

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月18日(18.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/129475 A1

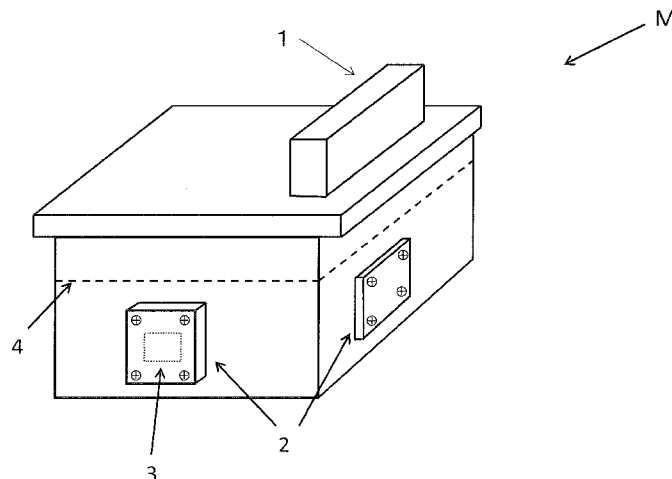
- (51) 国際特許分類:
C09D 163/10 (2006.01) *C09D 4/00* (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) *C09D 5/08* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B32B 1/02 (2006.01) *C23C 26/00* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C23F 11/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053210
- (22) 国際出願日: 2016年2月3日(03.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-024131 2015年2月10日(10.02.2015) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三浦 賢治(MIURA, Kenji); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 黒木 一博(KUROKI, Kunihiro); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 曾我 道治, 外(SOGA, MICHIHARU et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 国際ビルディング 8階 曾我特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: CORROSION-PREVENTION FILM, METHOD FOR FORMING SAME, AND CORROSION-PREVENTION COATING COMPOSITION FOR FORMING CORROSION-PREVENTION FILM

(54) 発明の名称: 防食塗膜、その形成方法及びその防食塗膜を形成するための防食塗料組成物

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a corrosion-prevention film having superior heat-resistance, durability, water resistance, and workability compared to glass flake lining of the prior art; a method for forming the corrosion-prevention film; and a corrosion-prevention coating composition for forming the corrosion-prevention film. In order to achieve the abovementioned purpose, provided is: a corrosion-prevention coating composition containing the following in a specific ratio: (A) a vinyl ester resin composition having a specific composition, (B) squamous glass having a silane-treated surface, an average thickness of 0.1-3μm and an average particle diameter of 50-600μm, and (C) fumed silica. Also provided are: a corrosion-prevention film made from a single layer of at least 500μm obtained by a single application of said corrosion-prevention coating composition, and a method for forming the corrosion-prevention film.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/129475 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、従来のガラスフレークライニング材より耐熱性、耐久性、耐水性、作業性に優れた防食塗膜、その防食塗膜の形成方法及びその防食塗膜を形成するための防食塗料組成物を提供することを目的とする。 上記目的を達成するため、(A) 特定の組成のビニルエステル樹脂組成物、(B) 表面がシラン処理され、かつ平均厚みが $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 、平均粒径が $50 \sim 600 \mu\text{m}$ である鱗片状ガラス及び (C) ヒュームドシリカを特定の配合割合で含む防食塗料組成物、当該防食塗料組成物を単回塗布して $500 \mu\text{m}$ 以上の単一層からなる防食塗膜及びその形成方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：

防食塗膜、その形成方法及びその防食塗膜を形成するための防食塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、従来のガラスフレークライニング材よりも、耐熱性、耐久性、耐水性及び作業性に優れた防食塗膜、その防食塗膜の形成方法及びその防食塗膜を形成するための防食塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 金属の防食を目的として、従来から化学工場等の重油タンクや各種化学装置の内面には防食塗装や樹脂ライニングが行われている。その中でその作業性や性能の観点から、ガラスフレークライニングが行われている。

[0003] ガラスフレークライニングとは、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂等の防食樹脂に鱗片状のガラスフレークを配合し、このガラスフレークが塗膜中で配向することによって腐食性物質の透過を著しく遅らせることにより、優れた耐食性を発現するライニング方法である。

[0004] このフレークライニングはその優れた作業性と防食性能から広く使用されているが、耐熱性に欠けるといった問題があった。また、十分な防食性能を確保するためにはある程度の塗膜厚みが必要となるが、塗膜のタレ発生を防止するために従来は塗布回数を複数回に増やして施工されており、工程短縮に関するニーズも高まっていた。そのためメーカー、施工業者においてもあらゆる改良や対策が行われているが、抜本的な対策には至っていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平9－59499号公報

特許文献2：特開平10－738公報

特許文献3：特開平10－34077公報

特許文献4：特開平 1 1－1 2 4 4 8 公報

特許文献5：特開平 1 1－2 7 7 6 6 0 公報

特許文献6：特開 2 0 0 2－2 2 5 0 5 3 公報

特許文献7：特開 2 0 0 3－3 0 0 0 1 1 公報

特許文献8：特開 2 0 0 6－2 9 7 8 8 3 公報

特許文献9：特開 2 0 0 8－3 2 3 0 9 公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従って、本発明は、上記のような実情に鑑みてなされたものであり、従来のガラスフレイクライニング材より耐熱性、耐久性、耐水性、作業性に優れた防食塗膜、その防食塗膜の形成方法及びその防食塗膜を形成するための防食塗料組成物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

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、平均厚みが小さく、かつ表面がシラン処理された鱗片状ガラスを用い、特定のビニルエステル樹脂組成物、前記鱗片状ガラス及びヒュームドシリカを特定割合で含む防食塗料組成物を用いると、一度の塗布及び硬化で安定した、かつ耐水性等が優れる防食塗膜を形成できることを見出した。

[0008] 具体的には、本発明は、

(1) 金属表面上に形成された防食塗膜であって、

該防食塗膜は、

(A) ラジカル重合性不飽和単量体 20～50 質量%及びビニルエステル樹脂 50～80 質量%を含むビニルエステル樹脂組成物：

(B) 表面がシラン処理され、かつ平均厚みが 0.1～3 μm 、平均粒径が 50～600 μm である鱗片状ガラス：及び

(C) ヒュームドシリカ：

を含み、(A) 成分を 49～84.5 質量%、(B) 成分を 14～49.6 質量%及び (C) 成分を 0.5～5 質量%で含む防食塗料組成物の硬化物で

あり、

硬化後の塗膜の厚みが500 μ m以上の単一層からなる防食塗膜、

(2) 前記(A) ビニルエステル樹脂組成物のビニルエステル樹脂が、ノボラック型ビニルエステル樹脂、ビスフェノール型ビニルエステル樹脂、臭素化ビニルエステル樹脂から選ばれる1種または2種以上である、(1)の防食塗膜、

