

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09D 5/00
C09D 1/00
C09D 5/10



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01815575.8

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1226356C

[22] 申请日 2001.9.11 [21] 申请号 01815575.8
[30] 优先权
[32] 2000. 9.13 [33] EP [31] 00307957.1
[86] 国际申请 PCT/EP2001/010552 2001.9.11
[87] 国际公布 WO2002/022745 英 2002.3.21
[85] 进入国家阶段日期 2003.3.13
[71] 专利权人 阿克佐诺贝尔股份有限公司
地址 荷兰阿纳姆
[72] 发明人 G·H·戴维斯
P·H·J·格林伍德
P·A·杰克逊
审查员 许 俊

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 钢的涂底漆
[57] 摘要

本发明涉及一种对意欲制造和罩面涂敷的钢涂底漆的方法，在该方法中钢用包含二氧化硅基料的底漆涂底漆，其中该基料包含氧化铝稳定的二氧化硅水溶胶以及任选地，少量碱金属硅酸盐，所述基料的 SiO₂/M₂O 摩尔比(其中 M 代表碱金属和铵离子的总和)至少为 6：1，且其中在底涂层干燥到指触干程度后，任选将其用提高底涂层的膜强度的溶液处理。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种对意欲制造和罩面涂敷的钢涂底漆的方法,在该方法中钢用包含二氧化硅基料的底漆涂底漆,其特征在于该基料包含氧化铝稳定的二氧化硅水溶胶和任选地,少量碱金属硅酸盐,所述基料的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比至少为 6: 1, 其中 M 代表碱金属和铵离子的总和,且其中在底涂层干燥到指触干程度后,任选将其用膜增强溶液处理,条件是不包括如下的方法:其中用由 25.8 重量%平均粒度为 12 纳米且 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 125: 1 的氧化铝改性溶胶、20.4 重量%水、0.2 重量%膨润土触变剂、45.5 重量%锌粉和 8.1 重量%平均粒度为 1.4 微米的煅烧硅酸铝增量剂颜料组成的底漆对钢涂底漆,且其中在底涂层在 20°C 和 35%相对湿度下干燥到指触干程度后用 0.2 克氯化钾的 5 重量%水溶液或 0.2g 硅酸钾的 8 重量%水溶液喷涂并随后在 15-20°C 和 35%相对湿度下干燥。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于氧化铝稳定的硅溶胶为氧化铝表面改性的硅溶胶。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于基料包含 0.05-2.0 重量%的氧化铝,以基于组合物中的硅溶胶和任选硅酸盐颗粒的 Al_2O_3 重量百分数计算。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于基料为 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比至少为 25: 1 的硅溶胶。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于二氧化硅颗粒的平均尺寸等于或小于 22 纳米。

6. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于二氧化硅颗粒的平均尺寸等于或小于 16 纳米。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于底漆进一步包含锌粉和/或锌合金。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于底漆进一步包含有机树脂。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于在底涂层干燥到指触干程度后,将涂敷的基材浸入水中或保持在相对湿度至少为 50%的气氛中。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于二氧化硅基料的 pH 被调节到 9.5-11 的 pH 范围内。

11. 用于钢材的包含二氧化硅基料的底漆组合物, 其特征在于该基料包含氧化铝稳定的二氧化硅水溶胶和任选地, 少量碱金属硅酸盐, 所述基料的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比至少为 6: 1, 其中 M 代表碱金属和铵离子的总和, 条件是不包括由 25.8 重量%平均粒度为 12 纳米且 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 125: 1 的氧化铝改性溶胶、20.4 重量%水、0.2 重量%膨润土触变剂、45.5 重量%锌粉和 8.1 重量%平均粒度为 1.4 微米的煅烧硅酸铝增量剂颜料组成的底漆。

12. 根据权利要求 11 的底漆组合物, 其特征在于基料为包含 0.05-2.0 重量%氧化铝的氧化铝改性硅溶胶, 以基于组合物中存在的硅溶胶和任选硅酸盐颗粒的 Al_2O_3 重量百分数计算。

13. 根据权利要求 11 或 12 的底漆组合物, 其特征在于二氧化硅颗粒的平均尺寸等于或小于 22 纳米。

钢的涂底漆

本发明涉及一种对钢涂底漆的方法。具体而言，本发明涉及对钢制半成品的涂敷，其随后用于由强热(heat-intensive)方法制造并罩面涂敷。该钢制半成品用于造船工业和其他大规模结构体如产油平台且包括例如厚度为6-75毫米的钢板、撑条、槽钢和各种用作加强部件的钢制零件。最重要的强热方法是焊接；基本上所有这类钢制半成品都被焊接。其他重要的强热方法是切割，例如含氧燃料切割、等离子体切割或激光切割，以及热整形(fairing)，其中钢在加热时弯曲成型。这些钢制产品在构造之前或构造期间的储存过程中通常暴露于大气条件且通常被涂敷一种称为“预涂底漆”或“预构造涂料”的涂料，以避免在给予钢构造体如船舶以防腐漆的完全涂层之前发生钢的腐蚀，从而避免必须对钢腐蚀产品进行罩面涂敷或除去该腐蚀产品的问题。在大多数大型造船厂，预涂底漆以在生产线上进行的几个处理之一施涂，其中钢例如被预热、喷丸处理或喷砂处理以除去氧化皮和腐蚀产品，预涂底漆并通过干燥橱。另外，预涂底漆可以由商业涂布机或钢供应商在钢输送到造船厂或其他建造场所之前施涂。

尽管预涂底漆的主要目的是在建造过程中提供暂时的防腐作用，但对造船工人而言优选的是预涂底漆不必除去，而是可以在制造过程中和制造之后保留在钢上。因此需要涂有预涂底漆的钢可以焊接而不除去预涂底漆且可以用通常用于船舶和其他钢制结构体上的各类保护性防腐涂料罩面涂敷，并在底涂层和随后施加的涂层之间达到良好的粘附。涂有预涂底漆的钢应优选可以焊接而对焊缝质量或焊接过程的速度没有任何显著的不利影响且该预涂底漆应足够耐热以在该钢的对侧整形或焊接过程中受热的区域保持其防腐性能。

迄今为止市售的且商业上成功的预涂底漆是基于预水解原硅酸四乙酯基料和锌粉的溶剂性涂料。这类涂料含有大比例的挥发性有机溶剂，通常为约650克/升，以稳定漆基料并使产品可作为通常约20微米厚的薄膜施

