



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C09D 5/08, C01F 11/00, C01G 9/00, C01B 25/18</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/06492</p> <p>(43) 国際公開日 1999年2月11日(11.02.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03400</p> <p>(22) 国際出願日 1998年7月30日(30.07.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/206687 1997年7月31日(31.07.97) JP 特願平9/355274 1997年12月24日(24.12.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本化学工業株式会社 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒136-8515 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 Tokyo, (JP) 東邦顔料工業株式会社 (TOHO GANRYO KOGYO CO., LTD.)[JP/JP] 〒174-0043 東京都板橋区坂下3丁目36番5号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 永山高広(NAGAYAMA, Takahiro)[JP/JP] 〒136-8515 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社 研究開発本部内 Tokyo, (JP) 横山 稔(YOKOYAMA, Minoru)[JP/JP] 〒174-0043 東京都板橋区坂下3丁目36番5号 東邦顔料工業株式会社 開発部内 Tokyo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 曾我道照, 外(SOGA, Michiteru et al.) 〒100-0005 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)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: RUST-PREVENTIVE PIGMENT COMPOSITION AND RUST-PREVENTIVE PAINTS CONTAINING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 防錆顔料組成物およびこれを含有する防錆塗料</p> <p>(57) Abstract A rust-preventive pigment composition characterized by containing a white rust-preventive pigment and an inorganic anion exchanger of the general following formula (1): (3~4) [M₁]O.A1₂O₃ · [M₂] X_{2/m} · nH₂O (wherein M₁ and M₂ are each at least either Ca⁺² or Zn⁺²; X is at least one anion selected from among NO₂⁻, NO₃⁻ and MO₄²⁻; m is a valence of the anion; and n is 20 or less) as the main components.</p>		

(57)要約

白色系の防錆顔料と、下記一般式(1)：



(式中、 M_1 及び M_2 は Ca^{2+} 又は Zn^{2+} から選ばれた少なくとも1種であり、 X は NO_2^- 、 NO_3^- 又は MO_4^{2-} から選ばれた少なくとも1種のアニオンを表し、 m はアニオンの価数を表し、 n は20以下を示す。)で表される無機アニオン交換体を主成分とすることを特徴とする防錆顔料組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ			TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

明 細 書

防錆顔料組成物およびこれを含有する防錆塗料

技術分野

本発明は、金属の腐食を防止するために有用な無公害型の白色系の防錆顔料組成物及びこれを含有する防錆塗料に関する。

発明の背景

防錆顔料として、鉛丹、亜酸化鉛、シアナミド鉛、鉛酸カルシウム、塩基性硫酸鉛などの鉛塩系、塩基性クロム酸亜鉛カリウム、四塩基性クロム酸亜鉛、クロム酸バリウム、クロム酸カルシウム、クロム酸ストロンチウムなどのクロム酸塩系のものが主に用いられてきた。しかしながら、これらの防錆顔料は金属に対して優れた錆止め性を発揮するものの、健康障害や環境保全上の問題から次第にその使用が規制されるに至っている。

これらに代わる無公害型の防錆顔料として、リン酸亜鉛、リン酸カルシウムマグネシウム、リン酸チタン、リン酸シリカなどの金属リン酸塩系、トリポリリン酸アルミニウム、メタリン酸アルミニウムなどの縮合リン酸塩系、亜リン酸亜鉛、亜リン酸ストロンチウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸アルミニウムなどの亜リン酸塩系、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、ホウ酸バリウム、ホウ酸亜鉛等の無公害、無毒の防錆顔料が開発され一部実用化に至っている。しかしながら、なおもクロム塩系又は鉛塩系顔料に匹敵しうるものでないため一層強力な防錆力を有する顔料が要望され、例えば塩基性亜リン酸亜鉛（特開昭50-50297号公報）、ヒドロキシ亜リン酸亜鉛錯体（特開昭58-194725号公報）、亜リン酸亜鉛と亜鉛華との反応生成物による防錆顔料（特開昭57-109862号公報）、亜リン酸亜鉛カリウム系の防錆顔料（特開昭58-84109号公報、特開昭59-20466号公報）、亜リン酸亜鉛カルシウム系

