

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4201904号
(P4201904)

(45) 発行日 平成20年12月24日(2008.12.24)

(24) 登録日 平成20年10月17日(2008.10.17)

(51) Int.Cl.

F I

B 0 5 D 7/14 (2006.01)

B 0 5 D 7/14 A

B 3 2 B 15/08 (2006.01)

B 0 5 D 7/14 J

B 3 2 B 15/08 G

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平10-377258	(73) 特許権者	000001258
(22) 出願日	平成10年12月28日(1998.12.28)		J F E スチール株式会社
(65) 公開番号	特開2000-70843(P2000-70843A)		東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
(43) 公開日	平成12年3月7日(2000.3.7)	(73) 特許権者	000003322
審査請求日	平成17年12月7日(2005.12.7)		大日本塗料株式会社
(31) 優先権主張番号	特願平10-188252		大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番12号
(32) 優先日	平成10年6月18日(1998.6.18)	(74) 代理人	100083253
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 苔米地 正敏
		(72) 発明者	吉田 啓二
			東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
		(72) 発明者	伊藤 寿美
			東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形加工性に優れた1コートプレコート鋼板及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

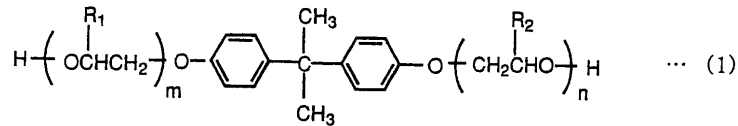
【請求項1】

化成処理が施された亜鉛系めっき鋼板の表面に、数平均分子量が5000～25000、ガラス転移温度が20～80、水酸基価が3～30KOHmg/gであって、多塩基酸と多価アルコールとの縮重合後、水酸基の一部をカルボン酸で修飾した酸価が3～10KOHmg/gのポリエステル樹脂(A)100重量部(固形分割合)と、エポキシ当量が180～1000のエポキシ樹脂(B)3～25重量部(固形分割合)と、メラミン樹脂(C)5～30重量部(固形分割合)を主成分とする溶剤型塗料組成物を塗装、焼付することにより形成された乾燥膜厚が10μm以下の塗膜を有することを特徴とする成形加工性に優れた1コートプレコート鋼板。

【請求項2】

溶剤型塗料組成物中のポリエステル樹脂(A)の多価アルコール成分のうちの20～70モル%が、下記式(1)で示されるビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及び/又はビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物であることを特徴とする請求項1に記載の成形加工性に優れた1コートプレコート鋼板。

【化 1】



(式中、 R_1 と R_2 はそれぞれH又は CH_3 であり、 m と n はそれぞれ

1以上6以下の数である)

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の 1 コートプレコート鋼板の製造方法であって、化成処理が施された亜鉛めっき鋼板表面に溶剤型塗料組成物を塗装した後、到達板温 200 ~ 250、焼付時間 20 ~ 90 秒の短時間焼付けを実施することで硬化塗膜を形成することを特徴とする成形加工性に優れた 1 コートプレコート鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、成形加工性及び製造の際の高速操業性に優れた 1 コートプレコート鋼板及びその製造方法に関するものである。本発明のプレコート鋼板は、例えば冷蔵庫やファンヒータなどの家電製品、建材、自動車部品等の素材として使用することができる。

20

【0002】

【従来の技術】

通常、プレコート鋼板は 2 コート塗装されたものが使用されている。この種のプレコート鋼板では、外面下塗り塗料に主として変性ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂を使用することで下地鋼板との密着性、耐食性などを確保し、また、外面上塗り塗料にポリエステル系、アクリル系塗料などを使用することで、主として耐汚染性、意匠性、耐傷付き性、バリア性などを付与している。一方で、2 コートプレコート鋼板は塗装や焼付の際の工程数が多く、そのための時間も多くなるため、塗装作業の合理化や省資源化の観点からは、塗膜の 1 コート化、薄膜化が望まれている。

30

【0003】

しかし、溶剤型塗料において従来のプレコート鋼板用塗料をそのまま 1 コートとして用いた場合、下塗り塗料のみでは耐汚染性、意匠性などが不十分であり、また、上塗り塗料のみでは下地鋼板との密着性、耐食性などが不十分となる。また、粉体塗料では既に 1 コート塗装鋼板が製造されているが、粉体塗料は膜厚が厚く、硬化に時間がかかる難点がある。

したがって、塗装作業の合理化、省資源化などを考慮した溶剤型塗料による 1 コートプレコート鋼板を採用するためには、2 コートプレコート鋼板の下塗り層と上塗り層の両方の機能を併せ持ち、且つ短時間で硬化可能な薄膜塗膜の設計が必要となる。

