

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 694**

51 Int. Cl.:

C09D 183/04 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 183/06 (2006.01)
C09D 183/14 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2011 E 11825210 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015 EP 2617786**

54 Título: **Composición de recubrimiento acuosa y método para impedir la herrumbre usando dicha composición de recubrimiento acuosa**

30 Prioridad:

14.09.2010 JP 2010205319

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2015

73 Titular/es:

**CHUGOKU MARINE PAINTS, LTD. (100.0%)
1-7 Meiji-Shinkai Otake-shi
Hiroshima 739-0652, JP**

72 Inventor/es:

**OKADA, MASAMITSU y
ENDO, ISAO**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 539 694 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de recubrimiento acuosa y método para impedir la herrumbre usando dicha composición de recubrimiento acuosa

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a composición de recubrimiento acuosa, y más particularmente a una composición de recubrimiento acuosa (composición de aglutinante acuosa), que es una composición de aglutinante, o una composición de recubrimiento acuosa (composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa), que es una composición de recubrimiento antiherrumbre.

10

Además, la presente invención se refiere a un método de recubrimiento para impedir la herrumbre para una base tal como un material de acero, usando la composición de recubrimiento acuosa tal como una composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa.

15

Antecedentes de la técnica

Las composiciones de recubrimiento basadas en disolvente convencionales incluyen diversos disolventes orgánicos volátiles (disolventes orgánicos) con el fin de mejorar la dispersabilidad de un aglutinante tal como un polímero o con el fin de controlar las viscosidades de las composiciones. En la preparación de un componente basado en polímero de un aglutinante, a veces se usa un disolvente orgánico como disolvente. En este sentido, a veces se incluye el disolvente orgánico junto con el componente basado en polímero que es un aglutinante en las composiciones de recubrimiento.

20

25

Además, en composiciones de recubrimiento que incluyen un condensado de hidrólisis (poliorganosiloxano) de un compuesto de silano o un óxido metálico como aglutinante, las composiciones basadas en disolvente son las composiciones de recubrimiento convencionales. Por ejemplo, se conoce una composición de recubrimiento antiherrumbre basada en disolvente que incluye silicato de tetraetilo (aglutinante), polvo de zinc (pigmento antiherrumbre) y una gran cantidad de un disolvente orgánico.

30

En una composición de recubrimiento basada en disolvente de este tipo, el disolvente orgánico puede disolver el aglutinante de manera homogénea, y por tanto, puede reducirse el espesamiento excesivo o la aparición de una sustancia no disuelta (gel). Es decir, se cree que el disolvente orgánico contribuye a inhibir la reacción de deterioro local o reacción de descomposición de la composición de recubrimiento, siendo probable que dicha reacción tenga lugar en la parte excesivamente espesada o la sustancia no disuelta (gel). Por tanto, el disolvente orgánico puede estabilizar químicamente la composición de recubrimiento. Además, el disolvente orgánico tiene la función de mantener la baja viscosidad de la composición en virtud del efecto de dilución, y por tanto, la aplicación de la composición puede llevarse a cabo fácilmente usando diversos métodos conocidos públicamente. Además, cuando se aplica la composición de recubrimiento basada en disolvente a una base, el disolvente orgánico se vaporiza de manera eficaz de la composición aplicada, y por tanto, la composición de recubrimiento se cura en un tiempo relativamente corto para formar una película de recubrimiento.

35

40

Las composiciones de recubrimiento basadas en disolvente que incluyen un condensado de hidrólisis de un compuesto de silano como aglutinante se usan de manera favorable como composiciones aglutinantes basadas en disolvente o composiciones de recubrimiento antiherrumbre basadas en disolvente. Los usos de estas composiciones se extienden con muchas divergencias.

45

Los ejemplos de usos principales de las composiciones aglutinantes basadas en disolvente incluyen usos como agentes de recubrimiento usados para superficies de bases, tales como placa de mica, hoja laminada de vidrio, manga de vidrio, caucho, plástico y cuero, aglutinantes para amianto, agentes de curado antidispersión o agentes de refuerzo de superficie para materiales de pulverización que contienen amianto, agentes de curado primario antidispersión usados en la eliminación de materiales de pulverización que contienen amianto, pigmentos antiherrumbre basados en metal o inhibidores de la contaminación o agentes protectores de superficie, agentes de tratamiento antiincrustación basados en material de piedra o agentes hidrófugos, materiales de recubrimiento resistentes al calor, aditivos para los mismos, y aglutinantes y aditivos para diversos materiales de recubrimiento.

50

55

Los ejemplos de usos principales de las composiciones de recubrimiento antiherrumbre basadas en disolvente que incluyen un aglutinante incluyen usos como composiciones de recubrimiento para composiciones de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso y antiherrumbre primaria (grosor de la película seca: por ejemplo, de 50 a 200 μm).

60

Las composiciones de recubrimiento antiherrumbre primaria se usan para el fin de impedir temporalmente la herrumbre sobre la superficie de acero usado para automóviles, electrodomésticos, grandes estructuras de acero (barcos, puentes, plantas, etc.), contenedores para transporte, tanques de tierra, etc., durante la fabricación o construcción. Los ejemplos de las composiciones de recubrimiento antiherrumbre primaria incluyen composiciones

65

de recubrimiento antiherrumbre primaria orgánicas, tales como imprimación primaria, imprimación de resina epoxídica sin zinc e imprimación rica en zinc de resina epoxídica, y composiciones de recubrimiento antiherrumbre primaria de zinc inorgánico. De éstas, se usan ampliamente composiciones de recubrimiento antiherrumbre primaria de zinc inorgánico que tienen excelente soldabilidad.

Las composiciones de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso se usan para tanques de carga y tanques de lastre de barcos tales como barcos y buques cisterna para productos químicos para uso exclusivo de metanol. Se requiere que estos tanques de carga y tanques de lastre tengan resistencia a cargas tales como productos químicos y productos de refinado de petróleo, resistencia a la corrosión por el agua de lavado del tanque (agua dulce, agua de mar), propiedades mecánicas que pueden hacer frente de manera suficiente a esfuerzos de una placa de acero provocados por la presión del agua durante el vertido de agua de lastre o dilatación y contracción de un material de acero provocadas por un cambio de temperatura, etc., y las composiciones de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso ejercen estas propiedades excelentes. Las composiciones de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso se usan de manera favorable particularmente para tanques de lastre que se requiere que tengan resistencia a la corrosión a largo plazo por el agua de mar. Las composiciones de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso basadas en disolvente que incluyen poliorganosiloxano son inferiores a composiciones de recubrimiento basadas en resina epoxídica en cuanto a la trabajabilidad, propiedades tales como fuerza y flexibilidad de la película de recubrimiento, y características tales como resistencia a la corrosión a largo plazo. En este sentido, las composiciones de recubrimiento basadas en resina epoxídica se usan ampliamente como las composiciones de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso en la actualidad.

También se usan las composiciones de recubrimiento basadas en disolvente que incluyen un óxido metálico como aglutinante, como diversos agentes de recubrimiento aunque no se usan tanto como las composiciones de recubrimiento que incluyen poliorganosiloxano como aglutinante

Por otro lado, se han requerido recientemente contramedidas para COV (reducción del impacto ambiental) en muchos países. En este sentido, se han deseado composiciones de recubrimiento de bajo contenido en disolvente o sin disolvente.

Como medio para obtener composiciones de recubrimiento de bajo contenido en disolvente o sin disolvente, se ha propuesto, por ejemplo, una técnica para obtener composiciones de recubrimiento de alto contenido en disolvente, tal como el aumento en el contenido en sólidos de un aglutinante tal como un polímero o el uso de un monómero reactivo como diluyente.

Además, se ha estudiado una técnica para obtener composiciones de recubrimiento acuosas utilizando un método de uso, como diluyente, de agua o un agente tensioactivo en lugar de un disolvente orgánico (método de dispersión en agua, tal como método de emulsiónamiento o método de suspensión). En este método, el agente tensioactivo tiene las funciones de facilitar la dispersión un aglutinante en agua y mantener de manera favorable el estado disperso durante un determinado periodo de tiempo. La composición de recubrimiento obtenida dispersando el aglutinante en agua mediante un método compulsivo tal como un método de uso de presión mecánica en presencia de un agente tensioactivo como anteriormente, tiene buena estabilidad en los puntos de que el grado de sedimentación de componentes tales como un aglutinante en la composición de recubrimiento es bajo y el grado de espesamiento de la composición de recubrimiento es bajo, pero cuando se forma una película de recubrimiento a partir de la composición, el agente tensioactivo permanece en la película, y por tanto, a veces se deterioran las propiedades de adhesión de recubrimiento superior. Por consiguiente, se desea que el aglutinante sea soluble en agua de modo que no sea necesario usar ningún agente tensioactivo.

Por otro lado, se requiere que una composición de recubrimiento de este tipo tenga, además de la solubilidad en agua, propiedades tales como buena curabilidad y propiedades de secado cuando se forma la composición en una película, pero la compatibilidad de estas propiedades es extremadamente difícil. Además, también se requiere que una película de recubrimiento formada a partir de la composición tenga no sólo buena resistencia al agua, resistencia a la corrosión y propiedades de adhesión de recubrimiento superior sino también buenas propiedades de soldabilidad y corte, pero la compatibilidad de las mismas también es difícil.

En las circunstancias existentes, las composiciones de recubrimiento que tienen un sistema acuoso (composiciones de recubrimiento acuosas) no pueden presentar propiedades iguales a las de las composiciones de recubrimiento basadas en disolvente. Se han dado a conocer tales composiciones de recubrimiento acuosas en las bibliografías de patentes 1 a 9.

Las composiciones de recubrimiento de las bibliografías de patentes enumeradas a continuación pueden dividirse ampliamente en composiciones en las que el aglutinante es un condensado de hidrólisis (poliorganosiloxano) de un compuesto de silano (bibliografías de patentes 1 a 6) y composiciones en las que el aglutinante es un sol de óxido metálico (bibliografías de patentes 7 a 9). En las bibliografías de patentes 1 a 5, el aglutinante incluido en las composiciones de recubrimiento es un condensado de hidrólisis preparado a partir de un alcóxido silano, y en la bibliografía de patentes 6, el aglutinante incluido en la composición de recubrimiento es un condensado de hidrólisis

preparado a partir de un agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino (compuesto de silano que contiene grupo amino).

5 En la bibliografía de patentes 1 (documento JP-A-2002-121485), se dio a conocer una composición acuosa para recubrimiento anticorrosivo, que comprende silano funcional orgánico que incluye un grupo alcoxilo y que puede diluirse con agua y un agente humectante y que se usa como agente antiherrumbre para un sustrato metálico tal como un elemento de sujeción de acero.

10 En la bibliografía de patentes 2 (documento JP-A-2000-144020), se dio a conocer un agente de recubrimiento antiherrumbre en el que se incluyen ácido fosfórico, ion de ácido fosforoso o ácido hipofosforoso y un compuesto que contiene azufre que comprende un compuesto de tiocarbonilo, un compuesto de tiol, un ion de ácido persulfúrico o sulfuro, en una disolución acuosa que incluye un agente de acoplamiento de silano (por ejemplo, específicamente, diversos alcoxisilanos) y su condensado de hidrólisis.

15 En la bibliografía de patentes 3 (documento JP-A-2002-105401), se dio a conocer un agente de recubrimiento protector del tipo de dos componentes acuoso para materiales de acero, que incluye un primer componente de dispersabilidad en agua que incluye un aglutinante obtenido haciendo reaccionar un alcoxisilano que contiene grupo amino con un alcoxisilano que contiene grupo epoxi en presencia de un ácido relativamente fuerte, y un pigmento, y un segundo componente que comprende polvo de zinc finamente pulverizado.

20 En la bibliografía de patentes 4 (documento JP-A-2008-528741), se dio a conocer un polímero de siloxano (composición de aglutinante) que tiene grupo N-formilo o similar, que se obtiene mediante la reacción de un alcoxisilano que contiene grupo amino con un éster del ácido fórmico, y una composición de recubrimiento antiherrumbre que incluye la composición de aglutinante y un pigmento anticorrosivo tal como zinc.

25 En la bibliografía de patentes 5 (documento WO2008/003695), se dio a conocer una composición de recubrimiento del tipo de dos componentes que incluye, en una disolución acuosa, (a) un aglutinante acuoso (primer componente) que incluye un compuesto polimérico u oligomérico formado a partir de un compuesto de alcoxisilano tetrasustituido, un compuesto de alcoxisilano trisustituido funcional, y si es necesario, un agente de dispersión en agua de sílice coloidal, y (b) una carga reactiva (segundo componente) tal como polvo de zinc.

30 En la bibliografía de patentes 6 (documento JP-A-2008-150537), se describió una composición de recubrimiento que incluye, como aglutinante, un condensado de hidrólisis preparado mediante la reacción de un agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino (compuesto de silano que contiene grupo amino), y específicamente, se dio a conocer un material de recubrimiento antiherrumbre acuoso que incluye un agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino hidrolizable o soluble en agua como aglutinante y un pigmento metálico que comprende al menos uno de estaño y aleaciones que contienen estaño que tienen propiedades de impedir la herrumbre blanca y zinc.

40 A continuación, se describen ejemplos que usan un sol de óxido metálico como aglutinante.

45 En la bibliografía de patentes 7 (documento JP-B-1981-29904), se dio a conocer una composición de formación de película inorgánica que comprende sílice coloidal dispersable en agua, urea o tiourea, polisilicato de litio soluble en agua y polvo de zinc.

En la bibliografía de patentes 8 (documento WO2008/128932), se dio a conocer una composición de recubrimiento que incluye i) polvo de zinc y/o aleación de zinc y ii) sílice coloidal que se ha tratado en superficie con un compuesto de silano en las condiciones específicas.

50 En la bibliografía de patentes 9 (documento JP-B-2005-510584), se dio a conocer una composición de imprimación de prefabricación acuosa que incluye un sol de sílice acuoso como aglutinante, y polvo de zinc o aleación de zinc.

55 El documento JP H06 240207 da a conocer una composición de recubrimiento para metales que comprende el producto de hidrólisis de un halosilano, posiblemente en presencia de otro silano, silanol-funcional.

Lista de citas

Bibliografía de patentes

60 Bibliografía de patentes 1: documento JP-A-2002-121485

Bibliografía de patentes 2: documento JP-A-2000-144020

65 Bibliografía de patentes 3: documento JP-A-2002-105401

Bibliografía de patentes 4: documento JP-A-2008-528741

Bibliografía de patentes 5: documento WO2008/003695

Bibliografía de patentes 6: documento JP-A-2008-150537

Bibliografía de patentes 7: documento JP-B-1981-29904

Bibliografía de patentes 8: documento WO2008/128932

Bibliografía de patentes 9: documento JP-A-2005-510584

Sumario de la Invención

Problema técnico

Sin embargo, en cualquiera de las composiciones de recubrimiento acuosas de estas bibliografías de patentes, hay problemas de diversas propiedades, por ejemplo, un problema de las propiedades de secado de modo que es necesario un calentamiento o curado durante largo tiempo, tal como se describió anteriormente, y se limita la gama de aplicaciones de uso.

En primer lugar, cuando el aglutinante es un condensado de hidrólisis de un compuesto de alcoxisilano, un subproducto formado tras la hidrólisis es un alcohol, y el subproducto tiene bajas propiedades de corrosión y propiedades de irritación y tiene alta volatilidad, de modo que puede eliminarse fácilmente mediante destilación o similar, y el condensado de hidrólisis puede purificarse fácilmente, tal como se describe en las bibliografías de patentes 1 a 5. Además, existe la ventaja de que el condensado de hidrólisis puede prepararse mediante un recipiente de reacción o un dispositivo de reacción en el que la reacción de hidrólisis o almacenamiento se lleva a cabo simplemente, pero al obtener un condensado de hidrólisis de alto peso molecular, el grado de libertad en el diseño de un producto no es tan alto debido a que la reactividad del compuesto de silano es baja. Es decir, en el caso de la reacción de hidrólisis sólo de un compuesto de alcoxisilano, el número de grupos alcoxisililo que experimentan la reacción en una molécula es pequeño, y por tanto, hay problemas en el diseño molecular de modo que el aumento del peso molecular es difícil (peso molecular promedio en número: de aproximadamente varios cientos) e incluso si se pretende que se prepare un cohidrolizado que tiene una distribución de peso molecular limitada a partir de varias clases de alcoxisilanos como sustancias de partida, la distribución de peso molecular se amplía y la razón de unidades constituyentes del cohidrolizado difiere en gran medida de la razón de mezclado de las sustancias de partida. Por tanto, es difícil obtener un cohidrolizado que tenga una estructura molecular deseada. Además, debido a tales problemas, cualquiera de las composiciones de recubrimiento acuosas resultantes no puede adquirir excelentes propiedades bien equilibradas de las propiedades de secado (propiedades de curado), resistencia al agua, resistencia a la corrosión, resistencia de la película de recubrimiento, etc. Además, las composiciones de recubrimiento antiherrumbre acuosas (composiciones de recubrimiento acuosas para antiherrumbre primaria, composiciones de recubrimiento acuosas de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso) que incluye un aglutinante de este tipo puede presentar sólo propiedades insuficientes en no sólo las propiedades anteriores sino también propiedades antiherrumbre, propiedades de película de recubrimiento superior (propiedades de recubrimiento superior) y soldabilidad.

Cuando el aglutinante es un condensado de hidrólisis de un alcoxisilano que contiene grupo amino, las acciones del grupo amino como catalizador de reacción para promover excesivamente de ese modo una reacción de formación de condensado de hidrólisis en la preparación del aglutinante (condensado de hidrólisis), tal como se da a conocer en la bibliografía de patentes 3. En este sentido, hay una posibilidad de aparición de problemas tales como gelificación durante la reacción o el almacenamiento. Por tanto, es difícil controlar el peso molecular del condensado de hidrólisis obtenido mediante el uso del alcoxisilano que contiene grupo amino. Además, cuando el peso molecular es demasiado alto, es difícil dispersar el condensado de hidrólisis resultante en agua. Por otro lado, cuando el peso molecular es bajo, o cuando la concentración de un componente de aglutinante, que se obtiene promoviendo la reacción de hidrólisis a una baja concentración de silano de materia prima con el fin de reducir la aparición de la gelificación, es bajo, se produce un problema de modo que el condensado de hidrólisis resultante no puede presentar propiedades de curado/propiedades de secado y resistencia al agua satisfactorias de una película de recubrimiento.

Cuando el aglutinante no es un condensado de hidrólisis de un compuesto de alcoxisilano sino un condensado de hidrólisis de un silano que contiene grupo amino, la interacción entre un grupo amino, que se deriva del silano que contiene grupo amino y está presente en el aglutinante, y un pigmento antiherrumbre tal como zinc se vuelve fuerte, tal como se describe en la bibliografía de patentes 6. Se dice que cuando el objeto de recubrimiento es un material de acero o similar, se ioniza un átomo de hierro para formar herrumbre, pero se ioniza el zinc mediante un ácido, y el ion zinc formado inhibe la ionización del átomo de hierro para presentar de ese modo acción antiherrumbre. El grupo amino derivado del silano que contiene grupo amino e incluido en el aglutinante experimenta interacción con zinc (se cree que el zinc que es un metal anfótero forma probablemente un complejo o una sustancia análoga al mismo junto con el grupo amino) para inhibir de ese modo la ionización eficaz de zinc, y como resultado, la posibilidad de afectar

la acción antiherrumbre del zinc se vuelve alta. Es decir, el condensado de hidrólisis que se obtiene a partir del alcoxilano que contiene grupo amino con el fin de conferir solubilidad en agua tiene una ventaja de buena solubilidad en agua, pero debido al uso del alcoxilano que contiene grupo amino, se reduce el efecto antiherrumbre que es el objeto original, lejos de mejorarse. Por tanto, no puede decirse necesariamente que tal composición es eficaz.

Se cree que cuando el aglutinante es un sol de óxido inorgánico, hay margen para la mejora en las propiedades, tales como propiedades de secado, propiedades de curado, resistencia al agua, propiedades anticorrosión y resistencia de la película de recubrimiento, tal como se da a conocer en las bibliografías de patentes 6 a 9.

Particularmente, cuando una superficie de una película de recubrimiento (capa de recubrimiento) formada a partir de una composición de recubrimiento acuosa de este tipo que incluye un silicato de metal alcalino (mezcla de óxido de silicio y óxido de metal alcalino) tal como se da a conocer en la bibliografía de patentes 7 se recubre adicionalmente con un material de recubrimiento superior para formar una película de recubrimiento superior, se producen diversos problemas atribuibles a la acción (alcalinidad) de metal alcalino que permanece sobre la superficie de la capa de recubrimiento. Por ejemplo, se produce una ampolla de la película de recubrimiento superior, o cuando se incluye zinc en la composición de recubrimiento acuosa, se produce herrumbre blanca debido a la corrosión del zinc. Debido a tales problemas, se necesita por separado el trabajo de retirada para retirar la película de recubrimiento de la composición de recubrimiento acuosa de la base antes del recubrimiento con el material de recubrimiento superior. La presencia de este trabajo de retirada es muy desventajosa debido a que aumenta seguramente en una etapa el procedimiento de recubrimiento superior. Además, para los clientes que en general usan un método en el que se adopta preferentemente un material de recubrimiento que es una composición de recubrimiento de alto rendimiento y puede inhibir la aparición de herrumbre blanca y no se adopta el trabajo de retirada, no puede decirse que la composición anterior sea una composición que satisface de manera suficiente los requisitos de los clientes.

Además en el caso en el que el aglutinante es vidrio soluble o un sol de sílice acuoso tal como un agente de dispersión en agua de sílice coloidal (por ejemplo, bibliografías de patentes 8 y 9) y el pH del aglutinante está en el lado alcalino debido a que se incluye un compuesto de amonio en exceso o una gran cantidad de un óxido de metal alcalino en el aglutinante, se producen los mismos problemas que anteriormente.

Con el fin de hacer frente a tales problemas convencionales, los presentes inventores han estudiado de manera concienzuda, y como resultado, han encontrado que pueden resolverse los problemas convencionales usando, como aglutinante en una composición de recubrimiento, un condensado de hidrólisis obtenido sometiendo un compuesto de silano específico (como silano de materia prima), tal como acetoxisilano, cetoxima-silano o clorosilano que es mejor evitar debido a que genera gas de cloruro de hidrógeno corrosivo e irritante durante la reacción aunque su reactividad es extremadamente alta, a reacción de hidrólisis y reacción de condensación en las condiciones de pH específicas. Por tanto, se ha logrado la presente invención.

Es decir, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de recubrimiento acuosa que puede ejercer el efecto de que la composición, mientras se usa agua como disolvente de dilución, puede formar una película de recubrimiento que tiene excelentes propiedades de secado, propiedades de curado y propiedades de película de recubrimiento (resistencia de la película de recubrimiento) bien equilibradas casi iguales a las de una película de recubrimiento formada a partir de una composición de recubrimiento basada en disolvente convencional usando un disolvente orgánico como diluyente, y no pudiendo lograrse dicho efecto mediante composiciones de recubrimiento acuosas convencionales.

En particular, puede proporcionarse una composición de aglutinante y una composición de recubrimiento antiherrumbre, pudiendo esperarse que cada una de ellas presente interacción entre un grupo funcional residual de un condensado de hidrólisis y un sol de óxido metálico cuando la composición incluye el condensado de hidrólisis obtenido sometiendo un compuesto de silano específico tal como clorosilano a reacción de hidrólisis y reacción de condensación en presencia de un sol de óxido metálico, y pudiendo formar cada uno de ellos una película de recubrimiento que tiene mayor resistencia.

Solución del problema

La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención comprende un aglutinante (A) y agua (B), en la que el aglutinante (A) comprende un condensado de hidrólisis obtenido sometiendo una materia prima de silano (a) que incluye un compuesto de silano (a1) representado por la siguiente fórmula (I) a reacción de hidrólisis y reacción de condensación en las condiciones de pH de 0,4 a 8,0;



en la que R^{1a} a R^{6a} son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a 5 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono, $Z-R^{7a}$ (Z es un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo acriloxilo, un grupo metacriloxilo o un grupo polioialquileo representado por $R^aO-(R^bO)_c$ - (R^a es un átomo de hidrógeno o un

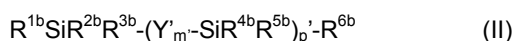
grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, R^b es un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono, y c es un número entero de 1 a 15), y R^{7a} es un grupo alquileo de 1 a 10 átomos de carbono), u -OR^{8a} (R^{8a} es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono),

5 al menos uno de R^{1a} a R^{6a} es un átomo de halógeno,

Y es un átomo de oxígeno o un grupo alquileo de 1 a 10 átomos de carbono,

m es 0 ó 1, y p es un número entero de no menos de 0.

10 En la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención, la materia prima de silano (a) comprende un compuesto de silano (a2) representado por la siguiente fórmula general (II) además del compuesto de silano (a1);



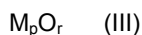
15 en la que R^{1b} a R^{6b} son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a 5 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono, Z-R^{7b}- (Z es un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo acriloxilo, un grupo metacriloxilo o un grupo polioxialquileo representado por R^aO-(R^bO)_c- (R^a es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, R^b es un grupo alquileo de 2 a 4 átomos de carbono, y c' es un número entero de 1 a 15), y R^{7b} es un grupo alquileo de 1 a 10 átomos de carbono), -OR^{8b} (R^{8b} es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono), un grupo hidroxilo o un grupo acilo,

20 al menos uno de R^{1b} a R^{6b} es un grupo hidroxilo, un grupo -OR^{8b} (R^{8b} es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono), Z-R^{7b}- (Z es un grupo epoxi, y R^{7b} es un grupo alquileo de 1 a 10 átomos de carbono), o un grupo acilo,

25 Y' es un átomo de oxígeno o un grupo alquileo de 1 a 10 átomos de carbono,

30 m' es 0 ó 1, y p' es un número entero de no menos de 0, en la que el agua (B) se mezcla en una cantidad de 100 a 10.000 partes en peso basándose en 100 partes en peso del aglutinante (A).

35 En la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención, el aglutinante (A) comprende preferiblemente un condensado de hidrólisis y un óxido metálico representado por la siguiente fórmula química (III), en la que el condensado de hidrólisis se obtiene sometiendo la materia prima de silano (a) a reacción de hidrólisis y reacción de condensación en presencia de un sol de óxido metálico (C) que comprende el óxido metálico;



40 en la que M es Si, Al o Ti, y p y r son cada uno independientemente un número entero de 1 a 3.

45 En la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención, al menos uno de R^{1a} a R^{6a} en la fórmula (I) es preferiblemente un átomo de cloro desde los puntos de vista de que es excelente en cuanto a reactividad de hidrólisis y reactividad de deshidrocondensación y se obtiene finalmente una composición de recubrimiento acuosa que tiene los efectos deseados.

50 En la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención, al menos uno de R^{1b} a R^{6b} en la fórmula general (II) es preferiblemente un grupo glicidoxilo desde los puntos de vista de solubilidad en agua y estabilidad en almacenamiento.

55 En la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención, Y en la fórmula (I) es preferiblemente un grupo alquileo de 1 a 10 átomos de carbono.

En la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención, el sol de óxido metálico (C) es preferiblemente un sol de anhídrido silícico.

60 En la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención, el sol de anhídrido silícico es preferiblemente un sol de sílice pirogénica.

65 En la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención, es preferible que el sol de óxido metálico (C) sea un agente de dispersión en agua de sílice coloidal, y el agente de dispersión en agua de sílice coloidal tenga un pH de no más de 7 y un contenido en Na₂O de no más de 400 ppm.

En la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención, el sol de óxido metálico (C) es preferiblemente un sol que comprende alúmina pirogénica o titanina pirogénica.

Es preferible que la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención comprenda además un pigmento

y que la razón ((PVC)/(CPVC)) de la concentración de pigmento en volumen (PVC) con respecto a la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC) en la composición de recubrimiento acuosa sea preferiblemente mayor de 1.

5 La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención comprende además preferiblemente un pigmento antiherrumbre (D).

