

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4583839号  
(P4583839)

(45) 発行日 平成22年11月17日(2010.11.17)

(24) 登録日 平成22年9月10日(2010.9.10)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C09D 183/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 183/00	
<b>B32B 15/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B 15/08	Q
<b>C09C 1/28</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 C 1/28	
<b>C09C 3/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 C 3/06	
<b>C09D 7/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 7/12	

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-246731 (P2004-246731)	(73) 特許権者	390033628 中国塗料株式会社 広島県大竹市明治新開1番7
(22) 出願日	平成16年8月26日(2004.8.26)	(74) 代理人	100103218 弁理士 牧村 浩次
(65) 公開番号	特開2005-97584 (P2005-97584A)	(74) 代理人	100107043 弁理士 高畑 ちより
(43) 公開日	平成17年4月14日(2005.4.14)	(74) 代理人	100110917 弁理士 鈴木 亨
審査請求日	平成18年12月4日(2006.12.4)	(72) 発明者	畑 雅也 広島県大竹市明治新開1番7 中国塗料株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2003-312923 (P2003-312923)	(72) 発明者	原田 伸 広島県大竹市明治新開1番7 中国塗料株式会社内
(32) 優先日	平成15年9月4日(2003.9.4)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一次防錆塗料組成物、および一次防錆塗膜付き鋼板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (a) 亜鉛末と、
- (b) 組成成分としてアルカリ金属酸化物を含む非晶質ガラス粉末と、
- (c) シロキサン系結合剤と、
- (d) 有機溶剤と、
- (f) 熱分解ガスを発生する無機化合物と

を含んでなり、

非晶質ガラス粉末(b)に含まれるアルカリ金属酸化物が、Na<sub>2</sub>Oおよび/またはK<sub>2</sub>Oであり、熱分解ガスを発生する無機化合物(f)が、炭酸ストロンチウムおよび/またはフッ化カルシウムであり、非晶質ガラス粉末(b)が、酸性溶液で表面処理されていることを特徴とする一次防錆塗料組成物。

10

【請求項2】

酸性溶液は、さらに2価以上の金属塩が溶解されていることを特徴とする請求項1に記載の一次防錆塗料組成物。

【請求項3】

2価以上の金属塩が、水溶性の金属塩であることを特徴とする請求項2に記載の一次防錆塗料組成物。

【請求項4】

さらに、酸化チタン(e)を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に

20

記載の一次防錆塗料組成物。

【請求項5】

鋼板表面に、請求項1～4のいずれか1項に記載の一次防錆塗料組成物からなる塗膜が形成されていることを特徴とする一次防錆塗膜付き鋼板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、船舶、海洋構造物、プラント、橋梁、陸上タンク等の鋼材加工工程で行なわれる鋼材前処理において用いられる一次防錆塗料組成物（ショッププライマー）に関し、さらに詳しくは、100cm/分以上という高速で溶接を行なっても、ピット（貫通孔）やブローホール（内泡）などの欠陥の発生を抑制することができ、さらに防食性に優れた一次防錆塗膜を形成可能な一次防錆塗料組成物、および一次防錆塗膜付き鋼板に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来から、船舶、橋梁、プラント等の大型鉄鋼構造物の建造中の発錆を一次的に防止する目的で、鉄鋼の表面に一次防錆塗料組成物が塗布されている。

このような一次防錆塗料組成物としては、ウォッシュプライマー、ノンジンクエポキシプライマー、エポキシジンクリッチプライマーなどの有機一次防錆塗料組成物、シロキサン系結合剤を用いた無機ジンク一次防錆塗料組成物が知られている。これらの一次防錆塗料組成物のうち、溶接性に優れた無機ジンク一次防錆塗料組成物が最も広く用いられている。

20

【0003】

無機ジンク一次防錆塗料組成物は、溶接時に一次防錆塗膜から発生するガスの量が少なく、溶接ビードにピット（貫通孔）やブローホール（内泡）などの欠陥の発生を抑制することができるので溶接性に優れているが、近年、溶接のより一層の高速化が要請されており、この要請に応えるには、溶接時のピット、ブローホールの原因となる亜鉛（融点419、沸点930）の気化ガス圧を抑える必要がある。亜鉛末は、溶接の際、鉄の融点1530以上の熱に曝されると急激に気化し、溶接ビード（weld bead）にピットやブローホールなどの欠陥を発生させる原因となる。このような問題点を解決するため、一次防錆塗料組成物中の亜鉛末を減少させる方法が提案されている（例えば、特許文献1～4参照）。

30

【0004】

しかしながら、亜鉛末の量を減らす方法では、溶接の高速化が可能になるものの、防食性が低下してしまうという問題がある。

また、近年では、溶接速度の向上に対する要請は高まっており、さらに人手不足やタンカーの2重船殻構造への移行に伴って、100cm/分を超える溶接速度が求められるようになった。従来的一次防錆塗料を用いて、1個のトーチを有する溶接機で溶接する、いわゆる1電極法（シングル法）によるアーク溶接においては、溶接速度が90cm/分を超えると、十分な脚長（溶接ビードの高さ）が得られず、また2個のトーチを有する溶接機で溶接する2電極法（タンデム法）によるアーク溶接においては、溶接速度が100cm/分を超えても十分な脚長が得られるものの、防食性が低下するという問題がある。

