

(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
2025年1月23日(23.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/017926 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/026668
- (22) 国際出願日: 2023年7月20日(20.07.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日本電信電話株式会社 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008116 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三輪 貴志(MIWA Takashi); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 N T T 知的財産センタ内 Tokyo (JP). 杉山 聡(SUGIYAMA Akira); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 N T T 知的財産センタ内 Tokyo (JP). 根岸 香織(NEGISHI Kaori); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 N T T 知的財産センタ内 Tokyo (JP). 石井 梓(ISHII Azusa); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 N T T 知的財産センタ内 Tokyo (JP). 鳥本 真奈美(TORIMOTO Manami); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 N T T 知的財産センタ内 Tokyo (JP). 藤本 憲宏(FUJIMOTO Norihiro); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 N T T 知的財産センタ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外(MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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,

(54) Title: COATING SYSTEM

(54) 発明の名称: 塗装システム



- 1 Metal substrate
- 2 First coating film layer
- 3 ZRP coating film layer
- 4 Second coating film layer

(57) Abstract: This coating system comprises: at least one first coating film layer 2 formed on the surface of a metal substrate 1; and a zinc-rich paint coating film layer 3 that is formed on the first coating film layer 2 and contains a zinc-rich paint.

(57) 要約: 金属基材 1 の表面に形成される少なくとも 1 つの第 1 塗膜層 2 と、前記第 1 塗膜層 2 の上に形成される、ジンクリッチペイントを含むジンクリッチペイント塗膜層 3 と、を備える塗装システム。



WO 2025/017926 A1

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：塗装システム

技術分野

[0001] 本開示は、塗装システムに関する。

背景技術

[0002] 屋外鋼構造物用の防食塗料としてジンクリッチペイントを含む塗装が用いられる。ジンクリッチペイントは、亜鉛の粉末（以下、「亜鉛末」）を多量に含み、塗膜に被塗装物の金属基材に達する傷がついた場合でも、亜鉛が基材（例えば、鋼材）より卑な金属であることを利用した「犠牲防食作用」と、亜鉛の腐食性生物（さび）が緻密な膜を形成し、その後の腐食を抑制する「保護皮膜作用」といった2つの防食作用を有する優れた防食塗料である。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許6785382号
特許文献2：国際公開番号2022/003906

非特許文献

[0004] 非特許文献1：松田ほか 防錆管理 61 (12) , 462-469 無機ジンクリッチペイントの自己修復による防食挙動の検討 (2017)
非特許文献2：三輪ほか 第69回材料と環境討論会講演要旨集, B-303, ジンクリッチペイント高耐食化技術の検討 (2022)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記2つの防食作用のうちの犠牲防食作用は、金属基材に直接塗布し、ジンクリッチペイントに含まれる亜鉛末と塗装される基材が電氣的に導通していないと、その効果が発揮されない。また、ジンクリッチペイントは、亜鉛めっき鋼において、亜鉛めっきが腐食により減耗した後、亜鉛めっきの代替として塗装されることが多い。これらのことから、塗装される基材に直接塗

布する第1層の塗膜に、ジンクリッチペイントを用いることが常識である。

[0006] しかしながら、塗膜に金属基材に達する傷がついた場合、ジンクリッチペイントは、短期的には非常に優れた防食性を示すものの、長期的には塗膜損傷部付近の亜鉛末の腐食が進行し、犠牲防食作用を失い、かつ、空隙の多い塗膜となるため、防食性が低下するという問題がある。

[0007] 本開示は、上記事情に鑑みてなされたものであり、本開示の目的は、ジンクリッチペイントの長期的な耐食性を向上させ、金属基材の塗り替え間隔を長期化し、金属基材のメンテナンスコストを低減する。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するため、本開示の一態様は、塗装システムであって、金属基材の表面に形成される少なくとも1つの第1塗膜層と、前記第1塗膜層の上に形成される、ジンクリッチペイントを含むジンクリッチペイント塗膜層と、を備える。

発明の効果

[0009] 本開示によれば、ジンクリッチペイントの長期的な耐食性を向上させ、金属基材の塗り替え間隔を長期化し、金属基材のメンテナンスコストを低減することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、実施形態の塗装構造の一例を示すである。

[図2]図2は、従来の塗装構造における金属基材の腐食を説明するための模式図である。

[図3]図3は、実施形態の塗装構造における金属基材の腐食を説明するための模式図である。

[図4]図4は、試料における塗膜損傷部を説明するための模式図である。

[図5]図5は、変形例の塗装構造の一例を示すである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本開示の実施の形態について、図面を参照して説明する。