En la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención, el pigmento antiherrumbre (D) incluye preferiblemente polvo de zinc y/o polvo de aleación de zinc que tiene un diámetro medio de partícula de 2 a 20 μm .

10 La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención comprende además preferiblemente molibdeno metálico y/o un compuesto de molibdeno como inhibidor de herrumbre blanca (E).

15 La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención se usa preferiblemente como composición de aglutinante.

La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención se usa preferiblemente como composición de recubrimiento antiherrumbre.

20 La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención es preferiblemente una composición de recubrimiento para antiherrumbre primaria.

La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención es preferiblemente una composición de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso.

25 El método de recubrimiento para impedir la herrumbre primaria para un material de acero de la presente invención comprende aplicar la composición de recubrimiento para impedir la herrumbre primaria a una superficie de un material de acero y entonces curar la composición de recubrimiento aplicada para formar una película de recubrimiento antiherrumbre primaria.

30 El método de recubrimiento para impedir la herrumbre para un material de acero de la presente invención comprende aplicar la composición de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso a una superficie de un material de acero y entonces curar la composición de recubrimiento aplicada para formar una película de recubrimiento antiherrumbre de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso.

35 La estructura de acero de la presente invención tiene, sobre una superficie de un material de acero, una película de recubrimiento antiherrumbre primaria formada a partir de la composición de recubrimiento para impedir la herrumbre primaria.

40 La estructura de acero de la presente invención tiene, sobre una superficie de un material de acero, una película de recubrimiento antiherrumbre de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso formada a partir de la composición de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso.

Efectos ventajosos de la invención

45 La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención puede presentar el efecto de que la composición, mientras se usa agua como disolvente de dilución, puede formar una película de recubrimiento que tiene excelentes propiedades de secado, propiedades de curado y propiedades de película de recubrimiento (resistencia de la película de recubrimiento) bien equilibradas casi iguales a las de una película de recubrimiento formada a partir de una composición de recubrimiento basada en disolvente convencional usando un disolvente orgánico como diluyente, y no pudiendo lograrse dicho efecto mediante composiciones de recubrimiento acuosas convencionales.

50 Cuando la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención se usa como composición de recubrimiento antiherrumbre, la composición de recubrimiento antiherrumbre puede presentar el efecto de que la composición, mientras se usa agua como disolvente de dilución, proporciona una película de recubrimiento antiherrumbre que tiene propiedades tanto de soldabilidad excelentes como de corte excelentes casi iguales a las de una película de recubrimiento formada a partir de una composición de recubrimiento basada en disolvente antiherrumbre convencional, mientras que se mantienen las propiedades antiherrumbre inherentes en un pigmento antiherrumbre tal como zinc, y no pudiendo lograrse dicho efecto mediante películas de recubrimiento formadas a partir de composiciones de recubrimiento acuosas convencionales.

55 El método para impedir la herrumbre de la presente invención puede formar, sobre una superficie de una base tal como un material de acero, una película de recubrimiento antiherrumbre que tiene propiedades tanto de soldabilidad excelentes como de corte excelentes casi iguales a las de una película de recubrimiento antiherrumbre formada a partir de una composición de recubrimiento antiherrumbre basada en disolvente, mientras que se mantienen las propiedades antiherrumbre inherentes en un pigmento antiherrumbre tal como zinc.

60 El método para impedir la herrumbre de la presente invención puede formar, sobre una superficie de una base tal como un material de acero, una película de recubrimiento antiherrumbre que tiene propiedades tanto de soldabilidad excelentes como de corte excelentes casi iguales a las de una película de recubrimiento antiherrumbre formada a partir de una composición de recubrimiento antiherrumbre basada en disolvente, mientras que se mantienen las propiedades antiherrumbre inherentes en un pigmento antiherrumbre tal como zinc.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista que muestra un diagrama de IR (tras deshidratación) de una composición de aglutinante del ejemplo 1.

La figura 2 es una vista que muestra un diagrama de CPG (tras deshidratación) de una composición de aglutinante del ejemplo 1.

La figura 3 es una vista que muestra un diagrama de Si²⁹-RMN de una composición de aglutinante del ejemplo 1.

La figura 4 es una vista que muestra un diagrama de IR (tras deshidratación) de una composición de aglutinante del ejemplo 2.

La figura 5 es una vista que muestra un diagrama de CPG (tras deshidratación) de una composición de aglutinante del ejemplo 2.

La figura 6 es una vista que muestra un diagrama de IR (tras deshidratación) de una composición de aglutinante del ejemplo 3.

La figura 7 es una vista que muestra un diagrama de CPG (tras deshidratación) de una composición de aglutinante del ejemplo 3.

La figura 8(a) es un grupo de vistas que muestran placas pulidas con chorro de arena (placa superior y placa inferior) (placas de acero para prueba de soldadura y partes recubiertas) usadas en una prueba de soldabilidad de una película de recubrimiento superior formada a partir de una composición de recubrimiento antiherrumbre primaria de un ejemplo o un ejemplo comparativo, y la figura 8(b) es un grupo de vistas que muestran una realización de soldadura (esquema del método de soldadura) llevado a cabo en una prueba de soldabilidad de una película de recubrimiento superior.

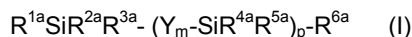
Descripción de realizaciones

La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención comprende un aglutinante (A) y agua (B), en la que el aglutinante (A) comprende un condensado de hidrólisis obtenido sometiendo una materia prima de silano (a) que comprende el compuesto de silano (a1) específico descrito anteriormente a reacción de hidrólisis y reacción de condensación en las condiciones de pH de 0,4 a 8,0.

Aglutinante (A)

El aglutinante (A) comprende un condensado de hidrólisis obtenido sometiendo una materia prima de silano (a) que comprende un compuesto de silano (a1) representado por la siguiente fórmula general (I) a reacción de hidrólisis y reacción de condensación en las condiciones de pH de 0,4 a 8,0. En el presente documento, el aglutinante (A) puede comprender, además del condensado de hidrólisis, componentes arbitrarios excepto agua, cuando sea necesario, o puede ser un aglutinante que se compone sólo del condensado de hidrólisis.

La materia prima de silano (a) puede comprender, además del compuesto de silano (a1), tales compuestos de silano distintos del compuesto de silano (a1) tal como se describirá más adelante (compuesto de silano (a2), compuesto de silano (a3), etc.), cuando sea necesario.



En la fórmula (I), R^{1a} a R^{6a} son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a 5 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono, Z-R^{7a}- (Z es un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi (por ejemplo, grupo glicidoxilo, grupo 3,4-epoxiciclohexilo o similar), un grupo acriloxilo, un grupo metacriloxilo o un grupo polioxialqueno representado por R^aO-(R^bO)_c- (R^a es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, R^b es un grupo alqueno de 2 a 4 átomos de carbono, y c es un número entero de 1 a 15), y R^{7a} es un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono), u -OR^{8a} (R^{8a} es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono), y

al menos uno de R^{1a} a R^{6a} es un átomo de halógeno.

Y es un átomo de oxígeno o un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono.

m es 0 ó 1, y p es un número entero de no menos de 0.

La materia prima de silano (a) puede ser una que se compone sólo de un compuesto de silano (a1) (es decir, en 100

partes en peso de la materia prima de silano (a), el compuesto de silano (a1) puede incluirse en una cantidad de 100 partes en peso), tal como se describió anteriormente. Sin embargo, con el fin de que (1) puedan impedirse el avance rápido de la reacción de condensación de hidrólisis provocado por una reactividad excesivamente alta entre el compuesto de silano (a1) y el agua y la formación de productos insolubles en agua tales como una sustancia de tipo gel, o con el fin de que (2) pueda obtenerse una reactividad apropiada y puede lograrse la introducción de un grupo funcional apropiado, o desde el punto de vista de que (3) pueda obtenerse un compuesto que tiene un peso molecular y una estructura apropiados y se obtenga una composición de recubrimiento acuosa que puede formar una película de recubrimiento que puede presentar finalmente los efectos deseados (por ejemplo, mejora en la adhesión a la base y resistencia de la película de recubrimiento), la materia prima de silano comprende preferiblemente el compuesto de silano (a2) descrito más adelante además del compuesto de silano (a1).

Desde los puntos de vista de mejora en cuanto a la dispersabilidad del aglutinante (A) y un pigmento entre sí, el refuerzo de una película de recubrimiento formada a partir de la composición de recubrimiento y la reducción de costes disminuyendo la cantidad de un compuesto de silano relativamente caro usado, el aglutinante (A) comprende preferiblemente un condensado de hidrólisis y el óxido metálico, en el que el condensado de hidrólisis se obtiene sometiendo la materia prima de silano (a) a reacción de hidrólisis y reacción de condensación en presencia del sol de óxido metálico (C) descrito más adelante.

Cuando la materia prima de silano (a) sólo incluye el compuesto de silano (a1), el condensado de hidrólisis resultante es un condensado de hidrólisis individual que tiene unidades constituyentes derivadas del compuesto de silano (a1). Cuando la materia prima de silano (a) incluye el compuesto de silano (a2), etc., además del compuesto de silano (a1), el condensado de hidrólisis resultante es un condensado de hidrólisis que tiene unidades constituyentes derivadas de los compuestos de silano (a1) y (a2), etc. Cuando se prepara el condensado de hidrólisis sometiendo la materia prima de silano (a) a reacción de hidrólisis/condensación en presencia del sol de óxido metálico (C) descrito más adelante, el aglutinante (A) es una sustancia compuesta que comprende el condensado de hidrólisis resultante y un óxido metálico que se incluye en el sol de óxido metálico (C).

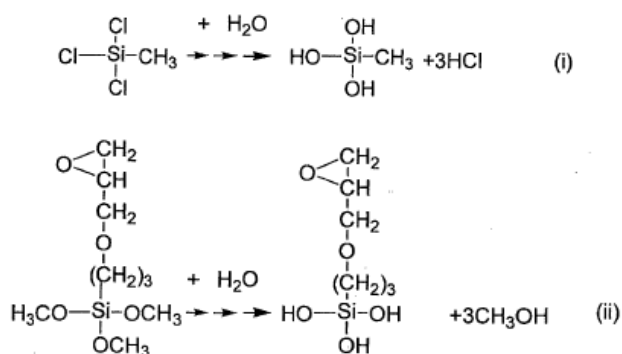
El producto de preparación que comprende el condensado de hidrólisis preparado es habitualmente una disolución acuosa transparente (en el caso en el que el condensado de hidrólisis es soluble en agua) o una dispersión en agua opaca de color blanco (en el caso en el que el condensado de hidrólisis es ligeramente soluble en agua y dispersable en agua).

En la reacción de hidrólisis y la reacción de condensación de la materia prima de silano (a), el pH del sistema es de 0,4 a 8,0, y desde el punto de vista de que se mejoren adicionalmente estas propiedades de secado y curabilidad de la película de recubrimiento y propiedades de la película de recubrimiento (resistencia de la película de recubrimiento) de la película de recubrimiento seca, el pH es preferiblemente de 0,7 a 6,0, más preferiblemente de 0,9 a 5,0. En el presente documento, estas condiciones de pH indican que la materia prima de silano (a) experimenta reacción de condensación/ hidrólisis a un pH del intervalo específico anterior constantemente a través de la reacción, y significa que el pH no se desvía del intervalo anterior desde el comienzo hasta el final de la reacción.

En el caso en el que el aglutinante (A) comprende un óxido metálico y un condensado de hidrólisis obtenido sometiendo la materia prima de silano (a) a reacción de hidrólisis y reacción de condensación en presencia del sol de óxido metálico (C) descrito más adelante, y en el caso en el que el pH en la reacción de hidrólisis y la reacción de condensación de la materia prima de silano (a) se desvía del intervalo anterior y es menor que el límite inferior, tiende a tener lugar agregación de partículas coloidales del óxido metálico. Además en el caso en el que el pH se desvía del intervalo anterior y es mayor que el límite superior, tiende a tener lugar agregación de partículas coloidales del óxido metálico. Si el pH en la reacción de hidrólisis y la reacción de condensación de la materia prima de silano (a) se desvía del intervalo anterior, tiende a tener lugar agregación de partículas coloidales del óxido metálico, tal como se describió anteriormente, y este fenómeno se atribuye a la reducción de la estabilidad (es decir, estabilidad en almacenamiento) de partículas coloidales del óxido metálico, y como resultado, a veces se deteriora la estabilidad (es decir, estabilidad en almacenamiento) del aglutinante.

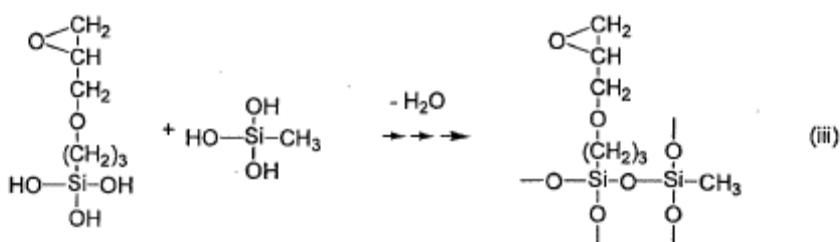
La presente invención se describe a continuación tomando, como ejemplo, un procedimiento en el que se somete la materia prima de silano (a) que comprende metiltriclorosilano como el compuesto de silano (a1) y que comprende γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano como el compuesto de silano (a2) descrito más adelante a reacción de hidrólisis y reacción de condensación para formar un aglutinante (A) que es un condensado de hidrólisis. Las reacciones indicadas mediante las siguientes fórmulas de reacción química (i) a (iii) corresponden a las reacciones en el ejemplo 2 descrito más adelante.

Tal como se indica mediante las siguientes fórmulas de reacción química (i) y (ii), metiltriclorosilano y γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano se hidrolizan cada uno para formar un grupo silanol (grupo Si-OH). Se cree que estas reacciones de hidrólisis no avanzan de una vez sino que avanzan gradualmente en general.



Posteriormente, tal como se indica mediante la siguiente fórmula de reacción (iii), se lleva a cabo la reacción de deshidrocondensación entre grupo hidroxilo de grupos silanol (grupos Si-OH) formados a través de las formulas de reacción (i) y/o (ii) anteriores para formar un enlace siloxano (Si-O-Si). En la siguiente fórmula de reacción (iii), se muestra un enlace siloxano formado mediante reacción de deshidrocondensación del grupo silanol formado a través de la fórmula de reacción (i) con el grupo silanol formado a través de la fórmula de reacción (ii) sólo en una posición, y se omite por conveniencia la descripción específica de otros enlaces siloxano. Los grupos silanol pueden experimentar reacción de deshidrocondensación al azar para formar enlaces siloxano, sin distinción entre grupos silanol derivados de la fórmula de reacción (i) y los derivados de la fórmula de reacción (ii).

Por tanto, un gran número de enlaces siloxano se forman (es decir, se aumenta el peso molecular) para formar un condensado de hidrólisis.



Puede controlarse el pH mediante un compuesto de silano (como el compuesto de silano (a1)) que tiene un grupo ácido, tal como un grupo ácido acético (CH_3COO^-), y un átomo de halógeno unido directamente a un átomo de Si, tal como un átomo de cloro. Puesto que un compuesto de silano de este tipo experimenta reacción de hidrólisis para producir un haluro de hidrógeno tal como cloruro de hidrógeno o una sustancia ácida tal como ácido acético, como subproducto, puede disminuirse fácilmente el pH. Cuando se usa el sol de óxido metálico (C), puede controlarse el pH anterior mediante el pH del sol, tal como se describirá más adelante.

En la presente invención, se somete el compuesto de silano específico a reacción de hidrólisis/deshidrocondensación en las condiciones específicas, y por tanto, la reacción de hidrólisis y la reacción de condensación avanzan de manera suficiente para obtener un condensado de hidrólisis incluso en las condiciones no catalíticas. Sin embargo, siempre que el pH no se desvíe del intervalo anterior, pueden añadirse al sistema de reacción catalizadores, por ejemplo, catalizadores ácidos, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido fórmico, arcilla activada y zeolita, catalizadores alcalinos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco e hidróxido de tetraamonio, compuestos organometálicos, tales como dilaurato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octoato estannoso, titanato de diisopropoxi-bis-acetilacetona, butirato de aluminio e isopropilato de aluminio, y óxidos metálicos, tales como óxido de hierro y óxido de zinc.

Cuando la materia prima de silano (a) se compone sólo del compuesto de silano (a1), puede someterse la materia prima de silano a reacción de hidrólisis y reacción de condensación en un disolvente orgánico tal como alcohol, cuando sea necesario. En este caso, el aglutinante (A) comprende un disolvente orgánico junto con el condensado de hidrólisis, y puede prepararse la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención usando un aglutinante (A) de este tipo que comprende un disolvente orgánico. Sin embargo, con el fin de mantener el punto de inflamación en un alto nivel o con el fin de hacer frente a COV (para reducir el impacto ambiental), es preferible preparar la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención usando un aglutinante (A) del cual se ha eliminado un disolvente orgánico mediante medios de eliminación, tales como eliminación mediante adsorción en zeolita sintética o eliminación mediante destilación o destilación a vacío.

Mediante el uso apropiado de un reactor disponible comercialmente, la reacción de hidrólisis y la reacción de

condensación se llevan a cabo de manera segura y eficaz. Un reactor de este tipo se selecciona según la productividad y el rendimiento. Como el reactor, puede mencionarse un reactor discontinuo o un reactor del tipo de reacción en continuo, y puede usarse un reactor de una combinación de los mismos.

5 El tiempo para la reacción de hidrólisis y la reacción de condensación del compuesto de silano (a1) incluido como la materia prima de silano (a) (puede incluirse compuesto de silano (a2), etc., cuando sea necesario) está preferiblemente en el intervalo de 1 hora a 18 horas, más preferiblemente de 3 horas a 10 horas. El tiempo para la reacción de hidrólisis y la reacción de condensación está en el intervalo anterior, el compuesto de silano (a1), el compuesto de silano (a2), etc. pueden experimentar reacción de hidrólisis con agua en las condiciones apropiadas, y
10 en la etapa de envejecimiento posterior a, por ejemplo, de 50°C a 70°C, pueden completarse la reacción de hidrólisis y la reacción de condensación. Sin embargo, cuando la escala de la reacción (recipiente) es de hasta de 2 kl a 10 kl, el tiempo para la reacción a veces se extiende debido a una diferencia en la eficiencia de transferencia térmica de calentamiento o enfriamiento. Cuando la reacción se lleva a cabo de manera continua mediante un dispositivo de reacción en continuo en el que está integrado un elemento de mezclado tal como un mezclador estático, el tiempo
15 de reacción no está restringido específicamente.

Si el tiempo de reacción es extremadamente corto (por ejemplo, de aproximadamente 1 hora o más corto), no se obtiene un compuesto que tenga un peso molecular suficiente, y particularmente cuando el aglutinante (A) comprende un condensado de hidrólisis y un óxido metálico, en el que el condensado de hidrólisis se obtiene sometiendo la materia prima de silano (a) a reacción de hidrólisis y reacción de condensación en presencia del sol de óxido metálico (C) descrito más adelante, se reduce la estabilidad del óxido metálico (se produce agregación del óxido metálico) para provocar gelificación. Por otro lado, si el tiempo de reacción es excesivamente largo, se acompaña de una reacción de deterioro térmica acompaña, y como resultado, se obtiene un producto que tiene mala estabilidad en almacenamiento o se provoca gelificación.
20

Desde los puntos de vista de asegurar una velocidad de reacción apropiada y evitar la reacción de deterioro térmica, la temperatura de reacción de la reacción de hidrólisis y la reacción de condensación está preferiblemente cerca de 3 a 90°C, más preferiblemente 5 a 80°C, aún más preferiblemente de aproximadamente 8 a 70°. A medida que se eleva la temperatura de reacción, la reacción en las condiciones anteriores avanza en un periodo de tiempo más corto. Por otro lado, a medida que se disminuye la temperatura de reacción, se requiere un periodo de tiempo más largo.
25
30

En la preparación del condensado de hidrólisis, un haluro de hidrógeno formado a partir del compuesto de silano (a1), tal como cloruro de hidrógeno, experimenta una generación de calor considerable cuando se disuelve en agua, de modo que se considera el intervalo de la temperatura de reacción de modo que pueda controlarse tal generación de calor. Por ejemplo, es necesario controlar de manera apropiada la tasa de alimentación (tasa de goteo en el caso de adición gota a gota usando un embudo) del compuesto de silano al recipiente de reacción. Sin embargo, en el caso de un dispositivo de enfriamiento que tiene una capacidad de enfriamiento satisfactoria, por ejemplo, un dispositivo de enfriamiento que tiene un medio de enfriamiento de una temperatura inferior a la del agua industrial, tal como refrigerador o salmuera, no es necesario cuestionar la tasa de alimentación, y la temperatura de reacción se determina de manera apropiada teniendo en cuenta la reactividad del compuesto de silano, etc. En cualquiera de los casos en los que se completa la reacción en un corto periodo de tiempo y el caso en el que la reacción se lleva a cabo de manera suficiente a lo largo de un periodo de tiempo prolongado, se observa una pequeña diferencia en la una distribución de peso molecular. Sin embargo, en muchos casos no se observa una diferencia notable en la estabilidad en almacenamiento del condensado de hidrólisis resultante y las propiedades de una película de recubrimiento formada mediante el uso de un aglutinante que comprende el condensado de hidrólisis, tales como las propiedades de curado y la resistencia de la película de recubrimiento.
35
40
45

El peso molecular promedio en número del condensado de hidrólisis (medido mediante CPG (específicamente, véase "(2) condiciones de medición de CPG" del "<Método de evaluación, criterios de evaluación>") descrito más adelante) es habitualmente de 140 a 500.000, preferiblemente de 200 a 100.000, más preferiblemente de 300 a 30.000. Cuando el peso molecular está en un intervalo de este tipo, el condensado de hidrólisis puede presentar, como aglutinante, un nivel satisfactorio de propiedades de secado y curabilidad de una película de recubrimiento mientras que se mantiene la solubilidad en agua.
50
55

Cuando el producto de reacción que comprende el condensado de hidrólisis, comprende un óxido metálico derivado del sol de óxido metálico (C), el diámetro medio de partícula de una sustancia compuesta que comprende el óxido metálico y el condensado de hidrólisis (medido mediante el método de dispersión de luz dinámica (específicamente, véase "(4) Medición de diámetro medio de partícula" del "<Método de evaluación, criterios de evaluación >") descrito más adelante) es habitualmente de 1 a 500 nm, preferiblemente de 4 a 300 nm, más preferiblemente de 5 a 200 nm. Cuando el diámetro medio de partícula está en un intervalo de este tipo, la sustancia compuesta existe de manera estable como partículas coloidales, y no hay riesgo de gelificación del condensado de hidrólisis ni sedimentación de los componentes, de modo que la sustancia compuesta presenta buena dispersabilidad como aglutinante. Además, las propiedades de secado y curabilidad de una película de recubrimiento formada a partir de la composición de recubrimiento son buenas. Las sustancias compuestas comprenden no sólo una sustancia (mezcla) en la que el óxido metálico y el condensado de hidrólisis se mezclan simplemente sino también una sustancia en la que el óxido
60
65

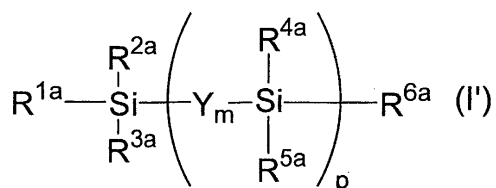
metálico y el condensado de hidrólisis se unen químicamente o se unen físicamente.

(Compuesto de silano (a1), compuesto de silano (a2) y sol de óxido metálico (C))

5 Se describen a continuación los compuestos de silano (a1) a (a4) y el sol de óxido metálico (C).

(Compuesto de silano (a1))

10 El compuesto de silano (a1) incluido en la materia prima de silano (a) está representado por la siguiente fórmula general (I) (fórmula estructural: la siguiente fórmula estructural (I')).



15 En la fórmula general (I) y la fórmula estructural (I'), R^{1a} a R^{6a} son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a 5 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono, $Z-R^{7a}$ (Z es un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi (por ejemplo, grupo glicidoxilo, grupo 3,4-epoxiciclohexilo o similar), un grupo acriloxilo, un grupo metacriloxilo o un grupo polioxialqueno representado por $R^aO-(R^bO)_c-$ (R^a es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, R^b es un grupo alqueno de 2 a 4 átomos de carbono, y c es un número entero de 1 a 15), y R^{7a} es un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono), u $-OR^{8a}$ (R^{8a} es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono), y

al menos uno de R^{1a} a R^{6a} es un átomo de halógeno.

25 Y es un átomo de oxígeno o un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono.

m es 0 ó 1, y p es un número entero de no menos de 0.

30 Al menos uno de grupos funcionales (R^{1a} a R^{6a} en la fórmula general (I) y la fórmula estructural (I')) unidos directamente a átomos de Si es un átomo de halógeno que es un grupo hidrolizable, de modo que el compuesto de silano (a1) tiene buena reactividad y está fácilmente disponible.

35 Y es un átomo de oxígeno o un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono, y desde los puntos de vista de una fácil disponibilidad y una buena reactividad, Y es preferiblemente un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alqueno de 2 a 5 átomos de carbono.

40 Desde los puntos de vista de una excelente reactividad de hidrólisis y reactividad de deshidrocondensación, es preferible que en el compuesto de silano (a1), los grupos funcionales (R^{1a} a R^{6a} en la fórmula general (I) y la fórmula estructural (I')) unidos directamente a átomos de Si sean cada uno independientemente un átomo de halógeno (preferiblemente, átomo de cloro), un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono u $-OR^{8a}$ (R^{8a} es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono), al menos 3 de los grupos funcionales (R^{1a} a R^{6a} en la fórmula general (I) y la fórmula estructural (I')) unidos directamente a átomos de Si sean cada uno un átomo de halógeno (preferiblemente, átomo de cloro), y p sea un número entero de 0 a 4 (preferiblemente, 0 ó 1, de manera particularmente preferible, p=0). Cuando p es un número entero de 1 ó 2, es preferible que m sea 1 e Y sea un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono (preferiblemente, un grupo alqueno de 2 a 5 átomos de carbono).

A continuación se proporcionan ejemplos de los compuestos de silano (a1) representados por la siguiente fórmula general (I) (fórmula estructural: la siguiente fórmula estructural (I')).

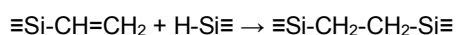
50 Los ejemplos de clorosilanos incluyen tetraclorosilano, triclorosilano, metiltriclorosilano, etiltriclorosilano, viniltriclorosilano, n-propiltriclorosilano, i-propiltriclorosilano, n-butiltriclorosilano, sec-butiltriclorosilano, t-butiltriclorosilano, n-pentiltriclorosilano, n-hexiltriclorosilano, n-octiltriclorosilano, metildiclorosilano, dimetildiclorosilano, metiletildiclorosilano, metilvinildiclorosilano, dimetilclorosilano, dietilclorosilano, trimetilclorosilano, vinildimetilclorosilano, vinildietilclorosilano, aliltriclorosilano, metilalildiclorosilano, γ -acriloxipropiltriclorosilano y γ -metacriloxipropiltriclorosilano.

Los compuestos de silano (a1) pueden ser compuestos de silano en los que se reemplaza un átomo de cloro en los clorosilanos anteriores por flúor, bromo o yodo, es decir, fluorosilanos, bromosilanos o yodosilanos, tales como trimetilfluorosilano, trimetilbromosilano o trimetilyodosilano. Los compuestos de silano en los que se reemplaza un átomo de cloro en los clorosilanos anteriores por un átomo de flúor, un átomo de bromo o un átomo de yodo están en el mercado.

