烷中的至少一种化合物或其初期缩合物与有机溶剂的混合溶液中,添加盐酸等并搅拌,生成部分水解缩合物来制备。另外,主剂成分中可以含有硅氧烷系粘合剂(a)以外的其它粘合剂。

[0123] 颜料膏成分中除了锌粉末(b)、碳纳米材料(c)之外,通常还含有有机溶剂。颜料膏成分例如将锌粉末(b)、碳纳米材料(c)、有机溶剂和依照需要的其它成分按照常规方法混合来制备。作为其它成分,例如为选自锌粉末(b)以外的防锈颜料、锌粉末(b)和碳纳米材料(c)以外的导电性材料、上述(b)和(c)以外的无机粉末、碱玻璃以外的玻璃粉末、钼、钼化合物等颜料成分;以及防沉降剂等添加剂中的至少一种。

[0124] 关于主剂成分与颜料膏成分的配合比,能够以使混合后的硅氧烷系粘合剂(a)、锌粉末(b)、碳纳米材料(c)和有机溶剂的含有比例成为上述范围的方式来适当设定。

[0125] [带有一次防锈涂膜的基材及其制造方法]

[0126] 本发明的带有一次防锈涂膜的基材具有钢板等基材、和形成于上述基材表面的、由本发明的一次防锈涂料组合物形成的一次防锈涂膜。一次防锈涂膜的平均干燥膜厚通常为30 μm 以下,优选为5~25 μm ,更优选为5~17 μm ,特别优选为5~10 μm 。平均干燥膜厚例如能够利用电磁式膜厚计来测定。

[0127] 本发明的组合物使用与锌粉末(b)一起使用了碳纳米材料(c),因此,即使是减少了锌粉末(b)量并且使一次防锈涂膜的平均干燥膜厚制成较薄(例如,5~10 μm)的情况下,并且,即使是将本发明的带有一次防锈涂膜的基材在屋外长时间暴露3个月等的情况下,也能够得到良好的防锈性。在使一次防锈涂膜的平均干燥膜厚变薄时,带有一次防锈涂膜的基材(钢板)在熔接、裁断工序中的加工处理速度能够加快,在生产效率的方面是有利的。

[0128] 本发明的带有一次防锈涂膜的基材的制造方法包括在钢板等基材表面涂装本发明的一次防锈涂料组合物的工序(涂装工序),和使涂装的上述涂料组合物固化而形成一次防锈涂膜的工序(固化工序)。

[0129] 在涂装工序中,将本发明的组合物(为2液型组合物的情况下,将主剂成分和颜料

膏成分混合而成的涂料)通过空气喷涂、无气喷涂等现有公知的方法涂装在钢板等基材表面,形成未固化的涂膜。

[0130] 作为涂装机,一般在造船厂、钢铁厂等将涂料涂装的情况下,主要使用在线涂装机。在线涂装机可以通过生产线速度、设置在涂装机内部的空气喷涂、无气喷涂等涂装压力、喷头的大小(口径)这些涂装条件来管理膜厚。

[0131] 固化工序中的固化温度(干燥温度)通常为5~40℃,优选为10~30℃。

[0132] 本发明的组合物适于在船舶、海洋结构物、工厂设备、桥梁、陆地箱等大型铁钢结构物中的钢板加工工序中进行的钢板预处理中使用。

[0133] 另外,在本发明中,即使对带有一次防锈涂膜的基材进行熔接处理,在焊瘤上产生通孔(贯通孔)、鼓泡(内泡)、气沟、虫眼等缺陷的可能性低。即,本发明的带有一次防锈涂膜的基材能够同时实现防锈性的提高和熔接性的提高。

[0134] 实施例

[0135] 以下,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。在以下的实施例等的记载中,在没有特别说明的情况下,“份”表示“质量份”。

[0136] [制备例1]硅酸烷基酯的缩合物的制备

[0137] 将Ethyl Silicate 40(COLCOAT株式会社制;SiO₂换算部分=40质量%)31.5g、工业用乙醇10.4g、去离子水5g和35质量%盐酸0.1g装入容器,在50℃搅拌4小时40分钟后,加入异丙醇53g,制备了含有硅酸烷基酯的缩合物1的溶液(SiO₂换算部分=12.6质量%)。

[0138] 利用凝胶渗透色谱(GPC)法测定缩合物1的重均分子量(Mw)时,结果Mw=2,500。

[0139] 其中,GPC的测定条件如下。取少量缩合物样品,加入四氢呋喃进行稀释,再将该溶液利用膜过滤器进行过滤,得到GPC测定样品。

[0140] • 装置:日本WATERS公司制2695分离模块

[0141] (Aliance GPC Multi System)

