

PCM建材用クロムフリー 塗装システムの開発

A Cr-free Coating system with comparable performances
to the existing Cr based system developed for Pre-coated Steel Sheets



CM 研究所
第4 研究部
松田英樹
Hideki
Matsuda



工業塗料本部
第2技術部
坂本明久
Akihisa
Sakamoto



工業塗料本部
第2技術部
児島 敬
Takashi
Kojima



工業塗料本部
第2技術部
早速 裕
Yutaka
Hayami

1. はじめに

PCM(Pre-Coat-Metal)の中でも母材に鋼板を用いたものはプレコート鋼板とも呼ばれ、器物・形状物に変型(型打ちなど)加工する前の鋼帯の状態ですべて塗装された鋼板のことである。通常は高速のロールコーティング方式且つクローズドラインでの塗装・焼付のため、溶剤やミストなどの塗料揮散物が限りなく少なく、環境に大変優しい塗装鋼板である。その一方で、本用途に用いられる塗料は通常のポストコート用塗料とは異なり、薄膜での高度な加工部耐食性や長期の屋外使用に耐えうる耐久性が要求され、防錆を預かるプライマー塗料や塗装前処理には、有害性が懸念される6価クロム系防錆顔料が用いられている。

弊社では、地球環境に優しく、従来の6価クロム化合物含有プレコート鋼板と同等の耐食性を発現可能なクロムフリープライマーの実用化を目指し、10年以上にわたって開発を行ってきた。その結果、6価クロム化合物に替わる高性能なクロムフリー第2世代防錆顔料を開発し¹⁾、他社に先んじて、屋根等の一般建材向けにエポキシ樹脂系塗料に該防錆顔料を適用した「KPカラー 8800シリーズ」を上市した。既に、一部ユーザーにおいては好評価をいただき、本格的な展開もスタートしたところである。

一方、プレコート鋼板は各用途によって重要機能目標(主に加工性と耐候性のレベル)が異なり、それらに対応した各種の塗料及びそれらを組み合わせた各種塗装仕様が適用される²⁾。例えば、屋根用としては耐紫外線性及び塗膜の硬さが特に求められ、サイディング用としては主に高度な加工性が要求される。更に、プレコート鋼板の防錆技術で最も難易度が高いとされる切断エッジ部を基点としたフクレ状腐食(以後、エッジクリープと称す)は、裏側となる塗装面(サービスコート面)に使用する防錆塗膜の影響を大きく受けることが、屋外ばくろ試験及び促進耐食性試験の両面から明ら

かになっている³⁾。こういった状況を踏まえると、プレコート鋼板のクロムフリー化を更に推進するためには、幅広い用途に対応することが必要となり、種々の塗装システムとしての開発が重要であると考えられる。

本稿では、用途別に想定される塗装システム(組合せ)に着目した材料開発のポイントと到達レベルについて報告する。

2. 塗料及び塗装仕様開発のコンセプト

2.1 表側塗装用

プレコート鋼板の耐食性は、プライマー塗料組成中の防錆顔料の性能に頼るところが大きい。しかし、実際の目に触れる機会の多い一般部や加工部等の耐食性については、上塗りまで含めた総合塗膜での品質設計によりカバーできる部分もある。そこで弊社では、図1に示すような総合塗装仕様での品質設計戦略に基づき鋭意検討を行ってきた。クロムフリープライマーとして、基体樹脂にエポキシ樹脂を用いた「KPカラー 8800系プライマー」及びポリエステル樹脂を適用した「KPカラー 8900系プライマー」を開発した。尚、「KPカラー 8800系プライマー」では、強固な素地付着耐久性を重視したタイプと加工性とバリエーションのバランスを向上させた特殊変性エポキシ樹脂を用いたタイプ¹⁾を開発した。「KPカラー 8900系プライマー」には、高度な加工性と素地付着耐久性のバランスを向上させたエポキシ変性ポリエステル樹脂を用いた。防錆顔料については、上市済みの家電用クロムフリープライマーに適用した第1世代防錆顔料⁴⁾があるが、腐食環境中で金属露出面に対して6価クロム化合物同様の高耐食皮膜形成能が期待されるクロムフリー第2世代防錆顔料組成をそれぞれ最適化することで、各用途に最適なクロムフリー化が可能となりつつある。樹脂及び防錆顔料の特性について図2に示す。