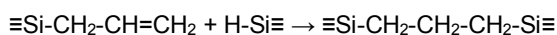
También es útil un compuesto de silano (a1) que tiene un grupo alcoxilo como grupo funcional unido directamente a un átomo de Si junto con el átomo de halógeno, y ejemplos de tales compuestos de silano (a1) incluyen metildiclorometoxisilano, metilclorodietoxisilano, metildimetoxiclorosilano, metildi-i-propoxiclorosilano, etil-n-butoxidibromosilano, dimetoxiclorosilano, γ -cloropropiltrimetoxisilano, γ -cloropropiltriethoxisilano, γ -cloropropiltripropoxisilano, γ -cloropropilmetildimetoxisilano, γ -cloropropilmetildietoxisilano, γ -cloropropildimetiletoxisilano, γ -cloropropilmetildimetoxisilano y γ -cloropropilmetildietoxisilano.

Como los compuestos de silano (a1), también son útiles polisilanos tales como disilanos (en la fórmula general (I) y la fórmula estructural (I'), m es 0 y p es un número entero de no menos de 1). Los ejemplos de tales polisilanos incluyen compuestos de disililo que contienen grupo alquileo, por ejemplo, disilanos, tales como trimetiltriclorodisilano, dimetiltetraclorodisilano, trimetiltrimetoxidisilano y dimetiltetrametoxidisilano.

Además, disililetanos y disililpropanos, que se producen mediante la reacción de adición de compuestos de disilano con compuestos de silano tales como vinilclorosilano, alilclorosilano y clorosilano que contiene átomo de hidrógeno usando platino o un compuesto de platino como catalizador, tal como se indica mediante las siguientes formulas, también son compuestos útiles como los compuestos de silano (a1). En las siguientes fórmulas químicas, se omite la descripción de los grupos funcionales unidos directamente a átomos de Si distintos de $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.



(Catalizador de platino)



(Catalizador de platino)

Los ejemplos de los compuestos de disilano como los compuestos de silano (a1) incluyen disililalquilos (por ejemplo, disililetanos, disililpropanos y disililbutanos).

Los ejemplos de los disililetanos incluyen compuestos, tales como $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{Cl}(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl}_2$, $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Cl}_2$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$, $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, $\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl}_2$ y $\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$.

Los ejemplos de los disililpropanos incluyen compuestos, tales como $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Cl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{Cl}(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl}_2$, $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Cl}_2$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$, $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, $\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl}_2$ y $\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$.

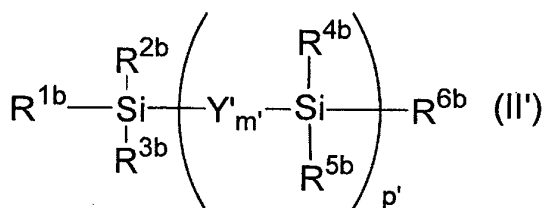
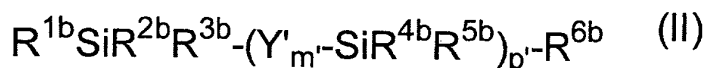
Los ejemplos de los disililbutanos incluyen compuestos, tales como $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, $\text{Cl}(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Cl}_2$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ y $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$.

Mediante la preparación usando un compuesto de silano que tiene un grupo alquileo más largo que el del silano que contiene grupo insaturado mencionado anteriormente, se obtiene un compuesto de disililo que incluye un grupo alquileo de una cadena más larga.

Se han enumerado anteriormente ejemplos de los compuestos de silano (a1), y de éstos, se prefieren los clorosilanos (es decir, al menos uno de R^{Ia} a R^{Ia} en la fórmula general (I) y la fórmula estructural (I') es un átomo de cloro) cuando se tiene en cuenta que las propiedades de secado y las propiedades de curado de una película de recubrimiento de la composición de recubrimiento resultante y las propiedades de resistencia de la película de recubrimiento y antiherrumbre de una película de recubrimiento seca formada a partir de la composición son buenas, que están fácilmente disponibles y que el manejo de los mismos también es relativamente fácil. De los clorosilanos, se prefieren más tetraclorosilano y metiltriclorosilano.

(Compuesto de silano (a2))

5 La materia prima de silano (a) puede comprender un compuesto de silano (a2) representado por la siguiente fórmula general (II) (fórmula estructural: la siguiente fórmula estructural (II')) además del compuesto de silano (a1).



10 En las fórmulas anteriores (la fórmula general (II) y la fórmula estructural (II')), R^{1b} a R^{6b} son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a 5 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono, $Z-R^{7b}$ (Z es un grupo hidroxilo, un grupo epoxi (por ejemplo, grupo glicidoxilo, grupo 3,4-epoxiciclohexilo o similar), un grupo acriloxilo, un grupo metacriloxilo o un grupo polioxilalqueno representado por $R^aO-(R^bO)_{c'}$ - (R^a es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, R^b es un grupo alqueno de 2 a 4 átomos de carbono, y c' es un número entero de 1 a 15), y R^{7b} es un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono), $-OR^{8b}$ (R^{8b} es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono), un grupo hidroxilo o un grupo acilo,

15 al menos uno de R^{1b} a R^{6b} es un grupo hidroxilo, un grupo $-OR^{8b}$ (R^{8b} es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono), $Z-R^{7b}$ (Z es un grupo epoxi, y R^{7b} es un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono), o un grupo acilo.

20 Y' es un átomo de oxígeno o un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono.

25 m' es 0 ó 1, y p' es un número entero de no menos de 0 (por ejemplo, m' es 1, y p' es un número entero de 0 a 10 (preferiblemente, de 0 a 5)).

30 Como ejemplos de tales compuestos de silano (a2), a continuación se enumeran diversos compuestos de silano, y de éstos, se prefieren los compuestos de silano (a2) que tienen un grupo epoxi (en la fórmula general (II) y la fórmula estructural (II'), al menos uno de R^{1b} a R^{6b} es $Z-R^{7b}$ (Z es un grupo epoxi, y R^{7b} es un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono)) como los compuestos de silano (a2) debido a que tienen buena solubilidad en agua y estabilidad en almacenamiento. El grupo epoxi es más preferiblemente un grupo glicidoxilo (es decir, se prefieren más compuestos de silano (a2) que tienen un grupo glicidoxilo).

35 Cuando se tienen en cuenta la resistencia de la película de recubrimiento de una película de recubrimiento seca formada a partir de una composición de recubrimiento que comprende el aglutinante (A) resultante y las propiedades de secado (propiedades de curado) de una película de recubrimiento formada a partir de la composición de recubrimiento, se prefiere más γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano.

40 Los ejemplos de los compuestos de silano (a2) que tienen un grupo hidroxilo (-OH) incluyen trimetilsilanol, trietilsilanol, triisopropilsilanol y tri-n-butilsilanol.

45 Los ejemplos de los compuestos de silano (a2) que tienen un grupo alcoxilo (-OR, R: grupo alquilo de aproximadamente 1 a 5 átomos de carbono) incluyen trimetoxisilano, trietoxisilano, tri-n-propoxisilano, tri-i-propoxisilano, n-butoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltriisopropoxisilano, metiltributoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrietoxisilano, etiltriisopropoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltriisopropoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, dimetildiisopropoxisilano, dimetilmetoietoxisilano, dimetilmetoisopropoxisilano, metiletildimetoxisilano, metiletildietoxisilano, trimetilmetoisilano, trietiltrietoxisilano, triisopropilmetoisilano, vinildimetilmetoisilano, aliltrimetoxisilano y alilmetildietoxisilano.

50 Los ejemplos de los compuestos de silano (a2) que tienen un grupo epoxi (por ejemplo, grupo glicidoxilo, grupo 3,4-epoxiciclohexilo o similar) incluyen γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltri-etoxisilano, γ -glicidoxipropiltri-i-propoxisilano, γ -glicidoxipropilmetildimetoxisilano, γ -glicidoxipropilmetildietoxisilano, γ -glicidoxipropildimetiletoxisilano, γ -glicidoxipropiletildimetoxisilano, γ -glicidoxipropiletildietoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltri-etoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltri-i-propoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etilmetildimetoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etilmetildietoxisilano y β -(3,4-epoxiciclohexil)etilmetildi-

propoxisilano.

Los ejemplos de los compuestos de silano (a2) que tienen un grupo acilo incluyen metiltriacetoxisilano, etiltriacetoxisilano, viniltriacetoxisilano, dimetildiacetoxisilano, trietilmtoxisilano y tetraacetoxisilano.

5 El compuesto de silano (a2) no puede ser un compuesto de tipo monomérico de este tipo (en la fórmula general (II) y la fórmula estructural (II'), $p'=0$) como anteriormente sino un compuesto de tipo polimérico u oligomérico (en la fórmula general (II) y la fórmula estructural (II'), $p' \geq 0$).

10 Los ejemplos de los compuestos de silano (a2) de tipo oligomérico incluyen tetrametoxidisiloxano, tetraetoxidisiloxano, dimetiltetrametoxidisiloxano, metileiltetrametoxidisiloxano, trimetiltetrametoxidisiloxano y tetrametiltetrametoxiciclotetrasiloxano.

15 Los ejemplos de los compuestos de silano (a2) de tipo polimérico incluyen condensados de hidrólisis (silicatos de alquilo) de ortoetoxisilano, ortometoxisilano, ortoisopropoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, etc.

20 Los ejemplos de productos comerciales de los compuestos de silano anteriores incluyen silicato de etilo 40, silicato de etilo 45, silicato de metilo 51 y silicato de metilo 56 (todos fabricados por Tama Chemicals, Ltd.). De éstos, se prefiere un condensado de hidrólisis de metiltrimetoxisilano o metiltrietoxisilano desde los puntos de vista de la facilidad de obtención, reactividad, etc.

25 El contenido del compuesto de silano (a2) basándose en 100 partes en peso del compuesto de silano (a1) es preferiblemente de 10 a 5000 partes en peso, más preferiblemente de 30 a 3000 partes en peso, aún más preferiblemente de 50 a 2000 partes en peso. Si el contenido del compuesto de silano (a2) es menor que el límite inferior del intervalo anterior, el número de los sitios de reacción de polimerización (grupos OH formados mediante hidrólisis) derivados del compuesto de silano (a2) con respecto al número de los sitios de reacción de polimerización (grupos OH formados mediante hidrólisis) derivados del compuesto de silano (a1) es demasiado pequeño. Por tanto, se reduce la proporción de unidades constituyentes derivadas del compuesto de silano (a2) con respecto a las unidades constituyentes en el condensado de hidrólisis resultante, y a veces se vuelve difícil obtener el peso molecular y la estructura apropiados. Si el contenido supera el límite superior del intervalo anterior, el número de los sitios de reacción de polimerización (grupos OH formados mediante hidrólisis) derivados del compuesto de silano (a1) con respecto al número de los sitios de reacción de polimerización (grupos OH formados mediante hidrólisis) derivados del compuesto de silano (a2) es demasiado pequeño. Por tanto, se reduce la proporción de unidades constituyentes derivadas del compuesto de silano (a1) con respecto a las unidades constituyentes en el condensado de hidrólisis resultante, y se vuelve imposible un diseño molecular apropiado.

30

35

40 En los compuestos de silano (a2), la cantidad del compuesto de silano tetrafuncional basándose en 100 partes en peso del compuesto de silano trifuncional es preferiblemente de 0,1 a 200 partes en peso, más preferiblemente de 1 a 100 partes en peso, aún más preferiblemente de 5 a 80 partes en peso. Si el contenido del compuesto de silano tetrafuncional es menor que el límite inferior del intervalo anterior, el número de los sitios de reacción de polimerización (grupos OH formados mediante hidrólisis) derivados del compuesto de silano tetrafuncional con respecto al número de los sitios de reacción de polimerización (grupos OH formados mediante hidrólisis) derivados del compuesto de silano trifuncional es demasiado pequeño, y por tanto, es difícil obtener el peso molecular y la estructura apropiados. Si el contenido es mayor que el límite superior del intervalo anterior, el peso molecular se vuelve demasiado alto, y como resultado, se deteriora la solubilidad para provocar sedimentación o gelificación.

45

50 El compuesto de silano trifuncional y el compuesto de silano tetrafuncional indican un compuesto de silano que tiene, como R^{1b} a R^{6b} en la fórmula general (II) y la fórmula estructural (II'), 3 grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo $-OR^{8b}$ (R^{8b} es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono) y un grupo acilo, y un compuesto de silano que tiene 4 grupos funcionales seleccionados de ellos, respectivamente.

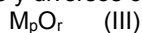
55 Diseñando de manera apropiada la estructura molecular (número de reticulaciones, distribución de peso molecular, tipo de grupo terminal, presencia o ausencia de grupo terminal que tiene reactividad de hidrólisis y reactividad de condensación, peso molecular) de un condensado de hidrólisis preparado, pueden mejorarse la solubilidad en agua y la estabilidad en almacenamiento del condensado de hidrólisis, o puede controlarse la curabilidad de una película de recubrimiento formada a partir de la composición de recubrimiento.

60 En la presente invención, la materia prima de silano (a) comprende el compuesto de silano (a1), preferiblemente el compuesto de silano (a1) y el compuesto de silano (a2), pero si es necesario, puede comprender un compuesto de silano que es diferente del compuesto de silano (a1) y el compuesto de silano (a2) y es hidrolizable y condensable (compuesto de silano que experimenta reacción de hidrólisis y reacción de condensación junto con el compuesto de silano (a1) y se convierte en unidades constituyentes de un condensado de hidrólisis (compuesto de silano (a3)). Como el compuesto de silano (a3), puede mencionarse un compuesto de silano en el que al menos un grupo cetoxima (por ejemplo, el siguiente grupo funcional) se une a un átomo de Si (compuesto de silano basado en oxima), y el compuesto de silano basado en oxima es, por ejemplo, metiltris(metiletilcetoxima)silano.

65

Sol de óxido metálico (C)

El sol de óxido metálico (C) comprende un óxido metálico representado por la siguiente fórmula química (III) y puede comprender una disolución sólida del óxido metálico y diversos compuestos dopantes.



En la fórmula (III), M es Si, Al o Ti, y p y r son cada uno independientemente un número entero de 1 a 3.

En esta sección, el diámetro de partícula del óxido metálico indica un diámetro medio de partícula medido basándose en "(4) Medición de diámetro medio de partícula" del "<Método de evaluación, criterios de evaluación>" descrito más adelante).

Como sol de óxido metálico (C), puede mencionarse una disolución coloidal (sol) que comprende sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) o titanio (óxido de titanio) como óxido metálico, y se usa el sol de óxido metálico para la reacción de hidrólisis y la reacción de condensación de la materia prima de silano (a).

Los ejemplos de productos comerciales de los soles de óxido metálico (soles de alúmina) que comprenden alúmina (óxido de aluminio) incluyen "Aerodisp. W630, VP Disp. W630X" (fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd., dispersión en agua de alúmina) y "Alumina Sol-10A" (fabricado por Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd., disolución acuosa coloidal que incluye el 10% en peso de alúmina boehmita basándose en el 100% en peso de sol). Los ejemplos de productos comerciales de los soles de óxido metálico (soles de titanio) que incluyen titanio (óxido de titanio) incluyen "VP Disp. W740X, VP Disp. W2730X" (fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd.). Estos productos se obtienen cada uno dispersando del 10 al 40% en peso de partículas de alúmina pirogénica o titania pirogénica que se han sintetizado una vez mediante un método de hidrólisis de llama (catálogo de Evonik industries AG), en agua mediante el uso de una máquina de dispersión poderosa, y los diámetros de partícula de partículas agregadas formadas mediante agregación de estas partículas (partículas primarias) también son uniformes. Por tanto, estos productos son estables, pero sus diámetros de partículas son en general mayores que los de sílice coloidal sintetizada por un procedimiento en húmedo.

Además, un sol de este tipo tiene el mérito de que el nivel de impurezas (contenido de impurezas) es menor en 2 ó 3 dígitos que el de un sol de procedimiento en húmedo preparado a través de una etapa de granulación en agua, pero es difícil dispersar completamente incluso partículas primarias. Por tanto, el diámetro de partícula es de aproximadamente 5 a 10 veces el diámetro de partícula del sol de procedimiento en húmedo, y las propiedades de una película de recubrimiento obtenida a partir de una composición de recubrimiento que usa el sol es a veces inferior, pero el sol es ventajoso para el control fino de las propiedades antiherrumbre.

El sol de óxido metálico (C) que comprende anhídrido silícico es una dispersión en agua de anhídrido silícico (denominado dióxido de silicio (sílice)) y se denomina sol de anhídrido silícico. El sol de anhídrido silícico puede ser un sol preparado mediante un procedimiento conocido públicamente, y sobre todo, un sol de anhídrido silícico preparado usando, como materia prima, una suspensión de sílice, un agente de dispersión en agua de sílice coloidal o vidrio soluble preparado mediante un procedimiento en húmedo tiene diámetros de partícula primaria de aproximadamente 10 a 20 nm.

Desde los puntos de vista de que se observe que los diámetros de diámetros de partícula de las partículas de sílice incluidas en tales soles sean casi comunes entre sí independientemente de las condiciones de preparación del procedimiento en húmedo o en seco (pirogénico) y que las propiedades químicas de los componentes incluidos en las soles sean casi las mismas que en otros a pesar de una ligera diferencia en la razón de constitución de un óxido de metal alcalino como impureza, es preferible un sol de anhídrido silícico preparado mediante un procedimiento en húmedo. Recientemente, los tipos de soles de anhídrido silícico han aumentado, y no sólo se han producido y puesto en el mercado dispersiones en agua de sílice preparada mediante el procedimiento en húmedo sino también las de sílice procesada a seco preparada mediante un procedimiento en seco. Puesto que tal anhídrido silícico de alta pureza que no es natural sino que se sintetiza como anteriormente presenta propiedades química y físicamente estables, se usa ampliamente. Desde este punto de vista, una dispersión en agua de sílice procesada en seco también es preferible como sol de anhídrido silícico.

Además, desde el punto de vista de pequeñas cantidades de impurezas tales como Na_2O , un sol de ácido silícico pirogénico es preferible entre los soles de anhídrido silícico. Como sol de ácido silícico pirogénico, puede mencionarse un sol de ácido silícico pirogénico obtenido preparando sílice pirogénica mediante un método convencional y luego dispersando de manera homogénea la sílice pirogénica en agua usando una máquina de dispersión poderosa.

Los ejemplos de productos comerciales de soles de ácido silícico pirogénico incluyen "Aerodisp W7215S", "Aerodisp WK7330" y "Aerodisp W7512S" (todos fabricados por Nippon Aerosil Co., Ltd.). Estas soles de ácido silícico pirogénico son cada un sol en el que la sílice pirogénica sintetizada por un método de hidrólisis de llama se dispersa en agua. El contenido en SiO_2 en la sílice pirogénica es, por ejemplo, no inferior al 99,8% en peso. El pH de estos soles de ácido silícico pirogénico es, por ejemplo, de 2 a 6, y el contenido de anhídrido silícico en los soles es, por

ejemplo, de aproximadamente el 5 al 50% en peso.

Como soles de óxido metálico (C), también se emplean una serie de soles de anhídrido silícico denominados en general agentes de dispersión en agua de sílice coloidal, y de estos, son particularmente preferibles aquéllos en los que se ha disminuido el contenido de Na_2O en el sol hasta no más de 400 ppm (ppm en masa) aumentando la pureza.

Desde los puntos de vista de que cuando se forma adicionalmente una película de recubrimiento (película de recubrimiento superior) sobre una película de recubrimiento seca formada a partir de la composición de recubrimiento, se inhiba el deterioro de la adhesión al material de recubrimiento superior, y se mantengan las propiedades de curado y las propiedades de secado de una película de recubrimiento formada a partir de la composición de recubrimiento y la trabajabilidad, y además, se mejoran las propiedades antiherrumbre de la película de recubrimiento seca, es preferible que el sol de óxido metálico (C) sea un agente de dispersión en agua de sílice coloidal (sol de sílice) y el agente de dispersión en agua de sílice coloidal tenga un pH de no más de 7 y un contenido en Na_2O de no más de 400 ppm. Los ejemplos de tales agentes de dispersión en agua de sílice coloidal incluyen "Snow Tex O", "Snow Tex OL", "Snow Tex O-33" y "Snow Tex O-40" (todos fabricados por Nissan Chemical Industries, Ltd.). En estos agentes de dispersión en agua de sílice coloidal, el contenido en SiO_2 en el contenido en sólidos (el 100% en peso) no es inferior al 99% en peso, el contenido en Na_2O no es mayor de 400 ppm en peso, y el pH es de 2 a 4 y en el lado ácido. Los diámetros de partícula medios de las partículas de sílice incluidas en estos agentes de dispersión de sílice coloidal son de 4 a 6 nm (Snow Tex OX), de 8 a 11 nm (Snow Tex OS), de 10 a 20 nm (Snow Tex O), de 20 a 30 nm (Snow Tex O-40) y de 40 a 50 nm (Snow Tex OL), y la concentración de sílice (SiO_2) basándose en el 100% en peso del agente de dispersión en agua de sílice coloidal es de aproximadamente el 10 al 40% en peso.

El sol de óxido metálico (C) que comprende anhídrido silícico es preferiblemente una dispersión en agua de partículas de sílice en las que se ha incorporado alúmina como óxido dopado. Los ejemplos de tales soles de óxido metálico (C) incluyen "Aerodisp. W1714" (fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd.) y "Aerodisp. W1824" (fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd.).

El contenido del óxido metálico en el sol de óxido metálico (C) no está limitado específicamente, pero en el caso de productos comerciales, es habitualmente de aproximadamente el 10 al 40% en peso basándose en el 100% en peso del sol de óxido metálico.

El contenido del condensado de hidrólisis es preferiblemente de 0,05 partes en peso a 200 partes en peso, más preferiblemente de 0,2 partes en peso a 50 partes en peso, todavía más preferiblemente de 0,5 partes en peso a 30 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del sol de óxido metálico (C). Basándose en 100 partes en peso del óxido metálico incluido en el sol de óxido metálico (C), el contenido del condensado de hidrólisis es normalmente de 0,1 partes en peso a 150 partes en peso. En este caso, el contenido del condensado de hidrólisis es preferiblemente de 0,5 partes en peso a 80 partes en peso, más preferiblemente de 1 parte en peso a 50 partes en peso.

El pH del sol de óxido metálico (C) varía dependiendo de los productos comerciales, pero cuando el sol es ácido, hay muchas ventajas de modo que la estabilidad en almacenamiento de un material de recubrimiento anticorrosivo se mejora y las propiedades anticorrosión de una película de recubrimiento seca formada a partir del material de recubrimiento son buenas, y es fácil ajustar las condiciones de pH en la reacción de condensación/hidrólisis del compuesto de silano (a1) al intervalo de 0,4 a 8,0.

El pH en la reacción de hidrólisis/condensación del compuesto de silano (a1) es preferiblemente no mayor de 7,0, más preferiblemente no mayor de 5,0, todavía más preferiblemente no mayor de 4,0. Con el fin de evitar la agregación de partículas coloidales del óxido metálico, es necesario que el pH no sea menor de 0,4. Si el pH es menor de 0,4, se produce el efecto desfavorable de que se ocasiona la agregación de partículas coloidales del óxido metálico.

Para ajustar el intervalo de pH, puede añadirse un ácido. Los ejemplos de ácidos añadidos incluyen ácido clorhídrico, ácido acético, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido cloroso, ácido hipocloroso y ácido sulfuroso. Para ajustar finamente el pH, es preferible usar de manera apropiada un ácido que se ha diluido con agua.

Por otro lado, se requiere que la composición de recubrimiento antiherrumbre primaria tenga buena adhesión a una película de recubrimiento formada sobre una película de recubrimiento compuesta por la composición de recubrimiento, además de los efectos de antiherrumbre incluyendo un efecto antiherrumbre blanca a largo plazo. Aunque se conoce una composición de recubrimiento que tiene un efecto antiherrumbre, se desconoce una composición de recubrimiento que tenga propiedades de soldabilidad y de corte bueno que sean compatibles entre sí. Específicamente, cuando se somete una base con una película de recubrimiento formada usando una composición de recubrimiento a soldadura o corte en estado fundido, se expone la película de recubrimiento a altas temperaturas (como mínimo 800°C), y se produce un producto de combustión en la superficie soldada o la superficie

de corte de la película de recubrimiento seca. Por tanto, se requiere que la composición de recubrimiento tenga propiedades de soldabilidad y de corte bueno de modo que este producto de combustión no debe tener influencia sobre la velocidad de la soldadura o el corte en estado fundido, la forma de la superficie de corte en el corte en estado fundido y la resistencia de la soldadura. Con el fin de obtener tales propiedades, se requiere reducir las cantidades de componentes orgánicos incluidos en la película de recubrimiento seca (es decir, composición de recubrimiento) al máximo.

Desde el punto de vista que se satisfagan tales requisitos, es ventajoso usar un aglutinante (A) que comprende un óxido metálico y un condensado de hidrólisis obtenido sometiendo, como compuesto de silano (a1), clorosilano que tiene alta reactividad (compuesto de silano (a1) en el que al menos uno de R^{1a} a R^{6a} en la fórmula general (I) y la fórmula estructural (I') es un átomo de cloro) a reacción de hidrólisis y reacción de condensación en presencia del sol de óxido metálico (C) tal como un agente de dispersión en agua de sílice coloidal. En este caso, existe el temor de la agregación del sol de óxido metálico (C) debido a que se expone el aglutinante (A) a las condiciones de pH extremadamente bajo, y por tanto, se limita de manera apropiada la cantidad del clorosilano añadida.

(Silicato alcalino (C'))

La composición de recubrimiento de la presente invención puede comprender un silicato alcalino (C'). Los ejemplos de los silicatos alcalinos (C') incluyen silicato de litio, silicato de sodio y silicato de amonio. Los ejemplos de los silicatos de litio incluyen silicato de litio 35, silicato de litio 45, silicato de litio 75 y silicato de amonio (todos fabricados por Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), y silicato de sodio grado 1 y silicato de sodio grado 2 (fabricado por Sanko Chemical Colloid Co., Ltd.). La cantidad de este componente añadida es habitualmente de 0 a 1 parte en peso, preferiblemente de 0 a 0,5 partes en peso, más preferiblemente de 0 a 0,3 partes en peso, basándose en 1 parte en peso del aglutinante (A). El silicato alcalino (C') contribuye al aumento del peso molecular de organopolisiloxano formado (condensado de hidrólisis obtenido mediante la reacción de hidrólisis y la reacción de condensación de la materia prima de silano (a)), y es eficaz para mejorar la resistencia de la película de recubrimiento y la resistencia al agua de una película de recubrimiento seca formada a partir de una composición de recubrimiento que comprende el aglutinante (A) que comprende este silicato alcalino.

Agua (B)

La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención incluye agua (B) con el fin de disolver o dispersar el condensado de hidrólisis. En el presente documento, el agua (B) puede ser agua que se ha formado mediante la reacción de condensación en la preparación del aglutinante (A) que es el condensado de hidrólisis, o puede ser agua que se ha usado para la reacción de hidrólisis del compuesto de silano (a1), etc., o puede ser agua que se ha añadido durante el mezclado del aglutinante (A) con los "otros componentes" descritos más adelante que son componentes arbitrarios, tales como un pigmento antiherrumbre (D).

El agua (B) se incluye como componente esencial en la composición de recubrimiento, actúa como disolvente o agente de dispersión para el aglutinante (A) y tiene la función de mantener estable el aglutinante (A) en la composición de recubrimiento acuosa. En este sentido, puede mantenerse una viscosidad apropiada de la composición de recubrimiento acuosa, y puede mantenerse de manera favorable la trabajabilidad con una pulverización, un cepillo, un rodillo o similares. Desde tales puntos de vista, en la preparación de la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención, se mezcla el agua (B) en una cantidad de 100 a 10.000 partes en peso, preferiblemente de 200 a 5.000 partes en peso, más preferiblemente de 300 a 2.000 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del aglutinante (A). Desde los mismos puntos de vista, en la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención, se incluye el agua (B) habitualmente en una cantidad de 3 a 5000 partes en peso, preferiblemente de 6 a 2500 partes en peso, más preferiblemente de 10 a 1000 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de materias no volátiles en la composición de recubrimiento acuosa. Las materias no volátiles en la composición de recubrimiento acuosa son materias no volátiles obtenidas manteniendo 1,5 g de la composición de recubrimiento acuosa en las condiciones de 108°C durante 3 horas y retirando de ese modo las materias volátiles.

