～ 特願 2022-173672の抜粋 （請求項目、実施例を除く）～

【発明の名称】　【技術分野】　【技術分野】
【背景技術】
【発明が解決しようとする課題】
【課題を解決するための手段】

【書類名】　特許願
【整理番号】　P280901
【提出日】　令和　4年10月28日
【あて先】　特許庁長官殿
【国際特許分類】　B22F　11/00
B22F　9/00
C09D　1/00
C09D　11/08

【特許出願人】
【識別番号】　301021533
【氏名又は名称】　国立研究開発法人産業技術総合研究所
【特許出願人】
【識別番号】　390001982
【氏名又は名称】　株式会社緑マーク
【特許出願人】
【識別番号】　399054321
【氏名又は名称】　東洋アルミニウム株式会社

【発明の名称】無機材料厚膜およびその形成方法
【技術分野】
【０００１】
本発明は、金属または金属酸化物を主体とする無機材料からなる厚膜およびその形成方法に関する。本発明によれば、様々な素材上に、無機材料からなる稠密な厚膜を形成することができる。

【背景技術】
【０００２】
現在、「インフラ老朽化問題」が大きな社会問題となっている。
日本では、１９５５年から１９７２年頃までの高度経済成長期に、道路、トンネル、橋、上下水道、送電線、ダム、港湾設備、鉄道、公園、病院など、我々の生活を支える多くのインフラが建設された。それから５０年、経年に加えて環境の影響で、これらのインフラが次々と老朽化している。今後１０年（２０２３～２０３３年）で、建設後５０年以上経過するインフラ施設（道路橋、河川管理施設（水門等）、港湾岸壁等）の割合が５０％を超えてくる（トンネルは４２％）。地球規模の異常気象（大型台風や線状降水帯による集中豪雨）に加え、日本は地震火山などの災害大国が相まって、日々の生活や安全に、インフ

ラ老朽化の悪影響が加速度的に出始めている（図１ａ）。
インフラ老朽化の問題が社会的に着目されたきっかけは、２０１２年１２月に発生した、中央自動車道の笹子トンネルの天井崩落事故である（図１ｂ）。この笹子トンネル事故は、国民の生命の安全を脅かすものとして、インフラ老朽化問題をクローズアップさせた。
国土交通省は、インフラの維持管理、更新費用が、２０１９年から２０４８年までの30年で約１９５兆円、年間６兆円前後の費用が必要と推計している。しかしながら、インフラ修繕のための国の予算も減少し、財政難の自治体も、インフラ管理熟練作業員の高齢化、熟練者不足、人員不足、財源不足で、十分に対応できていないのが現状である。
こうした中、２０２１年１０月、和歌山市の紀の川に架かる水道橋が崩落した事故は記憶に新しい（図１ｃ）。崩落の原因として、鳥の糞害や塩害、さらに、塗装更新の遅れが指摘された。
インフラ老朽化に対して十分な予算を組めない現状において、求められることは維持管理コストをさらに低減する施策である。維持管理コストの低減において、特に、有用なことは、塗替えコストおよび塗装更新の回数を低減することができるペンキ塗料の開発である。海洋土木（港湾・海峡の橋梁）や高速道路などの鋼構造物用の塗替えコストおよび塗装更新の回数の低減は国家予算レベルで、数十兆円単位の予算削減が将来にわたり可能となるであろう。

【０００３】
さらに深刻なことは、核廃棄物を収容したドラム缶の経年劣化である。核燃料物質を取り扱う施設で発生した放射性廃棄物は、種類に応じて規定の処理を施した上で、施設内で貯蔵または保管する。ドラム缶の経年劣化による放射性物質の漏洩を未然に防ぐため、定期的に目視点検により保管状況を確認し、劣化が進行している場合は、フィラメントテープで補修した上で、ボックスコンテナへの収納や、新品への交換をしている。しかしながら、ドラム缶保管数量は年々増加しつつあり、経年劣化に対してより効率的な対処が求められる（図１ｄ）。また、２０１１年に発生した東京電力福島第一原子力発電所の事故では、デブリなどの固形の放射性廃棄物のみならず、１日あたり約１７０トンの汚染水が発生している。汚染水は多核種除去設備（ＡＬＰＳ）で処理することによってトリチウム以外の放射性核種を除去した処理水とする。この処理水は人体に影響がなく、海洋放出が決まっているが、反対する者も多く、順調にいっても放出完了までは数十年間、処理水は巨大なタンクに貯蔵され続けることになる。このような設備を安全に管理するためにも、簡便かつ確実に、容器を強化し補修する技術が求められる。このような強化補修にも塗装技術は有用である。

