

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4598703号  
(P4598703)

(45) 発行日 平成22年12月15日 (2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月1日 (2010.10.1)

(51) Int. Cl.		F 1		
<b>B 3 2 B</b>	<b>15/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B	15/08 G
<b>B 3 2 B</b>	<b>27/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B	27/00 1 0 1
<b>C 2 3 C</b>	<b>28/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C	28/00 C

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-85745 (P2006-85745)	(73) 特許権者	000004581
(22) 出願日	平成18年3月27日 (2006.3.27)		日新製鋼株式会社
(65) 公開番号	特開2007-260953 (P2007-260953A)		東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
(43) 公開日	平成19年10月11日 (2007.10.11)	(74) 代理人	100105050
審査請求日	平成20年8月20日 (2008.8.20)		弁理士 鷲田 公一
		(74) 代理人	100131587
			弁理士 飯沼 和人
		(72) 発明者	山本 郷史
			千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼株式会社 技術研究所内
		(72) 発明者	公文 史城
			千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼株式会社 技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロムフリープレコート鋼板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リン酸マグネシウム，リン酸水素マグネシウム，リン酸亜鉛，トリポリリン酸二水素アルミニウム，カルシウムシリケートから選ばれた一種又は二種以上の非クロム系防錆顔料が、塗膜樹脂固形分：100質量部に対し2～150質量部配合された下塗り塗膜と、

親水性付与剤としてテトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物が、塗膜樹脂固形分：100質量部に対し0.5～50質量部配合された上塗り塗膜であって、前記上塗り塗膜の対水接触角が60度以下に調整されている上塗り塗膜が、

めっき層表面に順次積層されていることを特徴とする、クロムフリープレコート鋼板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、環境負荷の大きなクロム系防錆顔料を含むことなく、優れた耐食性を呈するクロムフリープレコート鋼板に関する。

【背景技術】

【0002】

外装材，内装材，表装材等に使用される塗装鋼板は、目標形状に成形した後で塗装するポストコートからユーザ側での塗装が省略可能なプレコート鋼板への切替えが進められている。プレコート鋼板は、ポストコートに比較して格段に生産性が高く、耐食性，表面性状，外觀等に優れている点でも有利な素材である。

プレコート鋼板は、コイル状又は切板状でユーザに供給され、ユーザ側で切断、打抜き、絞り等によって目標形状に成形される。切断で生じるプレコート鋼板の端面ではめっき層や下地鋼が露出するため、健全な塗膜のある平坦部に比べ切断端面に錆が発生しやすい。クロム酸カルシウム、クロム酸ストロンチウム等のクロム系防錆顔料を塗膜に配合すると、塗膜から溶出したクロムが切断端面に再析出し端面耐食性が向上する(特許文献1)。

【特許文献1】特開平7-185452号公報〔0010〕

【0003】

クロム系防錆顔料は、溶出、再析出によって切断端面、塗膜欠陥部等で露出した下地鋼の腐食抑制に有効であるが、環境保全の観点から非クロム系に置き換えられつつある。塗膜が黄変しやすいこともクロム系防錆顔料の欠点である。

非クロム系の防錆顔料にはイオン交換シリカ、リン酸塩等があるが、クロム系防錆顔料に比較すると何れも防錆能が低い。なかでも、屋外用途に使用される塗装鋼板では、雨水が溜まりやすい下端加工部や切断端面で腐食が早期に発生する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者等は、非クロム系防錆顔料の配合で耐食性を付与した塗装鋼板で発生しがちな雨水起因の腐食を抑制する方法を種々調査・検討した。その結果、塗装鋼板表面に残留する水分を少なくし、且つ迅速な蒸発を促すことで塗膜表面を早期に乾燥させると、雨水起因の腐食が効果的に抑制されることを見出した。

【0005】

本発明は、塗膜の表面状態が腐食抑制に及ぼす知見をベースとし、非クロム系防錆顔料を配合した下塗り塗膜に親水性の上塗り塗膜を重ねることにより、雨水等が厚い水膜となって塗膜表面に残存することを抑え、クロム系防錆顔料を配合しなくても十分な耐食性を発現する塗装鋼板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の塗装鋼板は、めっき鋼板を下地とし、非クロム系防錆顔料を配合した下塗り塗膜、親水性の高い上塗り塗膜が順次積層されている。