(特開平3-111457号公報)、板状亜リン酸カルシウム系(特開平3-285808号公報)、縮合リン酸塩と亜鉛化合物および/またはホウ酸塩化合物の表面を化学修飾した防錆顔料(特開平2-151664号公報)、亜リン酸亜鉛又は/及び亜リン酸カルシウムにキレート能を有する有機リン化合物を含有させた防錆顔料(特開平6-93478号公報)、酸化亜鉛にキレート能を有する有機ホスホン酸で反応処理した防錆顔料及びこの防錆顔料とリン酸塩系または亜リン酸塩系の白色防錆顔料からなる防錆顔料(特開平6-122986号公報)等の無公害型白色防錆顔料が提案されている。

これら無公害型の防錆顔料は、ある程度の効果が期待できるものの、特に、自動車や電気器具等の塗装に用いられる電着塗料用およびPCM塗料用の無公害型の防錆顔料は、緊急の必要があるにも拘わらず、クロム酸塩や鉛塩に代わるものが未だ実用化されていない。

一方、これら防錆顔料を含有する塗料の面からみると、環境上の問題から、従来の溶剤系塗料に代わって、水性塗料への転換が要請されており、より防錆力を発揮する無公害型防錆塗料の開発が望まれている。

本発明者らは、前記事実に鑑み、無公害型の防錆顔料について鋭意研究を重ねた結果、白色系の防錆顔料と、 NO_2^- 、 NO_3^- 又は MO_4^{2-} を担持した無機アニオン交換体を主成分として含有する防錆顔料組成物が、優れた防錆力を有し、かつ安定した顔料特性を示すことを知見し、本発明を完成するに至った。

発明の要約

即ち、本発明は、無公害で優れた防錆性能を有する防錆顔料組成物およびこれを含む防錆塗料を提供することを目的とする。

本発明が提供しようとする防錆顔料組成物は、白色系の防錆顔料と、下記一般式(1)：



(式中、 M_1 及び M_2 は Ca^{2+} 又は Zn^{2+} から選ばれた少なくとも1種であり、 X は NO_2^- 、 NO_3^- 又は MO_4^{2-} から選ばれた少なくとも1種のアニオンを

表し、mはアニオンの価数を表し、nは20以下を示す。)で表される無機アニオン交換体を主成分とすることを構成上の特徴とする。

また、本発明が提供しようとする防錆塗料は、前記した防錆顔料組成物を主組成とする構成上の特徴とする。

発明の詳細な記載

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明に係る防錆顔料組成物は、白色系の防錆顔料と上記一般式(1)で表される無機アニオン交換体を主成分とするものである。

本発明で用いることができる防錆顔料としては、特に制限はなく、例えば有機質顔料及び無機質顔料いずれにでも適用できる。例えば、ニトリル系有機化合物顔料等の有機質防錆顔料、Mg、Ca、Ba、Sr、Zn又はAlの1種又は2種以上から選ばれたリンのオキシ酸金属塩、モリブデン酸塩、リンモリブデン酸塩、ホウ酸塩、ホウ珪酸塩及びリン珪酸塩、クロム酸塩及び鉛酸塩の1種又は2種以上の無機質防錆顔料が挙げられるが、本発明では環境上の問題からMg、Ca、Ba、Sr、Zn又はAlの1種又は2種以上から選ばれたリンのオキシ酸金属塩、モリブデン酸塩、リンモリブデン酸塩、ホウ酸塩、ホウ珪酸塩及びリン珪酸塩の白色系の防錆顔料が好ましく用いられる。

