

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6587775号
(P6587775)

(45) 発行日 令和1年10月9日(2019.10.9)

(24) 登録日 令和1年9月20日(2019.9.20)

(51) Int.Cl.

F 1

C 0 9 D 201/00 (2006.01)

C 0 9 D 201/00

C 0 9 D 7/61 (2018.01)

C 0 9 D 7/61

C 0 9 D 7/65 (2018.01)

C 0 9 D 7/65

B 3 2 B 15/08 (2006.01)

B 3 2 B 15/08

G

請求項の数 11 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2019-506532 (P2019-506532)

(86) (22) 出願日 平成30年9月21日(2018.9.21)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2018/035127

(87) 国際公開番号 W02019/069722

(87) 国際公開日 平成31年4月11日(2019.4.11)

審査請求日 平成31年2月6日(2019.2.6)

(31) 優先権主張番号 PCT/JP2018/015551

(32) 優先日 平成30年4月13日(2018.4.13)

(33) 優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31) 優先権主張番号 特願2017-196292 (P2017-196292)

(32) 優先日 平成29年10月6日(2017.10.6)

(33) 優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73) 特許権者 514267814

株式会社京都マテリアルズ

京都府京都市西京区御陵大原 1-39 京

大桂ベンチャープラザ南館 2102

(73) 特許権者 000214272

長瀬産業株式会社

大阪府大阪市西区新町 1 丁目 1 番 1 7 号

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹

(74) 代理人 100128381

弁理士 清水 義憲

(74) 代理人 100124062

弁理士 三上 敬史

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料及び被覆鋼材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物の粒子、セルロースナノファイバー、並びに、金属硫酸塩の粒子を含む塗料であって、

前記金属硫酸塩の水 1 0 0 g に対する溶解量は 5 において 0 . 5 g 以上であり、

前記化合物の粒子の平均粒径は 1 7 μ m 以下であり、前記金属硫酸塩の粒子の平均粒径は 1 7 μ m 以下であり、

前記化合物の粒子の含有量は、前記塗料の全固形分を基準として、0 . 1 0 ~ 5 0 . 0 質量%であり、

前記金属硫酸塩の粒子の含有量は、前記塗料の全固形分を基準として、0 . 0 5 ~ 3 0 . 0 質量%であり、

前記セルロースナノファイバーの含有量は、前記塗料の全固形分を基準として、5 . 0 質量%以下である、塗料。

【請求項 2】

カップリング剤をさらに含み、

前記カップリング剤の含有量は、前記塗料の全固形分を基準として、1 0 . 0 質量%以下である、請求項 1 に記載の塗料。

【請求項 3】

リン酸をさらに含み、

前記リン酸の含有量は、前記塗料の全固形分を基準として、10.0質量%以下である、請求項1又は2に記載の塗料。

【請求項4】

アルミニウム粉、亜鉛粉、及び、アルミニウム及び亜鉛を含有する合金粉からなる群より選択される少なくとも1種の金属粉をさらに含み、

前記金属粉の含有量は、前記塗料の全固形分を基準として、80.0質量%以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の塗料。

【請求項5】

鋼材と、該鋼材の表面上に形成された塗膜と、前記塗膜の上に設けられた上塗り塗膜とを備え、

前記塗膜は、

酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも1種の化合物の粒子、並びに、

金属硫酸塩の粒子を含み、

前記塗膜の厚みは3 μm 以上であり、

前記金属硫酸塩の粒子は、硫酸アルミニウム粒子、硫酸ニッケル粒子、及び、硫酸マグネシウム粒子からなる群から選択される少なくとも一つであり、

前記化合物の粒子の平均粒径は17 μm 以下であり、前記金属硫酸塩の粒子の平均粒径は17 μm 以下であり、

前記化合物の粒子の含有量は、前記塗膜の全量を基準として、0.10～50.0質量%であり、

前記金属硫酸塩の粒子の含有量は、前記塗膜の全量を基準として、0.05～30.0質量%であり、

前記上塗り塗膜は、下記(A)層を含む、被覆鋼材。

(A) 乾燥膜厚100 μm において、 $20 \sim 240 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ の透湿度を有する層(ただし、前記塗膜に含まれる前記少なくとも1種の化合物の粒子及び前記金属硫酸塩の粒子の組み合わせを含む層を除く)

【請求項6】

鋼材と、該鋼材の表面上に形成された塗膜と、前記塗膜の上に設けられた上塗り塗膜とを備え、

前記塗膜は、

酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも1種の化合物の粒子、並びに、

金属硫酸塩の粒子を含み、

前記塗膜の厚みは3 μm 以上であり、

前記金属硫酸塩の水100 gに対する溶解量は5 において0.5 g以上であり、

前記化合物の粒子の平均粒径は17 μm 以下であり、前記金属硫酸塩の粒子の平均粒径は17 μm 以下であり、

前記化合物の粒子の含有量は、前記塗膜の全量を基準として、0.10～50.0質量%であり、

前記金属硫酸塩の粒子の含有量は、前記塗膜の全量を基準として、0.05～30.0質量%であり、

前記上塗り塗膜は、下記(B)及び(C)の少なくとも一つの層を含む、被覆鋼材。

(B) 酸化バリウム、水酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含有し、且つ、水100 gに対する溶解量が5 において0.5 g以上である金属硫酸塩を含有しない層

(C) 水100 gに対する溶解量は5 において0.5 g以上である金属硫酸塩を含有し、且つ、酸化バリウム、水酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも1種の化

10

20

30

40

50

合物を含有しない、層

【請求項 7】

前記上塗り塗膜は、前記 (B) の層及び前記 (C) の層を含む、請求項 6 に記載の被覆鋼材。

【請求項 8】

鋼材と、該鋼材の表面上に形成された塗膜と、前記塗膜の上に設けられた上塗り塗膜とを備え、

前記塗膜は、

酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物の粒子、並びに、

金属硫酸塩の粒子を含み、

前記塗膜の厚みは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、

前記金属硫酸塩の水 100 g に対する溶解量は 5 において 0.5 g 以上であり、

前記化合物の粒子の平均粒径は $17\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、前記金属硫酸塩の粒子の平均粒径は $17\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、

前記化合物の粒子の含有量は、前記塗膜の全量を基準として、 $0.10 \sim 50.0$ 質量 % であり、

前記金属硫酸塩の粒子の含有量は、前記塗膜の全量を基準として、 $0.05 \sim 30.0$ 質量 % であり、

前記上塗り塗膜は、下記 (A) ~ (C) の全ての層を含む、被覆鋼材。

(A) 乾燥膜厚 $100\text{ }\mu\text{m}$ において、 $300\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})$ 以下の透湿度を有する層

(B) 酸化バリウム、水酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含有し、且つ、水 100 g に対する溶解量が 5 において 0.5 g 以上である金属硫酸塩を含有しない、又は、前記化合物の全質量に対する前記金属硫酸塩の全質量の比が 5.0 質量 % 以下であるように前記金属硫酸塩を含有する、層

(C) 水 100 g に対する溶解量は 5 において 0.5 g 以上である金属硫酸塩を含有し、且つ、酸化バリウム、水酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含有しない、又は、前記金属硫酸塩の全質量に対する前記化合物の全質量の比が 5.0 質量 % 以下であるように前記化合物を含有する、層

【請求項 9】

前記 (C) の層における前記金属硫酸塩は、温度 5 及び濃度 $1\text{ mol} / \text{L}$ の水溶液としたときに、5.5 以下の pH を示す、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の被覆鋼材。

【請求項 10】

前記 (C) の層における前記金属硫酸塩は、硫酸アルミニウム、硫酸鉄 (II)、硫酸鉄 (III)、硫酸銅、及び硫酸クロム (III) からなる群より選択される少なくとも一種を含有する、請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載の被覆鋼材。

【請求項 11】

前記塗膜は、乾燥膜厚 $100\text{ }\mu\text{m}$ において、 $300\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})$ 以下の透湿度を有する、請求項 5 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の被覆鋼材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗料及び被覆鋼材に関する。本発明は、より具体的には、鋼材、酸化・腐食による錆層に覆われた鋼材、又は、有機層若しくは無機層に覆われた鋼材（以下、まとめて単に鋼材ということがある）に適用することで、鋼材の耐食性を高めるための塗料に関し、さらに、当該塗料を塗布して塗膜を形成した鋼材（被覆鋼材）に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

一般に鋼の表面に環境遮断性の高い酸化物層を形成すると、その鋼の耐食性が向上することが知られている。例えば、ステンレス鋼は環境遮断性の高い酸化物層である不動態被膜を形成し高い耐食性を示す。しかしながら、ステンレス鋼は高価であるとともに、高合金鋼であることによる孔食発生など耐食性上の問題点を有すること、及び、低合金鋼と比較して強度及び靱性などの機械的性質が劣る面もあることなどから、構造物や機械に用いる際の制約が多い。

【 0 0 0 3 】

また、P、Cu、Cr及びNi等の元素を少量添加して得られる耐候性鋼は、屋外においていたときに腐食の進行に伴って、腐食に対して保護性のある錆（保護性錆）を形成し、大気中における鋼の耐食性を向上させることができ、以後の塗装等の防食処理作業必要性を低減させることが可能な低合金鋼である。しかし、このような耐候性鋼には保護性錆が形成されるまでに10年程度以上の長期間を要し、上記期間中の初期段階で腐食により赤錆若しくは黄錆等の浮き錆又は流れ錆を生じ外見的に好ましくないばかりでなく、腐食による板厚減少など、著しい損傷が生じるという問題があった。特に酸性環境又は塩化物を含む厳しい腐食環境においては保護性錆の形成すらなされず、十分な耐食性が確保されない場合があった。上記問題を解決するために、例えば、特許文献1では、鋼材上にリン酸塩被膜を形成させる表面処理方法が提案されている。

【 0 0 0 4 】

一方、鋼材の耐食性を確保するための一般的手段として鋼材表面の塗装が挙げられる。しかしながら、塗装は、一般的な腐食環境においても塗膜の劣化や塗膜欠陥からの腐食の進行を防ぐことはできず、腐食の進行を遅らせているにすぎない。例えば、亜鉛末による犠牲防食作用を利用したジンクリッチプライマー又はジンクリッチペイント等の高防食性を謳う塗装手段があるが、同様に、その効果を発揮できるのは比較的短期間に限られており、塗膜の劣化や塗膜欠陥からの腐食の進行は本質的には防げない。また、犠牲防食効果を高めようとするあまり、亜鉛末の含有量を高めたり塗膜を厚くしたりすると、鋼材との密着性又は施工性が著しく損なわれることに繋がる。このような問題に対し、特許文献2では、鋼材に無機ジンクリッチペイントを塗布し、塗膜の表面にMg化合物を含む溶液を塗布する処理で、耐食性能を向上できることが開示されている。

【 0 0 0 5 】

また、特許文献3及び特許文献4においても、鋼材上に塗布する塗料が開示されている。これらに開示される塗料は、塗膜の劣化や塗膜欠陥からの腐食の進行を防ぐことができない上述の塗料とは異なる。上記塗料から形成された被膜を表面に備える鋼材では、被膜形成後の鋼材の腐食反応に伴い、被膜と鋼材との界面に耐食性を有する酸化物層が早期に形成され、この酸化物層によって鋼材の耐食性が得られる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開平 1 - 1 4 2 0 8 8 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 7 - 3 5 8 7 7 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 1 - 2 3 4 3 6 9 号 公 報

【 特許文献 4 】 国際公開第 2 0 1 4 / 0 2 0 6 6 5 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

しかし、特許文献1に開示される表面処理方法では、十分な防食性が得られず、一般の腐食環境には対応できても、酸性環境又は塩化物を含む厳しい腐食環境には対応できなかった。また、リン酸塩被膜を形成させる前に別の前処理を施す必要があって、処理工程が複雑となっていた。また、同様の表面処理方法に用いる錆安定化補助処理材が多数開発されているが、本質的には低合金鋼の防食機能を補助するものであり、酸性環境又は塩化物

10

20

30

40

50

を含む厳しい腐食環境には対応できない。

【0008】

さらに、特許文献2に開示される処理についても、無処理に対する耐食性向上の改善比は大きくても約3倍程度にすぎず、一般的な腐食環境には対応できるといえたとしても、酸性環境又は塩化物を含む厳しい腐食環境において十分な耐食性を付与しているとはいえなかった。

【0009】

また、このようなジンクリッチペイントは、ショットブラスト処理を施すなどにより得られた清浄な鋼材表面へ適用するものであり、酸化・腐食による錆層に覆われた鋼材に適用して高い防食性を示すものではない。

【0010】

特許文献3及び特許文献4に開示される被膜と鋼材との界面に形成される酸化物層は高い防食性を示し、一般的な腐食環境には十分対応できるものであったが、酸性環境又は塩化物を含む厳しい腐食環境においては十分対応できるとはいえなかった。

【0011】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、鋼材等に対して、酸性環境又は塩化物を含む厳しい腐食環境において、高い耐食性を付与することができる塗料及びこれを用いて得られる被覆鋼材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも1種の化合物の粒子、並びに、金属硫酸塩の粒子を含む塗料を提供する。上記塗料において、上記金属硫酸塩の水100gに対する溶解量は5 において0.5g以上である。また、上記化合物の粒子の平均粒径は17 μm 以下であり、上記金属硫酸塩の粒子の平均粒径は17 μm 以下である。また、上記化合物の粒子の含有量は、上記塗料の全固形分を基準として、0.10～50.0質量%であり、上記金属硫酸塩の粒子の含有量は、上記塗料の全固形分を基準として、0.05～30.0質量%である。上記塗料を塗布した鋼材等は、酸性環境又は塩化物を含む厳しい腐食環境において、塗料成分と鋼材及び腐食環境中の物質とが反応し防食化合物層を形成することにより、高い耐食性を有する。

【0013】

上記塗料はカップリング剤をさらに含むことが好ましく、上記カップリング剤の含有量は、上記塗料の全固形分を基準として、10.0質量%以下であることが好ましい。上記塗料が上記カップリング剤を含むことにより、防食化合物層を構成する化合物粒子間の密着性を向上させ、一層高い防食性が得られやすくなる。