下塗り塗膜は、エポキシ、エポキシウレタン、ウレタン、ポリエステル、アクリル等の樹脂ベースに非クロム系防錆顔料を配合した塗料から成膜される。非クロム系防錆顔料には、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸亜鉛、トリポリリン酸二水素アルミニウム、カルシウムシリケート等があり、樹脂固形分：100質量部に対して2～150質量部の割合で配合される。

【0007】

上塗り塗膜は、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデン、シリコーンポリエステル等の樹脂ベースにテトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物であるを親水性付与剤として配合した塗料から成膜される。親水性は対水接触角で表されるが、耐食性に悪影響を及ぼさない程度にまで塗膜表面の残留水を少なくするため60度以下の対水接触角が好ましい。

【発明の効果】

【0008】

外置型各種機器の筐体に使用される塗装鋼板は、所定サイズに裁断した後で目標形状に加工され、溶接、接着、リベット止め等で筐体形状に組み立てられる。そのため、プレコート鋼板を筐体材料に使用すると、下地鋼が露出した切断端面や塗膜の加工欠陥部が避けられない。下地鋼の露出部は腐食の起点となりやすく、特に雨水が最後まで残留する筐体の下側で腐食発生傾向が助長される。

【0009】

たとえば、塗装鋼板で形成した筐体傾斜面10に落下した雨水は、水滴 $d_0$ となって筐体傾斜面10を流下するが、疎水性塗膜(上塗り塗膜14)の表面を流下する際に複数の水滴 $d_0$ が集合し、筐体傾斜面10の下側では水膜の厚い水滴 $d_1$ になる(図1)。筐体傾斜面10の下端は下

10

20

30

40

50

地鋼11が露出した切断端面12になっており、集合して大きく成長した水滴 $d_1$ が切断端面12に覆い被さる。なお、符番15は裏面塗膜を示す。

【0010】

水滴 $d_1$ の残留しない切断端面12では下地鋼11の腐食生成物又は下塗り塗膜13から溶出した防錆顔料が再析出して防錆皮膜 $f$ が形成されるが、水滴 $d_1$ が切断端面12にある場合は下地鋼11の腐食生成物や下塗り塗膜13からの防錆顔料が水滴 $d_1$ に溶け込み、防錆皮膜 $f$ を形成し難い。その結果、切断端面12に露出している下地鋼11が腐食環境(水滴 $d_1$ )に直接曝され、腐食が発生する。

雨水起因の腐食発生は、下地鋼11が露出している切断端面12に限らず、加工によって生じた塗膜欠陥部でも同様である。すなわち、疎水性の塗膜に生じた欠陥部は周辺の雨水を集める部分となりやすく、結果として水膜が厚く長時間残留する水滴 $d_1$ が生じやすい箇所である。

10

【0011】

他方、本発明の塗装鋼板は、下塗り塗膜13に重ねる上塗り塗膜14を親水性にしているので、筐体傾斜面10を流下する水滴 $d_0$ は塗膜14の表面に展開して水膜が薄くなり、筐体傾斜面10の下端でも水滴 $d_1$ が大きく成長せず、比較的小粒径の水滴 $d_2$ として筐体傾斜面10の下端から落下する。塗膜14の比較的広範囲に水滴 $d_0$ が展開されるため、蒸発面積が増加して水分蒸発が促進される。その結果、比較的短時間で塗装鋼板が乾燥し、切断端面12から水滴 $d_1$ に防錆皮膜 $f$ が溶出することが抑えられ、下塗り塗膜13に配合されている防錆顔料の効果及び下地鋼11の耐食性が持続する。親水性の塗膜14は、雨筋汚れを防止する上でも有効である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

