

高耐久性クリヤー塗装ステンレス鋼板

High Durability Clear Painted Stainless Steel Sheet

野村 広正^{*⁽¹⁾}
Hiromasa NOMURA
横田 善行^{*⁽⁵⁾}
Yoshiyuki YOKOTA

木全 芳夫^{*⁽²⁾}
Yoshio KIMATA
吉田 雅也^{*⁽⁶⁾}
Masaya YOSHIDA

植田 浩平^{*⁽³⁾}
Kohei UEDA

金井 洋^{*⁽⁴⁾}
Hiroshi KANAI

抄 録

建材用途に最適な高耐久性クリヤー塗装ステンレス鋼板“ハルスハイブリッドクリヤー塗装ステンレス鋼板”を開発した。屋外環境での高分子化合物の劣化は主にラジカル連鎖反応が関与する自動酸化劣化機構によることが知られている。劣化の原因となるラジカルを捕捉するヒンダードアミン系光安定剤と、光安定性と疎水性を改善するメタクリル酸シクロヘキシルを分子構造中に導入したハルスハイブリッド樹脂型アクリルポリオール樹脂を開発した。この樹脂を用いたハルスハイブリッドクリヤー塗装ステンレス鋼板は屋外暴露試験において優れた耐久性を示した。

Abstract

We have developed a high durability clear painted stainless steel sheet “Hals-hybrid clear painted stainless steel sheet” for buildings. The deterioration mechanism of polymer outdoors is known as autooxidation caused by radical chain reaction. We have introduced hindered amine light stabilizers (hereafter HALS) to capture the radical, and introduced cyclohexyl metacrylate (hereafter CHMA) to improve the light stability and hydrophobicity. Hals-hybrid resin is an acrylic polyol resin composed of HALS copolymerized CHMA. The newly developed Hals-hybrid clear painted stainless steel sheet showed good weatherability in outdoor exposure test.

1. 緒 言

ステンレス鋼板は優れた耐食性と美しい外観を有することから、建材分野、厨房機器分野、家電製品分野、車両分野などで幅広く使用されている。ステンレス鋼板はその用途と使用環境にあわせて鋼種と表面仕上げが選択されてきたが、その多くはステンレス鋼の外観を生かすために無塗装で使用されてきた。しかし、近年の高付加価値化に関するニーズの高まりから、クリヤー塗装(透明な有機塗膜)をステンレス鋼板に施して美しい外観を生かしつつ、新たな機能を付与する高機能クリヤー塗装ステンレス鋼板が開発されている。新日本製鐵では表1に示すように加工性、抗菌性、防汚性、耐候性を付与した高機能クリヤー塗装ステンレス鋼板を商品化している¹⁾。本稿では屋外建材用途に新たに開発した高耐久性クリヤー塗装ステンレス鋼板“ハルスハイブリッドクリヤー塗装ステンレス鋼板”の技術思想と性能を紹介する。

2. 高耐久性クリヤー塗装ステンレス鋼板の設計指針

有機高分子化合物の屋外での劣化機構については様々な研究がな

されており、主な劣化は、紫外線や熱によって発生したラジカルと酸素の関与する自動酸化劣化機構によることが知られている²⁾。図1に自動酸化劣化機構を示す。図1(1)の開始反応で発生したラジカル(R・)が(2)~(5)の反応を起こし、(3)と(5)で発生したラジカルが(2)を引き起こすことでラジカル連鎖反応となる。紫外線や熱に加えて水分の影響も無視することはできない。水分は化学的にはエステル結合のような一次結合の加水分解や、水素結合のような二次結合の切断に関与する。また、物理的には塗膜が吸水することで膨潤や可塑性が起り、膨れ、はがれ、割れが発生し、さらには下地鋼板の腐食を引き起こす。

これまで屋外用の塗装ステンレス鋼板に使用されている樹脂は主にふっ素樹脂とシリコン変性ポリエステル樹脂である。これらは結合解離エネルギーの高いC-F結合やSi-O結合を塗膜中に導入して、塗膜を構成する高分子を安定化させたものである^{3,4)}。例えば、ふっ素樹脂に含まれるC-F結合の解離エネルギーは約450kJ/molと大きく、太陽光の最短波長(約300nm)に相当する光のエネルギー約400kJ/molでは切断されない³⁾。また、ふっ素樹脂の疎水性が高いことは一般によく知られており、水の進入を抑制することは先に述

*⁽¹⁾ 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主任研究員
千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎(0439)80-3117

