

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 7 月 30 日 (30.07.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/093318 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) C09D 5/10 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) C23C 26/00 (2006.01)
C09D 1/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/050963
- (22) 国際出願日: 2008 年 1 月 24 日 (24.01.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユケン工業株式会社 (YUKEN INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4488511 愛知県刈谷市野田町場割 5 0 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 敏道 (SUZUKI, Toshimichi) [JP/JP]; 〒4440113 愛知県額田郡幸田町菱池字奉行 6 9 - 1 Aichi (JP). 飯島 正幸 (IIJIMA, Masayuki) [JP/JP]; 〒4740025 愛知県大府市中央町 6 丁目 1 2 8 - 1 2 0 2 Aichi (JP). 高山 康晴 (TAKAYAMA, Yasuharu) [JP/JP]; 〒4440056 愛知県安城市三河安城町 2 丁目 2 - 2 0 - 8 0 5 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 広瀬 章一 (HIROSE, Shoichi); 〒1030023 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 4 番 2 号東山ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: MEMBER WITH CORROSION-RESISTANT COATING FILM, PROCESS FOR PRODUCTION OF THE SAME, AND COATING COMPOSITION FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 耐食性塗膜を有する部材、その製造方法、およびそれを製造するための塗料組成物

(57) Abstract: A coating film capable of attaining excellent corrosion resistance which is provided with both the first coat formed on a member having a metal surface by heating the first coating composition which comprises, based on the whole composition, 5 to 40% by mass of an organosilicon compound, 0.05 to 5.0% by mass of an organotitanate compound, 20 to 60% by mass of one or more metal powders selected from the group consisting of zinc powder, zinc alloy powders and aluminum powder, and 10 to 60% by mass of an organic solvent in such a way to cover the surface including the metal surface and the second coat formed on the first coat by heating the second coating composition which is an aqueous one comprising, based on the whole composition, 5 to 16% by mass of a silane coupling agent and 30 to 60% by mass of an alkali silicate.

(57) 要約: 本発明が一態様として提供する優れた耐食性を達成しうる塗膜は、全組成物に基づいて、5~40質量%の有機ケイ素化合物、0.05~5.0質量%の有機チタネート化合物、亜鉛粉末、亜鉛合金粉末およびアルミニウム粉末からなる群から選ばれる一種または二種以上の20~60質量%の金属粉末、ならびに10~60質量%の有機溶剤を含有する第一の塗料組成物が加熱されてなるものであって、金属表面を有する部材の当該金属表面を含む表面上に形成された第一の塗膜と、全組成物に基づいて、5~16質量%のシランカップリング剤および30~60質量%のアルカリシリケートを含有する水系の第二の塗料組成物が加熱されてなるものであって、前記第一の塗膜上に形成された第二の塗膜とを備える。

WO 2009/093318 A1

明 細 書

耐食性塗膜を有する部材、その製造方法、およびそれを製造するための塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、クロム等の有害金属を含まない耐食性塗膜を有する部材、その製造方法、およびそれを製造するための塗料組成物に関する。詳しくは、たとえば精密機器や自動車のプレス成形用鋼板に適用可能なほどの薄膜であつても耐食性に優れる塗膜を有する部材、その製造方法、およびそれを製造するための塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 鉄鋼などの金属の表面を有する部材の防錆を目的とする塗料として、亜鉛粉末とクロム酸とを主成分とする防錆塗料が多用されてきた。この塗料は、6価クロムの持つ不働態化作用によって亜鉛粉末を長期間安定に保つことができ、液の保存安定性に優れている。また、この亜鉛粉末を含有する塗料からなる塗膜は、周知の亜鉛による犠牲防食作用が有効に働いて、下地の鉄鋼等の金属の腐食を防止するため、優れた防錆効果が得られる。

[0003] ところが、近年、6価クロムの有害性による環境汚染、人体への健康被害が懸念されるようになり、6価クロム等の有害金属を法的に使用規制する動きが加速している。こうした流れを受け、多くの業界において6価クロム等の有害金属を全く使用しないことが検討されている。そのため、防錆塗料の分野でもクロム等の有害金属を全く含まない塗料が強く望まれている。

[0004] このようなクロムを含まない防錆塗料の一例としては、亜鉛粉末とバインダー成分を有機溶剤に分散または溶解させた種類の塗料、即ち、ジンクリッチペイントがある。このジンクリッチペイントのバインダー成分には有機系と無機系とがある。耐久性の観点からは有機ケイ素化合物をバインダーとする無機系のほうが優れており、たとえば船舶や橋梁の重防食塗装において下塗り剤として用いられている。

[0005] ところが、無機系ジンクリッチペイントは膜中に空隙部(ボイド)が発生しやすく、また

塗膜の厚さを制御しにくい。このような欠点を克服すべく、以下のような技術が開示されている。

[0006] 特許文献1には、長径が20～30 μm のウイスキー状の炭酸カルシウムを追加含有させる技術が開示されている。この技術において、添加したウイスキーは被膜のクラック発生を防止する機能を有する。

[0007] また、特許文献2には、重量平均分子量／数平均分子量の比が40以下であるアルキルシリケート樹脂を用い、塗料のモルホリンゲルタイムが60秒以下であるジंकリッチペイントが開示されている。このような塗料は硬化時間が早く、それがゆえにクラックが進展して空隙とつながる現象が抑制されると説明されている。

特許文献1:特開平11－293200号公報

特許文献2:特開2004－359800号公報

発明の開示

[0008] 上記の特許文献に開示される技術は、厚膜のジंकリッチペイントとしては確かに有効ではあるものの、10 μm 程度の薄膜を安定に形成可能であって、なおかつその塗膜が高い耐食性を有するような塗料を提供することはできていない。

[0009] このような薄膜で高い耐食性を有する塗膜の主たる用途は、事務機器、電気機器、自動車などであり、具体的には、ボルトやナットなどの締結部品、クランプ、クリップ等の留め具、プレート、ハウジング、ヒンジ、パネル等のプレス成形品などが挙げられる。これらの部材は、組み付け精度が厳しいにもかかわらず、加工時や組み付け時に強いせん断力を受ける場合が多いため、塗膜自体の強度や密着力に高いレベルが求められている。

[0010] かかる要求に応えるひとつの有効な手段が塗膜の高温での焼き付けである。しかしながら、従来技術に係るジंकリッチペイントを300℃程度の高温で焼き付けようとすると、バインダーとなる有機ケイ素化合物が急激に収縮し、上記のような特許文献に開示される技術を用いても塗膜内のクラック進展を止めることができず、被処理部材内にも破断が発生する場合すらある。

[0011] したがって、クロム等の有害な金属化合物を全く使用せずに、高温で焼き付け処理を行ってもクラックが発生しにくい薄膜を形成可能な防錆塗料を提供することは重要

な技術課題である。この点に関し、本発明者の一人により、非水系のバインダーと金属粉末とを含み、非水系のバインダーとして有機ケイ素化合物と有機チタネート化合物とを含む溶液を使用する防錆塗料が提案されている(特願2006-265291)。この防錆塗料は、高い耐食性を有するだけでなく、ポットライフが長いという有利な効果を有する。