【0014】

上記塗料はリン酸をさらに含むことが好ましく、上記リン酸の含有量は、上記塗料の全固形分を基準として、10.0質量%以下であることが好ましい。上記塗料が上記リン酸を含むことにより、塗膜と鋼材との密着性を向上させることができる。

【0015】

上記塗料はアルミニウム粉、亜鉛粉、及び、アルミニウム及び亜鉛を含有する合金粉からなる群から選択される少なくとも1種の金属粉をさらに含むことが好ましく、上記金属粉の含有量は、上記塗料の全固形分を基準として、80.0質量%以下であることが好ましい。上記塗料が上記金属粉を含むことにより、腐食等によりすでにめっき金属が損耗しているめっき鋼材などにおいて、塗膜中の金属粉がめっき金属の犠牲防食作用を補助することができる。

【0016】

上記塗料はセルロースナノファイバーをさらに含むことが好ましく、上記セルロースナノファイバーの含有量は、上記塗料の全固形分を基準として、5.0質量%以下であることが好ましい。上記塗料がセルロースナノファイバーを含むことにより、防食化合物層を

10

20

30

40

50

構成する結晶粒子を微細化して凝集性を高め、鋼材の耐食性をより向上させることができる。

【0017】

本発明はまた、鋼材と、該鋼材の表面上に形成された塗膜と、を備える被覆鋼材を提供する。上記被覆鋼材において、上記塗膜は、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも1種の化合物の粒子、並びに、金属硫酸塩の粒子を含む。上記金属硫酸塩の水100gに対する溶解量は5 において0.5g以上であり、上記化合物の粒子の平均粒径は17μm以下であり、上記金属硫酸塩の粒子の平均粒径は17μm以下である。上記化合物の粒子の含有量は、上記塗膜の全量を基準として、0.10~50.0質量%であり、上記金属硫酸塩の粒子の含有量は、上記塗膜の全量を基準として、0.05~30.0質量%である。上記被覆鋼材は、酸性環境又は塩化物を含む厳しい腐食環境において、高い耐食性を有する。

10

【0018】

上記被覆鋼材において、上記塗膜は、乾燥膜厚100μmにおいて、300g/(m²・24h)以下の透湿度を有することが好ましい。塗膜が上記透湿度を有することにより、腐食環境下で、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム及び金属硫酸塩等が外部に流出しにくくなり、防食化合物層の形成に有効に供されやすくなる。

【0019】

20

上記被覆鋼材は上記塗膜の上に設けられた上塗り塗膜をさらに備えることが好ましく、上記上塗り塗膜は、下記(A)~(C)の少なくとも一つの層を含むことが好ましい。上記被覆鋼材が上塗り塗膜をさらに備えることにより、鋼材の耐食性をさらに向上させることが可能となる。

(A) 乾燥膜厚100μmにおいて、300g/(m²・24h)以下の透湿度を有する層

(B) 酸化バリウム、水酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含有し、且つ、水100gに対する溶解量が5 において0.5g以上である金属硫酸塩を含有しない、又は、上記化合物の全質量に対する上記金属硫酸塩の全質量の比が5 0.0質量%以下であるように上記金属硫酸塩を含有する、層

30

(C) 水100gに対する溶解量は5 において0.5g以上である金属硫酸塩を含有し、且つ、酸化バリウム、水酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含有しない、又は、上記金属硫酸塩の全質量に対する上記化合物の全質量の比が5 0.0質量%以下であるように上記化合物を含有する、層

【0020】

上記上塗り塗膜は、上記(B)の層及び上記(C)の層を含むことが好ましく、上記(A)~(C)の全ての層を含むことがより好ましい。これにより、防食化合物層を強固にする効果を発揮しつつ、防食化合物層形成前の過度の腐食を防止することができる。

40

【0021】

また、上記(C)の層における上記金属硫酸塩は、温度5 及び濃度1mol/Lの水溶液としたときに、5.5以下のpHを示すことが好ましい。さらに、上記金属硫酸塩は、硫酸アルミニウム、硫酸鉄(II)、硫酸鉄(III)、硫酸銅、及び硫酸クロム(III)からなる群より選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。これにより、塗膜側に硫酸を供給しやすくなり、強固な防食化合物層が一層得られやすくなる。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、鋼材等に対して、酸性環境又は塩化物を含む厳しい腐食環境において、高い耐食性を付与することができる塗料及びこれを用いて得られる被覆鋼材を提供する

50

ことができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 3 】

【図 1】本発明の一実施形態に係る被覆鋼材及びこれから得られる耐食性鋼構造体を示す断面図であり、(a)は、鋼材を示し、(b)は、鋼材及び鋼材の表面に塗膜を備える被覆鋼材を示し、(c)は、鋼材と塗膜との間に防食化合物層が形成された耐食性鋼構造体を示す。

【図 2】本発明の他の実施形態に係る塗料を用いて得られる被覆鋼材及びこれから得られる耐食性鋼構造体を示す断面図であり、(a)は、めっき鋼材を示し、(b)は、めっき鋼材及びめっき鋼材の表面に塗膜を備える被覆鋼材を示し、(c)は、めっき鋼材と塗膜との間に防食化合物層が形成された耐食性鋼構造体を示す。

10

【図 3】被覆鋼材の腐食試験結果を示す図であって、(a)は実施例及び比較例 1 ~ 10 における試験片の板厚減少量を縦軸に、金属硫酸塩の粒子の平均粒径を横軸にとったときの散布図であり、(b)は実施例及び比較例 11 ~ 20 における試験片の板厚減少量を縦軸に、カルシウム化合物及びストロンチウム化合物の粒子の平均粒径の平均粒径を横軸にとったときの散布図である。

【図 4】被覆鋼材の腐食試験結果を示す図であって、(a)は実施例及び比較例 21 ~ 30 の試験片の板厚減少量を縦軸に、金属硫酸塩の粒子の平均粒径を横軸にとったときの散布図であり、(b)は実施例及び比較例 31 ~ 40 の試験片の板厚減少量を縦軸に、カルシウム化合物及びストロンチウム化合物の粒子の平均粒径を横軸にとったときの散布図である。

20

【図 5】被覆鋼材の腐食試験結果を示す図であって、実施例及び比較例 41 ~ 50 の試験片の板厚減少量を縦軸に、カルシウム化合物及びストロンチウム化合物の粒子の平均粒径を横軸にとったときの散布図である。

【図 6】被覆鋼材の腐食試験結果を示す図であって、(a)は実施例及び比較例 51 ~ 60 の試験片の板厚減少量を縦軸に、金属硫酸塩の粒子の平均粒径を横軸にとったときの散布図であり、(b)は実施例及び比較例 61 ~ 70 の試験片の板厚減少量を縦軸に、カルシウム化合物及びストロンチウム化合物の粒子の平均粒径を横軸にとったときの散布図である。

【図 7】被覆鋼材の腐食試験結果を示す図であって、実施例及び比較例 71 ~ 80 の試験片の板厚減少量を縦軸に、金属硫酸塩の粒子の平均粒径を横軸にとったときの散布図である。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 4 】

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

【 0 0 2 5 】

[塗料]

本実施形態に係る塗料は、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物の粒子、並びに、金属硫酸塩の粒子を含む。

40

【 0 0 2 6 】

鋼材が腐食環境に置かれると、腐食反応により表面にいわゆる錆と呼ばれる酸化物などの化合物層が生成する。この化合物層が安定であり且つ緻密で防食的であれば、鋼材の耐食性が確保されるが、通常はこの化合物層は相変化を生じる可能性が高いとともに、空隙などを含むためその緻密さが低く、外部の腐食環境に存在する水及び酸素並びに各種腐食性物質等の下地金属表面への透過を十分抑制できない。

【 0 0 2 7 】

本実施形態に係る塗料を塗布して塗膜を形成した鋼材(被覆鋼材)においては、被覆鋼材を腐食環境下に曝露した初期の段階に、環境中から塗膜を透過して供給された水、酸素及び各種腐食性物質により、鋼材から鉄などの金属イオンが、塗膜からカルシウムイオン

50

、ストロンチウムイオン、硫酸イオン及び金属イオン等が供給され、鋼材と塗膜との間又は塗膜の内部に、鉄、カルシウム及びストロンチウム等の金属の複合酸化物、及び、カルシウム及びストロンチウム等の金属の硫酸塩を含む防食化合物層が形成される。

【0028】

本実施形態の塗料により得られる防食化合物層は緻密であり且つ高い安定性を有する。生成した防食化合物層は、外部の腐食環境に存在する水、酸素及び各種腐食性物質が鋼材に過度に透過することを抑制することができる（バリアー効果）。上記防食化合物層が形成された鋼材（耐食性鋼構造体）は、一般の腐食環境のみならず、酸性環境又は塩化物を含む厳しい腐食環境において、優れた耐食性を有する。よって、本実施形態に係る塗料は防食化合物層形成用塗料であるということもできる。

10

【0029】

なお、本実施形態に係る塗料は、本実施形態に係る塗料とは別の一般的な塗料、例えば、エポキシ樹脂塗料等と混合して用いることもできる。本実施形態に係る塗料を用いることによる効果は、本実施形態に係る塗料と別の一般的な塗料とを混合した場合にも当然に発揮され、妨げられない。また、本実施形態に係る塗料中の成分が発揮する効力は、当該成分と別の一般的な塗料とを混合した場合にも妨げられない。

【0030】

以下に、本実施形態に係る塗料に含まれる各成分について説明するとともに、上記塗料を鋼材に塗布し、腐食雰囲気下に曝露された際の塗膜中の各成分の挙動、及びこれに伴う効果について詳細に説明する。

20

【0031】

（酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも1種の化合物の粒子）

酸化カルシウム及び水酸化カルシウム（以下、カルシウム化合物ということがある）は、腐食環境中の水と反応しカルシウムイオンを供給する。また、酸化ストロンチウム及び水酸化ストロンチウム（以下、ストロンチウム化合物ということがある）は、腐食環境中の水と反応しストロンチウムイオンを供給する。

【0032】

このカルシウムイオン及びストロンチウムイオンは、防食化合物層の根幹をなす鉄錆層の防食性を著しく高めることができる。すなわち、鉄イオンから鉄錆層が形成される際に、カルシウムイオン及びストロンチウムイオンが鉄錆を形成するFe-O-Hからなる8面体又は4面体のユニットを凝集させ、防食化合物層の結晶を微細化し、極めて緻密なものにすることができる。

30

【0033】

カルシウムイオン及びストロンチウムイオンは、さらに、金属硫酸塩が解離して生じた硫酸イオンと反応し、それぞれ水に難溶な硫酸カルシウム及び硫酸ストロンチウムを生成する。この硫酸カルシウム及び硫酸ストロンチウムは、それぞれ硫酸カルシウム及び硫酸ストロンチウムの生成と並行して腐食反応により塗膜と鋼材との界面に形成された防食化合物層の空隙部を埋め、防食化合物層を緻密化させることができる。このように防食化合物層を緻密化することにより、外部環境からの水、酸素、塩分及び亜硫酸ガス等の鋼の腐食を促進する物質が防食化合物層を透過することを抑制することができる。

40

【0034】

本実施形態において、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも1種の化合物の粒子の平均粒径は17 µm以下である。カルシウム化合物又はストロンチウム化合物の粒子の平均粒径が17 µm以下であることにより、鉄錆の生成速度に対して、十分な速度で、カルシウムイオン又はストロンチウムイオンが供給され、カルシウムイオン又はストロンチウムイオンによる上述の効果が得られやすくなる。同様の観点から、平均粒径は、好ましくは15 µm以下であり、より好ましくは10 µm以下である。

【0035】

50

塗料は、上記群より選択される少なくとも一種の化合物の粒子として、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択されるいずれか１種の化合物の粒子のみを含んでもよく、上記群から選択される複数の化合物の粒子を含んでもよい。

【００３６】

本明細書において、粒子の「平均粒径」とは、特に別の定義をする場合を除いて以下のように測定される平均粒径である。まず、各粒子を含む塗料を $100\mu\text{m}$ 以上の乾燥塗膜となるように磨き鋼板に塗布し、その後、乾燥させる。乾燥後の塗膜の断面をSEM(Scanning Electron Microscopy)-EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)で観察する。EDSによる元素分析(組成分析)結果に基づいて、画像中に観察される各粒子を、測定対象の粒子と測定対象以外の粒子とに区別する。続いて、測定対象となる粒子についての合計200個の定方向最大径を取得し、その算術平均を平均粒径とする。

10

【００３７】

なお、「酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも一種の化合物の粒子」は、４つの化合物のうちの単一の化合物から構成される粒子であってもよいし、４つの化合物のうちの複数の化合物から構成される粒子であってもよい。したがって、画像中において、上記の４つの組成のうちの２つ以上の領域が接触していれば、これらの領域を足し合わせて一つの粒子として認識する。また、４つの化合物のうちの一つの化合物の領域同士が接触していれば、これらも足し合わせて一つの粒子として認識する。

20

【００３８】

本実施形態において、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも一種の化合物の粒子の含有量の合計は、上記塗料の全固形分を基準として、 $0.10\sim50.0$ 質量%である。塗料中の上記化合物の粒子の含有量が 0.10 質量%以上であることにより、上述の効果が発揮されやすくなる。また、塗料中の上記化合物の粒子の含有量が 50.0 質量%以下であることにより、腐食初期のpHの過度な上昇を抑制し、上述の効果が発揮されやすくなるとともに、鋼材からの塗膜剥離を抑制することができる。同様の観点から、上記含有量は、好ましくは $1.0\sim45.0$ 質量%であり、より好ましくは $10.0\sim45.0$ 質量%である。

30

【００３９】

(金属硫酸塩の粒子)