(3) 前記(A) ビニルエステル樹脂組成物のビニルエステル樹脂が、リン系触媒、アンモニウム系触媒、有機酸クロム塩からなる群から選ばれる1種または2種以上の触媒により合成される、(1)又は(2)の防食塗膜。

(4) 前記(C) ヒュームドシリカが親水性ヒュームドシリカ及び／又は疎水性ヒュームドシリカである、(1)～(3)のいずれかの防食塗膜、

(5) 前記防食塗料組成物が、防食塗料組成物の(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計量100質量部に対して、(D)ポリカルボン酸系揺変剤をさらに0.5～3質量部含む(1)～(4)のいずれかの防食塗膜、

(6) 前記金属表面がグリッドブラスト処理されている、(1)～(5)のいずれかの防食塗膜、

(7) (1)～(5)のいずれかの防食塗膜を内壁面に有する金属製タンク、

(8) 金属表面上に、

(A) ラジカル重合性不飽和単量体20～50質量%及びビニルエステル樹脂50～80質量%を含むビニルエステル樹脂組成物：

(B) 表面がシラン処理され、かつ平均厚みが0.1～3 μ mである鱗片状ガラス：及び

(C) ヒュームドシリカ：

を含み、(A)成分を49～84.5質量%、(B)成分を14～49.6質量%及び(C)成分を0.5～5質量%で含む防食塗料組成物を、単回塗布及び硬化することを含む、500 μ m以上の単一層からなる防食塗膜の形成方法、

(9) 前記(A) ビニルエステル樹脂が、ノボラック型ビニルエステル樹脂、ビスフェノール型ビニルエステル樹脂、臭素化ビニルエステル樹脂から選ばれる1種または2種以上である、(8)の500 μ m以上の単一層からなる防食塗膜の形成方法、

(10) 前記(A) ビニルエステル樹脂組成物のビニルエステル樹脂が、リン系触媒、アンモニウム系触媒、有機酸クロム塩からなる群から選ばれる1種または2種以上の触媒により合成される、(8)又は(9)に記載の500 μ m以上の単一層からなる防食塗膜の形成方法、

(11) 前記(C) ヒュームドシリカが親水性ヒュームドシリカ及び／又は疎水性ヒュームドシリカである、(8)～(10)のいずれかに記載の500 μ m以上の単一層からなる防食塗膜の形成方法、

(12) 前記防食塗料組成物が、防食塗料組成物の(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計量100質量部に対して、(D)ポリカルボン酸系揺変剤をさらに0.5～3質量部含む、(8)～(11)のいずれかの500 μ m以上の単一層からなる防食塗膜の形成方法、

(13) 前記金属表面がグリッドブラスト処理されている、(8)～(12)のいずれかの500 μ m以上の単一層からなる防食塗膜の形成方法、

(14) 金属表面上に、硬化後の塗膜の厚みが500 μ m以上の単一層からなる防食塗膜を形成するための防食塗料組成物であって、

(A) ラジカル重合性不飽和単量体20～50質量%及びビニルエステル樹脂50～80質量%を含むビニルエステル樹脂組成物：

(B) 表面がシラン処理され、かつ平均厚みが0.1～3 μ mである鱗片状ガラス：及び

(C) ヒュームドシリカ：

を含み、(A)成分を49～84.5質量%、(B)成分を14～49.6質量%及び(C)成分を0.5～5質量%で含む、防食塗料組成物である。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、従来の防食塗料より耐熱性、耐久性、耐水性が高い防食

塗膜が得られ、また、本発明の防食塗膜を形成するための防食塗料組成物は、当該防食塗膜が500 μ m以上の厚さになるように塗布すれば単回の塗布及び硬化で十分であり、重ね塗りの必要がなく、その作業性に優れる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例における片面熱水耐久試験を行うための装置M（恒温水槽）の概略図である。装置Mは、温度制御手段1、試験片設置箇所2、恒温水槽内の熱水への塗膜表面設置箇所3を備え、試験期間中は熱水の水面4が当該塗膜表面設置箇所3を越えるところに位置する。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の防食塗膜について説明する。

本発明の防食塗膜は、金属表面上に位置し、（A）ラジカル重合性不飽和単量体20～50質量%及びビニルエステル樹脂50～80質量%を含むビニルエステル樹脂組成物を49～84.5質量%、（B）表面がシラン処理され、かつ平均厚みが0.1～3 μ mである鱗片状ガラスを14～49.6質量%、及び（C）ヒュームドシリカを0.5～5質量%で含む防食塗料組成物を塗布し硬化することで形成される単一層からなる。

[0012] 本発明で使用される（A）ビニルエステル樹脂組成物はビニルエステル樹脂をラジカル重合性不飽和単量体に溶解したものである。ビニルエステル樹脂はエポキシ（メタ）アクリレート樹脂とも呼ばれ、一般にグリシジル基（エポキシ基）を有する化合物と、アクリル酸などのエチレン性不飽和基含有カルボキシル化合物のカルボキシル基との開環反応により生成する重合性不飽和結合を持った化合物であり、「ポリエステル樹脂ハンドブック」（日刊工業新聞社、1988年発行）または「塗料用語辞典」（色材協会編、1993年発行）などに記載されている。

[0013] ビニルエステル樹脂の原料としてのグリシジル基を有する化合物としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル及びその高分子量同族体、ノボラック型ポリグリシジルエーテル類、臭素化ビスフェノールAグリシジルエーテル、臭素化ノボラック型ポリグリシジルエーテル類、1,6ヘキサンジオ

ールジグリシジルエーテル等の脂肪族系グリシジルエーテル類が挙げられる。

原料としてのエチレン性不飽和基含有カルボキシル化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和一塩基酸が挙げられる。

[0014] 本発明に使用する（Ａ）ビニルエステル樹脂組成物のビニルエステル樹脂としては、耐熱性や耐水性の観点から、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル及びその高分子量同族体からなるビスフェノールＡ型ビニルエステル樹脂、ノボラック型ポリグリシジルエーテル類からなるノボラック型ビニルエステル樹脂、臭素化ビスフェノールＡグリシジルエーテルまたは臭素化ノボラック型ポリグリシジルエーテル類からなる臭素化ビニルエステル樹脂が好ましい。本発明のビニルエステル樹脂の分子量は特に限定されるものではないが、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、好ましくは１００～１０００であり、より好ましくは５００～７０００である。

[0015] なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（昭和電工株式会社製Ｓｈｏｄｅｘ ＧＰＣ－１０４）を用いて、下記条件にて常温で測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて求めた値である。