用。挥发性有机溶剂的释放对环境可能是有害的且在许多国家被立法所限制。需要不释放或很少释放挥发性有机溶剂的预涂底漆。该类涂料的实例描述于 US-A-4,888,056 和 JP-A-7-70476 中。

JP-A-6-200188 涉及预涂底漆且提到了使用含水碱金属硅酸盐型基料的可能性。GB-A-1226360、GB-A-1007481、GB-A-997094、US-A-4,230,496 和 JP-A-55-106271 也提出了包含含水碱金属硅酸盐和锌粉的涂料。用于防腐涂料的碱金属硅酸盐基料也在 US-A-3,522,066、US-A-3,620,784、US-A-4,162,169 和 US-A-4,479,824 中提到。在 EP-A-295 834 中提到了含有含少量胶态二氧化硅的碱金属硅酸盐、作为填料的 Al_2O_3 粉和作为增韧剂的金属粉的混合物的涂料。US-A-3,721,574 提出了含有含少量胶态，优选 Al_2O_3 改性二氧化硅的碱金属硅酸盐和锌粉的混合物的涂料。我们发现基于含有锌粉的含水碱金属硅酸盐基料的底漆可以给出足够的防腐作用且允许它们所覆盖的钢表面被焊接，但在罩面涂敷时会出现问题。含水硅酸盐含有大量碱金属阳离子，它们要求将硅酸盐保持在水溶液状态且这些离子在干燥后仍然存在于涂层。我们发现如果具有这些大量碱金属离子的底漆用任何常规有机涂料罩面涂敷并随后浸入水中，会发生起泡(涂层局部剥离)。我们进行了试验，发现若将涂层在施用预涂底漆后在外面老化一定时间或在罩面涂敷之前洗涤可以降低该问题。然而，这些方法与当前高产量造船厂中的应用并不相容。

具有非常低碱金属离子含量的二氧化硅水溶胶可以市购，但基于该类溶胶的涂层在粘附、内聚、硬度以及耐磨性和耐水性方面通常具有非常差的(起始)膜强度。涂层的这些不良物理性能使得它易于在处理或进一步加工过程中受损。这引起对具有显著成本的显著涂层修复的潜在要求。对硅溶胶涂料提出的改进描述于涉及加入水不混溶性有机胺的 US-A-3,320,082、涉及加入水溶性丙烯酸胺聚合物的 GB-A-1541022、涉及加入季铵或碱金属硅酸盐的 GB-A-1485169 以及涉及加入粘土材料和/或金属氧化物如 Al_2O_3 以及二磷酸铝和/或硅酸乙酯的 JP 55 100921 中。然而，这类涂料并未获得与基于碱金属硅酸盐的那些涂料类似的物理性能。基于硅溶胶的涂料在罩面涂敷/浸渍时显示出低起泡水平。尽管水溶性盐含量和

渗透压低,但仍可能发生起泡,因为涂层由于物理性能差而基本没有耐起泡产生/生长性。

需要低碱金属离子含量的水性预涂底漆,其应具有对基材的改进粘附性和就上述性能而言的改进膜强度,以抵抗起泡产生和生长。此外,需要一种无起泡的水性预涂底漆,其在施用预涂底漆后显示涂层物理性能的快速产生,从而能在没有损坏涂层的危险下对基材进行处理和进一步加工。

组合物的适用期也是重要的。为了加宽这些涂料的应用可能性,适用期应尽可能长。

对意欲制造和罩面涂敷的钢涂底漆的本发明方法提供了一种对上述问题/缺点的解决方案。本发明用包含二氧化硅基料的底漆对钢基材涂底漆的方法的特征在于该基料包含氧化铝稳定的二氧化硅水溶胶以及任选地,少量碱金属硅酸盐,所述基料的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (其中 M 代表碱金属和铵离子的总和)摩尔比至少为 6:1 且其中在底涂层干燥到指触干程度后,任选将其用膜增强溶液处理,条件是不包括如下的方法:其中用由 25.8 重量%平均粒度为 12 纳米且 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 125:1 的氧化铝改性溶胶、20.4 重量%水、0.2 重量%膨润土触变剂、45.5 重量%锌粉和 8.1 重量%平均粒度为 1.4 微米的煅烧硅酸铝增量剂颜料组成的底漆对钢涂底漆,且其中在底涂层在 20°C 和 35%相对湿度下干燥到指触干程度后用 0.2 克氯化钾的 5 重量%水溶液喷涂并随后在 15-20°C 和 35%相对湿度下干燥。

本发明还涉及用于该方法中的底漆,条件是不包括由 25.8 重量%平均粒度为 12 纳米且 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 125:1 的氧化铝改性溶胶、20.4 重量%水、0.2 重量%膨润土触变剂、45.5 重量%锌粉和 8.1 重量%平均粒度为 1.4 微米的煅烧硅酸铝增量剂颜料组成的底漆。

对本发明而言,膜增强溶液是一种提高底涂层的膜强度和/或加速膜强度随时间而产生的溶液。在本申请中,氧化铝在涂料组合物中的浓度以基于组合物中硅溶胶或硅酸盐颗粒的 Al_2O_3 重量百分数表示。

基料最优选基于二氧化硅水溶胶。该类溶胶可从 Akzo Nobel 以注册商标“Bindzil”或从 DuPont 以注册商标“Ludox”市购,但涉及它们的文献强调常规品级的胶态二氧化硅不是良好的成膜剂。可以购得具有不同胶

态二氧化硅粒度和含有各种稳定剂的各种品级溶胶。胶态二氧化硅的粒度例如可为 3-100 纳米；优选在该范围下端的粒度，如 5-22 纳米。胶态二氧化硅颗粒优选具有等于或小于 22 纳米的平均尺寸。胶态二氧化硅的粒度优选等于或小于 16 纳米。更优选的粒度为 3-15 纳米，甚至更优选 3-10 纳米。硅溶胶优选具有的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比至少为 25: 1，更优选至少 50: 1，且可以具有 200: 1 或更高的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比。此外，可以使用两种或更多种具有不同 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比的硅溶胶的共混物，其中该共混物的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比至少为 25: 1。M 代表碱金属和铵离子的总和，其中 M 可以例如是 Na、K、Li 等。该溶胶可以通过碱金属如钠、钾或锂的氢氧化物或季铵氢氧化物或水溶性有机胺如链烷醇胺来稳定化。该涂料组合物应优选基本不含任何铵稳定的硅溶胶，因为铵稳定的溶胶的存在可能导致组合物的胶凝，尤其在基料主要由铵稳定的硅溶胶组成且该涂料组合物还含有锌粉时。

