

(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  
2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/119784 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C09D 183/02* (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)  
*B05D 7/14* (2006.01) *C09D 5/10* (2006.01)  
*B05D 7/24* (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052451
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 3 日(03.02.2014)
- (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 2013-019446 2013 年 2 月 4 日(04.02.2013) JP
- (71) 出願人: 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号 Hyogo (JP). NKMコーティングス株式会社(NKM COATINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1440045 東京都大田区南六郷三丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 北島 昌和(KITAJIMA, Masakazu); 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号 NKMコーティングス株式会社技術本部内 Hyogo (JP). 松田 英樹(MATSUDA, Hideki); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎

ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 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, LT, 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, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PRIMARY ANTI-CORROSIVE COATING COMPOSITION, AND COATED STEEL STRUCTURE WHICH HAS BEEN COATED WITH SAME

(54) 発明の名称: 一次防錆塗料組成物、及びそれを塗装してなる塗装鋼構造物

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: an inorganic zinc shop primer composition which has excellent weldability and an excellent anti-corrosion property and has no problem in the thermal cutting of a coated steel structure having, formed thereon, a coating film made from the inorganic zinc shop primer composition; and a coated steel structure manufactured by coating the primer composition onto a steel structure. The present invention is an inorganic zinc shop primer composition comprising: (A) an inorganic binder component comprising (a1) an organosilicate and/or a condensation product component thereof and (a2) colloidal silica; (B) a zinc powder having an average particle diameter of 0.5 to 10  $\mu\text{m}$ ; and (C) an extender pigment comprising (c1) a silica powder having an average particle diameter of 1 to 10  $\mu\text{m}$  and (c2) an extender pigment comprising at least one component selected from the group consisting of feldspar and kaolin and having an average particle diameter of 10  $\mu\text{m}$  or less.

(57) 要約: 本発明は、溶接性と防食性に優れ、無機ジンクショッププライマー組成物からなる塗膜が形成された塗装鋼構造物の溶断においても問題のない無機ジンクショッププライマー組成物、及び該プライマー組成物を鋼構造物に塗装してなる塗装鋼構造物を提供することを課題とするものである。本発明は、オルガノシリケート及び/又はその縮合物成分 (a1) と、コロイダルシリカ (a2) とを含む無機系バインダー成分 (A)、平均粒子径 0.5 ~ 10  $\mu\text{m}$  の亜鉛末 (B)、並びに平均粒子径 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  のシリカ粉 (c1) と、長石及びカオリンからなる群より選ばれる少なくとも一種の平均粒子径 10  $\mu\text{m}$  以下の体質顔料 (c2) とを含む体質顔料 (C) を含む無機ジンクショッププライマー組成物である。

WO 2014/119784 A1

## 明 細 書

発明の名称：

一次防錆塗料組成物、及びそれを塗装してなる塗装鋼構造物

### 技術分野

[0001] 本発明は、無機ジンクショッププライマー組成物、及びそれを鋼構造物に塗装してなる塗装鋼構造物に関し、さらに詳しくは、本発明は、溶接性と防食性に優れ、さらに溶断性にも優れた無機ジンクショッププライマー塗膜を鋼構造物に形成しうる無機ジンクショッププライマー組成物、及びそれを鋼構造物に塗装してなる塗装鋼構造物に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、船舶、橋梁、タンク、プラント等の建造に使用される鋼構造物は、加工や組立期間中の錆の発生を防止するため、予め鉄鋼表面に速乾性で、且つ防食性、耐熱性、可撓性、溶接特性など多岐にわたる特性に優れた一次防錆プライマー、いわゆる無機ジンクショッププライマーを塗装し、加工組立の終了後に2次表面処理を行ない、下塗、中塗及び上塗塗装を行なうのが一般的である。この無機ジンクショッププライマーは、塗膜中に含有する亜鉛末と素材鉄表面との間の電気化学的作用に基づく、優れた防食性を有することを特徴とするものである。

[0003] 無機ジンクショッププライマーは、加工組立の溶接や溶断の際に、該プライマーに含まれる有機成分の燃焼ガスにより、溶接部にピットやブローホール（気泡）等の溶接欠陥が発生し、該溶接欠陥が大きくなったり、該プライマー塗膜の熱損傷部の幅が大きくなったりするという問題があった。また、無機ジンクショッププライマーが塗装された鋼構造物は、溶接箇所の塗装された裏面において、熱負荷を受けた部分の防食性が劣ることがあった。なお、本明細書では、上記塗装された裏面の防食性を「溶接部裏面防食性」と表現することがある。

[0004] 上記溶接欠陥を少なくする方法として、無機ジンクショッププライマーの

平均乾燥膜厚を  $15\ \mu\text{m}$  未満の薄膜にする検討が行われている。例えば、特許文献 1 には、膜厚を  $6\sim 10\ \mu\text{m}$  程度にすることにより溶接欠陥を改善する方法が開示されているが、このような薄膜の無機ジンクショッププライマーが塗装された塗装鋼構造物は、赤錆が発生しやすくなるという新たな問題が生じた。上記薄膜における赤錆発生を抑制するために、無機ジンクショッププライマー組成物中の亜鉛末を多くした場合は、白錆が多く発生してしまい、上塗り塗装時にはこれを除去する必要がある、工数の増大が問題となった。

[0005] また、特許文献 2 には、テトラアルコキシシリケート、アルキルトリアルコキシシリケート及び／又はそれらの加水分解初期縮合物 (A)、酸性の水分散型コロイダルシリカ (B)、亜鉛末 (C) 並びにシリカ粉、ルチル粉、合成ルチル粉、クロム粉及びジルコン粉から選ばれる灼熱減量が 2 重量%以下の粉末 (D) を含有する鋼材用一次防錆塗料が開示されている。この塗料を用いることにより、上記の溶接性は大幅に改良されるが、例えば、粉末 (D) としてシリカ粉のみを用いた場合、溶断性が劣るという問題があった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献 1：特開平 6－210240 号公報

特許文献 2：特開平 3－79675 号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、溶接性と、薄膜における防食性に優れた塗膜を形成できる無機ジンクショッププライマー組成物であって、該塗膜が形成された塗装鋼構造物の溶断性も良好となる無機ジンクショッププライマー組成物、及び該プライマー組成物を鋼構造物に塗装してなる塗装鋼構造物を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、前記目的を達成するべく鋭意検討を行い、特定の範囲の平均粒子径の亜鉛末及び体質顔料を含む無機ジンクショッププライマー組成物が、良好な溶接性と防食性を示し、該プライマー組成物を鋼構造物に塗装してなる塗装鋼構造物は、溶断性にも優れていることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて、完成されたものである。