[0012] 本発明は、上記の防錆塗料を用い、さらに高度な耐食性を達成しうる塗膜、特に薄膜を有する部材を製造する方法を提供することを目的とする。

上記の目的を達成するために、本発明者は、次のような検討を最初に行った。

[0013] 一般に、耐食性のさらなる向上を図るために、ジंकリッチペイント上に別の塗料を塗布する場合がある。例えば、上記の特許文献2には、エポキシ樹脂などからなる防食塗料を塗布してもよいことが開示されている。しかしながら、特許文献2では、この防食塗料の種類は特に限定されないことが明記されている。したがって、防食塗料は耐食性の観点からは付加的な機能を果たしているに過ぎないことが示唆されている。

[0014] また、上記のように本発明が対象とする部材は組み付け精度が厳しいため、塗膜を厚く形成することは許されず、塗膜全体の厚さが薄く(典型的には $10\mu\text{m}$ 程度)なるようにしなければならない。このため、上記のようにジंकリッチペイント上に防食塗料を塗布したとしても、その防食塗料からなる塗膜の厚さも薄くせざるをえない。そうすると、この防食塗料は上記のような耐食性の観点からは付加的な機能を果たしているに過ぎないのであるから、そのような機能の低い防食塗料からなる塗膜を薄膜として追加しても、その耐食性の向上はわずかであり、ほとんど無意味である。むしろ、同じ厚さが全てジंकリッチペイントの塗膜に比べて、機能の低い塗膜を有している分だけ耐食性に劣っていることになる。したがって、特許文献2に記載されるような耐食性の観点からは付加的な機能しか有さない防食塗料は、本発明の用途には全く使用できないことになる。

[0015] 以上の検討を基礎としてさらに検討した結果、本発明者は、上記の防錆塗料からなる防錆塗膜の特性を詳細に把握し、その塗膜の特性に合わせた塗膜をさらに形成することで、特に優れた耐食性塗膜を得ることができるのではないかと発想を得た。

[0016] この発想を出発点として、鋭意研究した結果、次の知見を得ることができた。なお、

以下の説明では、金属板などの被処理部材に直接塗布される塗料(すなわち上記の防錆塗料)をベースコート剤、このベースコート剤により形成される塗膜をベースコート、ベースコートの上に塗布される塗料(すなわち上記の防食塗料)をトップコート剤、このトップコート剤により形成される塗膜をトップコート、そして、ベースコートとトップコートとからなる塗膜を複合塗膜とも称する。

[0017] (A) ベースコートはクラックの発生を抑制することを実現しているが、肉眼では把握できない微小なクラックであるマイクロクラックがベースコート表面に形成されている。

(B) トップコート剤として水系の有機無機複合ケイ素系処理液をベースコート上に塗布すると、このマイクロクラック内部に上記処理液が浸透する。

[0018] (C) このため、トップコート剤を硬化させると、ベースコートの表面近傍には、トップコート剤由来の成分をも含む組成傾斜領域が形成される。

(D) このような組成傾斜領域が存在するため、ベースコートとトップコートとからなる複合塗膜は、ベースコートのみの場合に比べて2倍程度の耐食性を示す。

[0019] (E) トップコート剤に含まれる水系の有機無機複合ケイ素系処理液(マイクロクラック内に浸透させることを目的とするので、以下、「水系の有機無機複合ケイ素系浸透処理液」ともいう。)には、グリシジルオキシ基を有するアルキルアルコキシシランを用いると、特に優れた効果が得られる。

[0020] 本発明は、上記の知見に基づき完成されたもので、次のとおりである。

本発明が一態様として提供する耐食性塗膜(複合塗膜)を有する部材は、全組成物に基づいて、5～40質量%の有機ケイ素化合物、0.05～5.0質量%の有機チタネート化合物、亜鉛粉末、亜鉛合金粉末およびアルミニウム粉末からなる群から選ばれる一種または二種以上の20～60質量%の金属粉末、ならびに10～60質量%の有機溶剤を含有する第一の塗料組成物(ベースコート剤)が加熱されてなるものであつて、金属表面を有する部材のその金属表面を含む表面上に形成された第一の塗膜(ベースコート)と、全組成物に基づいて、5～25質量%のシランカップリング剤および30～60質量%のアルカリシリケートを含有する水系の第二の塗料組成物(トップコート剤)が加熱されてなるものであつて、第一の塗膜上に形成された第二の塗膜(トップコート)とを備える。

[0021] 本発明が別の一態様として提供する耐食性塗膜(複合塗膜)を有する部材の製造方法は、全組成物に基づいて、5～40質量%の有機ケイ素化合物、0.05～5.0質量%の有機チタネート化合物、亜鉛粉末、亜鉛合金粉末およびアルミニウム粉末からなる群から選ばれる一種または二種以上の20～60質量%の金属粉末、ならびに10～60質量%の有機溶剤を含有する第一の塗料組成物(ベースコート剤)を、金属表面を有する部材のその金属表面を含む表面に塗布する第一の塗布工程と、その塗布された第一の塗料組成物を200～400℃に加熱して第一の塗膜(ベースコート)を形成する第一の加熱工程と、全組成物に基づいて、5～25質量%のシランカップリング剤および30～60質量%のアルカリシリケートを含有する水系の第二の塗料組成物(トップコート剤)を、第一の塗膜上に塗布する第二の塗布工程と、その塗布された第二の塗料組成物を50℃～200℃に加熱して第二の塗膜(トップコート)を形成する第二の加熱工程とを備える。

[0022] 本発明は、さらに別の態様として、上記の耐食性塗膜を有する部材を製造するための塗料組成物として、上記の第一の塗料組成物(ベースコート剤)および上記の第二の塗料組成物(トップコート剤)を提供する。

[0023] 上記の本発明に係る部材、製造方法、第一の塗料組成物および／もしくは第二の塗料組成物における好ましい態様は次の(a)～(h)のとおりである。

(a) 上記の第一の塗料組成物における有機ケイ素化合物が、炭素数が3以下のアルキル基を有するテトラアルキルシリケート化合物およびそのオリゴマーからなる群から選ばれた一種または二種以上の化合物である。

[0024] (b) 上記の第一の塗料組成物における有機チタネート化合物が、一般式 $\text{Ti}(\text{X})_4$ で表される有機化合物およびそのオリゴマーであって、Xは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、およびtert-ブトキシの炭素数4以下のアルコキシ基、ラクテート、トリエタノールアミネート、アセチルセトネート、アセトアセテート、およびエチルアセトアセテートを含むキレート性置換基、ならびに水酸基からなる群から選ばれた一種または二種以上の官能基である。

[0025] (c) 上記の第一の塗料組成物における金属粉末が鱗片状である。

(d) 上記の第二の塗料組成物が、全組成物に基づいて20質量%以下でワックスエ

マルジョンを含有する。

[0026] (e) 上記の第二の塗料組成物におけるシランカップリング剤がグリシジルオキシアルキルトリアルコキシシランである。

(f) 上記の第二の塗料組成物におけるアルカリシリケートがリチウムシリケートであつて、そのリチウムシリケートの、リチウム分のリチウム酸化物換算モル比に対するシリコン分のシリコン酸化物のモル比 ($\text{SiO}_2 / \text{Li}_2\text{O}$) が6以上10以下であつてもよい。