40

【0005】

したがって、上記のような高速で溶接を行なっても、防食性を低下させることなく、かつ溶接性に優れた一次防錆塗料組成物の出現が望まれている。

そのような問題を解決するものとして、

（1）亜鉛末と酸化第二鉄とを主として含有する一次防錆塗料組成物（例えば、特許文献5参照）、

（2）亜鉛末と酸化第二鉄とモリブデン化合物とを主として含有する一次防錆塗料組成物（例えば、特許文献6参照）、

（3）亜鉛末と、亜鉛ガストラップ剤として $MnO_2$ 、 $Co_3O_4$ 、 $Sb_2O_3$ 等とを主とし

50

て含有する一次防錆塗料組成物（例えば、特許文献7参照）、  
が提案されている。これらの一次防錆塗料組成物は、亜鉛末の量を減らすことなく、溶接時に発生する亜鉛の気化ガスを化学反応により捕捉することを目的としている。

【0006】

しかしながら、亜鉛の気化ガスを化学反応により捕捉するには限界があり、さらに、一次防錆塗料組成物に含有される有機系沈降防止剤や有機系顔料分散剤等の有機系添加剤が、溶接時の熱により分解されて分解ガスを発生するという問題もあった。有機系添加剤は、200℃以下の低温で分解ガスを発生するため、一次防錆塗料組成物に少量含まれている場合であっても、ピットやブローホールなどの溶接欠陥の原因となる。このような問題に対し、この有機系添加剤を減量する方法も考えられるが、その場合、一次防錆塗料組成物において沈降が増加したり、顔料の分散性が悪くなる。

10

【0007】

このような問題に対し、  
(4) 亜鉛末と、スラグと、 $CaF_2$ とを主として含有する一次防錆塗料組成物（例えば、特許文献8参照）が提案されている。この一次防錆塗料組成物に含有されるスラグは、 $SiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $FeO$ を主成分として含むものである。

【0008】

このような一次防錆塗料組成物によれば、溶接時に発生するガスを熔融プール外に逃すことができ、溶接欠陥の発生が低減されると記載されている。しかしながら、前記のような組成であるスラグが用いられた一次防錆塗料組成物においても、ピットやブローホールなどの発生抑制効果は充分ではなかった。

20

【0009】

また、特開平8-267278号公報（特許文献9）には、溶接材料用フラックスワイヤーのフラックスにアルカリガラスを用いることが記載されているが、一次防錆塗料組成物に用いたとの記載はなく、その効果についても明らかになっていない。

【0010】

すなわち、従来から、アルカリ金属を含有する一次防錆塗料組成物から形成される一次防錆塗膜は、亜鉛粉の酸化が促進されるため防食性が著しく低下すると共に、アルカリ成分が一次防錆塗膜の表面に析出するため、塗膜の表面に上塗り塗料が付着しないという問題があり、アルカリ金属の一次防錆塗料組成物への適用は検討すらされていない。

30

【特許文献1】特開昭52-86425号公報

【特許文献2】特開昭60-51756号公報

【特許文献3】特開昭62-273272号公報

【特許文献4】特開平5-117553号公報

【特許文献5】特開平8-60038号公報

【特許文献6】特開平8-60039号公報

【特許文献7】特開平9-263714号公報

【特許文献8】特公平5-17263号公報

【特許文献9】特開平9-267278号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、前記のような従来技術に伴う課題を解決しようとするものであって、100cm/分以上という高速で溶接を行なっても、防食性を低下させることなく、かつピットやブローホールなどの欠陥の発生を抑制することができる塗膜を形成可能な一次防錆塗料組成物、その一次防錆塗料組成物が塗布された一次防錆塗膜付き鋼板を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明に係る一次防錆塗料組成物は、

50

( a ) 亜鉛末と、  
 ( b ) 組成成分としてアルカリ金属酸化物を含む非晶質ガラス粉末と、  
 ( c ) シロキサン系結合剤と、  
 ( d ) 有機溶剤と  
 を含んでなることを特徴とする。

## 【 0 0 1 3 】

アルカリ金属酸化物が、 $\text{Na}_2\text{O}$ および/または $\text{K}_2\text{O}$ であることが好ましい。  
 非晶質ガラス粉末 ( b ) が、酸性溶液で表面処理されていることが好ましい。  
 酸性溶液は、さらに2価以上の金属塩が溶解されていることが好ましく、この2価以上の金属塩が、水溶性の金属塩であることが好ましい。

10

## 【 0 0 1 4 】

一次防錆塗料組成物は、さらに、酸化チタン ( e ) を含有することが好ましい。  
 一次防錆塗料組成物は、さらに、熱分解ガスを発生する無機化合物 ( f ) を含有することも好ましい

熱分解ガスを発生する無機化合物 ( f ) が、500 ~ 1500 で熱分解して、 $\text{CO}_2$ または $\text{F}_2$ ガスを発生する無機化合物であり、フッ化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウムおよび炭酸亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

熱分解ガスを発生する無機化合物 ( f ) が、炭酸ストロンチウムおよび/またはフッ化カルシウムであることも好ましい。

20

本発明に係る一次防錆塗膜付き鋼板は、鋼板表面に、前記いずれかの一次防錆塗料組成物からなる塗膜が形成されていることを特徴とする。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 6 】

本発明によれば、高速で溶接を行なっても、防食性を低下させることなく、かつピットやブローホールなどの発生を抑制する効果に優れた一次防錆塗膜を形成することができる。一次防錆塗料組成物を提供することができる。

## 【 0 0 1 7 】

したがって、本発明の一次防錆塗料組成物は、従来の一次防錆塗料組成物よりも厚く塗装することができるため、得られる一次防錆塗膜付き鋼板は、長期にわたり優れた防食性を発揮するとともに、溶接時においても溶接性を損なうことがない。