*⁽²⁾ 鉄鋼研究所 表面処理研究部(現所属:君津技術研究部) 主任研究員

*⁽³⁾ 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主任研究員 工学博士

*⁽⁴⁾ 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主幹研究員 工学博士

*⁽⁵⁾ (株)日本触媒 高分子研究所 第二研究室 主任研究員

*⁽⁶⁾ (株)日本触媒 高分子研究所 第二研究室 室長

表1 代表的な高性能クリヤー塗装ステンレス鋼板¹⁾

名称	ハルスハイブリッド	NS-COAT	NS-COAT-D	NS-COAT-DX	NS-COAT-DB
特徴	耐候性	高透明性	加工性(高潤滑)	抗菌性	防汚性
クリヤー度	○	◎	○	○	○
膜硬度	○	◎	○	○	○
防汚性	○	○	○	○	◎
加工性	○	-	◎	○	○
抗菌性	-	-	-	◎	-
耐候性	◎	-	-	-	-
用途例	(屋外建材)		炊飯ジャー上蓋 各種加工部品	業務用冷蔵庫 製水器	食器洗浄機

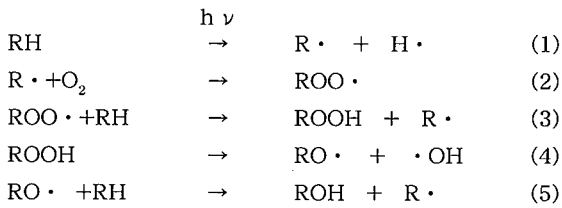


図1 有機高分子化合物の自動酸化劣化機構

べた化学的な劣化や物理的な劣化の抑止力となる。

このようにふっ素樹脂塗装ステンレス鋼板やシリコン変性ポリエステル樹脂塗装ステンレス鋼板は優れた性能を有するが、工業的にはコストが高いという課題がある。著者らはふっ素樹脂より安価なアクリル系樹脂に着目し、その耐久性の向上を検討した。具体的な設計指針は以下の3点である。

- (1) 結合エネルギーの高いC-F結合等を分子鎖中に導入するのではなく、発生したラジカルをヒンダードアミン系光安定剤⁵⁾(以下、HALS: Hindered Amine Light Stabilizers)で捕捉することにより、自動酸化劣化反応を抑制する。適用したHALSの構造を図2に示す。
- (2) アクリル樹脂の基本構造として太陽光を吸収しラジカルを発生しやすい芳香族モノマーを除き、疎水性でガラス転移温度の高いメタクリル酸シクロヘキシル(以下、CHMA: Cyclohexyl methacrylate)を適用する。CHMAの構造を図2に示す。
- (3) 屋外環境ではHALSの塗膜からの流出が耐久性を落とす原因となっていることが知られている。そこで、HALSとCHMAを共重合したハルスハイブリッド樹脂を適用することにより、HALSの流出を防止して長期間耐久性を保持する。

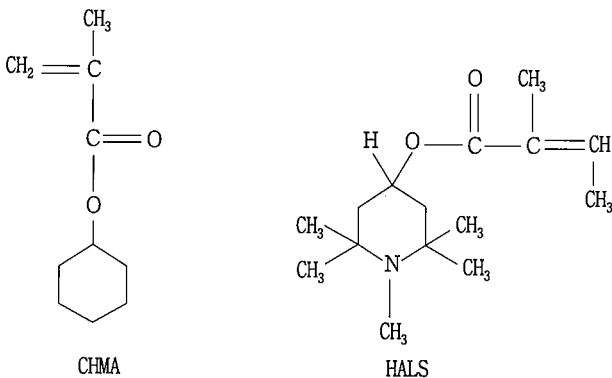


図2 高耐久性クリヤー塗装ステンレス鋼に適用した樹脂の構造

3. ハルスハイブリッドクリヤー塗装ステンレス鋼板の耐久性

3.1 促進耐候性試験

ハルスハイブリッド樹脂の耐候性を、一般ポリエステル樹脂、シリコン変性ポリエステル樹脂、ふっ素樹脂(ポリふっ化ビニリデン樹脂)と比較して、サンシャインウエザーメーター試験で評価した結果を図3に示す。図3は樹脂の耐候劣化を比較するために行った実験であり、クリヤー塗膜ではなく、チタン白を使用して白に着色した塗膜を用いた。縦軸は光沢保持率で、サンシャインウエザーメーター試験前後の60度光沢値の比を示し、100%に近い値であれば優れた耐候性を有することを意味する。図3の3000時間の結果を比較すると、一般ポリエステル樹脂とシリコン変性ポリエステル樹脂では光沢保持率が50%以下になっているが、ハルスハイブリッド樹脂はふっ素樹脂と同等で約80%の高い光沢保持率を維持している。

以上の結果より、ハルスハイブリッド樹脂の耐候性は一般ポリエステル樹脂やシリコン変性ポリエステル樹脂より遙かに優れ、ふっ素樹脂に近いレベルにあることが分かる。

3.2 屋外暴露試験

ステンレス鋼板としてSUS430を使用し、ハルスハイブリッドクリヤー塗料(塗膜厚2~3 μm)とふっ素樹脂クリヤー塗料(ポリふっ化ビニリデン樹脂、塗膜厚10 μm)を塗装し、沖縄県の海岸地域で暴露試験を実施した。ハルスハイブリッドクリヤー塗料はステンレス鋼板を脱脂後に塗装前処理をせずに直接塗布して焼き付けた。一方、ふっ素樹脂クリヤー塗料は脱脂後にクロメート処理を行