[0009] 本発明は、以下の無機ジンクショッププライマー組成物、及び該プライマー組成物を鋼構造物に塗装してなる塗装鋼構造物を提供するものである。

[0010] 項 1. 無機系バインダー成分 (A) のシリカ換算質量、亜鉛末 (B) の質量及び体質顔料 (C) の質量の総質量を基準として、シリカ換算質量で 9 ~ 19 質量%の無機系バインダー成分 (A)、61 ~ 79 質量%の亜鉛末 (B)、及び 8 ~ 23 質量%の体質顔料 (C) を含んでなる無機ジンクショッププライマー組成物であって、

前記無機系バインダー成分 (A) が、該無機系バインダー成分 (A) のシリカ換算質量の総質量を基準として、シリカ換算質量で 64 ~ 95 質量%の一般式： $(R^1)_n-Si-(OR^2)_{4-n}$  (式中、 $R^1$  はエポキシ基又はメルカプト基で置換されていても良い炭素数 1 ~ 18 のアルキル基又はフェニル基であり、 $R^2$  は炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基であり、 $n$  は 0 ~ 2 の整数である) で表されるオルガノシリケート及び／又はその縮合物成分 (a1) と、シリカ換算質量で 5 ~ 36 質量%のコロイダルシリカ (a2) とを含み、

前記亜鉛末 (B) の平均粒子径が、0.5 ~ 10  $\mu m$  であり、

前記体質顔料 (C) が、該体質顔料 (C) の総質量を基準として、50 ~ 80 質量%の平均粒子径 1 ~ 10  $\mu m$  のシリカ粉 (c1) と、20 ~ 50 質量%の長石及びカオリンからなる群より選ばれる少なくとも一種の平均粒子径 10  $\mu m$  以下の体質顔料 (c2) とを含むことを特徴とする無機ジンクショッププライマー組成物。

[0011] 項 2. 項 1 に記載の無機ジンクショッププライマー組成物を、乾燥塗膜の平均膜厚が 5 ~ 15  $\mu m$  となるように、鋼構造物に塗装してなる塗装鋼構造物。

## 発明の効果

[0012] 本発明の無機ジンクショッププライマー組成物は、良好な溶接性と防食性を示し、該プライマー組成物を鋼構造物に塗装してなる塗装鋼構造物は、溶断性に優れる。特に本発明の無機ジンクショッププライマーは、平均乾燥膜厚5～15  $\mu\text{m}$ 程度の薄膜においても防食性に優れることを特徴とする。

## 発明を実施するための形態

[0013] 本発明の無機ジンクショッププライマー組成物は、無機系バインダー成分(A)のシリカ換算質量、亜鉛末(B)の質量及び体質顔料(C)の質量の総質量を基準として、シリカ換算質量で9～19質量%の無機系バインダー成分(A)、61～79質量%の平均粒子径0.5～10  $\mu\text{m}$ の亜鉛末(B)、及び8～23質量%の体質顔料(C)を含んでなることを特徴とする。以下、本発明の無機ジンクショッププライマー組成物について詳細に説明する。

### [0014] 無機系バインダー成分(A)

無機系バインダー成分(A)は、成分(A)のシリカ換算質量、成分(B)の質量及び成分(C)の質量の総質量を基準として、シリカ換算質量で9～19質量%、好ましくは10～17質量%、さらに好ましくは11～15質量%の範囲で含むことができる。上記無機バインダー成分(A)が9質量%よりも少ないと、得られた塗膜の防食性が低下することがあり、19質量%よりも多いと、得られた塗膜の溶接部裏面防食性が低下することがある。

[0015] 無機系バインダー成分(A)は、該無機系バインダー成分(A)のシリカ換算質量の総質量を基準として、シリカ換算質量で64～95質量%の一般式： $(\text{R}^1)_n-\text{Si}-(\text{OR}^2)_{4-n}$ （式中、 $\text{R}^1$ はエポキシ基又はメルカプト基で置換されていても良い炭素数1～18のアルキル基又はフェニル基であり、 $\text{R}^2$ は炭素数が1～6のアルキル基であり、 $n$ は0～2の整数である）で表されるオルガノシリケート及び／又はその縮合物成分(a1)と、シリカ換算質量で5～36質量%のコロイダルシリカ(a2)とを含む。

[0016] 上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物成分(a1)としては、例

例えば、テトラアルコキシシリケート、アルキルトリアルコキシシリケート、ジアルキルジアルコキシシリケート等のオルガノシリケート及び／又はその縮合物成分が挙げられる。上記テトラアルコキシシリケートとしては、例えばテトラメトキシシリケート、テトラエトキシシリケート、テトラプロポキシシリケート、テトライソプロポキシシリケート、テトラブトキシシリケート、テトライソブトキシシリケート等が挙げられる。さらに、上記アルキルトリアルコキシシリケートとしては、例えばメチルトリメトキシシリケート、メチルトリエトキシシリケート、メチルトリプロポキシシリケート、エチルトリメトキシシリケート、エチルトリエトキシシリケート等が挙げられる。また、上記ジアルキルジアルコキシシリケートとしては、例えばジメチルジメトキシシリケート、ジメチルジエトキシシリケート、ジエチルジメトキシシリケート、ジエチルジエトキシシリケート等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上混合して含むことができる。また、これらのオルガノシリケートは、加水分解反応に次いで、縮合反応を任意の反応率まで進行せしめたものを含んでいてもよい。

[0017] このようなオルガノシリケートの縮合反応物の市販品としては、例えば、エチルシリケート28（日本コルコート社製）、エチルシリケート40（日本コルコート社製）、エチルシリケート48（日本コルコート社製）等を挙げることができる。上記加水分解反応は、適量の水とオルガノシリケートとの反応により行うことができるが、水又は水を含んだ溶媒に分散した後述のコロイダルシリカ（a2）の存在下で行ってもよい。上記加水分解反応及び／又は縮合反応においては、酸や塩基等の適当な化合物を触媒として用いることができる。上記オルガノシリケート及び／又はその縮合物成分（a1）は、無機系バインダー成分（A）のシリカ換算質量の総質量を基準として、シリカ換算質量で64～95質量%、さらに好ましくは70～90質量%の範囲内で含むことができる。（a1）の含有量が64質量%よりも少ないと、得られた塗膜が脆弱になり防食性が低下することがあり、95質量%よりも多いと、得られた塗膜の溶接性が劣ることがある。なお、本明細書では、

ショッププライマーが塗装された鋼構造物の溶接において、溶接部にピットやブローホール（気泡）等の溶接欠陥が発生し難い性能を、該ショッププライマー塗膜の「溶接性」と記す。

