

加工性, 耐汚染性, 硬度特性に優れるプレコート鋼板の開発

Development of Prepainted Steel Sheets Having Excellent Formability, Stain Resistance, and Hardness by Control of Orientation Behavior of Melamine-Formaldehyde Resin in the Paint Film

金井 洋⁽¹⁾ 岡 襄 二⁽²⁾ 堤 正也⁽³⁾
 Hiroshi KANAI Joji OKA Masaya TSUTSUMI

抄 録

ポリエステル樹脂, メラミン樹脂, 硬化触媒の種類を変え, 塗膜の表面構造をX線光電子分光分析で調べた。水酸基価の低いポリエステル樹脂に, アミンでブロックした強酸性触媒と, 自己縮合反応速度が無触媒下では遅く, 強酸性下で速いメラミン樹脂を組み合わせると, 塗膜表面にメラミン樹脂濃化層が形成された。焼付け過程における塗膜表面付近での触媒活性と, メラミン樹脂の自己縮合性から, その機構を考察した。又, 塗膜の耐汚染性と表面のメラミン樹脂濃度の間には, 正の相関関係があること, メラミン樹脂表面濃化塗膜の加工性は良好なことを見いだした。これらをもとに, 加工性, 耐汚染性に優れ, 硬度の高いプレコート鋼板を開発した。

Abstract

The surface structures of the paint films formed by using various types of polyester resin, melamine-formaldehyde resin and catalyst were examined by X-ray photoelectron spectroscopy. When polyester resin with low hydroxyl value was used in combination with a strongly acidic catalyst blocked with amine and such melamine-formaldehyde resin whose rate of self-condensation reaction is low in the absence of catalyst but high in the presence of strong acid, the melamine resin enriched layer was formed on the paint film surface. The structure of this layer is studied on the basis of the catalytic activity in the vicinity of the paint film surface and the self-condensation of melamine-formaldehyde resin in the baking process. It was found that a positive correlation exists between the stain resistance of the paint film and the concentration of melamine-formaldehyde resin on the surface and that the melamine resin enriched layer on the paint film offers good formability. Based on such findings, prepainted steel sheets having excellent formability, hardness and stain resistance have been developed.

1. 緒 言

家電商品は従来, めっき鋼板などの鋼材を成形, 加工した後に塗装されて使用されていたが, 最近プレコート鋼板を使用するケースが多くなっている。プレコート鋼板にはあらかじめ塗装が施されており, 家電メーカーでは塗装工程を省略でき, 作業者の安全衛生問題, 排出溶剤等による公害問題を解決できる。又その上, 塗装工程廃止による生産性向上, スペースの有効活用等によるコスト削減の利点がある。

プレコート鋼板は, 成形加工されることが前提の製品であり, 高度の加工性が要求される。特に, 加工を受けた部分の塗膜に亀裂や剝離を生じて, 外観を損なうことが極端に嫌われるため, 塗膜に高い伸びや強靱性が要求される。この加工性の他に, 従来の家電メーカーでの塗装品と同等の硬度や耐汚染性が要求されるため, これらを両立できる塗膜設計が重要である。これまで, 高度の加工性を

すために, 分子量が大きく, 官能基数の小さいポリエステル樹脂をメラミン樹脂で架橋した塗装系が, 一般的に用いられている。

しかし, この系は図1に示すように, 加工性を維持したまま, 硬度や耐汚染性を向上させることが難しい。又, 加工性の要求が厳しい場合には硬度・耐汚染性を犠牲にし, 硬度・耐汚染性の要求が厳しい場合には加工性を犠牲にするなど, 使用時の制約が大きかった。塗料メーカーを中心に種々の検討を行ってきたが, 依然として性能のバランスが悪く, プレコート鋼板の用途が限定される要因の一つとなっていた。

これらの状況を踏まえて, ポリエステル樹脂/メラミン樹脂系塗膜の表面構造をX線光電子分光スペクトル(XPS)によって解析することによって, 塗膜の耐汚染性と表面構造の関係を把握し, 加工性と硬度・耐汚染性を両立させるためのメラミン樹脂の塗膜中での配向制御技術を確立した^{1,2)}。更にこの知見を基に, 加工性と硬度・耐汚染性に優れる新しいプレコート鋼板を開発した。