【０００４】
したがって、ペンキ塗料にイノベーションはないという固定概念を破れるような塗料革命が必要であり、国と民間企業とが連携して耐用年数を延長する革新的なペンキ塗料を開発することは「社会益」となる。

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
インフラ老朽化や放射性物質を取り扱う施設から発生する廃棄物に関する諸問題に対して、維持管理コストを減らすメンテナンス技術として、本発明者らは、錆びた鋼材や劣化の進んだコンクリート表面のみならず、様々な素材の表面を被覆することで、資材の強度を向上または回復することができる無機材料のみからなる厚膜形成技術の開発に専念した。
【０００７】
金属製の構造物や建築物は、ペンキ塗料でしっかりと表面塗装をしていても、紫外線、風雨や潮風にさらされて錆びが発生して腐食し、脆弱化していく（例えば、図１ａ）。
【０００８】
このように腐食した鋼材のメンテナンスのため、鋼材の表面から古いペンキ塗装を剥離し、腐食した表面から錆び、塩分、水分、埃等の付着物を取り除く。このような表面浄化作業をケレンという。その後、ペンキ塗料を塗布して、メンテナンスが完了する。
【０００９】

東洋アルミニウム株式会社製のステンシェル（登録商標）は、ステンレスフレーク金属粉を主原料として、エポキシ系バインダー樹脂や、ウレタン系バインダー樹脂などを含有する錆びない高耐久性金属塗料であって、３０年以上の実績のある塗料（３０年塗料）である。金属粉を含有するため従来の塗料よりも単価が３倍ほど高く、海洋土木、港湾施設などの塗料を大量に消費するような分野では使用されてこなかった。

しかしながら、２０１６年に、従来のエポキシ塗料やウレタン塗料をステンシェル（登録商標）に替えて鋼材保全を行った実例として、沿岸部にある富士川第二発電所の水圧鉄管塗り替えにつき説明する。水圧鉄管の表面積３７２３．３ｍ^{2}に対して、従来は、６年毎に、６０μｍ厚のエポキシ樹脂、３０μｍ厚のエポキシ樹脂および３５μｍ厚のウレタン樹脂の三層塗装を行ってきた。２０１６年には、７０μｍ厚のエポキシ樹脂プライマー、３０μｍ厚のステンシェル（登録商標）エポキシ樹脂系中塗（東洋アルミニウム株式会社製）および３０μｍ厚のステンシェル（登録商標）アクリルウレタン樹脂系上塗（東洋アルミニウム株式会社製）の三層塗装を行ったところ、従来の塗り替え時期にあたる６年目の２０２２年１０月現在、健全な塗膜状態であり、水圧鉄管自体に腐食や劣化も見られない（図２）。

【００１０】

次に、水圧鉄管の保全に、ステンレス金属粉を含有しない従来の樹脂系塗料を用いた６年毎の保全費と、ハイエンド・ステンレス・フレーク原料を含有するステンシェル（登録商標）塗料を用いて、実績のある３０年の半期である１５年毎の保全費をシミュレーションしてみた（図３ａ）。保全作業には、塗料代の他に、塗工設計費、足場の組立および解体費、ケレン費、塗工費が含まれる。

このシミュレーションでは、施行面積を９００ｍ^{2}に設定した。保全１回あたり、従来の塗料を用いたとき１１，６００千円かかり、ステンシェル（登録商標）塗料を用いたとき、塗料代が従来の塗料の約３倍であるが、初期費用は１．１倍程度増の１２，８００千円かかると算出された。３０年間のライフサイクルコストに着目すると、６年毎に保全が必要な従来の塗料を用いた場合では５回の保全作業を行い、総額５８，０００千円と算出された。一方、１５年毎に保全が必要なステンシェル（登録商標）塗料を用いた場合では、２回の保全作業で済み、総額２５，６００千円と算出された。すなわち、ステンシェル（登録商標）塗料を用いれば、３０年間で３２，４００千円のライフサイクルコスト（ＬＣ Ｃ）低減（－５６％）が達成できることが分かった。

一般的なＬＣＣコスト・チャートの必要コストを、項目別に「まるめて」コスト指数にした（図３ｂ）。ハイエンド・ステンレス・フレーク原料を使うステンシェル（登録商標）塗料が、３０年ＬＣＣコストの多大な削減に繋がることがよく分かる。