[0018] 前記コロイダルシリカ（a 2）は、有機溶剤、水、又は水と有機溶剤の混合物の何れかに分散したものをを用いることができる。前記コロイダルシリカ（a 2）の平均粒子径は、1 nm～100 nm程度、好ましくは5 nm～50 nmのものが用いられる。前記コロイダルシリカ（a 2）は、水に分散したものをそのまま用いることができるが、有機樹脂、有機化合物、無機化合物、ポリシロキサン化合物等によりコロイダルシリカの粒子表面を化学的に変性したものをを用いてもよい。コロイダルシリカ（a 2）は、無機系バインダー成分（A）のシリカ換算質量の総質量を基準として、シリカ換算質量で5～36質量%、さらに好ましくは10～30質量%の範囲内で含むことができる。前記コロイダルシリカ（a 2）の含有量が5質量%よりも少ないと、得られた塗膜の溶接性が劣ることがあり、36質量%よりも多いと、得られた塗膜が脆くなることがある。コロイダルシリカ（a 2）は、オルガノシリケート及び／又はその縮合物成分（a 1）に比べて、溶接時に高温アークによる熱分解ガス量が少ないために、これを用いることにより前記の溶接欠陥が発生しにくくなるものと推定される。

[0019] なお、無機系バインダー成分（A）のシリカ換算質量、又はオルガノシリケート及び／又はその縮合物成分（a 1）のシリカ換算質量は、成分（A）又は成分（a 1）に含まれるケイ素原子が全てシリカ〔組成式で（SiO<sub>2</sub>）と表される〕に変化した場合を仮定して算出した質量である。本明細書において、該質量の値は、成分（A）又は成分（a 1）の総質量に対して、10質量%の水、30質量%のイソプロパノール、0.01質量%の2N塩酸を添加し、攪拌しながら40℃で1時間保持することによって、成分（A）又は成分（a 1）に含まれるシリケートの加水分解反応と、生成するシラノールの縮合反応を行い、105℃にて3時間で揮発成分を除去した後に残った固形分の質量とする。

[0020] 亜鉛末 (B)

従来からの通常の無機ゾックスプライマー組成物においては、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ よりも大きい亜鉛末が用いられることも多いが、本発明においては、得られる塗膜の防食性の観点から、平均粒子径が $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\sim 8\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3\sim 6\mu\text{m}$ のものをを用いることができる。上記粒子径の範囲内のものをを用いること、さらに、平均粒子径が特定の範囲内の後述する体質顔料 (C) を併せて用いることにより、乾燥塗膜の平均膜厚が $5\sim 15\mu\text{m}$ であっても、長期の防食性に優れた塗膜を得ることができる。なお、本明細書において、亜鉛末の粒子径は、Beckman Coulter LS粒度分布測定装置により測定した値である。

[0021] また、亜鉛末 (B) は、前記無機系バインダー成分 (A) のシリカ換算質量、成分 (B) の質量及び成分 (C) の質量の総質量を基準として、 $61\sim 79$ 質量%、さらに $64\sim 76$ 質量%の範囲内で含むことが好ましい。亜鉛末 (B) が $61$ 質量%よりも少ないと、得られた塗膜の防食性が劣ることがあり、 $79$ 質量%よりも多いと、得られた塗膜の溶接性が低下したり、白錆の発生量が多くなったりすることがある。

[0022] 体質顔料 (C)

体質顔料 (C) は、平均粒子径 $1\sim 10\mu\text{m}$ のシリカ粉 (c1) と、長石及びカオリンからなる群より選ばれる少なくとも一種の平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 以下の体質顔料 (c2) とを含むものである。体質顔料 (c2) は、溶接部裏面防食性と溶断性との両性能の観点から、特にカオリンが好ましい。なお、本明細書では、ゾックスプライマーが塗装された鋼構造物の溶断面の粗さの評価を、該ゾックスプライマー塗膜の「溶断性」と記す。

[0023] 上記シリカ粉 (c1) は、体質顔料 (C) の総質量を基準として、 $50\sim 80$ 質量%、より好ましくは $55\sim 75$ 質量%、さらに好ましくは $60\sim 70$ 質量%の範囲内で含むことができる。シリカ粉 (c1) が $50$ 質量%よりも少ないと、溶接部裏面防食性が劣ることがあり、 $80$ 質量%よりも多いと、溶断性に劣ることがある。また、体質顔料 (c2) は、体質顔料 (C) の

総質量を基準として、20～50質量%、より好ましくは25～45質量%、さらに好ましくは30～40質量%の範囲内で含むことができる。体質顔料(c2)が、20質量%よりも少ないと溶断性に劣ることがあり、50質量%よりも多いと、溶接部裏面防食性に劣ることがある。

[0024] 上記シリカ粉(c1)の平均粒子径は1～10 $\mu$ m、好ましくは2～8 $\mu$ m、さらに好ましくは3～6 $\mu$ mの範囲にあるものを用いることができる。上記シリカ粉(c1)の平均粒子径が10 $\mu$ mよりも大きいと、得られた塗膜の溶断性や長期防食性が劣ることがあり、平均粒子径が1 $\mu$ mよりも小さいと、得られた無機ジンクショッププライマー塗膜にワレ・ハガレが生じやすくなることがある。また、上記体質顔料(c2)の平均粒子径は、10 $\mu$ m以下、好ましくは0.5～5 $\mu$ m、さらに好ましくは1～3 $\mu$ mの範囲にあるものを用いることができる。上記体質顔料(c2)の平均粒子径が10 $\mu$ mよりも大きいと、得られた塗膜の溶断性や長期防食性が劣ることがある。なお、体質顔料(C)の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置(使用機器名：SALD-200V ER 島津製作所製)により測定した値である。上記カオリンは、その製造方法の違いにより、湿式カオリンと焼成カオリンの2種類があるが、焼成カオリンが溶接性の点で好ましい。

[0025] 体質顔料(C)は、必要に応じて、その他の体質顔料(c3)を、体質顔料(C)の総質量を基準として、30質量%以下の範囲で含んでもよい。その他の体質顔料(c3)としては、例えば、クレー、焼成クレー、マイカ、焼成マイカ、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、バライト、酸化ジルコニウム、酸化鉄等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上の組合せで用いてもよく、中でも焼成クレー及び焼成マイカが、溶接性や溶断性の観点から好ましい。その他の体質顔料(c3)は、30質量%を超えて用いると、得られた塗膜の溶接部裏面防食性が劣ることがある。また、その他の体質顔料(c3)の平均粒子径は、長期防食性の観点から10 $\mu$ m以下のものが好ましい。

[0026] 体質顔料(C)は、前記無機系バインダー成分(A)のシリカ換算質量、

成分（Ｂ）の質量及び成分（Ｃ）の質量の総質量を基準として、８～２３質量％、さらに１０～２１質量％の範囲内で含むことが好ましい。体質顔料（Ｃ）が８質量％よりも少ないと、得られた塗膜の溶接部裏面防食性が劣ることがあり、２３質量％よりも多いと、得られた塗膜の溶断性が低下することがある。