为了改进其适用期，该涂料组合物包含氧化铝稳定的溶胶。对本发明而言，适用期定义为在施用 1 小时后测试时涂层膜性能降低 50%。

为了获得最佳性能，优选使用氧化铝改性的硅溶胶，例如用 0.05-2.0 重量%氧化铝改性的硅溶胶。在这些也称为 Al 表面改性的硅溶胶的溶胶中，颗粒的表面通过与颗粒结合的铝酸钠而改性。

为了得到 Al 改性的硅溶胶，可以将硅溶胶颗粒的表面用氧化铝以例如 R. K. Iler 在 *The Chemistry of Silica* (John Wiley and Sons, 1979) 第 407-409 页所述的方式改性。

本专利说明书实施例中所用硅溶胶颗粒的表面按以下方式改性。将一定量的 pH 为约 10 的硅溶胶通过强阳离子交换柱而使其去离子化。所得去离子化的溶胶具有的 pH 为约 2。将 3 重量份该 pH 为约 2 的去离子化溶胶加入 2 重量份 pH 为约 10 的非去离子化硅溶胶中并剧烈搅拌。所得混合物具有的 pH 为 7.5-8。然后在制备该混合物 30 分钟后将约 1 重量份的铝酸钠溶液(10 重量%的去离子水溶液)在剧烈搅拌下加入该混合物中。加入铝酸盐导致混合物的 pH 增加到 pH 约为 10。本领域熟练技术人员可以使用其他方法来获得氧化铝改性的硅溶胶。

该组合物中的最佳氧化铝浓度为适用期与涂层性能之间的平衡。氧化

铝含量较高导致适用期较长,但也可导致涂层性能的产生速率降低。

该硅溶胶可以与少量碱金属硅酸盐如硅酸锂、硅酸钠锂或硅酸钾共混或与季铵硅酸盐共混。合适溶胶-硅酸盐共混物或混合物的其他实例可以在 US 4,902,442 中找到。加入碱金属或铵硅酸盐可以改进硅溶胶的起始成膜性能,但碱金属硅酸盐的量应足够低以使基料溶胶的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比至少为 6: 1, 优选至少为 8: 1, 最优选大于 15: 1。对本申请而言, 少量碱金属硅酸盐是指碱金属硅酸盐与硅溶胶在该组合物中的重量比小于 0.5, 优选小于 0.25, 更优选小于 0.1。

硅溶胶可以或另外可以含有溶解的或分散的有机树脂。有机树脂优选

为胶乳，例如苯乙烯/丁二烯共聚物胶乳、苯乙烯/丙烯酸系共聚物胶乳、乙酸乙烯酯/乙烯共聚物胶乳、聚乙烯醇缩丁醛分散体、聚硅氧烷/硅氧烷分散体或丙烯酸系胶乳分散体。可以使用的合适胶乳分散体的实例包括 XZ94770 和 XZ94755(均购自 Dow Chemicals)、Airflex[®] 500、Airflex[®] EP3333 DEV、Airflex[®] CEF 52 和 Flexcryl[®] SAF34(均购自 Air Products)、Primal[®] E-330DF 和 Primal[®] MV23 LO(均购自 Rohm and Haas)以及 Silres[®] MP42 E、Silres[®] M50E 和 SLM 43164(均购自 Wacker Chemicals)。可以使用水溶性聚合物如丙烯酰胺聚合物，但不太优选。有机树脂优选以至多 35 重量%的量使用，基于固体基料。对包含具有平均粒度等于或低于 10 纳米的胶态二氧化硅颗粒的基料的组合物来说，有机树脂优选以至多 20 重量%，更优选 1-15 重量%的量使用，基于固体基料。对包含具有平均粒度大于 10 纳米，例如为 12-22 纳米或 12-16 纳米的胶态二氧化硅颗粒的基料的组合物来说，优选至多 35 重量%的增加水平的有机树脂，基于固体基料。更高量的有机树脂可能在随后的焊接过程中引起焊接孔隙。发现加入有机树脂改进了在划格法附着力试验中测量的粘附/内聚。

另外，硅溶胶可以含有硅烷偶联剂，该偶联剂含有烷氧基硅烷基团和含有官能基团如氨基、环氧化物或异氰酸酯基团的有机结构部分。该硅烷偶联剂优选为氨基硅烷如 γ -氨丙基三乙氧基硅烷或 γ -氨丙基三甲氧基硅烷，或其部分水解产物，但也可使用环氧硅烷如 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷。硅烷偶联剂优选的存在量基于二氧化硅至多为 30 重量%，例如 1-20 重量%。

底漆的基料可以额外包含由烷基硅羧酸盐(siliconate)稳定的硅酸碱金属盐或铵盐的水溶液，该烷基硅羧酸盐被至少一个 pKa 低于硅酸的阴离子基团如羧酸盐基团或磺酸盐基团取代。该基料优选为 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比在 8: 1-30: 1 范围内且 pH 在 7-10.5 范围内的溶液，该溶液通过阳离子交换而降低硅酸盐和烷基硅羧酸盐溶液的 pH 而制备。因此，烷基硅羧酸盐可以较低的水平，例如以 1: 2-1: 20 的摩尔比加入常规 3.9: 1 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 硅酸碱金属盐中。然后可以降低固含量以改进加工容易性并进一步改进稳定性。在此阶段，该溶液的 pH 为 12-12.5。该溶液使用标准离子

交换树脂进行离子交换。 K^+ 离子用 H^+ 代替,从而降低了基料的碱金属含量和 pH。若不存在烷基硅羧酸盐,硅酸盐在降低 pH 时将胶凝。得到 pH 低至 8 的清澈、稳定溶液。所得基料的 SiO_2/K_2O 摩尔比通常为 8-20: 1 且可以根据需要浓缩以增加固含量。该基料是清澈、稳定的溶液且在锌存在下稳定,但基于这些离子交换的基料的涂层比基于碱金属硅酸盐基料的涂层具有较差的膜强度。