[0027] (g) 上記の第一の塗布工程後、第一の加熱工程の前に、塗布された第一の塗料組成物80℃～200℃で加熱する予備加熱工程を備えていてもよい。

(h) 上記の第一の塗膜が形成される表面が鉄鋼部材の表面であつてもよい。

[0028] 本発明の複合塗膜は、これを構成するベースコートおよびトップコートのいずれもクロム等の有害な金属化合物を含有していない。このため、環境汚染や人体への健康被害を心配する必要がない。

[0029] また、ベースコートに発生するマイクロクラックにトップコート剤が含浸・固化するため、一種の組成傾斜膜がベースコートとトップコートとの間に形成される。したがって、薄膜でありながら耐食性に特に優れた防錆塗膜を形成することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0030] 以下に、本発明を実施するための最良の形態として、まず、ベースコート剤について説明し、次にトップコート剤について説明する。

1. ベースコート剤

本発明に係るベースコート剤は、有機ケイ素化合物と、有機チタネート化合物と、所定の金属粉末と、有機溶剤とを含み、必要に応じて少量の添加剤を含む。

[0031] 以下、これらの成分、ベースコート剤の調整方法、およびこのベースコート剤を用いたベースコートの製造方法について詳しく説明する。なお、以下のベースコート剤の説明において、%は特に指定しない限り全ベースコート剤に基づく質量%である。

[0032] (1) 有機ケイ素化合物

本発明のベースコート剤におけるバインダー成分としては、高温での焼付け処理でも大きなクラックが発生しにくくなるように、有機ケイ素化合物および有機チタネート化合物を使用する。

- [0033] このうち、有機ケイ素化合物は、アルコキシシランおよびその加水分解物からなる群から選ばれた一種または二種以上とする。アルコキシシランは、 $(X')Si(X'')_3$ なる一般式で表される化合物であることが好ましい。
- [0034] ここで、 X' は、ヒドロキシ基；メキシ、エトキシ、イソプロポキシ、等の低級アルコキシ基；メチル、エチル、等の低級アルキル基；ビニル基、等の低級アルケニル基；および γ -グリシドキシプロピル、 γ -メタクリロキシプロピル、 γ -メルカプトプロピル、等の官能基含有低級アルキル基から選ばれる。 X'' は、ヒドロキシ基ならびにメキシ、エトキシ、イソプロポキシ、等のアルコキシ基から選ばれ、3個の X'' は同一でも異なってもよい。
- [0035] アルコキシシランの具体例としては、テトラメキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメキシシラン、等が挙げられるが、それに限られるものではない。シランカップリング剤として市販されている各種のアルコキシシランを使用してもよい。
- [0036] これらのアルコキシシランの中でも、テトラメキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランなどのテトラアルコキシシランまたはこれらのオリゴマーが好ましく、特に好ましいのは炭素数が3以下のテトラアルコキシシランまたはこれらのオリゴマーである。焼き付け処理によって縮合反応を起こした際に、三次元架橋構造の塗膜を形成することができ、塗膜強度が向上しやすい。また、縮合する際の体積収縮が比較的少ないため、クラックが成長しにくい。
- [0037] 上記の有機ケイ素化合物の含有量は、全ベースコート剤の5～40%とすることが望ましい。5%未満の場合には塗膜強度が低くなる傾向が見られ、さらに少ない含有量になると金属粉末同士の間には明らかな空隙部(ボイド)が発生するようになって耐食性も低下するようになる。一方、40%よりも過剰に含有させると、相対的にベースコート中の金属粉末の分散濃度が低下するため、耐食性が低下する傾向が見られるようになる。また、積層される金属粉末の重なり面積が少なくなることから、クラック進展の抑制機能が低下する可能性を生ずる。特に好ましい範囲は10～35%である。
- [0038] (2) 有機チタネート化合物

本発明に係るベースコートは、塗膜特性の向上の目的で、有機チタネート化合物を有する。有機チタネート化合物は一般式として $Ti(X)_4$ で表される有機化合物およびそのオリゴマーを意味する。ここで、Xは、水酸基、低級アルコキシ基、およびキレート性置換基から選ばれ、4個のXは同一であってもよいし異なってもよい。

[0039] 低級アルコキシ基は、メキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシ、等の炭素数6以下、好ましくは4以下のアルコキシ基を意味する。

[0040] キレート性置換基とは、キレート形成能を持つ有機化合物から誘導された基を意味する。そのような有機化合物としては、アセチルアセトン等の β -ジケトン、アセト酢酸等のアルキルカルボニルカルボン酸およびそのエステル、乳酸等のヒドロキシ酸、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、等が例示される。キレート性置換基の具体例としては、ラクテート、アンモニウムラクテート、トリエタノールアミネート、アセチルアセトネート、アセトアセテート、エチルアセトアセテート、等がある。

[0041] 本発明に係るベースコートにおいて、この有機チタネート化合物は後述するように少量含有させることで高い性能を示す。すなわち、高温での焼付け処理を受けたときに、添加された有機チタネート化合物が硬化剤あるいは触媒として機能し、有機ケイ素化合物の三次元的な架橋反応を促進する。このため、バインダー成分の硬化速度が速まり、クラックの進展が抑制される。

[0042] また、有機ケイ素化合物と金属粉末との化学的な結合、および有機ケイ素化合物と被処理部材の表面にある金属との化学的な結合もこの有機チタネート化合物の存在によって促進され、結合強度が高まる。このため、金属粉末とバインダーとの界面剥離や、被処理部材とバインダーとの界面剥離が抑制され、クラックの進展が抑制される。

[0043] 有機チタネート化合物の含有量は、0.05～5.0%とすることが好ましい。有機チタネート化合物が少なすぎるとその効果が得られなくなってベースコートが形成される被処理部材に至るほどの大きなクラックが入りやすくなる。このため、ベースコートの耐食性が低下する傾向を示す。一方、過剰になると、ベースコート剤が大気中の湿度を吸収して加水分解しやすくなる。このため、そのポットライフが短くなる傾向を示

す。また、本発明において重要なベースコート表面部のマイクロクラックが形成されにくくなってしまう。この観点で有機チタネート化合物の含有量のさらに好ましい範囲は0.1～3.5%である。特に好ましい範囲は0.1～2%であり、この範囲では好適なマイクロクラックが安定的に形成される。

[0044] (3) 金属粉末

本発明に係るベースコートに含有される金属粉末は、従来からジンクリッチ防錆塗料に使用されている、亜鉛粉末、亜鉛合金金属粉末、およびアルミニウム粉末からなる群から選ばれた一種または二種以上からなる。亜鉛合金の例としては、Zn-Ni、Zn-Sn、Zn-Fe、Zn-Al、Zn-Al-Mg、等が挙げられる。

[0045] ベースコート剤における金属粉末の含有量は、20～60%の範囲内とすることが好ましく、より好ましく30～50%である。含有量が多すぎるとベースコート剤の薄膜状での塗布が難しくなると共に、ベースコートの強度が低下する。逆に、含有量が少なすぎるとクラックが進展しやすくなったり、塗膜全体の耐食性が低下したりする。

[0046] ベースコート剤の原料としての金属粉末の形状は、ベースコートの厚さを薄くしても高い耐食性を有するように、鱗片形状であることが好ましい。鱗片状であることによって、ベースコート中で金属粉末が厚み方向に積層する構造をとることが実現される。この積層構造は、バインダー成分の重合に起因する収縮によってベースコート中にクラックが発生しても、その進展を抑制し、被処理部材が露出するような大きなクラックの発生を防止する。