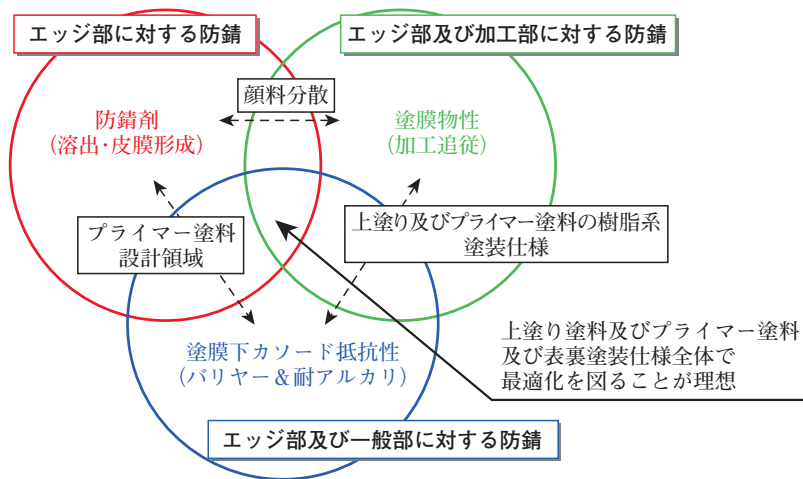
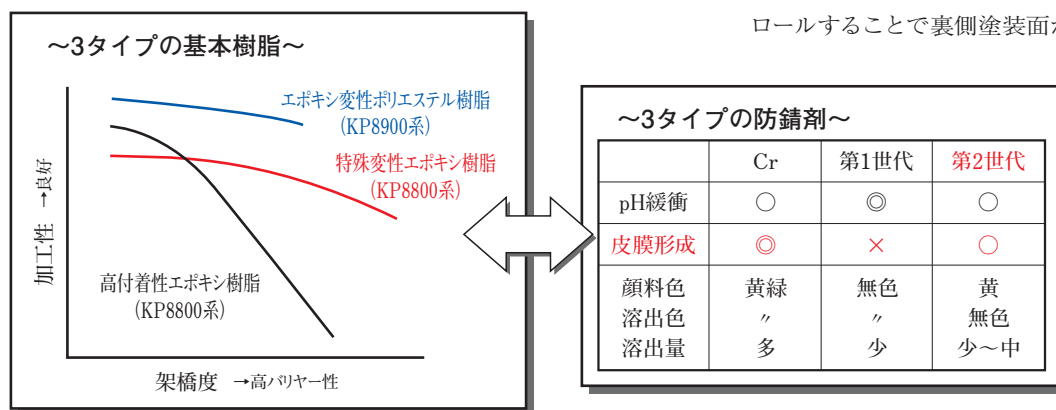


図1 塗装仕様全体を見渡した最適システムの設計

2.2 サービスコート(裏側塗装)用

プレコート鋼板では、裏側塗装面についても防錆力が求められることから、一般に裏側用塗料についても防錆顔料が含有されている。従来、個別に裏側用として塗料開発を行ってきたが、基礎研究の結果、表側・裏側それぞれのエッジリープは、表裏それぞれの防錆顔料を含む総合的な塗装仕様の影響を互いに受けあっていることが明らかとなった。表裏の塗装仕様により切断エッジ部に流れる腐食電流が異なるメカニズムは既報³⁾を参照していただくとし、本報では概念についてのみ図3に示す。鋼板裏側を1コート仕様とし、その表面親水性をコントロールすることで裏側塗装面から溶出す