- [0012] 図1に、本実施形態の塗装システムの一例を示す。本実施形態における塗装システムは、鋼材などの金属基材に塗布して乾燥させる、複数の塗料の順番・組み合わせに関するものであり、塗装構造または塗装仕様ともいう。以下、塗装システムを塗装構造と記載する。
- [0013] 本実施形態の塗装構造は、被塗装物である金属基材1の表面に形成される少なくとも1つ第1塗膜層2と、第1塗膜層2の上に形成される、ジンクリッチペイントを含むジンクリッチペイント塗膜層3とを備える。すなわち、ジンクリッチペイント塗膜層3を、金属基材1に直接塗布する第1層ではなく、金属基材1には直接接しない第2層以降に塗装する。金属基材1は、例えば鋼材(Fe)などである。
- [0014] 第1塗膜層2は、金属基材1の表面に直接形成(塗装)される。第1塗膜層2には、樹脂塗膜層を用いることができる。具体的には、第1塗膜層2には、例えばエポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、アクリルスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂等のバインダを用いた塗料が好適に用いられる。これらの塗料は、酸素・水・塩分といった腐食促進因子の遮断性が高い塗料である。他の樹脂を用いた塗料であっても、亜鉛末(亜鉛の粉末)を含まない、腐食促進因子の遮断性が高い塗料であれば好適に用いることができる。第1塗膜層2は、1層でも、複数層でもよい。
- [0015] ジンクリッチペイント塗膜層3は、第1塗膜層2の上に直接形成され、ジンクリッチペイントを含む。ジンクリッチペイント(zinc rich paint: ZRP)は、犠牲防食作用と保護被膜作用により、塗膜に金属基材1に達するような傷がついた場合においても優れた耐食性を示すため、高耐食・長寿命を要求される塗装構造に用いられる。ジンクリッチペイント塗膜層3は、1層でも、複数層でもよい。
- [0016] また、本実施形態の塗装構造は、ジンクリッチペイント塗膜層3の上に、少なくとも1つの第2塗膜層4を備えてもよい。すなわち、ジンクリッチペイント塗膜層3の上に、別の塗料を塗布した第2塗膜層4を形成してもよい。第2塗膜層4の塗料には、例えばフッ素樹脂、ポリウレタン樹脂など高耐候

性の上塗り塗料を用いることができる。

[0017] ジンクリッチペイント塗膜層3を、塗装構造の最後（最上層）に塗装すると、常時、ジンクリッチペイント塗膜層3の表面から亜鉛末の腐食が進行する。このため、ジンクリッチペイント塗膜層3の上に少なくとも1層の別の塗料を塗布することで、亜鉛末の腐食の進行を防ぐことができる。このため、亜鉛末の腐食が進行するのは、塗膜に傷がついてジンクリッチペイント塗膜層3の断面が露出した場合に限定することができる。

[0018] なお、ジンクリッチペイント塗膜層3は、添加剤として、硫酸カルシウムおよび塩基性無機化合物の少なくとも1つを含んでもよい。すなわち、ジンクリッチペイントに、保護皮膜作用を高める薬剤を添加しておくことも可能である。

[0019] 例えば、ジンクリッチペイント塗膜層3は、添加剤として硫酸カルシウムを含んでも良い（特許文献1参照）。ジンクリッチペイントに、硫酸塩を添加することで、亜鉛の腐食生成物の中でもより保護皮膜効果の高い、gordait e($\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)の割合を増やすことができる。

[0020] また、ジンクリッチペイント塗膜層3は、添加剤として、塩基性無機化合物を含んでもよい。塩基性無機化合物は、無機塩基あるいは塩基性酸化物を含む。塩基性無機化合物は、例えば、炭酸バリウム、リン酸水素バリウム、炭酸ベリリウム、炭酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸リチウム、リン酸リチウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、リン酸マグネシウムの少なくとも1つを含む。ジンクリッチペイント塗膜層3に塩基性無機化合物を添加することで、腐食反応が進行する水膜のpHを高くして亜鉛や鋼の腐食を抑制し、gordait e($\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$)等の割合を増やすことができる。

[0021] 塩基性無機化合物の中でも、塩基性炭酸マグネシウムを用いることが好ましい（特許文献2参照）。塩基性炭酸マグネシウムは、飽和水溶液になるまで添加してもpHが高くなりすぎず、両性金属である亜鉛末を溶解しなく、純

水への溶解度が適度 (0.025g/100mL at 25°C) である。このため、塩基性炭酸マグネシウムは、長期間にわたり徐々に水酸化物イオンを供給することができる。

[0022] なお、特許文献1、2では、これらの添加剤を含むジンクリッチペイントを、第1層の塗膜として金属基材1に直接塗布している。これにより、添加剤が水に溶けて硫酸イオンまたは水酸化物イオンが塗膜の損傷部に供給されることで、亜鉛のもつ保護皮膜効果をより高めることができるというメリットがある。しかし、その一方で、これらの添加剤が水に溶けて徐々に減少すると、ジンクリッチペイントの塗膜の中で添加剤が存在していた部分が空隙となり、塗膜の環境遮断性（水、酸素、塩分等を透過させない性能）が低下してしまうというデメリットもある。

[0023] 本実施形態では、ジンクリッチペイントを、金属基材1に直接塗布する第1層以外に形成することで、亜鉛のもつ保護皮膜効果を高めるというメリットはそのままに、ジンクリッチペイントの環境遮断性の低下というデメリットだけを小さくすることが可能である。