カラム：昭和電工製ＫＦ－４０２ＨＱ、ＫＦ－４０３ＨＱ、ＫＦ－４０４ＨＱ

カラム温度：４０℃

試料：樹脂の０．３質量％テトラヒドロフラン溶液

流量：０．３ｍｌ／分

溶離液：テトラヒドロフラン

検出器：ＲＩ

[0016] 本発明に使用する（Ａ）ビニルエステル樹脂組成物のビニルエステル樹脂を合成するための触媒としては特に限定せず、公知のものが使用できる。具体的にはＮ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン等のアミン系触媒、トリメチルアンモニウムクロライド等のアンモニウム系触媒、トリフ

エニルフォスフィン等のリン系触媒、ナフテン酸クロム等の有機酸クロム塩等が挙げられるが、揺変性（チクソトロピー性）や経時的な安定性の観点から、リン系触媒、アンモニウム系触媒、有機酸クロム塩が好ましい。

[0017] (A) ビニルエステル樹脂組成物に用いられるラジカル重合性不飽和単量体としては、特に限定されることはなく、従来から公知のものを使用することができる。ラジカル重合性不飽和単量体の例としては、スチレン、スチレンの α -、 o -、 m -、 p -アルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル誘導体、クロルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等のスチレン系モノマー；ブタジエン、2，3-ジメチルブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン類；（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸- n -プロピル、（メタ）アクリル酸- i -プロピル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸シクロペンチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフリル、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート及びフェノキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリル酸アミド及び（メタ）アクリル酸 N ， N -ジメチルアミド等の（メタ）アクリル酸アミド；（メタ）アクリル酸アニリド等のビニル化合物；シトラコン酸ジエチル等の不飽和ジカルボン酸ジエステル； N -フェニルマレイミド等のモノマレイミド化合物； N -（メタ）アクリロイルフタルイミド等が挙げられる。また、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート及び1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等の、分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有する（メタ）アクリル酸エステル化合物を使用することも可能である。これらのラジカル重合性不飽和単量体は、単独又は組み合わせて使用することが可能である。また、これらの中でも、作業性、

コスト及び硬化性の観点から、スチレン系モノマーが好ましく、スチレンがより好ましい。

[0018] 本発明に使用する（Ａ）ビニルエステル樹脂組成物は、通常、ビニルエステル樹脂組成物総量に対し、ラジカル重合性不飽和単量体が２０～５０質量％、ビニルエステル樹脂５０～８０質量％であり、ラジカル重合性不飽和単量体が２５～４５質量％、ビニルエステル樹脂が５５～７５質量％であることが好ましい。ビニルエステル樹脂とラジカル重合性不飽和単量体の含有量がこれ以外であると、作業性や耐熱性が低下し、好ましくない。

[0019] （Ａ）ビニルエステル樹脂組成物の使用量は、本発明の防食塗膜を形成する防食塗料組成物総量に対し、通常、４９～８４．５質量％、好ましくは６０～７５質量％である。使用量が４９質量％より低いと良好な塗膜外観が得られず、８４．５質量％より高いと（Ｂ）鱗片状ガラスの含有量が減って防食性能が低下し、良好な耐水性も得られないため好ましくない。なお、この場合の「防食塗料組成物総量」とは、ビニルエステル樹脂組成物、鱗片状ガラス及びヒュームドシリカの総質量を１００質量％としたときの量を言う。従って、上記配合割合はこの量に対する割合を言う。以下も同様である。

[0020] 本発明に使用する（Ｂ）鱗片状ガラスとしては、公知のものが使用できるが、平均厚みが０．１～３μｍである鱗片状ガラスであることを要する。鱗片状ガラスの平均厚みがこれ以外であると、耐熱性や耐水性が低下するため好ましくない。また、本発明で使用する鱗片状ガラスの平均粒径は通常、５０～６００μｍ、好ましくは１００～４００μｍである。

[0021] （Ｂ）鱗片状ガラスとして上記条件を満たすものを制限なく使用できることができ、例えば、日本板硝子社製 ＲＣＦ－２３００Ａとして市販されている。なお、ＲＣＦ－２３００Ａは、粒径が４５μｍ未満の鱗片状ガラスを２５質量％未満、粒径が４５～１５０μｍの鱗片状ガラスを２０～６０質量％、粒径が１５０～１７００μｍの鱗片状ガラスを２０～８０質量％で含む。

[0022] （Ｂ）鱗片状ガラスの平均厚みは、防食塗膜の断面をＳＥＭで観察し、ラ

ンダムに選択したガラスフレーク断面の最短部を30点測定し、その平均値を「平均厚み」として記載する。

(B) 鱗片状ガラスの粒度分布は、例えば、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置（製品名：マイクロトラックMT3000Ⅱシリーズ、日機装製）を用いて測定し、その測定結果から平均粒径D50（質量基準）を算出する。

[0023] (B) 鱗片状ガラスの使用量は、本発明の防食塗膜を形成する防食塗料組成物総量に対し、通常、14～49.6質量%、好ましくは20～40質量%、更に好ましくは23～38質量%、なお更に好ましくは25～35質量%である。鱗片状ガラスの使用量が上記範囲以外であると、防食性能や耐水性が低下するため好ましくない。

[0024] (B) 鱗片状ガラスは、(A) ビニルエステル樹脂組成物となじませるため、表面をシラン処理する。この表面処理は公知の方法で行えるが、アミノシラン、ビニルシラン、エポキシシラン、アクリルシラン等のシラン処理が好ましく、特にアミノシラン処理またはアクリルシラン処理が好ましい。

[0025] 本発明では、(C) ヒュームドシリカを使用する。親水性ヒュームドシリカ及び、表面を疎水化処理した疎水性ヒュームドシリカのいずれか、又はその両方を使用することができる。親水性ヒュームドシリカとして、市販のものが使用でき、例えば、AEROSIL50、AEROSIL90G、AEROSIL130、AEROSIL200、AEROSIL300（いずれも日本アロエジル社製）などが挙げられる。疎水性ヒュームドシリカは、シラン類、シロキサン類で表面処理されたものであり、これも市販のものを使用でき、例えばレオロシールMT-10、MT-10C、DM-10、DM-10C、DM-20S、DM-30、DM-30S、KS-20S、KS-20SC、HM-20L、HM-30S、PM-20L（いずれも（株）トクヤマ製）が挙げられる。

[0026] (C) ヒュームドシリカの使用量は、本発明の防食塗膜を形成する防食塗料組成物総量に対し、通常、0.5～5質量%であり、0.9～4質量%が

好ましい。ヒュームドシリカを使用することにより、鱗片状ガラスの沈降防止や垂直面の塗装厚みを確保するために、十分な揺変性（チクソトロピー性）を付与させることができる。ヒュームドシリカの使用量が上記範囲以外であると、作業性が低下するため好ましくない。