本実施形態に係る塗料に含まれる金属硫酸塩は水溶性であり、上記金属硫酸塩の水 100g に対する溶解量は5において 0.5g 以上である。よって、通常の大気腐食環境においては、たとえ気温が低い冬季の時期であっても、降雨又は結露により水分が供給された際に金属硫酸塩の解離が起こりうる。すなわち、上記金属硫酸塩は、水が供給されると一定濃度で金属イオンと硫酸イオンに解離する。解離した硫酸イオンは、腐食環境下に曝露した初期の段階での鋼材中の鉄の溶解を促進し、防食化合物層の早期形成に寄与するとともに、生成した鉄酸化物の熱力学的安定性を高め、防食化合物層形成後にさらに腐食環境下に曝露された際に鉄酸化物が酸化剤として作用することを抑制することができる。また、硫酸イオンは、上述のカルシウム化合物から解離したカルシウムイオン又はストロンチウム化合物から解離したストロンチウムイオンと反応し、水に難溶なカルシウム又はストロンチウムの硫酸塩を生成する。生成した硫酸カルシウム又は硫酸ストロンチウムは防食化合物層の空隙部を埋めてこれを緻密化し、防食化合物層の防食性を向上させることができる。

40

【００４０】

加えて、解離した金属イオンは、共存するアニオンと錯イオンを形成しながら防食化合物層に吸着して、防食化合物層にイオン選択透過性を与え、腐食性アニオンの鋼材への透過を抑制する効果を奏するとともに、金属イオンの酸化物を生成し、防食化合物層の環境

50

遮断効果を著しく高める効果を奏する。また、解離した硫酸イオンがカルシウム化合物から供給されたカルシウムイオン又はストロンチウム化合物から供給されたストロンチウムイオンと硫酸塩を形成し、防食効果を奏することは上述のとおりである。

【0041】

上記金属硫酸塩としては、例えば、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸ニッケル、硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸銅、硫酸亜鉛、硫酸スズ及び硫酸クロム等が挙げられる。上記金属硫酸塩は、硫酸アルミニウム、硫酸ニッケル及び硫酸マグネシウムからなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

【0042】

上記金属硫酸塩は粒子として存在し、その平均粒径は $17\mu\text{m}$ 以下である。金属硫酸塩の粒子の平均粒径が $17\mu\text{m}$ 以下であることにより、鉄錆の生成速度に対して、十分な速度で、硫酸イオン及び金属イオンが供給され、硫酸イオン及び金属イオンによる上述の効果が得られやすくなる。同様の観点から、平均粒径は、好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。

【0043】

金属硫酸塩の粒子の平均粒径の定義も上述と同様である。塗料が、上記の特性を有する複数の金属硫酸塩の粒子を含有する場合、測定対象となる金属硫酸塩は複数となる。

【0044】

さらに、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも1種の化合物の粒子の平均粒径は $17\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、上記金属硫酸塩の粒子の平均粒径は $17\mu\text{m}$ 以下であることにより、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、硫酸イオン及び金属イオンの生成速度のバランスを相互にとることができ、また、防食化合物層に大きな欠陥を形成する可能性のある電気化学的局部電池を形成し難くなるため、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、硫酸イオン及び金属イオンの全てによる上述の効果を十分得ることができる。上述の平均粒径が $17\mu\text{m}$ 以下でない場合は、結果的に防食化合物層の欠陥が多くなり、厳しい腐食環境における防食性が確保できない。

【0045】

上記金属硫酸塩の粒子の含有量は、上記塗料の全固形分を基準として、例えば $0.05\sim 30.0$ 質量%である。上記含有量が 0.05 質量%以上であることにより上記金属硫酸塩によって奏される上述の効果が得られやすくなる。上記含有量が 30.0 質量%以下であることにより、塗膜が脆弱となり、本発明の効果が得られる前に塗膜が剥離することを抑制することができる。同様の観点から、上記含有量は、好ましくは $1.5\sim 25.0$ 質量%であり、より好ましくは $3.0\sim 22.0$ 質量%である。また、カルシウム化合物及びストロンチウム化合物の粒子の含有量の合計に対する金属硫酸塩の粒子の含有量の比（金属硫酸塩含有量/カルシウム化合物及びストロンチウム化合物含有量）は、例えば $0.1\sim 300.0$ であり、好ましくは $0.3\sim 15.0$ であり、さらに好ましくは $0.5\sim 5.0$ である。

【0046】

（リン酸）

本実施形態に係る塗料はさらにリン酸を含んでいてもよい。リン酸は塗膜と鋼材との密着性を向上させる効果を有する。また、塗膜中のリン酸は、水分に触れると、水素イオンとリン酸イオンに解離する。カルシウム化合物又はストロンチウム化合物が鉄酸化物を微細化する過程で、鋼材から溶出する鉄イオンとリン酸との反応によりリン酸鉄を生成し、防食化合物層をさらに緻密化することができる。また、解離したリン酸イオンはカルシウムイオン又はストロンチウムイオンと反応し、水に難溶性リン酸カルシウム又はリン酸ストロンチウムを生成し、防食化合物層の環境遮断性を向上させることができる。

【0047】

リン酸の含有量は、上記塗料の全固形分を基準として、例えば 10.0 質量%以下であることができる。上記含有量が 10.0 質量%以下であることにより、カルシウム化合物

10

20

30

40

50

又はストロンチウム化合物による防食化合物層の緻密化がリン酸鉄の生成に対して優勢になり、腐食環境曝露初期における鋼材の腐食を必要以上に加速することを抑制することができる。上記含有量は、好ましくは0.3～10.0質量%であり、より好ましくは0.6～10.0質量%であり、さらに好ましくは1.0～10.0質量%である。

【0048】

(金属粉)

本実施形態に係る塗料はさらにアルミニウム粉、亜鉛粉、及び、アルミニウム及び亜鉛を含有する合金粉からなる群より選択される少なくとも1種の金属粉を含んでいてもよい。これらの金属粉の構成元素は、鋼材のめっきに用いるめっき金属の構成元素と同じであることができる。上記塗料が上記金属粉を含むことにより、腐食等によりすでにめっき金属が損耗しているめっき鋼材などにおいて、塗膜中の金属粉がめっき金属の犠牲防食作用を補助することができる。

10

【0049】

また、塗膜中の上記金属粉は、腐食反応によりイオン化し、金属イオンを供給する。そして、供給された金属イオンがカルシウムイオン、ストロンチウムイオン及び鉄イオンとともに酸化し、防食的な複合酸化物を形成することにより、防食化合物層の形成に寄与する。

【0050】

金属粉の含有量は、上記塗料の全固形分量を基準として、例えば80.0質量%以下であることができる。上記含有量が80.0質量%以下であることにより、防食化合物層の形成前の早期の段階で塗膜の鋼材からの剥離の発生を抑制することができる。なお、塗膜剥離を回避できる塗膜設計が別途実現できるのであれば、金属粉の含有量が80.0質量%を超えても構わない。金属粉の効果を効率よく発揮させるべく、金属粉を含有させる場合の含有量の下限は5質量%とすることができる。

20

【0051】

(カップリング剤)

本実施形態に係る塗料はさらにカップリング剤を含んでいてもよい。上記塗料がカップリング剤を含むことにより、防食化合物層を構成する化合物粒子間の密着性を向上させ、鋼材の耐食性をより向上させることができる。カップリング剤としては、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-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシド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-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、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、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、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、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、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、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メタクリロキシトリメトキシシラン、イソプロピルトリオクタンステアロイルチタネート、テトラオクチルビス(ジドデシル)ホスファイトチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、アルミニウム系カップリング剤、及びジルコニウム系カップリング剤等が挙げられる。

30

40

【0052】

カップリング剤の含有量は、上記塗料の全固形分量を基準として、例えば10.0質量%以下であることができる。上記含有量が10.0質量%以下であることにより、密着性向上の効果が含有量の増加に対して飽和せず、含有量の増加に応じて得ることができる傾向がある。なお、密着性向上の効果の飽和を回避できる塗膜設計が別途実現できるのであれば、カップリング剤の含有量が10.0質量%を超えても構わない。カップリング剤の

50

効果を効率よく発揮させるべく、カップリング剤を含有させる場合の含有量の下限は 0 . 1 質量%とすることができる。

【 0 0 5 3 】

(セルロースナノファイバー)

本実施形態に係る塗料はさらにセルロースナノファイバーを含んでいてもよい。上記塗料がセルロースナノファイバーを含むことにより、防食化合物層を構成する結晶粒子を微細化して凝集性を高め、鋼材の耐食性をより向上させることができる。

【 0 0 5 4 】

セルロースナノファイバーの含有量は、上記塗料の全固形分量を基準として、例えば 5 . 0 質量%以下であることができる。上記含有量が 5 . 0 質量%以下であることにより、凝集性向上の効果が含有量の増加に対して飽和せず、含有量の増加に応じて得ることができる傾向がある。また、上記含有量が 5 . 0 質量%以下であることにより、上記塗料の粘度が過度に高くなることを抑制し、塗布効率の低下を防止できる傾向がある。なお、凝集性向上の効果が飽和を回避できる塗膜設計が別途実現できるのであれば、セルロースナノファイバーの含有量が 5 . 0 質量%を超えても構わない。セルロースナノファイバーの効果を効率よく発揮させるべく、セルロースナノファイバーを含有させる場合の含有量の下限は 0 . 0 5 質量%とすることができる。

【 0 0 5 5 】

(樹脂)

本実施形態に係る塗料はさらに樹脂を含むことができる。上記樹脂としては、特に制限されず、ビニルブチラル樹脂(ポリビニルブチラル樹脂等)、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ニトロセルロース樹脂、ビニル樹脂(ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、及びポリビニルアルコール等)、フタル酸樹脂、メラミン樹脂、及びフッ素樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であってもよい。上記樹脂が熱硬化性樹脂である場合、塗料は必要に応じて硬化剤をさらに含むことができ、通常、塗料は乾燥中及び乾燥後に硬化する。熱硬化性樹脂の重量平均分子量は特に限定されないが、200 ~ 20000 程度である。また、熱可塑性樹脂の重量平均分子量は特に限定されないが、10000 ~ 500000 程度である。上記塗料が樹脂を含むことにより、上記塗料を鋼材表面に塗布した後、上記塗料中の各成分が鋼材表面付近に保持されやすくなる。したがって、塗布後、防食化合物層が形成される前に、降雨又は結露等によって上記塗料中の各成分が外部へ流出することが抑制され、本実施形態に係る塗料が奏する作用効果が一層得られやすくなる。

【 0 0 5 6 】

塗料中の樹脂の含有量の下限値は、塗料の全固形分を基準として、例えば、3 . 0 質量%であってもよく、5 . 0 質量%であってもよく、10 . 0 質量%であってもよく、20 質量%であってもよい。樹脂の含有量が 3 . 0 質量%以上であることにより、鋼材上に防食化合物層が形成されるまで塗料中の各成分が鋼材表面付近に保持されやすくなる傾向がある。塗料中の樹脂の含有量の上限値は、塗料の全固形分を基準として、例えば、95 . 0 質量%であってもよく、90 . 0 質量%であってもよく、70 . 0 質量%であってもよく、50 . 0 質量%であってもよい。樹脂の含有量が 95 . 0 質量%以下であることにより、鋼材上に防食化合物層が形成されやすくなる傾向がある。

【 0 0 5 7 】

(その他の成分)

本実施形態に係る塗料は、必要に応じて、その他の一般的な着色顔料、体質顔料、防錆顔料、及び特殊機能顔料の他、チキソ剤、分散剤、及び酸化防止剤等の添加剤を含むことができる。上記塗料は腐食環境が厳しい場合に耐食性を制御するために防錆顔料を含むことがあるが、耐食性鋼構造体に過度の耐食性を与えないために、その含有量は、上記塗料の全固形分を基準として、30 . 0 質量%以下であることができ、20 . 0 質量%以下であってもよく、10 . 0 質量%以下であってもよい。本実施形態において、塗料に含まれるカルシウム化合物、ストロンチウム化合物及び金属硫酸塩以外の他の粒子状の材料の平

10

20

30

40

50

均粒径は100 μm以下であることができ、好ましくは30 μm以下である。

【0058】

(溶剤)

本実施形態に係る塗料は、溶剤をさらに含むことができる。上記溶剤としては、キシレン及びトルエン等の芳香族系、イソプロピルアルコール及びノルマルブタノール等の炭素数3以上のアルコール系、並びに、酢酸エチル等のエステル系等の非水系溶剤；水、メチルアルコール及びエチルアルコール等の水系溶剤が挙げられる。また、上記樹脂は上記溶剤に溶解する樹脂であることができ、非水系溶剤に溶解する樹脂であってもよく、水系溶剤に溶解する樹脂であってもよい。

【0059】

本明細書において、上記塗料の粘度は20 においてB型粘度計によって測定される。上記塗料の粘度は、塗布方法によって適宜選択されるが、例えば200～1000 cpsであることができる。塗料中の溶剤の含有量は、塗料の粘度が上記範囲となるように調整することができる。

【0060】

[被覆鋼材及び耐食性鋼構造体]

図1は本発明の一実施形態に係る被覆鋼材及びこれから得られる耐食性鋼構造体を示す断面図であり、(a)は、鋼材10を示し、(b)は、鋼材10及び鋼材10の表面に設けられた塗膜20を備える被覆鋼材100を示し、(c)は、鋼材10と塗膜20の間に防食化合物層30が形成された耐食性鋼構造体200を示す。

【0061】

図1の(a)で示される鋼材10の鋼種は特に限定されず、普通鋼材であってもよく、低合金鋼材であってもよく、ステンレス鋼等の高合金鋼材であってもよく、特殊鋼材であってもよい。鋼材は、表面に錆層又は有機層若しくは無機層を有さなくてもよく、錆層又は有機層若しくは無機層を有していてもよい。

【0062】

なお、塗布前に鋼材10表面をショットブラスト又は電動工具等で研磨してもよく、表面に錆層が形成されている場合にはワイヤーブラシ等で容易に除去できる錆を除去してもよい。また、鋼材が表面に錆層又は有機層若しくは無機層を有している場合、これらの層を剥離しなくともよく、これらの層を含めて鋼材の表面に塗膜を設けることができる。