具体的には、リンのオキシ酸金属塩としては、Mg、Ca、Ba、Sr、Zn又はAlの1種又は2種以上から選ばれた亜リン酸金属塩、リン酸金属塩及び/又は縮合リン酸金属塩であって、亜リン酸金属塩としては、例えば亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウム、亜リン酸バリウム、亜リン酸ストロンチウム、亜リン酸亜鉛、亜リン酸アルミニウム、亜リン酸亜鉛カルシウム、亜リン酸亜鉛カリウム等が挙げられる。リン酸塩としては、例えば、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸バリウム、リン酸ストロンチウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛マグネシウム、リン酸亜鉛カルシウム、リン酸亜鉛カリウム等が挙げられる。縮合リン酸塩としては、ポリリン酸カルシウム、ポリリン酸マグネシウム、ポリリン酸亜鉛、ポリリン酸アルミニウム、メタリン酸マグ

ネシウム、メタリン酸カルシウム、メタリン酸バリウム、メタリン酸ストロンチウム、メタリン酸亜鉛、メタリン酸アルミニウム等が挙げられる。モリブデン酸塩としては、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸バリウム、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸マグネシウム、モリブデン酸ストロンチウム、モリブデン酸亜鉛カルシウム等及びモリブデン酸亜鉛カリウム等が挙げられる。

リンモリブデン酸塩としては、例えばリンモリブデン酸亜鉛、リンモリブデン酸カルシウム、リンモリブデン酸バリウム、リンモリブデン酸アルミニウム、リンモリブデン酸マグネシウム、リンモリブデン酸ストロンチウム及びモリブデン酸亜鉛カリウム等が挙げられる。

ホウ酸塩としては、例えばホウ酸亜鉛、ホウ酸カルシウム、ホウ酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸ストロンチウム、ホウ酸亜鉛カルシウム及びホウ酸亜鉛カリウム等が挙げられる。

ホウ珪酸塩としては、例えばホウ珪酸亜鉛、ホウ珪酸カルシウム、ホウ珪酸バリウム、ホウ珪酸アルミニウム、ホウ珪酸マグネシウム、ホウ珪酸ストロンチウム、ホウ珪酸亜鉛カリウム、ホウ珪酸亜鉛カルシウムストロンチウム及びホウ珪酸カルシウムストロンチウム亜鉛等が挙げられる。

リン珪酸塩としては、例えばリン珪酸亜鉛、リン珪酸カルシウム、リン珪酸バリウム、リン珪酸アルミニウム、リン珪酸マグネシウム、リン珪酸ストロンチウム、リン珪酸亜鉛カリウム、リン珪酸亜鉛カルシウム及びリン珪酸カルシウムストロンチウム亜鉛等が挙げられる。

これらの化合物は、1種又は2種以上で用いられ、また、正塩、塩基性塩又は複合塩のいずれであってもよく、また、含水物又は無水物のいずれであってもよい。

上記一般式(1)で表される無機アニオン交換体の式中、Xの種類としては、例えば OH^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 MO_4^{2-} 、 CrO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 NO_3^- 及び NO_2^- 等が挙げられるが、本発明では、 Fe^{2+} の不動態形成作用においては NO_3^- 、 NO_2^- 及び MO_4^{2-} が特に好ましい。mはアニオンの価数を表し、n

は20以下を示すものである。また、その性質上、多くの場合、Xが全て1種で占めることはなく、複合アニオンで構成される。

かかる無機アニオン交換体の製造方法としては、公知の製造方法に従えばよく、例えば、カルシウム塩であれば、アルミン酸ソーダと、可溶性カルシウム塩及び／又はアルカリ金属塩と、消石灰とからなる原料を用いて結晶化させる方法（特開平7-33430号公報）、又はCaO-Al₂O₃系化合物と、可溶性カルシウム塩及び／又は消石灰とを液中で反応させ、次いで結晶化させる方法（特開平7-33431号公報）等が挙げられ、亜鉛塩であれば、アルミン酸ソーダと、可溶性亜鉛塩とからなる原料を用いて結晶化させる方法等が挙げられるが、これらに限定するものではない。