Otros componentes

La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención puede comprender pigmento antiherrumbre (D), inhibidor de herrumbre blanca (E), disolvente orgánico hidrófilo (F), polvo de compuesto inorgánico (G), otros aditivos (H) para materiales de recubrimiento, etc. tal como se enumeran a continuación, cuando sea necesario, además de los componentes anteriores.

Pigmento antiherrumbre (D)

La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención comprende preferiblemente un pigmento antiherrumbre (D). La composición de recubrimiento acuosa que comprende el pigmento antiherrumbre (D) se usa preferiblemente como composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa.

El pigmento antiherrumbre (D) no está limitado específicamente siempre que tenga propiedades de antiherrumbre, y los ejemplos del mismo incluyen polvo de zinc y polvo de aleación de zinc. Los ejemplos de los polvos de aleación de zinc incluyen polvos de aleación de zinc-magnesio, aleación de zinc-molibdeno y aleación de zinc-berilio. Estos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más tipos.

Desde los puntos de vista de las propiedades antiherrumbre y la inhibición de herrumbre blanca, el pigmento antiherrumbre (D) es preferiblemente polvo de zinc y/o polvo de aleación de zinc que tiene un diámetro medio de partícula de 2 μm a 20 μm . El diámetro medio de partícula es un valor medido por un método de laser (usando, por ejemplo, LASER MICRON SIZER 7000S).

Cuando la composición de recubrimiento acuosa se usa como composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa, la cantidad del polvo de zinc y/o el polvo de aleación de zinc en la preparación de la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención es preferiblemente de 30 a 800 partes en peso, más preferiblemente de 40 a 600 partes en peso, todavía más preferiblemente de 70 a 400 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del aglutinante (A). Si la cantidad del mismo es menor que el límite inferior del intervalo anterior, no pueden obtenerse propiedades de antiherrumbre satisfactorias. Si la cantidad del mismo es mayor que el límite superior, no sólo se ocasiona un aumento en la viscosidad provocando desventajas en la agitación o el recubrimiento sino que también se ocasiona un aumento sustancial en el coste.

Por ejemplo, cuando se usa la composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa como composición de recubrimiento acuosa para la antiherrumbre primaria o una composición acuosa de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso, el contenido del polvo de zinc y/o el polvo de aleación de zinc es preferiblemente de 10 a 90 partes en peso, más preferiblemente de 20 a 80 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de materias no volátiles en la composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa. En el presente documento, las materias no volátiles en la composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa son materias no volátiles obtenidas manteniendo 1,5 g de la composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa en las condiciones de 108°C durante 3 horas y retirando de ese modo materias volátiles.

Inhibidor de herrumbre blanca (E)

Cuando la composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa de la presente invención comprende polvo de zinc o polvo de aleación de zinc como pigmento antiherrumbre (D) y se usa como composición de recubrimiento antiherrumbre primaria (imprimación de prefabricación), y particularmente cuando esta composición está en condiciones alcalinas debido a la presencia de un óxido de metal alcalino, el zinc o la aleación de zinc en una película de recubrimiento antiherrumbre formada a partir de la composición que experimenta reacción de oxidación tras la formación de la película de recubrimiento, y de ese modo a veces se produce óxido de zinc. Este óxido de zinc forma herrumbre de color blanco (herrumbre blanca) sobre la superficie de la película de recubrimiento, y cuando se forma una película de recubrimiento superior a partir de un material de recubrimiento superior sobre la superficie de la película de recubrimiento, a veces se reduce la adhesión entre estas películas de recubrimiento. Para hacer frente a un problema de este tipo, es necesario un trabajo de retirada para retirar la película de recubrimiento antiherrumbre mediante medios apropiados antes de recubrir con el material de recubrimiento superior, pero tal trabajo de retirada nunca se permite dependiendo ocasionalmente de los requisitos de los clientes y el fin específico. Desde el punto de vista de que pueda reducirse la aparición de herrumbre blanca, habiéndose deseado fuertemente dicha reducción anteriormente, la composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa de la presente invención comprende además preferiblemente un antioxidante para zinc (inhibidor de herrumbre blanca (E)). Como inhibidores de herrumbre blanca (E), pueden mencionarse molibdeno (molibdeno metálico) y/o un compuesto de molibdeno.

Los ejemplos de los compuestos de molibdenos incluyen trióxido de molibdeno, óxido de molibdeno, sulfuro de molibdeno, haluro de molibdeno, ácido molíbdico, molibdato de amonio, ácido fosfomolíbdico, ácido silicomolíbdico, sal de metal alcalino de ácido molíbdico, sal de metal alcalino de ácido fosfomolíbdico, sal de metal alcalino de ácido silicomolíbdico, sal de metal alcalinotérreo de ácido molíbdico, sal de metal alcalinotérreo de ácido fosfomolíbdico, sal de metal alcalinotérreo de ácido silicomolíbdico, sal de manganeso de ácido molíbdico, sal de manganeso de ácido fosfomolíbdico, sal de manganeso de ácido silicomolíbdico, sal de compuesto que contiene nitrógeno básico de ácido molíbdico, sal de compuesto que contiene nitrógeno básico de ácido fosfomolíbdico y sal de compuesto que contiene nitrógeno básico de ácido silicomolíbdico. Estos pueden usarse individualmente, o pueden usarse en combinación de dos o más tipos.

El contenido del inhibidor de herrumbre blanca (E) es preferiblemente de 0,05 partes en peso a 5 partes en peso, más preferiblemente de 0,3 partes en peso a 3 partes en peso, todavía más preferiblemente de 0,5 partes en peso a 2,0 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del pigmento antiherrumbre (D).

Cuando el contenido del inhibidor de herrumbre blanca (E) está en el intervalo anterior, se obtiene una acción antiherrumbre suficiente para zinc, y además, puede evitarse la reducción de la capacidad antiherrumbre del pigmento antiherrumbre (D) manteniendo de ese modo las propiedades de antiherrumbre de la película de recubrimiento.

Disolvente orgánico hidrófilo (F)

5 La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención puede incluir un disolvente orgánico hidrófilo (E), cuando sea necesario.

10 Los ejemplos de los disolventes orgánicos hidrófilos (F) incluyen acetona, alcohol metílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, 2-butoxietanol, 2-etoxietanol, 1-metoxi-2-propanol, 1-etoxi-2-propanol, alcohol etílico, 2-metoxietanol, diacetona-alcohol, dioxano, etilenglicol, dietiléter de etilenglicol, dimetiléter de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, monopropiléter de etilenglicol, monobutiléter de etilenglicol y monohexiléter de etilenglicol. Éstos pueden usarse individualmente, o pueden usarse en combinación de dos o más tipos.

15 La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención que comprende el disolvente orgánico hidrófilo (F) es preferible desde los puntos de vista de la mejora en la solubilidad en agua y dispersabilidad en agua del pigmento antiherrumbre (D) y el polvo inorgánico (G) descrito más adelante, la mejora en la humectación de la composición frente al objeto de recubrimiento (base) y la mejora en las propiedades de secado y curabilidad de la película de recubrimiento. La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención que comprende el disolvente orgánico hidrófilo (F) también es preferible desde los puntos de vista de solubilidad en agua y dispersabilidad en agua del polvo inorgánico (G) descrito más adelante, la mejora en la humectación de la composición frente al objeto de recubrimiento (base) y la mejora en las propiedades de secado de la película de recubrimiento. Sin embargo, la adición de una gran cantidad del disolvente orgánico hidrófilo (F) es indeseada desde el punto de vista de la regulación medioambiental de reducción de VOC, aunque se potencian la solubilidad en agua y dispersabilidad en agua. Por tanto, es deseable que cuando la cantidad de la composición de recubrimiento total es del 100% en peso, la cantidad del disolvente orgánico hidrófilo sea habitualmente inferior al 15% en peso, preferiblemente inferior al 10% en peso, más preferiblemente inferior al 5% en peso.

Polvo inorgánico (G)

30 La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención puede comprender al menos un polvo inorgánico (G) seleccionado del grupo que consiste en polvo metálico (G1), polvo de compuesto de zinc (G2), polvo mineral (G3), polvo de vidrio alcalino (G4) y polvo de compuesto inorgánico (G5) que genera gas de descomposición térmica (distinto de polvo de zinc y polvo de aleación de zinc en los pigmentos antiherrumbre (D)).

35 La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención que comprende el polvo inorgánico (G) es preferible debido a que incluso si una placa de acero (estructura de acero) con una película de recubrimiento formada aplicando la composición a una placa de acero y curándola se somete a soldadura, raramente se producen defectos de soldadura (picaduras, hendidura por gas y sopladuras). Cuando la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención comprende el polvo inorgánico (G), puede añadirse el polvo inorgánico (G) de antemano junto con la materia prima de silano (a) en la preparación del aglutinante (A), o puede añadirse solo o como una mezcla del mismo con el pigmento antiherrumbre (D), tal como polvo de zinc o polvo de aleación de zinc, y otros componentes aditivos, al aglutinante (A) que se ha preparado.

45 En la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención, se incluye el polvo inorgánico (G) preferiblemente en una cantidad de 70 a 200 partes en peso, más preferiblemente de 90 a 150 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del aglutinante (A).

50 En la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención, se incluye el polvo inorgánico (G) preferiblemente en una cantidad de 5 a 70 partes en peso, más preferiblemente de 10 a 50 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de materias no volátiles en la composición de recubrimiento acuosa. En el presente documento, las materias no volátiles en la composición de recubrimiento acuosa son materias no volátiles obtenidas manteniendo 1,5 g de la composición de recubrimiento acuosa en las condiciones de 108°C durante 3 horas y retirando de ese modo materias volátiles.

55 El polvo metálico (G1) tiene propiedades de conducción eléctrica y tiene la función de facilitar el movimiento de ion hierro o ion zinc y potenciar de ese modo el efecto anticorrosión. Los ejemplos de los polvos metálicos (G1) incluyen polvo de Fe-Si, polvo de Fe-Mn, polvo de Fe-Cr, polvo de hierro magnético y fosforo de hierro. Los ejemplos de productos comerciales de los polvos metálicos incluyen "Ferro Silicon (Kinsei Matec Co., Ltd.)", "Ferro Manganese (Kinsei Matec Co., Ltd.)", "Ferro Chromium (Kinsei Matec Co., Ltd.)", "Iron Sand (Kinsei Matec Co., Ltd.)" y "Ferrophos 2132 (Occidental Chemical Corporation)".

65 Los ejemplos de los polvos de compuesto de zinc (G2) incluyen cloruro de zinc, óxido de zinc, sulfuro de zinc y sulfato de zinc. Cuando el pigmento antiherrumbre (D) incluido en la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención es zinc metálico y/o aleación de zinc, se cree que el polvo de compuesto de zinc (G2) tiene la función de controlar la actividad de la reacción de oxidación, tal como el grado de ionización de zinc metálico y/o aleación de zinc (producción de Zn^{2+}). Cuando la composición de recubrimiento antiherrumbre primaria acuosa

comprende el polvo de compuesto de zinc (G2), pueden conferirse propiedades antiherrumbre adecuadas a una película de recubrimiento seca (película de recubrimiento antiherrumbre) formada a partir de la composición. Los ejemplos de productos comerciales de los polvos de compuesto de zinc (G2) incluyen “óxido de zinc grado 1 (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)”, “óxido de zinc grado 3 (Hakusui Tech Co., Ltd., Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)”, “SachtolichHD (SachlebenChemieGmbH)” como sulfuro de zinc, “cloruro de zinc (Nagai Chemical Industrial Co., Ltd.)” y “sulfuro de zinc (Fuji Kasei Co., Ltd.)”.

Los ejemplos de los polvos minerales (G3) incluyen polvo mineral de titanio, polvo de fluoruro de calcio, polvo de sílice, feldespato sódico, feldespato potásico, silicato de circonio, wolastonita y tierra de diatomeas. Los ejemplos de productos comerciales de los polvos minerales incluyen “Rutile Flour S (Kinsei Matec Co., Ltd.)”, “Ilmenite Powder (Kinsei Matec Co., Ltd.)”, “Fluorite 400 mesh (Kinsei Matec Co., Ltd.)”, “A-PAX (Kinsei Matec Co., Ltd.)”, “Ceramic Powder OF-T (Kinsei Matec Co., Ltd.)”, “Aplite (Kinsei Matec Co., Ltd.)”, “Sílice MC-O (Maruo Calcium Co., Ltd.)”, “Barite BA (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)”, “Radiolite (Showa Chemical Industry Co., Ltd.)” y “Celite 545 (Johns Manville)”.

El polvo de vidrio alcalino (G4) tiene la función de que el ion de metal alcalino incluido en el polvo de vidrio, tal como Na^+ o K^+ , active el zinc (producción de Zn^{2+}) o estabilice el arco durante la soldadura. Como polvo de vidrio alcalino (G4), puede mencionarse polvo de vidrio alcalino obtenido pulverizando vidrio de placa o vidrio de botella usado en general, a aproximadamente $5\ \mu\text{m}$ para preparar polvo de vidrio y ajustar el pH del polvo de vidrio a no más de 8 mediante lavado con ácido. Un producto comercial de tal polvo de vidrio alcalino es, por ejemplo, “APS-32JISP3801 Grade 5A (Kinsei Matec Co., Ltd.)”.

El polvo de compuesto inorgánico (G5) que genera gas de descomposición térmica es polvo de un compuesto inorgánico que experimenta descomposición térmica (por ejemplo, descomposición térmica a de 500 a 1500°C) para generar un gas (por ejemplo, CO_2 , F_2), y tiene la función de retirar burbujas de un gas, que se genera a partir de una materia orgánica incluida en un aglutinante o similar en un baño de fusión cuando se suelda una base con una película de recubrimiento formada a partir de una composición de recubrimiento que incluye el componente G5, del baño de fusión junto con un gas derivado del polvo de compuesto inorgánico (G5). Los ejemplos de los polvos de compuestos inorgánicos (G5) incluyen fluoruro de calcio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio y carbonato de estroncio. Los ejemplos de productos comerciales de los polvos de compuestos inorgánicos incluyen “Fluorite 400 mesh (fabricado por Kinsei Matec Co., Ltd.)”, “NS#400 (fabricado por Nitto Funka Kogyo K.K.)”, “carbonato de magnesio (fabricado por Tomita Pharmaceutical Co., Ltd.)” y “carbonato de estroncio A (fabricado por Honjo Chemical Corporation)”.

Otros aditivos (H) para materiales de recubrimiento

La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención puede comprender diversos aditivos (H) para materiales de recubrimiento, tales como agente tixotrópico, agente antiespumante, agente humectante y agente antihundimiento cuando sea necesario. Los ejemplos específicos de los aditivos (H) para materiales de recubrimiento incluyen agentes de suspensión basados en arcilla, tales como hectorita, bentonita y esmectita, agentes tixotrópicos basados en ácido policarboxílico, agentes tixotrópicos basados en ácido graso, agentes tixotrópicos basados en poli(óxido de polietileno), agentes tixotrópicos asociativos a uretano, agentes tixotrópicos basados en polímero acrílico, agentes tixotrópicos basados en urea modificada, acondicionadores de superficie basados en polímero acrílico, acondicionadores de superficie basados en polímero que contiene flúor, acondicionadores de superficie basados en sulfosuccinato de dialquilo, agentes antiespumantes basados en sílicona modificada y agentes antiespumantes basados en polímeros.

Cuando un grupo silanol o un grupo alcoxilo está presente en la superficie del condensado de hidrólisis, pueden incluirse aceleradores de reacción que tienen el efecto de aceleración de la reacción entre un grupo de este tipo y un grupo OH sobre la superficie de base o en el pigmento, tal como compuesto básico, ácido, de organoestaño, quelato de aluminio, compuesto basado en titanio y compuesto basado en amina.

Razón de pigmento en volumen (PVC)/razón crítica de pigmento en volumen (CPVC)

Desde los puntos de vista de que una película de recubrimiento seca compuesta por la composición de recubrimiento acuosa de la presente invención tenga una buena resistencia de la película de recubrimiento y soldabilidad que sean compatibles entre sí y que puedan conferirse propiedades de antiherrumbre favorables a una película de recubrimiento antiherrumbre compuesta por la composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa, la razón ((PVC)/(CPVC)) de la concentración de pigmento en volumen (PVC) con respecto a la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC) es preferiblemente mayor de 1, más preferiblemente de 1 a 1,5, todavía más preferiblemente de 1 a 1,35.

La concentración de pigmento en volumen (PVC) es una concentración en porcentaje que indica la razón del volumen de pigmentos con respecto al volumen de materias no volátiles totales (todos los componentes excepto agua y disolventes orgánicos) en la composición de recubrimiento. Los “pigmentos” en “PVC” y “CPVC” en la presente memoria descriptiva son insolubles en agua, disolventes orgánicos y aglutinantes e indican componentes

que no forman película de recubrimiento (componentes sólidos obtenidos retirando el condensado de hidrólisis de las materias no volátiles totales (todos los componentes excepto el agua y disolventes orgánicos) en la composición de recubrimiento). Los ejemplos de tales pigmentos incluyen "pigmento antiherrumbre (D)", "inhibidor de herrumbre blanca (E)", "polvo de compuesto inorgánico (G)" y "otros aditivos (H) para materiales de recubrimiento". Sin embargo, otros componentes sólidos también pueden incluirse siempre que no sean aglutinantes (no contribuyen a la formación de una película de recubrimiento).

Las materias no volátiles son materias no volátiles obtenidas manteniendo 1,5 g de la composición de recubrimiento acuosa en las condiciones de 108°C durante 3 horas y retirando de ese modo materias volátiles.

La concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC) es una concentración que muestra el estado en el que se cargan los huecos entre los pigmentos con sólo un aglutinante. Cerca (alrededor) de la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC), las propiedades de soldadura y resistencia de la película de recubrimiento de la película de recubrimiento seca y las propiedades de antiherrumbre de la película de recubrimiento cambian bruscamente, tal como se muestra a continuación.

Por ejemplo, el caso de la razón de pigmento en volumen (PVC)/ razón crítica de pigmento en volumen (CPVC) < 1 muestra un estado en el que el aglutinante se carga de manera suficiente entre los pigmentos, por ejemplo, el pigmento antiherrumbre (D) tal como polvo de zinc o polvo inorgánico. Por tanto, una película de recubrimiento formada a partir de la composición presenta alta resistencia de la película de recubrimiento, pero la razón de la cantidad del aglutinante incluido en toda la cantidad se vuelve excesivamente alta. En este sentido, cuando se somete esta película de recubrimiento a soldadura, se gasifican o se carbonizan las materias orgánicas en el componente aglutinante incluido en la película de recubrimiento provocando defectos de soldadura (picaduras, hendiduras por gas, sopladuras), y esto a veces conduce a la reducción de la resistencia de la unión entre partes soldadas de las películas de recubrimiento.

Por otro lado, el caso de la razón de pigmento en volumen (PVC) / razón crítica de pigmento en volumen (CPVC) > 1,5 muestra un estado en el que el aglutinante no se carga de manera suficiente entre los pigmentos y se forman huecos. En una composición de este tipo, la cantidad del aglutinante que conecta los pigmentos entre sí (o existe entre las partículas de pigmentos) es insuficiente, y una película de recubrimiento formada a partir de una composición de este tipo se vuelve porosa. Es decir, en este estado, tiende a ser difícil obtener una resistencia satisfactoria de la película de recubrimiento debido a la cantidad insuficiente del aglutinante, aunque la reducción de la resistencia de la unión entre partes soldadas de las películas de recubrimiento secas que tienen defectos de soldadura puede reducirse.

Usos de la composición de recubrimiento acuosa

La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención es preferiblemente una composición de aglutinante (composición de aglutinante acuosa) o una composición de recubrimiento antiherrumbre (composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa).

La composición de aglutinante acuosa se usa preferiblemente como agente de recubrimiento usado para superficies de bases, tales como placa de mica, hoja laminada de vidrio, manga de vidrio, caucho, plástico y cuero, un aglutinante para amianto, un agente de curado antidispersión o un agente de refuerzo de superficie para materiales de pulverización que contienen amianto, un agente de curado primario antidispersión usado en la eliminación de materiales de pulverización que contienen amianto, un pigmento antiherrumbre basado en metal o inhibidor de la contaminación o agente protector de superficie, un agente de tratamiento antiincrustación basado en material de piedra o agentes hidrófugos, un material de recubrimiento resistente al calor, un aditivo para el mismo, o un aglutinante o un aditivo para diversos materiales de recubrimiento.

La composición de recubrimiento antiherrumbre de la presente invención es preferiblemente una composición de recubrimiento para antiherrumbre primaria (composición de recubrimiento acuosa para antiherrumbre primaria) o una composición de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso (composición acuosa de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso).

Se usa la composición de recubrimiento acuosa para antiherrumbre primaria para el fin de evitar temporalmente la oxidación sobre la superficie de acero usado para automóviles, electrodomésticos y estructuras de acero grandes (barcos, puentes, maquinaria, etc.) durante la fabricación o construcción, y específicamente, se usa preferiblemente como imprimación de lavado, imprimación de resina epoxídica sin zinc, imprimación rica en zinc de resina epoxídica o composición de recubrimiento antiherrumbre primaria de zinc inorgánico.

La composición acuosa de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso se usa preferiblemente para tanques de carga y tanques de lastre de barcos tales como buques cisterna de productos químicos y barcos para uso exclusivo de metanol, y se usa de manera particularmente preferible para tanques de lastre que se requiere que tengan resistencia a la corrosión por el agua del mar a largo plazo.

Procedimiento de preparación para la composición de recubrimiento acuosa

Una composición de recubrimiento acuosa de este tipo de la presente invención puede prepararse añadiendo el aglutinante (A), agua (B), y si es necesario, los componentes arbitrarios mencionados anteriormente a un contenedor de agitación/mezclado o similar y agitándolos y mezclándolos. En la agitación y mezclado, puede añadirse un condensado de hidrólisis obtenido purificando un líquido de preparación obtenido mediante la reacción de un compuesto de silano específico como aglutinante (A) al recipiente de agitación/mezclado o similar, o puede añadirse un líquido de preparación que incluye un condensado de hidrólisis como aglutinante (A) al recipiente de agitación/mezclado o similar. Para la agitación y el mezclado, puede usarse de manera apropiada un dispositivo de agitación/mezclado o una máquina de dispersión hasta el momento conocido públicamente, tal como una máquina de agitación eléctrica o un molino de arena.

Método de secado/curado para la composición de recubrimiento acuosa (método de formación de película de recubrimiento)

Habitualmente se forma una película de recubrimiento (película de recubrimiento seca) de la composición de recubrimiento acuosa aplicando la composición de recubrimiento acuosa a una superficie de una base, por ejemplo, un material de hierro tal como material de acero, material de hierro o material de acero inoxidable, o un material de aluminio, y entonces sometiendo la composición de recubrimiento aplicada (película de recubrimiento húmeda) a secado mediante calentamiento o secado natural a temperatura ambiente para curarla.

Con el fin de evaporar más eficazmente el disolvente, es eficaz sistematizar la composición de recubrimiento acuosa junto con un dispositivo de calentamiento eficaz. Específicamente, puede mencionarse una combinación con un sistema de calentamiento de tipo túnel usando gas de combustión, quemador de petróleo, calentamiento por alambre de calentamiento, calentamiento por inducción o dispositivo de calentamiento por radiación de infrarrojo lejano, una combinación con un sistema de calentamiento directo usando quemador de petróleo o gas, una combinación con un sistema de irradiación de infrarrojo o un sistema de calentamiento por inducción, etc.

Película de recubrimiento antiherrumbre, base con película de recubrimiento, etc.

La película de recubrimiento antiherrumbre de la presente invención es una película formada aplicando la composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa a una base, por ejemplo, un material de hierro tal como material de acero, material de hierro o material de acero inoxidable, o un material de aluminio (para formar una película de recubrimiento húmeda) y curando la composición aplicada (película de recubrimiento húmeda). Como película de recubrimiento antiherrumbre, puede mencionarse una película de recubrimiento antiherrumbre primaria formada curando una composición de recubrimiento acuosa para antiherrumbre primaria o una película de recubrimiento antiherrumbre de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso formada curando una composición acuosa de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso.

La estructura de acero con una película de recubrimiento tiene, sobre una superficie de un material de acero, una película de recubrimiento antiherrumbre formada a partir de la composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa de la presente invención. Como película de recubrimiento de la estructura de acero con una película de recubrimiento, puede mencionarse una película de recubrimiento antiherrumbre primaria formada a partir de una composición de recubrimiento acuosa para antiherrumbre primaria o una película de recubrimiento antiherrumbre de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso formada a partir de una composición acuosa de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso.

Ejemplos

La presente invención se describe adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos, pero debe entenderse que la presente invención de ninguna manera se limita a los ejemplos. En la sección de [Ejemplo], "%" indica % en peso, a menos que se indique lo contrario.

[Ejemplo 1]

[Preparación de la composición de aglutinante 1]

En un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador enfriado con agua, un embudo de goteo, un termómetro y un equipo de calentamiento-enfriamiento, se colocaron 400 g de un sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm) y se mantuvieron a 30°C. Al sol, se le añadieron gota a gota 40 g de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano y 3 g de metiltriclorosilano como materias primas de silano a través de un primer embudo de goteo y un segundo embudo de goteo, respectivamente, al mismo tiempo a lo largo de un periodo de 1 hora.

Tras completarse la adición gota a gota, se mantuvo la mezcla a 50°C durante aproximadamente 1 hora, se calentó

hasta 70°C y se envejeció durante 2 horas para promover la reacción de hidrólisis y reacción de condensación de las materias primas de silano, por lo cual se obtuvo un condensado de hidrólisis. El pH del líquido en el que estaban produciéndose estas reacciones era de 0,9 a 3,1.

5 Posteriormente, se sometió la disolución acuosa que incluye el condensado de hidrólisis resultante a destilación a vacío (de 40 a 15 kPa·s) para separar por destilación el metanol y un subproducto (cantidad retirada mediante destilación: 131 g), y se enfrió el producto de reacción en el recipiente de reacción hasta temperatura ambiente y se sometió a filtración por presión a través de un papel de filtro (norma JIS P3801 Grade 5A) para obtener 292 g de un líquido de resina soluble en agua opaco ligeramente blanco (composición de aglutinante 1).

10

[Evaluación de la composición de aglutinante 1]

15 Se evaluaron las propiedades de la composición de aglutinante 1 según "Propiedades de la composición de aglutinante" en los "Criterios de evaluación" descritos más adelante. Además, se prepararon una película de recubrimiento (individual) para la evaluación que era una película de recubrimiento formada a partir de la composición de aglutinante 1 y una película de recubrimiento (antiherrumbre) para la evaluación que era una película de recubrimiento formada a partir de una composición de recubrimiento antiherrumbre que incluye la composición de aglutinante 1 según "Propiedades de la película de recubrimiento de composición de aglutinante (propiedades de la película de recubrimiento individual)" y "Propiedades de la película de recubrimiento antiherrumbre", respectivamente, y se evaluaron las propiedades de cada película de recubrimiento para su evaluación.

20

Se muestran diagramas obtenidos mediante análisis de IR, análisis de GPC y análisis de Si²⁹-RMN de la composición de aglutinante 1 en la figura 1, figura 2 y figura 3, respectivamente.

25

Tal como se muestra en la figura 1, se muestra la absorción derivada de sílice cerca de 1100 cm⁻¹ como un pico grande en el diagrama de IR. Se cree que un pico de organopolisiloxano (grupo Si-O-Si) ha aparecido cerca de 1050 a 1120 cm⁻¹, pero es difícil confirmarlo.

30 En el diagrama de Si²⁹-RMN de la figura 2, se confirma que un pico (de -98 ppm a -120 ppm) correspondiente a la absorción de sílice y un pico (de -50 ppm a -70 ppm) correspondiente a un enlace siloxano (grupo Si-O-Si) de un condensado de hidrólisis formado mediante reacción de hidrólisis y reacción de condensación de diversos silanos se separan entre sí.