[0047] 鱗片形状の金属粉末の平均厚さがベースコートの平均厚さの $1/200 \sim 1/2$ であって、かつ金属粉末の長径(鱗片形状の最長部分の長さ)の平均値が、金属粉末の平均厚さに対して $1/20 \sim 10$ 倍であることが好ましい。ベースコート剤の塗布条件によって塗膜の厚さにばらつきが発生するような条件であっても、後述する加熱処理によって焼付けたときにクラックが発生することが安定的に抑制される。金属粉末の平均厚さのより好ましい範囲はベースコートの平均厚さの $1/200 \sim 1/10$ であり、 $1/200 \sim 1/20$ であれば特に好ましい。金属粉末の長径の平均値のより好ましい範囲は金属粉末の平均厚さの $1/10 \sim 5$ 倍であり、 $2/5 \sim 2$ 倍であれば特に好ましい。

[0048] 塗膜が例えば $10 \mu\text{m}$ 程度の場合には、この好ましい範囲の金属粉末とは、鱗片形

状の平均厚さが $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ であって、長径の平均値が $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ である。より好ましい範囲の金属粉末とは、鱗片形状の平均厚さが $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 、長径の平均値が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。特に好ましい範囲の金属粉末とは、鱗片形状の平均厚さが $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、長径の平均値が $4 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

[0049] 鱗片形状の平均厚さが上記の範囲よりも小さい場合にはベースコート剤の調製における攪拌・混練作業の際に破壊されやすくなることが懸念される。金属粉末が破壊されると、鱗片形状が維持されず、積層構造が得られにくくなる可能性がある。一方、上記範囲よりも大きい場合にはベースコートの厚み方向に複数の金属粉末が積層される構造が得られにくくなり、クラックの進展を抑制する効果が減少する傾向を示すことが懸念される。

[0050] 長径の平均値が上記の範囲よりも小さい場合には、ベースコート内で鱗片状金属粉末が積層された構造を得にくくなって、クラック進展の抑制効果が小さくなる傾向を示すことが懸念される。一方、上記の範囲よりも大きい場合にはベースコート内で金属粉末の分布が疎になってしまう可能性がある。

[0051] ベースコート剤における金属粉末が複数種類から構成される場合の組成比率は特に制限されないが、耐食性をより重視する場合には亜鉛粉末または亜鉛合金粉末を含むことが好ましい。外観特性の向上などの観点からアルミニウム粉末の比率を高めることが有利な場合があるが、この場合であっても、亜鉛粉末または亜鉛合金粉末を含むことが耐食性の観点からは好ましい。

[0052] (4) 有機溶剤

本発明のベースコート剤は、塗布作業にあたって有機溶剤を含有させると被処理部材への液なじみがよく、密着性が高い塗膜を得ることが実現される。また、有機溶剤を含有させることにより、塗料化に際して添加される各種の成分の分散性が向上する。このためベースコート剤の均一性が高まる。

[0053] 好適な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、メキシブタノール、メキシメチルブタノール等のアルコール類；これらのアルコール類の酢酸エステル、プロピオン酸エステル等のエステル類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレン

グリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどのグリコール類;およびこれらのグリコールのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノブチルエーテルなどのエーテル類が例示される。また、トルエン、キシレン、ミネラルスピリット、ソルベントナフサなどの炭化水素類を使用してもよい。これらは、単独でも数種類の混合物として用いてもよい。

[0054] 有機溶剤の含有量は、作業環境によっても変動するものであるが、10～60%とすることが好ましく、より好ましくは20～30%である。この範囲を超えると、薄膜化しにくくなったり、塗膜中で金属粉末が積層構造を作りにくくなったりして、他の成分の含有量との関係もあるが所望の塗膜を得にくくなる場合もありうる。

[0055] (5)その他の添加剤

本発明のベースコート剤には、必要に応じて、塗料に一般に使用されている各種の添加剤を含有させることができる。そのような添加剤としては、増粘剤、防錆顔料、コロイド状シリカ微粒子、等が挙げられる。

[0056] 増粘剤の例として、脂肪酸アミド、ポリアミド、酸化ポリエチレン、ヒドロキシプルピルセルロース、さらにはケイ酸塩系の無機増粘剤等が挙げられる。

防錆顔料の例として、リン酸亜鉛、リン酸マグネシウム、モリブデン酸亜鉛、リンモリブデン酸アルミニウム等が挙げられる。

[0057] コロイド状シリカ微粒子とは、粒径が約1 μ m以下の微細なゾル状のシリカ粒子であり、上述したケイ素化合物と同様に、塗膜の耐食性と塗膜強度を改善する効果がある。コロイド状シリカ微粒子の例としては、コロイダルシリカを有機溶媒に分散させたオルガノシリカゾル(たとえば日産化学工業株式会社製スノーテックス)、フュームドシリカ(気相シリカ)、等が挙げられる。

[0058] その他、湿潤剤、消泡剤、等の慣用の塗料用添加剤も本発明のベースコートに含有させることができる。

これらの他の添加剤の含有量は、合計で0.1～10%の範囲とすることが好ましい。0.1%未満の場合には添加剤の効果が得られないおそれがあり、10%を超えると主剤である金属粉末やバインダー成分の含有量が相対的に低下し、基本特性である耐食性が低下する傾向を示すことが懸念される。

[0059] なお、以上に述べた、本発明のベースコート剤を構成する各成分は、いずれも一種または二種以上を使用することができる。

(6) ベースコート剤の調整、ベースコートの製造方法等

本発明のベースコート剤は、上述した各成分を十分に攪拌・混合して、金属粉末を液中に均一に分散させることにより調製される。

[0060] このベースコート剤が適用される被処理部材は金属表面を有する部材であればいかなるものでもよい。金属系材料でもよいし、金属系材料と例えば樹脂および／またはセラミックスとの複合材料であってその表面の少なくとも一部が金属であるものでもよい。あるいは、樹脂部材など非金属部材であって少なくとも一部の表面がめっき処理などにより金属化されているものでもよい。このような部材の中でも鉄系材料、すなわち鋼材を含むものであることが好ましい。鋼材の表面は、ショットブラスト処理、リン酸塩塗膜処理、等の塗装の密着性向上および／または耐食性向上のための塗装前処理として広く使われる処理が施されたものでもよい。あるいは、電気亜鉛めっき処理もしくは電気亜鉛合金 (Zn-Sn、Zn-Fe、Zn-Ni など) めっき処理、または熔融亜鉛めっき処理、熔融亜鉛合金めっき処理もしくは合金化熔融亜鉛めっき処理 (以下、これらを総称して「亜鉛系めっき処理」という。) が鋼材の表面に施されていてもよい。ただし、本発明に係る複合塗膜は優れたバリア効果を有するので、鋼材そのままの表面が処理対象であっても、亜鉛系めっき処理が施された表面が処理対象の場合と同様の耐食性が実現される。したがって、生産性が重視される場合などは、鋼材そのままの表面を処理対象とした方がむしろ有利である。

[0061] 部材の形態にも特に制限されず、鋼材を例にして説明すれば、鋼板、棒材、鋼管、型鋼から、成形品、さらにはボルト、等の小物部材まで、あらゆる形態の部材に対して適用可能である。