無機アニオン交換体の含有量は、顔料組成物中、0.5～20重量%、好ましくは1～10重量%である。含有量が0.5重量%より小さくなると、防錆性能が発揮されず、一方、20重量%より大きくなっても、その効果が飽和するばかりでなく、特に水性塗料とした場合、塗膜の性能及び耐水性及び塗料安定性が悪くなる傾向があり、原料自体も高価なこともあって経済的でない。

本発明の防錆顔料組成物を得るには、上記割合に均一な組成配合となるように、湿式法或いは乾式法による強力な剪断力が作用する機械的手段にて調製される。湿式法は、ボールミル、ディスパーミル、ホモジナイザー、振動ミル、サンドグラインドミル、アトライター及び強力攪拌機等の装置にて操作される。一方、乾式法では、ハイスピードミキサー、スーパーミキサー、ターボスフェアミキサー、ヘンシェルミキサー、ノウターミキサー及びリボンブレンダー等の装置を用いることができる。なお、これら均一配合操作は、例示した機械的手段に限定されるものではない。また、所望によりジェットミル等で粉碎処理して粒度調整を行っても差し支えない。

上記した防錆顔料は所望により酸性リン酸エステル又は／及びキレート能を有するホスホン酸、又はその誘導体から選ばれた有機リン酸化合物で表面処理したものであってもよい。

酸性リン酸エステルとしては、例えばメチルアシッドホスフェート、ジメチル

アシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ジエチルアシッドホスフェート、メチルエチルアシッドホスフェート、正-またはイソ-プロピルアシッドホスフェート、正-またはイソ-ジプロピルアシッドホスフェート、メチルブチルアシッドホスフェート、エチルブチルアシッドホスフェート、プロピルブチルアシッドホスフェート、正-またはイソ-オクチルアシッドホスフェート、正-またはイソ-ジオクチルアシッドホスフェート、正-デシルアシッドホスフェート、正-ジデシルアシッドホスフェート、正-ラウリルアシッドホスフェート、正-ジラウリルアシッドホスフェート、正-またはイソ-セシルアシッドホスフェート、正-またはイソ-ジセシルアシッドホスフェート、正-ステアリルアシッドホスフェート、正-またはイソ-ジステアリルアシッドホスフェート、アリルアシッドホスフェート、ジアリルアシッドホスフェートなどが挙げられ、これら化合物のMg、Ca、Sr、Ba、Zn又はAlから選ばれた1種又は2種以上の金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

キレート能を有するホスホン酸の化合物としては、例えばアミノアルキレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラアルキレンホスホン酸、アルキルメタン-1-ヒドロキシ-1, 1-ジホスホン酸又は、2-ヒドロキシホスホノ酢酸などが代表的な化合物として挙げられる。このうちアミノアルキレンホスホン酸としては、例えば、ニトリロトリスチレンホスホン酸、ニトリロトリスプロピレンホスホン酸、ニトリロジエチルメチレンホスホン酸、ニトリロプロピルビスメチレンホスホン酸等が挙げられる。エチレンジアミンテトラアルキレンホスホン酸としては、例えば、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラエチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラプロピレンホスホン酸等が挙げられる。アルキレン-1-ヒドロキシ-1, 1-ジホスホン酸としては、例えば、メタン-1-ヒドロキシ-1, 1-ジホスホン酸、エタン-1-ヒドロキシ-1, 1-ジホスホン酸、プロパン-1-ヒドロキシ-1, 1-ジホスホン酸等が挙げられ、これら化合物のMg、Ca、Sr、Ba、Zn又はAlから選ばれた1種又は2種以上の金属塩であってもよいが、これら化合物に限定されるものではない。

また、上記の酸性リン酸エステルとキレート能を有するホスホン酸の化合物を1種または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

防錆顔料に対する酸性リン酸エステル又は／およびキレート能を有するホスホン酸の配合量は、用いる化合物の物性や種類等によって一様ではないが、通常0.1～30重量%、好ましくは、1～10重量%である。