35 En el diagrama de GPC obtenido en presencia de alcoxisilano y clorosilano, se muestran picos de estos compuestos de silano en la región negativa de la línea de base y en las posiciones de tiempo de retención largo (no más corto de 12 minutos) debido a que tienen índices de refracción menores que los de tetrahydrofurano (eluato).

40 Sin embargo, tal como se muestra en la figura 3 puede confirmarse que un pico del aglutinante producido ha aparecido en la posición de tiempo de retención más corto (no más de 11 minutos). Es decir, a partir de este pico, puede confirmarse que las materias primas de silano experimentaron reacción de hidrólisis y reacción de condensación para formar una sustancia de un peso molecular superior (presencia de condensado de hidrólisis).

45 A partir de los análisis anteriores, se ha entendido que las materias primas de silano experimentaron hidrólisis y deshidrocondensación para preparar organopolisiloxano (condensado de hidrólisis) en el ejemplo 1.

[Ejemplo 2]

50 Se prepararon 309 g de un líquido de resina soluble en agua transparente (composición de aglutinante 2) que incluye un condensado de hidrólisis de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 320 g de agua sometida a intercambio iónico y 24 g de etanol en lugar de 400 g del sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm), y se sometieron las materias primas de silano a reacción de hidrólisis/condensación en las condiciones de pH de 1,5 a 6,5. La cantidad de un subproducto y similares que se han retirado mediante destilación a vacío en el procedimiento de preparación para la composición de aglutinante era de 65 g.

55

Además, se evaluaron las propiedades de la composición de aglutinante 2 de la misma manera que en el ejemplo 1, y se exponen los resultados obtenidos en la tabla 1.

60

65 Se muestran un diagrama de IR y un diagrama de GPC de la composición de aglutinante (2) en la figura 4 y la figura 5, respectivamente. En el diagrama de IR de la figura 4, se cambia un pico (1086 cm⁻¹) de grupo Si-OCH₃ derivado de alcoxisilano usado como materia prima de silano a un pico de absorción amplio y grande cerca de 1108 cm⁻¹ en virtud de la reacción de hidrólisis. A partir de esto, puede entenderse que se formó organopolisiloxano (grupo Si-O-Si) mediante reacción de hidrólisis/condensación.

En el diagrama de GPC de la figura 5, no pueden confirmarse picos de alcoxisilano y clorosilano que aparecen en las posiciones de tiempo de retención largo (cerca de 12 minutos) y en la región negativa desde la línea de base. En su lugar, se muestra un pico que ha aparecido en la posición de tiempo de retención más corto (no más de 11 minutos). Es decir, desde que ha aparecido el pico, puede confirmarse que las materias primas de silano experimentaron reacción de hidrólisis y reacción de condensación para formar una sustancia de un peso molecular superior (presencia de condensado de hidrólisis).

A partir de los análisis anteriores, se ha entendido en el ejemplo 2 que las materias primas de silano experimentaron hidrólisis y deshidrocondensación para preparar organopolisiloxano (condensado de hidrólisis).

[Ejemplo 3]

Se prepararon 381 g de un líquido de resina soluble en agua opaco ligeramente blanco (composición de aglutinante 3) que incluye un condensado de hidrólisis de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 3 g de metiltriclorosilano individualmente como materia prima de silano, se añadieron 24 g de etanol, y se sometió la materia prima de silano a reacción de hidrólisis/condensación en las condiciones de pH de 0,9 a 3,1. La cantidad de etanol y similares que se han retirado mediante destilación a vacío en el procedimiento de preparación para la composición de aglutinante era de 38 g.

Además, se evaluaron las propiedades de la composición de aglutinante 3 de la misma manera que en el ejemplo 1, y se exponen los resultados en la tabla 1.

Los diagramas obtenidos mediante análisis de IR y análisis de GPC se muestran en la figura 6 y la figura 7, respectivamente. Tal como se muestra en la figura 6, la absorción derivada de sílice cerca de 1100 cm^{-1} se muestra como un pico grande en el diagrama de IR, y puede entenderse que un pico nítido específico derivado de un grupo Si-CH₃ que se ha retenido incluso después de la hidrólisis de metiltriclorosilano ha aparecido a 1260 cm^{-1} , aunque la confirmación de esto sea difícil debido a que el pico de organopolisiloxano (grupo Si-O-Si) y el pico grande anterior se solapan entre sí.

En el diagrama de GPC mostrado en la figura 7, no pueden confirmarse los picos de alcoxisilano y clorosilano que aparecen en las posiciones de tiempo de retención largo (cerca de 12 minutos) y en la región negativa. En su lugar, se muestra un pico que ha aparecido en la posición de tiempo de retención más corto (no más de 11 minutos). Es decir, a partir de este pico, puede confirmarse que las materias primas de silano experimentaron reacción de hidrólisis y reacción de condensación para formar una sustancia de un peso molecular superior (presencia de condensado de hidrólisis). A partir de los análisis anteriores, se ha entendido que, en el ejemplo 3, las materias primas de silano experimentaron hidrólisis y deshidrocondensación para preparar organopolisiloxano (condensado de hidrólisis).

[Ejemplo comparativo 1]

Se usaron 400 g de un sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm) que incluye anhídrido silícico como composición de aglutinante (composición de aglutinante 1'). Además, se evaluaron las propiedades de la composición de aglutinante 1' de la misma manera que en el ejemplo 1, y se exponen los resultados obtenidos en la tabla 1.

[Ejemplo comparativo 2]

Se prepararon 398 g de un líquido de resina soluble en agua opaco ligeramente blanco (composición de aglutinante 2') que incluye un condensado de hidrólisis de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se añadieron 40 g de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano individualmente como materia prima de silano, se añadieron 24 g de etanol, y se sometió la materia prima de silano a reacción de hidrólisis/condensación en las condiciones de pH de 2,7 a 3,1. La cantidad de etanol y similares que se había retirado mediante destilación a vacío en el procedimiento de preparación para la composición de aglutinante era de 55 g. Además, se evaluaron las propiedades de la composición de aglutinante 2' de la misma manera que en el ejemplo 1, y se exponen los resultados obtenidos en la tabla 1.

[Tabla 1]

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2
Materias primas	Agua		320			
	Disolvente		24	24		24
	Sol de óxido metálico	400		400	400	400
	Materias primas de silano	40	40			40
		3	3	3		
	Total (g)	443	387	427	400	464
Retirada mediante destilación a vacío						
Condiciones de pH de reacción de hidrólisis/condensación de materias primas de silano						
		si	si	si	no	si
		0,9-3,1	1,5-6,5	0,9-3,1	-	2,7-3,1
Evaluación	Rendimiento (g)	292	309	381	400	398
	Rendimiento (%)	65,9	79,8	89,2	100,0	85,8
	Contenido no volátil (%)	38,3	10,7	24,3	20	28,2
	pH	1,1	1,6	1,1	3,1	2,8
	Diámetro medio de partícula de partículas incluidas en la composición de aglutinante (nm)	27	-	120	17	20
	Propiedades de película de recubrimiento de composición de aglutinante	5	4	5	1	4
	Resistencia al agua	5	3	3	1	1
	Propiedades de película de recubrimiento antiherumbre	5	4	5	5	4
	Dureza al lápiz	3H	3B	2B	< 6B	6B
	Resistencia a los arañazos de uñas	5	5	4	1	1
Resistencia al agua	3	3	3	1	1	

Snow Tex O: Sol de anhídrido silícico que incluye anhídrido silícico (sílice coloidal dispersa en agua) (contenido en sílice: el 20% en peso, diámetro medio de partícula: 20 nm, pH: 2-4), fabricado por Nissan chemical Industries, Ltd.

En los ejemplos 1 a 3, se preparó un condensado de hidrólisis sometiendo clorosilano como materia prima de silano o este compuesto de silano y γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano como materias primas de silano a hidrólisis y deshidrocondensación en las condiciones ácidas de pH de 0,9 a 3,1 ó de 1,5 a 6,5 en la preparación de una composición de aglutinante, tal como se describió anteriormente. Tal como se muestra en la tabla 1, las composiciones de aglutinante en estos ejemplos fueron superiores a las composiciones de aglutinante de los ejemplos comparativos no sólo en las propiedades de la película de recubrimiento individual (propiedades de formación de película, resistencia al agua) pero también en las propiedades de secado (propiedades de curado) y diversas propiedades de película de recubrimiento antiherrumbre.

Por otro lado, los resultados del ejemplo comparativo 1 usando la composición de aglutinante 1' (sol de anhídrido silícico) fueron inferiores a los resultados de los ejemplos 1 a 3 en cualquiera de las propiedades de la película de recubrimiento individual y propiedades de la película de recubrimiento antiherrumbre, y además, aunque se formó una película de recubrimiento, la resistencia de la película de recubrimiento formada era extremadamente baja y estaba en un nivel no adecuado para el uso práctico.

En el caso de la composición de aglutinante del ejemplo comparativo 2, se preparó un condensado de hidrólisis sometiendo sólo alcoxisilano a hidrólisis y deshidrocondensación sin usar clorosilano como materia prima de silano en las mismas condiciones ácidas. La composición de aglutinante 2' que incluye este condensado de hidrólisis no sufrió nada en comparación con los ejemplos 1 a 3 en las propiedades de formación de película y propiedades de secado (propiedades de curado), pero fue visiblemente inferior a los mismos en propiedades distintas de estas propiedades (en resistencia al agua, dureza al lápiz y resistencia a los arañazos de uñas).

[Ejemplo 4]

Se prepararon 413 g de un líquido de resina soluble en agua opaco ligeramente blanco (composición de aglutinante 4) que incluye un condensado de hidrólisis de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 300 g de un sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm), 100 g de agua sometida a intercambio iónico y 24 g de etanol en lugar de 400 g del sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm), se añadieron una mezcla de 1 g de trietoxisilano y 40 g de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, y 4 g de metiltriclorosilano como materias primas de silano a través de un primer embudo de goteo y un segundo embudo de goteo, respectivamente, y se sometieron las materias primas de silano a reacción de hidrólisis/condensación en las condiciones de pH de 1,4 a 3,1. La cantidad de etanol y similares que se había retirado mediante destilación a vacío en el procedimiento de preparación para la composición de aglutinante fue de 54 g. Además, se evaluaron las propiedades de la composición de aglutinante 4 de la misma manera que en el ejemplo 1, y se exponen los resultados obtenidos en la tabla 2.

[Ejemplo 5]

Se prepararon 435 g de un líquido de resina soluble en agua opaco ligeramente blanco (composición de aglutinante 5) que incluye un condensado de hidrólisis de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 400 g de un sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm) y 24 g de etanol en lugar de 400 g del sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm), 8 g de un producto de preparación A obtenido mezclando un equivalente de metiltriacetoxisilano con dos equivalentes de metiltriclorosilano y sometidos a reacción (reacción de hidrólisis/deshidrocondensación) a temperatura ambiente durante 1 día, se añadieron 40 g de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano y 4 g de metiltriacetoxisilano como materias primas de silano a través de un primer embudo de goteo, un segundo embudo de goteo y un tercer embudo de goteo, respectivamente, y se sometieron estas materias primas de silano a reacción de hidrólisis/condensación en las condiciones de pH de 1,2 a 3,1. La cantidad de etanol, ácido acético y similares que se han retirado mediante destilación a vacío en el procedimiento de preparación para la composición de aglutinante fue de 40 g. Además, se evaluaron las propiedades de la composición de aglutinante 5 de la misma manera que en el ejemplo 1, y se exponen los resultados obtenidos en la tabla 2. Se exponen los resultados obtenidos en la tabla 2.

[Ejemplo 6]

Se prepararon 421 g de un líquido de resina soluble en agua opaco ligeramente blanco (composición de aglutinante 6) que incluye un condensado de hidrólisis de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 300 g de un sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm), 100 g de agua sometida a intercambio iónico y 24 g de etanol en lugar de 400 g del sol de anhídrido

silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm), se añadieron 4 g de metiltris(metiletilcetoxima)silano, 40 g de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano y 8 g de 1-trimetoxisilyl-2-triclorosililetano como materias primas de silano a través de un primer embudo de goteo, un segundo embudo de goteo y un tercer embudo de goteo, respectivamente, y se sometieron estas materias primas de silano a reacción de hidrólisis/condensación en las condiciones de pH de 2,4 a 3,1. La cantidad de etanol, ácido acético y similares que se han retirado mediante destilación a vacío en el procedimiento de preparación para la composición de aglutinante fue de 52 g. Además, se evaluaron las propiedades de la composición de aglutinante 6 de la misma manera que en el ejemplo 1, y se exponen los resultados obtenidos en la tabla 2.

[Ejemplo 7]

Se prepararon 382 g de un líquido de resina soluble en agua opaco ligeramente blanco (composición de aglutinante 7) que incluye un condensado de hidrólisis de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 400 g de un sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm) y 24 g de etanol en lugar de 400 g del sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm), se añadieron 3 g de tetraclorosilano individualmente como materia prima de silano al recipiente de reacción, y se sometió la materia prima de silano a reacción de hidrólisis/condensación en las condiciones de pH de 0,7 a 3,1. La cantidad de etanol y similares que se había retirado mediante destilación a vacío en el procedimiento de preparación para la composición de aglutinante fue de 41 g. Además, se evaluaron las propiedades de la composición de aglutinante 7 de la misma manera que en el ejemplo 1, y se exponen los resultados obtenidos en la tabla 2.

[Ejemplo 8]

Se prepararon 423 g de un líquido de resina soluble en agua opaco blanco (composición de aglutinante 8) que incluye un condensado de hidrólisis de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 400 g de un sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm) y 24 g de etanol en lugar de 400 g del sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm), se añadieron 4 g de metiltriclorosilano y una mezcla de 40 g de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano y 8 g de metiltris(metiletilcetoxima)silano como materias primas de silano al recipiente de reacción a través de un primer embudo de goteo y un segundo embudo de goteo, respectivamente, y se sometieron las materias primas de silano a reacción de hidrólisis/condensación en las condiciones de pH de 2,9 a 3,5. La cantidad de etanol y similares que se había retirado mediante destilación a vacío en el procedimiento de preparación para composición de aglutinante fue de 49 g. Además, se evaluaron las propiedades de la composición de aglutinante 8 de la misma manera que en el ejemplo 1, y se exponen los resultados obtenidos en la tabla 2.

[Ejemplo 9]

Se prepararon 410 g de un líquido de resina soluble en agua opaco blanco (composición de aglutinante 9) que incluye un condensado de hidrólisis de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 400 g de un sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm), 24 g de etanol y 10 g de silicato de litio en lugar de 400 g del sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm), se añadieron 4 g de metiltriclorosilano y 40 g de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano como materias primas de silano al recipiente de reacción a través de un primer embudo de goteo y un segundo embudo de goteo, respectivamente, y se sometieron estas materias primas de silano a reacción de hidrólisis/condensación en las condiciones de pH de 2,2 a 3,1. La cantidad de etanol y similares que se había retirado mediante destilación a vacío en el procedimiento de preparación para la composición de aglutinante fue de 60 g. Además, se evaluaron las propiedades de la composición de aglutinante 9 de la misma manera que en el ejemplo 1, y se exponen los resultados obtenidos en la tabla 2.

[Ejemplo 10]

Se prepararon 296 g de un líquido de resina soluble en agua opaco blanco (composición de aglutinante 10) que incluye un condensado de hidrólisis de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 250 g de un sol de óxido de titanio (VP DispW2730X, fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd., concentración de óxido de titanio basándose en el 100% de sol: 30%, pH: 6,9) y se usaron 15 g de etanol en lugar de 400 g del sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO₂ basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na₂O en sol: no más de 400 ppm), se añadieron 7,5 g de un producto de preparación A obtenido mezclando un equivalente de metiltriacetoxisilano con dos

equivalentes de metiltriclorosilano y sometiénolos a reacción (reacción de hidrólisis/deshidrocondensación) a temperatura ambiente durante 1 día, y una mezcla de 25 g de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano y 5 g de silicato de metilo 51 ("Ms 51" fabricado por Tama Chemicals, Ltd., componente principal: condensado de hidrólisis de tetrametoxisilano ($\text{CH}_3\text{O}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{O}]_n\text{CH}_3$, tetrámero medio)) que era un hidrolizado de tetrametoxisilano como materias primas de silano al recipiente de reacción a través de un primer embudo de goteo y un segundo embudo de goteo, respectivamente, se sometieron las materias primas de silano a reacción de hidrólisis/condensación en las condiciones de pH de 1,3 a 7,3, y no se sometió un producto obtenido mediante la reacción de hidrólisis/condensación de las materias primas de silano a destilación a vacío. Además, se evaluaron las propiedades de la composición de aglutinante 10 de la misma manera que en el ejemplo 1, y se exponen los resultados obtenidos en la tabla 2.

[Ejemplo 11]

Se prepararon 322 g de un líquido de resina soluble en agua opaco blanco (composición de aglutinante B) que incluye un condensado de hidrólisis de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 250 g de una sol de alúmina (Aerodisp W630, fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd., concentración de alúmina basándose en el 100% de sol: 30%, pH: 4) y 50 g de agua sometida a intercambio iónico en lugar de 400 g del sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO_2 basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na_2O en sol: no más de 400 ppm), se añadieron 2,2 g de metiltriclorosilano y 25 g de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano como materias primas de silano al recipiente de reacción a través de un primer embudo de goteo y un segundo embudo de goteo, respectivamente, se sometieron las materias primas de silano a reacción de hidrólisis/condensación en las condiciones de pH de 1,8 a 4,0, y no se sometió un producto obtenido mediante la reacción de hidrólisis/condensación de las materias primas de silano a destilación a vacío. Además, se evaluaron las propiedades de la composición de aglutinante 11 de la misma manera que en el ejemplo 1, y se exponen los resultados obtenidos en la tabla 2.

[Ejemplo comparativo 3]

Se prepararon 402 g de un líquido de resina soluble en agua opaco ligeramente blanco (composición de aglutinante 3') que incluye un condensado de hidrólisis de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se añadieron 400 g de un sol de anhídrido silícico alcalino (nombre comercial: "Snow Tex 20", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO_2 basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: 9,8, contenido en Na_2O en sol: no más de 400 ppm) y se usaron 24 g de etanol en lugar de 400 g del sol de anhídrido silícico (nombre comercial: "Snow Tex O", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO_2 basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: de 2 a 4, contenido en Na_2O en sol: no más de 400 ppm), se añadió una mezcla de 40 g de N- β (aminoetil) γ -aminopropiltrimetoxisilano y 8 g de silicato de metilo 51 ("Ms 51" fabricado por Tama Chemicals, Ltd., componente principal: condensado de hidrólisis de tetrametoxisilano ($\text{CH}_3\text{O}[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{O}]_n\text{CH}_3$ (tetrámero medio)) como materia prima de silano al recipiente de reacción, y se sometió la materia prima de silano a reacción de hidrólisis/condensación en las condiciones de pH de 9,8 a 11,8. La cantidad de etanol y similares que se había retirado mediante destilación a vacío en el procedimiento de preparación para la composición de aglutinante fue de 68 g. Además, se evaluaron las propiedades de la composición de aglutinante 3' de la misma manera que en el ejemplo 1, y se exponen los resultados obtenidos en la tabla 2.

[Ejemplo comparativo 4]

En un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador enfriado con agua, un embudo de goteo, un termómetro y un equipo de calentamiento-enfriamiento, se colocaron 300 g de un sol de anhídrido silícico alcalino (nombre comercial: "Snow Tex 20", fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., concentración de SiO_2 basándose en el 100% de sol: el 20%, pH: 9,8, contenido en Na_2O en sol: no más de 400 ppm), 100 g de agua sometida a intercambio iónico y 24 g de etanol y se mantuvieron a 30°C. Al recipiente, se le añadieron gota a gota una mezcla de 1 g de trietoxisilano y 40 g de γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, y 4 de metiltriclorosilano como materias primas de silano a través de un primer embudo de goteo y un segundo embudo de goteo, respectivamente, al mismo tiempo a lo largo de un periodo de 1 hora. El pH del líquido de la reacción fue de 7,5 a 9,9.

Varios minutos tras la adición gota a gota de las materias primas de silano, se produjo un condensado de hidrólisis blanco de tipo gel. Tras 20 minutos, se espesó todo el líquido de la reacción, y por tanto, se interrumpió la adición. Puesto que la viscosidad del producto de tipo gel fue notablemente alta, el producto de tipo gel no pudo usarse para la evaluación de diversas propiedades como composición de aglutinante.

[Tabla 2]

	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	
Materias primas	Agua sometida a intercambio iónico	100									
	Agua	100									
	Disolvente	24	24	24	24	24	24	24	24	100	
	Sol de óxido metálico	Snow Tex 0	300	400	300	400	400	400			24
		Snow Tex 20									300
		VP Disp W2730X						250			400
		Aerodisp W630							250		
	Alcoxisilano	$\text{CH}_3(\text{O})\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	40	40	40	40	40	25	25		40
		$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$									40
		Ms51						5			8
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-H}$		1								1	
Cl_3SiCH_3		4			3	4	4	2,2		4	
Clorosilanos	SiCl_4										
	Producto de preparación A		8				7,5				
Otros compuestos de silano y silicato alcalino	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$		8								
	$(\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{N}(\text{O}))_2\text{SiCH}_3$		4				8				
	$(\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})-\text{O})_2\text{SiCH}_3$		4								
	Silicato de litio 75						10			469	
Total (g)											
Retirada mediante destilación a vacío											
Condiciones de pH de reacción de hidrólisis/condensación de materias primas de silano		469	476	476	427	476	476	302,5	327,2	472	
		si	si	si	si	si	si	no	no	si	
		1,4-3,1	1,2-3,1	2,4-3,1	0,7-3,1	2,9-3,1	2,2-3,1	1,3-7,3	1,8-4,0	9,8-11,8	
	Rendimiento (g)	413	435	421	382	423	410	296	322	402	
Propiedades de la composición de aglutinante	Rendimiento (%)	88,1	91,4	88,4	89,5	88,9	85,8	97,9	98,4	85,2	
	Contenido de materias no volátiles (%)	24,3	31,4	23,9	22,2	28	28,8	36,6	36,2	28,9	
	Contenido de condensado de hidrólisis (% en peso)	40,2	41,4	40,4	5,7	32,5	32,2	30,8	35,7	31,1	
	pH	1,5	1,31	2,51	0,81	3,3	2,4	1,5	2,1	11,4	
Propiedades de la película de recubrimiento de composición de aglutinante	Diámetro medio de partícula de partículas incluidas en la composición de aglutinante (nm)	35	33	31	33	31	23	75	166	26	
	Propiedades de formación de película	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	Resistencia al agua	3	3	4	3	5	5	3	4	3	
	Contenido en aglutinante en material de recubrimiento(%)	10	10	10	10	9	9	10	12	10	
Propiedades de la película de recubrimiento anthernubre	Contenido en polvo de zinc en material de recubrimiento (%)	39	37	39	38	36	37	38	39	40	
	Propiedades de secado	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	Dureza al lápiz	3H	3H	2H	HB	6H	7H	4H	3H	2B	
	Resistencia a los arañazos de uñas	5	5	5	4	5	5	5	4	3	
Evaluación	Gelificación durante la reacción										

		5	3	4	5	3	4	3	5	3
	Resistencia al agua									
*Contenido de condensado de hidrólisis (% en peso) = peso de condensado de hidrólisis/(peso total de óxido metálico en sol de óxido metálico y condensado de hidrólisis)X100										
*Snow Tex O: Sol de anhídrido silícico que incluye anhídrido silícico (silice coloidal dispersa en agua) (20%, diámetro medio de partícula: 20 nm, pH: 2-4), fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd.										
*Snow Tex 20: Sol de anhídrido silícico que incluye anhídrido silícico (silice coloidal dispersa en agua) (20%, diámetro medio de partícula: 20 nm, pH: 9,5-10,0), fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd.										
*Ms51: Silicato de metilo 51, fabricado por Tama Chemicals, Ltd.										
*Producto de preparación A: producto de preparación obtenido mezclando 1 equivalente de $(CH)_4(C=O)_2SiCH_3$ con 2 equivalentes de Cl_3SiCH_3 y haciendo reaccionar la mezcla a temperatura ambiente durante un día										
*VP Disp W2730X: Sol de óxido de titanio (30%), fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd.										
*Aerodisp W630: Sol de alúmina (30%), fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd.										
*Silicato de litio 75: Disolución acuosa de silicato de litio (Li_2O): 1,3-1,5%), fabricado por Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.										

5 Tal como se muestra en la tabla 2, se prepararon las composiciones de aglutinante de los ejemplos 4 a 11 usando materia prima de silano que incluía un compuesto de silano basado en halógeno en las condiciones de pH de 0,4 a 8,0. Por otro lado, se preparó la composición de aglutinante del ejemplo comparativo 3 usando sólo un compuesto de alcoxisilano en las condiciones alcalinas de pH de 9,8 a 11,8. En los ejemplos comparativos 4, se añadió triclorosilano como materia prima de silano junto con alcoxisilano en las condiciones alcalinas de pH de 9,9, pero cuando se añadió aproximadamente 1/3 de la cantidad de este compuesto (en condiciones alcalinas de pH de 7,5 a 9,9), se formó un producto de tipo gel que tenía viscosidad extremadamente alta, y antes de la adición de la cantidad total, el líquido se volvió enteramente de tipo gel. En este sentido, el producto de tipo gel ni siquiera no pudo usarse para cada evaluación.

15 Según los resultados de propiedades de los ejemplos y los ejemplos comparativos en la tabla 2, se obtuvieron resultados buenos en cualquiera de las propiedades de película de recubrimiento individual y propiedades de la película de recubrimiento antiherrumbre en los ejemplos. En el ejemplo comparativo 3, sin embargo, se obtuvieron resultados equivalentes en las propiedades de formación de película y las propiedades de secado (propiedades de curado), pero en otras propiedades, particularmente en dureza al lápiz, se obtiene un resultado visiblemente inferior.

20 Se ha confirmado que en cualquiera de los casos que usan como materia prima de silano, clorosilano sólo (ejemplo 7), una combinación de clorosilano y alcoxisilano (ejemplo 4), una combinación de clorosilano, alcoxisilano y un compuesto de silano basado en oxima (ejemplos 5, 6 y 8) y una combinación de clorosilano y alcoxisilano en presencia de silicato de litio (ejemplo 9), se obtuvieron resultados buenos en diversas propiedades.

25 También se ha confirmado que incluso si las partículas de sílice como el sol de anhídrido silícico tenían diferentes diámetros de partícula medios (ejemplos 4 a 9), o incluso si se usó un sol de óxido de titanio o un sol de alúmina como sol de óxido metálico en lugar del sol de anhídrido silícico (ejemplos 10 y 11), se obtuvieron resultados buenos en diversas propiedades.

[Ejemplos 12 a 25, ejemplos comparativos 5 a 7]

30 Usando las composiciones de aglutinante preparadas en los ejemplos 1 a 11 y los ejemplos comparativos 1 a 3, se prepararon composiciones de recubrimiento antiherrumbre primaria basándose en las formulaciones mostradas en la tabla 3. Se evaluaron las propiedades de las composiciones de recubrimiento antiherrumbre primaria preparadas según la "Evaluación de propiedades de la composición de recubrimiento antiherrumbre primaria" descrita más adelante, y se exponen los resultados obtenidos en la tabla 3 (tablas 3(1) y 3(2)).

35 En cuanto a las composiciones de recubrimiento antiherrumbre primaria preparadas usando las composiciones de aglutinante de los ejemplos 13, 19 y 20 y el ejemplo comparativo 7, se llevaron a cabo una prueba de soldabilidad y una prueba de propiedad de corte basándose en las condiciones de prueba delante de la "Prueba de soldabilidad" y "Prueba de propiedad de corte" descritas más adelante. Los resultados de la prueba de soldabilidad y la prueba de propiedad de corte se exponen en la tabla 4 y tabla 5, respectivamente.