30

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 8 】

以下、本発明に係る一次防錆塗料組成物、一次防錆塗膜付き鋼板について具体的に説明する。

本発明に係る一次防錆塗料組成物は、( a ) 亜鉛末と、( b ) 組成成分としてアルカリ金属酸化物を含む非晶質ガラス粉末 ( 以下、単に「非晶質ガラス粉末 ( b ) 」ともいう ) と、( c ) シロキサン系結合剤と、( d ) 有機溶剤とを含んでなり、さらに必要に応じて、酸化チタン ( e ) 、熱分解ガスを発生する無機化合物 ( f ) を含んでなる。

40

## 【 0 0 1 9 】

以下、各成分について説明する。

亜鉛末 ( a )

本発明で用いられる亜鉛末 ( a ) は、塗膜中において鋼板の発錆を防止する防食顔料として用いられる。この亜鉛末 ( a ) としては通常使用されているものが用いられ、平均粒子径が2 ~ 15  $\mu\text{m}$ の亜鉛末が好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

非晶質ガラス粉末 ( b )

また、本発明で用いられる非晶質ガラス粉末 ( b ) は、アルカリ金属酸化物を組成成分として含んでいれば特に限定されず用いることができる。アルカリ金属酸化物としては、

50

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ が挙げられ、好ましくは $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ である。このようなアルカリ金属酸化物は1種または2種以上が含有される。

【0021】

非晶質ガラス粉末(b)は、上記のようなアルカリ金属酸化物を組成成分として含んでいれば特に限定されず用いることができるが、具体的には、アルカリ金属酸化物と、さらに $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、  
、 $\text{CuO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 等から選択される1種以上の組成成分とを含んでなる非晶質ガラス粉末である。

【0022】

非晶質ガラス粉末(b)は、アルカリ金属酸化物を、1~20%、好ましくは5~15%、さらに好ましくは5~8%となる量で組成成分として含むことが望ましい。このような範囲でアルカリ金属酸化物を含む非晶質ガラス粉末(b)を用いることにより、一次防錆塗料組成物は防食性に優れた一次防錆塗膜を形成することができ、さらに溶接時においては溶接ビードにピットやブローホールなどの欠陥が生じることもない。また、非晶質ガラス粉末(b)の平均粒子径は1~30 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、このような粒子径とするために、通常、非晶質ガラスを粉砕して製造される。

【0023】

このような効果は、溶接時に溶融したアルカリ金属酸化物の作用により、亜鉛の気化ガスや有機系添加剤の分解ガスを溶融プール外に効果的に逃す働きによるものと考えられる。これに対し、前述した特公平5-17263号公報には、スラグを含有する一次防錆塗料組成物が記載されている。スラグは、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{FeO}$ を主成分として含む非晶質ガラス粉末であるが、亜鉛の気化ガスや有機系添加剤の分解ガスを溶融プール外に逃す働きは充分とは言えず、溶接ビードにピットやブローホールなどの発生が依然として認められる。

【0024】

本願発明はこの点を改良したものであって、アルカリ金属酸化物の効果に着目することによって完成されたものである。すなわち、アルカリ金属酸化物を組成成分として含む非晶質ガラス粉末(b)を用いることによって、溶接時に発生する亜鉛の気化ガスや有機系添加剤の分解ガスが溶融プールにほとんど残留することがなく、溶接ビードにピットやブローホールが発生しないという優れた効果が得られるのである。

【0025】

このような効果が得られるメカニズムは明らかではないが、アーク溶接において、非晶質ガラス粉末(b)に含まれるアルカリ金属が、溶接トーチのアークプラズマによりイオン化を誘発され、安定したプラズマアーク熱を発生し、それによりアーク(放電)が安定化されると考えられる。このようにアークが安定となることにより、溶融プールの温度分布が均一となる(安定化される)ため、溶融プールからガスが効率よく抜け、溶接ビードにピットやブローホールが発生しないと考えられる。

【0026】

このような非晶質ガラス粉末(b)は、アルカリ金属酸化物を組成成分として含むガラス粉末であれば特に限定されないが、アルカリガラス粉末であることが好ましい。アルカリガラス粉末としては、 $\text{SiO}_2$  70~73%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.6~2.4%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.08~0.14%、 $\text{CaO}$  7~12%、 $\text{MgO}$  1.0~4.5%、 $\text{Na}_2\text{O}$  11~12%、 $\text{K}_2\text{O}$  2.5~3%の組成を有するものが特に好ましく、防食性と溶接性とに優れた塗膜を形成可能な一次防錆塗料組成物を提供することができる。アルカリガラス粉末は、アルカリガラスを平均粒子径3~10 $\mu\text{m}$ となるように粉砕した材料である。

【0027】

また、非晶質ガラス粉末(b)は、上記したように非晶質ガラスを粉砕して製造される。したがって、非晶質ガラス粉末の粒子表面には、結晶構造中に包み込まれていないアルカリ金属(フリーアルカリ)が存在する。このフリーアルカリが存在することにより、塗

10

20

30

40

50

膜中において亜鉛粉 ( a ) の酸化が促進されるため、一次防錆塗膜の防食性が低下する原因となる。したがって、粉碎後の非晶質ガラス粉末を、塩酸などの酸性水溶液で表面処理することによって表面のフリーアルカリを除去することが好ましい。