【0063】

図1の(b)の、塗膜20を備える被覆鋼材100は、(a)で準備した鋼材10の表面に上記の塗料を塗布し、必要に応じて上記塗料を乾燥させることにより得ることができる。したがって、塗膜20の組成は、上記塗料中の固形分の組成と同一であることができる。また、塗膜20中の粒子状の材料の平均粒径は、上記塗料中の平均粒径と同一であることができる。すなわち、塗膜20は、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも1種の化合物の粒子、並びに、金属硫酸塩の粒子を含んでいる。塗膜20において、上記金属硫酸塩の水100gに対する溶解量は5 において0.5g以上である。さらに、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも1種の化合物の粒子の平均粒径は17 μm以下であり、金属硫酸塩の粒子の平均粒径は17 μm以下である。上記化合物の粒子の含有量は、上記塗膜の全量を基準として、0.10～50.0質量%であり、上記金属硫酸塩の粒子の含有量は、上記塗膜の全量を基準として、0.05～30.0質量%である。

【0064】

上記塗料の塗布方法としては、エアスプレー、エアレススプレー、刷毛塗り及びローラー塗り等が挙げられる。また、上記塗料の乾燥は、例えば、常温(25)常圧(1 atm)の空気中での自然乾燥等により行われる。乾燥時間は、乾燥形態により異なるものの、通常30分～6時間程度であり、実用的な塗膜強度が得られる程度に選択される。上記塗布方法によれば、場所を選ばず塗料を塗布することができる。また、1回の塗布作業で

10

20

30

40

50

も塗膜が得られるため、経済性にも優れている。さらには、被覆鋼材が設置される現場での塗布が可能であるため、現場での鋼材の切断及び溶接等の加工後にも対応できる。塗膜20は、塗料を1回塗布することにより形成することもできるが、複数回重ねて塗布することにより形成してもよい。塗膜20を塗料を複数回重ねて塗布することにより形成する場合、塗料の組成はそれぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

【0065】

上記塗膜20の厚さは1～1000 μm であることができる。塗膜20の厚さが1 μm 以上であることにより、塗料中の各成分が鋼材上に十分保持され、被覆鋼材が腐食環境下に曝露された際に、防食化合物層30の形成に対して鋼材の腐食のみが先行しすぎない傾向がある。したがって、防食化合物層30により鋼材に対して十分なバリアー効果が得られやすくなる。特に、海塩粒子飛来環境においても、塩素イオンの透過による過度の腐食を防止し、防食化合物層30を形成させることができる傾向がある。また、上記塗膜の厚さが1000 μm 以下であることにより、経済的に有利であるばかりでなく、下地の鋼材に何らかの影響で発生した応力により塗膜に曲げモーメントが発生した場合等の、塗膜20の割れ又は鋼材表面からの剥離を抑制することができる。塗膜20の厚さの下限値は、3 μm であってもよく、5 μm であってもよく、10 μm であってもよい。塗膜20の厚さの上限値は、750 μm であってもよく、500 μm であってもよい。

【0066】

塗膜20は、乾燥膜厚100 μm において、300 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以下の透湿度を有することが好ましく、200 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以下の透湿度を有することがより好ましい。透湿度とは一定時間に単位面積の膜状物質を通過する水蒸気の量を示し、膜状物質を境界線として一方の空気を相対湿度90%、他方の空気を脱湿剤によって乾燥状態に保ち、24時間にこの境界線を通過する水蒸気の量をその膜状物質1 m^2 あたりに換算した値である。塗膜20が、300 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以下の透湿度を有することにより、腐食環境下における、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム及び金属硫酸塩等の解離の加速を抑制し、これらの外部への流出を抑制することができる。その結果、塗膜20中の酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム及び金属硫酸塩が防食化合物層30の形成に有効に供されやすくなる。

【0067】

本実施形態では、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム及び金属硫酸塩の粒子は、17 μm 以下と小さい平均粒径を有することから、腐食環境下において解離しやすく、防食化合物層の早期形成に貢献することができる。一方で、腐食環境下での解離が比較的容易に起こりやすいことから、腐食環境下に曝露した初期の段階で水分の供給量が過剰としない観点から、塗膜20の透湿度は低いことが好ましい。塗膜20に含まれる、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム及び金属硫酸塩等の化合物はいずれも水溶性であるため、これらの存在は塗膜20の透湿度を大きくすることがある。また、実際の塗布工程では、塗膜20に微細な亀裂等の欠陥が生じることが考えられ、このような欠陥も塗膜20の透湿度を大きくすることがある。しかし、樹脂等の種類及び量を適切に設計することにより、塗膜20の透湿度を低くすることができる。

【0068】

なお、塗膜20の透湿度が低すぎると酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム及び金属硫酸塩の反応（解離等）が遅くなるが、そのこと自体は厳しい腐食環境において防食性を確保する観点からは問題がない。塗膜の透湿度がゼロでなければ、僅かながら水等が侵入し、腐食を伴う防食化合物層の形成が進行するからである。したがって、塗膜20の透湿度は低くても、ゼロでなければ本発明の効果をを得ることができる。

【0069】

また、塗膜20を形成後、該塗膜20の表面にさらに別の1層又は2層以上の上塗り塗

10

20

30

40

50

膜を形成してもよい。すなわち、被覆鋼材 100 は、塗膜 20 の上に設けられた上塗り塗膜をさらに備えていてもよい。上塗り塗膜は、下記 (A) ~ (C) の少なくとも一つの層を含むことが好ましく、下記 (A) ~ (C) のいずれか 2 つ以上の層を含むことがより好ましく、下記 (B) の層及び下記 (C) の層を含むことがさらに好ましく、下記 (A) ~ (C) の全ての層を含むことが特に好ましい。本明細書において、上塗り塗膜が 2 つ以上の層を含む場合、塗膜に近い方から順に、第 1 上塗り塗膜、第 2 上塗り塗膜、及び第 3 上塗り塗膜等と称することがある。上塗り塗膜中の下記 (A) ~ (C) の層の配置の順番は特に制限されないが、上塗り塗膜が下記 (A) の層を含む 2 つ以上の層からなる場合、下記 (A) の層は塗膜 20 から最も遠い層（上塗り塗膜の最表面を構成する層）であることが好ましい。この場合、塗膜 20 から近い層（例えば、第 1 上塗り塗膜）は下記 (B) の層又は下記 (C) の層であることができる。上塗り塗膜は、本実施形態で得られる効果を妨げない範囲において、下記 (A) ~ (C) 以外の別の層をさらに含んでいてもよい。また、上塗り塗膜は、塗膜 20 と直接接触していてもよく、直接接触していなくてもよい。

(A) 乾燥膜厚 100 μm において、300 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以下の透湿度を有する層

(B) 酸化バリウム、水酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも一種の化合物を含有し、且つ、水 100 g に対する溶解量が 5 において 0.5 g 以上である金属硫酸塩を含有しない、又は、上記化合物の全質量に対する上記金属硫酸塩の全質量の比が 5.0 質量% 以下であるように上記金属硫酸塩を含有する、層

(C) 水 100 g に対する溶解量は 5 において 0.5 g 以上である金属硫酸塩を含有し、且つ、酸化バリウム、水酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含有しない、又は、上記金属硫酸塩の全質量に対する上記化合物の全質量の比が 5.0 質量% 以下であるように上記化合物を含有する、層

【0070】

以下、上記 (A) ~ (C) の層について順に説明する。(A) の層は、乾燥膜厚 100 μm において、300 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以下の透湿度を有する層である。上記 (A) の層は、乾燥膜厚 100 μm において、200 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以下の透湿度を有することが好ましい。透湿度とは一定時間に単位面積の膜状物質を通過する水蒸気の量を示し、膜状物質を境界線として一方の空気を相対湿度 90%、他方の空気を脱湿剤によって乾燥状態に保ち、24 時間にこの境界線を通過する水蒸気の量をその膜状物質 1 m^2 当たり換算した値である。上記 (A) の層のような上塗り塗膜が形成されることにより、鋼材等に意匠性を付与することができるとともに、防食化合物層による防食効果を補助することができ、鋼材の耐食性をさらに向上することが可能となる。また、上記 (A) の層の透湿度は、乾燥膜厚 100 μm において、20 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以上であってもよい。上記 (A) の層の透湿度が 20 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以上であることにより、防食化合物層の形成に必要な水分を鋼材 10 と塗膜 20 との間に早期に供給しやすくなり、耐食性付与の効果が発揮されやすくなる。このように、上塗り塗膜が上記 (A) の層を含むことにより、外部環境によらず、塗膜 20 に供給される水の量を制御することができる。ただし、上記 (A) の層の透湿度は、乾燥膜厚 100 μm において、20 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 未満であっても差し支えない。上記 (A) の層の透湿度が小さいと、鋼材 10 と塗膜 20 との間への水分の供給が少なくなり、防食化合物層が早期に形成されにくくなる。しかし、同時に透湿による鋼材 10 の早期の腐食、溶出及び板厚減少も防止することができる。上記 (A) の層によって、鋼材 10 の腐食が十分防止されている場合には、防食化合物層の形成が必ずしも早期になされる必要はないからである。

【0071】

上記 (A) の層を形成するための樹脂塗料は、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、又はこれらの混合物等であることができる。上記 (A) の層の透湿度は、上記樹脂塗料に用いる樹脂を選択又は混合すること

により、所望の範囲内に制御することができる。例えば、ポリエチレン樹脂の乾燥膜厚 $100\text{ }\mu\text{m}$ における透湿度は約 $5\sim 20\text{ g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h})$ であり、エポキシ樹脂の透湿度は約 $20\sim 40\text{ g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h})$ であり、ポリビニルブチラル樹脂の透湿度は約 $100\sim 200\text{ g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h})$ であり、ポリビニルアルコール樹脂の透湿度は約 $200\sim 400\text{ g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h})$ である。

【0072】

上記(A)の層の厚さは、例えば、 $10\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $25\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $25\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、上記(A)の層が奏する効果を得るためには、上記(A)の層の厚さは、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよい。上記(A)の層の厚さは、経済的な観点から、例えば、 1 mm 以下、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下、又は $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下等であることができるが、上記(A)の層が奏する効果を得る観点からは特に制限されない。

【0073】

次に、上記(B)の層について説明する。(B)の層は、酸化バリウム、水酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも一種の化合物(酸化物又は水酸化物)を含有する層である。(B)の層はまた、水 100 g に対する溶解量が5 において 0.5 g 以上である金属硫酸塩を含有しない、又は、上記化合物の全質量に対する上記金属硫酸塩の全質量の比が $5.0\text{ 質量}\%$ 以下であるように上記金属硫酸塩を含有する、層である。上記(B)の層が上記金属硫酸塩を含有する場合、上記化合物の全質量に対する上記金属硫酸塩の全質量の比は、 $1.0\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましく、 $0.1\text{ 質量}\%$ 以下であることがより好ましい。上記塗膜20上に、上記(B)の層のような上塗り塗膜が形成されることにより、外部の腐食環境等に存在する腐食性物質である酸又は塩化物イオンと、上記(B)の層に含まれる酸化バリウム等の化合物とが反応し、腐食性物質を上記(B)の層に捕捉することができる。上記(B)の層における酸化バリウム等の化合物の含有量は上記金属硫酸塩の含有量と比べて十分大きいことから、上記(B)の層において、上記酸化バリウム等の化合物が上記金属硫酸塩より生じる硫酸イオンと反応せず、外部からの腐食性物質を捕捉する機能を十分発揮することができる。このため、上塗り塗膜を透過して、塗膜20に到達する上記腐食性物質の量を減少させ、鋼材10と塗膜20との間に防食化合物層30を形成するまでに、鋼材の過剰な腐食反応が進行することを防止することができる。上記(B)の層は、酸化バリウム及び水酸化バリウムの少なくとも一方、酸化カルシウム及び水酸化カルシウムの少なくとも一方、並びに、酸化ストロンチウム及び水酸化ストロンチウムの少なくとも一方のうちの、2つ以上を含有することが好ましい。

【0074】

酸化バリウム、水酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムの含有量の合計は、上記(B)の層の全質量を基準として、例えば $1.0\sim 70.0\text{ 質量}\%$ であることができる。上記含有量が $1.0\text{ 質量}\%$ 以上であることにより上記(B)の層によって奏される上述の効果が得られやすくなる。また、上記含有量が $70.0\text{ 質量}\%$ 以下であることにより、塗膜の鋼材への密着性が得られやすくなる。同様の観点から、上記含有量の合計は、好ましくは $2.0\sim 60.0\text{ 質量}\%$ であり、より好ましくは $3.0\sim 50.0\text{ 質量}\%$ である。また、上記(B)の層における酸化バリウム、水酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムの含有量の合計は、塗膜における酸化バリウム、水酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムの含有量の合計より大きいことが好ましい。

【0075】

上記(B)の層における上記金属硫酸塩としては、具体的には、上記塗料に含まれる金属硫酸塩と同様のものが挙げられる。

【 0 0 7 6 】

上記（Ｂ）の層は、この他、上記塗料と同様に、上記（Ｂ）の層によって奏される作用効果を阻害しない範囲内において、樹脂、リン酸、金属粉及びその他の成分等を含有することができる。それぞれの材料の含有量は、上記塗料の固形分（塗膜）中の含有量と同様であることができる。なお、上記（Ｂ）の層の透湿度は特に制限されない。したがって、上記（Ｂ）の層は、上記（Ａ）の層における透湿度の要件を満たしてもよい。この場合、上記（Ｂ）の層は上記（Ａ）の層の機能を兼ねることになる。しかし、上記（Ｂ）の層は上記（Ａ）の要件を満たさなくてもよい。すなわち、上記（Ｂ）は、乾燥膜厚 $100\text{ }\mu\text{m}$ において、 $300\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})$ を超える透湿度を有する層であってもよい。

【 0 0 7 7 】

上記（Ｂ）の層の厚さは、例えば、 $10 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $10 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、上記（Ｂ）の層の厚さは、 $15 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であってもよい。