[0027] (C) ヒュームドシリカの他に、本発明の効果を損なわない範囲で、別の揺変性付与剤を使用することができる。その他の揺変性付与剤の具体的な例としては、クレー、有機ベントナイト、有機アמיד系ワックス、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリヒドロキシカルボン酸アミド、有機4級アンモニウム塩、ポリカルボン酸等が挙げられる。これら揺変性付与剤を添加することで、樹脂に揺変性（チクソトロピー性）を付与することができ、水平面だけでなく立ち面などにも厚みのある塗膜を形成できる。特に (D) ポリカルボン酸系揺変助剤が好ましい。

[0028] 本発明の防食塗膜を形成する防食塗料組成物において、(D) ポリカルボン酸系揺変剤を使用する場合は、防食塗料組成物の (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分の合計量 100 質量部に対して、0.5～3 質量部、好ましくは 0.5～2.5 質量部使用できる。この範囲内で使用することにより、良好な作業性を確保できる。

[0029] 本発明の防食塗料組成物の揺変性（チクソトロピックインデックス T I 値）は 3.0 以上が好ましく、3.5 以上がさらに好ましい。チクソインデックスが 3.0 以上であると、垂直面で膜厚を十分に確保しやすくなる。また、粘度は好ましくは 70～150 dPa・s であり、より好ましくは 90～130 dPa・s である。70 dPa・s 以上であると、塗料のタレを防止し、厚みムラを生じない。また、150 dPa・s 以下であると、スプレー機により良好に霧化されるので、均一な塗膜が得られる。

なお、この場合の粘度測定は、RVF 型粘度計（製品名 BROOKFIELD VISCOMETER、BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES 社製、ロータ No. 6、温度 25℃）を使用して、回転数を 20 rpm で行う。

[0030] 本発明の防食塗料組成物には、慣用されているラジカル硬化剤及び硬化促進剤を添加することによって、又は光ラジカル開始剤を併用することにより、容易に常温硬化や加熱硬化によって硬化させることができる。ラジカル硬化剤としては、有機過酸化物が挙げられ、具体的にはベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド系、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートなどのパーオキシエステル系、クメンハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド系、ジクミルパーオキサイドなどジアルキルパーオキサイド系、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド系、パーオキシケタール系、アルキルパーエステル系、パーカーボネート系、328E（化薬アクゾ（株）製）や328EM（化薬アクゾ（株）製）等の混合硬化剤のような、公知公用のものが使用される。これらのラジカル硬化剤は、防食塗料組成物の（A）成分、（B）成分及び（C）成分の合計量100質量部に対して、0.1～6質量部の範囲で添加することができる。

[0031] 本発明における硬化促進剤としてはコバルト金属石鹼等の公知のものが使用できる。硬化促進剤として使用されるコバルト金属石鹼は特に限定されるものではないが、例えば、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルト、水酸化コバルト等が挙げられ、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルトが好ましい。添加量は防食塗料組成物の（A）成分、（B）成分及び（C）成分の合計量100質量部に対して、0.02～10質量部、好ましくは0.1～3.0質量部である。コバルト石鹼の添加量が0.02質量部以上であると、良好な速硬化性や乾燥性が得られる。また添加量が5.0質量部以下の場合、良好な可使時間および貯蔵安定性が得られる。

[0032] また、本発明の防食塗料組成物には、硬化促進を目的として、芳香族三級アミンを配合することができる。かかる芳香族三級アミンとしては、特に限定されることはなく、従来公知のものを使用することができる。芳香族三級アミンの例としては、N，N-ジメチルアニリン、N，N-ジエチルアニリン、N，N-ジメチル-p-トルイジン、N-メチル-N-β-ヒドロキシ

エチルアニリン、N-ブチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、N-メチル-N-β-ヒドロキシエチル-p-トルイジン、N-ブチル-N-β-ヒドロキシエチル-p-トルイジン、N-メチル-N-β-ヒドロキシプロピルアニリン、N-メチル-N-β-ヒドロキシプロピル-p-トルイジン、N,N-ジ(β-ヒドロキシエチル)アニリン、N,N-ジ(β-ヒドロキシプロピル)アニリン、N,N-ジ(β-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N,N-ジ(β-ヒドロキシプロピル)-p-トルイジン、N,N-ジイソプロピロール-p-トルイジン等が挙げられる。これら芳香族三級アミンは、単独又は組み合わせて用いることが可能である。これらの中でも、硬化性の観点から、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジ(β-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N,N-ジ(β-ヒドロキシプロピル)-p-トルイジン、N,N-ジイソプロピロール-p-トルイジンが好ましい。芳香族三級アミンを配合する場合、その配合量は、防食塗料組成物の(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計量100質量部に対して、0.02~10質量部が好ましく、0.1~5質量部がより好ましい。芳香族三級アミンの配合量が0.02質量部以上であると良好な低温硬化性が得られる。一方、芳香族三級アミンの配合量が10質量部以下であると、経済的である上、貯蔵安定性も良好である。

[0033] 光ラジカル開始剤としては、光増感剤であり具体的にはベンゾインアルキルエーテルのようなベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン、ベンジル、メチルオルソベンゾイルベンゾエートなどのベンゾフェノン系、ベンジルジメチルケタール、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン系、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン系等が挙げられる。これらの光ラジカル開始剤は、防食塗料組成物の(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計量100質量部に対して、0.1~6質量部の範囲で添加することが

できる。

[0034] 本発明の防食塗料組成物には、所望により、重合禁止剤を添加することができる。この重合禁止剤としては、不飽和ポリエステル樹脂に公知慣用されているもの、例えば、ハイドロキノン、トリハイドロベンゼン、ベンゾキノン、*p*-ベンゾキノン、メチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、*t*-ブチルハイドロキノン、カテコール、*t*-ブチルカテコール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール等が挙げられる。この重合禁止剤は、防食塗料組成物の（A）成分、（B）成分及び（C）成分の合計量100質量部に対して、1～1000ppmの範囲で添加することができる。

[0035] 本発明の防食塗料組成物には、充填材としては、酸化チタン、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、フライアッシュ、硫酸バリウム、タルク、クレー、ガラス粉末などのフィラーが使用できる。骨材としては、例えば、珪砂・砂利・碎石などが挙げられる。本発明の防食塗料組成物の（A）成分、（B）成分及び（C）成分の合計量100質量部に対して、好ましくは1～300質量部である。

[0036] 本発明の防食塗料組成物には、繊維補強材を使用することが出来る。使用される繊維補強材としては、例えば、ガラス繊維、アミド、アラミド、ビニロン、ポリエステル、フェノール等の有機繊維、カーボン繊維、金属繊維、セラミック繊維等の無機繊維が挙げられ、これらは一種類のみを単独で用いてもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。本発明の防食塗料組成物の（A）成分、（B）成分及び（C）成分の合計量100質量部に対して、好ましくは1～300質量部であり、より好ましくは5～200質量部である。