樹脂設計・防錆剤設計は独立の要素技術
自由な塗料設計が可能

図2 プライマー用基体樹脂及び防錆顔料の特性比較

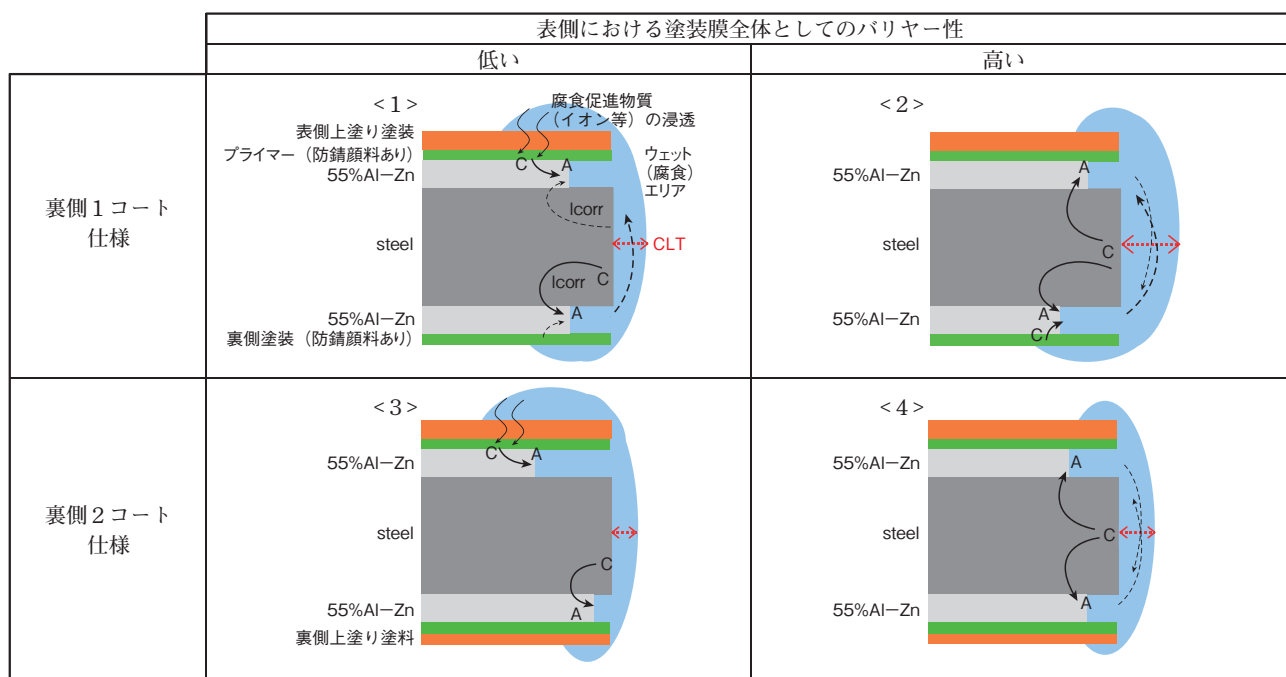


図3 各種表裏塗装仕様とエッジにおける腐食電池形成状態の関係 (A: アノード、C: カソード、CLT: 腐食性液膜の有効作用厚み)

新技術

る防錆顔料溶解成分をコントロールでき、更にエッジ部で表裏を繋ぐ電流回路を形成させることが可能となる。この技術を用いると表側のエッジクリープを効果的に抑制できる。そこで、裏側用塗料は基体樹脂に加工性の良好なポリエステル樹脂を用い、表側の塗装仕様にあわせた形でクロムフリー第2世代防錆顔料組成を最適化して「KPカラー 6900系」を開発した。

しかしながら、裏側塗装仕様は塗料ユーザーの使用条件や鋼板の用途等によって、①防錆顔料を含む1コート、②表と同様のプライマーを塗装した上に裏側用の上塗り塗料を塗装する2コートの場合がある。弊社では、幅広い塗装仕様及び要求される耐食性レベルに対応するために、表裏両面のクロムフリー第2世代プライマーの防錆性能を更に高める方策として、裏側2コート専用上塗り塗料についても開発を進めている。

3. 開発技術の詳細

3.1 試験片作成条件

55 %アルミ亜鉛めっき鋼板（ガルバリウム鋼板、以後GLと称す）の両面に、素材最高到達温度（以後、PMTと称す）205℃、焼付時間40秒で乾燥膜厚5 μ mとなるように各種プライマー塗料を塗装した。次いで、同条件にて各種裏側用塗料を塗装した。裏側が1コートとなる場合については、このとき乾燥膜厚を7 μ mとした。次いで、裏側用上塗り塗料をPMT 200℃、焼付時間30秒で乾燥膜厚10 μ mとなるように塗装した。最後に、表側に各種上塗り塗料をPMT 220℃、焼付時間45秒で、それぞれ所定の膜厚にて塗装した。