[0027] 本発明では、さらに必要に応じて、上記以外の顔料成分として、通常の防錆顔料及び着色顔料を、本発明の目的を損なわない程度で併用することができる。防錆顔料及び着色顔料としては、例えば酸化チタン、黒鉛、リン化鉄、 $\text{MIO}$ 、シアナミド鉛、ジンククロメート、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、メタホウ酸バリウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸アルミニウム、ベンガラ、シアニン系着色顔料、カーボンブラック、ジルコン粉末などが挙げられる。これら防錆顔料や着色顔料については、通常、平均粒子径が $4\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることが、緻密な塗膜を形成する点から望ましい。

[0028] なお、本発明プライマー組成物は、上記必須成分や顔料以外の通常の塗料に用いられる樹脂、溶剤、沈降防止剤などの添加剤を、適量配合させても差し支えない。上記樹脂としては、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリシロキサン樹脂等の公知の樹脂を単独で、あるいは混合して用いることができる。

[0029] 本発明の無機ジンクショッププライマー組成物は、常法に従って調製することができ、例えば無機系バインダー成分（Ａ）を含む液状成分と、亜鉛末（Ｂ）及び体質顔料（Ｃ）の粉末並びに必要なに応じて溶剤や添加剤等を含む粉末含有成分とを別容器に保存し、使用直前に両者を混合することができる。

[0030] 本発明の無機ジンクショッププライマー組成物は、鋼構造物の表面に、乾燥膜厚の平均膜厚で $5\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ となるよう塗装されることが好ましい。上記平均膜厚が $5\text{ }\mu\text{m}$ よりも薄いと、長期間の防食性が不十分になることがある。また、本発明の無機ジンクショッププライマーは、上記平均膜厚が $15$

μmよりも厚い場合でも、防食性、溶断性において、従来の無機ジンクショットプライマー組成物と同等以上に優れるものである。該プライマー組成物の塗装は、例えばエアスプレー、エアレススプレー、刷毛などの従来から公知の手段で行なうことができる。

[0031] 塗布された前記プライマー組成物は、常温又は加熱下で、乾燥及び硬化させることができる。乾燥及び硬化させる際に、前記プライマー組成物中のオルガノシリケート及び／又はその縮合物成分の加水分解反応が大気中の水分によって促進され、それに続く縮合反応によってさらに進行する。常温下の乾燥及び硬化の時間は、通常、前記プライマー組成物を塗装した後、7日以上である。また、加熱下の乾燥及び硬化における加熱温度は、40～120℃が望ましく、乾燥及び硬化の時間は適宜調整することができる。

[0032] なお、本発明の無機ジンクショットプライマー組成物の塗装に先立って、鋼構造物の表面は、ショットブラストやサンドブラスト等の処理によって黒皮や赤錆などが除去され、その後、前記プライマー組成物によって塗装される。通常、このブラスト処理と塗装は、連続的に行われる。

[0033] 無機ジンクショットプライマー塗膜が形成される被塗物は、主に船舶や橋梁などの大型鋼構造物又は該鋼構造物用鋼材であるため、前記塗膜は、建造工程の溶接、溶断などに支障を与えることなく、建造期間中、鋼構造物又は該鋼構造物用鋼材を錆から守ることを主目的としている。さらに、建造終了後に、エポキシ系、タールエポキシ系、塩化ゴム系、油性系、エポキシエステル系、アクリル系、ビニル系、無機ジンク系などの防食塗料を上塗りすることができ、本発明の無機ジンクショットプライマー塗膜は、このような上塗塗膜との密着性に優れている。

## 実施例

[0034] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。なお、下記実施例中の「部」及び「%」は、それぞれ「質量部」及び「質量%」を意味する。

[0035] [無機ジンクショットプライマーの製造]

表 1-1 及び表 1-2 に示した原料の内、2 N 塩酸とコロイダルシリカ（「スノーテックス O」又は「スノーテックス 20」）とを除いた残りの原料を反応容器に入れ、該反応容器を 50℃ に保ち、攪拌しながら塩酸とコロイダルシリカを約 1 時間にわたり滴下した。滴下終了後、1 時間攪拌を継続して無機系バインダー成分（A）の溶液又は分散液を得た。表 2-1-1、表 2-1-2、表 2-2-1 及び表 2-2-2 に示した配合質量の上記溶液又は分散液と、亜鉛末（B）と、体質顔料（C）とを、塗装する直前に混合して、攪拌し、必要に応じてイソプロピルアルコールを加えて粘度を調整し、各種無機ジンクショッププライマー組成物を得た。なお、表 2-1-1、表 2-1-2、表 2-2-1 及び表 2-2-2 には、無機系バインダー成分（A）に由来するオルガノシリケート及び／又はその縮合成分（a1）とコロイダルシリカ（a2）のシリカ換算質量を示し、該シリカ換算質量と、亜鉛末（B）の質量と、体質顔料（C）の質量との合計質量が 100 になるように記した。また、表 2-1-1、表 2-1-2、表 2-2-1 及び表 2-2-2 において、亜鉛末（B）及び体質顔料（C）の欄の各括弧内は、それぞれ平均粒子径を表す（例えば、「粒子径 4  $\mu$ 」は、「平均粒子径 4  $\mu$ m」を表す）。

[0036] 得られた各無機ジンクショッププライマーについて、以下の試験を行った。なお、下記の試験における各無機ジンクショッププライマーの平均乾燥膜厚は、実施例 18 における 6  $\mu$ m、実施例 19 における 14  $\mu$ m、参考例における 30  $\mu$ m 以外は、10  $\mu$ m となるように塗装した。下記の試験及び評価の説明において、平均乾燥膜厚は 10  $\mu$ m としているが、それと異なる平均乾燥膜厚における試験及び評価も、同様の方法にて実施した。試験結果及び評価を表 2-1-1、表 2-1-2、表 2-2-1 及び表 2-2-2 に記す。

[0037] [屋外曝露用試験板の作成と防食性の評価]

縦 300 mm、横 100 mm、厚さ 3 mm の鋼板にショットブラスト処理し、これに各無機ジンクショッププライマーを、乾燥膜厚が 10  $\mu$ m になる

ように塗装して試験用塗板を得た。一つの種類の塗板について、屋外に4ヶ月及び6ヶ月曝露したものについて、それぞれの錆の発生状態をASTM-D610/SSPC-VIS2の錆発生標準板と比較し、以下のように評価した。

◎：錆面積が全塗装面積の約0.03%未満

○：錆面積が全塗装面積の約0.03%以上で且つ0.3%未満

×：錆面積が全塗装面積の約0.3%以上

[0038] [溶接試験]