[0037] 本発明の防食塗料組成物には、ワックス類を添加してもよい。ワックスの具体的な例としては、石油系ワックス、オレフィン系ワックス、極性ワックス、特殊ワックスからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。石油系ワックスとしては、例えば、パラフィン系ワックス、マイクロクリスタ

リンワックスなどが挙げられる。オレフィン系ワックスとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。さらに極性ワックスとしては、これらの石油系ワックス、オレフィン系ワックスに極性基（水酸基・エステル基など）を導入したワックス類やオレイン酸・リノール酸・リノレン酸などの不飽和脂肪酸エステルなどが挙げられる。特殊ワックスとしては、ビックケミー社製の Byk LPS-6665 などが挙げられる。これらのワックスは、防食塗料組成物の（A）成分、（B）成分及び（C）成分の合計量 100 質量部に対して 0.01～2 質量部の範囲で添加することができる。これらのワックスを使用することで、防食塗料組成物が硬化する際に塗膜表面やライニング層表面に析出して酸素遮断剤として有効に働き、塗膜やライニング層の良好な表面乾燥性を得ることができる（表面の空気や酸素による硬化阻害等を防止できる）。

[0038] 本発明の防食塗料組成物には、性能を損なわない範囲で、有機顔料、無機顔料、染料等の着色剤や塩素化パラフィン、リン酸エステル、フタル酸エステル等の可塑剤、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛等金属酸化物系増粘剤、シリコン系やアクリル系、ポリマー系等の消泡剤、2（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系、2，4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、ベンゾエート系など公知のものが使用できる。更にヒンダードアミン系等の紫外線吸収剤が使用できる。これらは防食塗料組成物の（A）成分、（B）成分及び（C）成分の合計量 100 質量部に対して 0.01～10 質量部の範囲で添加することができる。

[0039] 本発明の防食塗膜が形成される対象物としては、金属表面を有する金属構造物であって、防食を必要とするものであれば特に限定されるものではないが、たとえば、船舶、橋梁等の海洋構造物、化学工場における重油などの燃料や原材料等の貯蔵タンク、化学薬品等の混合槽や反応槽、石油プラント等のプラントやダクト、脱硫・脱塩装置、パイプなどの鋼板または鋼製構造物、建築物の鋼性部分などに対して好適に適用することができる。金属構造物

は、通常鉄鋼製であるが、ステンレスやアルミ合金等の非鉄金属であってもよい。

[0040] 本発明における防食塗膜は、上記金属構造物の金属表面の上に形成され、当該金属表面は、素地調整が行われていてもよい。素地調整の方法はサンディング等のケレン処理、砂やグリットを使用したブラスト処理、高圧洗浄等のウォータージェット処理、薬液による酸処理や洗浄等の公知の方法で行われるが、下地との接着の観点からブラスト処理が好ましく、グリッドによるブラスト処理がさらに好ましい。

[0041] グリッドブラスト処理に使用する研磨剤としては、金属系と非金属系に分類される。金属系としては鋳鉄グリッド、高炭素鋳鋼グリッドがあり、非金属系としてはけい砂、銅スラグ、熔融アルミナなどがあるがこれらに限るものではない。

[0042] 素地調整の状態としては、ISO 8501-1の規格でSa 2 1/2以上の除錆度であることが好ましい。これ以上であると金属基材と塗膜の層間に存在する異物等の悪影響が無く、接着力を十分に維持できる。

[0043] 本発明における防食塗膜は、性能を損なわない範囲でプライマーを使用することができる。使用するプライマーは特に限定はしないが、エポキシ系、ウレタン系、ビニルエステル系プライマーが好ましく、特にビニルエステル系プライマーが好ましい。

[0044] 本発明における防食塗膜を形成する防食塗膜組成物の塗装方法は特に限定されないが、例えば、エアレススプレー、ローラー、刷毛、コテなどによる塗装が挙げられ、施工性、塗膜の均一性の観点から、エアレススプレーによる塗装が好ましい。

エアレススプレーによる塗装とは、塗料に高圧（例えば10～20MPa）をかけ、その塗料を空气中に吐出する時に空気との衝突により霧化し、それを被塗装物に吹き付ける塗装である。本発明の場合、ポンプ圧力比率は16：1～90：1が好ましく、25：1～75：1がより好ましく、40：1～50：1であることがさらに好ましい。上記圧力比の範囲であると、防

食塗料組成物の吐出量の調整や、霧化の状態の調整を良好に行うことができ、目的とする均一な防食塗膜が得られる。また、エアレス塗装ガンのホース径が9 mm(ϕ)以上であることが好ましい。9 mm(ϕ)以上であることにより、防食塗料組成物の吐出量の調整や、霧化の状態の調整を良好に行うことができ、目的とする均一な防食塗膜が得られる。

[0045] また、使用するスプレーチップは特に限定はされないが、GRACO社製のスイッチ・チップ(#163-529、531、533相当)の使用が望ましい。

さらに、ガン先から被塗面までの距離30~500 cm、塗布量0.7~10 kg/m²となる範囲でエアレススプレー塗装を行う。上記条件は、防食塗料組成物を単回塗布で乾燥状態の防食塗膜が500 μ m以上の単一層からなるように設定するものである。

[0046] 本発明における防食塗膜の厚みは乾燥状態で500 μ m以上であり、600 μ m以上が好ましく、800 μ m以上がより好ましい。更に防食塗料組成物を1回のみで金属表面に塗布、硬化を1回のみとし、重ね塗りはしないため、本発明の防食塗膜は単一層からなる。塗膜厚みが、500 μ m未満であると、耐熱性や耐水性が低下するため好ましくない。また防食塗膜が重ね塗り等によって層間を有すると、層間から膨れや剥離が発生するため好ましくない。

また、防食塗膜の厚みの上限は特に限定されないが、通常、5000 μ m以下、好ましくは3000 μ m未満である。5000 μ mを越えると硬化時又は使用中に塗膜にクラックを生じる可能性がある。

実施例

[0047] 以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、例中の「部」、「%」は質量基準を示す。

[0048] 〈合成例1〉

攪拌機、環流冷却器、ガス導入管、温度計を付した反応装置に、エピクロ

ンN-740（DIC株式会社製 フェノールノボラック型エポキシ樹脂：エポキシ当量180）：912g、アラルダイトAER-2603（旭化成イーマテリアルズ株式会社製 ビスフェノールA型エポキシ樹脂：エポキシ当量189）：410g、トリフェニルホスフィン：5.8g、ハイドロキノン：1.0g、メタクリル酸：623g、スチレン：349gを仕込み、空気を吹き込みながら90℃で20時間反応させ酸価が15mg KOH/gになった時点で反応を終了し、スチレン1030gを加えてビニルエステル樹脂（VE-1、重量平均分子量：1810）を得た。