[0062] 被処理部材へのベースコート剤の塗布は、例えば、ロール塗布、スプレー、刷毛塗り、スピンコート、浸漬 (ディッピング) 等の常法により行うことができ、その部材の形態に応じて適当な塗布方法を選択すればよい。塗布は、加熱処理後に形成される塗膜厚みが $2 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲となるように行うことが好ましい。耐食性および密着性または二次加工性の両立の観点から塗膜厚みは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ とすることがさらに好ましく、

7～15 μm とすれば特に好ましい。なお、この塗布工程におけるベースコート剤の液温は特に制限されない。通常は常温で行えばよい。

[0063] 塗布後の加熱処理(焼付け)は、200～400℃で行い、マイクロクラックを適切に発生させる観点からは、250～350℃とすることが好ましい。処理時間は塗膜厚さにも依存するが、2～30 μm の範囲であれば、10～120分間の範囲とすることが好ましい。加熱処理により、有機ケイ素化合物が有機チタネート化合物を硬化剤または触媒として縮合反応して、多量の金属粉末を含む塗膜が被処理部材の表面に形成される。

[0064] なお、この加熱処理に先立って、乾燥のために予備加熱を行ってもよい。予備加熱を行うことにより、その後の加熱処理での温度のばらつきが抑制され、マイクロクラックの程度が他の部位と大きく異なる部位が局所的に生じる可能性がさらに低減する。このことは耐食性の向上に寄与する。したがって、特に複合塗膜の品質向上を求める場合には予備加熱を行うことが有効となる可能性がある。予備加熱温度は80℃～120℃の範囲とすることが好ましく、100℃～120℃とすれば特に好ましい。予備加熱時間は塗膜厚さにより適宜決定されるべきものであるが、2～30 μm の範囲であれば、5～20分間とすることが好ましい。ただし、本発明は、このような予備加熱処理を行わない場合でも行った場合と同等の耐食性が得られるため、工程の追加による生産性の低下の影響が重視される場合には、むしろこのような予備加熱を行わないほうが有利である。

[0065] 2. トップコート剤

本発明に係るトップコート剤は、シランカップリング剤およびアルカリシリケートとを含む水系の塗料組成物であって、必要に応じて少量のワックスエマルジョンなどの添加剤を含む。

[0066] 以下、これらの成分、トップコート剤の調整方法、およびこのトップコート剤を用いたトップコートの製造方法について詳しく説明する。なお、以下のトップコート剤の説明において、%は特に指定しない限り全トップコート剤に基づく質量%である。

[0067] (1) シランカップリング剤

本発明に係るトップコート剤が含有するシランカップリング剤は、トップコート剤を硬

化させる機能に加え、ベースコートに含まれる金属粉末や、有機ケイ素化合物、有機チタネート化合物とも化学的に相互作用し、トップコートとベースコートとを強固に結合させる機能も有する。

シランカップリング剤は、例えば、アミノ基を有するものとして、具体的には、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(γ -APTES)、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。

[0068] イソシアネート基を有するシランカップリング剤としては、具体的には、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランを挙げることができる。

メルカプト基を有するシランカップリング剤としては、具体的には、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。

[0069] また、ビニル基を有するシランカップリング剤としては、具体的には、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランを挙げることができる。

さらに、エポキシ基を有するシランカップリング剤としては、具体的には、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、スチリルp-スチリルトリメトキシシランを挙げることができる。

[0070] その他、メタクリロキシ基を有するシランカップリング剤としては、具体的には、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、アクリロキシ3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。

[0071] ウレイド基、クロロプロピル基、およびスルフィド基を有するシランカップリング剤としては、具体的には、それぞれ、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドを挙げることが

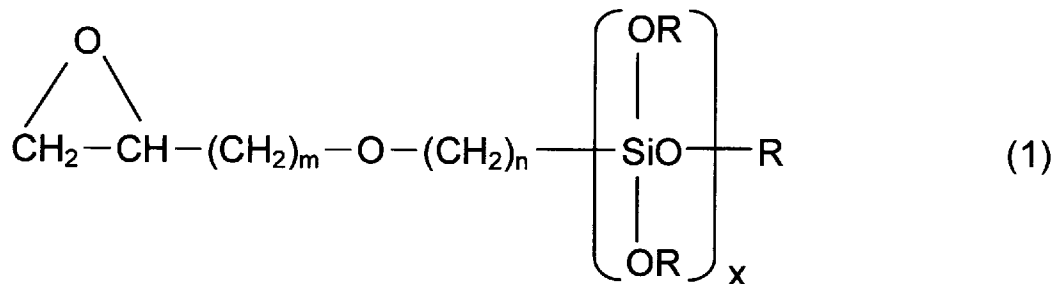
できる。

[0072] これらのシランカップリング剤は、モノマーであってもよいし、オリゴマーであってもよい。オリゴマーの場合には、分子量が過剰に大きくなるとマイクロクラックへの浸透性に影響を及ぼすことが懸念されるので、一分子内のシリコン数を10以下とすることが好ましく、6以下であれば特に好ましい。

[0073] 本発明に係るトップコート剤が含有するシランカップリング剤としては、トップコートとしての耐食性の観点に加え、ベースコートに発生するマイクロクラックへの浸透性およびベースコートとの結合性、さらにはトップコート剤の安定性(ポットライフ)を考慮し、ビニル基、エポキシ基およびメタクリロキシ基からなる群から選ばれる一種または二種以上の基を有することが好ましい。

[0074] これらの好ましいシランカップリング剤の中でも、一般式として下記式(1)で示されるグリシジルオキシアルキルトリアルコキシシランを使用することが特に好ましい。

[0075] [化1]



[0076] ここで、mは1から6のいずれかの整数であり、nは0または1から6のいずれかの整数であり、Rは互いに同一または異なっている炭素数1から6のいずれかのアルキル基であり、xは1から4のいずれかの整数である。

[0077] このうち、グリシジルオキシアルキルトリアルコキシシランは、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランであることが好ましい。この場合には、特に優れたマイクロクラック浸透性を有し、結果的に特に優れた耐食性を有する複合塗膜が得られる。

[0078] 上記のシランカップリング剤の含有量は、5～25%とする。5%未満の場合にはトップコートの強度が低くなる。一方、25%よりも過剰に添加すると、トップコートが耐食性の向上に対する寄与が少なくなる。また、トップコート剤の粘度が高くなり、作業性

が低下したり、薄膜形成が困難となったりする。

[0079] 皮膜特性および作業性の両立の観点から、シランカップリング剤が上記のビニル基等のシランカップリング剤である場合には含有量を5～20%とすることが好ましい。また、シランカップリング剤が上記式(1)で示されるグリシジルオキシアルキルトリアルコキシシランである場合には含有量を5～16%とすることが好ましい。6～14%であればさらに好ましく、7～12%であれば特に好ましい。

[0080] (2) アルカリシリケート

本発明に係るトップコート剤が含有するアルカリシリケート(ケイ酸アルカリ水溶液)のアルカリ金属としては、Na、K、Liが例示される。これらは単独で用いてもよいし、複数が所定の比率で混合されていてもよい。