[0024] 特に、塩基性炭酸マグネシウムは、弱酸性の降雨に対しては比較的すみやかに溶けるため、添加された塩基性炭酸マグネシウムが存在していた部分が空隙となり、ジンクリッチペイントの環境遮断性が低下してしまうというデメリットが非常に大きかった。しかしながら、本実施形態では、そのデメリットが小さくなるのみならず、塩基性炭酸マグネシウムが存在していた部分が空隙となり、水が通るパスが形成される。これにより、塩基性炭酸マグネシウムを添加しない場合と比べ、水と、ジンクリッチペイントの亜鉛末および／または硫酸カルシウムとの接触面積が大きく増加するため、より多くの亜鉛イオンおよび／または硫酸イオンといった有効成分を、効率的に塗膜損傷部に供給できるというメリットも得られる。

[0025] 本実施形態では、ジンクリッチペイント塗膜層3を、金属基材1に直接塗布する第1層以外に塗布することで、ジンクリッチペイント塗膜層3の環境遮断性の低下というデメリットが小さくなり、有効成分を効率的に塗膜損傷部

に供給できるというメリットが大きくなるという効果がある。

[0026] また、ジンクリッチペイント塗膜層3を、金属基材1に直接塗布する第1層に形成する場合、上述の添加剤を過剰に添加すると亜鉛末同士および亜鉛末と金属基材1の電氣的導通を阻害して犠牲防食作用が得られなくなったり、添加剤が存在していた部分が空隙となるというデメリットが大きいため、あまり多くの量を添加できない。しかしながら、本実施形態では、多量に硫酸カルシウムおよび塩基性炭酸マグネシウムをジンクリッチペイント塗膜層3に添加しても、このようなデメリットは小さいという効果がある。

[0027] 本実施形態のジンクリッチペイントは、バインダが有機系（例えば、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、アクリルスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂等）の有機ジンクリッチペイントが好ましい。バインダが無機系の無機ジンクリッチペイントの塗膜は、最初からある程度の空隙を有する塗膜であるのに対し、有機ジンクリッチペイントの塗膜は、最初は空隙がない。そのため、金属基材1に直接塗布する第1層をジンクリッチペイント以外の第1塗膜層2（例えば、樹脂塗膜層）とすることで、金属基材1に直接塗布する第1層が「長期スパンでも空隙の多い塗膜とならない」というメリットは、有機ジンクリッチペイントの場合に、より大きいためである。

[0028] このように、本実施形態の塗装構造は、鋼板などの金属基材1に塗布して乾燥させる複数の塗料の順番・組み合わせにおいて、用いる塗料にジンクリッチペイントを含み、ジンクリッチペイントを金属基材1に直接塗布する第1層塗以外に塗布する。

[0029] 図2に示すように、従来、ジンクリッチペイント塗膜層3は、金属基材1に直接塗布する第1層として塗装するのが常識であった。これは、ジンクリッチペイントに含まれる亜鉛末と塗装される金属基材1とが電氣的に導通していないと犠牲防食効果が発揮されないことに加え、ジンクリッチペイントは亜鉛めっき鋼において、亜鉛めっきが腐食により減耗した鋼材、亜鉛めっきが実施できない大型の鋼材などに、亜鉛めっきの代替として塗装されることが多いことによる。

[0030] ジンクリッチペイントは、塗膜2～4に金属基材1に達する傷80がついた場合、短期的には犠牲防食作用および保護皮膜作用により、非常に優れた防食性を示す。しかしながら、塩害地域で数年といった長期スパンでは、塗膜損傷部80付近の亜鉛末の腐食が進行し、ジンクリッチペイント塗膜層3の塗膜損傷部80付近のジンクリッチペイント81は、犠牲防食作用を失い、空隙の多い塗膜となる。なお、亜鉛末の腐食生成物がある程度は空隙を充填してくれるが、それでも空隙が多い塗膜となり、金属基材1が腐食しやすくなるため、ジンクリッチペイントの防食性が低下してしまう。図2では、塗膜損傷部80付近の空隙の多いジンクリッチペイント81に接する金属基材1の部分82が腐食しやすくなる。

[0031] 特に犠牲防食作用は、無機ジンクリッチペイント（例えばバインダがアルキルシリケート、アルカリシリケートなど無機系のもの）の場合、ごく短期間しか作用しないことが、非特許文献1で報告されている。また、非特許文献1では、そのメカニズム上、有機ジンクリッチペイントも同様に、短期間しか作用しないであろうと考察されている。

[0032] このように、ジンクリッチペイントの防食性に対する犠牲防食作用のメリットは少ないと考えられるため、本実施形態では、図1に示すように、ジンクリッチペイント塗膜層3は、金属基材1に直接塗布する第1層以外に塗布する。このような塗装構造とすることで、ジンクリッチペイントのもつ2つの防食作用のうち、犠牲防食作用を失うことになるものの、金属基材1に直接塗布する第1層をジンクリッチペイント以外の塗料（例えば変性エポキシ樹脂塗料）とする。これにより、本実施形態では、金属基材1に直接塗布する第1層が、「ジンクリッチペイントとは異なり、長期スパンでも空隙の多い塗膜とならない」という大きなメリットを得ることができる。

[0033] 図3に示すように、本実施形態では、ジンクリッチペイント塗膜層3は、金属基材1に直接塗布する第1層以外に形成される。ジンクリッチペイント塗膜層3は、長期スパンでは塗膜損傷部70付近の亜鉛末の腐食が進行し、塗膜損傷部70付近のジンクリッチペイント71は、犠牲防食作用を失い、