[0049] （合成例2）

合成例1のトリフェニルホスフィンをテトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド：5.8gに変更した以外は、合成例1と同様の条件で行ってビニルエステル樹脂（VE-2、重量平均分子量1790）を得た。

[0050] 〈合成例3〉

攪拌機、環流冷却器、ガス導入管、温度計を付した反応装置にエピクロンN-740（DIC株式会社製 フェノールノボラック型エポキシ樹脂：エポキシ当量180）：782g、エピクロン152（DIC株式会社製 臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂：エポキシ当量360）：1042g、ナフテン酸クロム：5.8g、ハイドロキノン：1.0g、メタクリル酸：623g、スチレン：349gを仕込み、空気を吹き込みながら90℃で20時間反応させ酸価が15mg KOH/gになった時点で反応を終了し、スチレン1030gを加えてビニルエステル樹脂（VE-3、重量平均分子量1830）を得た。

[0051] 合成例1～3の樹脂を用い、表3に示す配合比（質量部）にて防食塗料組成物を調製した。

粘度・チクソインデックス試験、塗料安定性試験、塗膜厚み試験、乾燥後塗膜外観試験、片面熱水耐久試験を実施した。

[0052] <粘度・チクソインデックス試験>

実施例1～8及び比較例1～8の塗料組成物の粘度、チクソトロピックイ

ンデックスをRVF型粘度計（製品名 BROOKFIELD VISCOMETER、BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES社製、ロータNo. 6、温度25℃）を使用して測定した。粘度測定時の回転数は20rpmで行った。また、チクソトロピックインデックスは回転数2rpmの測定値に対する回転数20rpmの測定値の比より算出した。結果を表3に示す。

[0053] <塗料安定性試験>

実施例1～8及び比較例1～8の塗料組成物を40℃雰囲気中に3週間静置して、試験後の粘度・チクソインデックスを、上記と同型のRVF型粘度計を使用して測定した。結果を表3に示す。

[0054] ・防食塗膜の形成

実施例1～8及び比較例1～8の塗料組成物100質量部に対して、オクチル酸コバルト（製品名：コバルトO、昭和電工社製、金属含有量8質量%）1質量部、および空気硬化剤（昭和電工社製、パラフィンワックス）5質量部を配合して十分に攪拌混合した後に、化薬アクゾ株式会社製の硬化剤328Eを1質量部配合して十分に攪拌混合した。これをエアスプレー（GRACO社製、仕上げ塗装用ポンプ（2ボールピストンタイプ）、ホース口径9φ）を用いて、圧力比45：1で、グリッドブラスト処理による素地調整を行った鉄板の垂直面に吹き付け塗布した。塗布は、1回で塗布及び硬化、または1回塗布し硬化後に再度塗布する2回塗布及び硬化で行った。硬化温度は23℃で実施した。なお、2回塗布の場合の一層目、すなわち比較例6の一層目については、2層目との接着性を確保するために空気硬化剤を配合しなかった。

[0055] 試験板として、鉄板（215×115×3mm）を用いて、鉄板全面にプライマー塗布を行ったもの又は行わなかったものを用いた。グリッドブラスト処理は、素地調整程度がISO8501-1 Sa2 1/2となるように行った。硬化後1週間常温で養生した後以下の試験に供した。

[0056]

[表1]

<表1 比較例6（一層目）の防食塗膜組成>

	配合
防食塗膜組成物	100部
オクチル酸コバルト（金属含有量8%）	1.0部
328E	1.5部

※328E：化薬アクゾ（株）製（クメンハイドロパーオキシド、
t-ブチルパーオキシベンゾエート、アセト酢酸エチルを含有する混合
物）過酸化物

[0057] [表2]

<表2 実施例1～8、比較例1～5、7～8および比較例6（二層目）の防食塗膜組成>

	配合
防食塗膜組成物	100部
空気硬化剤	5.0部
オクチル酸コバルト（金属含有量8%）	1.0部
328E	1.5部

※328E：化薬アクゾ（株）製過酸化物

空気硬化剤：昭和電工（株）製 パラフィンワックススチレン溶液

[0058] 上記塗膜の膜厚は株式会社サンコウ電子研究所製の電磁式膜厚計UNIB
OY-Mを使用して測定した。測定値を表3に示す。

[0059] <乾燥後塗膜外観>

実施例1～7及び比較例1～8の硬化後の塗膜を、目視にて観察した。外
観観察は3段階評価として、3：タレは確認されなかった、2：タレが確認
されたが使用上問題の無い、1：タレが確認され作業性不良の場合とした。
結果を表3に示す。

[0060] <片面熱水耐久試験>

実施例1～7及び比較例1～8の硬化後の塗膜表面（180mm×85m
mサイズ）を、95±1℃の熱水で満たされた恒温水槽中に露出させた状態
で静置し、3か月後に試験片を取り外して、目視で外観を確認した。試験装
置としては、図1に示す構成のものを用いて行ったが、95±1℃の熱水に
曝露できる条件の装置であれば、どのようなものを用いてもよい。

外観観察は3段階評価として、3：異常無し、2：異常発生の兆候が認め
られるが使用上問題無い、1：膨れ、クラック等の異常があり使用不可とし
た。結果を表3に示した。

[0061] [表3]

表3

配合 (質量部)、工程		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	
(A) ビニルエチレン 樹脂組成物	VE-1 (中系触媒)	50	85			70	70	70	70	40	90	70	70	70	70	70	70	
	VE-2 (7中系触媒)			70														
	VE-3 (中系触媒)				50													
	RCF-2300A (2μm、シラン処理有)	50	15	30	30	30	30	30	30	60	10	30		30	30			
(B) 鱗片状ガラス	RCF-2300																30	
	(2μm、シラン処理無)																	
	RCF-160N				20							30						
	(5μm、シラン処理有)																	
	RCF-160																	
(C) 脂変剤 ヒュームドシリカ	(5μm、シラン処理無)																	
	PM-20L	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	アエロジル200								1									
	カルボン酸系					1												
(D) 脂変助剤	エチレングリコール								0.5									
消泡剤	KS-603	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
基材	プライマー塗布	有り			1000			無し			500			1000			有り	
膜厚 (μm)					1000						500			1000			400	
塗布回数 (回)		1			1						1			2			1	
試験結果	粘度 (dPa・s) /40℃/25℃	86 /3.9	81 /4.0	115 /5.2	95 /4.7	128 /5.4	98 /4.5	98 /4.5	105 /4.8	83 /3.9	67 /2.7	48 /1.0	85 /4.3	95 /4.1	102 /4.5	87 /4.4	92 /4.5	
	塗料安定性試験																	
	粘度 (dPa・s) /40℃/25℃	73 /3.6	76 /3.7	103 /5.0	83 /4.3	120 /5.2	83 /4.1	83 /4.1	100 /4.6	72 /3.5	53 /2.3	49 /1.0	73 /3.8	86 /3.9	93 /3.9	76 /3.8	81 /3.9	
	変化する (%)	-8	-8	-4	-9	-4	-9	-9	-4	-10	-15	0	-12	-5	-13	-14	-13	
	乾燥後塗膜外観	2	2	2	2	3	2	2	2	3	1	1	2	2	2	2	2	2