优选使用 pH 在 9-11.5 范围内的基料,更优选在 9.5-11 范围内的基料。尽管在解释 pH 对膜性能的作用上我们不希望受任何理论束缚,但似乎增加 pH 导致溶液中可溶性二氧化硅量增加。这似乎在施用涂料组合物之后具有就地影响凝胶增强的潜力。另外,pH 调节可能具有较小的适用期延长作用。当使用市售硅溶胶时,可以选择高 pH 的溶胶和/或可以调节溶胶的 pH。例如可以通过改变 Al_2O_3 的量、或通过加入影响 pH 的适用期延长剂如二甲氨基乙醇(DMAE)或通过加入稀硫酸或通过加入氢氧化钠而调节 pH。

例如,市售的 22 纳米硅溶胶通常具有的 pH 约为 8.5-9。将这些溶胶的 pH 范围增加到 10-11 显著改善了涂层性能的产生速率。

底漆优选含有锌粉和/或锌合金。该锌粉优选具有的体均粒度为 2-12 微米且最优选该锌粉为以平均粒度为 2-8 微米的锌粉市售的产品。锌粉通过电化学机理保护钢且也可形成锌腐蚀产物的保护层,从而增强涂料所提供的防腐作用。所有或部分锌粉可以被锌合金代替。锌粉和/或合金在涂料中的量通常至少为涂料体积的 10%且至多为 90%,基于干膜。锌粉和/或合金可基本为涂料的整个着色颜料或可以例如占涂料体积的至多 70%,例如 25-55%,基于干膜,该涂料也可含有辅助缓蚀剂,后者例如可以是如 US-A-5,246,488 所述的钼酸盐、磷酸盐、钨酸盐或钒酸盐,如 KR 8101300 所详述的超细二氧化钛和/或氧化锌和/或填料如硅石、煅烧粘土、硅酸铝、滑石、重晶石、云母、硅酸镁或煅烧硅酸铝。

对于包含具有平均粒度等于或低于 10 纳米的胶态二氧化硅颗粒的基料的组合物,涂料中的锌粉和/或合金量为涂料体积的 40-60%,优选 45-55%,基于干膜。对于包含具有平均粒度高于 10 纳米,例如为 12-22

纳米或 12-16 纳米的胶态二氧化硅颗粒的基料的组合物，涂料中的锌粉和/或合金量优选为 35-50%。

然而，其他颜料可以与锌基颜料结合使用。这些其他非锌颜料的实例包括导电增量剂如磷化二铁(Ferrophos[®])、云母氧化铁等。使用这些导电非锌颜料可以降低锌含量，同时维持有效的防腐作用。为了达到最佳的涂料性能，优选将增量剂充分分散于涂料组合物中。可以调节所用增量剂的类型和尺寸以获得足够的分散状态。例如，当选择增量剂颜料 Satintone(购自 Lawrence Industries)时，应使用低于 3 微米，优选低于 2 微米的平均粒度。

优选涂料的颜料体积浓度(PVC)为 40-75%。高于 75%会降低膜强度，低于 40%锌不足以提供有效的防腐作用。对于包含具有平均粒度低于 10 纳米的胶态二氧化硅颗粒的基料的组合物，PVC 优选为 55-75%，更优选为 65-75%。对于包含具有平均粒度等于或高于 10 纳米的胶态二氧化硅颗粒的基料的组合物，可以使用 PVC 为 40-65%，更优选 45-55%的涂料达到改进的早期涂料性能。

颜料体积浓度(PVC)为干漆膜中颜料的体积百分数。临界颜料体积浓度(CPVC)通常定义为在紧密体系中基料仅足以在颜料表面提供基料的完全吸附层并填充颗粒间的所有间隙的颜料体积浓度。临界颜料体积浓度可以通过用仅足以形成内聚物的亚麻油润湿干颜料来测定。该方法得到的值称为“吸油量”，由该值可以计算临界颜料体积浓度。测定吸油量的方法在《英国标准》(British Standard) 3483(BS3483)中描述。

底漆的固体含量通常为至少 15 体积%，优选 20-35 体积%。体积固体含量为基于所有存在于涂料组合物中的组分计算的理论值。涂料的粘度优选应使其可容易地通过常规涂料施涂器如喷涂器，特别是无空气喷涂器或高量低压(HVLP)喷涂器施用，得到干膜厚度低于 40 微米，优选在 12 到 25-30 微米之间的涂层。

任选地，涂料组合物可以包含其他熟练技术人员众所周知的添加剂，例如触变剂和/或流变控制剂(有机粘土、黄原胶、纤维素增稠剂、聚醚脲聚氨酯、丙烯酸类树脂等)、消泡剂(尤其当存在胶乳改性剂时)和任选的辅

助适用期延长剂，如铬酸盐(例如重铬酸钠)或叔胺(例如三乙基胺或二甲氨基乙醇)。优选的触变剂和/或流变控制剂包括 Bentone EW(购自 Elementis)，其为硅酸镁钠(有机粘土)，Bentolite WH(购自 Rockwood)，其为含水硅酸铝，Laponite RD(购自 Rockwood)，其为含水硅酸钠镁锂以及 Rheolate 425(购自 Elementis)，其为拥有专利权的丙烯酸系树脂水分散体。优选的消泡剂包括 Foamaster NDW(购自 Cognis)和 Dapro 1760(购自 Elementis)。发现因其他原因可能存在于涂料组合物中的其他化合物也可用作辅助适用期延长剂。例如，加入 molywhite 防腐颜料或苯乙烯/丁二烯胶乳可导致适用期稍微延长。优选的辅助适用期延长剂是叔胺，其对适用期延长提供无铬酸盐方案。

涂料体系通常以双组分(或更多组分)体系提供，其中各组分在涂料的施用前彻底混合。

当得到了可行适用期的组合物时，膜性能的产生速率取决于施用的涂层随后被处理的方式。

为了达到性能的快速产生，可以用膜增强溶液后处理底漆。在该方法中，将底涂层在用膜增强溶液处理前干燥到指触干的程度。

涂层性能的产生也可以通过将涂敷的基材浸入水中或在相对湿度至少为 50%，优选至少 80%的气氛中调节而加速。该方法可以进一步包括用膜强度提高溶液处理。该方法是另一专利申请的主题。

当快速干燥不成问题时，可以让未后处理的涂层在较低相对湿度，例如 25-50%相对湿度下干燥。涂层性能的产生将进行得更慢，但最终得到良好的涂层性能。

对 15-20 微米的干膜厚度(dft)涂层而言，指触干的时间通常为 15-20°C 的室温下约 10-15 分钟或 40°C 下 3-4 分钟。干燥时间也取决于空气流和膜厚度。在 35°C 和 0.5 米/秒空气流下，对 20 微米干膜厚度涂层的干燥时间约为 2 分钟。该时间可以通过增加空气温度进一步缩短。