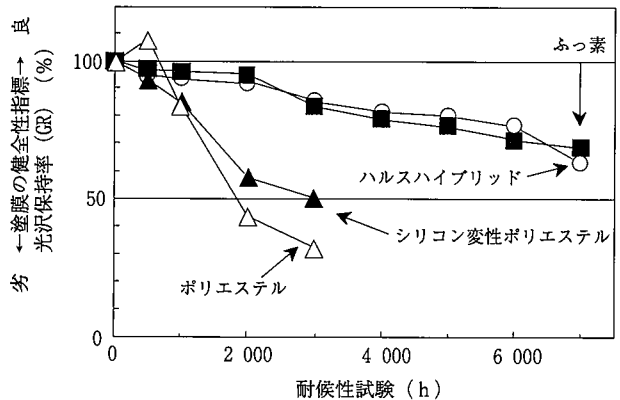
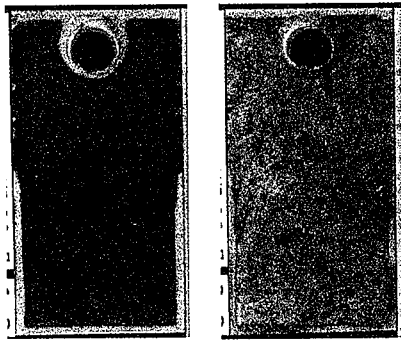


図3 ハルスハイブリッド樹脂の耐候性¹⁾



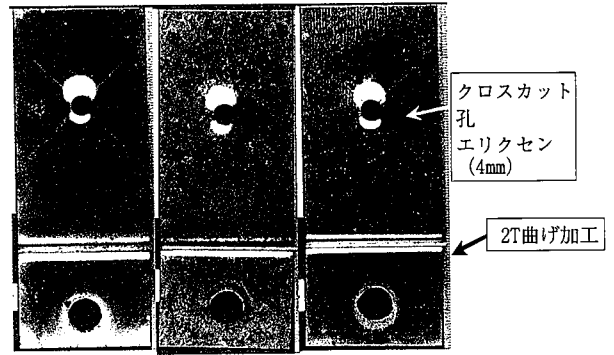
ハルスハイブリッドクリアー塗料 1.5 μ m被覆 被覆なし

写真1 ハルスハイブリッドクリアー塗装ステンレス鋼板の沖縄(海岸地域)での38か月暴露試験結果¹⁾, 基材:SUS430-2B, 0.4mm厚

い、その後に塗布して焼き付けた。

暴露試験の結果を写真1(38か月)と写真2(12か月)に示す。写真1にはクリアー塗装を施していない裸の(塗装の無い)ステンレス鋼板を比較として示した。試験片の上下端面と左右端面の下半分はシール塗装を行った。写真1から屋外の厳しい腐食環境で38か月間暴露してもハルスハイブリッドクリアー塗装ステンレス鋼板の外観は良好で塗膜剥離が無く、裸のステンレス鋼板より発錆が大幅に抑制されていることが分かる。

写真2には裸のステンレス鋼板とふっ素樹脂クリアー塗装ステンレス鋼板を比較として示した。試験片は2T折り曲げ加工と、ボルトによる止め孔を考慮した孔、クロスカット、エリクセン加工(4mm押し出し)を組み合わせた形状とした。また、上下左右の切断端面部のシール塗装は行っていない。写真2から、端面部、きず部、加工部でも塗膜剥離が無く、腐食も軽微であり、クロメート処理が無くても密着性と耐久性(耐候性と耐食性)が良好に保持されていることが分かる。また、外観上は高耐久性塗装として知られてい



ハルスハイブリッドクリアー塗料 1.5 μ m被覆 被覆なし 2T曲げ加工
ふっ素樹脂系クリア塗料 2C2B系 (合計10 μ m)

写真2 ハルスハイブリッドクリアー塗装ステンレス鋼板の沖縄(海岸地域)での12か月暴露試験結果²⁾, 基材:SUS430-No.4, 0.6mm厚, 端面部の塗装シール無し

るふっ素樹脂系クリアー塗装と比べても全く遜色のないことも分かる。

4. 結 言

屋外用途に開発した高耐久性クリアー塗装ステンレス鋼板“ハルスハイブリッドクリアー塗装ステンレス鋼板”は、ふっ素樹脂クリアー塗装ステンレス鋼板に近い耐久性を有することから広範囲な展開が期待される。

参考文献

- 1) 天藤雅之:塗装技術, 40 (9), 79 (2001)
- 2) 大澤善次郎:塗装工学, 31 (1), 39 (1996)
- 3) 高柳敬志:防錆管理, 8, 307 (1998)
- 4) 大杉宏治:塗装工学, 35 (11), 415 (2000)
- 5) 川島健作:色材協会誌, 67 (6), 379 (1994)
- 6) 野村広正, 木全芳夫, 植田浩平, 金井洋, 横田善行, 吉田雅也:第106回講演大会要旨集, (社)表面技術協会, 18 (2002)