【 0 0 2 8 】

このような表面処理は、具体的には、イオン交換水 1 L に対し、粉碎後の非晶質ガラス粉末を 1 0 0 ~ 5 0 0 g 加える。非晶質ガラス粉末を加えた後、攪拌させながら pH が 5 ~ 8 になるまで酸性溶液を添加し、添加後 1 0 ~ 3 0 時間、好ましくは 1 0 ~ 2 0 時間放置する。所定時間放置した後、処理溶液をろ過し、非晶質ガラス粉末を得る。酸性溶液としては、塩酸、硫酸などを用いることができる。このような表面処理は 1 回以上行ってもよい。

10

【 0 0 2 9 】

本発明のように、上述の平均粒子径を有する非晶質ガラス粉末を、酸性溶液により表面処理することにより、非晶質ガラス粉末の内部にアルカリ金属を残したまま、表面のフリーアルカリを除去することができる。したがって、このような非晶質ガラス粉末を含む一次防錆塗料組成物は、防食性に優れた一次防錆塗膜を形成することができ、さらに溶接時においては溶接ビードにピットやブローホールなどの欠陥が生じることもない。

【 0 0 3 0 】

また、非晶質ガラス粉末の表面処理は、2価以上の金属塩が溶解されている酸性溶液を用いることがさらに好ましい。2価以上の金属塩としては、水溶性であり、水中で2価以上の金属イオンを生成する金属塩が好ましく、塩化物または硝酸塩が望ましい。そのようなものとしては、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、硝酸コバルト、硝酸銅等が挙げられ、塩化カルシウム、硝酸カルシウムを用いることが好ましい。このような2価以上の金属塩は1種または2種以上組み合わせられて用いられる。2価以上の金属塩は、非晶質ガラス粉末 1 0 0 g に対し、1 ~ 4 0 g、好ましくは 1 0 ~ 2 0 g となる量で用いることが望ましい。

20

【 0 0 3 1 】

2価以上の金属塩が溶解されている酸性溶液で表面処理することにより、非晶質ガラス粉末からアルカリ金属の溶出を効果的に抑制することができる。このような効果は、溶出したナトリウムやカリウムに2価以上の金属イオンがドープされ、内部のアルカリ金属の溶出が抑えられるためと考えられる。

30

【 0 0 3 2 】

このように酸性溶液で表面処理した非晶質ガラス粉末を用いることにより、得られる一次防錆塗料組成物は、全成分を混合した後もすぐに硬化してゲル化してしまわない。したがって、本発明の一次防錆塗料組成物はポットライフに優れ、安定した硬化速度を得ることができる。

【 0 0 3 3 】

すなわち、本発明で用いられるシロキサン系結合材には、重合触媒として塩酸、塩化亜鉛、塩化鉄などの酸が含有されている。したがって、一次防錆塗料組成物中にアルカリ成分が存在すると酸とアルカリとが反応し、シロキサン系結合材の硬化が促進される。しかしながら、酸性溶液で表面処理した非晶質ガラス粉末は、アルカリ金属の溶出が抑制されており、シロキサン系結合材の硬化が促進されることがない。特に、2価以上の金属塩が溶解されている酸性溶液で表面処理した非晶質ガラス粉末は、アルカリ金属の溶出がさらに効果的に抑制されているため望ましい。

40

【 0 0 3 4 】

シロキサン系結合剤 ( c )

本発明で用いられるシロキサン系結合剤 ( c ) としては、具体的には、テトラメチルオルトシリケート、テトラエチルオルトシリケート、テトラ-n-プロピルオルトシリケート、テトラ-i-プロピルオルトシリケート、テトラ-n-ブチルオルトシリケート、テトラ-sec-ブチルオルトシリケート、メチルポリシリケート、エチルポリシリケート等のアルキルシリケート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等のメチルトリアル

50

コキシシラン、またはこれらの初期縮合物などが挙げられる。中でも、テトラエチルオルトシリケートの初期縮合物であるエチルシリケート40（日本コルコート社製）が最も好ましく、部分加水分解して用いられる。

#### 【0035】

##### 有機溶剤（d）

本発明に用いられる有機溶剤（d）としては、アルコール系、エステル系、ケトン系、芳香族系、グリコール系などの通常使用されている各種溶剤が用いられる。上記アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等が挙げられ、エステル系溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられ、ケトン系溶剤としては、例えば、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロヘキサンノ

10

#### 【0036】

##### 酸化チタン（e）

本発明に用いられる酸化チタン（e）は、鋼板の溶断に効果的な材料として用いられる。酸化チタン（e）としては、金紅石、イルメナイト、ルチルフラワーなどのチタン鉱物から得られた通常使用されているものが挙げられ、1種または2種以上組み合わせて用いられる。

20

#### 【0037】

##### 熱分解ガスを発生する無機化合物（f）

本発明に用いられる熱分解ガスを発生する無機化合物（f）としては、500～1500で熱分解してCO<sub>2</sub>またはF<sub>2</sub>ガスを発生する無機化合物が好ましく用いられる。具体的には、フッ化カルシウム（蛍石）、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、炭酸亜鉛などが挙げられる。本発明においては、無機化合物（f）として、フッ化カルシウム、炭酸ストロンチウムを用いることが好ましく、特に炭酸ストロンチウムを用いることが望ましい。このような無機化合物（f）は1種または2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0038】

本発明の一次防錆塗料組成物は、非晶質ガラス粉末（b）と共に、このような無機化合物（f）を含有することにより、溶接時において一次防錆塗膜から発生するガスを溶融プール外にさらに効率よく逃すことができ、溶接ビードにピットやブローホールなどの欠陥が生じることがない。