【００１１】

特に錆びやすい鋼材を例にして、一般的な腐食プロセスを示す（図４左）。鋼材の表面は厚さ３ｎｍ程度の緻密な不働態被膜が形成されているが、鋼材の表面に水が接触したとき、鋼材表面は材料特性や周囲環境に依存して、同一金属表面であっても、局所的にアノードとカソードが生じる。アノードとカソードとの間に電位差が生じ（電池作用）、鋼材の中を電子が移動し、アノード部位からＦｅ$^{2+}$として鉄が溶け出し、水と反応して水酸化鉄となり、最終的に赤錆びとなり、鋼材の腐食が進行する。特に、塩や酸の存在で、腐食はより進行する。

一方、ステンシェル（登録商標）による被膜は、硬化した樹脂中に微細なステンレスフレークが積層しているため強靭であり、紫外線、外力、海水、酸、アルカリなどに高い耐性を示し、鋼材表面を補強している。また、ステンレスフレークの積層構造のため、被膜表面にステンレスフレークが存在していても、バルクの鋼材とは異なり局所回路を形成せず、また、鋼材表面に接触するステンレスフレークの実効体積が非常に小さいため、電子を受容せず、結果として、鋼材に錆びを発生させることがない（図４右）。

【００１２】

海洋土木（港湾・海峡の橋梁）などの鋼材構造物用のペンキ塗料や、コンクリート剥落防止塗料は、エポキシ、ウレタン、テフロンなどの樹脂が被膜中に残る。樹脂は環境中で劣化分解し、防錆塗料であっても耐用年数に限界がある。

【００１３】

そのため、本発明者らは、インフラ老朽化の問題を解決するために非常に有用な被膜を形成するステンシェル（登録商標）から環境劣化する樹脂を排除して、実質的に金属または金

属酸化物（セラミック）の無機材料のみから構成される（本明細書において、「オール無機」ということがある。）厚膜が、さらに耐久年数を延長すると考え、無機材料のみからなる被膜について調査した。

本発明において、「実質的に金属または金属酸化物（セラミック）の無機材料のみから構成される」とは、その材料の有機物（炭素元素）の存在量が、走査型電子顕微鏡におけるエネルギー分散型Ｘ線分析の検出限界である２０００ｐｐｍ未満であることを意味する。

【００１４】

様々な素材に適用できる無機材料のみからなるコーティング材として、水ガラス（非特許文献１）やゾルーゲル法によるガラス（非特許文献２）があるが、これらの材料によって形成することができる被膜の厚みは０．１～３μｍ程度であり、それ以上の膜厚に成膜したとしても、容易にクラックが生じてしまい、素材の補強材料としては有用ではない。しかしながら、陶磁器や琺瑯の表面を覆うガラス質の釉薬は、古くは４０００年以上も 前の古代エジプト・ファイアンス焼きに見られ（非特許文献３）、オール無機被膜の耐久性については実証されている。

【００１５】

金属または金属酸化物（セラミック）を主体とするオール無機被膜を形成するための成膜技術として、スパッタ法、電子ビーム蒸着、化学気相蒸着があり、１０ｎｍ程度の膜厚の薄膜が得られる。また、金属有機化学分解（ＭＯＤ）法は、金属有機化合物を含有する溶液を塗布して液膜を形成し、この液膜を乾燥し、焼成することなく、熱（熱分解）や、熱を発生しないエキシマーレーザー光（光分解）などで、金属有機化合物が金属と有機に分解され、金属または金属酸化物（セラミック）同士が結着され、同時に基材にも結着されることで、１００～２００ｎｍ程度の膜厚の金属酸化物の薄膜を形成する方法である。さらに機能性無機微粒子や金属と金属有機化合物からなるハイブリット溶液を前駆体として用いることで、数μｍ～数１０μｍの厚膜が得られている。

【００１６】

化石燃料を用いない電動モビリティ（自動車、航空機）、超軽量なフレキシブル太陽電池モジュールなどの革新部材やデバイスを実現するためには、多様な機能（電気、光、高温耐久性など）を持つ金属酸化物（セラミック）の無機材料被膜を、セラミック材料基材、シリコン基材、及び各種金属基材などの材料の基板に形成する複合化技術が要求される。従来の無機材料被膜形成は５００℃以上（～１，５００℃）の高温処理を必要とするため、セラミック基板など耐熱材料にしか適用できなかった。

そこで、産業技術総合研究所は、エキシマーレーザーを使った低温合成プロセスにより、樹脂基板上に直接低温コーティングを可能とする光ＭＯＤ法を開発した。エキシマーレーザーから放射される紫外線は波長が短いため、CO_2レーザーなどの赤外線レーザーとは異なり熱を発生しないため、低温加工が可能となる。