[0081] アルカリシリケートの含有量は、30～60%とすることが好ましい。アルカリシリケート化合物が30%未満となると耐食性を向上させる効果が乏しくなる。一方、過剰になって60%を超えると、乾燥後の仕上がり表面に白い粉状の異物が認められるようになり、外観の低下が顕著になる傾向がある。好ましい範囲は35～55%、特に好ましい範囲は40～50%である。

[0082] また、上記のシランカップリング剤の含有量に対する比率([アルカリシリケート]/[シランカップリング剤])としては、2～10とすることが好ましい。10を超える場合にはアルカリシリケートが過剰な場合のような外観不良を発生させることが懸念される。2未満の場合には、相対的に粘度が高くなり、作業性に影響を及ぼす可能性を生ずる。この比率におけるさらに好ましい範囲は3～8であり、4～7とすれば特に好ましい。

[0083] このアルカリシリケートの中でも、リチウムシリケート(ケイ酸リチウム水溶液)が好ましい。リチウムシリケートは、無水ケイ酸含有量が20%以上であることが好ましい。また、pHは10～12程度であることが好ましい。さらに、リチウムシリケートにおけるリチウムのリチウム酸化物換算モル比に対するシリコンのシリコン酸化物のモル比($\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$)は6～10程度であることが好ましい。このように $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ が高い場合には、例えばこの比率が4～5程度のものに比べて相対的にアルカリ金属イオン濃度が低いため、形成される皮膜の耐水性が高く、したがって耐食性に優れる。さらに、ベースコート剤に含まれる有機ケイ素化合物との化学的な相互作用が発生しやすくなるため、

この観点からも耐食性に優れた皮膜が得られやすい。なお、ポットライフも考慮すると、7～9程度のものが取り扱いやすい。

[0084] (3)その他の添加剤

本発明に係るトップコート剤には、上記の主成分(シランカップリング剤およびアルカリシリケート)のほかに、意匠性付与、潤滑性付与、撥水性付与などの観点から、ワックスエマルジョンを含有させてもよい。ワックスエマルジョンとしては、植物系のキャンデリラワックス、カルナバワックス、ライスワックス、木ロウなど;動物系の蜜ロウ、ラノリン、鯨ロウなど、鉱物系のモンタンワックス、オゾケライト、セレンシンなど、石油系のパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムなど;合成炭化水素系のフィッシュャートロブシュワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリエチレンワックス、アクリル-エチレン共重合体ワックスなど;変性ワックス系のモンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体、水素添加ヒマシ油などのワックスを乳化分散したものが例示される。

[0085] その含有量は、トップコートに求められる基本性能を阻害しない範囲であれば任意であり、典型的には20%以下である。10%以下とすることが好ましい。

本発明に係るトップコート剤には、ワックスエマルジョン以外に、顔料および/または染料による着色剤、界面活性剤などを含有させてもよい。この場合においても、これらその他の添加剤全体の含有量は20%以下であることが好ましく、10%以下であれば特に好ましい。

[0086] (4)溶媒

本発明に係るトップコート剤の溶媒は、いわゆる「水系」溶媒であって、水を主体とし、溶媒としての基本機能が阻害されない範囲で可溶性の有機系溶媒を含みうるものである。溶媒としての基本機能とは、この場合には、上記の主成分を保管時および作業時において溶解させることである。なお、上記の有機系溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコールが例示される。

[0087] (5)トップコート剤の調整、トップコートの製造方法等

本発明に係るトップコート剤は、上述した各成分を十分に攪拌・混合することにより調製される。配合順序に特に制限はなく、任意の順番で配合してもよい。好ましい調

整方法の一例を示せば、十分な攪拌条件下でのアルカリシリケート水溶液の中にシランカップリング剤を添加した後、さらに十分な攪拌を約1時間程度継続することが好ましい。液の安定性の観点から、調整後のpHは9～12の範囲であることが好ましく、このために酸(例えば硫酸)、アルカリ(例えば水酸化ナトリウム)を添加してもよい。

[0088] ベースコートが形成された被処理部材へのトップコート剤の塗布は、例えば、ロール塗布、スプレー、刷毛塗り、スピコート、浸漬(ディップコート)等の常法により行うことができ、その部材の形態に応じて適当な塗布方法を選択すればよい。塗布は、加熱処理後に形成される塗膜厚みが0.05～5 μm の範囲となるように行うことが好ましい。なお、トップコート剤はベースコート内に含浸されるため、数 μm の厚さで組成傾斜領域が形成されていると推測される。耐食性および密着性または二次加工性の両立の観点から塗膜厚みは0.1～2.0 μm とすることがさらに好ましく、0.5～1.0 μm とすれば特に好ましい。なお、この塗布工程におけるトップコート剤の液温は特に制限されない。通常は常温で行えばよい。

[0089] ベースコートはその形成工程において上記のように焼き付け工程を含むため、形成直後は高温となっている。過剰に温度が高い状態でトップコートの塗布を行うと、均一な塗膜形成ができなくなったり、熱によって好ましくない反応が進行してしまったりすることが懸念される。このため、被処理部材の温度、トップコートの温度が50℃以下になるまで冷却を行うことが好ましく、40℃以下であれば特に好ましい。

[0090] 塗布後の加熱処理(焼付け)は50～200℃で行うことが好ましい。残留溶媒である水分を効率的に揮発させる観点からは、100℃以上とすることが特に好ましい。処理時間は塗膜厚さにも依存するが、0.05～5 μm の範囲であれば、10～120分間の範囲とすることが好ましい。

実施例

[0091] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例によっていかなる意味においても制限されない。

1. ベースコートの作製

まず、鱗片状の亜鉛粉末を以下のようにして作成した。平均粒径5 μm の金属亜鉛粉末100重量部をミネラルスピリット200重量部中に分散させ、さらに少量の脂肪酸

を加えて、金属亜鉛粉末の分散濃度が約30重量%のスラリーとした。このスラリーをビーズミル(アシザワ・ファインテック株式会社製スターミルZRS)で粉碎処理し、処理後のスラリーを減圧下で蒸発乾燥させて、径の分布の中心値が $10\mu\text{m}$ 、厚さの分布の中心値が $0.3\mu\text{m}$ の鱗片状亜鉛粉末を得た。また、鱗片状のアルミ粉末は東洋アルミニウム株式会社製アルペースト0200M(平均径 $10\mu\text{m}$ 、平均厚み $0.2\mu\text{m}$)を用いた。

[0092] 表1に示した配合(質量部)に従って、塗料用高速攪拌機を用いて各成分と一緒に3時間攪拌して、塗料組成物AおよびBを調整した。

次に、あらかじめ脱脂・洗浄した軟鋼板に、バーコーターにより各塗料を塗布し、 $280^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の加熱処理を行って、膜厚 $10\mu\text{m}$ のベースコートを形成した。

[0093] なお、各原料についての詳細情報は以下のとおりである。

リチウムシリケート75:日産化学工業(株)製 リチウムシリケート75

チタンエチルアセトアセテート:松本製薬工業(株)製 オルガチックスTC-750

テトラブトキシチタンポリマー:日本曹達(株)製 TBTポリマーB-10

[0094] [表1]