30

#### 【0039】

##### その他の成分

本発明の一次防錆塗料組成物は、上記成分の他に、有機ベントナイト系、酸化ポリエチレン系、シリカヒューム系、アマイド系等の沈降防止剤、高分子ブロック共重合体、アクリル系共重合体等の顔料分散剤、三酸化モリブデンなどが添加されていてもよい。また、通常用いられる成分がさらに添加されていてもよい。

40

#### 【0040】

上記のような成分を含んでなる本発明の一次防錆塗料組成物は、2液型として用いられ、顔料ペースト成分と主剤成分とを別容器に保存しておき、使用直前に混合して調製されることが好ましい。顔料ペースト成分は、亜鉛末（a）と、非晶質ガラス粉末（b）と、有機溶剤（d）と、必要に応じて酸化チタン（e）、熱分解ガスを発生する無機化合物（f）を用いて、常法に従って混合して調製される。一方、主剤成分は、具体的には、シロキサン系結合剤（c）と溶剤との混合溶液に塩酸等を添加し攪拌して、初期縮合物を生成させることにより調製される。

#### 【0041】

また、シロキサン系結合剤（c）と反応する亜鉛末（a）などの成分以外の粉末成分の

50

一部または全部を、主剤成分中に分散させ、使用直前にこの混合物と、シロキサン系結合剤(c)と反応する残りの粉末成分とを混合して使用することも可能である。本発明に係る一次防錆塗料組成物においては、溶接性の観点から、結晶水を含む成分および有機物を極力排除することが望ましい。

【0042】

<一次防錆塗膜付き鋼板>

本発明に係る防錆塗膜付き鋼板は、鋼板表面に、一次防錆塗料組成物からなる塗膜が形成されている。このような一次防錆塗膜付き鋼板は、常法に従って調製することができる。具体的には、鋼板表面に本発明の一次防錆塗料組成物をエアスプレー、エアレススプレー等により塗装し、常温で乾燥させることにより製造される。

10

【0043】

この乾燥後の一次防錆塗膜には、亜鉛末(a)が15~60重量%、好ましくは25~50重量%、非晶質ガラス粉末(b)が1~20重量%、好ましくは5~10重量%、シロキサン系結合剤(c)が1~20重量%、好ましくは5~15重量%の量で含有されていることが望ましい。

【0044】

また、必要に応じて用いられる、酸化チタン(e)は10~40重量%、好ましくは15~25重量%、熱分解ガスを発生する無機化合物(f)は、1~15重量%、好ましくは3~10重量%の量で含有されていることが望ましい。一次防錆塗膜がこのような組成であることにより、防食性と溶接性に特に優れた効果を発揮することができる。

20

【0045】

本発明の一次防錆塗料組成物から形成される乾燥後の一次防錆塗膜は、溶接時に発生する亜鉛の気化ガスや有機系添加剤の分解ガスが溶融プールにほとんど残留することがないため、平均膜厚が20~50 $\mu$ mとなるように厚膜に塗装することができる。また、通常のショッププライマーのように平均膜厚10~20 $\mu$ mとなるように塗装することも可能である。

【0046】

これに対し、従来の一次防錆塗料組成物は、乾燥後の平均膜厚が20 $\mu$ m以上になると、鋼材加工の溶断・溶接のいずれの場合においても溶接欠陥が顕著に表れるようになるため、平均膜厚が15 $\mu$ m程度となるように塗装される。さらに、従来の一次防錆塗料組成物は、このように薄膜塗装であるため、溶接時の熱により塗膜中の亜鉛の含有量が減少するため溶接後は防食性が著しく低下する。

30

【0047】

本発明の一次防錆塗料組成物は、乾燥後の平均膜厚が上記範囲となるように塗装することが可能であり、さらに溶接ビードにピットやブローホールなどの欠陥が生じない。そのため、一次防錆塗膜の防食性の向上と溶接性の向上とを同時に達成することができる。したがって、得られる一次防錆塗膜付き鋼板は、溶接性を損なうことなく、長期にわたり優れた防食性を発揮することができる。

また、従来の一次防錆塗膜のように平均塗膜15 $\mu$ mに塗装しても、優れた防食性効果を得ることができる。

40

【0048】

[実施例]

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0049】

[製造例1]

表面処理済みアルカリガラス粉末の製造

表面処理済みアルカリガラス粉末(I)

まず、アルカリガラス粉末(I)(製品名:APS-150J、ピュアミック(株)製、平均粒子径5 $\mu$ m)250gを、イオン交換水500gに加える。このとき水溶液のp

50

Hは13であった。アルカリガラス粉末(I)を加えた後、攪拌しながらpHが5になるまで1N塩酸を添加し、添加後16時間放置して表面処理を行う。次いで、処理溶液をろ過し、室温に放置し乾燥させた。この表面処理を2回繰り返し、表面処理済みアルカリガラス粉末(I)を製造した。

(アルカリガラス粉末(I)の組成)

SiO<sub>2</sub> 70~73%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6~2.4%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.08~0.14%、CaO 7~12%、MgO 1.0~4.5%、Na<sub>2</sub>O 11~12%、K<sub>2</sub>O 2.5~3%