40

[Tabla 3-1]

	Número	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19
		composición de aglutinante 1	composición de aglutinante 1	composición de aglutinante 2	composición de aglutinante 2	composición de aglutinante 3	composición de aglutinante 4	composición de aglutinante 4	composición de aglutinante 4
Formulación de material de recubrimiento de la composición de recubrimiento antherrumbre primaria	Contenido no volátil (%)	25,3	25,3	25,3	10,8	24,3	24,3	24,3	24,3
	Densidad relativa en seco de la composición	1,69	1,69	1,69	0,98	2,12	1,56	1,56	1,56
	Contenido de condensado de hidrólisis (% en peso) *1	32,4	32,4	32,4	∞	13,6	40,2	40,2	40,2
	pH	1,5	1,5	1,5	1,4	1,1	1,5	1,5	1,5
	Cantidad (g)	30,0	30,0	30,0	35,0	30,0	35,0	35,0	35,0
	Bentona LT (g)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2			
	BYK-420 (g)								
	BYK-024 (g)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	Alcohol isopropílico (g)	5	5	5	1,5	5	4	4	4
	Alcohol n-butílico (g)								
Propiedades de la composición de recubrimiento antherrumbre primaria	Feldespato potásico (g)	23	23	23	23	23	23	23	23
	Pulv. de zinc (g)	45	45	45	45	45	50	50	50
	Óxido de zinc (g)	4	3	2					
	Trióxido de molibdeno (g)	0,13	0,13	0,13	0,03	0,06	0,06	0,03	0
	Total (g)	107,35	106,35	105,35	104,75	103,28	112,24	112,21	112,18
	pH	7,3	6,8	6,6	7,1	7,1	7,4	7,3	7,3
	Contenido de materias no volátiles (%) *2	70,7	74,2	74,0	68,8	73,2	72,7	72,7	72,7
	Pulv. de zinc/materias no volátiles (%)	59,3	57,0	57,7	62,5	59,5	61,3	61,3	61,3
	Concentración de pigmento en volumen (PVC)	77,2	77,8	77,6	79,7	81,5	74,5	74,5	74,5
	Concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC)	65,9	70,5	69,0	65,9	65,9	66,2	66,2	66,2
Propiedades de la película de recubrimiento antherrumbre primaria	PVC/CPVC	1,17	1,10	1,12	1,21	1,24	1,12	1,12	1,12
	Tiempo de empleo útil (23°C, tras 1 día)	5	5	5	5	5	5	5	5
	Propiedades de impedir la sedimentación	5	5	5	5	5	5	5	5
	Redispersabilidad	20	20	20	21	22	20	21	18
	Tiempo libre de adherencia (min) (20°C)	14,8	14,8	14,7	14,2	14,7	14,8	14,8	14,6
	Grosor de película medio de película de recubrimiento antherrumbre primaria (µm)	3H	2H	2H	3B	2B	3H	4H	3H
	Dureza al lápiz	3,9	3,2	4,0	2,4	2,6	4,2	4,4	4,1
	Propiedades de adhesión	5	5	5	5	5	5	5	5
	Propiedades de impedir la herrumbre (tras 2 meses)	8	10	7	9	7	9	9	10
	Herrumbre blanca	9	9	8	7	10	10	8	7
Grosor de película medio de película de	310	310	310	310	310	310	310	310	

recubrimiento superior	recubrimiento superior (μm)		3,4	5	3,3	3,5	2,3	2,4	3,0	3,1	3,3
	Propiedades de adhesión	Resistencia del adhesivo (MPa.s)									
			5	5	5	4	4	4	5	5	5

[Tabla 3-2]

Número	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24	Ej. 25	Ej. Comp. 5	Ej. Comp. 6	Ej. Comp. 7	
	Composición de aglutinante 5	Composición de aglutinante 8	Composición de aglutinante 9	Composición de aglutinante 10	Composición de aglutinante 1	Composición de aglutinante 11	Composición de aglutinante 1	Composición de aglutinante 2	Composición de aglutinante 3	
Composición de aglutinante	Contenido no volátil (%)	28,0	28,8	36,6	25,3	36,2	20,0	28,2	28,9	
	Densidad relativa en seco de la composición	1,54	1,70	2,94	1,69	1,90	2,60	1,76	1,72	
	Contenido de condensado de hidrólisis (% en peso)	41,4	32,5	32,2	30,8	32,4	0	0	28,7	31,1
	pH	1,3	3,3	2,4	1,5	1,5	2,1	3,1	2,8	11,4
	Cantidad (g)	25,0	34,0	33,0	20,0	30,0	30,0	25,0	25,0	25,0
	Bentona LT (g)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Bentona EW (g)					0,2				
	BYK-420 (g)									
	BYK-024 (g)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	Scoime SW (g)				0,10					
Formulación de material de recubrimiento de la composición de recubrimiento antiherrumbre primaria	Alcohol isopropílico (g)	3	4	4				5	5	
	Alcohol n-butílico (g)	2	1	1	5					
	Feldspato potásico (g)	23	23	23	23	23	23	23	23	
	Póvulo de zinc (g)	45	50	45	45	45	45	45	45	
	Óxido de zinc (g)			4	4	4				
	Trióxido de molibdeno (g)	0,03	0,08	0,26	0,03	0,13	0,03	0,03	0,03	
	Total (g)	98,25	112,30	110,48	93,25	102,45	100,75	98,25	98,25	
	pH	6,7	7,6	6,6	7,1	7,1	6,5	7,2	7,2	
	Contenido de materias no volátiles (%) *2	77,5	73,7	70,6	81,0	70,9	78,5	74,6	76,6	
	Póvulo de zinc/materias no volátiles (%)	59,1	60,4	57,7	59,5	59,3	56,9	61,4	59,6	
Propiedades de la película de recubrimiento antiherrumbre primaria	Concentración de pigmento en volumen (PVC)	74,9	73,8	74,0	85,9	77,2	88,8	79,1	78,3	
	Concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC)	65,9	66,2	71,8	65,9	65,9	65,9	65,9	65,9	
	PVC/CPVC	1,14	1,12	1,03	1,30	1,17	1,10	1,35	1,20	
	Propiedades de impedir la sedimentación	5	5	5	5	5	5	5	5	
	Redispersibilidad	5	5	5	5	5	5	5	5	
	Tiempo libre de adherencia (min) (20°C)	21	18	18	20	20	21	42	18	
	Grosor de película medio de película de recubrimiento antiherrumbre primaria (µm)	14,8	15,1	14,8	14,5	15,0	12,0	14,3	14,8	
	Dureza al lápiz	3H	3H	4H	H	3H	HB	< 6B	5B	
	Resistencia del adhesivo	3,8	3,9	3,0	2,3	4,1	2,2	0,0	0,8	
	Estado de adhesión	5	5	5	4	5	4	1	2	
Propiedades de impedir la herrumbre (tras 2 meses)	Formación de herrumbre	10	10	10	8	9	8	1	1	
	Herrumbre blanca	9	6	7	8	9	8	1	2	

Propiedades de la película de recubrimiento superior	Grosor de película medio de película de recubrimiento superior (µm)		Resistencia del adhesivo (MPa.s)	Estado de adhesión	310	310	310	310	310	310	310	310	310	310	310	310	310
	Propiedades de adhesión																
*Pólvora de zinc: pigmento antihembrumbre (nombre comercial "Pólvora de zinc F-2000" fabricado por Honjo Chemical Corporation)																	
*Feldespato potásico: polvo mineral (nombre comercial "Ceramics Powder DE-T", fabricado por Kinsei Matec Co., Ltd.)																	
*Óxido de zinc: polvo de compuesto de zinc (nombre comercial "Zinc Oxide Grade 3", fabricado por Hokusui Tech Co., Ltd.)																	
*Trióxido de molibdeno: inhibidor de herrumbre blanca (fabricado por Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd.)																	
*Bentona LT: agente de suspensión basado en arcilla, fabricado por Inabata Fine Tech Co., Ltd.)																	
*Bentona EW: agente de suspensión basado en arcilla, fabricado por Inabata Fine Tech Co., Ltd.)																	
*BYK-420: agente de control de reología (contenido no volátil: 53%) (fabricado por BYK Japan K.K.)																	
*BYK-024: agente de control de reología (contenido no volátil: 52%) (fabricado por BYK Japan K.K.)																	
*Sorbito SW: acondicionador de superficie (sal de éster del ácido dialquilsulfocínico) (fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.) *																	
1: Contenido de condensado de hidrólisis (% en peso) = peso de condensado de hidrólisis / (peso total de óxido metálico y condensado de hidrólisis) x 100																	
*2: Se mantuvieron 1,5 g (A) de la composición de recubrimiento antihembrumbre primaria en las condiciones de 108°C durante 3 horas para retirar materias volátiles. Entonces, se midió la cantidad (A2) de las materias no volátiles restantes para determinar un contenido (A2/A) x 100 (%). de las materias no volátiles incluidas en la composición de recubrimiento antihembrumbre primaria.																	

5 En el caso en el que se usó un sol de ácido silícico como composición de aglutinante (ejemplo comparativo 5), en el caso en el que se usó la composición de aglutinante 2' preparada sin usar clorosilano (ejemplo comparativo 6) y en el caso en el que se usó la composición de aglutinante 3' preparada mediante la reacción de hidrólisis/condensación del compuesto de silano en las condiciones alcalinas (ejemplo comparativo 7), se observaron no sólo resultados insuficientes en la dureza al lápiz de la película de recubrimiento antiherrumbre primaria y las propiedades de adhesión de la película de recubrimiento antiherrumbre primaria y la película de recubrimiento superior, sino también resultados extremadamente inferiores en las propiedades de antiherrumbre (formación de herrumbre, herrumbre blanca) de la película de recubrimiento antiherrumbre primaria.

10 Por otro lado, cuando se compararon estas propiedades de los ejemplos 12 a 25 con las de los ejemplos comparativos 5 a 7, los ejemplos presentaron mejores resultados que los ejemplos comparativos.

Tabla 4

		Ej. 13	Ej. 19	Ej. 20	Ej. Comp. 7
Propiedades de material de recubrimiento	Concentración de pigmento en volumen (PVC)	78,3	78,3	73,4	63,9
	Concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC)	66,3	66,3	66,3	69,9
	PVC/CPVC	1,18	1,18	1,11	0,91
Velocidad de soldadura: 600 mm/min	Grosor de película medio (µm)		15,6	14,8	15,8
	Reborde lateral de la primera capa	Picaduras (número de picaduras)	0	0	0
		Hendidura por gas (mm)	0	0	0
	Reborde lateral de la última capa	Picaduras (número de picaduras)	0	1	0
		Hendidura por gas (mm)	1	0	0
Razón de aparición de sopladura (%)		0,52	0,45	0,42	
Velocidad de soldadura: 800 mm/min	Grosor de película medio (µm)		15,7	16,1	15,1
	Reborde lateral de la primera capa	Picaduras (número de picaduras)	0	0	0
		Hendidura por gas (mm)	0	0	0
	Reborde lateral de la última capa	Picaduras (número de picaduras)	0	0	0
		Hendidura por gas (mm)	5	3	0
Razón de aparición de sopladura (%)		0,62	0,55	0,53	
					5,1

- 5 En referencia a los resultados de la prueba de soldabilidad en la tabla 4, puede observarse que en el caso en el que se usó la composición de aglutinante 3' preparada en las condiciones alcalinas y se ajustó el valor de la razón de pigmento en volumen (PVC)/razón crítica de pigmento en volumen (CPVC) para que fuera menor de 1 (ejemplo comparativo 7), se produjo un gran número de picaduras, la longitud de una hendidura por gas fue larga, y la razón de aparición de sopladura fue muy alta a velocidades de soldadura de 600 mm/min y 800 mm/min, y por tanto, tuvieron lugar muchos efectos en el procedimiento de soldadura.
- 10 Por otro lado, en el caso en el que se usaron las composiciones de aglutinante 1, 4 y 5 como las composiciones de aglutinante y se ajustó el valor de la razón de pigmento en volumen (PVC)/razón crítica de pigmento en volumen (CPVC) para que no fuera menor de 1 (ejemplos 13, 19 y 20), el número de picaduras fue notablemente pequeño, la longitud de una hendidura por gas fue visiblemente corta y la razón de aparición de sopladura fue tan buena como de no más del 1% a ambas velocidades de soldadura de 600 mm/min y 800 mm/min.

[Tabla 5]

	Ej. 13	Ej. 19	Ej. 20	Ej. Comp. 7
Grosor de película medio (µm)	15	16	15	15
Velocidad de corte	450 mm/min.	WES-primer grado	WES-primer grado	WES-tercer grado
	500 mm/min.	WES-primer grado	WES-primer grado	WES-tercer grado
	550 mm/min.	WES-primer grado	WES-primer grado	Extinción de llama

En referencia a la prueba de propiedad de corte en la tabla 5, puede observarse que las propiedades de corte en el ejemplo comparativo 7 estuvieron en el “nivel de WES de tercer grado” (velocidad de corte: 450 mm/min, 500 mm/min), y la extinción de la llama tuvo lugar a una velocidad de corte de 550 mm/min.

5 Por otro lado, en los ejemplos 13, 19 y 20, las propiedades de corte estuvieron en el “nivel de WES de primer grado” a cualquier velocidad de corte, y por tanto, se obtuvieron resultados notablemente favorables.

[Ejemplos 26 a 30]

10 Se mezclaron la composición de aglutinante 5 preparada en el ejemplo 5 y diversos componentes mostrados en la tabla 6 mediante un agitador de pintura para preparar composiciones de recubrimiento acuosas de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso. Se evaluaron las propiedades de las composiciones de recubrimiento acuosas de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso preparadas según las condiciones de medición/evaluación descritas en la “Evaluación de propiedades de la composición de recubrimiento acuosa de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso” descrita más adelante. Se exponen los resultados obtenidos en la tabla 6.

15

[Tabla 6]

	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28	Ej. 29	Ej. 30	
Resina dispersable en agua (Ej. 5)	3,7	5,6	5,6	5,6	5,6	
JSR_0589	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Larvik Superfine 25	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	
Unisper PG K-10	4,0	4,0	3,2	3,6	3,6	
Polvo de mica n.º 325			0,8	0,4	0,2	
Talco TTK					0,2	
Agua como diluyente	0,8					
Disperbyk-194	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
BYK-420	0,1	0,1	0,04	0,05	0,05	
SN Defoamer 777			0,03	0,04	0,04	
CoatOSil 7608			0,03	0,03	0,03	
Butilcarbatoftexanol (1:1)			0,02	0,02	0,02	
Total	25,80	26,90	26,92	26,94	26,94	
Propiedades de material de recubrimiento	pH					
	6,3 6,3 6,2 6,2 6,2					
Propiedades de material de recubrimiento, secado durante 1 semana	Densidad (g/cm ³)	Material de recubrimiento	2,86	2,71	2,71	2,71
		Película de recubrimiento	4,50	4,35	4,35	4,35
	Contenido no volátil (%)	NV (% en peso)	83,9	82,3	82,3	82,3
	Concentración de pigmento en volumen (%)	PVC (%)	79,1	74,8	74,8	74,8
Placa de acero dulce, secada durante 1 semana	Grosor de película de recubrimiento seca (µm)		130-150	115-130	170-180	165-175
	Dureza al lápiz	Agua	B	H	B	B
	Propiedades de frotamiento (10-20 movimientos alternativos)	MEK	3	4	3	4
		Grieta	3	4	4	5
Placa de acero dulce, secada durante 1 semana	Aspecto de la película de recubrimiento	Grieta	5	5	5	5
	Dentro de la película de recubrimiento	Formación de espuma	5	5	5	5
	Propiedades de adhesión	Prueba de desprendimiento en corte transversal	3	4	5	4
		Corte con cuchillo	5	5	5	5
Placa de acero pulida con chorro de arena, secada durante 1 semana	Aspecto de la película de recubrimiento	Grieta	4	5	4	5
	Dentro de la película de recubrimiento	Formación de espuma	5	5	5	5
	Propiedades de adhesión	Prueba de desprendimiento en corte transversal	4	4	5	5
		Corte con cuchillo	5	5	5	5
JSR_0589: SB latex (contenido no volátil: 50%)						
Larvik Superfine 25: polvo de zinc						
Unisper PG K-10: feldespato potásico						

Polvo de mica n.º 325: mica
Talco TTK: talco
Agua como diluyente : agua sometida a intercambio iónico
Disperbyk-194: agente de dispersión humectante (contenido no volátil: 53%)
BYK-420: agente de control de reología (contenido no volátil: 52%)
SN Defoamer 777: agente antiespumante
CoatOSil 7608: acondicionador de superficie
Butilcarbato/texanol (1:1): co-disolvente

5 Tal como se muestra en la tabla 6, las propiedades de las composiciones de recubrimiento acuosas de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso de los ejemplos 26 a 30 no sufrieron nada en comparación con composiciones de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso basadas en disolvente que son las composiciones de recubrimiento convencionales actualmente.

<Método de evaluación, criterios de evaluación>

10 Evaluación de composición de aglutinante

(I) Propiedades de la composición de aglutinante

(1) Condiciones de medición de IR

15 Dispositivo: Spectrum One fabricado por Perkin Elmer Inc.

Método de preparación de la muestra: Método KBR

20 Sustancia patrón: poliestireno

Método de deshidratación: Se colocó una composición de aglutinante en un matraz tipo berenjena, y mientras se añadía una pequeña cantidad de metanol en forma dividida varias veces, se llevó a cabo la destilación azeotrópica mediante el uso de un evaporador rotatorio para retirar el agua. La presión a vacío final en esta operación fue de 2,8 kPa·S, y reduciendo la temperatura del matraz hasta una temperatura no superior a 30°C, se preparó un líquido transparente viscoso (muestra de medición de IR).

(2) Condiciones de medición de CPG

30 Dispositivo: HLC-8120GPC fabricado por Tosoh Corporation

Columna: Super H2000 + H4000 fabricada por Tosoh Corporation, 6 mm (diámetro interno), 15 cm (cada longitud)

Eluato: tetrahidrofurano (THF)

35 Velocidad de flujo: 0,500 ml/min

Detector: RI

40 Temperatura del baño a temperatura constante de la columna: 40°C

Sustancia patrón: poliestireno

Método de preparación de la muestra: A una pequeña cantidad de la muestra de medición de IR preparada en la medición de IR se le añadió tetrahidrofurano para precipitar sílice. Entonces, se añadió adicionalmente una pequeña cantidad de cloruro de calcio para realizar la deshidratación, y se filtró la disolución resultante a través de un filtro de membrana para retirar la sílice precipitada y el cloruro de calcio, mediante lo cual se obtuvo una muestra de medición de CPG.

(3) Condiciones de medición de RMN

50 Dispositivo: ADVANCE III fabricado por Bruker Corporation

Sonda: 10 mmø, sonda para uso exclusivo de Si

55 Eluato: D₂O

Núcleo medido: Si²⁹

60 Condiciones de medición: 59,2 grados de pulso, tiempo de repetición: 1,3 s, número acumulativo: 1024, tiempo de medición: 10 horas y 19 minutos

(4) Medición de diámetro medio de partícula

65 En una célula dada (volumen: 15 ml), se colocaron 3,5 ml de agua sometida a intercambio iónico, luego se añadieron varias gotas de una composición de aglutinante como muestra y se dispersaron en el agua sometida a intercambio iónico para preparar un líquido de prueba, y se midió un diámetro medio de partícula de las partículas

incluidas en la composición de aglutinante.

Dispositivo: Photal FPAR-1000 fabricado por Otsuka Electronics Co., Ltd.

5 Método de medición: método de dispersión de luz dinámica

Disolvente: agua

Temperatura: 22°C

10 (5) Medición de pH

Se midió el pH de una composición de aglutinante obtenida en las siguientes condiciones.

15 Dispositivo: pH-metro HM-30R fabricado por DKK-TOA Corporation

Método de medición: electrodo de vidrio

Disolvente: agua

20 Temperatura: temperatura ambiente

(6) Contenido de materias no volátiles

25 Se mantuvieron 1,5 g (A1) de una composición de aglutinante obtenida en las condiciones de 108°C durante 3 horas para retirar las materias volátiles. Posteriormente, se midió la cantidad (A2) de materias no volátiles restantes, y se determinó el contenido de las materias no volátiles en la composición de aglutinante ($A2/A1 \times 100$ (%)).

30 (7) Evaluación de estabilidad en almacenamiento

Se colocaron 50 g de una composición de aglutinante obtenida en una botella de vidrio de 50 ml, entonces se ajustó la botella de vidrio en un secador a temperatura constante en las condiciones de 50°C, y se observó visualmente la composición de aglutinante en la botella de vidrio hasta que la composición de aglutinante se gelificó.

35 (II) Propiedades de la película de recubrimiento de composición de aglutinante (propiedades de la película de recubrimiento individual)

40 Se diluyó una composición de aglutinante con agua sometida a intercambio iónico de modo que la concentración de las materias no volátiles llegara a ser del 15% en peso. Posteriormente, se aplicó de manera uniforme la composición de aglutinante que se había controlado en cuanto a la concentración de materia no volátil con un aplicador a una placa de acero laminado en frío que se había sometido a tratamiento de rugosificación de superficie mediante papel de lija n.º 80, y se curó la composición a temperatura ambiente durante un día para preparar una película de recubrimiento (individual) para la evaluación.

45 Usando la película de recubrimiento resultante (individual) para la evaluación, se evaluaron las propiedades según los criterios de evaluación. Se calculó el valor del grosor de película medio de la película de recubrimiento (individual) para la evaluación a partir de valores medidos del grosor de película en posiciones arbitrarias sobre la superficie de la película de recubrimiento. El grosor de película medio de cada una de las películas de recubrimiento (individual) para la evaluación de los ejemplos y los ejemplos comparativos estuvo en el intervalo de 14 a 16 µm.

50 (1) Propiedades de formación de película

Se evaluaron la uniformidad de la película de recubrimiento (individual) para la evaluación y el grado de resistencia a los arañazos de uñas.

55 [Criterios de evaluación]

<u>Uniformidad</u>	<u>Resistencia a los arañazos de uñas</u>	
curado de manera uniforme	sin arañazos en absoluto	5
curado de manera uniforme	ligeramente arañado	4
patrón de rayas en parte	ligeramente arañado o desprendido	3
patrón de rayas pero curado	fácilmente arañado o desprendido	2
Curado de manera insuficiente	fragmentado en polvo	1

60 (2) Resistencia al agua

Se frotó ligeramente una superficie de película de recubrimiento de la película de recubrimiento (individual) para la evaluación con papel residual que se había humidificado con agua, y se evaluó el grado de daño sobre la superficie de película de recubrimiento basándose en los siguientes 5 niveles.

5

[Criterios de evaluación]

No hay daño	5
La superficie de película presenta ligera opacidad.	4
La superficie de película se vuelve un poco opaca.	3
Se observa parcialmente una base de la placa de acero laminado en frío.	2
Se retira completamente la película de recubrimiento.	1

(III) Propiedades de la película de recubrimiento antiherrumbre

10

Se mezclaron una composición de aglutinante, feldespatos potásico, polvo de zinc como pigmento antiherrumbre y agua sometida a intercambio iónico basándose en la siguiente formulación de prueba para preparar una composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa. En el presente documento, el contenido de materias no volátiles en la composición de aglutinante incluida en la composición de recubrimiento antiherrumbre se ha controlado al 10% en peso basado en el 100% en peso de la composición de recubrimiento antiherrumbre.

15

Se aplicó de manera uniforme la composición de recubrimiento antiherrumbre obtenida con un aplicador a una placa de acero laminado en frío (norma JIS G3141 SPCC-SB, 150 mm x 70 mm x 0,8 mm) que se había sometido a tratamiento de rugosificación de superficie mediante papel de lija n.º 80, para preparar una película de recubrimiento (antiherrumbre (no curada)) para la evaluación, y se curó la película de recubrimiento no curada, es decir, la película de recubrimiento antiherrumbre (no curada) para la evaluación, a temperatura ambiente durante un día para preparar una película de recubrimiento (antiherrumbre) para la evaluación. Se calculó el valor del grosor de película medio de la película de recubrimiento (antiherrumbre) para la evaluación a partir de valores medidos del grosor de película en posiciones arbitrarias sobre la superficie de la película de recubrimiento. El grosor de medio de cada una de las películas de recubrimiento (antiherrumbre) para la evaluación de los ejemplos y los ejemplos comparativos estuvo en el intervalo de 14 a 16 µm.

20

25

Composición de recubrimiento antiherrumbre acuosa (parte(s) en peso)

Composición de aglutinante (materia no volátil)	10
Feldespatos potásico	18
Polvo de zinc	36
Agua sometida a intercambio iónico	Residuo
Total	100

30

Usando la película de recubrimiento (antiherrumbre) resultante para la evaluación, se evaluaron las propiedades según los criterios de evaluación. En la evaluación de las propiedades de secado, no se usó la película de recubrimiento (antiherrumbre) para la evaluación sino la película de recubrimiento (antiherrumbre (no curada)) para la evaluación.

35

(1) Propiedades de secado (propiedades de curado)

Mientras se presionaba ligeramente una superficie de película de recubrimiento de la película de recubrimiento (antiherrumbre (curada)) para la evaluación con un dedo, se observó el estado de pegado. Se evaluó el tiempo transcurrido antes de que la adherencia desapareciera y se secó completamente la película basándose en los siguientes 5 niveles.

40

[Criterios de evaluación]

En el plazo de 5 minutos	5
En el plazo de 7 minutos	4
En el plazo de 10 minutos	3
En el plazo de 15 minutos	2

Más de 15 minutos

1

(2) Resistencia al agua

5 Se frotó ligeramente una superficie de película de recubrimiento de la película de recubrimiento (antiherrumbre) para la evaluación con papel residual que se había humidificado con agua, y se evaluó el grado de daño sobre la superficie de película de recubrimiento basándose en los siguientes 5 niveles.

[Criterios de evaluación]

No hay daño	5
La superficie de película presenta ligera opacidad.	4
La superficie de película se vuelve un poco opaca.	3
Se observa parcialmente una base de la placa de acero laminado en frío.	2
Se retira completamente la película de recubrimiento antiherrumbre.	1

10

(3) Resistencia a los arañazos de uñas

15 Se arañó con las uñas ligeramente una superficie de película de recubrimiento de la película de recubrimiento (antiherrumbre) para la evaluación, y se evaluó el grado de una marca de arañazo realizada sobre la superficie de película de recubrimiento basándose en los siguientes 5 niveles.

[Criterios de evaluación]

No hay marca de arañazo.	5
Una marca de arañazo leve permanece.	4
Una marca de arañazo permanece aparentemente.	3
Se realiza una marca de arañazo de modo que puede observarse parcialmente una base of la placa de acero laminado en frío.	2
Se observa el conjunto de una base de la placa de acero laminado en frío.	1

20 (4) Dureza al lápiz

25 Se arañó una superficie de película de recubrimiento de la película de recubrimiento (antiherrumbre) para la evaluación con el grafito de un lápiz según la norma JIS K5600 8.4.2. Se registró el método de medición del valor de arañazo con lápiz (arañazo a mano), y una dureza al lápiz (6B a 9H) que no dejó ninguna marca de arañazo sobre la película de recubrimiento.

Evaluación de propiedades de la composición de recubrimiento antiherrumbre primaria

30 (I) Propiedades de la composición de recubrimiento antiherrumbre primaria

(1) Tiempo de empleo útil

35 Se selló una lata de volumen de 1 litro, en la que se había incluido una composición de recubrimiento antiherrumbre primaria, y se dejó estar en una sala de temperatura constante a 23°C durante un día. Después de eso, se abrió la lata, y se observó visualmente la sedimentación de un pigmento en la composición de recubrimiento antiherrumbre primaria y se evaluó basándose en los siguientes criterios de evaluación. Además, tras la agitación del pigmento que se había sedimentado (sedimento), se observó visualmente la dispersabilidad (redispersabilidad) y se evaluó basándose en los siguientes criterios de evaluación.