縦1000mm、横150mm、厚さ12mmの鋼板にショットブラスト処理し、これに各無機ジンクショッププライマーを、乾燥膜厚が10μmになるように塗装して、7日間乾燥させたのち、溶接試験を行った。溶接は、溶接ワイヤSF-1（日鐵住金溶接工業（株））を使用し、炭酸ガスシールドアーク溶接法で水平すみ肉溶接試験を溶接速度80cm/分で実施した。溶接ビード部に発生したピットの個数及びブローホールの発生個数の合計数を1m長さあたりで評価した。

◎：10個未満

○：10個以上30個未満

×：30個以上

[0039] [溶接部裏面防食性]

縦1000mm、横150mm、厚さ12mmの鋼板の両面にショットブラスト処理し、これに各無機ジンクショッププライマーを、乾燥膜厚が10μmになるように両面に塗装して、7日間乾燥させた。片面については、上記溶接試験と同様の方法にて、溶接を実施した。得られた塗板を屋外に3ヶ月曝露したものについて、溶接した面と反対側の面の錆の発生状態をASTM-D610/SSPC-VIS2の錆発生標準板と比較し、前記「屋外曝露用試験板の作成と防食性の評価」と同様にして評価した。

[0040] [溶断性]

縦300mm、横100mm、厚さ12mmの鋼板（SM50A）にショ

ットブラスト処理し、これに各無機ジンクショッププライマーを、乾燥膜厚が $10\mu\text{m}$ になるように塗装し、7日間常温で乾燥して試験用塗板を得た。各試験用塗板について、レーザー切断機「TF2500」（田中製作所製）を使用し、 $1\text{m}/\text{分}$ の切断速度にて溶断試験を行ない、切断面の粗さを日本溶接協会規格のガス切断面の品質基準WES2801に示される「あらさ（R）」の基準に従って以下のように評価した。

1級： $50\text{s}$ 以下

2級： $50\text{s}$ を超え $100\text{s}$ 以下

3級： $100\text{s}$ を超え $200\text{s}$ 以下

1級又は2級に判定されるものを合格レベルとした。

[0041]

[表1]

| 原料            | 製造例  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|               | 1A   | 2A   | 3A   | 4A   | 5A   | 6A   | 7A   | 8A   | 9A   | 10A  | 11A  | 12A  | 13A  | 14A  | 15A  | 16A  | 17A  |
| エチルシカート28(注1) | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 38.1 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| エチルシカート40(注2) | 26.7 | 39.6 | 17.7 | 22.7 | 35.1 | 28.0 | 33.7 | 26.7 | 25.3 | 28.6 | 23.4 | 0.0  | 0.0  | 26.7 | 26.7 | 26.7 | 26.7 |
| エチルシカート48(注3) | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 22.2 | 0    | 0    | 0    | 0    |
| イソプロピルアルコール   | 47.9 | 69.5 | 32.4 | 34.7 | 62.0 | 50.2 | 59.6 | 47.9 | 45.6 | 41.9 | 47.0 | 36.5 | 52.4 | 38.6 | 47.9 | 47.9 | 47.9 |
| 水             | 0    | 0    | 0.4  | 4.7  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.1  | 6.5  | 0    | 0    | 0    | 9.3  | 0    | 0    | 0    |
| スノータックスO(注4)  | 11.6 | 12.4 | 11.1 | 5.7  | 12.1 | 11.7 | 12.0 | 11.6 | 11.5 | 3.5  | 25.7 | 11.6 | 11.6 | 0.0  | 11.6 | 11.6 | 11.6 |
| スノータックス20(注5) | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 11.6 | 0    | 0    | 0    |
| 2N塩酸          | 0.4  | 0.6  | 0.3  | 0.3  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.5  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  |

[0042] (注1) コルコート社製、エチルシリケートを加水分解縮合したもの、製品中のシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 濃度は28質量%。

(注2) コルコート社製、エチルシリケートを加水分解縮合したもの、製品中のシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 濃度は40質量%。

(注3) コルコート社製、エチルシリケートを加水分解縮合したもの、製品中のシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 濃度は48質量%。

(注4) 日産化学工業社製、酸性タイプのシリカゾル、粒子径10~20 nm、製品中のシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 濃度は20質量%。

(注5) 日産化学工業社製、Na中和タイプのシリカゾル、粒子径10～20nm、製品中のシリカ(SiO<sub>2</sub>)濃度は20質量%。

[0043] [表2]

| 原料            | 比較製造例 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|               | 1A    | 2A   | 3A   | 4A   | 5A   | 6A   | 7A   | 8A   | 9A   | 10A  | 11A  | 12A  | 13A  | 14A  | 15A  | 16A  | 17A  | 18A  | 19A  |
| エチルシケート28(注1) | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| エチルシケート40(注2) | 42.7  | 14.1 | 20.2 | 38.1 | 22.7 | 33.7 | 26.7 | 25.3 | 29.3 | 20.2 | 26.7 | 26.7 | 26.7 | 26.7 | 26.7 | 26.7 | 29.4 | 26.7 | 26.7 |
| エチルシケート48(注3) | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| γブチルアルコール     | 76.8  | 20.1 | 30.4 | 69.0 | 43.1 | 59.6 | 47.9 | 45.6 | 39.8 | 46.2 | 47.9 | 47.9 | 47.9 | 47.9 | 47.9 | 47.9 | 39.3 | 47.9 | 47.9 |
| 水             | 0     | 4.9  | 4.8  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.1  | 8.8  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 9.3  | 0    | 0    |
| スノーテックスO(注4)  | 18.8  | 5.4  | 5.6  | 18.4 | 17.0 | 12.0 | 11.6 | 11.5 | 0.6  | 39.2 | 11.6 | 11.6 | 11.6 | 11.6 | 11.6 | 11.6 | 0.0  | 11.6 | 11.6 |
| スノーテックス20(注5) | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 2N塩酸          | 0.7   | 0.2  | 0.3  | 0.6  | 0.4  | 0.5  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.5  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.4  |

[0044]

[表3]