空隙の多い塗膜となる。しかしながら、金属基材1に直接塗布する第1層が空隙の多い塗膜となる場合と比べれば、第1層以外に形成されたジंकリッチペイント塗膜層3の塗膜損傷部70付近のジंकリッチペイント71が空隙の多い塗膜となっても、防食性低下は比較的小さい。

[0034] 図3に示すように、金属基材1に接する第1層の第1塗膜層2においては、塗膜損傷部70付近で空隙が増えないため、金属基材1の腐食反応が生じる腐食部分72の面積を小さく抑えることができる。

[0035] また、弱酸性の降雨に溶けやすい塩基性炭酸マグネシウムを、添加剤としてジंकリッチペイント塗膜層3に加えた場合、ジंकリッチペイント塗膜層3の空隙化を促進してしまうが、これは本実施形態の塗装構造ではデメリットにならない。すなわち、ジंकリッチペイント塗膜層3に水が染み込みやすくなることで、塗膜損傷部70への保護皮膜効果発現のための有効成分（ Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 等）の供給量を増やすというメリットが得られる。したがって、塗膜損傷部70付近のジंकリッチペイント71が空隙の多い塗膜となっても、デメリットは少なく、保護被膜を生成するための成分が多く供給されるというメリットがある。

[0036] なお、図2に示す従来の塗装構造では、塩基性炭酸マグネシウムの添加は、金属基材1に直接塗布されたジंकリッチペイントの空隙化を促進してしまうため、空隙の多いジंकリッチペイント81に接する金属基材1の部分82の腐食反応が早く進行してしまう。

[0037] このように本実施形態では、ジंकリッチペイントの犠牲防食作用は失われるものの、塗膜に金属基材1に達する傷がついた場合に、金属基材1に直接接する第1層が空隙の多い塗膜となるのを防ぐことができる。また、金属基材1に直接接する第1層以外の層に塗布したジंकリッチペイントの亜鉛末が腐食して供給される亜鉛イオンにより、保護皮膜作用は発揮される。これにより、インフラ鋼構造物などの金属基材1の塗り替え間隔を長期化し、金属基材1のメンテナンスコストを低減することができる。

[0038] <実施例>

次に、本実施形態の塗装構造の実施例と、比較例とを説明する。

- [0039] 各実施例および各比較例では、金属基材1として150×70×3mmのブラスト処理を施したSS400鋼板を用い、第1塗膜層2として厚膜変性エポキシ樹脂塗料（関西ペイント社のルビゴールG）を用い、ジンクリッチペイント塗膜層3として有機ジンクリッチペイント（関西ペイント社のSDジンクマイルド500）を用い、第2塗膜層4として上塗り塗料（関西ペイント社のユニテクト30SF）を用いた。
- [0040] 実験例1～4では、SS400鋼板の上に1層目として厚膜変性エポキシ樹脂塗料を120 μ mの厚さで塗装し、その上に2層目としてジンクリッチペイントを40 μ mの厚さで塗装し、その上に3層目として上塗り塗料としてシリコンエポキシ樹脂塗料を55 μ mの厚さで塗装した。
- [0041] 比較例1～4では、SS400鋼板の上に1層目としてジンクリッチペイントを40 μ mの厚さで塗装し、その上に2層目として厚膜変性エポキシ樹脂塗料を120 μ mの厚さで塗装し、その上に3層目として上塗り塗料としてシリコンエポキシ樹脂塗料を55 μ mの厚さで塗装した。
- [0042] 表1に示すように、実験例1および比較例1は、ジンクリッチペイントに添加剤を添加しない塗装構造の試料である。実験例2および比較例2は、添加剤として硫酸カルシウム（二水和物）を2wt%添加した塗装構造の試料である。実験例3および比較例3は、添加剤として塩基性炭酸マグネシウムを4wt%添加した塗装構造の試料である。実験例4および比較例4は、添加剤として硫酸カルシウム（二水和物）を2wt%添加し、さらに塩基性炭酸マグネシウムを4wt%添加した塗装構造の試料である。

[0043]

[表1]

塗装構造	硫酸カルシウム添加量 (wt%)	塩基性炭酸 マグネシウム添加量 (wt%)
実施例 1	0	0
実施例 2	2	0
実施例 3	0	4
実施例 4	2	4
比較例 1	0	0
比較例 2	2	0
比較例 3	0	4
比較例 4	2	4

[0044] 各試料の塗料が乾燥した後、塗膜が傷ついた部分への犠牲防食作用および保護皮膜作用を評価するために、すべての試料について、図4に示すように下半分の領域に、小型刃のカッターナイフを用いて、SS400鋼板（金属基材1）に達する人工的な傷を「×」字状に付けて塗膜損傷部を作製した。塗膜損傷部を形成した各試料に対して、塩水噴霧、湿潤および乾燥を繰り返す、複合サイクル試験を実施した。複合サイクル試験の試験条件や試験溶液は、非特許文献2に記載のNTT式複合サイクル試験である。このNTT式複合サイクル試験を、各試料に対して200～600サイクル（960～2880時間）実施した。