このように、光ＭＯＤにより、無機材料被膜を形成する基板の適用範囲が大きく拡張されたが、エキシマーレーザーを用いる点で、無機材料被膜形成の適用対象に制限があり、また、ミリオーダーで膜厚を厚くすることができなかった。

【００１７】

上記の従来の成膜技術では、金属または金属酸化物（セラミック）の無機材料のみから構成される被膜を形成するためには、真空条件下での工程や、高温処理の工程が必要であり、被膜を形成する適用対象に制限があった。さらに、ミリオーダー厚の被膜、すなわち厚膜を形成することができない。

【００１８】

金属フレークなどの無機物および樹脂や溶媒などの有機物を含有するペンキを用いれば、膜厚が数百μｍ～数ｍｍの厚い塗膜を得ることができる。このような塗膜は、樹脂の硬化体に無機物が分散した構造を有する。

また、電子材料用の厚膜ペーストを用いれば無機材料のみからなる数μｍ～数１０μｍ厚の厚膜を形成することができる。厚膜ペーストは、金属または金属酸化物（セラミック）などの無機物を溶剤および樹脂成分（バインダー）と混練して得られ、バインダーによって粘度特性（チクソ性）が制御されているため、基板上に塗布したときに、所望する高さのパターンを形成することができる。

第１段階で、形成されたパターンを２～３００℃程度に加熱して溶剤や樹脂の大部分を消失させる脱バインダー工程で乾燥膜とし、第２段階で、乾燥膜を６００～１５００℃程度の高温で焼成することによって、金属または金属酸化物の粒子の焼結体とする。

【００１９】

そこで、本発明者らは、３０年塗料ステンシェル（登録商標）および産業技術総合研究所が開発した光ＭＯＤを結びつけて、従来のペンキ塗料のように使い勝手がよく（室温～２００℃での硬化）、エキシマーレーザーなどの高価な装置を使用することもなく、１００年単位の耐用年数を示し、金属または金属酸化物（セラミック）の無機材料のみから構成され「オール無機」、かつ、数μｍ～数ｍｍ厚の「厚膜」、すなわち、「オール無機厚膜」を様々な素材上に形成するための組成物（１００年塗料）を開発することを課題とした。本発明がターゲットとする技術領域の概念を図５に示す。

【課題を解決するための手段】

【００２２】

本発明は、持続可能な開発目標（ＳＤＧｓ）に資する、半永久的な耐用年数を示す可能性があるオール無機厚膜を提供する。また、このようなオール無機厚膜は、ペンキ塗料にイノベーションはないという固定概念を破り、塗料分野にブレークスルーをもたらした。その結果、インフラの老朽化問題を解決するだけではなく、省エネ対策、カーボンニュートラル対策、抗菌・抗ウィルス対策、放射性物質漏洩の防止など、様々な分野に適用することができ、その結果、「社会益」もたらす。

【図面の簡単な説明】

【００２４】

本発明による無機材料被膜形成用組成物は、樹脂等の有機系バインダーを含まない、金属または金属酸化物（セラミック）の無機材料および有機金属化合物のハイブリッド組成物である。本発明によれば、緻密かつ強固でありながら、膜厚が数μｍ～数ｍｍ（例えば、５μｍ～３００μｍ、２００μｍ～８００μｍ、５００μｍ～３ｍｍなど）のオール無機厚膜を、様々な素材の基材上に形成することができる。

【００３６】

４．基材

本発明の無機膜を適用することができる基材としては、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、コンクリート、木材、織布、不織布、紙など多岐に亘る。

【００３７】

５．膜形成工程

本発明の膜形成は、基材にビヒクル組成物を塗布し、塗膜に外部エネルギーを供給して硬化させる工程を含む。

本発明において使用する外部エネルギーは、紫外線照射または２００℃以下の加熱であり、適用対象のサイズや場所が限定される高価な装置や工程を用いる必要がない。紫外線の光源には自然光が含まれ、２００℃以下の加熱には、広義には室温での放置も含まれる。処理工程は、用いる外部エネルギーと適応対象や使用環境に依存するが、１０～６０分間、３時間、５時間、１０時間、半日、１日間などである。