		組成物A	組成物B
配 合	ソルベントナフサ	100	100
	エチレングリコールモノブチルエーテル	100	100
	ブタノール	100	100
	亜鉛粉末(鱗片状)	400	350
	アルミ粉末(鱗片状)	50	80
	エチルポリシリケート	350	300
	チタンエチルアセトアセテート	10	-
	テトラブトキシチタンポリマー	-	5
	増粘剤(酸化ポリエチレン)	3	5
	増粘剤(有機ベントナイト)	3	-
硬化条件		$280^{\circ}\text{C} 30$ 分	
皮膜の膜厚、 μm		10	10

[0095] 2. トップコートの作製

表2に示した配合(質量部)に従って、十分な攪拌条件下でのリチウムシリケート水溶液の中にシランカップリング剤等他の成分を添加した後、さらに十分な攪拌を1時間継続して、塗料組成物aからgを調整した。

[0096] 次に、あらかじめ室温(25℃)まで冷却した上記のトップコートが形成された鋼板、および比較用として、上記のベースコートが形成された鋼板と同じように準備された鋼板に電気亜鉛めっきが形成されたものに、各塗料をバーコーターにより塗布し、100℃×20分の加熱処理を行って、膜厚0.5μmのトップコートを形成した。

[0097] なお、各原料についての詳細情報は以下のとおりである。

リチウムシリケート: 日産化学工業(株)製 リチウムシリケート75

3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン: 日本ユニカー(株)製 A187

ワックスエマルジョン: BASFジャパン(株)製 ポリゲンWE6

[0098] [表2]

	組成物a	組成物b	組成物c	組成物d	組成物e	組成物f	組成物g
配 合	リチウムシリケート75	40	50	50	75	55	40
	3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン	8			8	2	30
	ビニルトリメトキシシラン		10				
	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン			7			
	ワックスエマルジョン	-	-	-	-	-	-
	水	残部	残部	残部	残部	残部	残部
硬化条件 100°C20分							
皮膜の膜厚、 μm		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0099] 3. 評価方法

(1) 耐食性試験

このベースコートとトップコートとからなる複合塗膜を有する鋼板の耐食性の評価を、JASO M609に規定されるCCT(自動車部品外観腐食試験方法)に基づく耐食性試験を用い、赤錆が発生するまでのサイクル数を計測し、そのサイクル数により耐食性を評価した。

[0100] 耐食性試験の条件について以下に示す。

(A) 塩水噴霧

温度: $35 \pm 1^\circ\text{C}$

塩水濃度: $5 \pm 0.5\%$

その他はJIS Z 2371に準拠した。

[0101] (B) 乾燥

温度: $60 \pm 1^\circ\text{C}$

相対湿度: 20~30%RH

(C) 湿潤

温度: $50 \pm 1^\circ\text{C}$

相対湿度: 95%RH以上

(D) 1サイクルの時間および内容

塩水噴霧2時間、乾燥4時間、湿潤2時間

各時間は、それぞれの移行時間(各条件に移行後、その条件の規定の温度および相対湿度に達するまでの時間)を含む。

[0102] (E) 移行時間

噴霧から乾燥: 30分以内

乾燥から湿潤: 15分以内

湿潤から噴霧: 30分以内(通常はこの移行時間は瞬時である。)

(F) 試験片保持角度

原則として、試験片の評価対象面が垂直に対し $15 \sim 20^\circ$ となるように保持する。

[0103] (2) トップコート剤性状

トップコート剤の性状を目視で観察し、粘性が高くなく取り扱い性に支障がないものを○、粘性が特に高く取り扱い性に劣るものを×とした。

[0104] (3)トップコート外観

トップコートの外観を目視で観察し、良好な仕上がりであるものを○、白い粉状の異物が認められるなど不芳なものを×とした。

[0105] 4. 評価結果

評価結果を表3に示した。

[0106] [表3]

	本発明例 1	本発明例 2	本発明例 3	本発明例 4	本発明例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ベースコート等	A	B	B	A	A	A	A	A	A	電気亜鉛 めっき
ベースコート膜厚 (μm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
トップコート	a	a	b	c	d	e	f	g	なし	a
トップコート膜厚 (μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0.5
CCTサイクル数	400	410	405	390	360	405	300	320	200	100
トップコート剤性状	○	○	○	○	○	○	○	×	-	○
トップコート外観	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○

- [0107] 表3に示されるように、本発明に従って所定の含有量を有するトップコート剤から得られるトップコートを備える複合皮膜は、トップコートを有さないベースコートのみの場合(比較例4)に比べておおむね2倍の耐食性を有していることが確認された。また、ベースコートに代えて電気亜鉛めっきを施した場合(比較例5)に対する比較では、3.5倍から4倍程度の耐食性を有していることも確認された。
- [0108] 本発明例1～3の結果と比較例1～3の結果との比較により、リチウムシリケートの含有量が多い場合(比較例1)には、耐食性には優れるものの外観不良となった。
- シランカップリング剤の含有量が少ない場合(比較例2)には、ベースコートのみの場合に比べて耐食性は1.5倍程度であって、トップコートの外観不良となった。
- [0109] シランカップリング剤の含有量が過剰の場合(比較例3)には、ベースコートのみの場合に比べて耐食性は1.5倍程度であって、しかもトップコート剤の粘性が高くなるため作業性が低下した。

請求の範囲

- [1] 全組成物に基づいて、5～40質量%の有機ケイ素化合物、0.05～5.0質量%の有機チタネート化合物、亜鉛粉末、亜鉛合金粉末およびアルミニウム粉末からなる群から選ばれる一種または二種以上の20～60質量%の金属粉末、ならびに10～60質量%の有機溶剤を含有する第一の塗料組成物が加熱されてなるものであつて、金属表面を有する部材の当該金属表面を含む表面上に形成された第一の塗膜と、
- 全組成物に基づいて、5～25質量%のシランカップリング剤および30～60質量%のアルカリシリケートを含有する水系の第二の塗料組成物が加熱されてなるものであつて、前記第一の塗膜上に形成された第二の塗膜と
- を備えることを特徴とする耐食性塗膜を有する部材。
- [2] 前記第一の塗料組成物における有機ケイ素化合物が、炭素数が3以下のアルキル基を有するテトラアルキルシリケート化合物およびそのオリゴマーからなる群から選ばれた一種または二種以上の化合物である請求項1記載の耐食性塗膜を有する部材。
- [3] 前記第一の塗料組成物における有機チタネート化合物が、一般式 $Ti(X)_4$ で表される有機化合物およびそのオリゴマーであつて、Xは、メキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、およびtert-ブトキシの炭素数4以下のアルコキシ基、ラクテート、トリエタノールアミネート、アセチルセトネート、アセトアセテート、およびエチルアセトアセテートを含むキレート性置換基、ならびに水酸基からなる群から選ばれた一種または二種以上の官能基である請求項1または2記載の耐食性塗膜を有する部材。
- [4] 前記第一の塗料組成物における金属粉末が鱗片状である請求項1から3のいずれかに記載の耐食性塗膜を有する部材。
- [5] 前記第二の塗料組成物が、全組成物に基づいて20質量%以下でワックスエマルジョンを含有する請求項1から4のいずれかに記載の耐食性塗膜を有する部材。
- [6] 前記第二の塗料組成物におけるシランカップリング剤が、ビニル基、エポキシ基およびメタクリロキシ基からなる群から選ばれる一種または二種以上の基を有する請求項1から5のいずれかに記載の耐食性塗膜を有する部材。