[0045] （実施例1と比較例1）

まず、実施例1と比較例1の塗膜損傷部での腐食を比較する。200サイクル時点では、実施例1に赤錆が発生しているのに対し、比較例1では赤錆は発生しておらず、腐食の程度は比較例1の方が軽度であった。しかし、600サイクル実施後には実施例1および比較例1ともに、塗膜損傷部から鋼由来の赤錆が下方へ流出している状態（以下、「流れ錆」と記載）であったが、その程度は実施例1の方が明らかに軽度であった。

[0046] これは、200サイクルまでの初期では、ジンクリッチペイントが直接鋼材と接している比較例1の方が、犠牲防食作用が発揮される分、良好に防食されていたことを示す。一方、長期的には比較例1で鋼材に直接接しているジン

クリッチペイントの中で、亜鉛末が存在していた部分が亜鉛の腐食生成物を含む空隙となり、ジンクリッチペイントの環境遮断性（水、酸素、塩分等を透過させない性能）が低下してしまうというデメリットが生じてしまったと考えられる。

[0047] それに対して、実施例1は、初期で犠牲防食作用が発揮されない代わりに、ジンクリッチペイントは鋼材に直接接していないために、ジンクリッチペイントの中で亜鉛末が存在していた部分が亜鉛の腐食生成物を含む空隙となるというデメリットが、比較例1ほど大きくなかったため、長期的な防食性では実施例1の方が優れていたものと考えられる。

[0048] （実施例2と比較例2）

次に、実施例2と比較例2の塗膜損傷部での腐食を比較する。実施例2および比較例2で用いたジンクリッチペイントは、硫酸カルシウムを添加することで防食性を向上させたジンクリッチペイントである。硫酸カルシウムの添加量は、2wt%である。

[0049] 400サイクル時点では、実施例2および比較例2は、ともに赤錆が発生しているが、腐食の程度は比較例2の方が軽度であった。しかし、600サイクル実施後には、比較例2で流れ錆が発生し、実施例2では赤錆が発生しており、腐食の程度は実施例2の方が軽度であった。比較例2は、400サイクル～600サイクルの間に、塗膜損傷部の腐食がかなり進行したのに対し、実施例2は、400サイクル～600サイクルの間に、塗膜損傷部の腐食があまり進行しなかったためである。

[0050] これは前述した実施例1と比較例1の塗装構造の違いに加え、比較例2は、試験初期においては、硫酸カルシウムから流出した硫酸イオンによるgorditeの割合が増加し、保護皮膜効果が高まる効果が得られたことによると考えられる。一方、長期的には、比較例2では、鋼材に直接接しているジンクリッチペイントの中で硫酸カルシウムが存在していた部分が空隙となり、塗膜の環境遮断性が低下してしまうというデメリットが生じてしまったと考えられる。

[0051] これに対し、実施例2は、ジンクリッチペイントは鋼材に直接接していない。このため、ジンクリッチペイントの中で硫酸カルシウムが存在していた部分が空隙となるというデメリットが比較例2ほど大きくなく、長期的な防食性では実施例2の方が優れていたものと考えられる。

[0052] (実施例3と比較例3)

次に、実施例3と比較例3の塗膜損傷部での腐食を比較する。実施例3および比較例3で用いたジンクリッチペイントは、塩基性炭酸マグネシウムを添加することで防食性が向上している。塩基性炭酸マグネシウムの添加量は4wt%である。

[0053] 200サイクル時点では、実施例3および比較例3とともに赤錆が発生しているが、腐食の程度は比較例3の方が軽度であった。しかし、600サイクル実施後には、実施例3および比較例3の両方に流れ錆が発生しており、腐食の程度は実施例3の方が軽度であった。比較例3は、200サイクル~600サイクルの間に塗膜損傷部の腐食がかなり進行したのに対し、実施例3は、200サイクル~600サイクルの間に塗膜損傷部の腐食が比較例3ほどには進行しなかったためである。

[0054] これは前述した実施例1と比較例1の塗装構造の違いに加え、比較例3は、試験初期においては、塩基性炭酸マグネシウムから流出した水酸化物イオンによるpH上昇により、亜鉛末の腐食速度低下、および、gordaititeの割合が増加して保護皮膜効果が高まる効果が得られたことによると考えられる。一方、長期的には、比較例3では鋼材に直接接しているジンクリッチペイントの中で塩基性炭酸マグネシウムが存在していた部分が空隙となり、塗膜の環境遮断性が低下してしまうというデメリットが生じてしまったと考えられる。

[0055] これに対し、実施例3は、ジンクリッチペイントは鋼材に直接接していない。このため、ジンクリッチペイントの中で塩基性炭酸マグネシウムが存在していた部分が空隙となるというデメリットが比較例3ほど大きくなく、長期的な防食性では実施例3の方が優れていたものと考えられる。

[0056] (実施例4と比較例4)

次に、実施例4と比較例4の塗膜損傷部での腐食を比較する。実施例4および比較例4で用いているジンクリッチペイントは、硫酸カルシウムと塩基性マグネシウムの両方が添加されている。硫酸カルシウムの添加量は2wt%で、塩基性炭酸マグネシウムの添加量は4wt%である。

[0057] 200サイクル時点では、実施例4および比較例4とともに塗膜損傷部に赤錆は発生していない。600サイクル実施後には、比較例4では流れ錆が発生し、実施例4では点状の軽度な赤錆が発生しており、腐食の程度は実施例4の方が著しく軽度であった。比較例4は、200サイクル～600サイクルの間に塗膜損傷部の腐食がかなり進行したのに対し、実施例4は、200サイクル～600サイクルの間に塗膜損傷部の腐食があまり進行しなかったためである。