※PM-20L : (株) トクヤマ製 疎水性シリカ
 BYK-R605 : ビックケミー製 ポリカルボン酸系撥水剤
 KS-603 : 信越化学工業 (株) 製 シリコン系消泡剤
 アエロジル200 : 日本アエロジル(株)製 親水性シリカ

[0062] 表3の結果より、実施例1～8では安定性、塗膜外観、耐久性ともに良好な結果が得られた。これに対し、過剰量の鱗片状ガラスを含有する比較例1では良好な乾燥後塗膜外観が得られなかった。また、過少量の鱗片状ガラスを含有する比較例2やヒュームドシリカを含まない比較例3では、チクソインデックスが小さく、タレが発生するなどして、良好な塗膜外観が得られなかった。平均厚みの大きな鱗片状ガラスのみを含有する比較例4および7、シラン処理をしていない鱗片状ガラスを含有する比較例8、膜厚が薄い比較例5では、片面熱水耐久試験において膨れやクラック等が発生し防食塗膜の性能が不十分であった。また、二回塗布及び硬化を行った比較例6では、一回目と二回目の塗膜層間から?れや膨れが発生し、内容物汚染の観点からも良好な結果が得られないことが分かった。

[0063] なお、以下の表4は上記実施例で用いた鱗片状ガラスの粒径の分布及び平均厚みを示したものである。

[表4]

表 4

ガラスフレーク	表面 処理	平均厚み (μ m)	粒径 (μ m)				平均粒径 (μ m)
			1700~300	300~150	150~45	45	
RCF-160	なし	5	10>	65<		25>	160
RCF-2300	なし	2	80-20		20-60	25>	300
RCF-160N	アクリル	5	10>	65<		25>	160
RCF-2300A	アクリル	2	80-20		20-60	25>	300

符号の説明

[0064] 片面熱水耐久試験を行うための装置（恒温水槽）：M

温度制御手段：1

試験片設置箇所：2

恒温水槽内の熱水への塗膜表面設置箇所：3

熱水の水面：4

請求の範囲

- [請求項1] 金属表面上に形成された防食塗膜であって、
該防食塗膜は、
(A) ラジカル重合性不飽和単量体 20～50 質量%及びビニルエステル樹脂 50～80 質量%を含むビニルエステル樹脂組成物：
(B) 表面がシラン処理され、かつ平均厚みが0.1～3 μm 、平均粒径が50～600 μm である鱗片状ガラス：及び
(C) ヒュームドシリカ：
を含み、(A) 成分を49～84.5 質量%、(B) 成分を14～49.6 質量%及び(C) 成分を0.5～5 質量%で含む防食塗料組成物の硬化物であり、
硬化後の塗膜の厚みが500 μm 以上の単一層からなる防食塗膜。
- [請求項2] 前記(A) ビニルエステル樹脂組成物のビニルエステル樹脂が、ノボラック型ビニルエステル樹脂、ビスフェノール型ビニルエステル樹脂、臭素化ビニルエステル樹脂から選ばれる1種または2種以上である、請求項1に記載の防食塗膜。
- [請求項3] 前記(A) ビニルエステル樹脂組成物のビニルエステル樹脂が、リン系触媒、アンモニウム系触媒、有機酸クロム塩からなる群から選ばれる1種または2種以上の触媒により合成される、請求項1又は2に記載の防食塗膜。
- [請求項4] 前記(C) ヒュームドシリカが親水性ヒュームドシリカ及び／又は疎水性ヒュームドシリカである、請求項1～3のいずれかに記載の防食塗膜。
- [請求項5] 前記防食塗料組成物が、防食塗料組成物の(A) 成分、(B) 成分及び(C) 成分の合計量100質量部に対して、(D) ポリカルボン酸系揺変剤をさらに0.5～3質量部含む請求項1～4のいずれかに記載の防食塗膜。
- [請求項6] 前記金属表面がグリッドブラスト処理されている、請求項1～5の

いずれかに記載の防食塗膜。

[請求項7] 請求項1～5のいずれかに記載の防食塗膜を内壁面に有する金属製タンク。

[請求項8] 金属表面上に、

(A) ラジカル重合性不飽和単量体20～50質量%及びビニルエステル樹脂50～80質量%を含むビニルエステル樹脂組成物：

(B) 表面がシラン処理され、かつ平均厚みが0.1～3 μ mである鱗片状ガラス：及び

(C) ヒュームドシリカ：

を含み、(A)成分を49～84.5質量%、(B)成分を14～49.6質量%及び(C)成分を0.5～5質量%で含む防食塗料組成物を、単回塗布及び硬化することを含む、500 μ m以上の単一層からなる防食塗膜の形成方法。

[請求項9] 前記(A)ビニルエステル樹脂が、ノボラック型ビニルエステル樹脂、ビスフェノール型ビニルエステル樹脂、臭素化ビニルエステル樹脂から選ばれる1種または2種以上である、請求項8記載の500 μ m以上の単一層からなる防食塗膜の形成方法。

[請求項10] 前記(A)ビニルエステル樹脂組成物のビニルエステル樹脂が、リン系触媒、アンモニウム系触媒、有機酸クロム塩からなる群から選ばれる1種または2種以上の触媒により合成される、請求項8又は9に記載の500 μ m以上の単一層からなる防食塗膜の形成方法。

[請求項11] 前記(C)ヒュームドシリカが親水性ヒュームドシリカ及び／又は疎水性ヒュームドシリカである、請求項8～10のいずれかに記載の500 μ m以上の単一層からなる防食塗膜の形成方法。

[請求項12] 前記防食塗料組成物が、防食塗料組成物の(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計量100質量部に対して、(D)ポリカルボン酸系揺変剤をさらに0.5～3質量部含む、請求項8～11のいずれかに記載の500 μ m以上の単一層からなる防食塗膜の形成方法。