#### 表面処理済みアルカリガラス粉末(II)

まず、上記アルカリガラス粉末(I)250gと、塩化カルシウム25.0gとを、イオン交換水500gに加える。このとき水溶液のpHは13であった。アルカリガラス粉末(I)等を加えた後、攪拌しながらpHが5になるまで1N塩酸を添加し、添加後3時間放置して表面処理を行う。次いで、処理溶液をろ過し、125のオープン中で乾燥させた。除熱後、アルカリガラス粉末(I)を取り出し、イオン交換水500gに加える。このとき水溶液のpHは9であった。アルカリガラス粉末(I)を加えた後、攪拌しながらpHが7になるまで1N塩酸を添加し、添加後3時間放置して2回目の表面処理を行う。次いで、処理溶液をろ過し、室温に放置し乾燥させた。このようにして、表面処理済みアルカリガラス粉末(II)を製造した。

【0050】

[実施例3、6、8、比較例1~3、参考例1、2、4、5、7、9~11]

亜鉛末を除く原材料をポリエチレン製容器に仕込み、ガラスビーズを加えてペイントシェーカーにて3時間振とうした後、亜鉛末を加えてさらに5分振とうして顔料を分散させた。80メッシュの網を用いてガラスビーズを除去してペーストを調製した。実施例、比較例、参考例で用いた顔料ペーストの組成を第2表に示す。

【0051】

#### 一次防錆塗料用の主剤の調製

エチルシリケート40(日本コルコート社製)350g、工業用エタノール150g、脱イオン水50g、および35%塩酸0.5gを容器に仕込み、攪拌しながら3時間50に保った後、IPA(イソプロピルアルコール)449.5gを加えて主剤を調製した。本主剤を実施例、比較例に共通して用いた。

【0052】

#### [溶接性試験]

図1-1に示すような、鋼板12の片面全面に一次防錆塗膜14が形成された第一鋼板10と、鋼板22の両面全面に一次防錆塗膜24,26が形成された第二鋼板20とを準備する。具体的には、第一鋼板10は、サイズ500mm×100mm×9mmのサンドブラスト処理したSS400鋼板12の片面全面に、防食試験用試験片と同様の要領で比較例、実施例の塗料を乾燥膜厚が30μmとなるように塗装して製造する。一方、第二鋼板20は、サイズ500mm×50mm×9mmのサンドブラスト処理したSS400鋼板22の両面全面に、防食試験用試験片と同様の要領で塗料を乾燥膜厚が30μmとなるようにして製造する。

【0053】

なお、第二鋼板20の第一鋼板10との接合面には、図1-4に示すように、横方向に鏡面処理された溝が形成するように(フルバック加工処理)、シェーパー加工(型削り盤加工)を施してある。

【0054】

このような処理を施すことにより、溶接時に発生するガスが溶融ビード部に蓄積しやすくなる。したがって、溶接性試験は厳しい条件で行っている。

次いで、図1-1に示すように、第一鋼板10の一次防錆塗膜14表面に、第二鋼板20が略垂直方向となるように第一鋼板10の中央部に立て、塗膜14と第二鋼板20とが密着するように所定の位置で仮止めする。第一鋼板10と第二鋼板20とで形成される隅

10

20

30

40

50

部 30 において水平隅肉溶接を実施した。

【 0 0 5 5 】

具体的には、タンデム溶接システム（製品名：TWS - 600L すみ肉溶接試験装置、竹内工作所（株）製）を用い、ツインシングル法にて溶接を実施した。図 1 - 2（1）に溶接方向から見た概略図、図 1 - 2（2）に上方向から見た概略図を示す。図 1 - 2 に示すように、タンデムトーチとして先行トーチ 42、後行トーチ 44 を用いて行った。溶接条件は、溶接速度 60 cm / 分、先行トーチ 42 と後行トーチ 44 とのトーチ間隔 100 mm、第二鋼板 20 とトーチ（先行トーチ 42、後行トーチ 44）との角度 45°、溶接方向に対する垂直線とトーチ（先行トーチ 42、後行トーチ 44）との傾きが後傾 5° として行った。タンデム法の溶接条件を第 1 表に示す。

10

【 0 0 5 6 】

このようなタンデム法による溶接により、図 1 - 3 に示すような溶接ビード 50 が形成され、溶接ビード 50 におけるピット発生数（個 / 50 cm）とブローホール発生数（個 / 50 cm）とを評価した。なお、溶接は第 1 ビードと第 2 ビードとを同時に溶接する方法で行ない、第 2 ビードのみを評価した。評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 7 】

[ 防食性試験 ]

常温乾燥後の防食性

主剤と顔料ペーストとを所定の混合比率で十分に混合し、一次防錆塗料組成物を得る。次いで、70 mm × 150 mm × 2.3 mm のサンドブラスト鋼板に、所定の乾燥膜厚となるように一次防錆塗料組成物をエアースプレーにて塗装し、JIS K5600 1-6 に従い温度 23、相対湿度 50% の恒温室内で 1 週間乾燥させて試験板を得る。その後、試験板を屋外に置き曝露試験を行い、ASTM - D 610 に準拠して以下の評価において 7 点となるまでの期間を確認した。評価結果を第 4 表に示す。

20

【 0 0 5 8 】

評価（試験板表面の錆の面積）

10点：0.01% 以下、9点：0.01% を越え 0.03% 以下、8点：0.03% を越え 0.1% 以下、7点：0.1% を越え 0.3% 以下、6点：0.3% を越え 1.0% 以下、5点：1.0% を越え 3.0% 以下、4点：3.0% を越え 10.0% 以下、3点：10.0% を越え 16.0% 以下、2点：16.0% を越え 33.0% 以下、1点：33.0% を越え 50.0% 以下、0点：50.0% を越える