3.2 耐食性試験法

屋外開放環境における腐食は、付着した塩分と相対湿度の影響により形成される潮解水膜下で進行することが判っている。従って、プレコート鋼板の耐食性試験もこれらのプロセスを考慮した条件で行われることが望ましいと考える³⁾、⁵⁾。本報では種々検討している中から、例として図4に示した条件により実施した複合サイクル腐食試験結果について示す。

3.3 各種試験結果

3.3.1 屋根用塗装仕様における比較

表側の上塗り塗料として、弊社屋根用「KPカラー 1580」（青色、フルグロス）を乾燥膜厚13 μ m塗装した場合の代表的な試験結果を表1に示す。

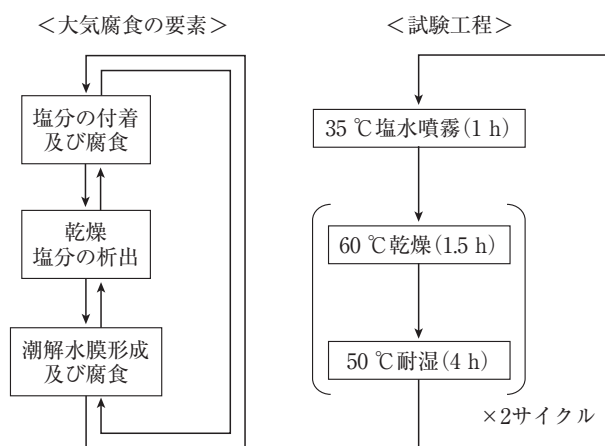


図4 複合サイクル腐食試験の一例

表1 屋根用上塗り塗装系における性能比較

表側 塗装仕様	上塗り	KP1580 (青色、フルグロス)				
	プライマー	KP8510 クロメート	KP8800-1 第2世代 高付着タイプ	同左	KP8800-2 第2世代 バリアータイプ	同左
裏側 塗装仕様	プライマー	KP8510 クロメート	KP8200 第1世代 高付着タイプ	KP8800-1 第2世代 高付着タイプ	KP8800-2 第2世代 バリアータイプ	KP6900 第2世代 1コートタイプ
	上塗り	KPカラー6700	同左	同左	同左	
耐スクラッチ性(表側)		○	○	○	○	○
加工性 (表側)	4T折曲げ	○	○	○	○	○
	付着	○	◎	○	○	○
耐水性(表側) 沸水5時間-付着その他		○	◎	◎	◎	◎
耐アルカリ性	表側	△	○	◎	◎	◎
	裏側	△	○	○	◎	△
加工部耐食性(表側)		○	○-	○-	○	○
エッジ部耐食性(表側)		◎	○~△	○	○	◎~○

「KPカラー 8800系プライマー」として高付着タイプ「KP 8800-1」及びバリヤータイプ「KP 8800-2」を適用したものは、従来のクロメート型「KPカラー 8510プライマー」適用品と同等以上の加工性、加工部付着性、耐スクラッチ性を示す。耐アルカリ性は6価クロム含有の「KPカラー 8510プライマー」よりも良好となっている。これは、クロムフリー第2世代防錆顔料の特性と、新規開発樹脂の両者の効果である。また、複合サイクル腐食試験の結果からわかるように、「KPカラー 8800系プライマー」を表裏両側に適用することで、エッジクリープは従来の6価クロム含有系に近いレベルとなる。更に、裏側上塗りに「KPカラー 6700」を用いた2コート仕様から、「KPカラー 6900」の1コート仕様とすると、エッジクリープは従来の6価クロム含有系とほぼ同等となる。図5に耐食性試験後の写真を示す。

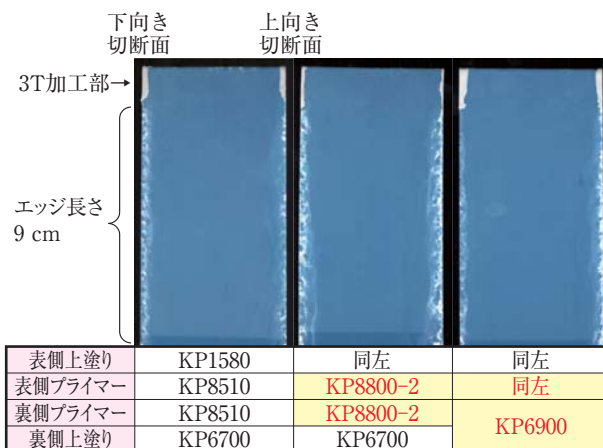


図5 屋根用塗装仕様における複合サイクル腐食試験1200時間後の外観比較

3.3.2 高耐久ネオマット[®]仕様としての性能比較

表側上塗り塗料に、弊社縮み模様型の低グロス高耐候性塗料「KPカラー 1700ネオマット」を乾燥膜厚20 μm塗装した場合の代表的な試験結果を、表2及び図6に示す。