*⁽¹⁾ 技術開発本部 君津技術研究部 主任研究員

*⁽²⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主幹研究員
 工博 (現 日鐵建材工業㈱)

*⁽³⁾ 薄板営業部門 薄板技術部 部長代理

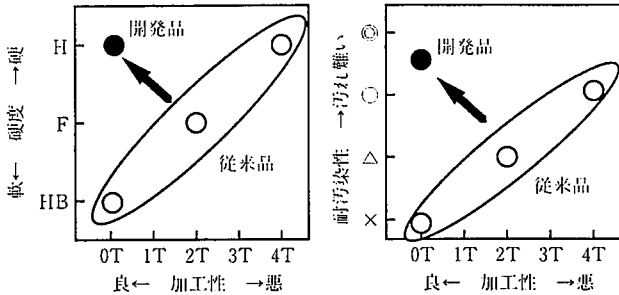


図1 加工性と硬度・耐汚染性の関係：従来のレベルと開発目標

2. 実験

2.1 供試材

2.1.1 塗料配合

実験に使用したポリエステル樹脂の内容を、表1に示した。水酸基価を変化させた3種類のポリエステル樹脂A, B, Cを合成して用いた。いずれもモノマー組成とガラス転移点はほぼ同じであるが、樹脂合成の制約上、水酸基価が大きくなるほど分子量は小さくなっている。なお、使用したポリエステル樹脂中には、窒素原子は含まれていない。

メラミン樹脂は表2に示すように、反応速度の異なる完全メチル化メラミン樹脂(以下、メチル化型1と略す)、イミノ基型メラミン樹脂(以下、イミノ型と略す)、部分メチル化メラミン樹脂(以下、部分メチル化型と略す)の3種類を選択した。更に完全メチル化メラミン樹脂の重合度を変化させたもの(以下、メチル化型2と略す)を加えて、合計4種類について検討した。無触媒下での自己縮合反応の相対的な速さを併せて示した。なお、強酸性触媒の存在下ではメチル化型の自己縮合反応も速いことが知られている^{3,4)}。表中の略号を以下の図の中で使用した。

顔料として、市販のルチル型酸化チタン(石原産業㈱製CR95)を用い、PWC50%となるように、ペイントシェーカーで分散、混合した。硬化触媒として、ドデシルベンゼンスルホン酸、及びそれを揮発性のあるアミン化合物で中和とブロック化したものを用いた(表3参照)。シンナーとして、シクロヘキサノンとソルベッソ150を1/1(重量比)に混合したものを必要に応じて用いた。

2.1.2 プレコート鋼板の作製

0.6mmの電気亜鉛めっき鋼板(亜鉛付着量片面20g/m²、クロメート処理)に、市販の高分子量ポリエステル樹脂系の高加工用プライマー塗料を乾燥膜厚5μmとなるように塗布、焼き付けし、更に2.1.1

表1 使用したポリエステル樹脂

No	タイプ	水酸基価	ガラス転移点(°C)	数平均分子量	重量平均分子量
A	線状型	8	18	19 000	59 000
B	分岐型	25	22	15 000	60 000
C	分岐型	40	20	4 000	29 000

表2 使用したメラミン樹脂

略号	タイプ	重合度	自己縮合反応速度(無触媒下)
メチル化型1	完全メチル化メラミン樹脂	1.75	遅い
メチル化型2	完全メチル化メラミン樹脂	1.3	遅い
イミノ型	イミノ基型メラミン樹脂	2.3	速い
部分メチル化型	部分メチル化メラミン樹脂	2.6	速い