[0058] (実施例1～4と比較例1～4)

ジンクリッチペイントと変性エポキシ樹脂塗料の塗装順を入れ替えた実施例と比較例とでは、短期的にはジンクリッチペイントが鋼材に直接接する比較例1～4の方が防食性が良い場合が多いが、長期的には、ジンクリッチペイントが鋼材に直接接していない実施例1～4の方が防食性が良いことがわかった。

[0059] 初期は、ジンクリッチペイントが直接鋼材と接している比較例1～4の方が、犠牲防食作用が発揮される分、良好に防食されていた。一方、長期的には比較例1～4で鋼材に直接接しているジンクリッチペイントの中で亜鉛末が存在していた部分が亜鉛の腐食生成物を含む空隙となり、ジンクリッチペイントの環境遮断性が低下してしまうというデメリットが生じてしまったと考えられる。

[0060] それに対して、実施例1～4は、初期の犠牲防食作用が発揮されない代わりに、ジンクリッチペイントは鋼材に直接接していないために、ジンクリッチペイントの中で亜鉛末が存在していた部分が亜鉛の腐食生成物を含む空隙となるというデメリットが比較例1～4ほど大きくなかった。このため、長期的な防食性では実施例1～4の方が優れていたものと考えられる。

[0061] また、実施例と比較例の差は、硫酸カルシウムおよび／または塩基性マグネシウムなどの添加剤を入れたジンクリッチペイントを用いた場合ほど大きくなることがわかった。硫酸カルシウムおよび／または塩基性マグネシウムなどの添加剤を入れたジンクリッチペイントの場合は、硫酸カルシウムおよび／または塩基性マグネシウムが存在していた部分も空隙となるため、このデメリットも大きくなると考えられる。

[0062] 一方、実施例2～4は、ジンクリッチペイントが鋼材に直接接していないため、ジンクリッチペイントが空隙となるというデメリットの影響が小さく、硫酸カルシウムおよび／または塩基性マグネシウムを添加するメリットの方が大きくなると考えられる。このようなメリットは、腐食反応が進行する水膜のpHを適度に高くすることで亜鉛や鋼の腐食を抑制し、また、gordaites ($\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$)等の割合を増やすことができることによるものである。

[0063] <変形例>

なお、上記実施例4では、硫酸カルシウムおよび塩基性炭酸マグネシウムをジンクリッチペイント塗膜層3に添加したが、硫酸カルシウムおよび塩基性炭酸マグネシウムを、ジンクリッチペイント塗膜層3とは別の層に添加剤として形成してもよい。このような添加剤を含む塗膜層は、当該塗膜層に傷がつき、塗膜損傷部断面から降雨や結露により、硫酸カルシウムおよび塩基性炭酸マグネシウムが溶出して失われると、空隙の多い塗膜になる。このことから、添加剤を含む塗膜層は、金属基材1に直接塗布する第1層に用いるのは避ける。

[0064] 図5は、変形例の塗装構造の一例を示す図である。図示する塗装構造は、金属基材1（被塗装物）の表面に形成される少なくとも1つの第1塗膜層2（例えば、エポキシ樹脂を含む樹脂塗膜層）と、前記第1塗膜層の上に形成される、ジンクリッチペイントを含むジンクリッチペイント塗膜層3と、ジンクリッチペイント塗膜層3の上に形成される、硫酸カルシウムおよび塩基性炭酸マグネシウムを含む第3塗膜層5と、第3塗膜層の上に形成される第

2塗膜層4（上塗り塗膜層）を備える。

- [0065] すなわち、変形例の塗装構造は、ジンクリッチペイントの添加剤として、硫酸カルシウムおよび塩基性炭酸マグネシウムを含む第3塗膜層5を備え、第3塗膜層5は、ジンクリッチペイント塗膜層3の上に形成される。第3塗膜層5には、硫酸カルシウムおよび塩基性炭酸マグネシウムを含むエポキシ樹脂塗料を用いてもよい。
- [0066] 第1塗膜層2および第2塗膜層4については、図1に示す実施形態の第1塗膜層2および第2塗膜層4と同様である。
- [0067] このような変形例の塗装構造の場合でも、塗膜層2～5に傷がついて、降雨や結露などが生じた際には、塗膜損傷部中の水溶液中でジンクリッチペイント塗膜層3から溶出する亜鉛イオンと、硫酸カルシウムおよび塩基性炭酸マグネシウムを含む第3塗膜層5から溶出する硫酸イオンや水酸化物イオンが合流する。これにより、塗膜損傷部にgordaitite($\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$)等の良質な皮膜を形成する腐食性生物の割合を増やすことができる点は、本実施形態と同じである。
- [0068] ジンクリッチペイント塗膜層3に硫酸カルシウムおよび塩基性炭酸マグネシウムを添加した場合と、本変形例との違いは、ジンクリッチペイント塗膜層3以外の層に硫酸カルシウムおよび塩基性炭酸マグネシウムを添加すると、ジンクリッチペイント塗膜層3の空隙化を抑制することができ、ジンクリッチペイント中の亜鉛の腐食による消耗を抑えることができる。このため、本変形例では、塗膜損傷部付近のジンクリッチペイントの長寿命化が期待できる。
- [0069] ただし、ジンクリッチペイントに硫酸カルシウムおよび塩基性炭酸マグネシウムを添加した場合の方が、短時間でより多くの亜鉛イオンが溶出するため、十分な保護皮膜を速やかに形成させられると考えられる。このため、寿命はやや短くなるものの、ジンクリッチペイント塗膜層3に硫酸カルシウムおよび塩基性炭酸マグネシウムを添加した場合の方が、防食効果としては高い。