30

加熱処理後の防食性

主剤と顔料ペーストとを所定の混合比率で十分に混合し、一次防錆塗料組成物を得る。次いで、70 mm × 150 mm × 2.3 mm のサンドブラスト鋼板に、所定の乾燥膜厚となるように一次防錆塗料組成物をエアースプレーにて塗装し、JIS K5600 1-6 に従い温度 23、相対湿度 50% の恒温室内で 1 週間乾燥させた後、電気炉内で 800 で 3 分間加熱して試験板を得る。その後、試験板を屋外に置き曝露試験を行い、ASTM - D 610 に準拠して上記の評価において 7 点となるまでの期間を確認した。評価結果を第 4 表に示す。

【 0 0 5 9 】

【表 1】

	先行トーチ	後行トーチ
溶接速度	60cm/分	
ワイヤー *1	φ1.2mm	
トーチ間隔	100mm	
トーチ角度 第二鋼板20との角度 トーチの傾き *2	45° 後傾5°	45° 後傾5°
ワイヤー突き出し長さ	25mm	25mm
ワイヤーねらい位置	コーナー	コーナーより 1.5mm横
電流、電圧	280A-32V	270A-30V
シールドガス 供給速度 (L/分)	CO <sub>2</sub> 30	CO <sub>2</sub> 30

\* 1 : (株) 神戸製鋼所製 DW-100

\* 2 : 溶接方向に対する垂直線とトーチとの傾き

【 0 0 6 0 】

10

20

【表 2】

(重量部)	比較例			参考例								実施例		
	1	2	3	1	2	4	5	7	9	10	11	3	6	8
<主剤>	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
<顔料ペースト>														
亜鉛末	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
イルメナイト	28	23	23	23	23	19	19	19	23	19	19	19	19	19
アルカリガラス粉末 (I) (未処理)				5										
アルカリガラス粉末 (II) (未処理)									5	5	5			
表面処理アルカリガラス粉末 (I)					5	5	5	5				5	5	
表面処理アルカリガラス粉末 (II)														5
中性ガラス粉末		5												
スラグ			5											
蛍石												4		
炭酸マグネシウム						4								
炭酸カルシウム							4			4				
炭酸ストロンチウム											4		4	4
炭酸亜鉛								4						
有機ベントナイト	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
合成微粉シリカ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
イソプロピルアルコール	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
イソブチルアルコール	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

亜鉛末 (製品名:F-2000、本荘ケミカル社製)、イルメナイト (製品名:イルメイトパワー#350、キネイマック社製)、アルカリガラス粉末 (I) (製品名:APS-150J、ビュアミック社製)、アルカリガラス粉末 (II) (製品名:APS-325、ビュアミック社製、平均粒径:10 $\mu$ m、ガラス組成はアルカリガラス粉末 (I) と同一) 有機ベントナイト (製品名:TIXOGEL MPZ、スードケミ触媒 (株) 製)、合成微粉シリカ (製品名:エロゾール 200、日本エロゾール社製)、中性ガラス粉末 (製品名:中性ガラスファイバ、キネイマック社製)、スラグ (製品名:転炉スラグ、キネイマック社製)

【 0 0 6 1 】

【表 3】

	比較例			参考例								実施例		
	1	2	3	1	2	4	5	7	9	10	11	3	6	8
主剤	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
顔料ペースト	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
合計 (単位重量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
1. 溶接性 (乾燥膜厚 30 $\mu$ m)														
1) ピット発生数 (個/50cm)	5	6	2	1	2	1	1	2	1	0	0	0	0	0
2) ブローホール発生数 (個/50cm)	180	163	110	54	75	45	25	47	57	0	0	0	0	0

10

【 0 0 6 2 】

20

【表 4】

	比較例			参考例								実施例		
	1	2	3	1	2	4	5	7	9	10	11	3	6	8
主剤	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
顔料ペースト	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
合計 (単位重量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2. 防食性														
2.1. 乾燥膜厚 15 $\mu$ m														
1) 常温乾燥後の防食性 (ヶ月)	4	4	4	3	6	5	6	6	4	6	8	6	6	8
2) 加熱処理後の防食性 (ヶ月)	2	2	2	0.5	4	3	4	4	2	4	4	4	4	5
2.2. 乾燥膜厚 30 $\mu$ m														
1) 常温乾燥後の防食性 (ヶ月)	5	6	6	4	9	6	9	8	6	9	10	8	9	10
2) 加熱処理後の防食性 (ヶ月)	3	3	3	0.5	6	4	6	5	3	6	5	5	6	6

30

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 3 】

【図 1 - 1】図 1 - 1 は、実施例における溶接試験に用いる試験体を示す概略図である。

【図 1 - 2】図 1 - 2 ( 1 ) は、実施例における溶接試験を溶接方向から見た概略図、図

50

1 - 2 ( 2 ) は上方向から見た概略図である。

【図 1 - 3】 図 1 - 3 は、実施例における溶接後の試験体を示す概略図である。

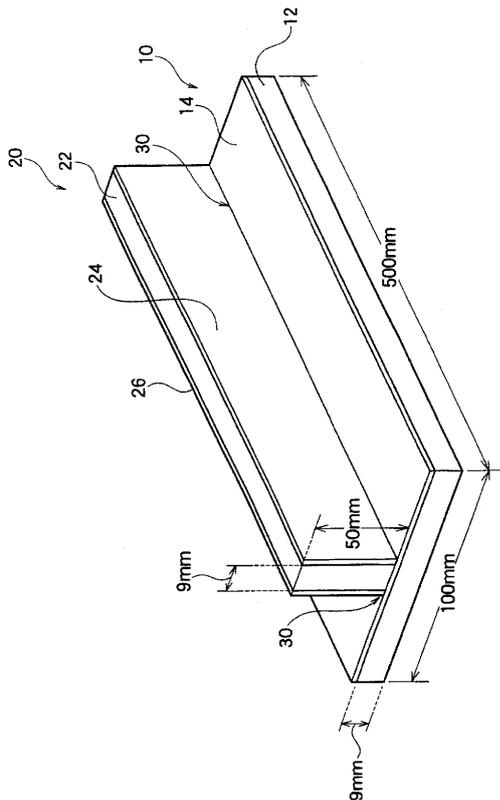
【図 1 - 4】 図 1 - 4 は、実施例における溶接試験に用いる第二鋼板 20 の概略図である。