[0142] • 色谱柱:东曹公司制TSKgel Super H4000

[0143] TSKgel Super H2000

[0144] • 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0145] • 流速:0.6ml/min

[0146] • 检测器:Shodex RI-104

[0147] • 色谱柱恒温槽温度:40℃

[0148] • 标准物质:聚苯乙烯

[0149] [制备例2-1]颜料膏成分的制备

[0150] 将作为防沉降剂的1.0份的TIXOGEL MPZ(商品名;Rockwood Clay Additives GmbH制)、作为(b)和(c)以外的无机粉末的18.3份的陶瓷粉OF-T(商品名;KINSEI MATEC株式会社制,钾长石)、0.7份的SUPER SS(商品名;丸尾钙株式会社制)、作为(b)和(c)以外的导电性材料的1.0份的氧化锌3种(商品名;HAKUSUI TECH株式会社制)、作为有机溶剂的6.1份的二甲苯、5.7份的乙酸丁酯和8.4份的异丁醇装入聚乙烯制容器,加入玻璃珠,用油漆搅拌器振荡3小时。之后,加入作为锌粉末(b)的3.4份的STANDART Zinc Flake GTT(商品名;ECKART GmbH制)和17.0份的F-2000(商品名;本庄化学株式会社制),进一步振荡5分钟,使颜料成分分散。之后,使用80目的网,去除玻璃珠,制备了颜料膏成分。

[0151] [制备例2-2~2-19]颜料膏成分的制备

[0152] 除如表1所述变更配合组成以外,与制备例2-1同样操作,制备了颜料膏成分。其中,碳纳米材料(c)在添加有机溶剂时添加。

[0153] 在表1中,锌粉末(b)、锌粉末(b)以外的防锈颜料、碳纳米材料(c)和比较例中使用的碳系材料(土状石墨)的详细情况如下所述。

[0154] • STANDART Zinc Flake GTT:鳞片状锌粉末,中值粒径(D50)=8.5 μ m,平均厚度=0.4 μ m,径厚比(中值粒径/平均厚度)=21),ECKART GmbH制

[0155] • F-2000:球状锌粉末,中值粒径(D50)=5 μ m,本庄化学株式会社制

[0156] • LF BOWSEI PM-303W:磷酸铝锌系无机化合物,KIKUCHI COLOR株式会社制

[0157] • Genable 1031:石墨烯的二甲苯/树脂分散液,石墨烯固体成分10质量%,中值粒径(D50)=1~3 μ m,Applied Graphene Materials plc制

[0158] • Genable 1231:石墨烯的二甲苯/树脂分散液,石墨烯固体成分1质量%,中值粒径(D50)=5~6 μ m,Applied Graphene Materials plc制

[0159] • Graphene Dispersion in NMP:石墨烯4质量%(N-甲基-2-吡咯烷酮94.9质量%),粒径0.5~5 μ m(长度方向),ACS Material公司制

[0160] • Carbon Nanotube Single-walled(>85%) below 3nm(Average diam.),over 5 μ m(Average length):单层碳纳米管,平均直径3nm以下,平均纤维长5 μ m以上,东京化成工业株式会社制

[0161] • Fullerene C60:C60富勒烯,纯度99.0%以上,东京化成工业株式会社制

[0162] • 土状石墨:石墨,西村石墨株式会社制

[0163] [实施例1~17,比较例1,2]

[0164] 将制备例1中得到的含有硅酸烷基酯的缩合物1的溶液与以表1所记载的配合比例制备的颜料膏成分以各自的含有成分的比例成为表1所记载的比例(质量基准)进行混合,制备了一次防锈涂料。

[0165] [评价方法·评价基准]

[0166] 以使涂膜的平均干燥膜厚成为8 μ m的方式调整在线涂装机(装置名:SP用传送涂装机,竹内工作所株式会社制)的生产线条件(生产线速度:10m/min,涂装压力:0.2MPa)。在该生产线条件下,使用在实施例和比较例中得到的一次防锈涂料,如下所述制作了试验板,进行了评价。

[0167] <一次防锈涂膜的防锈性(生锈·白锈)>

[0168] 对喷砂处理板(JIS G3101,SS400,尺寸:150mm \times 70mm \times 2.3mm)的喷砂处理面上利用在线涂装机涂装一次防锈涂料。之后,依照JIS K5600 1-6的标准,在温度23 $^{\circ}$ C、相对湿度50%的恒温室内干燥1周,由此制作了具有平均干燥膜厚8 μ m的一次防锈涂膜和上述处理板的试验板。平均干燥膜厚使用电磁式膜厚计“LE-370”(商品名;株式会社KETT科学研究所制)进行了测定。