[請求項13] 前記金属表面がグリッドブラスト処理されている、請求項8～12のいずれかに記載の500 μ m以上の単一層からなる防食塗膜の形成方法。

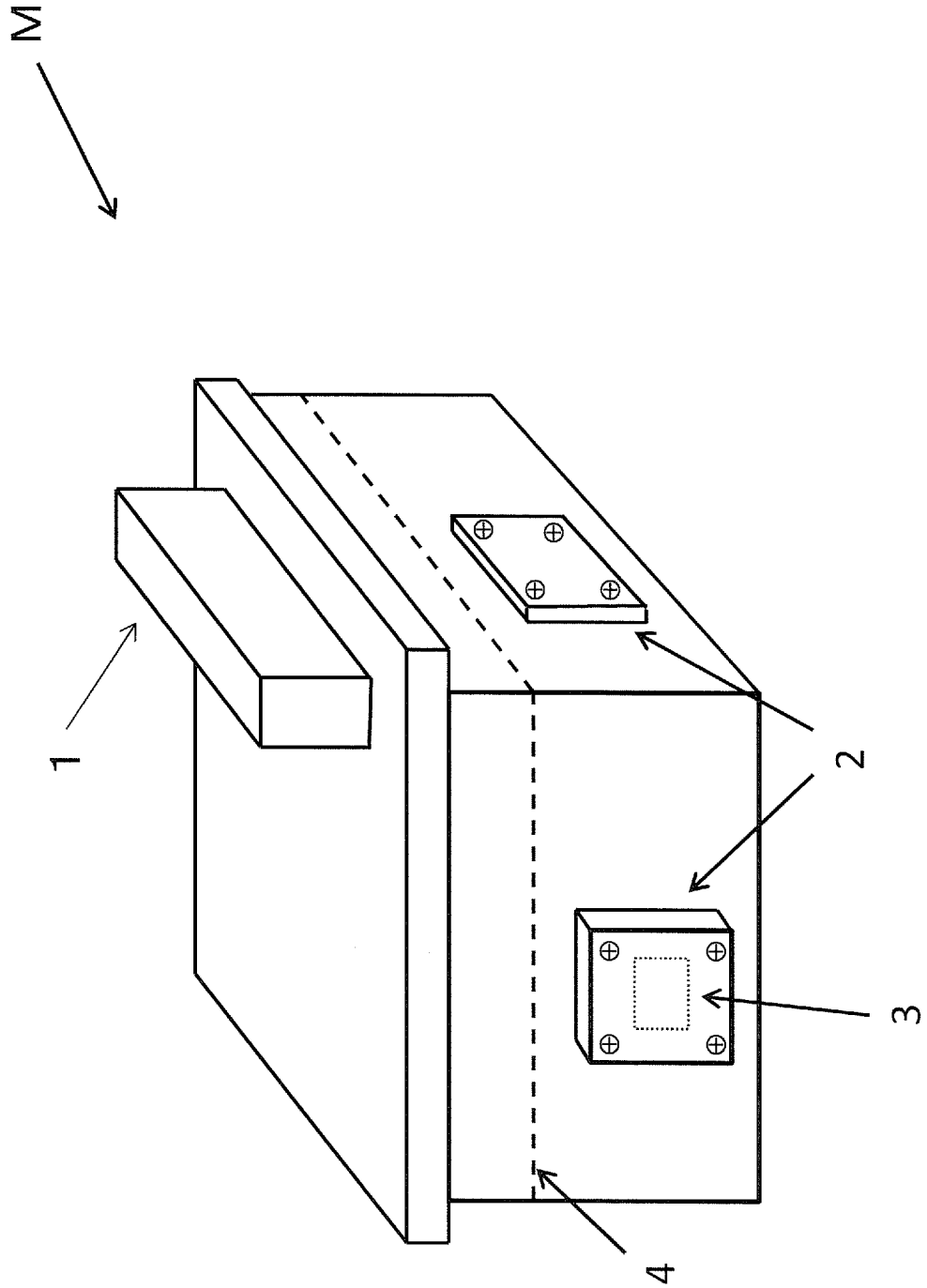
[請求項14] 金属表面上に、硬化後の塗膜の厚みが500 μ m以上の単一層からなる防食塗膜を形成するための防食塗料組成物であって、

(A) ラジカル重合性不飽和単量体20～50質量%及びビニルエステル樹脂50～80質量%を含むビニルエステル樹脂組成物：、

(B) 表面がシラン処理され、かつ平均厚みが0.1～3 μ mである鱗片状ガラス：、及び

(C) ヒュームドシリカ：
を含み、(A)成分を49～84.5質量%、(B)成分を14～49.6質量%及び(C)成分を0.5～5質量%で含む、防食塗料組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D163/10(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B1/02(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D5/08(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i, C23F11/00(2006.01)n 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) C09D163/10, B05D7/14, B05D7/24, B32B1/02, B32B27/30, C09D4/00, C09D5/08, C09D7/12, C23C26/00, C23F11/00 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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 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.
A	JP 7-138506 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 30 May 1995 (30.05.1995), claim 1; paragraphs [0002], [0004], [0018], [0020] (Family: none)	1-14
A	JP 2010-47683 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), claim 1; paragraphs [0018], [0050] & US 2011/0135943 A1 paragraphs [0025], [0058]; claim 1 & CN 102124063 A	1-14
A	JP 2001-240631 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 04 September 2001 (04.09.2001), claim 1; paragraphs [0001], [0021]; example 4 (Family: none)	1-14
☒ 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 26 April 2016 (26.04.16)		Date of mailing of the international search report 17 May 2016 (17.05.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053210

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 11-281603 A (NKK Corp.), 15 October 1999 (15.10.1999), paragraph [0009] (Family: none)	1-14
A	JP 9-59499 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 March 1997 (04.03.1997), comparative example 5 (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D163/10(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B1/02(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D5/08(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i, C23F11/00(2006.01)n

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. C09D163/10, B05D7/14, B05D7/24, B32B1/02, B32B27/30, C09D4/00, C09D5/08, C09D7/12, C23C26/00, C23F11/00

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

国際調査で利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 請求項の番号
A	JP 7-138506 A (日立化成工業株式会社) 1995.05.30, 【請求項1】、【0002】、【0004】、【0018】、【0020】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2010-47683 A (昭和高分子株式会社) 2010.03.04, 【請求項1】、【0018】、【0050】 & US 2011/0135943 A1, [0025]、[0058]、請求項1 & CN 102124063 A	1-14

☒ 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 6 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 6

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)

村松 宏紀

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

4 V

4 1 6 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求項の番号
A	JP 2001-240631 A (三井化学株式会社) 2001.09.04, 【請求項1】、 【0001】、【0021】、実施例4 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 11-281603 A (日本鋼管株式会社) 1999.10.15, 【0009】 (フ ァミリーなし)	1-14
A	JP 9-59499 A (日立化成工業株式会社) 1997.03.04, 比較例5 (フ ァミリーなし)	1-14