表3 使用した触媒

略号	タイプ
非中和	ドデシルベンゼンスルホン酸(イソプロパノール45重量%溶液)
中和	非中和の触媒に揮発性アミンを酸の当量添加して中和したもの

項で配合した塗料を乾燥膜厚18μmとなるように塗布、焼き付けて作製した。焼付け条件は特に示さない限り到達板温度230°Cとした。

2.2 XPSによる塗膜構造の分析

2.1.2項で作製したプレコート鋼板の塗膜表面のXPSを、島津製作所ESCA850を用いて、X線源MgKα線、7kV-30mAの条件で測定した。金のピーク位置から、スペクトルの位置を補正した。更に、コンピューターを用いて、C1sスペクトルを285eVのCH, 286.5eVのCO, 287.2eVのCN, 289eVのCOOの四つのピークに波形分離した。又、波形分離によって得られたCNスペクトルの面積の、C1sスペクトルの全面積に占める割合を計算した。CNスペクトルは、メラミン樹脂に由来するものであることから、この値をメラミン環濃度と定義した。又、C, O, Nの各原子数の相対比率を、C1s, O1s, N1sの各スペクトルのピーク面積比から求めた。

2.3 プレコート鋼板の実用物性の評価

プレコート鋼板の耐汚染性、鉛筆硬度、T折曲げ加工性を評価した。試験は以下の方法によった。

耐汚染性：油性の黒マジックインキで塗膜に線を引き、20°Cの部屋中に24時間放置後、エタノールでふき取り、マジックインキ線の跡の残り具合を目視で判定した。評価基準は、マジックインキの跡が残らないときを◎、跡が全く消えないときを×とした。

T折曲げ加工性：20°CでT折曲げ試験を行い、加工された部分の塗膜を20倍ルーペで観察し、クラックの入らない限界のTの数で評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 XPSによる塗膜表面の構造解析

図2に塗膜表面の代表的なXPSワイドスキャンスペクトルを示す。XPSの測定深さでは、塗料中に含まれる酸化チタン中のTiは観測

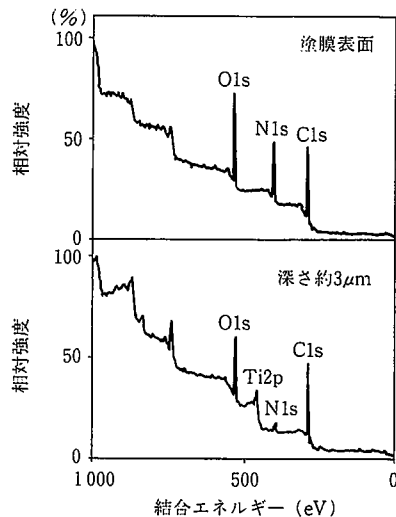


図2 塗膜の代表的なXPSスペクトル
上：塗膜表面のスペクトル、下：深さ約3μmのスペクトル

されず、樹脂に由来する O, N, C のみが検出される。塗膜の最表面に樹脂層のみが存在し、顔料成分は表面に出ていないことがわかる。塗膜を約 3 μ m 削ると、スペクトルには酸化チタンに由来するピークが現われる。以下、樹脂中に含まれる C, O, N の各元素に着目して解析を進める。

ポリエステル樹脂 A, B, C に各種メラミン樹脂と硬化触媒を組み合わせたときの、塗膜表面の窒素濃度 (N1s %) を XPS により求めて、図 3 に示した。ポリエステル樹脂/メラミン樹脂を 7/3 (固形分重量比) で配合し、触媒を樹脂固形分に対して 1.5% (アミンは含まない) 添加している。ポリエステル樹脂 A 又は B と、メラミン樹脂としてメチル化型 1, 2 を使い、かつアミンでブロックした触媒を用いた場合にのみ、塗膜表面の窒素濃度が大きな値を示すことがわかる。メラミン樹脂としてメチル化型 1 を用いても、触媒がアミンでブロックされていない場合や、部分メチル化型やイミノ型を用いた場合には窒素濃度はあまり高くない。

又、水酸基価の高いポリエステル樹脂 C を用いた場合には、メチル化型 1 のメラミン樹脂とアミンでブロック化した触媒の組合せでも、塗膜表面の窒素濃度は高くない。ポリエステル樹脂の水酸基価が小さい程、塗膜表面の窒素濃度は高くなる傾向を読み取れる。図 3 に示した塗膜の一部について、XPS の C1s スペクトルと C, N, O の各元素の相対原子数比率を図 4 に示した。用いたメラミン樹脂と触媒の種類は各スペクトルの左肩に示した。又、スペクトルの右肩に、波形分離した後の C1s スペクトルに占める CN スペクトルの面積 % も示した。左側に窒素濃度の低いグループの C1s スペクトルを、右側に窒素濃度の高いグループの C1s スペクトルを並べた。