[0070] 以上説明したように、本実施形態によれば、ジンクリッチペイントの長期的な耐食性を向上することができ、インフラ鋼構造物などの金属基材 1 の塗り替え間隔を長期化し、金属基材のメンテナンスコストを低減することができる。

[0071] なお、本開示は、上記実施形態に限定されるものではなく、本開示の要旨の範囲内で、様々な変形および組み合わせが可能である。

符号の説明

- [0072] 1 : 金属基材
2 : 第 1 塗膜層 (樹脂塗膜層)
3 : ジンクリッチペイント塗膜層
4 : 第 2 塗膜層 (上塗り塗膜層)
5 : 第 3 塗膜層

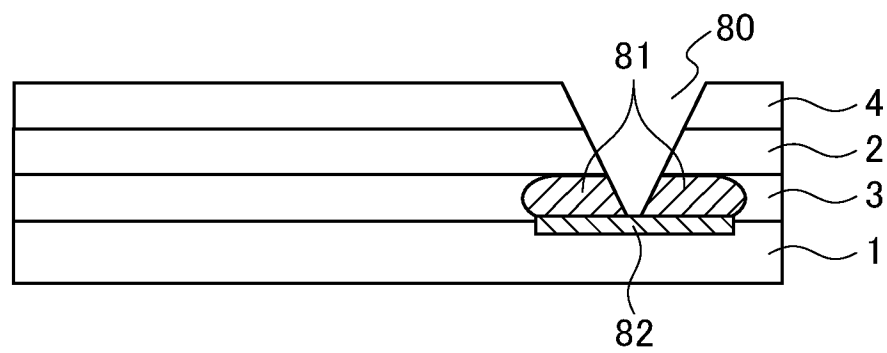
請求の範囲

- [請求項1] 金属基材の表面に形成される少なくとも1つの第1塗膜層と、前記第1塗膜層の上に形成される、ジンクリッチペイントを含むジンクリッチペイント塗膜層と、を備える塗装システム。
- [請求項2] 前記ジンクリッチペイント塗膜層の上に、少なくとも1つの第2塗膜層を備える請求項1に記載の塗装システム。
- [請求項3] 前記第1塗膜層は、樹脂塗膜層である請求項1に記載の塗装システム。
- [請求項4] 前記ジンクリッチペイント塗膜層は、添加剤として、硫酸カルシウムおよび塩基性無機化合物の少なくとも1つを含む請求項1に記載の塗装システム。
- [請求項5] 前記塩基性無機化合物は、炭酸バリウム、リン酸水素バリウム、炭酸ベリリウム、炭酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸リチウム、リン酸リチウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、および、リン酸マグネシウムの少なくとも1つを含む請求項4に記載の塗装システム。
- [請求項6] 前記ジンクリッチペイントの添加剤として、硫酸カルシウムおよび塩基性炭酸マグネシウムを含む第3塗膜層を備え、前記第3塗膜層は、前記ジンクリッチペイント塗膜層の上に形成される請求項1に記載の塗装システム。
- [請求項7] 前記ジンクリッチペイントは、バインダが有機系である請求項1から6のいずれか1項に記載の塗装システム。

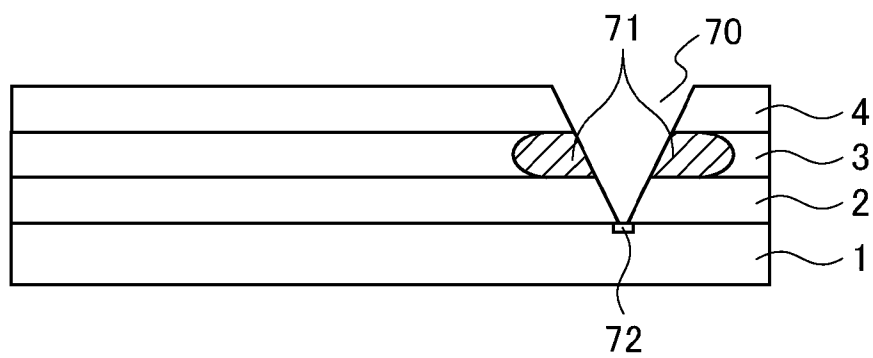
[圖1]