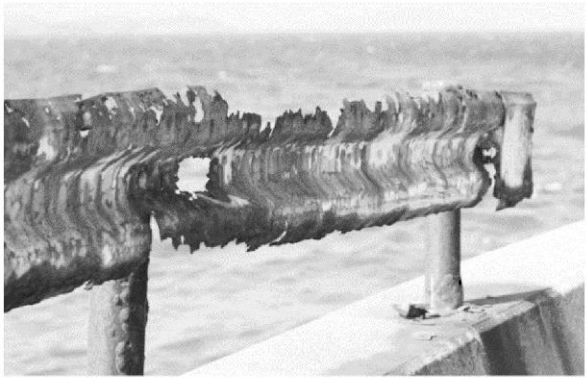
また、硬化工程の前に、予備乾燥工程を含んでもよい。ビヒクル組成物に粘度調整のための溶媒が含まれるとき、室温から１００℃程度で溶媒を除去する。硬化工程で温度を上げたときに、内部の溶媒が急激に膨張して構造破壊を起こさない程度に除去できる時間であればよく、通常５～３０分間あればよく、半日、１日間などである。

【００３８】

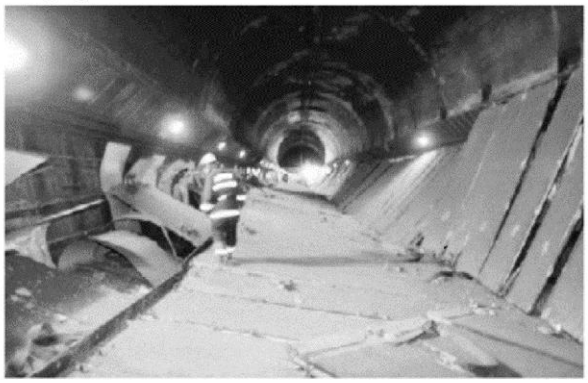
本発明によるオール無機厚膜に関する技術は、光ＭＯＤをさらに発展させたものなので、Ａｄｖａｎｃｅｄ　ＭＯＤ（登録商標）と命名した。

【図１】

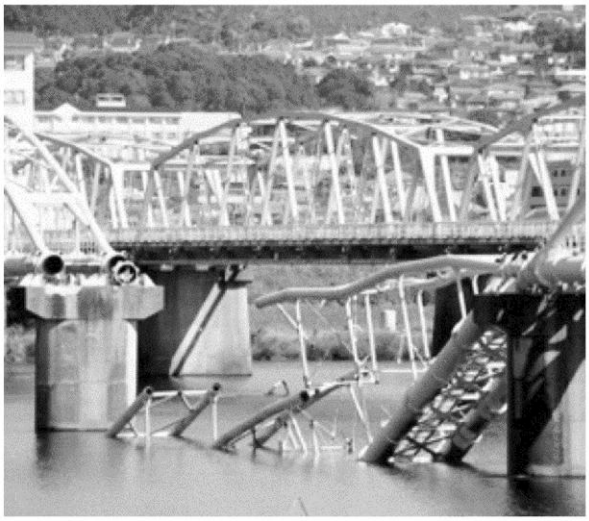
(a)



(b)

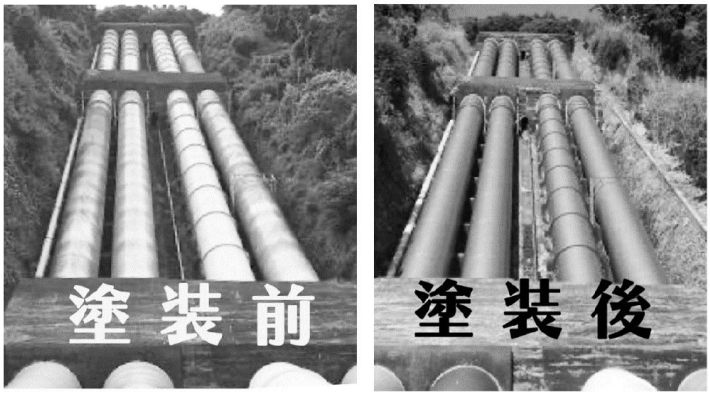


(c)