表2-1-1

| 原料          |                            | 実施<br>例1 | 実施<br>例2 | 実施<br>例3 | 実施<br>例4 | 実施<br>例5 | 実施例<br>6 | 実施例<br>7 | 実施<br>例8 | 実施<br>例9 | 実施<br>例10 |
|-------------|----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| (A)         | (A)の製造例番号                  | 1A       | 2A       | 3A       | 4A       | 5A       | 6A       | 7A       | 8A       | 9A       | 10A       |
|             | オルガシケート及び/または<br>その縮合物(a1) | 10.7     | 15.8     | 7.1      | 9.1      | 14.0     | 11.2     | 13.5     | 10.7     | 10.1     | 11.4      |
|             | コイダルシカ(a2)                 | 2.3      | 2.5      | 2.2      | 1.1      | 2.4      | 2.3      | 2.4      | 2.3      | 2.3      | 0.7       |
| (B)         | 亜鉛末(粒子径4 $\mu$ )           | 69.6     | 68.1     | 70.8     | 78.4     | 61.7     | 64.3     | 75.7     | 69.6     | 69.1     | 70.3      |
|             | 亜鉛末(粒子径2 $\mu$ )           | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
|             | 亜鉛末(粒子径8 $\mu$ )           | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
| (C)<br>(注8) | 亜鉛末(粒子径15 $\mu$ )          | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
|             | シカ粉(c1)(粒子径4 $\mu$ )       | 11.6     | 9.9      | 13.3     | 8.0      | 15.7     | 16.4     | 4.8      | 13.7     | 9.4      | 11.7      |
|             | シカ粉(c1)(粒子径2 $\mu$ )       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
|             | シカ粉(c1)(粒子径15 $\mu$ )      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
|             | カオリン(c2)(粒子径2 $\mu$ )      | 5.8      | 3.7      | 6.6      | 3.4      | 6.1      | 5.8      | 3.6      | 3.7      | 9.0      | 5.9       |
|             | カオリン(c2)(粒子径0.5 $\mu$ )    | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
|             | カオリン(c2)(粒子径15 $\mu$ )     | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
|             | 長石(c2)(粒子径9 $\mu$ )        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
| (注6)        | その他の体質顔料外ク:(c3)            | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
|             | (A)~(C)の合計質量               | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100       |
|             | オルガシケート・・・(a1)             | 82.1     | 86.5     | 76.2     | 88.9     | 85.3     | 82.8     | 84.8     | 82.1     | 81.5     | 94.2      |
| (注7)        | コイダルシカ(a2)                 | 17.9     | 13.5     | 23.8     | 11.1     | 14.7     | 17.2     | 15.2     | 17.9     | 18.5     | 5.8       |
|             | シカ粉(c1)                    | 66.7     | 72.7     | 66.7     | 70.0     | 72.2     | 73.7     | 57.1     | 78.7     | 51.3     | 66.7      |
|             | カオリン・長石(c2)                | 33.3     | 27.3     | 33.3     | 30.0     | 27.8     | 26.3     | 42.9     | 21.3     | 48.8     | 33.3      |
| 性能<br>評価    | その他の体質顔料(c3)               | 0.0      | 0.0      | 0.0      | 0.0      | 0.0      | 0.0      | 0.0      | 0.0      | 0.0      | 0.0       |
|             | 4ヶ月曝露防食性                   | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎         |
|             | 6ヶ月曝露防食性                   | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎         |
|             | 溶接性(ヒット・フロー・ホール)           | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎         |
|             | 溶断性                        | 1級       | 1級       | 1級       | 1級       | 2級       | 2級       | 1級       | 2級       | 1級       | 1級        |
|             | 溶接部裏面防食性<br>(3ヶ月曝露)        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎         |

[0045]

[表4]

| 原料           |                              | 実施<br>例11 | 実施<br>例12 | 実施<br>例13 | 実施<br>例14 | 実施<br>例15 | 実施<br>例16 | 実施<br>例17 | 実施<br>例18 | 実施<br>例19 |
|--------------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| (A)          | (A)の製造例番号                    | 11A       | 12A       | 13A       | 14A       | 15A       | 16A       | 17A       | 18A       | 19A       |
|              | オルガノシリケート及び／または<br>その縮合物(a1) | 9.4       | 10.7      | 10.7      | 10.7      | 10.7      | 10.7      | 10.7      | 10.7      | 10.7      |
| (B)          | コロイダルシリカ(a2)                 | 5.1       | 2.3       | 2.3       | 2.3       | 2.3       | 2.3       | 2.3       | 2.3       | 2.3       |
|              | 亜鉛末(粒子径4 $\mu$ )             | 68.4      | 69.6      | 0.0       | 58.0      | 69.6      | 69.6      | 69.6      | 69.6      | 69.6      |
|              | 亜鉛末(粒子径2 $\mu$ )             | 0         | 0         | 69.6      | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
|              | 亜鉛末(粒子径8 $\mu$ )             | 0         | 0         | 0         | 11.6      | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
|              | 亜鉛末(粒子径15 $\mu$ )            | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
| (C)<br>(注8)  | シリカ粉(c1)(粒子径4 $\mu$ )        | 11.4      | 0.0       | 11.6      | 11.6      | 11.6      | 10.4      | 11.6      | 11.6      | 11.6      |
|              | シリカ粉(c1)(粒子径2 $\mu$ )        | 0         | 11.6      | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
|              | シリカ粉(c1)(粒子径15 $\mu$ )       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
|              | カオリン(c2)(粒子径2 $\mu$ )        | 5.7       | 0.0       | 5.8       | 5.8       | 0.0       | 4.6       | 5.8       | 5.8       | 5.8       |
|              | カオリン(c2)(粒子径0.5 $\mu$ )      | 0         | 5.8       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
|              | カオリン(c2)(粒子径15 $\mu$ )       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
|              | 長石(c2)(粒子径9 $\mu$ )          | 0         | 0         | 0         | 0         | 5.8       | 0         | 0         | 0         | 0         |
|              | その他の体質顔料列ク:(c3)              | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 2.3       | 0         | 0         | 0         |
| (A)~(C)の合計質量 |                              | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       |
| (注6)         | オルガノシリケート・・・(a1)             | 64.6      | 82.1      | 82.1      | 82.1      | 82.1      | 82.1      | 82.1      | 82.1      | 82.1      |
|              | コロイダルシリカ(a2)                 | 35.4      | 17.9      | 17.9      | 17.9      | 17.9      | 17.9      | 17.9      | 17.9      | 17.9      |
| (注7)         | シリカ粉(c1)                     | 66.7      | 66.7      | 66.7      | 66.7      | 66.7      | 60.0      | 66.7      | 66.7      | 66.7      |
|              | カオリン・長石(c2)                  | 33.3      | 33.3      | 33.3      | 33.3      | 33.3      | 26.7      | 33.3      | 33.3      | 33.3      |
|              | その他の体質顔料(c3)                 | 0.0       | 0.0       | 0.0       | 0.0       | 0.0       | 13.3      | 0.0       | 0.0       | 0.0       |
| 性能<br>評価     | 4ヶ月曝露防食性                     | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         |
|              | 6ヶ月曝露防食性                     | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         |
|              | 溶接性(ヒット・ブローホール)              | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         |
|              | 溶断性                          | 1級        | 1級        | 1級        | 1級        | 2級        | 1級        | 1級        | 1級        | 1級        |
|              | 溶接部裏面防食性<br>(3ヶ月曝露)          | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         |

[0046] (注6) オルガノシリケート及び／又はその縮合物成分(a1)のシリカ換算質量とコロイダルシリカ(a2)のシリカ換算質量(合計質量100)。

(注7) シリカ粉(c1)、長石及び／又はカオリン(c2)、並びにその他の体質顔料(c3)の総質量を100としたときの各成分の質量。

(注8) カオリン(c2)は焼成カオリン(含水量0.7%以下)を使用。

[0047]