「KPカラー 8800-1プライマー」、「KPカラー 8900プライマー」を適用した塗装板は、それぞれ対応する6価クロム含有プライマー適用品と比較して、いずれも良好な塗膜性能を示す。特に、耐アルカリ性が良好となる。耐食性はポリエステル樹脂系プライマーとした方が全般に良好である。「KPカラー 1700ネオマット」は、加工性及び屋外耐候性が特に優れた塗料であり、屋外ばくろ試験において一般部における腐食発生リスクが少ない⁷⁾。従って、表側上塗り塗料をネオマットとし、表側プライマーを「KPカラー 8900プライマー」、

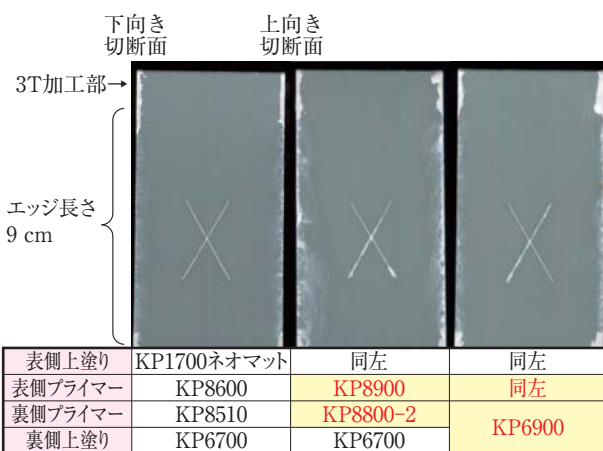


図6 高耐久ネオマット塗装仕様における複合サイクル腐食試験1200時間後の外観比較

表2 高耐久ネオマット塗装系における性能比較

		KP1700 ネオマット (グレー、60度グロス:10以下)				
表側 塗装仕様	上塗り					
	プライマー	KP8510 クロメート	KP8600 クロメート ポリエステル	KP8800-1 第2世代 高付着タイプ	KP8900 第2世代 ポリエステル	同左
裏側 塗装仕様	プライマー	KP8510 クロメート	同左	KP8800-1 第2世代 高付着タイプ	同左	KP6900 第2世代 1コートタイプ
	上塗り	KPカラー-6700	同左	同左	同左	
耐スクラッチ性(表側)		△	○	○	○	○
加工性 (表側)	2T折曲げ	△	◎	○~△	◎	◎
	付着	○~△	○	○~△	○	○
耐水性(表側) 沸水5時間-付着その他		◎	◎	◎	◎	◎
耐アルカリ性	表側	○	△	◎	○	○
	裏側	○	△	○	○	△
加工部耐食性(表側)		○	◎	○	◎	◎
エッジ部耐食性(表側)		○	◎	○-	○	◎

新技術

裏側を「KPカラー 6900」1コート仕様とした塗装系は、耐候性・耐食性を含めたトータルで特に高性能なクロムフリー塗装仕様になると考えられる。

3.3.3 その他の加工建材用塗装仕様における性能比較

表側上塗り塗料に、弊社加工建材用「KPカラー1510」（茶色、60度グロス：30）を乾燥膜厚13 μ m塗装した場合の代表的な試験結果について、表3に示す。

「KPカラー 8800-2プライマー」、**「KPカラー 8900プライマー」**とともに、従来の6価クロム含有プライマー適用品と同等以上の加工性、加工部付着性、耐スクラッチ性を示した。耐アルカリ性については、**「KPカラー 1580」**を上塗りに用いた標準的な屋根用塗装仕様（表1）の場合に比較して、全体にやや低下傾向ではあるが従来の6価クロム含有プライマー適用品に比較して良好となっている。一般的な加工建材で重要視される加工部耐食性は、6価クロム含有プライマーの場合と同様に、加工性の良好なポリエステル樹脂系プライマーを適用する方がより良い結果となっている。本塗装仕様についても、裏側は1コート仕様とすることで、エッジクリープは6価クロム含有プライマー塗装系とほぼ同等となる。