特徴的なのは、塗膜表面の窒素濃度の大小によって C1s スペクトルのピークの形が大きく異なることである。そして、窒素濃度の高い塗膜で、288eV 付近に大きなピークが認められ、窒素濃度の低い塗膜で、このピークはほとんどない。窒素原子はポリエステル樹脂中に含まれず、メラミン樹脂に含まれる。このことから、水酸基価の低いポリエステル樹脂にメチル化型のメラミン樹脂、アミンでブロックした触媒を組み合わせた場合に、塗膜表面のメラミン樹脂濃度は高くなっていることが推定される。このことは C1s スペクトルの波形分離の結果からも支持される。すなわち図 4 に示すように、XPS の C1s ピークを CH (285eV), CO (286.5eV), メラミン環 (287.2 eV), COO (289eV) の四つに波形分離する。窒素濃度が高い塗膜の場

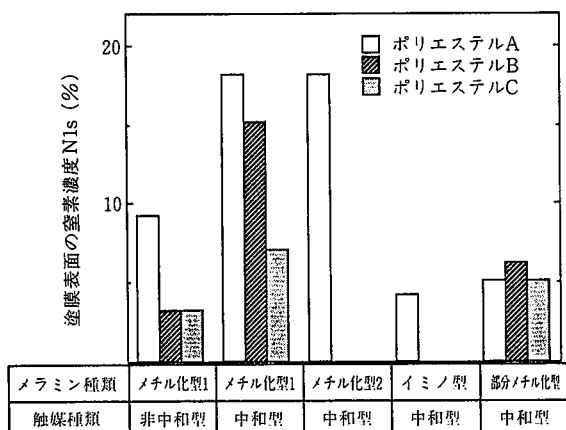


図 3 塗膜表面の窒素濃度 (N1s %) へのポリエステル樹脂種類、メラミン樹脂種類、触媒種類の影響
ポリエステル樹脂/メラミン樹脂=7/3 (固形分重量比), 触媒量1.5%

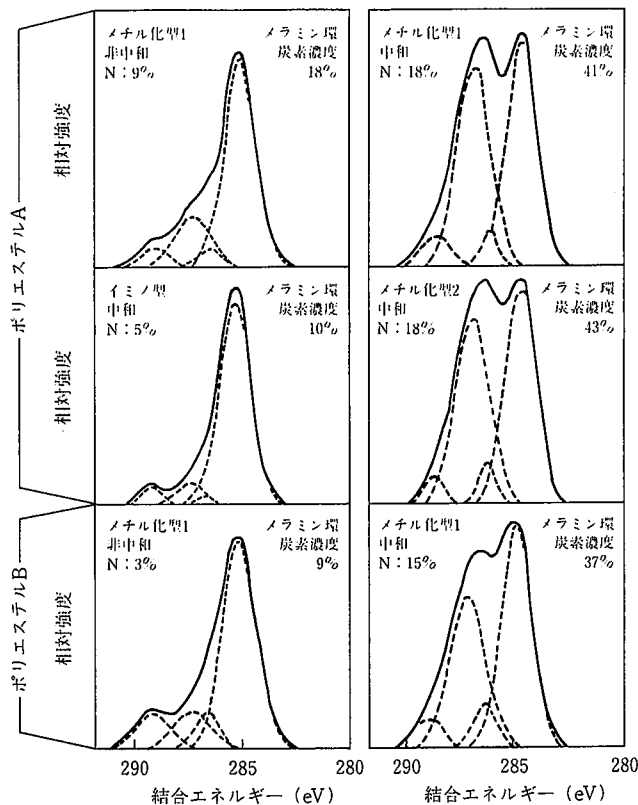


図 4 塗膜表面の C1s スペクトル

ポリエステル樹脂/メラミン樹脂=7/3 (固形分重量比), 触媒量1.5%,
メラミン樹脂種類, 触媒種類, XPS による窒素 %, CN スペクトルの C1s
スペクトルに占める面積割合を図中に示す。