塗装原板には、冷延鋼板，亜鉛めっき鋼板，亜鉛-アルミニウムめっき鋼板，亜鉛-アルミニウム-マグネシウムめっき鋼板，アルミニウムめっき鋼板，ステンレス鋼板等が使用される。塗装に先立ち、酸洗，脱脂，表面調整，非クロム系処理等の塗装前処理が必要に応じて塗装原板に施される。

【0013】

親水性の樹脂塗膜(上塗り塗膜)は、塗装原板に直接設けても良いが、通常はプライマ層(下塗り塗膜)を介して設けられる。塗装方法は特に限定はされず、ロールコート法が一般的である。最初の下塗り塗料を原板表面に塗布し、最高到達板温：200～220で30秒間焼き付けることにより下塗り塗膜を形成する。次いで、表面及び裏面それぞれに上塗り塗料，裏面塗料を塗布し、最高到達板温：210～240で40秒間焼き付けて上塗り塗膜及び裏面塗膜を形成する。

30

【0014】

下塗り塗膜は、エポキシ，エポキシウレタン，ウレタン，ポリエステル，アクリル等の樹脂ベースに、防錆顔料としてリン酸マグネシウム，リン酸水素マグネシウム，リン酸亜鉛，トリポリリン酸二水素アルミニウム，カルシウムシリケート等を配合した塗料から成膜される。下塗り塗膜は下地の防食，隠蔽，上塗り塗膜の密着性の面から3 $\mu$ m以上の膜厚で形成することが望ましい。膜厚：3 $\mu$ m未満の下塗り塗膜では、耐食性や隠蔽性，密着性が十分でない。しかし、厚すぎる下塗り塗膜はコスト上昇は勿論、加工性低下の原因となるので、5 $\mu$ m前後の膜厚で下塗り塗膜を形成することが好ましい。

40

【0015】

必要に応じ、下塗り塗膜に中塗り塗膜が重ねられる。中塗り塗料には、プレコート鋼板で通常使用されているポリフッ化ビニリデン系フッ素塗料，溶剤可溶型フッ素樹脂塗料，ポリエステル塗料，シリコーンポリエステル塗料，アクリル塗料，ウレタン塗料，塩化ビニル塗料等が使用される。

【0016】

上塗り塗膜は、ポリエステル，シリコーンポリエステル，ポリフッ化ビニリデン等の樹脂ベースに着色顔料を配合した塗料を塗布・焼付けすることにより形成される。上塗り塗

50

料には、必要に応じ有機系骨材，無機系骨材，メタリック顔料，防カビ剤，艶消し剤等、各種添加物を配合しても良い。

【0017】

上塗り塗膜は、下地金属の防錆，塗膜密着性を考慮して3 $\mu$ m以上の膜厚で形成することが好ましい。ポリエステル，シリコンポリエステル，ポリフッ化ビニリデン樹脂何れの塗料においても、膜厚：3 $\mu$ m以上で耐食性，隠蔽性，密着性の良好な塗膜が形成される。しかし、30 $\mu$ mを超える厚膜で塗膜を形成しても、膜厚増加に見合った耐食性の向上が望めず、却って塗装コストが高くなる。なかでも、ポリエステル，シリコンポリエステル系の塗膜では8～20 $\mu$ m，ポリフッ化ビニリデン系の塗膜では15～25 $\mu$ mの範囲に膜厚を調節すると、耐食性，隠蔽性，密着性の良好な塗膜が形成される。

10

【0018】

ポリエステル，シリコンポリエステル、ポリフッ化ビニリデン樹脂を主成分とする塗料組成物に、テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物を配合し、樹脂塗膜を水に濡れやすい表面に改質でき、塗装鋼板に付着した雨水が薄い水膜となって塗膜表面に広がるようになる。親水性付与の効果は、耐水接触角：60度以下で顕著になる。親水性付与剤として使用されるテトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物には、メチルシリケート51，エチルシリケート40，エチルシリケート48(コルコート社製)やMKCシリケートMS51，MS56(三菱化学株式会社製)等の市販品を使用できる。或いは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のモノマーに水及び触媒を加えて加水分解縮合させることによっても得られる。