40 [Criterios de evaluación]

[Tabla 7]

Propiedades de sedimentación		Redispersabilidad
5	No hay sedimentación, y la composición está en un estado bueno.	5 Tras la redispersión, no hay ni sedimento de pigmento ni un aglomerado de pigmento dispersado, y la composición está en un estado bueno.
4	El pigmento se sedimenta ligeramente.	4 Hay un ligero aglomerado de pigmento redispersado.
3	El pigmento se sedimenta parcialmente.	3 Hay un aglomerado de pigmento redispersado.
2	Hay sedimento blando.	2 Al agitar ligeramente el sedimento, el sedimento se redispersa.
1	Hay sedimento duro.	1 Hay sedimento, y el sedimento no se redispersa mediante agitación ligera.

(II) Propiedades de la película de recubrimiento antiherrumbre primaria

(1) Tiempo libre de adherencia

5 Se usó una placa pulida con chorro de arena (norma JIS G 3101, SS400, tamaño: 150 mm x 70 mm x 2,3 mm) que se había calentado de antemano a 45°C como base, y se recubrió la superficie pulida con chorro de arena de la base con una composición de recubrimiento antiherrumbre primaria mediante el uso de una pistola de pulverización de aire de modo que el grosor de película medio llegara a ser de 15 µm. Posteriormente, se dejó estar la base recubierta con la composición en una sala de temperatura constante a 23°C de temperatura y una humedad relativa del 50% durante un minuto según la norma JIS K5600 1-6 para formar una película de recubrimiento antiherrumbre primaria parcialmente curada, mediante lo cual se preparó una placa de prueba. Se calculó el valor del grosor de película medio de la película de recubrimiento antiherrumbre primaria a partir de valores medidos del grosor de la película en posiciones arbitrarias sobre la superficie de película de recubrimiento. El grosor de película medio de cada una de las películas de recubrimiento antiherrumbre de los ejemplos y los ejemplos comparativos estuvo en el intervalo de 14 a 16 µm.

Mientras se presionaba una superficie de película de recubrimiento de la placa de prueba con el pulgar en la dirección vertical en la superficie de película de recubrimiento, se giró la placa de prueba aproximadamente 90 grados, y se aplicó una fuerza de modo que se destruyera la película de recubrimiento. Cuando se destruyó la película de recubrimiento, se dejó estar la placa de prueba en un baño a temperatura constante durante un minuto en las condiciones anteriores de nuevo para promover el curado, y se repitió esta operación mientras se cambiaba la posición en la que se presionó la película de recubrimiento. Se midió el tiempo antes de que la base quedara fuera de visión, y se consideró el tiempo medido como el tiempo libre de adherencia.

(2) Dureza al lápiz de la película de recubrimiento antiherrumbre primaria

30 Se recubrió una superficie de una placa de acero dulce (tamaño: 150 mm x 70 mm x 2,3 mm) que se había calentado de antemano a 45°C con una composición de recubrimiento antiherrumbre primaria mediante el uso de una pistola de pulverización de aire de modo que el grosor de película medio llegara a ser de 15 µm. Posteriormente, se dejó estar esta placa en una sala de temperatura constante a 23°C de temperatura y una humedad relativa del 50% durante 7 días para formar una película de recubrimiento superior, mediante lo cual se preparó una placa de prueba. Se calculó el valor del grosor de película medio de la película de recubrimiento superior a partir de valores medidos de grosor de la película en posiciones arbitrarias sobre la superficie de película de recubrimiento. El grosor de película medio de cada una de las películas de recubrimiento superior de los ejemplos y los ejemplos comparativos estuvo en el intervalo de 14 a 16 µm.

Se sometió la placa de prueba preparada al método de medición del valor de arañazo con lápiz (arañazo a mano) definido por la norma JIS 5400, 8.4.2 para evaluar la dureza de la película de recubrimiento.

(3) Propiedades de adhesión de la película de recubrimiento antiherrumbre primaria

45 Se usó una placa pulida con chorro de arena (norma JIS G 3101, SS400, tamaño: 150 mm x 70 mm x 2,3 mm) que se había calentado de antemano a 45°C como base, y se recubrió la superficie pulida con chorro de arena de la base con una composición de recubrimiento antiherrumbre primaria mediante el uso de una pistola de pulverización de aire de modo que el grosor de película medio llegara a ser de 15 µm. Posteriormente, se dejó estar esta placa en una sala de temperatura constante a 23°C de temperatura y una humedad relativa del 50% durante una semana para formar una película de recubrimiento antiherrumbre primaria, mediante lo cual se preparó una placa de prueba.

50 A una superficie de la película de recubrimiento antiherrumbre primaria de la placa de prueba, se unió una superficie inferior de una plantilla de acero dulce cilíndrica que tenía un diámetro de 16 mm y una longitud de 20 mm con un adhesivo de resina epoxídica, y se dejaron estar durante 24 horas. Después de eso, se tiró de una cabeza de la plantilla en la dirección normal a la superficie de la película de recubrimiento antiherrumbre primaria mediante un medidor de tracción (fabricado por Motofuji Co., Ltd.) para desprender la plantilla de la superficie de película de recubrimiento superior, mediante lo cual se midió una resistencia del adhesivo (fallo cohesivo y/o fuerza requerida para el desprendimiento interfacial).

60 Además, se midieron visualmente la razón (razón del área de fallo cohesivo (%)) del área de la película de recubrimiento antiherrumbre primaria que había experimentado fallo cohesivo con respecto al área (100%) de la superficie de desprendimiento, y la razón (razón del área de desprendimiento interfacial (%)) del área de desprendimiento interfacial entre la base y la película de recubrimiento antiherrumbre primaria con respecto al área (100%) de la superficie de desprendimiento, y se evaluó el estado de adhesión de la película de recubrimiento antiherrumbre primaria basándose en los siguientes criterios.

65 [Criterios de evaluación]

5: La razón del área de fallo cohesivo de la película de recubrimiento antiherrumbre primaria es del 100%.

5 4: La razón del área de fallo cohesivo de la película de recubrimiento superior es del 80 al 99%, y la razón del área de desprendimiento interfacial es del 1 al 20%.

3: La razón del área de fallo cohesivo de la película de recubrimiento superior es del 50 al 79%, y la razón del área de desprendimiento interfacial es del 21 al 50%.

10 2: La razón del área de fallo cohesivo de la película de recubrimiento superior es del 20 al 49%, y la razón del área de desprendimiento interfacial es del 51 al 80%.

1: La razón del área de fallo cohesivo de la película de recubrimiento superior es del 0 al 19%, y la razón del área de desprendimiento interfacial es del 81 al 100%.

15 (4) Propiedades antiherrumbre (formación de herrumbre, herrumbre blanca) de la película de recubrimiento antiherrumbre primaria

20 Se recubrió una superficie pulida con chorro de arena de una placa pulida con chorro de arena (norma JIS G 3101, SS400, tamaño: 150 mm x 70 mm x 2,3 mm) que se había calentado de antemano a 45°C con una composición de recubrimiento antiherrumbre primaria mediante el uso de una pistola de pulverización de aire de modo que el grosor de película medio llegara a ser de 15 µm.

25 Posteriormente, se secó esta placa en una sala de temperatura constante a 23°C de temperatura y una humedad relativa del 50% durante una semana según la norma JIS K5600 1-6 para preparar una placa de prueba. Se calculó el valor del grosor de película medio de la película de recubrimiento de la placa de prueba a partir de valores medidos de grosor de la película en posiciones arbitrarias sobre la superficie de película de recubrimiento. El grosor de película medio de cada una de las películas de recubrimiento de los ejemplos y los ejemplos comparativos estuvo en el intervalo de 14 a 16 µm.

30 Posteriormente, se ajustó esta placa de prueba en un soporte de exposición al aire libre (en el centro de Otake Research Center of Chugoku Marine Paints, Ltd.) y se dejó estar durante 2 meses. En este caso, se fijó la placa de prueba de tal manera que la superficie recubierta de la placa de prueba estuviera orientada hacia el sur y que la placa de prueba estuviera inclinada 45 grados con respecto al plano horizontal.

35 Tras dejar estar la placa de prueba durante 2 meses, se midieron la razón (%) del área de la superficie de la placa de prueba que había sufrido formación de óxido con respecto al área de la superficie completa de la placa de prueba y la razón (%) del área de la superficie de la placa de prueba en la que se ha formado herrumbre blanca con respecto al área de la superficie completa de la placa de prueba para evaluar el estado de formación de herrumbre y la aparición de herrumbre blanca. Los criterios de evaluación son tal como sigue.

[Criterios de evaluación para el estado de formación de herrumbre (norma ASTM D610)]

45 10: No se observa formación de herrumbre, o la razón del área de formación de herrumbre es de no más del 0,01%.

9: Se observa formación de herrumbre de manera extremadamente ligera, o la razón del área de formación de herrumbre es de más del 0,01% pero no más del 0,03%.

50 8: Se observa formación de herrumbre ligeramente, o la razón del área de formación de herrumbre es de más del 0,03% pero no más del 0,1%.

7: La razón del área de formación de herrumbre es de más del 0,1% pero no más del 0,3%.

55 6: Se observa formación de herrumbre en puntos aparentemente, o la razón del área de formación de herrumbre es de más del 0,3% pero no más del 1%.

5: La razón del área de formación de herrumbre es de más del 1% pero no más del 3%.

4: La razón del área de formación de herrumbre es de más del 3% pero no más del 10%.

60 3: La razón del área de formación de herrumbre es de más del 10% pero no más del 1/6 (16%).

2: La razón del área de formación de herrumbre es de más de 1/6 (16%) pero no más de 1/3 (33%).

65 1: La razón del área de formación de herrumbre es de más de 1/3 (33%) pero no más de 1/2 (50%).

0: La razón del área de formación de herrumbre es de más de aproximadamente 1/2 (50%) y hasta el 100%.

[Criterios de evaluación para la aparición de herrumbre blanca]

5 10: No se observa herrumbre blanca, o la razón del área de herrumbre blanca es de no más del 0,01%.

9: Se observa herrumbre blanca de manera extremadamente ligera, o la razón del área de herrumbre blanca es de más del 0,01% pero no más del 0,03%.

10 8: Se observa ligeramente herrumbre blanca, o la razón del área de herrumbre blanca es de más del 0,03% pero no más del 0,1%.

7: La razón del área de herrumbre blanca es de más del 0,1% pero no más del 0,3%.

15 6: Se observan puntos de herrumbre blanca aparentemente, o la razón del área de herrumbre blanca es de más del 0,3% pero no más del 1%.

5: La razón del área de herrumbre blanca es de más del 1% pero no más del 3%.

20 4: La razón del área de herrumbre blanca es de más del 3% pero no más del 10%.

3: La razón del área de herrumbre blanca es de más del 10% pero no más del 1/6 (16%).

2: La razón del área de herrumbre blanca es de más de 1/6 (16%) pero no más de 1/3 (33%).

25 1: La razón del área de herrumbre blanca es de más de 1/3 (33%) pero no más de 1/2 (50%).

0: La razón del área de herrumbre blanca es de más de aproximadamente 1/2 (50%) y hasta el 100%.

30 (III) Propiedades de la película de recubrimiento superior

(1) Propiedades de adhesión de película de recubrimiento superior

35 Se recubrió una superficie pulida con chorro de arena de una placa pulida con chorro de arena (norma JIS G 3101, SS400, tamaño: 150 mm x 70 mm x 2,3 mm) que se había calentado de antemano a 45°C con una composición de recubrimiento antiherrumbre primaria mediante el uso de una pistola de pulverización de aire de modo que el grosor de película medio llegara a ser de 15 µm. Posteriormente, se dejó estar la placa en una sala de temperatura constante a 23°C de temperatura y una humedad relativa del 50% durante una semana para formar una película de recubrimiento antiherrumbre primaria. Sobre esta película de recubrimiento antiherrumbre primaria, se aplicó un material de recubrimiento de resina epoxídica altamente sólido (nombre comercial: Nova2000, fabricado por ChugokuMarine Paints, Ltd.) mediante una pulverización, y entonces se dejó estar durante una semana para formar una película de recubrimiento curada (película de recubrimiento superior).

45 Se calculó el valor de cada grosor de película medio de la película de recubrimiento antiherrumbre primaria y la película de recubrimiento superior a partir de valores medidos de grosor de película en posiciones arbitrarias sobre cada superficie de película de recubrimiento. El grosor de película medio de cada una de las películas de recubrimiento antiherrumbre de los ejemplos y los ejemplos comparativos estuvo en el intervalo de 14 a 16 µm, y el grosor de película medio de cada una de las películas de recubrimiento superior de los ejemplos y los ejemplos comparativos fue de 310 µm.

50 A una superficie de la película de recubrimiento superior, se unió una superficie inferior de una plantilla de acero dulce cilíndrica que tenía un diámetro de 16 mm y una longitud de 20 mm con un adhesivo de resina epoxídica, y se dejaron estar durante 24 horas. Después de eso, se tiró de una cabeza de la plantilla en la dirección vertical con respecto a la superficie de la película de recubrimiento superior mediante un medidor de tracción (fabricado por Motofuji Co., Ltd.) para desprender la plantilla de la superficie de la película de recubrimiento superior, mediante lo cual se midió una resistencia del adhesivo (fallo cohesivo y/o fuerza requerida para el desprendimiento interfacial).

60 Además, se midieron visualmente la razón (razón del área de fallo cohesivo (%)) del área de la película de recubrimiento superior que había sufrido fallo cohesivo con respecto al área (100%) de la superficie de la piel, y la razón (razón del área de desprendimiento interfacial (%)) del área de desprendimiento interfacial entre la película de recubrimiento superior y la película de recubrimiento antiherrumbre primaria con respecto al área (100%) de la superficie de la piel, y se evaluó el estado de adhesión de la película de recubrimiento superior basándose en los siguientes criterios.

65 [Criterios de evaluación]

5: La razón del área de fallo cohesivo de la película de recubrimiento superior es del 100%.

4: La razón del área de fallo cohesivo de la película de recubrimiento superior es del 80 al 99%, y la razón del área de desprendimiento interfacial es del 1 al 20%.

5 3: La razón del área de fallo cohesivo de la película de recubrimiento superior es del 50 al 79%, y la razón del área de desprendimiento interfacial es del 21 al 50%.

10 2: La razón del área de fallo cohesivo de la película de recubrimiento superior es del 20 al 49%, y la razón del área de desprendimiento interfacial es del 51 al 80%.

1: La razón del área de fallo cohesivo de la película de recubrimiento superior es del 0 al 19%, y la razón del área de desprendimiento interfacial es del 81 al 100%.

15 (2) Prueba de soldabilidad

Se recubrieron superficies de dos placas pulidas con chorro de arena (norma JIS G 3101, SS400, tamaño de placa inferior: 600 mm x 100 mm x 12 mm, tamaño de placa superior: 600 mm x 50 mm x 12 mm) que se habían calentado de antemano a 45°C con una composición de recubrimiento antiherrumbre primaria mediante el uso de una pistola de pulverización de aire de modo que el grosor de película medio llegara a ser de 15 µm. Posteriormente, se secaron estas placas en una sala de temperatura constante a 23°C de temperatura y una humedad relativa del 50% durante una semana según la norma JIS K5600 1-6 para formar películas de recubrimiento antiherrumbre primaria, mediante las cuales se prepararon una placa superior y una placa inferior de este tipo tal como se muestra en la figura 8 (a). En la figura 8(a), las partes en negro indican áreas recubiertas. Se calculó el valor del grosor de película medio de cada película de recubrimiento antiherrumbre primaria a partir de valores medidos de grosor de película en posiciones arbitrarias sobre la superficie de película de recubrimiento. El grosor de película medio de cada una de las películas de recubrimiento antiherrumbre primaria de los ejemplos y los ejemplos comparativos estuvo en el intervalo de 14 a 16 µm.

30 Posteriormente, se soldaron por medio de soldadura de arco automática de gas de ácido carbónico, la placa superior y la placa inferior en ambas capas (primer lado de la capa, último lado de la capa) simultáneamente mientras se mantenía un ángulo de soplete dado y un desplazamiento de soplete dado, tal como se muestra en la figura 8(b). Se exponen las condiciones de soldadura en la tabla 8.

35 Posteriormente, se evaluó la soldabilidad de la siguiente manera.

En primer lugar, se confirmaron el número de picaduras (picadura(s)) formada(s) en la región de una longitud de 500 mm de la parte soldada, excepto la región de cada longitud de 50 mm de la parte de inicio de la soldadura y la parte final de la soldadura que incluye la parte soldada discontinua antes de la soldadura, y una longitud (mm) de una hendidura por gas. Además, se hizo una muesca por láser (corte conformado en V) en la línea soldada en el primer lado de la capa, y se fracturó la parte soldada del último lado de la capa mediante una prensa a lo largo de la línea soldada. Entonces, se dividió el área total de sopladuras que se producían sobre la superficie fracturada (ancho de sopladura x longitud de la misma x número de sopladuras) entre el área de evaluación para determinar la razón de aparición de sopladura (%).

45

[Tabla 8]

Condiciones de prueba de soldabilidad

Método de soldadura	Método simple-doble
Velocidad de soldadura (mm/min)	600
Corriente (A)	320
Voltaje (V)	32
Cable de soldadura *	MX Z-200, ϕ 1,2 mm
Ángulo de soplete	45°, inclinación hacia adelante 5°
Desplazamiento de soplete	100 mm
Extensión del cable	25 mm
Espacio de la ruta	0

*: fabricado por Kobe Steel, Ltd.

(3) Prueba de propiedad de corte

5 Se recubrió una superficie pulida con chorro de arena de una placa pulida con chorro de arena (norma JIS G 3101, SS400, tamaño: 300 mm x 600 mm x 12 mm) que se había calentado de antemano a 45°C con una composición de recubrimiento antiherrumbre primaria mediante el uso de una pistola de pulverización de aire de modo que el grosor de película medio llegara a ser de 15 μm . Posteriormente, se secó esta placa en una sala de temperatura constante y humedad constante a 23°C de temperatura y una humedad relativa del 50% durante siete días según la norma JIS K5600 1-6 para preparar una placa de prueba. Se cortó esta placa de prueba en las condiciones de corte descritas
10 en la tabla 9, y se evaluó la superficie de corte resultante basándose en la Norma de Calidad para Superficie de Corte con soplete WES2801 (1980) de la Sociedad de Ingeniería de Soldadura Japonesa. Se calculó el valor del grosor de película medio de la película de recubrimiento de la placa de prueba a partir de valores medidos del grosor de la película en posiciones arbitrarias sobre la superficie de película de recubrimiento. El grosor de película medio de cada una de las películas de recubrimiento de los ejemplos y los ejemplos comparativos estuvo en el intervalo de
15 14 a 16 μm .

[Tabla 9]

Condiciones de prueba de propiedad de corte

	Condiciones aplicables
Hendidura	I Hendidura
Gas de calentamiento previo	LPG
Presión de oxígeno	7 kgf/cm ²
Tipo de punta de corte	10,2 punta de corte divergente, fabricado por Koike Sanso Kogyo Co., Ltd.
Distancia de punta de corte /placa de acero	12 mm
Velocidad de corte	450, 500, 550 mm/min (corte en intervalos de 50 mm)

Evaluación de las propiedades de la composición de recubrimiento acuosa de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso

(I) Propiedades de la composición de recubrimiento acuosa de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso

(1) Densidad del material de recubrimiento

Se cargó un picnómetro metálico (volumen: 100 ml) con 100 ml de una composición de recubrimiento acuosa de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso, y se midió la masa del picnómetro cargado con la composición de recubrimiento. Posteriormente, se calculó la densidad del material de recubrimiento (g/ml) a partir de la siguiente fórmula de cálculo.

[Mat. 1]

Densidad del material de recubrimiento (g/ml) = (masa (g) del picnómetro cargado con la composición de recubrimiento – masa (g) del picnómetro vacío)/100 (ml)

(2) Contenido de materias no volátiles

Se mantuvieron 1,5 g (A1 (g)) de una composición de recubrimiento acuosa de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso durante 3 horas en las condiciones de 108°C para retirar materias volátiles. Posteriormente, se midió la cantidad (A2 (g)) de materias no volátiles restantes, y se calculó el contenido (%) de las materias no volátiles incluidas en la composición de recubrimiento acuosa de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso a partir de la siguiente fórmula.

(II) Evaluación de propiedades de la película de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso

(1) Densidad de la película de recubrimiento

A partir de la densidad relativa verdadera y la cantidad de cada materia sólida (materia no volátil) (pigmento, resina o similares), se calculó el volumen de cada materia sólida. Posteriormente, se calculó la densidad de la película de recubrimiento (g/ml) a partir de la siguiente fórmula.

[Mat. 2]

Densidad de la película de recubrimiento (g/ml) = Σ (cantidad de materia sólida)/ Σ (cantidad de materia sólida/densidad relativa verdadera de materia sólida)

(2) Propiedades de la película de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso

Se recubrió una superficie de una placa de acero dulce (tamaño: 150 mm x 70 mm x 2,3 mm) que se había calentado de antemano a 45°C con una composición de recubrimiento acuosa de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso mediante el uso de una pistola de pulverización de aire de modo que el grosor de película medio llegara a ser de 150 μ m. Posteriormente, se dejó que esta placa reposara en una sala de temperatura constante a 23°C de temperatura y una humedad relativa del 50% durante 7 días para formar una película de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso, mediante lo cual se preparó una placa de prueba A.

Además, se recubrió una superficie pulida con chorro de arena de una placa pulida con chorro de arena (norma JIS G 3101, SS400, tamaño: 150 mm x 70 mm x 2,3 mm) que se había calentado de antemano a 45°C con una composición de recubrimiento acuosa de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso mediante el uso de una pistola de pulverización de aire de modo que el grosor de película medio llegara a ser de 15 μ m. Posteriormente, se dejó que esta placa reposara en una sala de temperatura constante a 23°C de temperatura y una humedad relativa del 50% durante 7 días para formar una película de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso, mediante lo cual se preparó una placa de prueba B.

Se sometieron las placas de prueba A y B preparadas a las siguientes diversas evaluaciones. Se calculó el valor de cada grosor de película medio de las películas de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso de la placa de prueba A y la placa de prueba B a partir de los valores medidos de grosor de la película en posiciones arbitrarias sobre cada superficie de película de recubrimiento. El grosor de película medio de cada una de las películas de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso de los ejemplos y los ejemplos comparativos estaba en el intervalo de 110 a 190 μ m.

(2-1) Propiedades de aspecto (presencia o ausencia de grietas)

Se observaron grietas formadas sobre las superficies de película de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de

recubrimiento espeso de la placa de prueba A y la placa de prueba B, y se evaluó el aspecto basándose en los siguientes criterios de evaluación.

[Criterios de evaluación]

- 5
5: sin grietas
- 4: menos de 2 grietas teniendo cada una una longitud de no más de 2 mm
- 10
3: menos de 3 grietas teniendo cada una una longitud de 2 a 3 mm
- 2: menos de 3 grietas teniendo cada una una longitud de 3 a 10 mm
- 15
1: no menos de 3 grietas teniendo cada una una longitud de más de 10 mm

(2-2) Propiedades de formación de espuma (dentro de la película de recubrimiento)

Las películas de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso de la placa de prueba A y la placa de prueba B se cortaron cada una con un cuchillo, y se observó visualmente el número de burbujas observado en cada superficie de corte mientras se comparaba cada superficie de corte con una muestra de límite, y se llevó a cabo la evaluación basándose en los siguientes criterios.

Las burbujas observadas son las derivadas de un gas incluido durante la preparación del material de recubrimiento, componentes de mezclado y un gas generado mediante la reacción de los componentes de mezclado con un disolvente.

[Criterios de evaluación]

- 30
5: No se observa ninguna burbuja, o se observan muy pocas burbujas.
- 4: Se observan pocas burbujas.
- 3: Se observan considerables burbujas.
- 35
2: Se observa un gran número de burbujas.
- 1: Casi toda la superficie se cubre con burbujas.

(2-3) Propiedades de adhesión (prueba de desprendimiento en corte transversal)

Las películas de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso de la placa de prueba A y la placa de prueba B se cortaron cada una con una herramienta de corte a intervalos de 4 mm según la prueba de propiedad de adhesión (método en corte transversal) definido por la norma JIS K5600-5-6 para formar un entramado, mediante lo cual se prepararon 25 cuadrados de cada película de recubrimiento.

Posteriormente, se colocó una superficie adhesiva de una cinta adhesiva sensible a la presión transparente sobre el entramado de modo que fuese paralela con un par de cuadrados, y se dejó que la cinta adhesiva sensible a la presión transparente se adhiriera de manera segura a la superficie de la película de recubrimiento frotando la cinta con un dedo. Tras el lapso de 5 minutos, se separó de manera segura la cinta adhesiva sensible a la presión transparente de la superficie de película de recubrimiento en de 0,5 segundos a 1 segundo en la dirección de 60° con respecto a la superficie de la película de recubrimiento, y entonces se contó el número de cuadrados (número de cuadrados residuales) de la película de recubrimiento restante en el entramado, seguido por evaluación basándose en los siguientes criterios.

[Criterios de evaluación]

- 55
5: El número de cuadrados residuales es de 24 o más.
- 60
4: El número de cuadrados residuales es de 20 a 23.
- 3: El número de cuadrados residuales es de 15 a 19.
- 2: El número de cuadrados residuales es de 10 a 14.
- 65
1: El número de cuadrados residuales es de 9 o menos.

(2-4) Propiedades de adhesión (prueba de corte con cuchillo)

5 Se ajustó un cuchillo en cada una de las películas de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso de la placa de prueba A y la placa de prueba B de tal manera que un borde del cuchillo entrase en contacto vertical con la película de recubrimiento, y usando un determinado punto como punto cardinal, se hicieron 4 cortes teniendo cada uno una longitud de 1,5 cm (cortes en la dirección vertical) a un ángulo de 30° a 50°, seguido por la observación del grado de desprendimiento de la película de recubrimiento. Inmediatamente después de eso, se niveló casi completamente el borde del cuchillo, y se hicieron cortes teniendo cada uno una anchura de 1 mm a 10 3 mm (cortes en la dirección horizontal) a lo largo de los cortes anteriores, seguido por la observación del grado de desprendimiento de la película de recubrimiento.

[Criterios de evaluación]

15 5: Incluso mediante los cortes en cualquiera de las direcciones vertical y horizontal, la película de recubrimiento no tiene nada inusual y es adherente.

4: Debido a los cortes horizontales, se observa desprendimiento cerca del punto cardinal de los cortes.

20 3: Debido a los cortes horizontales, se observa desprendimiento en las partes a lo largo de los cortes.

2: Debido a los cortes verticales, se observa desprendimiento cerca del punto cardinal de los cortes.

1: Debido a los cortes verticales, se observa desprendimiento.

25 (2-5) Propiedades de frotamiento

30 Se movió hacia atrás y hacia adelante papel tisú empapado con agua o metil etil cetona (MEK) en la superficie de la película de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso de la placa de prueba A en el intervalo de varios centímetros, y se observó el grado de migración de un pigmento al papel tisú desde la película de recubrimiento (disolución o rotura de la película de recubrimiento), seguido por la evaluación de las propiedades de frotamiento basándose en los siguientes criterios de evaluación.

[Criterios de evaluación]

35 5: Incluso al frotar la superficie de la película de recubrimiento 20 veces o más, la exposición de la base y la migración del pigmento no se confirman en absoluto.

40 4: Al frotar la superficie de la película de recubrimiento 20 veces, la migración del pigmento se confirma ligeramente aunque la exposición de la base no puede confirmarse.

3: Al frotar la superficie de la película de recubrimiento 20 veces, la migración del pigmento se confirma un poco aunque la exposición de la base no se confirma.

45 2: Al frotar la superficie de la película de recubrimiento 20 veces, se confirma la exposición parcial de la base junto con la migración del pigmento.

50 1: Al frotar la superficie de la película de recubrimiento 19 veces o menos, la migración del pigmento es evidente, y además, se confirma que la disolución o rotura de la película de recubrimiento es tal que provoca la exposición de la base.

REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento acuosa que comprende un aglutinante (A) y agua (B);

5 comprendiendo dicho aglutinante (A) un condensado de hidrólisis obtenido sometiendo una materia prima de silano (a) que comprende un compuesto de silano (a1) representado por la siguiente fórmula general (I) a reacción de hidrólisis y reacción de condensación en las condiciones de pH de 0,4 a 8,0;



10 en la que R^{1a} a R^{6a} son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a 5 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono, $Z-R^{7a}$ - (Z es un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo acriloxilo, un grupo metacriloxilo o un grupo polioxialqueno representado por $R^aO-(R^bO)_c$ - (R^a es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, R^b es un grupo alqueno de 2 a 4 átomos de carbono, y c es un número entero de 1 a 15), y R^{7a} es un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono), u $-OR^{8a}$ (R^{8a} es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono),

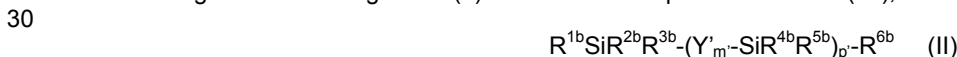
20 al menos uno de R^{1a} a R^{6a} es un átomo de halógeno,

Y es un átomo de oxígeno o un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono,

m es 0 ó 1, y

25 p es un número entero de no menos de 0,

en la que dicha materia prima de silano (a) comprende un compuesto de silano (a2) representado por la siguiente fórmula general (II) además del compuesto de silano (a1);



35 en la que R^{1b} a R^{6b} son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a 5 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono, $Z-R^{7b}$ - (Z es un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo acriloxilo, un grupo metacriloxilo o un grupo polioxialqueno representado por $R^aO-(R^bO)_c$ - (R^a es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, R^b es un grupo alqueno de 2 a 4 átomos de carbono, y c' es un número entero de 1 a 15), y R^{7b} es un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono), $-OR^{8b}$ (R^{8b} es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono), un grupo hidroxilo o un grupo acilo,

40 al menos uno de R^{1b} a R^{6b} es un grupo hidroxilo, un grupo $-OR^{8b}$ (R^{8b} es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono), $Z-R^{7b}$ - (Z es un grupo epoxi, y R^{7b} es un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono), o un grupo acilo,

45 Y' es un átomo de oxígeno o un grupo alqueno de 1 a 10 átomos de carbono,

m' es 0 ó 1, y

50 p' es un número entero de no menos de 0, y

en la que el agua (B) se mezcla en una cantidad de 100 a 10.000 partes en peso basándose en 100 partes en peso del aglutinante (A).

55 2. Composición de recubrimiento acuosa según la reivindicación 1, en la que dicho aglutinante (A) comprende un condensado de hidrólisis y un óxido metálico representado por la siguiente fórmula química (III), obteniéndose dicho condensado de hidrólisis sometiendo la materia prima de silano (a) a reacción de hidrólisis y reacción de condensación en presencia de un sol de óxido metálico (C) que comprende el óxido metálico;



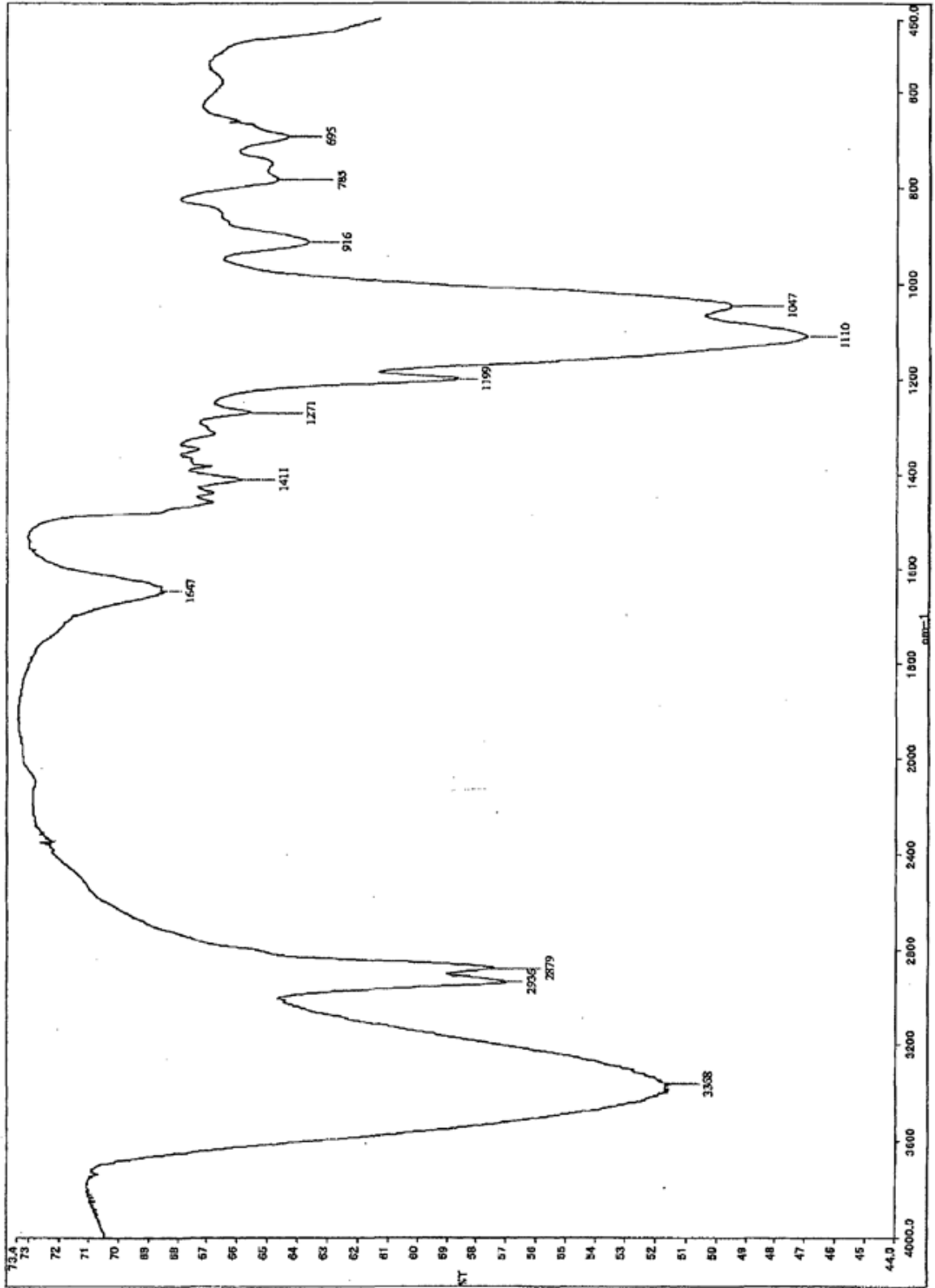
en la que M es Si, Al o Ti, y p y r son cada uno independientemente un número entero de 1 a 3.

65 3. Composición de recubrimiento acuosa según la reivindicación 1 ó 2, que comprende además un pigmento, y la razón ((PVC) / (CPVC)) de la concentración de pigmento en volumen (PVC) con respecto a la

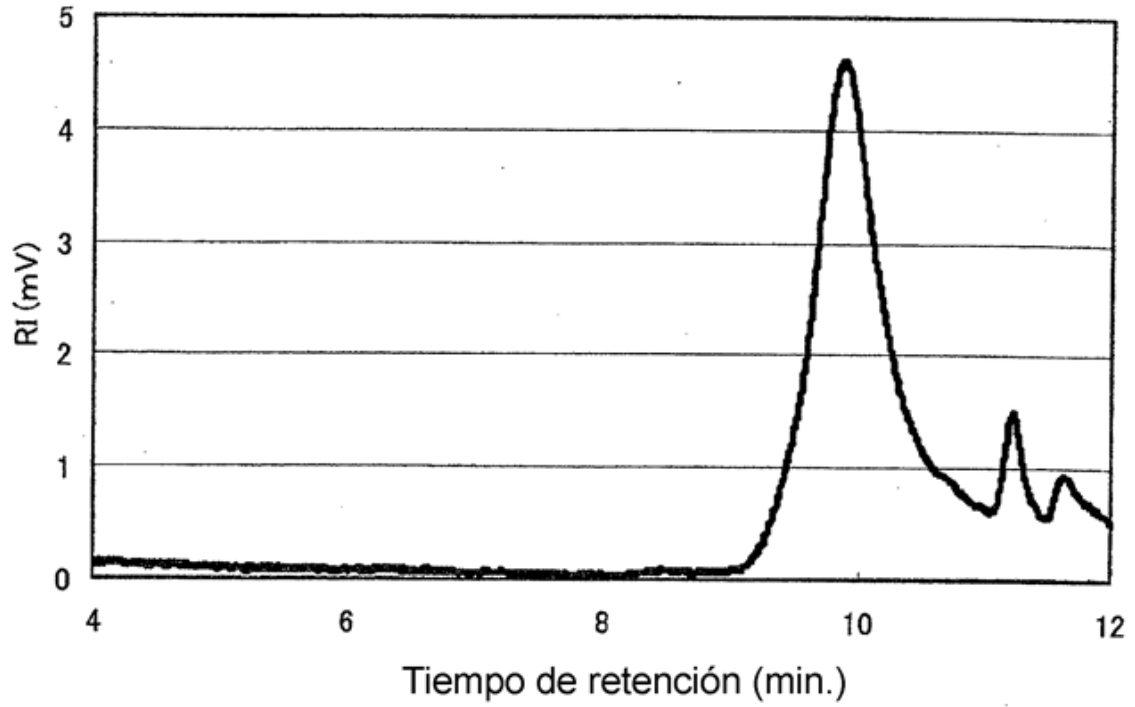
concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC) en la composición de recubrimiento acuosa es mayor de 1.

- 5 4. Composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además un pigmento antiherrumbre (D).
- 10 5. Composición de recubrimiento acuosa según la reivindicación 4, en la que dicho pigmento antiherrumbre (D) comprende polvo de zinc y/o polvo de aleación de zinc que tiene un diámetro medio de partícula de 2 a 20 μm .
- 15 6. Composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además molibdeno metálico y/o un compuesto de molibdeno como inhibidor de herrumbre blanca (E).
- 20 7. Uso de la composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, como composición de aglutinante.
- 25 8. Uso de la composición de recubrimiento acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, como composición de recubrimiento antiherrumbre.
- 30 9. Uso según la reivindicación 8, que es para antiherrumbre primaria.
- 35 10. Uso según la reivindicación 8, que es como composición de recubrimiento de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso.
- 40 11. Método de recubrimiento para impedir la herrumbre primaria para un material de acero, que comprende aplicar la composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 a una superficie de un material de acero y entonces curar la composición de recubrimiento aplicada para formar una película de recubrimiento antiherrumbre primaria.
12. Método de recubrimiento para impedir la herrumbre para un material de acero, que comprende aplicar la composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 a una superficie de un material de acero y entonces curar la composición de recubrimiento aplicada para formar una película de recubrimiento antiherrumbre de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso.
13. Estructura de acero que tiene, sobre una superficie de un material de acero, una película de recubrimiento antiherrumbre primaria formada a partir de la composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6.
14. Estructura de acero que tiene, sobre una superficie de un material de acero, una película de recubrimiento antiherrumbre de zinc inorgánico del tipo de recubrimiento espeso formada a partir de la composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6.

[Figura 1]

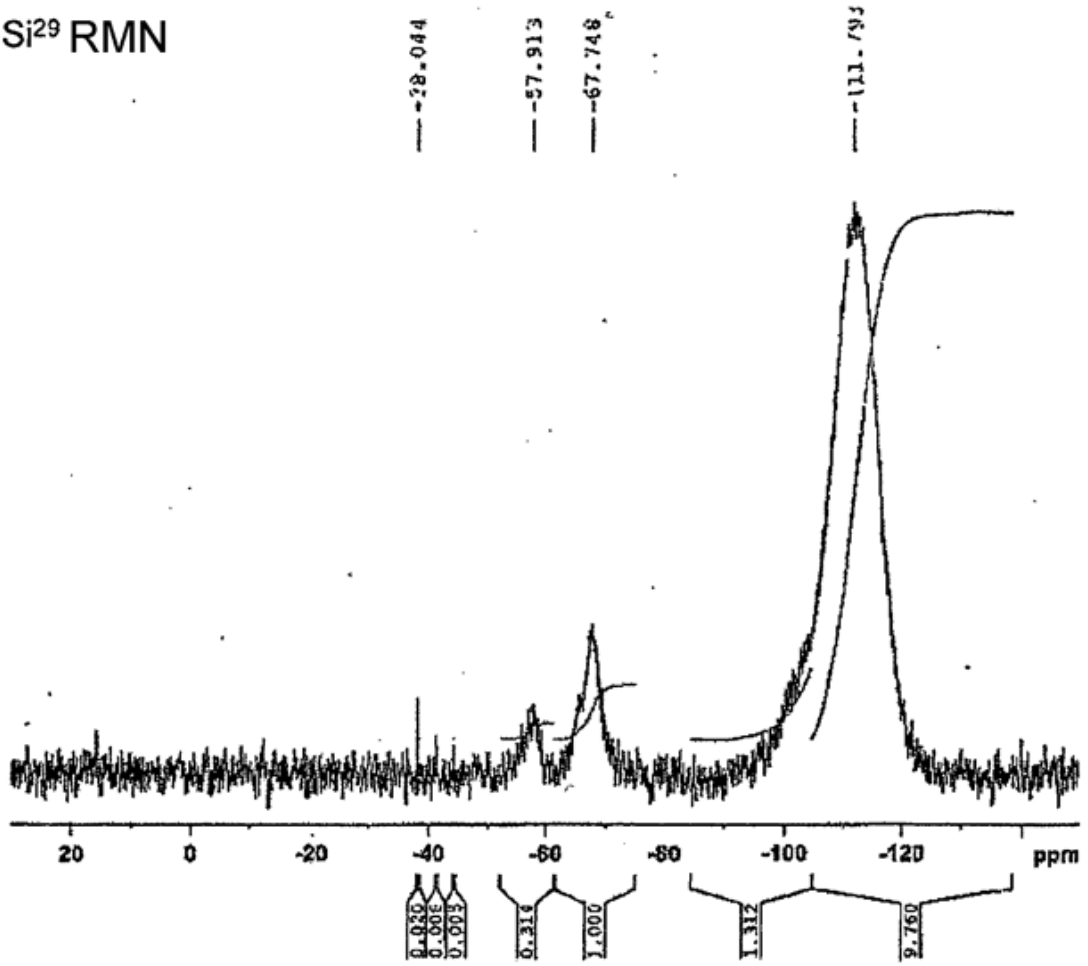


[Figura 2]

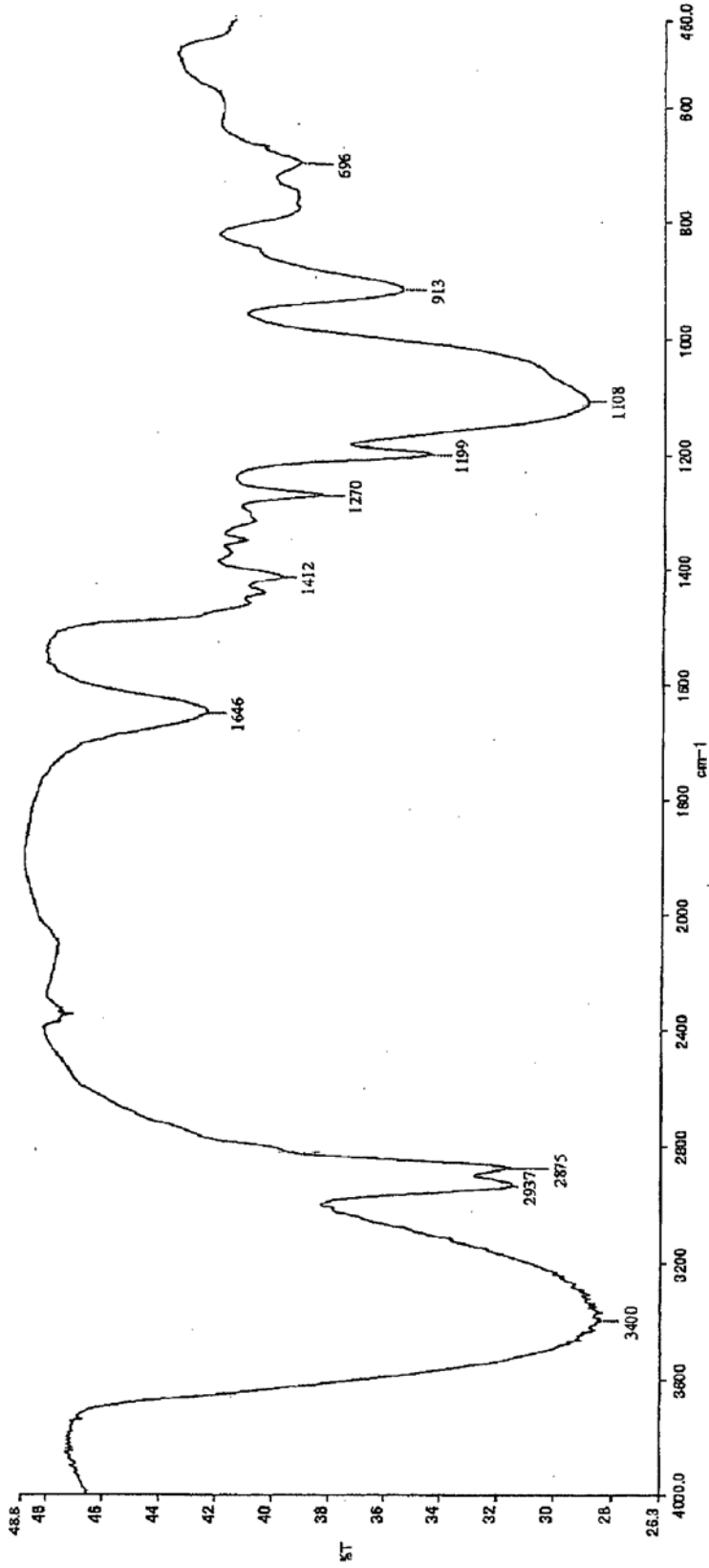


[Figura 3]

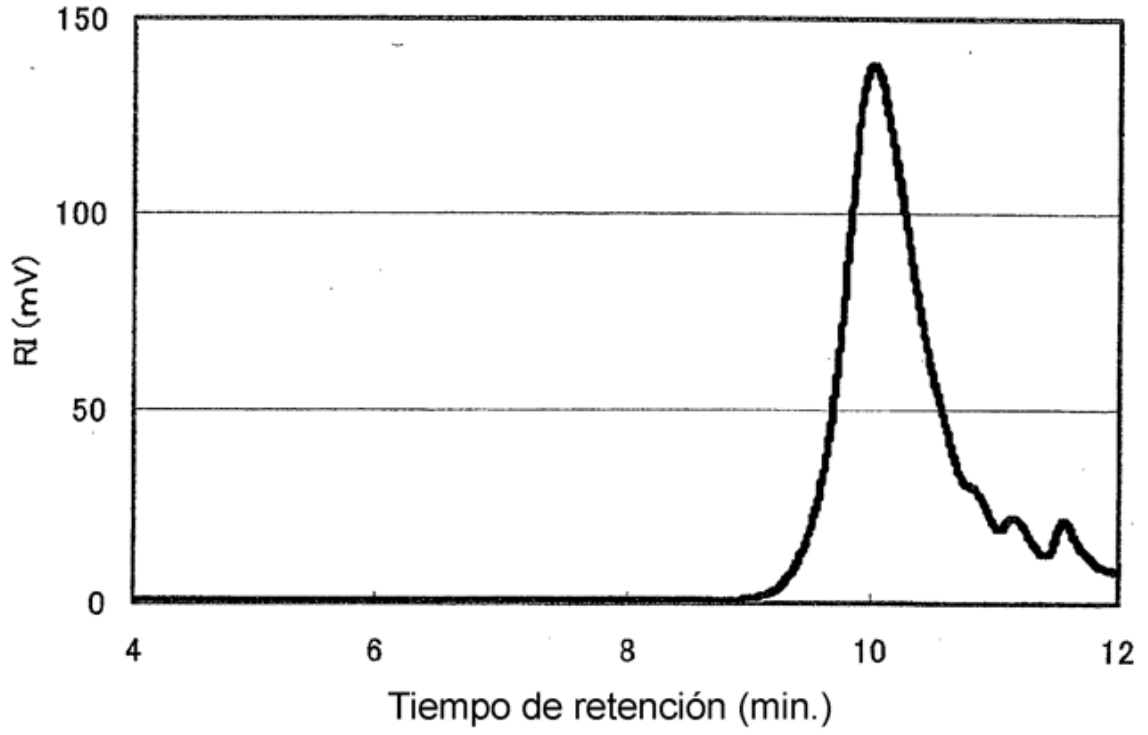
Si²⁹ RMN



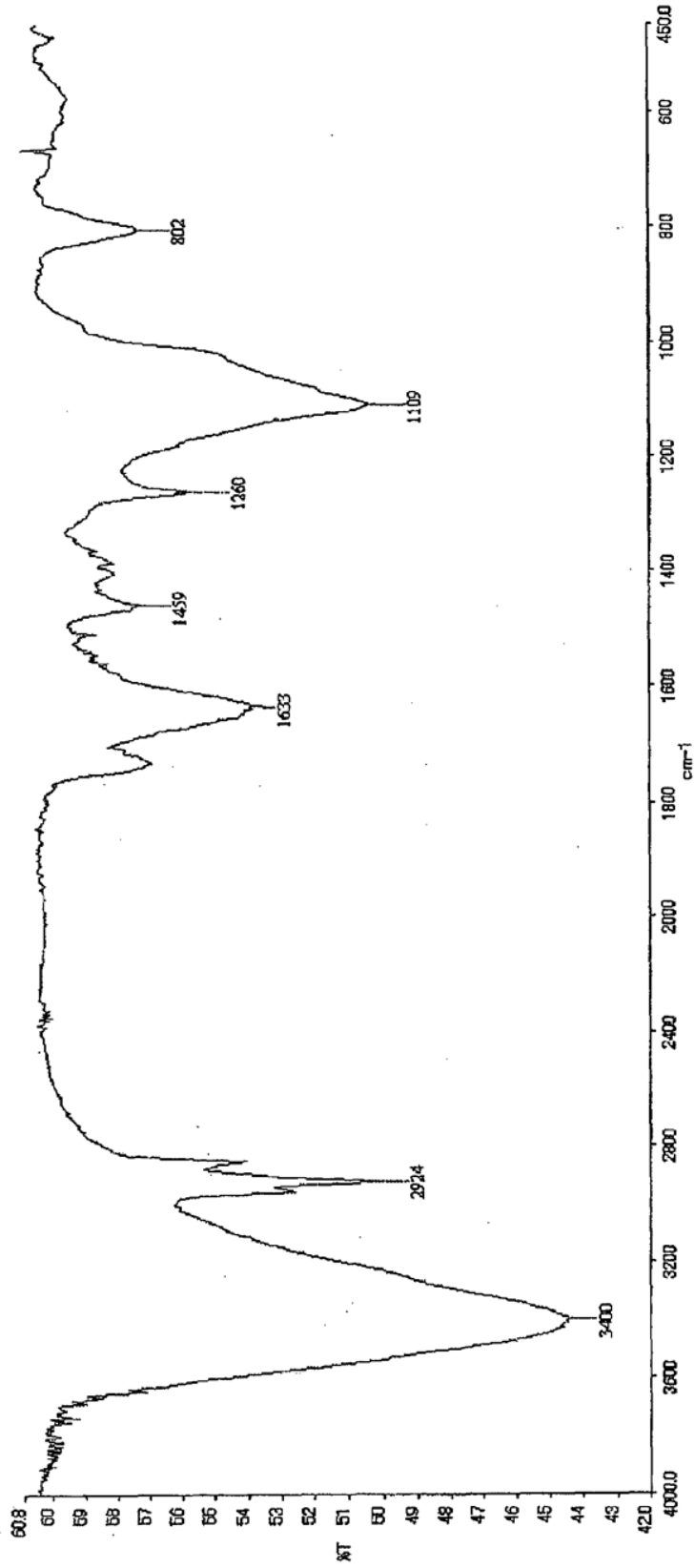
[Figura 4]



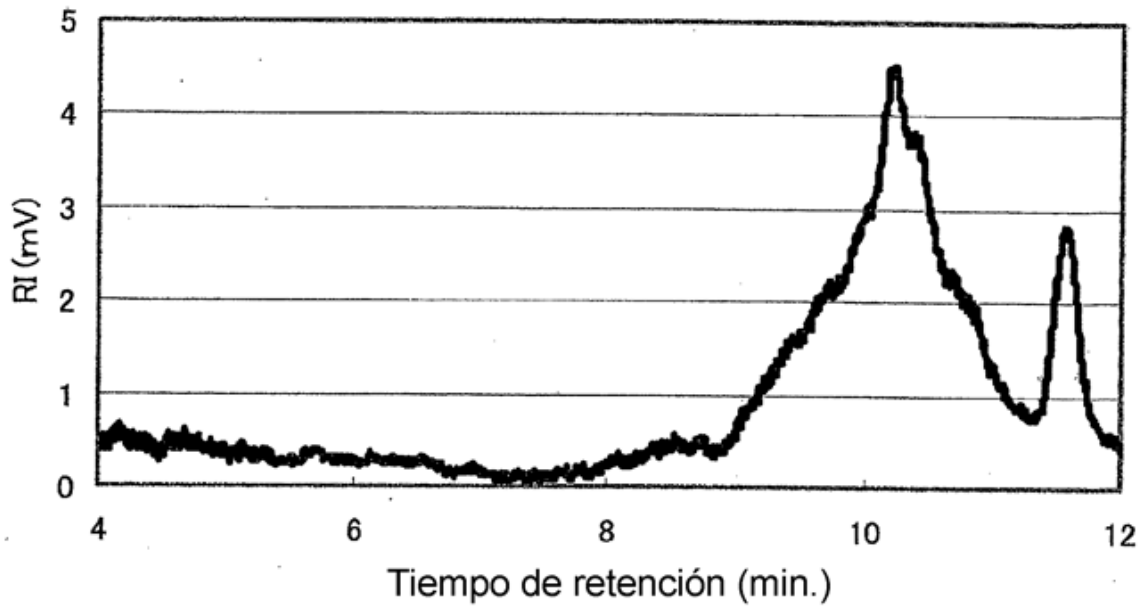
[Figura 5]



[Figura 6]

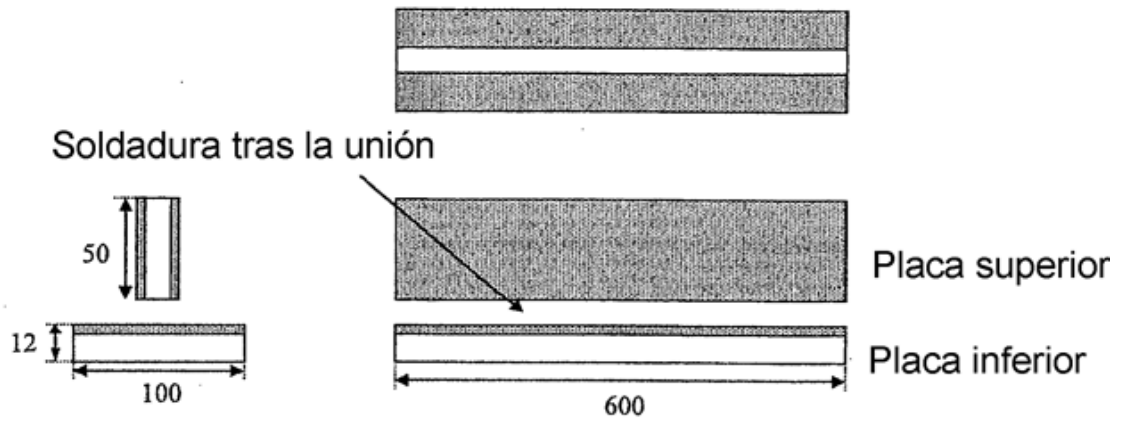


[Figura 7]



[Figura 8]

(a)



(b)