また、該顔料組成物を塗料化した場合に、良好な塗膜特性を与える目的で、所望により、酸化亜鉛と併用してもよい。この場合、酸化亜鉛の含有量は、顔料組成物中、10～60重量%の範囲で含有させればよい。更に、酸化亜鉛は、上記の酸性リン酸エステル又は／及びキレート能を有するホスホン酸、又はその誘導体から選ばれた有機リン酸化合物、或いは、白色不溶性の微細な金属酸化物、含水酸化物、シリカ、金属シリケートで表面処理されたものであっても差し支えない。

また、本発明に係る顔料組成物よりなる防錆顔料を使用するに当り、必要に応じ、亜硝酸金属塩及びその他助剤成分と併用してもよい。

なお、本発明の防錆顔料組成物は、必要に応じて分散性を改善する目的で高級脂肪酸またはその誘導体、界面活性剤、シランカップリング剤でさらに表面処理したものであってもよい。

本発明の防錆塗料は、防錆顔料と無機アニオン交換体を主組成とする防錆顔料を塗料ビヒクルに含有させてなるものである。塗料ビヒクルとは、顔料を分散させる媒体を言う。即ち、塗膜形成成分である重合油、天然または合成樹脂、繊維素やゴムの誘導体等の高分子物質やそれらを溶剤に溶解させたものである。

本発明で用いる塗料ビヒクル樹脂としては、例えばフェノール樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、グアナジン樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミン樹脂、アクリル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ケイ素樹脂、フッ素樹脂、アミノ樹脂、ビニル樹脂等が挙げられ、これらは必要に応じ、混合系または変性された樹脂であっても差し支えない。また、希釈剤としては、水、アルコール類、ケトン類、ベンゼン類、トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素類、液化パラフィン、ミネラルスピリットの如き脂肪族炭化水素

類など、一般的に塗料で用いられている溶剤が適用できる。

塗料ビヒクルに対する本発明の防錆顔料の配合量は、通常0.3～30重量%、好ましくは1～20重量%である。配合量が0.3重量%より小さくなると防錆力が低くなり、30重量%より大きくなると、塗料粘性が高くなり、好ましい塗料特性が得られなくなる。

本発明に係る防錆塗料は、刷毛やローラー塗り、スプレー塗装、静電気塗装、ロールコーター、カーテンフローコーター、ディッピング塗装や電着塗装等に供することができる。

本発明に係る防錆顔料組成物は、白色系の無公害型の防錆顔料と、塩素イオンを捕捉し防錆効果のある無機アニオン交換体を主成分とすることから、無公害、低毒性に加え優れた防錆力を有し、顔料特性はもちろんこれを塗料化した場合の塗料の安定性にも優れている。

本発明の防錆顔料組成物の強力な防錆機構については、未だ解明に至っていないが、おそらく無機アニオン交換体の強力な陰イオン交換能による塩素イオン等の腐食因子の捕捉、更にはCaやZnの塩基として或いは犠牲電極としての作用、亜硝酸イオン、硝酸イオン及びモリブデン酸イオンのクロム酸の如きの不働態形成作用と、防錆顔料が本来持つ防錆作用とが相俟って強力な防錆性能を発揮すると考えられる。

実施例

以下、本発明を実施例において詳細に説明するが本発明は、これらに限定されるものではない。

<無機アニオン交換体試料の種類>

無機アニオン交換体試料は、下記一般式(1)で示される無機アニオン交換体の中、表1の組成のものを用いた。



表 1

試料名	M ₁ の種類	M ₂ の種類	Xの種類
A	Ca	Ca	NO ₂ ⁻
B	Ca	Ca	NO ₃ ⁻
C	Ca	Ca	MO ₄ ²⁻
D	Zn	Zn	NO ₂ ⁻
E	Zn	Zn	NO ₃ ⁻
F	Zn	Zn	MO ₄ ²⁻

(実施例 1～4)

表 1 に示した無機アニオン交換体試料 A とリン酸亜鉛とを表 2 に示した配合量割合で混合し、ハイスピードミキサーにて、10000 rpm で 5 分間乾式混合して防錆顔料を調製した。