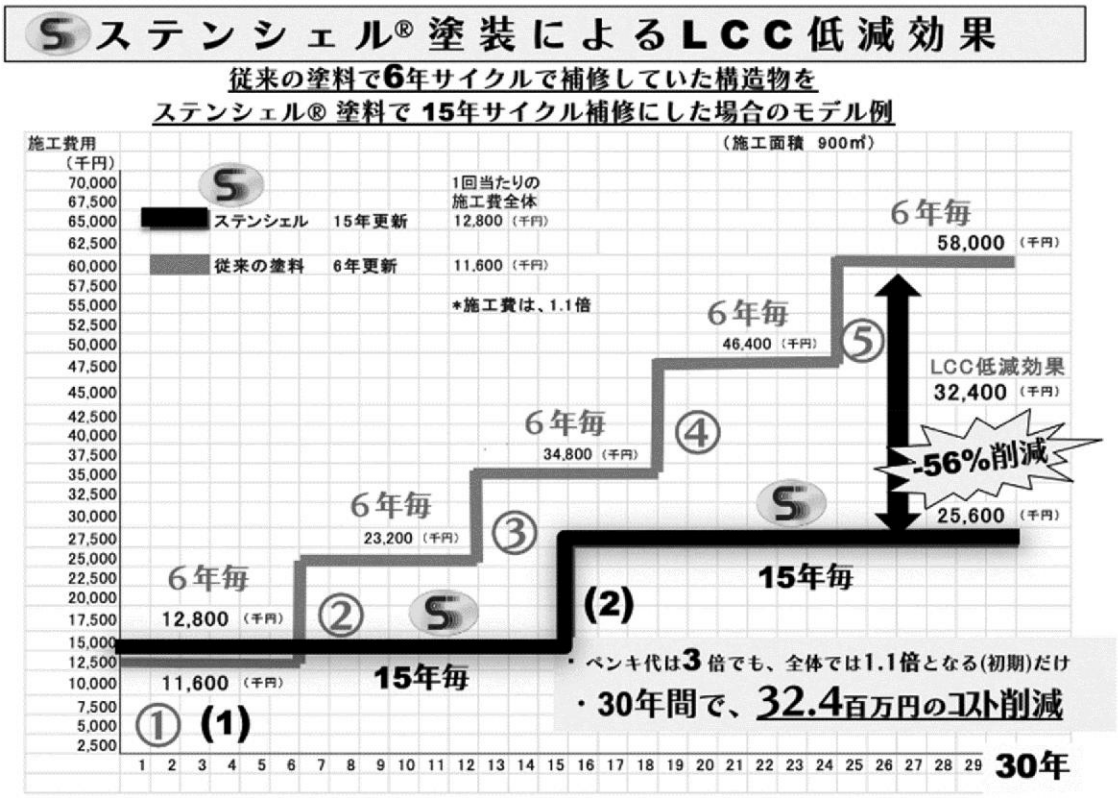
(d)