【 0 0 7 8 】

次に、上記（Ｃ）の層について説明する。（Ｃ）の層は、水 100 g に対する溶解量が 5 において 0.5 g 以上である金属硫酸塩を含有する層である。（Ｃ）の層はまた、酸化バリウム、水酸化バリウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、及び水酸化ストロンチウムからなる群より選択される少なくとも１種の化合物（酸化物又は水酸化物）を含有しない、又は、上記金属硫酸塩の全質量に対する上記化合物の全質量の比が 5.0 質量％以下であるように含有する、層である。上記（Ｃ）の層が上記化合物を含有する場合、上記金属硫酸塩の全質量に対する上記化合物の全質量の比は、 1.0 質量％以下であることが好ましく、 0.1 質量％以下であることがより好ましい。塗膜 20 上に、上記（Ｃ）の層のような上塗り塗膜が形成されることにより、金属硫酸塩が上記（Ｃ）の層に浸入してきた水に溶解して、塗膜 20 側に硫酸を供給する。これは、上記（Ｃ）の層における上記金属硫酸塩の含有量が上記酸化バリウム等の化合物の含有量と比べて十分大きく、上記（Ｃ）の層において、金属硫酸塩の溶解によって生じた硫酸イオンがバリウム、カルシウム及びストロンチウム等のカチオンと反応せず、これらに捕捉されないからである。供給された硫酸は、上記（Ｃ）の層より塗膜 20 側にある酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化ストロンチウム及び／又は水酸化ストロンチウム等と反応し、さらには鋼材の溶解を促進して、防食化合物層をより強固にすることができる。上記（Ｃ）の層は、被覆鋼材が腐食性の弱い環境下に置かれる場合においても、防食化合物層の形成に必要な硫酸イオンを供給することができる。また、被覆鋼材が厳しい腐食環境下に置かれる場合においても、上記（Ａ）の層又は上記（Ｂ）の層と併用し、硫酸イオンの過剰な供給を抑制することにより、防食化合物層を強固にする効果を発揮しつつ、防食化合物層形成前の過度の腐食を防止することができる。上記（Ｃ）の層において、上記金属硫酸塩は、温度 5 及び濃度 1 mol/L の水溶液としたときに、 5.5 以下の pH を示すことが好ましい。また、上記金属硫酸塩は、硫酸アルミニウム、硫酸鉄（ II ）、硫酸鉄（ III ）、硫酸銅、及び硫酸クロム（ III ）からなる群より選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。金属硫酸塩として上記化合物を用いることにより、強固な防食化合物層が一層得られやすくなる。

【 0 0 7 9 】

上記金属硫酸塩の含有量の合計は、上記（Ｃ）の層の全質量を基準として、例えば $1.0 \sim 70.0$ 質量％であることができる。上記含有量が 1.0 質量％以上であることにより上記（Ｃ）の層によって奏される上述の効果が得られやすくなる。また、上記含有量が 70.0 質量％以下であることにより、塗膜の鋼材への密着性が得られやすくなる。同様の観点から、上記含有量の合計は、好ましくは $2.0 \sim 60.0$ 質量％であり、より好ましくは $3.0 \sim 50.0$ 質量％である。また、上記（Ｃ）の層における上記金属硫酸塩の含有量の合計は、塗膜における上記金属硫酸塩の含有量の合計より大きいことが好ましい。

【 0 0 8 0 】

上記(C)の層は、この他、上記塗料と同様に、上記(C)の層によって奏される作用効果を阻害しない範囲内において、樹脂、リン酸、金属粉及びその他の成分等を含有することができる。それぞれの材料の含有量は、上記塗料の固形分(塗膜)中の含有量と同様であることができる。なお、上記(C)の層の透湿度は特に制限されない。したがって、上記(C)の層は、上記(A)の層における透湿度の要件を満たしてもよい。この場合、上記(C)の層は上記(A)の層の機能を兼ねることになる。しかし、上記(C)の層は上記(A)の要件を満たさなくてもよい。すなわち、上記(C)は、乾燥膜厚100 μ mにおいて、300g/(m²・24h)を超える透湿度を有する層であってもよい。

【0081】

上記(C)の層の厚さは、例えば、10~200 μ mであり、10~100 μ mであることが好ましく、10~50 μ mであることがより好ましい。また、上記(A)の層の厚さは、15~30 μ mであってもよい。

【0082】

上塗り塗膜の形成方法としては、上塗り塗膜形成用の樹脂塗料を塗膜20の形成の際の塗料の塗布方法と同様の方法が挙げられる。

【0083】

上記塗膜20を鋼材等の表面に設けることにより、鋼材等に対して一般的な腐食環境のみならず、酸性環境又は塩化物を含む厳しい腐食環境においても、高い耐食性を付与することができる。また、上塗り塗膜を塗膜20の上に設けることにより、鋼材等に意匠性を付与するとともに、防食化合物層による防食効果を補助することができ、鋼材の耐食性をさらに向上することが可能となる。上記塗膜20と鋼材との間に、装飾及び防食等のための別の層が設けられていても差し支えない。また、鋼材が錆を有する場合、塗料の塗布前に、鋼材表面をショットブラスト又は電動工具等で研磨してもよく、ワイヤーブラシ等で錆を除去してもよい。反対に、鋼材の錆を除去しないままに塗料を塗布することも可能である。したがって、例えば、不動産である橋梁を構成する鋼材において、その使用による錆が生じた場合に、錆を含んだまま鋼材上に塗料を塗布し、塗膜を形成することにより、当該鋼材に対して耐食性を付与することが可能であり、現場での柔軟な対応を可能とすることができる。なお、上塗り塗膜は、上記塗膜と併せて、鋼材等を保護するための保護膜であるということもできる。この場合、上記保護膜は上記塗膜と、上記塗膜の上に設けられた上塗り塗膜とを備える。

【0084】

図1の(c)に示すように、耐食性鋼構造体200は、鋼材10と、塗膜20と、鋼材10と塗膜との間に形成された防食化合物層30とを備える。図1の(b)に示される被覆鋼材100を、水を含む腐食環境下に曝露させることにより、塗膜20中の各成分と、鋼材10中の鉄などの金属成分と、が上述した作用を伴って防食化合物層30を形成し、耐食性鋼構造体200が得られる。

【0085】

防食化合物層30の形成のために、好適な被覆鋼材100の曝露環境は被覆鋼材100に水分を提供可能な含水雰囲気であることができ、上記曝露は例えば屋外環境若しくは屋内環境下、塩酸等の酸性環境下、海塩粒子飛来環境下、又はSO_x若しくはNO_x等の大気汚染物質飛来環境下等で行われてもよい。また、好適な被覆鋼材100の曝露条件としては、例えば、屋外に1~30日程度曝すことが挙げられる。

【0086】

耐食性鋼構造体200は、防食化合物層30を備えることから、外部の腐食環境に存在する水、酸素及び各種腐食性物質が鋼材に過度に透過することを抑制することができ(バリアー効果)、一般的な腐食環境のみならず、酸性環境又は塩化物を含む厳しい腐食環境においても優れた耐食性を有する。防食化合物層30の形成後に、塗膜20を剥離してもよい。

【0087】

防食化合物層30の厚さは、0.5~50 μ m程度であってよい。防食化合物層30の

厚さが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると、鋼材の耐食効果が得られやすくなる。

【0088】

この防食化合物層は、一般腐食環境のみならず、酸性環境又は塩化物を含む厳しい腐食環境においてもその効果を発揮するものである。なお、ここでいう酸性環境又は塩化物を含む厳しい腐食環境とは、低い pH 環境（例えば、 $\text{pH}4.0$ 以下）、又は、塩化物が常時各種鋼材表面に自然大気腐食環境（一般的な腐食環境）を上回る濃度で存在する（例えば海のごく近くの海水が直接飛来する地上）など、鋼材の腐食を著しく加速することが想定される環境などが例示される。

【0089】

また、図2の(a)～(c)に示すように、鋼材10に代えて、めっき鋼材14を用いてもよい。図2の(a)に示すように、めっき鋼材14は、鋼材10の表面に、防食作用を有する金属、例えば、アルミニウム、亜鉛及びこれらの合金等の金属によるめっき層12を有するものである。鋼材10に代えてめっき鋼材14を用いた場合、図2の(b)に示すように、被覆鋼材100はめっき鋼材14と、該めっき鋼材14の表面上に形成された塗膜20とを備える。めっき鋼材14としては、例えば、熔融亜鉛めっき鋼材が挙げられる。

10

【0090】

また、鋼材10に代えてめっき鋼材14を用いた場合、図2の(c)に示すように、耐食性鋼構造体200は、めっき鋼材14と、塗膜20と、めっき鋼材14と塗膜20との間又は塗膜20の内部に形成された防食化合物層30とを備える。なお、図1のように鋼材10上に上記塗料を塗布したときには、鋼材10中の一部の鉄等の腐食による鉄イオンや鉄酸化物の生成が防食化合物層30の形成に寄与するが、図2のようにめっき鋼材14上に上記塗料を塗布したときには、めっき層12中の一部の亜鉛等の腐食による亜鉛イオンや亜鉛酸化物の生成が防食化合物層30の形成に寄与する。

20

【実施例】

【0091】

以下、本発明の実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲での種々の変更が可能である。

【0092】

30

（実施例1）

<塗料の調製>

酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、硫酸アルミニウム、硫酸ニッケル、及び硫酸マグネシウムの原料粒子を準備し、それぞれの粒子を乾式ジェットミル中で粉碎／解砕して粒径を小さくする処理をした。処理後の酸化カルシウム粒子3質量部、処理後の酸化ストロンチウム粒子3質量部、処理後の硫酸アルミニウム粒子2質量部、処理後の硫酸ニッケルの粒子2質量部、処理後の硫酸マグネシウムの粒子2質量部、体質・着色顔料10質量部、及びエポキシ樹脂とポリアミノアミド樹脂との混合物（表3に示す樹脂Y）78質量部を、塗料の粘度が20において200～1000cpsとなるように適量のキシレン、トルエン及びイソプロピルアルコールとともにビーズミル中で分散し、実施例1の塗料を得た。なお、上記体質・着色顔料（体質・着色顔料等ということがある）は、体質顔料としての、硫酸バリウム及び炭酸カルシウム、並びに、着色顔料としての、ベンガラ、カーボン（無機顔料）及びフタロシアニンブルー（有機顔料）からなり、それぞれを等質量部含むものである。塗料の固形分の組成を表4に示す。

40

【0093】

<被覆鋼材の作製>

30×25×5mmの寸法を有する、下記表1に示す試験片(I)を準備した。表1は、腐食試験に用いる鋼材の化学成分及び亜鉛めっきの有無を示すものである。表1中の数値の単位はいずれも質量%であり、表1中に記載される以外の化学成分は鉄(Fe)である。試験片(I)の表面に対して下記表2に示す前処理を行い、得られた清浄表面を有

50

する試験片を試験片（Ⅰ）とした。表４における試験材Ａとは上記試験片（Ⅰ）を意味する。

【００９４】

前処理後の試験片（Ⅰ）の表面に、エアスプレー法により、得られた塗料を塗布した。そして、塗布後の試験材を常温（２５）で、通常の塗膜試験法に従い、７日間空气中で乾燥させることにより、実施例１の被覆鋼材を得た。塗料から形成された塗膜の厚さは２５μmであった。

【表１】

		C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Ni	Cu
I	普通鋼材	0.11	0.15	0.31	0.005	0.003	—	—	—	—	—
II	熔融亜鉛めっき鋼材	上記普通鋼材(I)に 平均めっき厚さ20μmで 熔融亜鉛めっきを施した鋼材									
III	普通鋼材	0.11	0.15	0.31	0.005	0.004	0.02	0.002	0.01	0.01	0.01
IV	普通鋼材	0.10	0.15	0.31	0.005	0.003	0.001	0.002	—	—	—

【表２】

α	研磨により、試験片の表面の黒皮あるいは汚れを除去する。
β	試験片をあらかじめ３か月間大気中に曝露し、 試験片の表面に酸化物などの錆層を自然形成させ、 ワイヤーブラシで簡単にケレンを行う。
γ	ショットブラストにより、試験片の表面の黒皮あるいは汚れを除去する。

【００９５】

（実施例及び比較例２～１１０、実施例及び比較例１２１～１５０、並びに比較例１６１～１７０）

塗料の組成を表４～表１４、表１６～１８、及び表２０に記載されるように変更した以外は実施例１と同様にして実施例及び比較例２～１１０、実施例及び比較例１２１～１５０、並びに比較例１６１～１６６の塗料を得た。比較例１６１～１６６の塗料には、ＪＩＳ Ｋ ５５５３に規定される市販の有機ジンクリッチ塗料を用いた。なお、塗料中の溶剤の量は、Ｂ型粘度計を用いた２０における塗料の粘度が２００～１０００ｃｐｓとなるように、適宜調整した。また、比較例１６７～１７０では、塗料を塗布しなかった。さらに、実施例及び比較例２～１１０、実施例及び比較例１２１～１５０、並びに比較例１６１～１７０では、鋼材の試験片、前処理方法、及び塗膜の厚さを表４～表１４、表１６～１８、及び表２０に記載されるように変更した以外は、実施例１と同様にして実施例及び比較例２～１１０、実施例及び比較例１２１～１５０、並びに比較例１６１～１７０の被覆鋼材を得た。粒子の平均粒径は、乾式ジェットミルにより粉末状態の粒子を粉碎すること、３本ロールミル若しくはビーズミルで塗料中に分散すること、及び、上記粉碎若しくは分散の時間を変更すること、を単独で又は組み合わせて行うことにより、調整した。

【００９６】

（実施例１１１～１２０及び実施例１５１～１６０）

塗料の組成を表１５及び表１９に記載されるように変更した以外は実施例１と同様にして実施例１１１～１２０及び実施例１５１～１６０の塗料を得た。塗料中の溶剤の量は、Ｂ型粘度計を用いた２０における塗料の粘度が２００～１０００ｃｐｓとなるように、