【符号の説明】

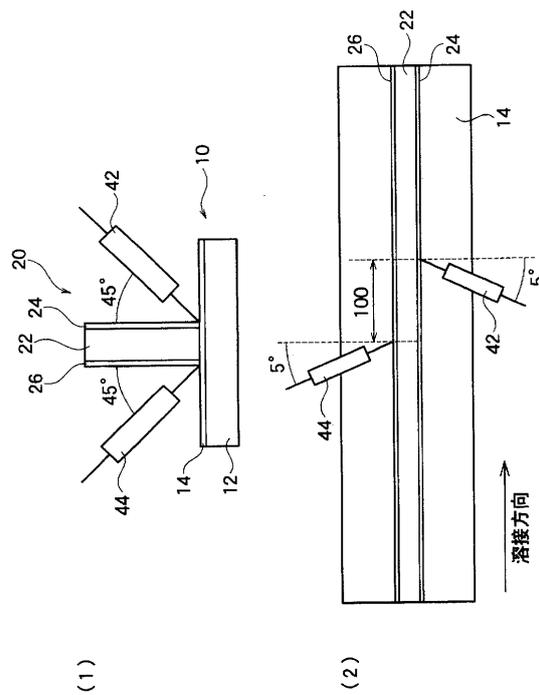
【 0 0 6 4 】

- 10 第一鋼板
- 12, 22 鋼板
- 14, 24, 26 塗膜
- 20 第二鋼板
- 30 隅部
- 42 先行トーチ
- 44 後行トーチ
- 50 溶接ビード

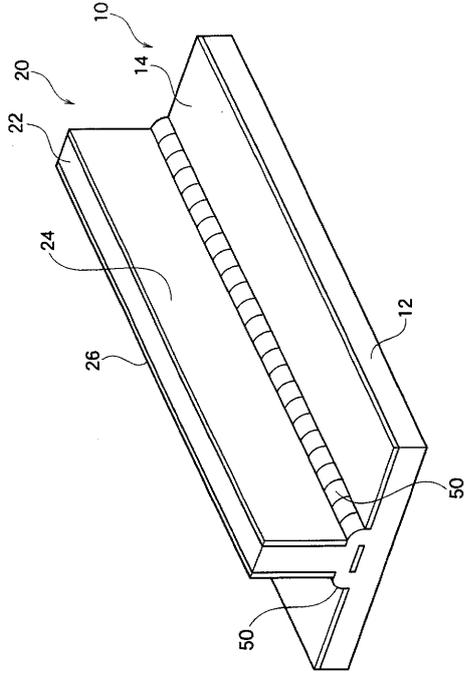
【図 1 - 1】



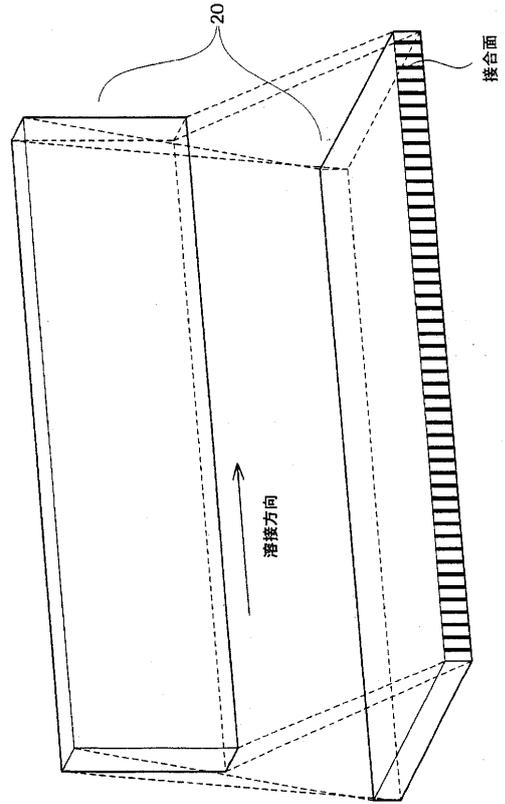
【図 1 - 2】



【 図 1 - 3 】



【 図 1 - 4 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 D 5/10 (2006.01) C 0 9 D 5/10  
C 2 3 F 11/00 (2006.01) C 2 3 F 11/00 F

(72)発明者 近藤 勝美  
広島県大竹市明治新開1番7 中国塗料株式会社内

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開平06-200188(JP,A)  
特開平08-302244(JP,A)  
特開平09-041168(JP,A)  
特開昭60-137973(JP,A)  
特開平03-239760(JP,A)  
特開昭54-043245(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 9 D 1 / 0 0 ~ 1 0 / 0 0  
1 0 1 / 0 0 ~ 2 0 1 / 1 0