【図２】

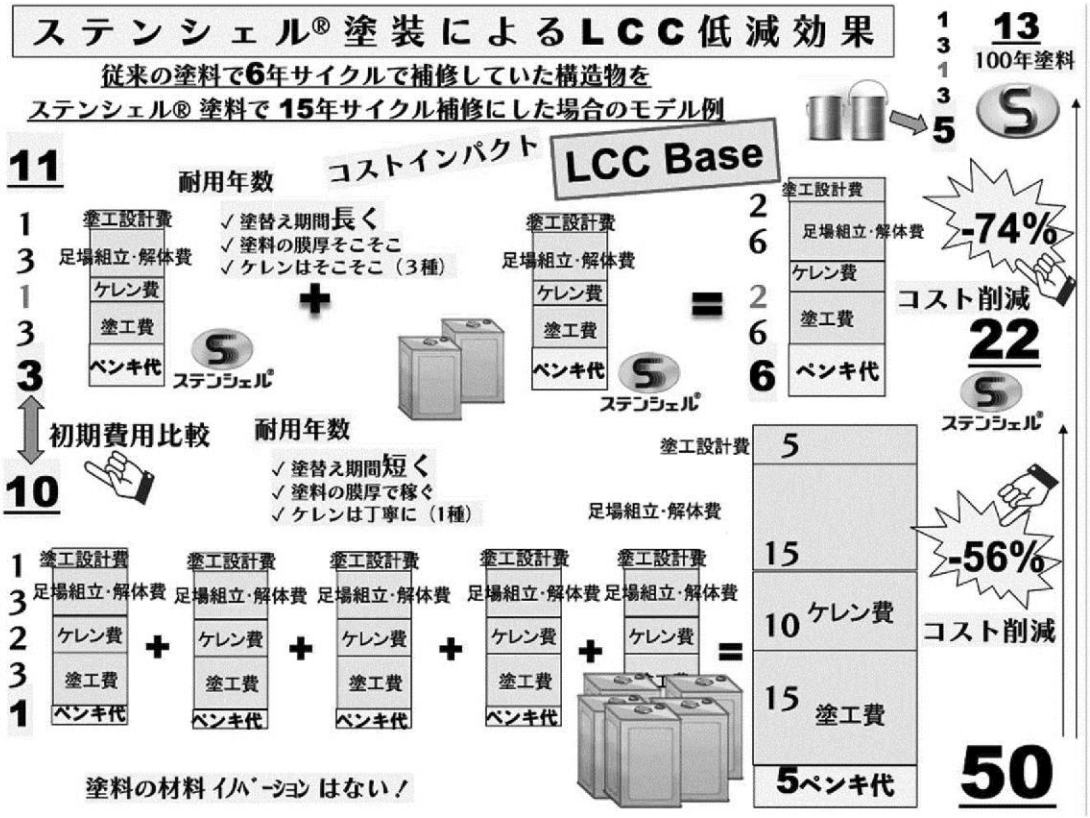


【図３】

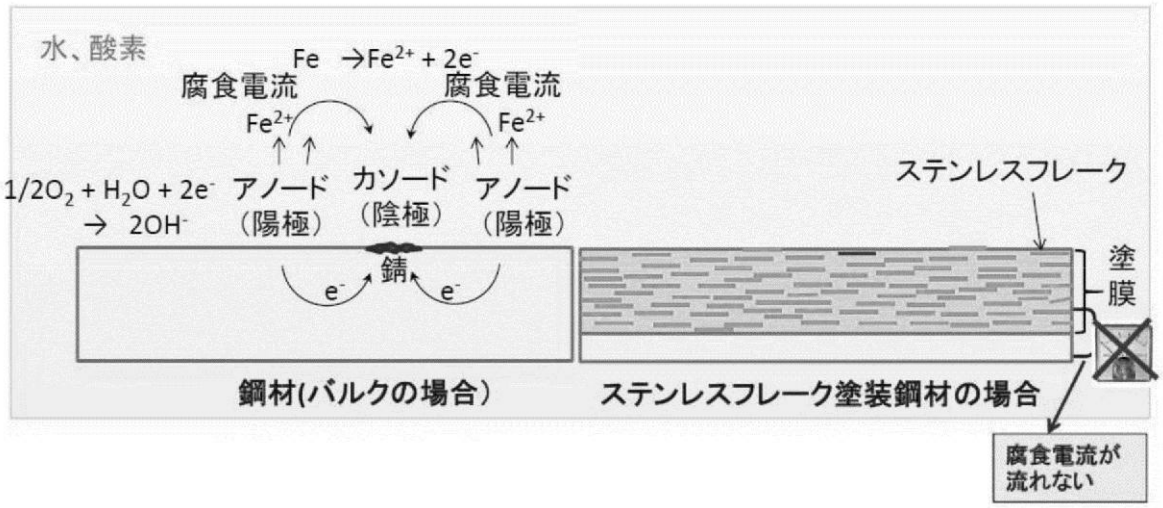
(a)


ステンシェル® 塗装によるLCC低減効果
従来の塗料で6年サイクルで補修していた構造物を
ステンシェル® 塗料で 15年サイクル補修にした場合のモデル例
施工費用
（千円）
（施工面積 900㎡）
ステンシェル 15年更新
従来の塗料 6年更新
1回当たりの
施工費全体
12,800（千円）
11,600（千円）
*施工費は、1.1倍
6年毎
12,800（千円）
6年毎
23,200（千円）
6年毎
34,800（千円）
6年毎
46,400（千円）
6年毎
58,000（千円）
LCC低減効果
32,400（千円）
-56%削減
25,600（千円）
15年毎
15年毎
11,600（千円）
(1)
(2)
・ペンキ代は3倍でも、全体では1.1倍となる(初期)だけ
・30年間で、32.4百万円のコスト削減
30年