得られた各防錆顔料 1 g を水道水 100 mL にスターラーで 400～500 rpm で攪拌した後、5 日間静置し、濾過した。次いで脱脂及び研磨した SPCC-S D 鋼板に、濾液 5 mL をそれぞれスポットした。

(比較例 1)

無機アニオン交換体無添加の防錆顔料を調製し、鋼板に濾液をスポットした。

表 2

	防錆顔料	
	リン酸亜鉛 配合量(wt%)	無機アニオン交換体 試料 A 配合量(wt%)
実施例 1	99.5	0.5
実施例 2	99.0	1
実施例 3	98.0	2
実施例 4	80.0	20
比較例 1	100	—

<一次防錆性能の評価>

濾液のスポット後、経時的な鋼板表面の視覚観察により防錆性能を評価し、そ

の結果を表3に示した。

なお、表中の記号は以下のことを示す。

◎:錆の発生が全くない。

○:全面積の10%以下で錆が発生

△:全面積の10%以上で錆が発生

×:全面積で錆が発生。

表 3

		2日後	4日後	7日後
実施例1	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
実施例2	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
実施例3	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
実施例4	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
比較例1	鋼板表面の状態	×	×	×

実施例5～8

表1に示した無機アニオン交換体試料Bと亜リン酸カルシウムとを表4に示した配合量割合で混合し、ハイスピードミキサーにて、10000rpmで5分間乾式混合して防錆顔料を調製した。

得られた各防錆顔料1gを水道水100mLにスターラーで400～500rpmで攪拌した後、7日間静置した。次いで、濾過、脱脂及び研磨したSPCC-SD鋼板に、濾液5mLを鋼板にスポットした。

比較例2

無機アニオン交換体無添加の防錆顔料を調製し、鋼板に濾液をスポットした。

表 4

	防錆顔料	
	亜リン酸カルシウム 配合量(wt%)	無機アニオン交換体 試料B配合量(wt%)
実施例 5	99.5	0.5
実施例 6	99.0	1
実施例 7	98.0	2
実施例 8	80.0	20
比較例 2	100	—

<一次防錆性能の評価>

濾液のスポット後、経時的な鋼板表面の視覚観察により防錆性能を評価し、その結果を表5に示した。

なお、表中の記号の定義は表2におけるのと同様である。

表 5

		2日後	4日後	7日後
実施例 5	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
実施例 6	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
実施例 7	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
実施例 8	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
比較例 2	鋼板表面の状態	○	△	×

実施例 9～12

表1に示した無機アニオン交換体試料Cとモリブデン酸亜鉛とを表6に示した配合量割合で混合し、ハイスピードミキサーにて、10000rpmで5分間乾式混合して防錆顔料を調製した。

得られた各防錆顔料1gを水道水100mLにスターラーで400～500r

p mで攪拌した後、7日間静置した。次いで、濾過、脱脂及び研磨したSPCC-SD鋼板に、濾液5 mLを鋼板にスポットした。

比較例3

無機アニオン交換体無添加の各種防錆顔料を実施例9～12と同様な操作で、鋼板にスポットした。

表 6

	防錆顔料	
	モリブデン酸亜鉛 配合量(wt%)	無機アニオン交換体 試料C配合量(wt%)
実施例9	99.5	0.5
実施例10	99.0	1
実施例11	98.0	2
実施例12	80.0	20
比較例3	100	—

<一次防錆性能の評価>

濾液のスポット後、経時的な鋼板表面の視覚観察により防錆性能を評価し、その結果を表7に示した。

なお、表中の記号の定義は表2におけるのと同様である。

表 7

		2日後	4日後	7日後
実施例9	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
実施例10	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
実施例11	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
実施例12	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
比較例3	鋼板表面の状態	△	×	×

実施例 13～19

各種の防錆顔料と表 1 に示した各種の無機アニオン交換体試料とを表 8 に示した割合で配合し、ハイスピードミキサーを 2000 rpm で、5 分間操作して、各防錆顔料組成物を調製した。