通常而言，干燥时间可以通过增加基材温度、增加空气温度、使用空气流或通过任何其组合来缩短。

优选在 10-60°C，优选 25-50°C 的温度下在强制空气流，优选至少 0.1

米/秒的空气流中进行底涂层的干燥,尤其在涂底漆、干燥和任选的膜增强溶液的施用以在线方法进行时。对在造船厂或轧钢厂的在线施用而言达到快速干燥是非常重要的。

在底漆指触干之前施用处理溶液不能得到膜增强作用。

增强底涂层膜强度的溶液通常为无机盐的水溶液或具有含活性硅的基团的物质的溶液。膜强度的提高可以通过硬度、耐磨性和通常还有粘附力的显著增加来检测。硬度可以借助 British Standard 3900, 第 E19 部分(1999)(擦伤(gouge)涂层所需的铅笔硬度)的铅笔硬度试验测定。耐磨性可以使用往返擦洗试验测量,该试验自动擦洗涂层且可以干法进行或使用水以湿法进行。尽管干或湿耐磨性的显著增加将被认为是底涂层膜强度的增加,但我们发现根据本发明进行的处理通常同时提高干耐磨性和湿耐磨性。粘附力可以通过 British Standard 3900, 第 E6 部分(1992)所述的划格法附着力试验测量。

对于以标准干膜厚度(15-20 微米)施用的涂层,施用于底涂层的膜增强溶液的量通常为 0.005-0.2, 优选 0.01-0.08 升/米²涂底漆的表面(L/m²)。该溶液量可以有利地通过喷雾施用。不用说,后处理溶液的浓度或体积在涂料过量施用,即以>20 微米的干膜厚度施用时应增加。

以前将洗涤建议为基于碱金属硅酸盐基料的硅酸锌涂料的后处理,但这涉及施用大量的水来从 SiO₂/M₂O 比为约 3: 1-4: 1 的涂层中洗涤可溶性碱金属盐。仅喷用等量的水或以典型的线速度(即<2 分钟的接触时间)使底涂层在线通过蒸汽室并不能显著增强膜。

尽管在解释膜增强时我们不希望受任何理论的束缚,但似乎当处理溶液为无机盐水溶液时发生二氧化硅的溶解和再沉淀或该盐用作溶胶颗粒之间的增强剂。当处理溶液含有活性二氧化硅物种时,它们可以在硅溶胶颗粒之间沉积以改进其结合。我们发现当在施用于基材上时或施用前加入底漆组合物中时,相同的增强材料并不能增强所形成的底涂膜。

当任选施用的膜增强溶液为无机盐的水溶液时,其通常具有的浓度为至少 0.01M, 优选至少 0.03M。无机盐溶液的浓度可以高达 0.5M 或 1M 或甚至更高。无机盐可以是一价阳离子如碱金属或铵,二价阳离子如锌、镁、

钙、铜(II)或铁(II)，三价阳离子如铝或铈(III)，或四价阳离子如铈(IV)与一价阴离子的盐如卤酸盐，例如氟化物、氯化物或溴化物，或硝酸盐，或与多价阴离子的盐如硫酸盐或磷酸盐。也可使用上述盐的混合物。已经发现有效的无机盐溶液的实例是硫酸镁、硫酸锌、硫酸钾、硫酸铝、硫酸铁、硫酸铈(IV)、硫酸铜、氯化钠和氯化钾，但氯化物可能不是优选的，因为它们倾向于加速腐蚀。无机盐溶液的浓度以重量计优选为 0.5-20 重量%。

具有含活性硅的基团的物质的一个实例是硅酸盐。膜增强溶液可以是碱金属硅酸盐溶液，例如硅酸钾或硅酸锂，或硅酸铵溶液或可以是碱金属烷基硅羧酸盐，例如烷基硅羧酸盐(alkyl silicate)溶液。该溶液的优选浓度为 0.5-20 重量%。

当膜增强溶液为无机盐或碱金属硅酸盐的溶液时，加入的物质将增加硅酸锌底漆的盐含量。这在该涂层被罩面涂敷时将倾向于增加渗透推动力并因此在涂敷的基材被浸渍时增加渗透起泡的可能性。所施用碱金属硅酸盐的无机盐量优选低至足以使底漆基料的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比保持高于 6: 1，优选高于 8: 1 且最优选高于 10: 1。为了达到该摩尔比，对于干膜厚度为 15-20 微米的涂层，在膜增强溶液中施加的无机盐或碱金属硅酸盐量优选低于 10 克/米^2 ，基于干重，最优选低于 5 克/米^2 。

具有含活性硅的基团的物质的另一实例是烷氧基硅烷或酰氧基硅烷，例如乙酰氧基硅烷。它们例如可以是四烷氧基硅烷(原硅酸烷基酯)如四乙氧基硅烷或四异丙氧基硅烷，或三烷氧基硅烷如甲基三甲氧基硅烷(MTMS，购自 Aldrich)或双(三甲氧基硅烷)乙烷。烷氧基硅烷可以含有额外的官能基团，例如三烷氧基硅烷可以具有式 $\text{RSi}(\text{OR}^1)_3$ ，其中各 R^1 基团为 1-3C 烷基且 R 为被氨基、烷基氨基、二烷基氨基、酰胺、卤素、氨基甲酸酯基、环氧化物基团、异氰酸酯基、氮丙啶基团、磺酸酯基、羧酸酯基、磷酸酯基或羟基取代的烷基或芳基。优选的实例是氨基硅烷如三乙氧基甲硅烷基丙基胺(Aminosilane A1100，购自 Witco)、三甲氧基甲硅烷基丙基胺(Aminosilane A1110，购自 Witco)、三甲氧基甲硅烷基丙基乙二胺(Aminosilane A1120，购自 Witco)、三甲氧基甲硅烷基丙基二亚乙基三胺(Aminosilane A1130，购自 Witco)或双(三甲氧基甲硅烷基丙基)乙二胺。此

外，烷氧基硅烷可以是双(三烷氧基硅烷)，例如用-SiOR'₃基团封链端的亚烷基或聚二甲基硅烷。烷氧基硅烷可以至少部分水解，例如可以使用部分水解的四烷氧基硅烷，或水解的烷基三烷氧基硅烷或氨基烷基三烷氧基硅烷。烷氧基硅烷优选以水溶液施用，但该水溶液可以含有水混溶性有机溶剂，例如醇如乙醇。