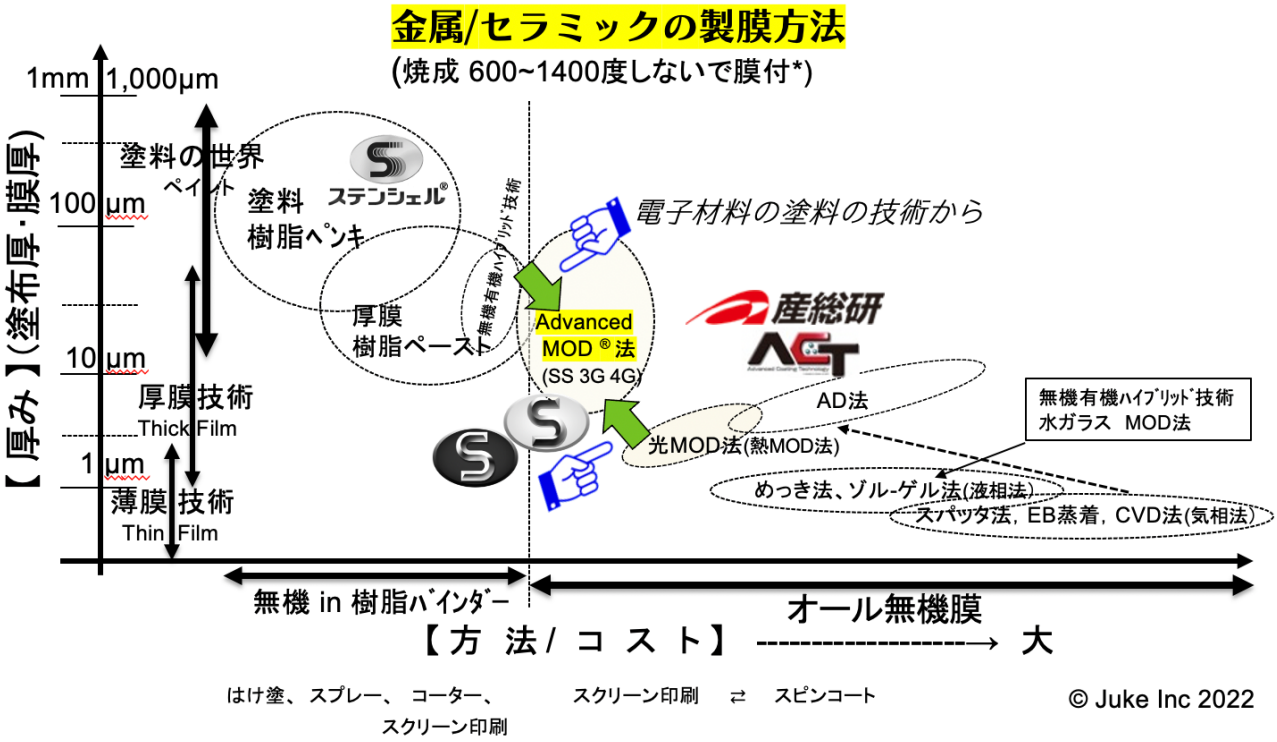
(b)


ステンシェル® 塗装によるLCC低減効果
従来の塗料で6年サイクルで補修していた構造物を
ステンシェル® 塗料で 15年サイクル補修にした場合のモデル例
13
100年塗料
11
耐用年数
コストインパクト
LCC Base
塗工設計費
足場組立・解体費
ケレン費
塗工費
ペンキ代
✓塗替え期間長く
✓塗料の膜厚そこそこ
✓ケレンはそこそこ（3種）
-74%
コスト削減
22
ステンシェル®
初期費用比較
10
耐用年数
✓塗替え期間短く
✓塗料の膜厚で稼ぐ
✓ケレンは丁寧に（1種）
-56%
コスト削減
50
塗料の材料イノベーションはない！

【図４】


水、酸素
Fe →Fe2+ + 2e-
腐食電流
腐食電流
Fe2+
Fe2+
1/2O2 + H2O + 2e- → 2OH-
アノード（陽極）
カソード（陰極）
アノード（陽極）
錆
e-
e-
ステンレスフレーク
塗膜
鋼材(バルクの場合）
ステンレスフレーク塗装鋼材の場合
腐食電流が流れない

【図５】


金属/セラミックの製膜方法
(焼成 600~1400度しないで膜付*)
1mm 1,000μm
100 μm
10 μm
1 μm
【厚み】(塗布厚・膜厚)
塗料の世界
ペイント
塗料
樹脂ペンキ
ステンシェル®
厚膜
樹脂ペースト
無機有機ハイブリッド技術
電子材料の塗料の技術から
Advanced
MOD ® 法
(SS 3G 4G)
産総研
AD法
光MOD法(熱MOD法)
無機有機ハイブリッド技術
水ガラス MOD法
めっき法、ゾル-ゲル法(液相法)
スパッタ法, EB蒸着, CVD法(気相法)
厚膜技術
Thick Film
薄膜 技術
Thin Film
無機 in 樹脂バインダー
オール無機膜
【方 法/ コ ス ト】 ----------→ 大
はけ塗、スプレー、コーター、スクリーン印刷
スクリーン印刷 ⇄ スピンコート
© Juke Inc 2022