合には、メラミン環に由来する CN ピークの面積が大きくなっている。

なお、図 5 に、ピーク面積から求めた窒素濃度 (N1s %) と C1s ピークの波形分離から求めたメラミン環濃度 (C1s スペクトルに占める CN スペクトルの面積 %) の関係を示した。両者に良い相関関係があることから、波形分離は妥当であると思われる。

ポリエステル樹脂 A, B を用いて、ポリエステル樹脂/メラミン樹脂=7/3 (固形分重量比) で配合し、塗料中の触媒量を変化させた。そのときの、塗膜表面のメラミン環濃度と塗膜の耐汚染性の関係を図 6 に示した。特に表記のない場合には、メチル化型 1 のメラミン樹脂とアミンでブロックした触媒を用いている。触媒量の表示のないものは、すべて 1.5% の添加量である。触媒量を増加すると、メラミン環濃度が上がり、それとともに耐汚染性も向上することがわかる。アミンでブロックしていない触媒を用いた場合や、メラミン樹脂がイミノ型や部分メチル化型の場合など、塗膜表面のメラミン環濃度の上まらない塗料系では、耐汚染性のレベルも低いことがわかる。

又、同じメラミン環濃度でも、ポリエステル樹脂の種類によって、耐汚染性の程度が異なる。これは岩岐島らもポリエステル樹脂とブチル化メラミン樹脂の組合せで報告している⁵⁾。ここでは、ポリエステル樹脂 A を用いた場合の方が耐汚染性は良好であった。水酸基価の高いポリエステル樹脂 C を用いると、メラミン樹脂由来の炭素濃度は低く、耐汚染性も悪い。

ポリエステル樹脂 A, B を用いて、ポリエステル樹脂/メラミン樹脂=7/3 (固形分重量比) で配合し、塗料中の触媒量を変化させ

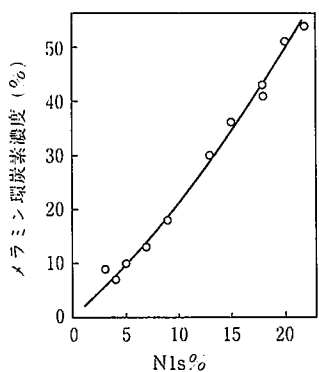


図5 N1s%とCl_sスペクトルの波形分離で求めたメラミン環濃度の相関

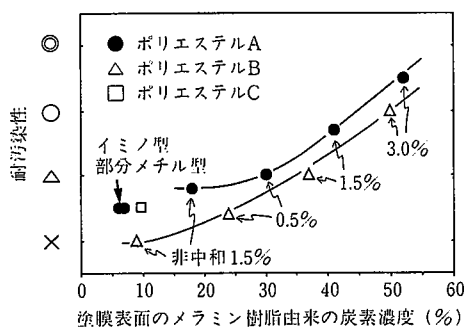


図6 塗膜表面のメラミン樹脂由来の炭素濃度と耐汚染性の関係
ポリエステル樹脂/メラミン樹脂=7/3(固形分重量比), 特に表示が無いときは, メラミン樹脂はメチル化型1, 触媒は中和型で添加量1.5%

た。そのときの、塗膜表面のメラミン環濃度と加工性の関係を図7に示した。特に表記のない場合には、メチル化型1のメラミン樹脂とアミンでブロックした触媒を用いている。一般的にメラミン樹脂はポリエステル樹脂に比べて硬質で、メラミン量が多いと加工性が低下する傾向にある。メチル化型1のメラミン樹脂とアミンでブロックした触媒を用いた系は、塗膜表面のメラミン環濃度が高いにも関わらず加工性は0Tを維持できている。一方、ブロックした触媒を用いない場合や、メラミン樹脂としてイミノ型や部分メチル化型を使用した場合に、メラミン環濃度は低いが、加工性レベルは高くないことがわかる。ポリエステル樹脂Bの場合には、触媒量が1.5%を越えると加工性の低下が見られる。又、水酸基価の高いポリエステル樹脂Cを用いると加工性は悪い。