此外，发现原硅酸酯在后处理方法中也是非常有效的性能增强剂。原硅酸四甲酯(TMOS)和原硅酸四乙酯(TEOS)的水溶液是有效的后处理剂。若在 pH 1-2 下水解 TMOS 或 TEOS，则得到更好的结果。在该 pH 下，后处理溶液的适用期甚至超过 7 天。

烷氧基硅烷或原硅酸酯在任选施用的处理溶液中的浓度优选为 1-25 重量%。烷氧基硅烷和/或原硅酸酯在任选施用的后处理溶液中的使用是优选的，因为这些化合物对该预涂底漆的水溶性盐的添加量基本上为 0。

任选施用处理溶液以及优选还将处理的底涂层干燥直到该涂层再次指触干可以在对钢涂底漆并干燥底涂层直到指触干后以在线方法进行。对于干膜厚度为 15-20 微米的涂层，若将该涂层在线处理和干燥，膜增强溶液的施用量优选为 0.005-0.2L/m² 涂底漆表面，最优选 0.08L/m² 或更低。用该量的膜增强溶液处理的该涂层的干燥时间通常在 15-20°C 下为约 5-10 分钟或在 40°C 下为约 1.5-2 分钟。干燥时间可以通过将涂底漆的基材放入气流中而进一步缩短。

通常，干燥时间可以通过增加基材温度、增加空气温度、使用空气流或任何其组合而缩短。

任选施用的处理溶液优选在 10-60°C，优选 25-50°C 的温度下以强制空气流，优选至少 0.1 米/秒的空气流施用和干燥。处理溶液可以通过标准的喷雾施用设备，例如无空气喷雾或 HVLP 喷雾，或通过简单的雾化喷雾，简单的是通过在距离施用底漆的喷枪的预涂底漆生产线之下进一步安装第二喷枪来施用。另外，该溶液可以通过使用漆雾涂敷技术施用。处理溶液可以施用于基材的两侧，例如用于造船的钢板的两侧，而不论基材如何取向；增强该膜所需的溶液体积应使该溶液可以施用于板的底侧而不流挂或滴淌。其他施用方法如通过辊施用是可能的但不是优选的。处理过的底涂

层仅需在基材上干燥且不要求任何随后的洗涤或加热；一旦处理过的底漆干燥，就可将涂敷的产品正常处理。

任选的处理方法增加了预涂底漆的硬度、内聚力和耐磨性而在罩面涂敷时没有产生起泡的缺点。此外，该处理方法加速了这些有利性能的产生。这些性能的加速产生改进了在造船厂或轧钢厂的处理和制造过程对损害的抵抗性。除了这些益处外，后处理过的涂预涂底漆的基材显示出在预涂底漆市场中所需要的性能特征，即室外暴露时耐腐蚀性长达6个月、优异的焊接/切割特性以及可用宽范围的底漆罩面涂敷而不出现起泡或针孔。

例如，当锌填充的硅溶胶涂层用膜强度提高溶液后处理时，施用涂料10分钟后的干耐磨性增加至少5倍，而湿耐磨性通常增加十倍或更多。铅笔硬度通常由2B变到H或更硬。若所施用的膜增强溶液为无机盐溶液或碱金属硅酸盐溶液，底涂层的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比例如通常可由50-200降低到15-35，但对预涂底漆而言，在15-20微米的正常干膜厚度下这仍然高于发生显著起泡的水平。若膜增强溶液为烷氧基硅烷溶液， $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 摩尔比可以维持在甚至更高的水平。处理过的底涂层可以用胺固化的环氧树脂涂料或任何其他重荷涂料如聚氨酯以100-200微米的膜厚度罩面涂敷，并在固化7天后可以在40°C浸入淡水或海水中达6个月以上(迄今为止所达到的最长试验期)而不起泡。

本发明将参照下列实施例进行描述。这些实施例意欲说明本发明而不认为以任何方式限制本发明的范围。

实施例中所用硅溶胶的溶胶尺寸通过G. W. Sears, Anal. Chem. 12, 1981(1956)所述的滴定方法测定。通过该方法测定比表面积($\text{米}^2/\text{克}$)。对于球形溶胶颗粒，将该比表面积转化成粒度。

在实施例所用氧化铝改性硅溶胶上氧化铝的重量百分数通过X射线荧光光谱法测定。

在实施例中用作原料的化合物具有下列来源：

Ludox[®] SM 浓度为30重量%、平均粒度为7纳米且 $\text{Si}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为50:1的硅溶胶，购自DuPont, pH10.3

Bindzil 25AT/360 浓度为22-27重量%、平均粒度为7纳米且 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$

摩尔比为 50: 1 的氧化铝改性硅溶胶, 购自 Akzo Nobel(Eka Chemicals), pH9.8-10

Nyacol 浓度为 40 重量%、平均粒度为 16 纳米且 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 105: 1 的硅溶胶, 购自 Akzo Nobel(Eka Chemicals), pH9.8

Nyacol Al Nyacol 的氧化铝改性形式, pH9.9

XZ 94770 50 体积%固体含量的苯乙烯/丁二烯有机胶乳, 购自 Dow Chemicals

Huber 90C 平均粒度为 0.7 微米的煅烧硅酸铝增量剂颜料, 购自 JM Huber/Marlow Chemicals

锌粉 平均粒度为 7 微米的金属粉, 购自 Trident Alloys

Molywhite 212 钼酸锌钙, 粒度为 4.1 微米的防腐颜料, 购自 Sherwin Williamms

Minex 20 平均粒度为 2.95 微米的硅酸铝钠钾增量剂颜料, 购自 North Cape Minerals

Bentone EW 硅酸钠镁触变剂, 购自 Elementis

实施例 1-5

为了检测氧化铝含量对预涂底漆适用期的影响, 制备几种固体浓度为 28 体积%的组合物。该底漆具有的颜料体积浓度为 71.0%, 为临界颜料体积浓度的 1.4 倍。

用于实施例 1 中的组合物由下列成分制备。

组分	重量%
硅溶胶	30.6
水	13.5
膨润土触变剂	0.2
锌粉	48.2
Huber 90C	7.5

对于实施例 2-5, 使用下列成分制备组合物。

组分	重量%
硅溶胶	36.0
水	8.1
膨润土触变剂	0.2
锌粉	48.2
Huber 90C	7.5

通过将硅溶胶与水 and 触变剂混合制备底漆并在施用于钢上之前立即将所得基料与颜料混合，正如硅酸锌涂料所常用的那样。将所得底漆在 35°C 和 30%相对湿度下以 15-20 微米的干膜厚度施用于 15 厘米 x10 厘米钢板上。将底漆在环境条件(20°C, 60%RH)下干燥。