[表5]

| 表2-2-1        |                             | 原料       |          |          |          |          |          |          |          |          |           |
|---------------|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
|               |                             | 比較<br>例1 | 比較<br>例2 | 比較<br>例3 | 比較<br>例4 | 比較<br>例5 | 比較<br>例6 | 比較<br>例7 | 比較<br>例8 | 比較<br>例9 | 比較<br>例10 |
|               |                             | 1A       | 2A       | 3A       | 4A       | 5A       | 6A       | 7A       | 8A       | 9A       | 10A       |
| (A)           | (A)の比較製造例番号                 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |           |
|               | オルガジナケート及び/または<br>その縮合物(a1) | 17.1     | 5.6      | 8.1      | 15.2     | 9.1      | 13.5     | 10.7     | 10.1     | 11.7     | 8.1       |
| (B)           | コイタルシカ(a2)                  | 3.8      | 1.1      | 1.1      | 3.7      | 3.4      | 2.4      | 2.3      | 2.3      | 0.1      | 7.8       |
|               | 亜鉛末(粒子径4 $\mu$ )            | 67.8     | 73.8     | 80.7     | 57.7     | 61.4     | 78.1     | 69.6     | 69.1     | 70.5     | 67.3      |
|               | 亜鉛末(粒子径2 $\mu$ )            | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
|               | 亜鉛末(粒子径8 $\mu$ )            | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
| (C)<br>(注8)   | 亜鉛末(粒子径15 $\mu$ )           | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
|               | シリカ粉(c1)(粒子径4 $\mu$ )       | 7.5      | 14.1     | 6.7      | 16.0     | 19.3     | 3.6      | 14.6     | 8.6      | 11.8     | 11.2      |
|               | シリカ粉(c1)(粒子径2 $\mu$ )       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
|               | シリカ粉(c1)(粒子径15 $\mu$ )      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
|               | カオリン(c2)(粒子径2 $\mu$ )       | 3.8      | 5.4      | 3.4      | 7.4      | 6.8      | 2.4      | 2.8      | 9.8      | 5.9      | 5.6       |
|               | カオリン(c2)(粒子径0.5 $\mu$ )     | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
|               | カオリン(c2)(粒子径15 $\mu$ )      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
|               | 長石(c2)(粒子径9 $\mu$ )         | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
| その他の体質顔料外(c3) |                             | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0         |
| (A)~(C)の合計質量  |                             | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100       |
| (注6)          | オルガジナケート... (a1)            | 81.9     | 83.9     | 87.8     | 80.5     | 72.7     | 84.8     | 82.1     | 81.5     | 99.0     | 50.7      |
|               | コイタルシカ(a2)                  | 18.1     | 16.1     | 12.2     | 19.5     | 27.3     | 15.2     | 17.9     | 18.5     | 1.0      | 49.3      |
| (注7)          | シリカ粉(c1)                    | 66.7     | 72.2     | 66.7     | 68.4     | 73.9     | 60.0     | 84.0     | 46.9     | 66.7     | 66.7      |
|               | カオリン・長石(c2)                 | 33.3     | 27.8     | 33.3     | 31.6     | 26.1     | 40.0     | 16.0     | 53.1     | 33.3     | 33.3      |
|               | その他の体質顔料(c3)                | 0.0      | 0.0      | 0.0      | 0.0      | 0.0      | 0.0      | 0.0      | 0.0      | 0.0      | 0.0       |
| 性能<br>評価      | 4ヶ月曝露防食性                    | ○        | ◎        | ◎        | ×        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎         |
|               | 6ヶ月曝露防食性                    | ○        | ×        | ◎        | ×        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ◎        | ×         |
|               | 溶接性(ヒート・プロホル)               | ○        | ○        | △        | ○        | ◎        | ○        | ◎        | ◎        | △        | ◎         |
|               | 溶断性                         | 1級       | 1級       | 1級       | 2級       | 3級       | 1級       | 3級       | 1級       | 1級       | 1級        |
|               | 溶接部裏面防食性<br>(3ヶ月曝露)         | ×        | ○        | ○        | ×        | ○        | ×        | ◎        | ×        | ◎        | ×         |

[0048]

[表6]

表2-2-2

|              | 原料                         | 比較<br>例11 | 比較<br>例12 | 比較<br>例13 | 比較<br>例14 | 比較<br>例15 | 比較<br>例16 | 比較<br>例17 | 比較<br>例18 | 参考例   |
|--------------|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
|              |                            | 11A       | 12A       | 13A       | 14A       | 15A       | 16A       | 17A       | 18A       |       |
| (A)          | (A)の比較製造例番号                |           |           |           |           |           |           |           |           | 19A   |
|              | オルガシケート及び/または<br>その縮合物(a1) | 10.7      | 10.7      | 10.7      | 10.7      | 10.7      | 10.7      | 11.8      | 10.7      | 10.67 |
|              | コイタルシカ(a2)                 | 2.3       | 2.3       | 2.3       | 2.3       | 2.3       | 2.3       | 0.0       | 2.3       | 2.32  |
| (B)          | 亜鉛末(粒子径4 $\mu$ )           | 69.6      | 69.6      | 0.0       | 69.6      | 69.6      | 69.6      | 70.6      | 69.6      | 69.6  |
|              | 亜鉛末(粒子径2 $\mu$ )           | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0     |
|              | 亜鉛末(粒子径8 $\mu$ )           | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0     |
| (C)<br>(注8)  | 亜鉛末(粒子径15 $\mu$ )          | 0         | 0         | 69.6      | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0     |
|              | シカ粉(c1)(粒子径4 $\mu$ )       | 0.0       | 11.6      | 11.6      | 17.4      | 0.0       | 0.0       | 11.8      | 11.6      | 11.6  |
|              | シカ粉(c1)(粒子径2 $\mu$ )       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0     |
|              | シカ粉(c1)(粒子径15 $\mu$ )      | 11.6      | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0     |
|              | カオリン(c2)(粒子径2 $\mu$ )      | 5.8       | 0.0       | 5.8       | 0.0       | 17.4      | 0.0       | 5.9       | 0.0       | 5.8   |
|              | カオリン(c2)(粒子径0.5 $\mu$ )    | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0     |
|              | カオリン(c2)(粒子径15 $\mu$ )     | 0         | 5.8       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0     |
| (A)~(C)の合計質量 | 長石(c2)(粒子径9 $\mu$ )        | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0     |
|              | その他の体質顔料列ク:(c3)            | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 17.4      | 0         | 5.8       | 0     |
|              | (A)~(C)の合計質量               | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100   |
| (注6)         | オルガシケート・・・(a1)             | 82.1      | 82.1      | 82.1      | 82.1      | 82.1      | 82.1      | 100.0     | 82.1      | 82.1  |
|              | コイタルシカ(a2)                 | 17.9      | 17.9      | 17.9      | 17.9      | 17.9      | 17.9      | 0.0       | 17.9      | 17.9  |
|              | シカ粉(c1)                    | 66.7      | 66.7      | 66.7      | 100.0     | 0.0       | 0.0       | 66.7      | 66.7      | 66.7  |
| (注7)         | カオリン・長石(c2)                | 33.3      | 33.3      | 33.3      | 0.0       | 100.0     | 0.0       | 33.3      | 0.0       | 33.3  |
|              | その他の体質顔料(c3)               | 0.0       | 0.0       | 0.0       | 0.0       | 0.0       | 100.0     | 0.0       | 33.3      | 0.0   |
| 性能<br>評価     | 4ヶ月曝露防食性                   | ◎         | ◎         | ○         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎     |
|              | 6ヶ月曝露防食性                   | ×         | ×         | ×         | ◎         | ◎         | ○         | ◎         | ◎         | ◎     |
|              | 溶接性(ヒット・フロー・ホール)           | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ○         | △         | △         | △         | ○     |
|              | 溶断性                        | 2級        | 1級        | 1級        | 3級        | 1級        | 1級        | 1級        | 1級        | 1級    |
|              | 溶接部裏面防食性<br>(3ヶ月曝露)        | ○         | ○         | ×         | ◎         | ×         | ×         | ◎         | ×         | ◎     |