20

【0019】

テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物は、塗料樹脂：100質量部に対し0.5～50質量部の割合で配合される。0.5質量部未満の配合量では十分な親水性を塗膜面に付与できないが、50質量部を超える過剰配合では塗膜の加工性が低下し、或いは塗膜にクラックが発生することがある。テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物を配合していても塗膜のベース樹脂自体が疎水性であるため、雨水や腐食性イオンを遮蔽し下地金属を保護する機能は、テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物を配合していない樹脂塗膜と同等に維持される。

親水性表面をもつ塗装鋼板を用いた部材に付着した水分は、大きな水滴に成長することなく落下し、或いは比較的広範囲に展開されるため蒸発面積が増加して水分蒸発が促進される。その結果、切断端面12に付着した水分に防錆成分が溶出することが抑えられ、所期の耐食性が維持される。

30

【0020】

裏面塗膜は、樹脂種に特段の制約を受けるものではないがポリエステル，アルキッド，エポキシ等の樹脂ベースに、防錆顔料としてリン酸マグネシウム，リン酸水素マグネシウム，リン酸亜鉛，トリポリリン酸二水素アルミニウム，カルシウムシリケート等を配合した塗料の塗布・焼付けによって形成される。必要に応じ、有機系骨材，無機系骨材，メタリック顔料，防カビ剤，艶消し剤等、各種添加物を裏面塗料に配合しても良い。

【実施例】

【0021】

溶融亜鉛めっき鋼板(板厚0.5mm，亜鉛付着量Z12)を塗装原板に使用し、非クロム系前処理を施した。比較例では、クロム系前処理も採用した。

下塗り塗料には、エポキシ系樹脂をベースとし、塗膜樹脂成分：100質量部に対してトリポリリン酸二水素アルミニウム及びカルシウムシリケートを合計50質量部配合した塗料，塗膜樹脂成分：100質量部に対してトリポリリン酸二水素アルミニウム，リン酸マグネシウム，リン酸水素マグネシウム，リン酸亜鉛を合計10質量部配合した塗料，塗膜樹脂成分：100質量部に対して、クロム酸ストロンチウムを10質量部配合した塗料を用意した。

40

【0022】

裏面塗料には、ポリエステル系樹脂をベースとして、それぞれの下塗り塗料と同種，同

50

分量の防錆顔料を配合した塗料を用意した。

上塗り塗料には、ポリエステル系樹脂をベースとし、塗膜樹脂成分：100質量部に対しメチルシリケート(親水性付与剤)を6質量部配合した塗料を用意した。比較のため、メチルシリケートを配合していない塗料も用いた。

#### 【0023】

まず塗装原板の表面に下塗り塗料を塗布し、最高到達板温：200 で30秒間焼き付けることにより、乾燥膜厚：5 $\mu$ mの下塗り塗膜を形成した。次いで、乾燥塗膜厚が5 $\mu$ mになる塗布量で裏面塗料を、乾燥塗膜厚が15 $\mu$ mになる塗布量で上塗り塗料を塗布し、最高到達板温：215 で40秒間焼き付けた。

それぞれの塗装鋼板から試験片を切り出し、親水性、耐食性を調査した。

10

#### 【0024】

親水性は、対水接触角で評価した。表1にみられるように、メチルシリケートを配合していない塗膜では80度前後であったが、メチルシリケートの配合により対水接触角が50度未満の小さな値を示し塗膜表面の親水化が確認された。

耐食性評価には促進暴露試験を採用した。

促進暴露試験では、サイズ：100mm $\times$ 200mmの試験片を地面に対し35度の傾きで設置し、腐食液(pH2.5, 硫酸：0.020%, 硝酸：0.005%, 塩化ナトリウム：0.1%の水溶液)を一日一度の頻度で試験片に噴霧した。一回の噴霧で試験片の下端が乾燥するまでの時間、90日経過後した時点で試験片下端からの塗膜膨れの長さを測定した。