[0169] 将该试验板设置在屋外暴露台(中国涂料株式会社大竹研究所厂区内),放置一定期间。此时,试验板以试验板的涂装面朝向南侧、并且使试验板相对于水平成45度的方式倾斜的状态固定。

[0170] 对于放置1个月和3个月后的试验板整个面,测定生锈的试验板表面和形成有白锈

的试验板表面的面积比例(%),由此评价了生锈的状态和白锈的产生状态。评价基准如后所述。

[0171] <生锈的状态的评价基准(ASTM D610)>

[0172] 10:未见生锈,或生锈的面积比例为0.01%以下

[0173] 9:极少的生锈,或生锈的面积比例超过0.01%且为0.03%以下8:较少的生锈,或生锈的面积比例超过0.03%且为0.1%以下

[0174] 7:生锈的面积比例超过0.1%且为0.3%以下

[0175] 6:明显的点锈,或生锈的面积比例超过0.3%且为1%以下

[0176] 5:生锈的面积比例超过1%且为3%以下

[0177] 4:生锈的面积比例超过3%且为10%以下

[0178] 3:生锈的面积比例超过10%且为1/6(16%)以下

[0179] 2:生锈的面积比例超过1/6(16%)且为1/3(33%)以下

[0180] 1:生锈的面积比例超过1/3(33%)且为1/2(50%)以下

[0181] 0:生锈的面积比例超过大致1/2(50%)直至100%

[0182] <白锈的产生状态的评价基准>

[0183] 10:未见白锈,或白锈的面积比例为0.01%以下

[0184] 9:极少的白锈,或白锈的面积比例超过0.01%且为0.03%以下8:较少的白锈,或白锈的面积比例超过0.03%且为0.1%以下

[0185] 7:白锈的面积比例超过0.1%且为0.3%以下

[0186] 6:明显的白锈点,或白锈的面积比例超过0.3%且为1%以下

[0187] 5:白锈的面积比例超过1%且为3%以下

[0188] 4:白锈的面积比例超过3%且为10%以下

[0189] 3:白锈的面积比例超过10%且为1/6(16%)以下

[0190] 2:白锈的面积比例超过1/6(16%)且为1/3(33%)以下

[0191] 1:白锈的面积比例超过1/3(33%)且为1/2(50%)以下

[0192] 0:白锈的面积比例超过大致1/2(50%)直至100%

[0193]

[表 1]

主别成分	含有机硅烷的组合物(1)的组成 (SiO ₂ 换算部分 12.6重量%)																				
	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	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	比较例 2		
涂料组分	无机硅烷	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	二甲苯	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	
	有机溶剂	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	
	导电性材料	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	
	氧化锌:种	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	土状石墨	18.3	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3
	陶瓷粉 OF-T	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	SUPER SS	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	TIXO GEL MPZ	3.4	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
	STANDART Zinc Flake GTT	17.0	34.1	34.1	34.1	34.1	34.1	34.1	34.1	34.1	34.1	34.1	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
F-2000																					
种粉末 (b) 以外的 防锈颜料																					
LF BOWSEI PML-303W																					
Genable 1031	1.50	0.15	0.02									0.15	0.15	0.02							
Genable 1231				1.50	0.15	0.02							1.50	0.15	0.02						
含碳纳米管的单材料 (c) 的成分 (>85% below 3nm(Average diam), over 5µm(Average length))																0.01					
Fullerene C60																					
Graphene Dispersion in NMP																				0.01	
合计	161.60	176.00	174.65	174.52	176.00	174.65	174.52	174.54	173.65	176.65	161.75	161.62	163.10	161.75	161.62	161.61	161.61	160.75	161.75	161.75	
涂料特性																					
碳纳米材料 (c) 量 (相对于种粉末 (b) 100份) 份	0	0.367	0.037	0.004	0.037	0.004	0.0004	0.004	0.037	0.037	0.073	0.007	0.073	0.007	0.001	0.049	0.049	0.074	0	0	
碳纳米材料 (c) 量 (相对于全部固体成分) 重量%	0	0.2238	0.0224	0.0022	0.0224	0.0022	0.0002	0.0024	0.0228	0.0228	0.0277	0.0028	0.0277	0.0028	0.0003	0.0185	0.0185	0.0283	0	0	
评价																					
生柄	7	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	7	
室外暴露1个月	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
评价																					
生柄	5	10	10	10	10	10	10	10	9	10	9	9	8	9	9	9	10	10	10	5	
室外暴露3个月	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	