ただし、加工建材用上塗り塗料は加工性を向上させるため、屋根用に比較してTgが低く架橋密度も低い。従って、屋外開放ばくろ試験における一般部（平面部）の腐食リスクは屋根用標準仕様に比較してやや高くなる⁷⁾。こういった観点から、要求される耐候性・耐食性レベルによって「**KPカラー 8800-2プライマー**」と「**KPカラー 8900プライマー**」の適切な使い分けが望ましい。

4. 屋外ばくろ試験経過状況

先行開発し既に上市した「**KPカラー 8800系プライマー**」については、鹿児島県沖永良部島にある「沖永良部ばくろ場」、千葉県南房総市の太平洋直近の重塩害地区にある「千倉ばくろ場」、及び、新潟県三条市の信濃川流域にある軒下方式の「新潟ばくろ場」にて3年以上続けており、従来の6価クロム含有プライマーと差異なく良好であることが確認されている⁷⁾。例として、図7に上塗りを弊社屋根用「**KPカラー 1580**」（青色、フルグロス、乾燥膜厚13 μ m）とし、裏側はいずれも表側プライマーと同一の防錆顔料を添加したポリエステル樹脂系1コート仕様とした場合における、表上バリ側のエッジクリープ進行挙動の比較を示す。ばくろ試験結果から、クロムフリー第2世代防錆顔料を用いた「**KPカラー 8800系プライマー**」適用品は、6価クロム含有タイプである「**KPカラー 8510プライマー**」適用品と同等であり、沖永良部ばくろ及び千倉ばくろではエッジクリープの停止現象⁸⁾も確認できる。

また、図8には、新潟における軒下方式ばくろ32ヶ月経過時点における裏側1コート塗装面の状態比較を示した。図7に示したように、結露状態が長期間保持される新潟軒下方式はプレコート鋼板の腐食に対して大変厳しいばくろ試験である。しかしながら、「**KP 6900**」1コート塗装面は6価クロム含有型1コート塗装面に比較して良好である。ばくろ試験が3年程度経過しているが、表裏ともに従来の6価クロム含有プライマーを用いた2コート仕様と特に大きな外観差は無く、現在もばくろ試験継続中である。

表3 加工建材用上塗り塗装系における性能比較

表側 塗装仕様	上塗り	KP1510（茶色、60度グロス：30）				
	プライマー	KP8510 クロメート	KP8600 クロメート ポリエステル	KP8800-2 第2世代 バリアータイプ	KP8900 第2世代 ポリエステル	同左
裏側 塗装仕様	プライマー	KP8510 クロメート	同左	KP8800-2 第2世代 バリアータイプ	同左	KP6900 第2世代 1コートタイプ
	上塗り	KPカラー6700	同左	同左	同左	
耐スクラッチ性(表側)		○	○～△	○	○～△	○～△
加工性 (表側)	2T折曲げ	△	○	○～△	○	○
	付着	○	○	○	○	○
耐水性(表側) 沸水5時間-付着その他		○	○～△	◎	○	○
耐アルカリ性	表側	△	△	○	○～△	○～△
	裏側	△	△	○	○	△
加工部耐食性(表側)		○	◎	○-	◎	◎
エッジ部耐食性(表側)		○-	◎	○-	○	◎