適宜調整した。さらに、実施例 111 ~ 120 及び実施例 151 ~ 160 については、鋼材の試験片、前処理方法、及び塗膜の厚さを表 15 及び表 19 に記載されるように変更して塗膜を形成するとともに、この塗膜上にさらに上塗り塗料を塗布して設けた上塗り塗膜（（A）の層に相当する）を表 15 及び表 19 に記載される厚さ及び透湿度となるように形成したこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 111 ~ 120 及び実施例 151 ~ 160 の被覆鋼材を得た。粒子の平均粒径は、乾式ジェットミルにより粉末状態の粒子を粉砕すること、3本ロールミル又はビーズミルで塗料中に分散すること、及び、上記粉砕又は分散の時間を変更すること、を単独で又は組み合わせて行うことにより、調整した。なお、上塗り塗膜の透湿度は、上塗り塗料として、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、及びポリビニルアルコール樹脂を単独又は混合して用いることにより、調整した。上塗り塗膜の透湿度は、各実施例及び比較例と同じ上塗り塗料を用いて透湿度測定用に厚さ 100 μm の上塗り塗膜を作製し、JIS Z 0208（カップ法）の条件 B（温度 40、相対湿度 90%）に準じて測定した。

【0097】

（実施例 171 ~ 178）

透湿度が表 21 に記載のとおりとなるように塗膜を形成したこと以外は実施例 16 と同様にして、実施例 171 ~ 174 の塗料及び被覆鋼材を得た。また、透湿度が表 21 に記載のとおりとなるように塗膜を形成したこと以外は実施例 36 と同様にして、実施例 175 ~ 178 の塗料及び被覆鋼材を得た。塗膜の透湿度は、塗料の調製において、樹脂として、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン樹脂、及び二酢酸セルロース樹脂を適当量混合したものをを用いることにより、調整した。

【0098】

塗膜の透湿度は、以下に示す 2 つの方法（三酢酸セルロースフィルムを用いた方法と剥離紙を用いた方法）で測定した。各実施例で用いたものと同じ塗料を三酢酸セルロースフィルム及び剥離紙上にそれぞれ塗布し、乾燥して厚さ 100 μm の塗膜を形成した。剥離紙から、塗膜を機械的に剥離することにより透湿度測定用塗膜を得た。同様の操作により、各実施例の塗料から、透湿度測定用塗膜 10 個、及び、塗膜と三酢酸セルロースフィルムとの積層体 10 個を得た。塗膜の透湿度は、これらに対して、JIS Z 0208（カップ法）の条件 B に準ずる方法で測定した。すなわち、透湿度測定用塗膜、塗膜と三酢酸セルロースフィルムの積層体、及び、当該積層体の作製に用いたものと同じ三酢酸セルロースフィルムをそれぞれ吸湿剤入りネジ式カップに装着させた。積層体は、三酢酸セルロースフィルムが吸湿剤側に向くように配置した。装着後のネジ式カップを、温度 40、相対湿度 90% の恒温恒湿層内に設置し、24 時間経過後のカップ質量を測定した。透湿度測定用塗膜 10 個の質量変化の平均値から、単位面積当たりに換算したときの塗膜の透湿度を求めた。さらに、塗膜と三酢酸セルロースフィルムの積層体 10 個の質量変化の平均値から、三酢酸セルロースフィルムの質量変化を差し引き、単位面積当たりに換算することにより、塗膜の透湿度を求めた。三酢酸セルロースフィルムを用いた方法と剥離紙を用いた方法との間で測定された透湿度の差異がほとんど認められなかったため、両方法の平均値を塗膜の透湿度とした。

【0099】

（実施例及び比較例 181 ~ 186）

塗料の組成を表 22 に記載されるように変更した以外は実施例 1 と同様にして実施例及び比較例 181 ~ 186 の塗料を得た。塗料中の溶剤の量は、B 型粘度計を用いた 20 における塗料の粘度が 200 ~ 1000 cps となるように、適宜調整した。さらに、鋼材の試験片、前処理方法、及び塗膜の厚さを表 22 に記載されるように変更して塗膜を形成したこと以外は実施例 1 と同様にして実施例及び比較例 181 ~ 186 の被覆鋼材を得た。比較例 181、183 及び 185 における粒子の平均粒径の調整は特に厳密に行わなかった。すなわち、市販の粉末状態の粒子を乳鉢で粉砕した後、ビーズミルで樹脂中に短時間分散することにより塗料を得た。一方、実施例 182、184 及び 186 における粒子の平均粒径は、乾式ジェットミルにより粉末状態の粒子を粉砕し、3本ロールミル又は

ビーズミルで塗料中に比較例 181、183 及び 185 よりも長時間分散することにより、調整した。実施例及び比較例 181～182 及び 183～184 の被覆鋼材はそれぞれ、特開 2001-234369 号公報の試験番号 41 及び 42 と同じ塗料固形分及び塗膜組成並びに試験材の条件で作製したものであり、実施例及び比較例 185～186 の被覆鋼材は、国際公開第 2014/020665 号公報の実施例 91 と同じ塗料固形分及び塗膜組成並びに試験材の条件で作製したものである。

【0100】

(実施例 191～200)

実施例 74 と同様にして、表 23 に記載されるとおり、実施例 191～200 の塗料を得て、試験片の表面上に塗膜を形成した。塗料中の溶剤の量は、B 型粘度計を用いた 20

における塗料の粘度が 200～1000 cps となるように、適宜調整した。さらに、実施例 191～200 では、上記塗膜上に表 24 に記載される組成を有する上塗り塗料を各々表 23 に記載されるとおりの厚さ及び樹脂で塗布して設けた上塗り塗膜（実施例 191、193、195、197 及び 199 においては（B）の層に相当し、実施例 192、194、196、198 及び 200 においては（C）の層に相当する）を形成したこと以外は実施例 74 と同様にして被覆鋼材を得た。

【0101】

(実施例 201～210)

実施例 88 と同様にして、表 25 に記載されるとおり、実施例 201～210 の塗料を得て、試験片の表面上に塗膜を形成した。塗料中の溶剤の量は、B 型粘度計を用いた 20

における塗料の粘度が 200～1000 cps となるように、適宜調整した。さらに、実施例 201～210 では、上記塗膜上に表 24 に記載される組成を有する第 1 上塗り塗料を各々表 25 に記載されるとおりの厚さ及び樹脂で塗布して設けた第 1 上塗り塗膜（実施例 201、203、205、207 及び 209 においては（B）の層に相当し、実施例 202、204、206、208 及び 210 においては（C）の層に相当する）、及び上記第 1 上塗り塗膜上に表 25 に記載される組成を有する第 2 上塗り塗料を表 25 に記載されるとおりの厚さ及び樹脂で塗布して設けた第 2 上塗り塗膜（実施例 201、203、205、207 及び 209 においては（C）の層に相当し、実施例 202、204、206、208 及び 210 においては（B）の層に相当する）を形成したこと以外は実施例 88 と同様にして被覆鋼材を得た。

【0102】

(実施例 211～214)

実施例 74 と同様にして、表 26 に記載されるとおり、実施例 211～214 の塗料を得て、試験片の表面上に塗膜を形成した。次に、実施例 211～214 では、上記塗膜上にさらに表 24 に記載される組成を有する第 1 上塗り塗料を各々表 26 に記載されるとおりの厚さ及び樹脂で塗布して設けた第 1 上塗り塗膜（実施例 211 及び 213 においては（B）の層に相当し、実施例 212 及び 214 においては（C）の層に相当する）を形成した。そして、上記第 1 上塗り塗膜上にさらに表 24 に記載される組成を有する第 2 上塗り塗料を各々表 26 に記載されるとおりの厚さ及び樹脂系で塗布して設けた第 2 上塗り塗膜（実施例 211 及び 213 においては（C）の層に相当し、実施例 212 及び 214 においては（B）の層に相当する）を形成した。さらに、実施例 213～214 では、上記第 2 上塗り塗膜上にさらに第 3 上塗り塗料を塗布して設けた第 3 上塗り塗膜（（A）の層に相当する）を表 26 に記載される厚さ及び透湿度となるように形成した。以上のようにして、実施例 211～214 の被覆鋼材を得た。なお、第 3 上塗り塗膜の透湿度は、上塗り塗料として、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、及びポリビニルアルコール樹脂を単独又は混合して用いることにより、調整した。

【0103】

(実施例 215～216)

厚さがそれぞれ 60 μm 及び 120 μm の塗膜を形成したこと以外は、実施例 74 と同様にして、実施例 215～216 の被覆鋼材を得た。

【 0 1 0 4 】

(実施例 2 2 1 ~ 2 2 4)

実施例 8 4 と同様にして、表 2 7 に記載されるとおり、実施例 2 2 1 ~ 2 2 4 の塗料を得て、試験片の表面上に塗膜を形成した。次に、実施例 2 2 1 ~ 2 2 4 では、上記塗膜上にさらに表 2 4 に記載される組成を有する第 1 上塗り塗料を各々表 2 7 に記載されるとおりの厚さ及び樹脂系で塗布して設けた第 1 上塗り塗膜（実施例 2 2 1 及び 2 2 3 においては（B）の層に相当し、実施例 2 2 2 及び 2 2 4 においては（C）の層に相当する）を形成した。そして、実施例 2 2 3 ~ 2 2 4 では、上記第 1 上塗り塗膜上にさらに第 2 上塗り塗料を塗布して設けた第 2 上塗り塗膜（（A）の層に相当する）を表 2 7 に記載される厚さ及び透湿度となるように形成した。以上のようにして、実施例 2 2 1 ~ 2 2 4 の耐酸試験用及び耐塩化物試験用の被覆鋼材を得た。なお、第 2 上塗り塗膜の透湿度は、上塗り塗料として、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、及びポリビニルアルコール樹脂を単独又は混合して用いることにより、調整した。

10

【 0 1 0 5 】

なお、実施例及び比較例 2 ~ 1 7 8 及び 1 9 1 ~ 2 2 4 の被覆鋼材には、試験材として、上記試験材 A とともに試験材 B ~ D を用いている。また、実施例 1 8 1 ~ 1 8 4 の被覆鋼材には、試験材として、試験材 E を用いており、実施例 1 8 5 ~ 1 8 6 の被覆鋼材には、試験材 F を用いている。実施例及び比較例 2 ~ 2 2 4 における試験材 A ~ F について以下のとおり説明する。

【 0 1 0 6 】

20

上記表 1 に示す試験片（I）~（IV）を準備した。試験片（II）の表面に対して上記表 2 に示す前処理を行い、得られた試験片を試験片（II）とした。試験片（I）及び（II）の表面に対して上記表 2 に示す前処理を行い、得られた試験片をそれぞれ試験片（I）及び（II）とした。試験片（III）の表面に対して上記表 2 に示す前処理を行い、得られた試験片を試験片（III）とした。試験片（IV）の表面に対して上記表 2 に示す前処理を行い、得られた試験片を試験片（IV）とした。

【 0 1 0 7 】

表 4 ~ 2 3 及び 2 5 ~ 2 7 の試験材の欄に記載されている試験材 A とは、上述のとおり、試験片（I）を意味する。試験材 B とは上記試験片（I）を意味する。試験材 C とは上記試験片（II）を意味する。試験材 D とは上記試験片（II）を意味する。試験材 E とは上記試験片（III）を意味する。試験材 F とは上記試験片（IV）を意味する。

30

【 0 1 0 8 】

また、上記前処理における大気中への曝露は、福井県小浜市の小浜湾を西に望む海岸から 2 0 m の位置（北緯 3 5 度 3 1 分 4 9 . 3 9 秒、東経 1 3 5 度 4 5 分 4 . 6 9 秒）において、曝露姿勢を水平として行った。当該曝露地の年平均飛来塩分量は、約 0 . 8 m g N a C l / 1 0 0 c m ² / 日と、海塩の飛来の影響を強く受ける腐食環境である。

【 0 1 0 9 】

表 4 ~ 2 3 及び 2 5 ~ 2 7 の樹脂の欄の記号の意味は下記表 3 に示すとおりである。例えば、樹脂の欄に X と記載された実施例は、実施例 1 のエポキシ樹脂とポリアミノアミド樹脂との混合物（樹脂 Y）に代えて、同じ質量の、ポリビニルブチラル樹脂が用いられたことを示している。また、表 4 ~ 2 3 及び 2 5 ~ 2 7 中の亜鉛粉末の平均粒径は 4 μ m であり、アルミニウム粉末の平均粒径は 6 μ m である。カップリング剤にはシランカップリング剤（信越化学工業株式会社製、商品名：K B M - 4 0 3）を用い、セルロースナノファイバーにはセルロースナノファイバー（第一工業製薬株式会社製、商品名：レオクリスタ）を用いた。

40

【表 3】

	樹脂	
X	ポリビニル ブチラール樹脂	エスレックB、積水化学(株)製、分子量:25,000
Y	エポキシ樹脂	エピコート、三菱化学(株)製、エポキシ当量:160~170
	ポリアミノアミド樹脂	トーマイド、富士化成(株)製、アミン価:212

【0110】

10

<平均粒径の測定>

カルシウム化合物とストロンチウム化合物の粒子の平均粒径、及び金属硫酸塩の粒子の平均粒径を、下記方法により測定した。すなわち、実施例及び比較例で得られた塗料を、100 μm 以上の乾燥膜厚になるようにみがき鋼板上に塗布した。乾燥後の塗膜の断面を、SEM (Scanning Electron Microscopy) - EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) により観察し、元素分析を行った。SEM - EDSによる元素分析結果に基づいて、画像中において、測定対象となる粒子と、それ以外の粒子とを区別した。測定対象となる粒子200個を任意に選定し、それぞれの粒子の定方向最大径を測定した。200個の粒子の定方向最大径の算術平均値を、当該粒子の平均粒径と定義した。

20

【0111】

<腐食試験前後での試験材の厚さの減少量評価>

実施例及び比較例1~178及び191~224で得られた被覆鋼材をセラミック製の台の上に水平に置き、下記(1)~(3)の工程を1サイクルとしたサイクル腐食試験を5760時間行った。

(1) 温度50 相対湿度95%の環境下に15.5時間曝露(湿潤工程)

(2) 温度60 相対湿度50%の環境下に8時間曝露(乾燥工程)

(3) 北緯35度31分50秒、東経135度45分4秒の位置で採取した自然海水をろ過した後、塩酸でpH4に調整した水溶液を30 で噴霧工程中常時被覆鋼材表面に厚さ100 μm 以上の液膜が存在するように0.5時間噴霧(噴霧工程)