## 請求の範囲

### [請求項1]

無機系バインダー成分（A）のシリカ換算質量、亜鉛末（B）の質量及び体質顔料（C）の質量の総質量を基準として、シリカ換算質量で9～19質量%の無機系バインダー成分（A）、61～79質量%の亜鉛末（B）、及び8～23質量%の体質顔料（C）を含んでなる無機ジンクショッププライマー組成物であって、

前記無機系バインダー成分（A）が、該無機系バインダー成分（A）のシリカ換算質量の総質量を基準として、シリカ換算質量で64～95質量%の一般式： $(R^1)_n-Si-(OR^2)_{4-n}$ （式中、 $R^1$ はエポキシ基又はメルカプト基で置換されていても良い炭素数1～18のアルキル基又はフェニル基であり、 $R^2$ は炭素数が1～6のアルキル基であり、 $n$ は0～2の整数である）で表されるオルガノシリケート及び／又はその縮合物成分（a1）と、シリカ換算質量で5～36質量%のコロイダルシリカ（a2）とを含み、

前記亜鉛末（B）の平均粒子径が、0.5～10 $\mu m$ であり、

前記体質顔料（C）が、該体質顔料（C）の総質量を基準として、50～80質量%の平均粒子径1～10 $\mu m$ のシリカ粉（c1）と、20～50質量%の長石及びカオリンからなる群より選ばれる少なくとも一種の平均粒子径10 $\mu m$ 以下の体質顔料（c2）とを含むことを特徴とする無機ジンクショッププライマー組成物。

### [請求項2]

請求項1に記載の無機ジンクショッププライマー組成物を、乾燥塗膜の平均膜厚が5～15 $\mu m$ となるように、鋼構造物に塗装してなる塗装鋼構造物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052451

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D183/02(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D5/10(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D183/02, B05D7/14, B05D7/24, C09D5/00, C09D5/10, C09D183/04

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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 7-70476 A (Chugoku Marine Paints, Ltd.),<br>14 March 1995 (14.03.1995),<br>(Family: none)                                        | 1-2                   |
| A         | WO 2012/036210 A1 (Chugoku Marine Paints, Ltd.),<br>22 March 2012 (22.03.2012),<br>& EP 2617786 A1 & VN 34254 A<br>& CN 103068943 A | 1-2                   |
| A         | JP 2005-74271 A (Kansai Paint Co., Ltd.),<br>24 March 2005 (24.03.2005),<br>(Family: none)                                          | 1-2                   |
| A         | JP 6-200188 A (Chugoku Marine Paints, Ltd.),<br>19 July 1994 (19.07.1994),<br>(Family: none)                                        | 1-2                   |

☒ 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  
28 April, 2014 (28.04.14)

Date of mailing of the international search report  
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/052451

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 54-8637 A (Kansai Paint Co., Ltd.),<br>23 January 1979 (23.01.1979),<br>(Family: none)               | 1-2                   |
| A         | JP 53-119932 A (Kansai Paint Co., Ltd.),<br>19 October 1978 (19.10.1978),<br>(Family: none)             | 1-2                   |
| A         | JP 3-79675 A (Kansai Paint Co., Ltd.),<br>04 April 1991 (04.04.1991),<br>(Family: none)                 | 1-2                   |
| A         | JP 6-210240 A (Mitsubishi Heavy Industries,<br>Ltd.),<br>02 August 1994 (02.08.1994),<br>(Family: none) | 1-2                   |
| P,A       | JP 2013-43986 A (Chugoku Marine Paints, Ltd.),<br>04 March 2013 (04.03.2013),<br>(Family: none)         | 1-2                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D183/02(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i,  
C09D5/10(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D183/02, B05D7/14, B05D7/24, C09D5/00, C09D5/10, C09D183/04

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

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

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | J P 7 - 7 0 4 7 6 A<br>(中国塗料株式会社)<br>1 9 9 5 . 0 3 . 1 4 ,<br>(ファミリーなし) | 1 ~ 2          |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 4

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）

安 藤 達 也

4 Z

9 2 8 5

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

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                    |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | WO 2012/036210 A1<br>(中国塗料株式会社)<br>2012.03.22,<br>&EP 2617786 A1<br>&VN 34254 A<br>&CN 103068943 A | 1～2            |
| A                     | JP 2005-74271 A<br>(関西ペイント株式会社)<br>2005.03.24,<br>(ファミリーなし)                                        | 1～2            |
| A                     | JP 6-200188 A<br>(中国塗料株式会社)<br>1994.07.19,<br>(ファミリーなし)                                            | 1～2            |
| A                     | JP 54-8637 A<br>関西ペイント株式会社<br>1979.01.23,<br>(ファミリーなし)                                             | 1～2            |
| A                     | JP 53-119932 A<br>(関西ペイント株式会社)<br>1978.10.19,<br>(ファミリーなし)                                         | 1～2            |
| A                     | JP 3-79675 A<br>(関西ペイント株式会社)<br>1991.04.04,<br>(ファミリーなし)                                           | 1～2            |
| A                     | JP 6-210240 A<br>(三菱重工業株式会社)<br>1994.08.02,<br>(ファミリーなし)                                           | 1～2            |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                            |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| P, A                  | J P 2013-43986 A<br>(中国塗料株式会社)<br>2013.03.04,<br>(ファミリーなし) | 1～2            |