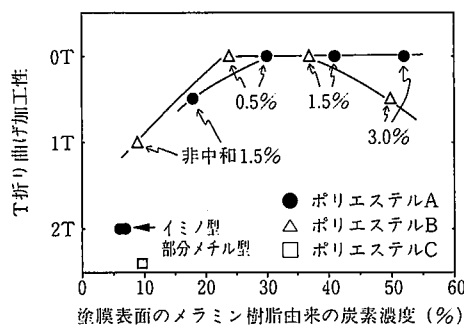


図7 塗膜表面のメラミン樹脂由来の炭素濃度とT折曲げ加工性の関係

ポリエステル樹脂/メラミン樹脂=7/3(固形分重量比), 特に表示が無いときは, メラミン樹脂はメチル化型1, 触媒は中和型で添加量1.5%

3.2 メラミン樹脂濃化の機構

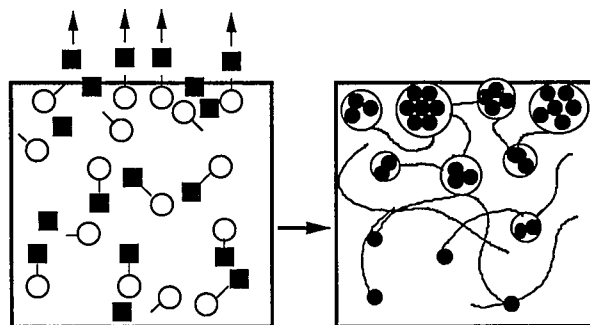
以上述べたように、水酸基価の低いポリエステル樹脂に、メチル化型1, 2のメラミン樹脂とアミンでブロックした触媒を配合した場合に、塗膜表面のメラミン樹脂濃度が高くなる。つまり、メラミン樹脂が濃化する傾向が見られた。このメカニズムについて考察した。

ポリエステル樹脂の水酸基とメラミン樹脂の官能基の当量比は、水酸基価8程度のポリエステル樹脂を使用し、メラミン樹脂と7/3(固形分重量比)で配合したときには1/100以下となっている。水酸基価25のポリエステル樹脂の場合でも1/20以下である。ポリエステル樹脂の水酸基とメラミン樹脂の官能基の反応は非常に少なく、硬化反応の主体はメラミン樹脂の自己縮合反応である。このことと、メチル化型1, 2のメラミン樹脂の自己縮合反応速度が無触媒下で遅く、強酸性触媒の存在下で速いという点を考慮し、メラミン樹脂の表面濃化が起こるメカニズムを以下のように推定した。又、この様子を図8に示した。

- 1) 塗膜が加熱されると、ブロック剤のアミンが酸触媒から解離する。
- 2) この際、塗膜の表面付近では解離したアミンが空气中に揮発しやすいため、活性な酸触媒濃度が高くなる。逆に塗膜内部では、解離したアミンが系外に出にくいいため、活性な酸触媒濃度は表面付近に比べて低くなる。
- 3) このため、表面付近では、メラミン樹脂の自己縮合反応が起こりやすく、メラミン樹脂の自己縮合による架橋層を生じる。
- 4) 表面付近でメラミン樹脂が消費されるため、塗膜中のメラミン樹脂は表面付近に拡散する。
- 5) 表面付近にメラミン樹脂濃化層ができる。

メチル化型1, 2のメラミン樹脂を用いても、触媒がアミンでブロックされていないときに、塗膜内部でも触媒が活性で酸性度が高く、自己縮合反応が進行しやすいため、塗膜表面へのメラミン樹脂濃化は起こりにくい。又、イミノ型や部分メチル化型などのメラミン樹脂では、プレコート鋼板用塗料の焼付け条件で、触媒なしでも自己縮合反応が進む。そのため、触媒種類に関係なく塗膜内部で反応し、表面への濃化は見られないものと考えられる。

水酸基が高いポリエステル樹脂Cで、塗膜表面へのメラミン樹脂の濃化は起こっていない。これはポリエステル樹脂の水酸基とメラミン樹脂の官能基の反応が多くなり、メラミン樹脂が表面に出る前