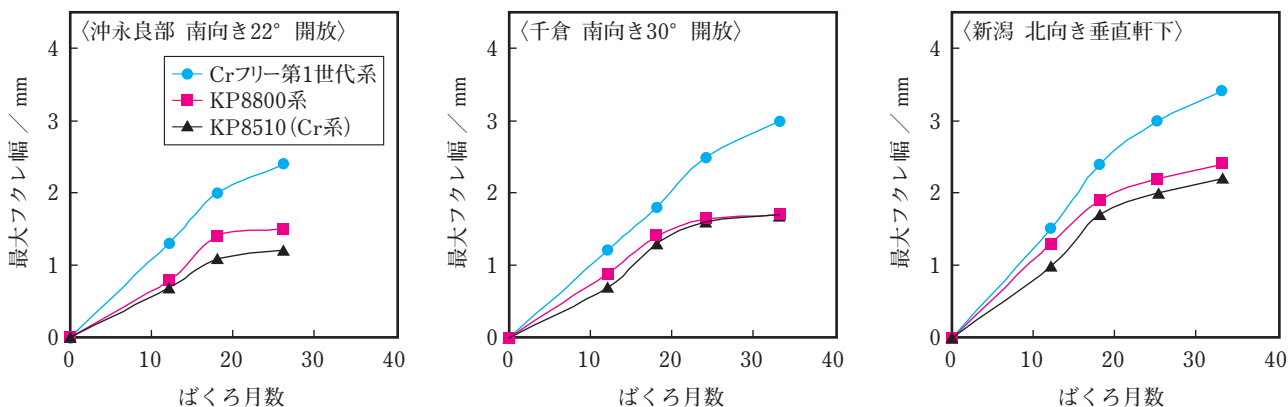
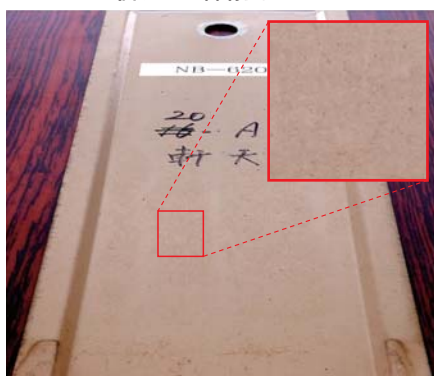


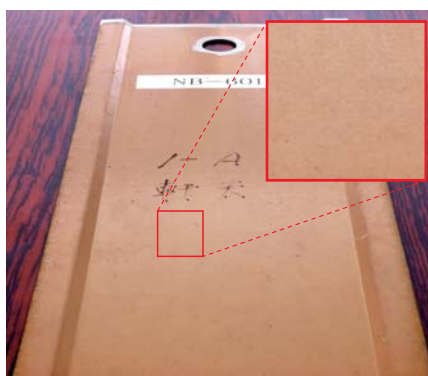
図7 屋外開放ばくろ試験におけるエッジクリープ進行状況(上バリ側)の比較

<6価クロム含有型1コート>



一般部全体に、ツヤの低下及び細かいフクレが発生

<KP69001コート>



良好

図8 軒下方式ばくろ試験32ヶ月経過時における1コート裏側塗装面の比較

本報で紹介した各種塗装仕様についても現在ばくろ試験中であり、継続的に長期耐食性を確認し、結果を常にフィードバックしながら、より良い製品づくりへつなげていきたいと考えている。

5. おわりに

これまで述べてきたように、弊社では各種用途に合わせたクロムフリー塗装システムの開発を推進してきた。プレコート鋼板のクロムフリー品質は日々向上しており、一般的な地域における腐食耐久性はほぼ満足されているとの見解も出されつつあることから⁹⁾、今後クロムフリー品への切り替えが更に加速することが期待される。更に、将来の環境負荷低減を目指した社会の実現のために、各種社会インフラの長寿命化或いは易メンテナンス性といった部分が重要度を増してくると考えている。弊社では、今後もプレコート鋼板用塗料の品質向上のための努力を続け、新しい技術について今後も紹介する予定である。

参考文献

- 1) 松田英樹、坂本明久、児島敬、早速裕：塗料の研究、**151**、93-97 (2009)
- 2) 小林啓祐：塗料の研究、**127**、40-47 (1996)
- 3) 松田英樹、大島孝夫：塗装工学、**44**[12]、438-450 (2009)
- 4) 中野多佳士、多田昌弘、田中正一：塗料の研究、**137**、42-47 (2001)
- 5) 松田英樹：塗装工学、**44** [5]、175-184 (2009)
- 6) “ネオマット技術資料” 関西ペイント(株)
- 7) 松田英樹、大島孝夫：第25回 塗料・塗装研究発表会 講演予稿集、65-69 (2010)
- 8) たとえば、金井洋、山崎隆生、野村広正、西岡良二：塗装工学、**32** [6]、212-217 (1997)
- 9) 及川弘行、金井洋、野村広正、金井隆雄：第25回 塗料・塗装研究発表会 講演予稿集、63-64 (2010)

新技術