- [7] 前記第二の塗料組成物におけるシランカップリング剤がグリシジルオキシアルキルトリアルコキシシランである請求項6記載の耐食性塗膜を有する部材。
- [8] 前記第二の塗料組成物におけるアルカリシリケートがリチウムシリケートであって、そのリチウムシリケートの、リチウム分のリチウム酸化物換算モル比に対するシリコン分のシリコン酸化物のモル比 ($\text{SiO}_2 / \text{Li}_2\text{O}$) が6以上10以下である請求項1から6のいずれかに記載の耐食性塗膜を有する部材。
- [9] 前記第一の塗膜が形成される表面が鉄鋼部材の表面である請求項1から8のいずれかに記載の耐食性塗膜を有する部材。
- [10] 請求項1から9に記載される耐食性塗膜を有する部材を製造するための塗料組成物であって、
全組成物に基づいて、5～40質量%の有機ケイ素化合物、0.05～5.0質量%の有機チタネート化合物、亜鉛粉末、亜鉛合金粉末およびアルミニウム粉末からなる群から選ばれる一種または二種以上の20～60質量%の金属粉末、ならびに10～60質量%の有機溶剤を含有すること
を特徴とする塗料組成物。
- [11] 請求項1から9に記載される耐食性塗膜を有する部材を製造するための塗料組成物であって、
全組成物に基づいて、5～25質量%のシランカップリング剤および30～60質量%のアルカリシリケートを含有すること
を特徴とする水系塗料組成物。
- [12] 全組成物に基づいて、5～40質量%の有機ケイ素化合物、0.05～5.0質量%の有機チタネート化合物、亜鉛粉末、亜鉛合金粉末およびアルミニウム粉末からなる群から選ばれる一種または二種以上の20～60質量%の金属粉末、ならびに10～60質量%の有機溶剤を含有する第一の塗料組成物を、金属表面を有する部材の当該金属表面を含む表面に塗布する第一の塗布工程と、
当該塗布された第一の塗料組成物を200～400℃に加熱して第一の塗膜を形成する第一の加熱工程と、
全組成物に基づいて、5～25質量%のシランカップリング剤および30～60質量%

のアルカリシリケートを含有する水系の第二の塗料組成物を、前記第一の塗膜上に塗布する第二の塗布工程と、

当該塗布された第二の塗料組成物を50℃～200℃に加熱して第二の塗膜を形成する第二の加熱工程と

を備えることを特徴とする耐食性塗膜を有する部材の製造方法。

- [13] 前記第一の塗料組成物における有機ケイ素化合物が、炭素数が3以下のアルキル基を有するテトラアルキルシリケート化合物およびそのオリゴマーからなる群から選ばれた一種または二種以上の化合物である請求項12記載の耐食性塗膜を有する部材の製造方法。
- [14] 前記第一の塗料組成物における有機チタネート化合物が、一般式 $\text{Ti}(\text{X})_4$ で表される有機化合物およびそのオリゴマーであって、Xは、メキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、およびtert-ブトキシの炭素数4以下のアルコキシ基、ラクテート、トリエタノールアミネート、アセチルセトネート、アセトアセテート、およびエチルアセトアセテートを含むキレート性置換基、ならびに水酸基からなる群から選ばれた一種または二種以上の官能基である請求項12または13記載の耐食性塗膜を有する部材の製造方法。
- [15] 前記第一の塗料組成物における金属粉末が鱗片状である請求項12から14のいずれかに記載の耐食性塗膜を有する部材の製造方法。
- [16] 前記第二の塗料組成物が、その残部水の一部に代えて、ワックスエマルジョンを、全組成物に基づいて20質量%以下で含有する請求項12から15のいずれかに記載の耐食性塗膜を有する部材の製造方法。
- [17] 前記第二の塗料組成物におけるシランカップリング剤が、ビニル基、エポキシ基およびメタクリロキシ基からなる群から選ばれる一種または二種以上の基を有する請求項12から16のいずれかに記載の耐食性塗膜を有する部材の製造方法。
- [18] 前記シランカップリング剤がグリシジルオキシアルキルトリアルコキシシランである請求項17記載の耐食性塗膜を有する部材の製造方法。
- [19] 前記第二の塗料組成物におけるアルカリシリケートがリチウムシリケートであって、そのリチウムシリケートの、リチウム分のリチウム酸化物換算モル比に対するシリコン分

のシリコン酸化物のモル比 ($\text{SiO}_2 / \text{Li}_2\text{O}$) が6以上10以下である請求項12から18のいずれかに記載の耐食性塗膜を有する部材の製造方法。

[20] 前記第一の塗布工程後、前記第一の加熱工程の前に、前記塗布された第一の塗料組成物80℃～200℃で加熱する予備加熱工程を備える請求項12から19のいずれかに記載の耐食性塗膜を有する部材の製造方法。

[21] 前記第一の塗膜が形成される表面が鉄鋼部材の表面である請求項12から20のいずれかに記載の耐食性塗膜を有する部材の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/050963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C09D1/04(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D5/10(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, B05D5/00-7/26, C09D1/00-5/46, C09D183/00-183/16, C23C26/00-26/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-501233 A (Dow Corning Corp.), 15 January, 2004 (15.01.04), Claims 1, 2, 7; Par. Nos. [0001], [0002], [0010] to [0012], [0016], [0017], [0020], [0022]; examples & US 2004/137238 A1 & EP 1280863 A1 & WO 2001/185854 A1	1-21
Y	WO 2003/085171 A1 (Nippon Steel Corp.), 16 October, 2003 (16.10.03), Claims; page 7, lines 6 to 10; page 7, line 26 to page 9, line 11; page 9, line 16 to page 10, line 10; page 11, line 4; examples; tables 1, 4 (Family: none)	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 April, 2008 (22.04.08)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2008 (13.05.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/050963

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-115084 A (Ishizuka Glass Co., Ltd.), 19 April, 2002 (19.04.02), Full text (Family: none)	1-21
A	JP 11-058599 A (Kobe Steel, Ltd.), 02 March, 1999 (02.03.99), Full text (Family: none)	1-21
A	JP 2006-028372 A (Yuken Industry Co., Ltd.), 02 February, 2006 (02.02.06), Full text (Family: none)	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C09D1/04(2006.01)i,
C09D5/00(2006.01)i, C09D5/10(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B05D5/00-7/26, C09D1/00-5/46, C09D183/00-183/16, C23C26/00-26/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-501233 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 2004.01.15 請求項 1, 2, 7, 段落【0001】、【0002】、【0010】 - 【0012】、【0016】、 【0017】、【0020】、【0022】、実施例 & US 2004/137238 A1 & EP 1280863 A1 & WO 2001/185854 A1	1-21
Y	WO 2003/085171 A1 (新日本製鐵株式会社) 2003.10.16 請求の範囲, 第 7 頁第 6-10 行, 第 7 頁第 26 行-第 9 頁第 11 行, 第 9 頁第 16 行-第 10 頁第 10 行, 第 11 頁第 4 行, 実施例, 表 1, 4 (ファミリーなし)	1-21

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 4 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岸 進

4 S

3 5 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-115084 A (石塚硝子株式会社) 2002. 04. 19 全文 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 11-058599 A (株式会社神戸製鋼所) 1999. 03. 02 全文 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2006-028372 A (ユケン工業株式会社) 2006. 02. 02 全文 (ファミリーなし)	1-21