アミンが揮発し、表面の酸濃度が高くなる

酸濃度の高い表面付近でメラミン樹脂の自己架橋反応が進行し、メラミン樹脂が濃化

○: 酸触媒 ■: 中和アミン ●: メラミン樹脂 ~: ポリエステル樹脂

図8 メラミン樹脂の表面濃化層形成のメカニズム

に、塗膜中でポリエステル樹脂と反応して捕えられるためと考えられる。

塗料中の触媒量の増加によって塗膜表面のメラミン環濃度が高くなるのは、塗膜表面でのメラミン樹脂の自己縮合反応がより進むためと解釈できる。メラミン環濃度は、CN スペクトル面積の C1s スペクトルに占める割合から求めている。メラミン樹脂の自己縮合反応が進むと、アルコールやアルデヒドなど C, O, H の各原子を含む化合物が脱離するため、相対的に窒素の濃度が高くなる。従って、メラミン環の数が一定でも、自己縮合反応が進むと CN スペクトルの面積比が大きくなる。又、塗膜表面付近でのメラミン樹脂の反応が進むと、内部からのメラミン樹脂の拡散によりメラミン環の数が増加することも考えられる。いずれの要因がスペクトルの変化により大きな影響を及ぼしているかは、ここでは不明である。

4. 加工性と耐汚染性に優れたプレコート鋼板の開発

図6、図7からわかるように、本技術を用いると、加工性と耐汚染性の両立が可能である。又、耐汚染性と同様に硬度も上げることが可能である。これらの知見を基に、ポリエステル樹脂種類、メラミン樹脂種類、ポリエステル樹脂とメラミン樹脂の配合割合、触媒の種類と量を種々検討した。その結果、新しいプレコート鋼板“ビューコート IV 型”を開発した。従来の製品であるビューコート I 型、II 型、III 型と性能を比較して表4に示した。新製品の特徴は、従来の I 型以上の高い加工性を持ち、これを III 型並あるいはそれ以上の硬度、耐汚染性と両立していること、光沢のレベルが高いことにある。耐薬品性も従来の高加工グレードである“ビューコート I 型”並を確保している。現在、洗濯機、エアコン屋外機、冷蔵庫等多くの分野に使用され、プレコート鋼板の需要拡大にも寄与している。

表4 開発したプレコート鋼板の性能例 (商品名“ビューコート”)

	タイプ		加工性		耐汚染性	硬度	5%NaOH	5%硫酸	光沢
	“ビューコート”の型		20°C	0°C	黒マジック	キズ	24h 浸漬	24h 浸漬	
新開発	万能型	IV型	0T	3T	◎-○	H	合格	合格	93
従 来 品	高加工型	I型	0T	4T	×	HB	合格	合格	83
	バランス型	II型	3T	8T	△	F	合格	合格	82
	耐汚染型	III型	5T	---	○	H	合格	合格	84

5. 結 言

(1)水酸基価の低いポリエステル樹脂に、アミンでブロックした強酸性触媒と、無触媒下では自己縮合反応速度が遅く強酸性下で自己縮合反応の速いメラミン樹脂を組み合わせることによって、塗膜表面にメラミン樹脂濃化層が形成できる。そのメカニズムについて、焼付け過程における塗膜表面付近での触媒活性と、メラミン樹脂の自己縮合性から考察した。

(2)ポリエステル樹脂/メラミン樹脂系塗膜の耐汚染性と、表面のメラミン樹脂濃度の間には、正の相関関係がある。これは表面に濃化したメラミン樹脂の自己縮合物が、耐汚染性を向上させるためと考えられる。

(3)これらの知見をもとに、20°Cで0T加工可能で、硬度、耐汚染性に優れたプレコート鋼板を開発し、“ビューコート IV 型”として商品化した。

参 照 文 献

- 1) 金井洋, 岡裏二, 野村広正:平成3年度日本分光学会春季講演会講演要旨集, 7(1991)
- 2) 金井洋 ほか:材料とプロセス, 6, 1494(1993)
- 3) 野村広正 ほか:材料とプロセス, 3, 574(1990)
- 4) 三井サイアナミドカタログ
- 5) 志岐島健司 ほか:色材協会誌, 64(12), 780(1991)