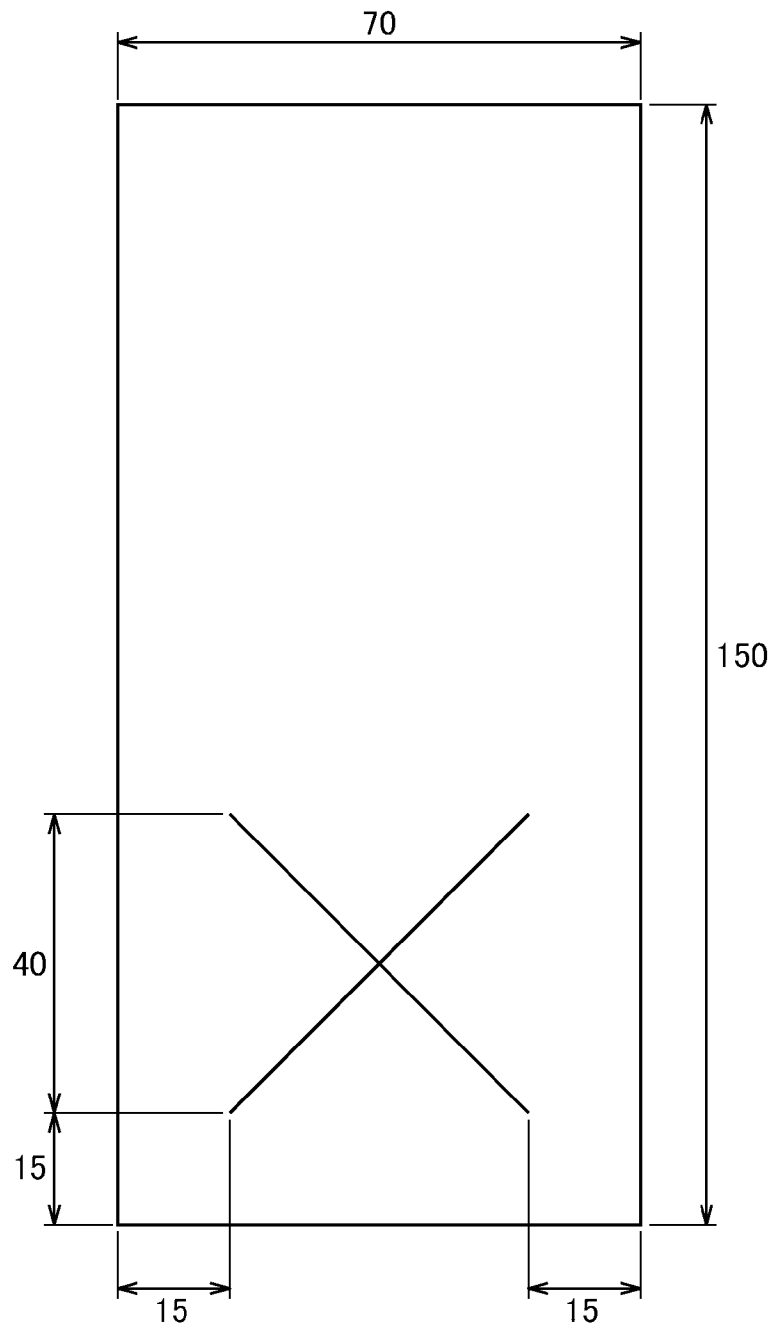
[圖2]



[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/026668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B32B 15/08</i> (2006.01)i; <i>B05D 7/14</i> (2006.01)i; <i>B05D 7/24</i> (2006.01)i FI: B32B15/08; B05D7/14 Z; B05D7/24 302A 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) B32B15/08; B05D7/14; B05D7/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
X	WO 2020/008753 A1 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) 09 January 2020 (2020-01-09) paragraphs [0002], [0010], [0020], experiment 4, particularly, paragraphs [0090]-[0092], claims	1-7
Y	paragraphs [0002], [0010], [0020], experiment 4, particularly, paragraphs [0090]-[0092], claims	4-7
Y	WO 2022/003906 A1 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) 06 January 2022 (2022-01-06) paragraph [0001], experiment, particularly, paragraphs [0025]-[0027], claims	4-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 05 October 2023		Date of mailing of the international search report 17 October 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/026668

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/008753 A1	09 January 2020	US 2021/0155808 A1 paragraphs [0002], [0016], [0026], experiment 4, particularly, paragraphs [0113]-[0115], claims EP 3819346 A1 CN 112368348 A	
----- WO 2022/003906 A1	06 January 2022	(Family: none)	-----

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 15/08(2006.01)i; B05D 7/14(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i FI: B32B15/08; B05D7/14 Z; B05D7/24 302A		
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）） B32B15/08; B05D7/14; B05D7/24 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2020/008753 A1（日本電信電話株式会社）09.01.2020（2020-01-09） 0002, 0010, 0020, 実験4, 特に、0090-0092, 請求の範囲	1-7
Y	0002, 0010, 0020, 実験4, 特に、0090-0092, 請求の範囲	4-7
Y	WO 2022/003906 A1（日本電信電話株式会社）06.01.2022（2022-01-06） 0001, 実験, 特に、0025-0027, 請求の範囲	4-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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	05.10.2023	国際調査報告の発送日 17.10.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 清水 晋治 4S 3535 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/026668

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/008753 A1	09.01.2020	US 2021/0155808 A1 0002, 0016, 0026, Experiment 4, especially 0113-0115, CLAIMS EP 3819346 A1 CN 112368348 A	
WO 2022/003906 A1	06.01.2022	(ファミリーなし)	