适用期为所有组分混合后观察到在施用涂料 1 小时后涂层性能降低的时间。在这些试验中，在涂料施用 1 小时后测量的涂层性能降低 50%用来表示已经超过适用期。

表 1

实施例号	硅溶胶	氧化铝的重量%	适用期
1 ¹⁾	Ludox SM	-	30-60 分钟
2	Bindzil 25AT/360	0.27	4-6 小时
3	Bindzil 25AT/360	0.39	24-48 小时
4	Bindzil 25AT/360	0.49	>48 小时
5	Bindzil 25AT/360	0.69	>60 小时

¹⁾ 对比例

实施例 6-9

制备实施例 1、2、3 和 4 的预涂底漆组合物。在混合各组分 0.5、1.5、4、6 和/或 24 小时后，将组合物在 35°C 和 30%相对湿度下以 15-20 微米的干膜厚度施用于 15 厘米 x10 厘米钢板上。将底漆在环境条件(23°C, 60% RH)下干燥。

施用底漆 1 小时和 24 小时后测量施用涂层的耐磨性(往返擦洗试验)。在往返擦洗试验中用几滴水润湿表面(在湿往返擦洗情况下)，然后使用轻压力用棉绒布擦洗。来回一遍为一个往返擦洗。结果以直到涂层被除去的往返擦洗数目表示。若涂层能坚持 100 次往返擦洗，则将最终的干膜厚度

(dft)与初始值相比较。若干膜厚度减少 25%以上,则结果表达为>100。若干膜厚度减少 25%以下,则结果表达为>>100。结果如下表 2 所示。

表 2

实施 例号	硅溶胶	氧化铝的 重量%	混合和施用之 间的时间(小时)	WDR 1 小时	WDR 24 小时
6a ¹	Ludox SM	-	新制(0)	70	>>100
6b ¹	Ludox SM	-	0.5	42	>100
6c ¹	Ludox SM	-	1.5	6	14
6d ¹	Ludox SM	-	4	2	2
7a	Bindzil 25AT/360	0.27	新制(0)	60	>>100
7b	Bindzil 25AT/360	0.27	0.5	20	>>100
7c	Bindzil 25AT/360	0.27	6	13	>100
7c	Bindzil 25AT/360	0.27	24	8	24
8a	Bindzil 25AT/360	0.39	新制(0)	60	>>100
8b	Bindzil 25AT/360	0.39	0.5	53	>>100
8c	Bindzil 25AT/360	0.39	6	50	>>100
8d	Bindzil 25AT/360	0.39	24	50	>>100
9a	Bindzil 25AT/360	0.47	新制(0)	10	25
9b	Bindzil 25AT/360	0.47	0.5	8	25
9c	Bindzil 25AT/360	0.47	6	11	25
9d	Bindzil 25AT/360	0.47	24	12	27

¹⁾ 对比例

²⁾ 施用于基材上之前涂料组合物胶凝

实施例 10-13

制备实施例 1、2、3 和 4 的预涂底漆组合物。在混合各组分 0.5、1.5、4、6 和/或 24 小时后,将组合物在 35°C 和 30%相对湿度下以 15-20 微米

的干膜厚度施用于 15 厘米 x10 厘米钢板上。

在涂层干燥到指触干程度后，用部分水解的(pH=2)TEOS(原硅酸四乙酯)的 5%水溶液处理。然后将底漆在环境条件(23°C, 60%RH)下储存。用 TEOS 溶液处理 1 小时和 24 小时后测量涂层的耐磨性(往返擦洗试验)。结果如下表 3 所示。

表 3

实施 例号	硅溶胶	氧化铝的 重量%	混合和施用之 间的时间(小时)	WDR 1 小时 ³	WDR 24 小时 ⁴
10a ¹	Ludox SM	-	0.5	>100	>>100
10b ¹	Ludox SM	-	1.5	18	>100
10c ¹	Ludox SM	-	4	²	²
11a	Bindzil 25AT/360	0.27	0.5	>100	>>100
11b	Bindzil 25AT/360	0.27	6	50	>100
11c	Bindzil 25AT/360	0.27	24	24	24
12a	Bindzil 25AT/360	0.39	0.5	>100	>>100
12b	Bindzil 25AT/360	0.39	6	>100	>>100
12c	Bindzil 25AT/360	0.39	24	>100	>>100
13a	Bindzil 25AT/360	0.47	0.5	27	>>100
13b	Bindzil 25AT/360	0.47	6	30	>>100
13c	Bindzil 25AT/360	0.47	24	27	>>100

¹⁾ 对比例

²⁾ 施用于基材上之前涂料组合物胶凝

³⁾ 用 TEOS 处理 1 小时后测量的湿往返擦洗

⁴⁾ 用 TEOS 处理 24 小时后测量的湿往返擦洗

实施例 14

为了检测施用后调节涂层的不同方法的影响，由下列成分制备固体浓

度为 28 体积%的组合物。该底漆具有的颜料体积浓度为 70%，为临界颜料体积浓度的 1.06 倍。

组分	重量%
硅溶胶 Bindzil 25AT/360(0.39 重量%氧化铝)	32.5
锌	41.6
Minex 20	9.1
Molywhite 212	2.2
Bentone EW	0.2
水	12.6
XZ94770	1.8

通过将硅溶胶与水和 Bentone 混合制备底漆并在施用于钢上之前立即将所得基料与颜料混合。将所得底漆在 35°C 和 30%相对湿度下以 15-20 微米的干膜厚度施用于 15 厘米 x10 厘米钢板上。将底漆在环境条件(20°C, 60%RH)下干燥。

在实施例 14a 中，将涂层在干燥到指触干程度后用硫酸锌的 5%水溶液处理。

在实施例 14b 中，将涂敷板在 23°C, 60%RH 下储存。

在实施例 14c 中，将涂敷板在 23°C, 35%RH 下储存。

调节 10 分钟、1 小时和 24 小时后测量涂层的耐磨性(往返擦洗试验)。此外，测量铅笔硬度。结果如下表 4 所示。

表 4

实施 例号	施用后的调节	WDR/PH 10 分钟 ¹	WDR/PH 1 小时 ²	WDR/PH 24 小时 ³	WDR/PH 48 小时 ⁴
14a	5%ZnSO ₄	>>100/6H	>>100/6H	未测量	未测量
14b	23°C, 60%RH	28/2H	>>100/4H	>>100/6H	未测量
14c	23°C, 35%RH	20/HB	25/H	53/4H	>>100/4H