得られた各防錆顔料 1 g を水道水 100 mL にスターラーで 400～500 rpm で攪拌した後、7 日間静置した。次いで、濾過、脱脂及び研磨した SPCC-S D 鋼板に、濾液 5 mL を鋼板にスポットした。

比較例 4～10

無機アニオン交換体無添加の各種防錆顔料を実施例 13～19 と同様な操作で、鋼板にスポットした。

表 8

	防 錆 顔 料	
	防錆顔料の種類 (配合量 ; wt %)	無機アニオン交換体試料の種類 (配合量 ; wt %)
実施例 13	リンモリブデン酸亜鉛 (99.5)	試料 A (0.5)
実施例 14	矽酸亜鉛 (99.0)	試料 B (1.0)
実施例 15	矽珪酸カルシウム (98.0)	試料 A (2.0)
実施例 16	リン珪酸カルシウム (97.0)	試料 B (3.0)
実施例 17	亜リン酸亜鉛 (96.0)	試料 D (4.0)
実施例 18	ホリン酸アルミニウム (94.0)	試料 E (6.0)
実施例 19	リンモリブデン酸アルミニウム (91.0)	試料 F (9.0)
比較例 4	リンモリブデン酸亜鉛 (100)	—
比較例 5	矽酸亜鉛 (100)	—
比較例 6	矽珪酸カルシウム (100)	—
比較例 7	リン珪酸カルシウム (100)	—
比較例 8	亜リン酸亜鉛 (100)	—
比較例 9	ホリン酸アルミニウム (100)	—
比較例 10	リンモリブデン酸アルミニウム (100)	—

<一次防錆性能の評価>

濾液のスポット後、経時的な鋼板表面の視覚観察により防錆性能を評価し、その結果を表 9 に示した。

なお、表中の記号の定義は表 2 におけるのと同様である。

表 9

		2日後	4日後	7日後
実施例13	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
実施例14	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
実施例15	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
実施例16	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
実施例17	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
実施例18	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
実施例19	鋼板表面の状態	◎	◎	◎
比較例 4	鋼板表面の状態	○	×	×
比較例 5	鋼板表面の状態	○	×	×
比較例 6	鋼板表面の状態	○	×	×
比較例 7	鋼板表面の状態	○	×	×
比較例 8	鋼板表面の状態	○	×	×
比較例 9	鋼板表面の状態	○	×	×
比較例10	鋼板表面の状態	○	×	×

実施例 1～19、比較例 1～10 で得た 防錆顔料組成物の塗料を作成して、塗料分散性および防錆性能を評価し、その結果を表 11 に示す。なお、防錆顔料を配合していない塗料をブランク試料（比較例 11）とした。

(1) 防錆塗料の調製

表 10 に示す組成の主剤に硬化剤を添加して、ペイントコンディショナー法にて常乾型エポキシ樹脂塗料を調製した。

表 10

主剤の成分	配合割合
エピコート10075 ¹⁾	41.665
キシリ/メチルエチルケトン(1/1:v/v)	21
防錆顔料	7.8
炭酸カルシウム	5.0
酸化チタン	2.5
ガラスビーズ	80
硬化剤の成分	配合割合
トーマイド410-N ²⁾	48.075
キシリ/イソブタン-ル(7/3:v/v)	10

1) エピコート100×75 (油化シェルエポキシ製: 不揮発分; 75%)

2) トーマイド410-N (富士化成工業製: 不揮発分; 65%)

(2) 塗装板の調製

上記の防錆塗料を70×150×0.7mmのテストパネル製、SPCC-S D鋼板に乾燥塗装膜厚が30～35μmになるようにバーコーターにて塗布し、25℃、湿度60%の恒温恒湿器で1週間乾燥させて塗装鋼板を得た。