30

【0112】

<曝露試験前後での試験材の厚さの減少量評価>

実施例及び比較例181~184で得られた被覆鋼材を、海岸より8mの位置にある福井県小浜市の海岸地帯に2年間曝露した。この曝露地の飛来塩分量は、1.22 $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{日}$ (1.22 $\text{mg}/100\text{cm}^2/\text{日}$) である。上記曝露試験方法は、特開2001-234369号公報における曝露試験と同じ方法である。

【0113】

<長期曝露試験前後での試験材の厚さの減少量評価>

実施例及び比較例185~186で得られた被覆鋼材を、福井県小浜市の小浜湾を西に望む海岸から20mの位置(北緯35度31分49.39秒、東経135度45分4.69秒)に水平に置いて、大気曝露試験を10年間行った。当該曝露地の年平均飛来塩分量は、約0.8 $\text{mg NaCl}/100\text{cm}^2/\text{日}$ である。上記長期曝露試験方法は、国際公開第2014/020665号公報における曝露試験と同じ方法である。

40

【0114】

試験材として上記試験片(I)、上記試験片(III)又は上記試験片(IV)を用いた場合は、塗膜剥離剤を用いて曝露試験後の被覆鋼材から塗膜を除去し、その後、得られた鋼材をクエン酸二アンモニウム及び微量の腐食抑制液の混合水溶液中に浸漬して除錆した。除錆後の鋼材の質量と、曝露試験前の試験片の質量とを比較することにより、曝露試験前後での試験片の厚さの減少量を求めた。なお、上記厚さの減少量は、鋼材の厚さが、鋼材の全表面で均一に減少していると仮定して求めたものである。

50

【 0 1 1 5 】

試験材として上記試験片（Ⅰ）を用いた場合は、前処理を行った別の試験片を上記と同様に除錆し、除錆後の試験片の質量を曝露試験前の試験片の質量とみなした以外は、試験片（Ⅰ）と同様にして鋼材の厚さの減少量を求めた。

【 0 1 1 6 】

試験材として上記表 1 に示す試験片（ⅠⅠ）又は試験片（ⅠⅠ）を用いた場合は、曝露試験前後において、試験片断面観察から亜鉛めっき層の厚さを測定し、両者を比較することにより、曝露試験前後での鋼材の厚さ（板厚）の減少量（亜鉛めっきと下地となる普通鋼材を併せた厚さの減少量）を求めた。評価結果を表 4 ～ 2 7 に示す。

【 0 1 1 7 】

【表 4】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例
試験番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
試験材	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	0.5	1.0	5.0	10.0	15.0	17.0	20.0	25.0	30.0	40.0
塗料固形分及び塗膜組成（質量％）	樹脂	78	78	78	78	78	78	78	78	78
	硫酸アルミニウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸ニッケル	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸マグネシウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	4	5	6	6	8	12	148	381	465	551

【 0 1 1 8 】

10

20

30

【表 5】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例
試験番号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
試験材	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	0.5	1.0	5.0	10.0	15.0	17.0	20.0	25.0	30.0	40.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	78	78	78	78	78	78	78	78	78
	硫酸アルミニウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸ニッケル	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸マグネシウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	4	4	4	6	8	15	163	396	478	573

【0119】

【表 6】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例
試験番号	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
試験材	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	0.5	1.0	5.0	10.0	15.0	17.0	20.0	25.0	30.0	40.0
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	78	78	78	78	78	78	78	78	78
	硫酸アルミニウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸ニッケル	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸マグネシウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	5	6	8	9	11	14	159	405	521	571

【0120】

【表 7】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例
試験番号	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
試験材	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	0.5	1.0	5.0	10.0	15.0	17.0	20.0	25.0	30.0	40.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	78	78	78	78	78	78	78	78	78
	硫酸アルミニウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸ニッケル	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸マグネシウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	4	5	5	9	9	16	177	411	493	562

【0121】

【表 8】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例
試験番号	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
試験材	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	0.5	1.0	5.0	10.0	15.0	17.0	20.0	25.0	30.0	40.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	78	78	78	78	78	78	78	78	78
	硫酸アルミニウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸ニッケル	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸マグネシウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	3	4	5	8	9	14	181	423	499	569

【0122】

【表 9】

	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
試験番号	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
試験材	C	C	C	C	C	D	D	D	D	D
乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	1.0	10.0	17.0	25.0	40.0	0.5	5.0	15.0	20.0	30.0
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	78	78	78	78	78	78	78	78	78
	硫酸アルミニウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸ニッケル	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸マグネシウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	4	5	7	332	398	5	5	7	298	369

【0 1 2 3】

【表 10】

	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
試験番号	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
試験材	C	C	C	C	C	D	D	D	D	D
乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	1.0	10.0	17.0	25.0	40.0	0.5	5.0	15.0	20.0	30.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	78	78	78	78	78	78	78	78	78
	硫酸アルミニウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸ニッケル	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸マグネシウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	5	5	8	352	423	5	5	7	317	387

【0 1 2 4】

【表 1 1】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例
試験番号	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
試験材	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
樹脂	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	0.5	1.0	5.0	10.0	15.0	17.0	20.0	25.0	30.0	40.0
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	78	78	78	78	78	78	78	78	78
	硫酸アルミニウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸ニッケル	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸マグネシウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	6	6	8	8	10	14	163	396	489	583

【 0 1 2 5 】

【表 1 2】

	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例
試験番号	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
試験材	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	87	86.9	65	23	15	89	86	65	23
	硫酸アルミニウム	1	1	5	10	5	0	1	5	10
	硫酸ニッケル	1	1	5	8	5	0	1	5	8
	硫酸マグネシウム	1	1	5	4	5	0	1	5	4
	水酸化カルシウム	0	0.1	10	45	60	0	0	0	0
	酸化カルシウム	0	0	0	0	0	1	1	10	45
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	246	10	9	8	195	285	9	8	8	187

【 0 1 2 6 】

【表 1 3】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
試験番号	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
試験材	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
乾燥膜厚(μm)	3	5	20	60	120	3	5	20	60	120
樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	硫酸アルミニウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硫酸ニッケル	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硫酸マグネシウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	水酸化カルシウム	10	10	10	10	10	0	0	0	0
	酸化カルシウム	0	0	0	0	0	10	10	10	10
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	12	11	10	8	7	11	11	9	8	8

10

20

【0 1 2 7】

【表 1 4】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
試験番号	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
試験材	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	60	25	60	62	42	60	25	60	62
	硫酸アルミニウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硫酸ニッケル	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硫酸マグネシウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	水酸化カルシウム	10	10	10	10	10	0	0	0	0
	酸化カルシウム	0	0	0	0	0	10	10	10	10
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	リン酸	5	0	0	0	1	5	0	0	1
	亜鉛粉末	0	20	0	0	10	0	20	0	10
	アルミニウム粉末	0	20	0	0	10	0	20	0	10
	カップリング剤	0	0	5	0	1	0	0	5	1
	セルロースナノファイバー	0	0	0	3	1	0	0	0	3
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	6	5	5	6	4	6	5	6	6	4

30

40

【0 1 2 8】

【表 15】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
試験番号	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
試験材	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
上塗り塗料の種類	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
上塗り塗膜の乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
厚さ100 μm の上塗り塗膜の透湿度($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$)	20	60	120	240	340	20	60	120	240	340
塗料の樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗膜の乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	硫酸アルミニウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硫酸ニッケル	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硫酸マグネシウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	水酸化カルシウム	10	10	10	10	10	0	0	0	0
	酸化カルシウム	0	0	0	0	0	10	10	10	10
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	3	3	3	3	14	3	3	2	3	12

【0129】

【表 16】

	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例
試験番号	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130
試験材	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	87	86.9	65	23	15	89	86	65	23
	硫酸アルミニウム	1	1	5	10	5	0	1	5	10
	硫酸ニッケル	1	1	5	8	5	0	1	5	8
	硫酸マグネシウム	1	1	5	4	5	0	1	5	4
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	水酸化ストロンチウム	0	0.1	10	45	60	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	1	1	10	45
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	252	9	8	8	186	271	9	8	7	181

【0130】

【表 17】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
試験番号	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140
試験材	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
乾燥膜厚(μm)	3	5	20	60	120	3	5	20	60	120
樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	硫酸アルミニウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硫酸ニッケル	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硫酸マグネシウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	水酸化ストロンチウム	10	10	10	10	10	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	10	10	10	10
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	11	11	9	8	7	12	10	9	9	7

10

20

【0131】

【表 18】

		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	
試験番号		141	142	143	144	145	146	147	148	149	150
試験材		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
乾燥膜厚(μm)		25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
樹脂		Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	60	25	60	62	42	60	25	60	62	42
	硫酸アルミニウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硫酸ニッケル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硫酸マグネシウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	水酸化ストロンチウム	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	10	10	10	10	10
	リン酸	5	0	0	0	1	5	0	0	0	1
	亜鉛粉末	0	20	0	0	10	0	20	0	0	10
	アルミニウム粉末	0	20	0	0	10	0	20	0	0	10
	カップリング剤	0	0	5	0	1	0	0	5	0	1
	セルロースナノファイバー	0	0	0	3	1	0	0	0	3	1
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)		6	5	6	6	3	6	5	6	5	4

30

40

【0132】

【表 19】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
試験番号	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160
試験材	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
上塗り塗料の種類	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
上塗り塗膜の乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
厚さ100 μm の上塗り塗膜の透湿度($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$)	20	60	120	240	340	20	60	120	240	340
塗料の樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗膜の乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	硫酸アルミニウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硫酸ニッケル	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硫酸マグネシウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	水酸化ストロンチウム	10	10	10	10	10	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	10	10	10	10
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	3	3	2	3	15	3	3	2	2	13

【0133】

【表 20】

	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
試験番号	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170
塗料	ジnkリッチ	ジnkリッチ	ジnkリッチ	ジnkリッチ	ジnkリッチ	ジnkリッチ	なし	なし	なし	なし
試験材	A	A	A	B	B	B	A	B	C	D
乾燥膜厚(μm)	60	120	200	60	120	200	—	—	—	—
試験片の板厚減少(μm)	955	923	911	1265	1020	995	3430	3545	2865	2655

【0134】

10

20

30

【表 2 1】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
試験番号	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180
試験材	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B
乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
厚さ100 μm の塗膜の透湿度($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$)	11	53	178	291	320	12	62	189	286	315
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	78	78	78	78	78	78	78	78	78
	硫酸アルミニウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸ニッケル	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸マグネシウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	13	15	17	22	33	15	16	17	24	35

【 0 1 3 5 】

【表 2 2】

	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例
試験番号	181	182	183	184	185	186
試験材	E	E	E	E	F	F
乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	30	30
樹脂	X	X	X	X	X	X
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	38.0	15.0	36.0	10.0	33.0	8.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	35.0	9.0	34.0	16.0	31.0	7.0
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	86.8	86.8	86.8	79	79
	硫酸アルミニウム	0.1	0.1	0	0	0
	硫酸ニッケル	0	0	0.1	0.1	0
	硫酸マグネシウム	0	0	0	0	3
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	0.1	0.1	0.1	0.1	6
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0
	ベンガラ	5	5	5	5	0
	シリカ	5	5	5	5	0
	クロム酸亜鉛	2	2	2	2	0
	安息香酸ナトリウム	0	0	0	0	2
	体質・着色顔料	0	0	0	0	10
	その他添加剤	1	1	1	1	0
試験片の板厚減少(μm)	1.1	0.1	3.1	0.3	10.1	0.7

【 0 1 3 6 】

【表 2 3】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
試験番号	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200
試験材	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
上塗り塗料の種類	(B1)	(C1)	(B2)	(C2)	(B3)	(C3)	(B4)	(C4)	(B5)	(C5)
上塗り塗料の樹脂	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
上塗り塗膜の乾燥膜厚(μm)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
塗料の樹脂	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗膜の乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	78	78	78	78	78	78	78	78	78
	硫酸アルミニウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸ニッケル	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硫酸マグネシウム	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	7	6	7	6	7	7	7	7	6	6

【 0 1 3 7 】

【表 2 4】

上塗り塗料の種類	(B1)	(B2)	(B3)	(B4)	(B5)	(C1)	(C2)	(C3)	(C4)	(C5)
及び上塗り塗膜組成(質量%)	樹脂	65	50	35	50	35	55	50	50	55
	水酸化バリウム	0	0	5	0	5	0	0	0	0
	酸化バリウム	25	10	10	0	5	0	0	0	0
	水酸化カルシウム	0	0	10	0	5	0	0	0	0
	酸化カルシウム	0	20	20	40	30	0	0	0	0
	水酸化ストロンチウム	0	0	5	0	5	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	0	10	5	0	5	0	0	0	0
	硫酸アルミニウム	0	0	0	0	0	35	20	40	20
	硫酸鉄(Ⅱ)	0	0	0	0	0	0	5	0	0
	硫酸鉄(Ⅲ)	0	0	0	0	0	0	5	0	0
	硫酸クロム(Ⅲ)	0	0	0	0	0	0	5	0	10
	硫酸銅(Ⅱ)	0	0	0	0	0	0	5	0	5
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10

【 0 1 3 8 】

【表 25】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
試験番号	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210
試験材	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
第2上塗り塗料の種類	(C1)	(B1)	(C2)	(B2)	(C3)	(B3)	(C4)	(B4)	(C5)	(B5)
第2上塗り塗料の樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
第2上塗り塗膜の乾燥膜厚(μm)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
第1上塗り塗料の種類	(B1)	(C1)	(B2)	(C2)	(B3)	(C3)	(B4)	(C4)	(B5)	(C5)
第1上塗り塗料の樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
第1上塗り塗膜の乾燥膜厚(μm)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
塗料の樹脂	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗膜の乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	硫酸アルミニウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硫酸ニッケル	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	硫酸マグネシウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	リン酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	4	4	3	4	3	3	4	3	3	3