20

#### 【0025】

親水性を付与した塗膜をもつ非クロム系試験片は、表1にみられるように下端乾燥までの時間が短く、塗膜膨れの長さは親水性を付与していないクロム系試験片とほぼ同等であった。他方、親水性を付与していない塗膜をもつ試験片は下端乾燥までの時間が長く、非クロム系試験片では親水性を付与した試験片と比較して膨れが長くなることが確認された。これは、塗膜の親水化により腐食液が塗膜表面に広がって乾燥蒸発が早まり、切断端面が腐食液に接触している時間が短縮された結果、端面腐食を抑制できたことを意味する。

#### 【0026】

表 1：塗膜の親水性が塗装鋼板の乾燥時間、耐食性に及ぼす影響

	下塗り塗膜		上塗り塗膜		対水接触角	促進暴露試験 (90 日)	
	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	防錆顔料 (質量部)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	親水性付与剤 (質量部)		下端乾燥までの時間	下端塗膜の膨れ
本発明例	5	A, B 50	15	メチルシリケート 6	45 度	15 分	0~2mm
	5	A, C, D, E 10	15	メチルシリケート 6	43 度	15 分	0~2mm
比較例	5	A, B 50	15	-	78 度	40 分	3~7mm
	5	A, C, D, E 10	15	-	81 度	40 分	4~7mm
	5	クロム系 10	15	-	82 度	40 分	0~2mm

塗装原板には、溶融亜鉛めっき鋼板(GI/Z12)を使用

防錆顔料 A：トリポリリン酸二水素アルミニウム

D：リン酸水素マグネシウム

B：カルシウムシリケート

E：リン酸亜鉛

C：リン酸マグネシウム

クロム系：ストロンチウムクロメート

防錆顔料、親水性付与剤共に塗膜の樹脂固形分：100 質量部に対する比率で示す。

促進腐食試験では、pH2.5、硫酸 0.020%、硝酸 0.005%、塩化ナトリウム 0.1%の水溶液を腐食液に用い、大気暴露した試験片に腐食液を一日一度の頻度で噴霧した。

#### 【産業上の利用可能性】

【0027】

以上に説明したように、非クロム系防錆顔料を配合した下塗り塗膜に重ねる上塗り塗膜として、親水性の良好な塗膜を採用すると、塗膜表面に滞留する水滴が少なく、しかも広

範囲に展開した水滴となる。そのため、水分の蒸発が促進され、雨水等に曝されても比較的短時間で塗膜表面が乾燥するので、下塗り塗膜からの防錆顔料が残留水滴に溶け込むことも抑えられる。したがって、防錆顔料の機能が長期にわたって発現され、切断端面や塗膜欠陥部を起点とする発錆が少ない塗装鋼板として使用される。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】 筐体傾斜面として使用した疎水性塗装鋼板が曝される腐食環境の説明図

【図2】 同じく親水性塗装鋼板が曝される腐食環境の説明図

【符号の説明】

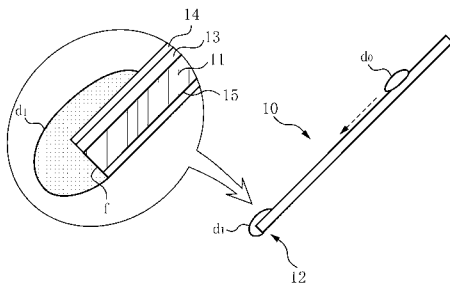
【0029】

10：筐体傾斜面      11：下地鋼      12：切断端面      13：下塗り塗膜      14：上塗り塗膜  
15：裏面塗膜

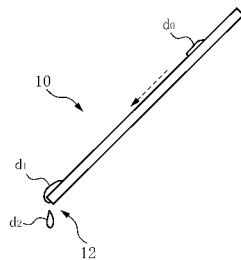
$d_0$ ：落下当初の水滴       $d_1$ ：流下中に集合した水滴       $d_2$ ：筐体傾斜面から落下する水滴  
f：防錆皮膜

10

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 圓谷 浩

千葉県市川市高谷新町7番1号 日新製鋼株式会社 技術研究所内

審査官 相田 元

(56)参考文献 特開2004-060162(JP,A)

特開2005-246815(JP,A)

特開2005-162879(JP,A)

特開2005-105290(JP,A)

特開2002-254556(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00

C23C 28/00