(3) 塗料分散性の評価

(1)で調製した試料をJIS K5101に準ずるグラインドゲージにて防錆顔料の分散度合を評価した。その結果を表11に示した。

表11において、評価は次の基準で行った。

良: 10μm以下の分散

可: 10～50μmの分散

不可: 50μm以上の分散

(4) 防錆試験

(2)で調製した塗装鋼板を裏面および端面を3M社スコッチブランドテープでマスキングした後、クロスカットして塩水噴霧試験機にセットし、防錆試験を行った。

(5) 防錆性能の評価

塩水噴霧試験400時間における結果を下記の5段階評価法により評価し、防錆顔料の防錆効果を判定した。

評価5：クロスカット部以外の錆発生が全くなく、ブリストアもない。

評価4：クロスカット部から片側2mm以内に錆が発生、ブリストアもない。

評価3：クロスカット部から片側6mm以内に錆および部分的にブリストアが発生。

評価2：クロスカット部から片側12mm以内に錆および部分的にブリストアが発生。

評価1：鋼板全体に錆およびブリストアが発生。

表 11

	顔料分散性	防錆能の評価
実施例 1	良	5
実施例 2	良	5
実施例 3	良	5
実施例 4	良	5
実施例 5	良	5
実施例 6	良	5
実施例 7	良	5
実施例 8	良	5
実施例 9	良	5
実施例 10	良	5
実施例 11	良	5
実施例 12	良	5
実施例 13	良	5
実施例 14	良	5
実施例 15	良	5
実施例 16	良	5
実施例 17	良	5
実施例 18	良	5
実施例 19	良	5

比較例 1	良	1
比較例 2	良	3
比較例 3	良	3
比較例 4	良	3
比較例 5	良	3
比較例 6	良	2
比較例 7	良	2
比較例 8	良	3
比較例 9	良	2
比較例 1 0	良	2
比較例 1 1	—	1

産業上の利用可能性

以上のとおり、本発明の防錆顔料組成物は、無公害型の白色系の防錆顔料と無機アニオン交換体を主組成とすることから無公害で優れた防錆力を発揮し、安定した顔料特性を有する。従って、各種金属の防食用の防錆顔料として、また該顔料組成物を含有する塗料は防錆塗料として有用である。

請求の範囲

1. 白色系の防錆顔料と、下記一般式(1)：



(式中、 M_1 及び M_2 は Ca^{2+} 又は Zn^{2+} から選ばれた少なくとも1種であり、 X は NO_2^- 、 NO_3^- 又は MO_4^{2-} から選ばれた少なくとも1種のアニオンを表し、 m はアニオンの価数を表し、 n は20以下を示す。)で表される無機アニオン交換体を主成分とすることを特徴とする防錆顔料組成物。

2. 白色系の防錆顔料は、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 Sr 、 Zn 又は Al の1種又は2種以上から選ばれたリンのオキシ酸塩、モリブデン酸塩、リンモリブデン酸塩、ホウ酸塩、ホウ珪酸塩及びリン珪酸塩の1種又は2種以上である請求項1記載の防錆顔料組成物。

3. 無機アニオン交換体は、顔料組成物中0.5～20重量%の範囲で含有するものである請求項1又は2記載の防錆顔料組成物。

4. 請求項1、2又は3記載の防錆顔料組成物を含有することを特徴とする防錆塗料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C09D5/08, C01F11/00, C01G9/00, C01B25/18

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)

Int.Cl⁶ C09D5/08, C01F11/00, C01G9/00, C01B25/18, B01J39/02, 39/08

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

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, 5-43211, A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 23 February, 1993 (23. 02. 93), Claims ; Examples (Family: none)	1-4

 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 document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search
 22 September, 1998 (22. 09. 98)

 Date of mailing of the international search report
 6 October, 1998 (06. 10. 98)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl⁶ C09D 5/08, C01F 11/00, C01G 9/00, C01B 25/18

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 (IPC))
 Int.Cl⁶ C09D 5/08, C01F 11/00, C01G 9/00, C01B 25/18,
 B01J 39/02, 39/08

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-43211, A (日本化学工業株式会社), 23. 2月. 1993 (23. 02. 93), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4

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」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

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

国際調査を完了した日
22. 09. 98

国際調査報告の発送日
06.10.98

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 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)
 中田とし子  4J 8017
 電話番号 03-3581-1101 内線 3458