¹⁾ 调节 10 分钟后测量的湿往返擦洗和铅笔硬度

²⁾ 调节 1 小时后测量的湿往返擦洗和铅笔硬度

³⁾ 调节 24 小时后测量的湿往返擦洗和铅笔硬度

⁴⁾ 调节 48 小时后测量的湿往返擦洗和铅笔硬度

实施例 15 和 16

为了对大溶胶说明氧化铝改性对适用期和性能产生速率的影响, 制备固体浓度为 28 体积%且颜料体积浓度为 50%(为临界颜料体积浓度的 0.72 倍)的配方。该配方由下列成分制备。

组分	重量%
硅溶胶	35.0
锌	42.2
Minex 20	1.7
Molywhite	2.2
Bentone EW	0.2
水	15.6
XZ94770	3.1

通过使用两种不同的硅溶胶, 即用于对比例 15 的 16 纳米 Nyacol 溶胶和用于实施例 16 的 16 纳米 Nyacol Al, 由该配方制备两种底漆。在各组分混合后立即或混合 2 小时、5 小时和 24 小时后将所得底漆在 35°C 和 30% 相对湿度下以 15-20 微米的干膜厚度施用于 15 厘米 x10 厘米钢板上。将底漆在环境条件(20°C, 60%RH)下干燥。

施涂料 1 小时和 24 小时后测量涂层的耐磨性(往返擦洗试验)。此外, 测量铅笔硬度。结果如下表 5 所示。

表 5

实施例号	硅溶胶	氧化铝的重量%	混合和施用之间的时间(小时)	WDR/PH 1 小时 ²	WDR/PH 24 小时 ³
15a ¹	Nyacol 16nm	-	新制(0)	35/HB	>>100/3H
15b ¹	Nyacol 16nm	-	2	5/3B	
15c ¹	Nyacol 16nm	-	24	⁴	
16a	Nyacol Al 16nm	0.4	新制(0)	30/HB	>>100/H
16b	Nyacol Al 16nm	0.4	2	23/HB	
16c	Nyacol Al 16nm	0.4	5	18/HB	
16d	Nyacol Al 16nm	0.4	24	14/HB	

¹) 对比例

²) 施用 1 小时后测量的湿往返擦洗和铅笔硬度

³) 施用 24 小时后测量的湿往返擦洗和铅笔硬度

4) 施用于基材上之前涂料组合物胶凝

实施例 17 和 18

为了检测氧化铝处理过的溶胶的尺寸对预涂底漆膜性能的影响, 制备颜料体积浓度为 50% 的两种组合物。对于实施例 17, 组合物由下列成分制备。

组分	重量%
硅溶胶 Bindzil 25AT/360(7nm) 25.5 重量%, 在水中	50.8
锌	42.2
Minex 20	3.5
Molywhite 212	2.2
Bentone EW	0.2
水	.
XZ94770	3.1

对于实施例 18, 制备实施例 16 的组合物。将底漆在环境条件(23°C, 60%RH)下干燥。

施用 1 小时和 24 小时后测量涂层的耐磨性(往返擦洗试验)。此外, 测量铅笔硬度。结果如下表 6 所示。

表 6

实施例号	硅溶胶	溶胶尺寸	氧化铝的重量%	WDR/PH 1 小时 ¹	WDR/PH 24 小时 ²
17	Bindzil 25AT/360	7nm	0.44	25/H	>>100/3H
18	Nyacol Al	16nm	0.44	30/HB	>>100/3H

¹) 施用 1 小时后测量的湿往返擦洗和铅笔硬度

²) 施用 24 小时后测量的湿往返擦洗和铅笔硬度

实施例 19-21

为了对小溶胶说明氧化铝改性和加入二甲氨基乙醇(DMAE)作为辅助适用期延长剂对性能产生速率和适用期的影响, 制备几种组合物。底漆的

颜料体积浓度为 50.0%，为临界颜料体积浓度的 0.72 倍。

对于实施例 19，由下列成分制备固体浓度为 28 体积%的组合物。

组分	重量%
Ludox SM 7nm	46.7
锌	42.2
Minex 20	1.7
Molywhite 212	2.2
Bentone EW	0.2
水	3.9
XZ94770	3.1

对于实施例 20，由下列成分制备固体浓度为 26 体积%的组合物。

组分	重量%
Bindzil 25AT/360(7nm)(0.44 重量%氧化铝)	50.7
锌	42.2
Minex 20	1.6
Molywhite 212	2.2
Bentone EW	0.2
XZ94770	3.1

对于实施例 21，制备实施例 20 的组合物并与 DMAE 混合。DMAE 在混合物中的量为 1 重量%，基于该混合物的总重量。

施用 1 小时后测量涂层的耐磨性(往返擦洗试验)。此外，测量铅笔硬度。在这些试验中，假定施用涂料 1 小时后测量的涂层性能降低 50%表示达到了适用期。结果如下表 7 所示。

表 7

实施 例号	硅溶胶	氧化铝的 重量%	DMAE 的 重量%	混合和施用 之间的时间 (小时)	WDR/PH 1 小时 ²	适用 期
19a ¹	Ludox SM	-	-	新制(0)	33/HB	<30 分 钟
19b ¹	Ludox SM	-	-	0.5	12/B	
19c ¹	Ludox SM	-	-	1	4/B	
20a	Bindzil 25AT/360	0.44	-	新制(0)	32/HB	约 1 小 时
20b	Bindzil 25AT/360	0.44	-	0.5	26/HB	
20c	Bindzil 25AT/360	0.44	-	1	18/B	
20d	Bindzil 25AT/360	0.44	-	2	8/B	
21a	Bindzil 25AT/360	0.44	1	新制(0)	67/H	2-4 小 时
21b	Bindzil 25AT/360	0.44	1	0.5	64/H	
21c	Bindzil 25AT/360	0.44	1	1	64/HB	
21d	Bindzil 25AT/360	0.44	1	2	51/HB	
21e	Bindzil 25AT/360	0.44	1	4	29/HB	

¹⁾ 对比例

²⁾ 施用 1 小时后测量的湿往返擦洗和铅笔硬度