【0139】

10

20

【表 2 6】

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
試験番号	211	212	213	214	215	216
試験材	B	B	B	B	B	B
第3上塗り塗料の種類	－	－	(A)	(A)	－	－
第3上塗り塗膜の乾燥膜厚(μm)	－	－	50	50	－	－
厚さ100 μm の第3上塗り塗膜の透湿度($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$)	－	－	25	25	－	－
第2上塗り塗料の種類	(C1)	(B1)	(C1)	(B1)	－	－
第2上塗り塗料の樹脂	X	X	X	X	－	－
第2上塗り塗膜の乾燥膜厚(μm)	15	15	15	15	－	－
第1上塗り塗料の種類	(B1)	(C1)	(B1)	(C1)	－	－
第1上塗り塗料の樹脂	X	X	X	X	－	－
第1上塗り塗膜の乾燥膜厚(μm)	15	15	15	15	－	－
塗料の樹脂	X	X	X	X	X	X
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
塗膜の乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25	60	120
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	78	78	78	78	78
	硫酸アルミニウム	2	2	2	2	2
	硫酸ニッケル	2	2	2	2	2
	硫酸マグネシウム	2	2	2	2	2
	水酸化カルシウム	0	0	0	0	0
	酸化カルシウム	3	3	3	3	3
	水酸化ストロンチウム	0	0	0	0	0
	酸化ストロンチウム	3	3	3	3	3
	リン酸	0	0	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	5	5	2	3	9	8

【 0 1 4 0 】

10

20

30

【表 27】

	実施例	実施例	実施例	実施例
試験番号	221	222	223	224
試験材	B	B	B	B
第2上塗り塗料の種類	—	—	(A)	(A)
第2上塗り塗膜の乾燥膜厚(μm)	—	—	50	50
厚さ100 μm の第2上塗り塗膜の透湿度($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$)	—	—	25	25
第1上塗り塗料の種類	(B1)	(C1)	(B1)	(C1)
第1上塗り塗料の樹脂	X	X	X	X
第1上塗り塗膜の乾燥膜厚(μm)	30	30	30	30
塗料の樹脂	X	X	X	X
Ca化合物及びSr化合物の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0
金属硫酸塩の粒子の平均粒径(μm)	10.0	10.0	10.0	10.0
塗膜の乾燥膜厚(μm)	25	25	25	25
塗料固形分及び塗膜組成(質量%)	樹脂	65	65	65
	硫酸アルミニウム	5	5	5
	硫酸ニッケル	5	5	5
	硫酸マグネシウム	5	5	5
	水酸化カルシウム	0	0	0
	酸化カルシウム	10	10	10
	水酸化ストロンチウム	0	0	0
	酸化ストロンチウム	0	0	0
	リン酸	0	0	0
	亜鉛粉末	0	0	0
	アルミニウム粉末	0	0	0
	カップリング剤	0	0	0
	セルロースナノファイバー	0	0	0
	体質・着色顔料等	10	10	10
試験片の板厚減少(μm)	6	6	3	3

【0141】

試験結果から以下のことが明らかとなった。すなわち、実施例ではいずれの場合も比較例に比べて試験片の板厚減少量が極めて小さく、例えば全く塗装を施さない比較例167～170では板厚減少量が大変大きくなっており、ジंकリッチ塗料を塗布した比較例161～166では、全く塗装を施さないよりは腐食を抑えているがそれでも大きな板厚減少量を示している。これらのことから、本発明に係る塗料は、酸性環境又は塩化物を含む厳しい腐食環境においても、鋼材に高い耐食性を付与することができると結論づけられる。

【0142】

また、図3～7にはそれぞれ表4～11に示される実施例及び比較例1～80の試験片の板厚減少量を縦軸に、カルシウム化合物(Ca化合物)及びストロンチウム化合物(Sr化合物)の粒子の平均粒径、又は金属硫酸塩の粒子の平均粒径を横軸にとったときの散布図が示されている。図3～7を見ても明らかなように、カルシウム化合物及びストロンチウム化合物の粒子の平均粒径、又は金属硫酸塩の粒子の平均粒径が17 μm を超えたあたりから、試験片の板厚減少量が急激に増加していることが確認できる。

【0143】

また、実施例191～224の被覆鋼材では、塗膜上にさらに上塗り塗膜が設けられており、塗膜のみが設けられている被覆鋼材と比べても板厚減少量がさらに小さくなっている。したがって、被覆鋼材が塗膜に加えて当該塗膜上に上塗り塗膜を備えることにより、酸性環境又は塩化物を含む厳しい腐食環境においても、一層高い耐食性を有していること

が確認できる。

【 0 1 4 4 】

なお、上述の腐食試験の腐食環境は、海岸付近で鋼材を降雨や日照に直接さらす自然腐食環境（一般的な腐食環境）に比べてかなり厳しい条件である。その理由は、例えば海岸付近のような自然腐食環境においては直接海水が飛来することはほとんどなく、海塩粒子が鋼材に飛来するため腐食が進行しやすいものの、一方で降雨により飛来付着した海塩粒子が洗い流されるためである。

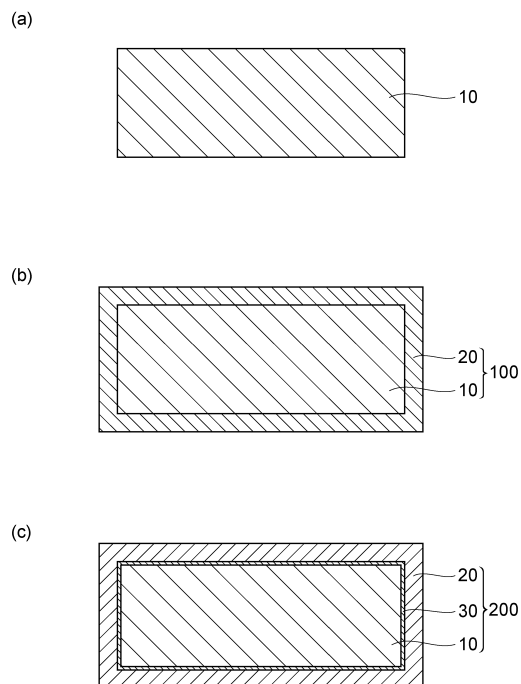
【符号の説明】

【 0 1 4 5 】

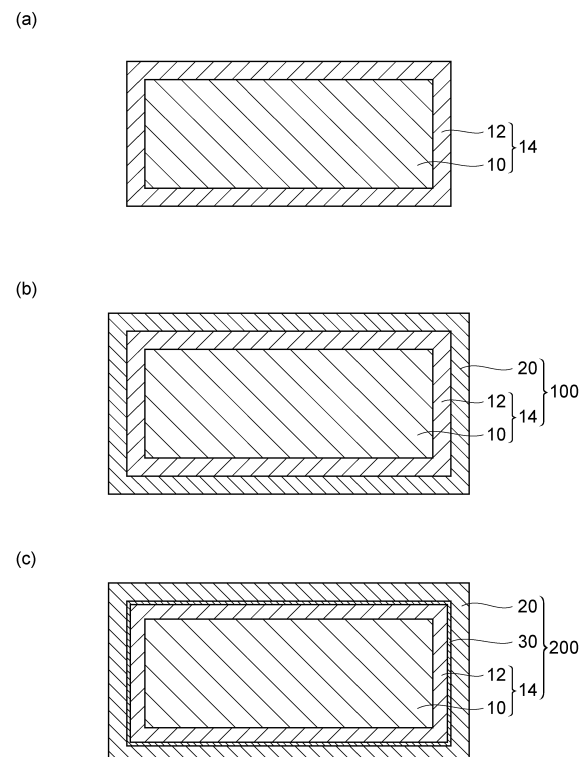
1 0 ... 鋼材、1 2 ... めっき層、1 4 ... めっき鋼材、2 0 ... 塗膜、3 0 ... 防食化合物層、
1 0 0 ... 被覆鋼材、2 0 0 ... 耐食性鋼構造体。

10

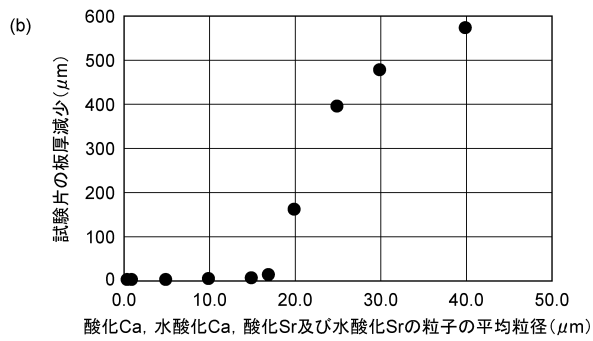
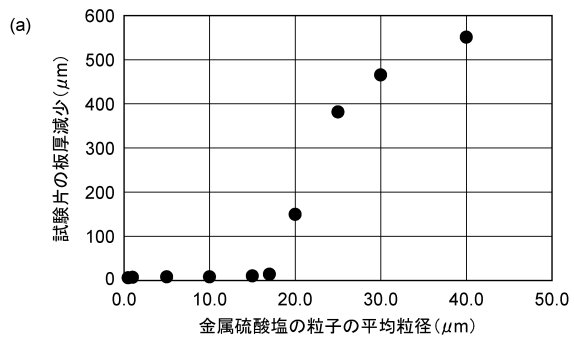
【 図 1 】



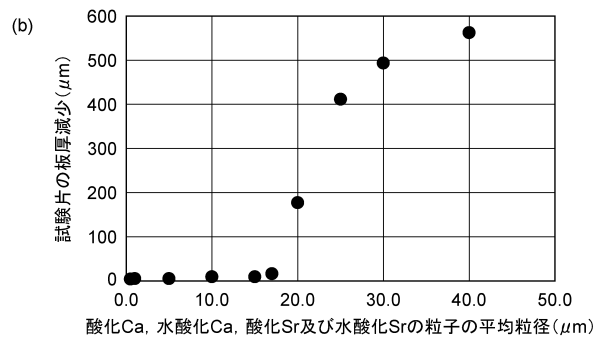
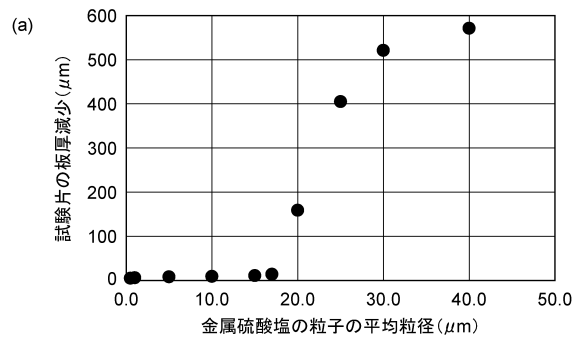
【 図 2 】



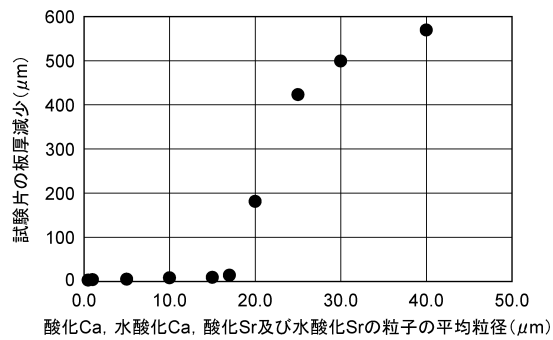
【図 3】



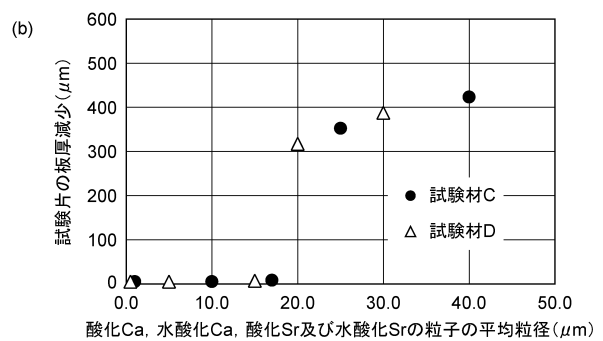
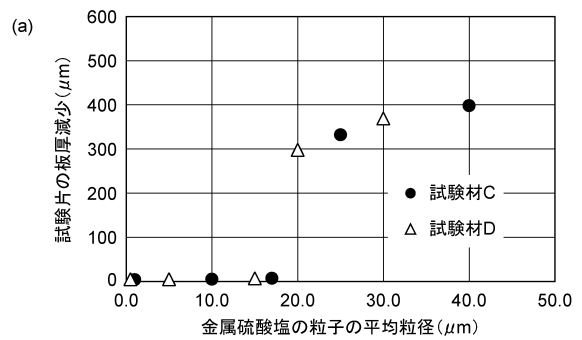
【図 4】



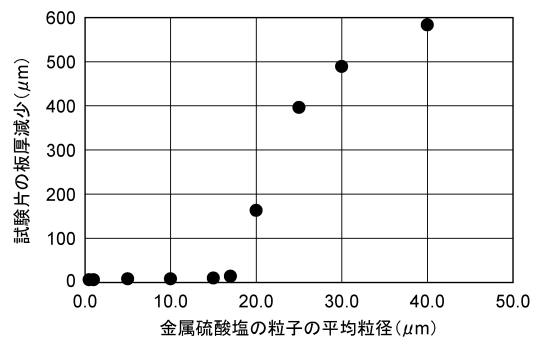
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 正人

京都府京都市西京区御陵大原 1 - 3 9 京大桂ベンチャープラザ南館 2 1 0 2 号室 株式会社京都マ
テリアルズ内

審査官 井上 能宏

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 4 / 0 2 0 6 6 5 (W O , A 1)

特開 2 0 0 1 - 2 3 4 3 6 9 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 1 6 4 2 6 1 (J P , A)

特開 2 0 1 7 - 1 4 1 3 9 8 (J P , A)

特許第 6 1 6 2 9 1 2 (J P , B 2)

特開 2 0 1 1 - 1 2 7 1 7 3 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 2 3 4 3 5 1 (J P , A)

特開昭 6 2 - 0 1 5 2 6 7 (J P , A)

特開 2 0 1 7 - 0 2 0 0 7 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0

B 3 2 B 1 5 / 0 0

C 2 3 C 2 6 / 0 0