【0004】

40

ところで、プレコート鋼板には高硬度、高加工性、耐汚染性、耐薬品性、耐水性、耐食性など多くの性能が要求される。なかでも塗装・焼付を行った後に成形加工が施されるプレコート鋼板にとって、成形加工性は非常に重要な性能である。ここでいう成形加工性とは、平らな金属板から種々の形状に加工していく際の折曲げ、絞り、切断などの工程において塗膜の損傷が少ないことを指し、比較的穏和な曲げ加工などの成形加工においては、塗膜自身の伸びや柔軟性の程度が大きいほど加工性は良好となるが、絞り加工のような厳しい成形加工では、塗膜の伸びや柔軟性のみならず、変形や加工時の応力に耐え得る強度と耐傷付き性も重要となってくる。

【0005】

このようなプレコート鋼板の要求特性に対して、例えば、特開平 9 - 176567 号では

50

、硬度、耐汚染性、耐候性、低温加工性に優れた塗膜を得ることを目的として、特定の成分組成によるポリエステル樹脂、アミノ樹脂（硬化剤）などを配合した塗料組成物及びこれを用いた塗装鋼板が提案されている。

また、特開平 9 - 1 1 1 1 8 3 号では、ポリエステル樹脂、特定のメラミン樹脂（硬化剤）、防錆顔料、有機高分子微粒子などを配合した塗料組成物を塗装することにより、1 コートで加工性、耐食性、密着性、耐衝撃性、耐スクラッチ性、意匠性を満足させる塗装鋼板が提案されている。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、これらの従来技術のうち特開平 9 - 1 7 6 5 6 7 号の技術では、エポキシ樹脂を使用していないため、下塗りを介さない場合に下地鋼板との十分な密着性が確保できない。

10

また、特開平 9 - 1 1 1 1 8 3 号の技術は、ポリエステル樹脂が、1 コートで絞り加工のような厳しい成形加工時の応力に耐え得る強度の塗膜が得られるようには設計されておらず、このため十分な成形加工性が得られない。また、塗膜表面は凹凸仕上げであり、光沢感を必要とする用途には使用することができない。

【 0 0 0 7 】

したがって本発明の目的は、上記のような従来技術の課題を解決し、絞り加工性などの厳しい成形加工に対しても塗膜に割れなどを生じにくく、しかも製造する際の高速操業が可能な 1 コートプレコート鋼板及びその製造方法を提供することにある。

20

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決して優れた性能の 1 コートプレコート鋼板を得るために検討を重ねた結果、化成処理を施した亜鉛系めっき鋼板表面に、特定の特性を有するポリエステル樹脂と、下地鋼板との密着性を向上させるための特定のエポキシ樹脂と、硬化剤であるメラミン樹脂とを主成分とする溶剤型塗料組成物を直接塗装した塗膜を形成することにより、成形加工性及び高速操業性に優れた 1 コートプレコート鋼板が得られることを見出した。

【 0 0 0 9 】

本発明はこのような知見にもとづきなされたもので、その特徴とする構成は以下の通りである。

30

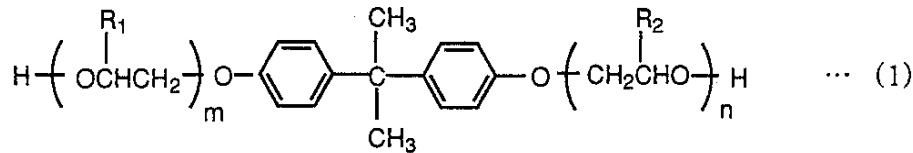
[1] 化成処理が施された亜鉛系めっき鋼板の表面に、数平均分子量が 5 0 0 0 ~ 2 5 0 0 0、ガラス転移温度が 2 0 ~ 8 0、水酸基価が 3 ~ 3 0 K O H m g / g であって、多塩基酸と多価アルコールとの縮重合後、水酸基の一部をカルボン酸で修飾した酸価が 3 ~ 1 0 K O H m g / g のポリエステル樹脂（A）1 0 0 重量部（固形分割合）と、エポキシ当量が 1 8 0 ~ 1 0 0 0 のエポキシ樹脂（B）3 ~ 2 5 重量部（固形分割合）と、メラミン樹脂（C）5 ~ 3 0 重量部（固形分割合）を主成分とする溶剤型塗料組成物を塗装、焼付することにより形成された乾燥膜厚が 1 0 μ m 以下の塗膜を有することを特徴とする成形加工性に優れた 1 コートプレコート鋼板。

【 0 0 1 0 】

40

[2] 上記[1]の 1 コートプレコート鋼板において、溶剤型塗料組成物中のポリエステル樹脂（A）の多価アルコール成分のうちの 2 0 ~ 7 0 モル%が、下記式（1）で示されるビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物及び/又はビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物であることを特徴とする成形加工性に優れた 1 コートプレコート鋼板。

【化 2】



(式中、 R_1 と R_2 はそれぞれH又は CH_3 であり、 m と n はそれぞれ
1以上6以下の数である)

10

【0012】

[3] 上記[1]または[2]の1コートプレコート鋼板の製造方法であって、化成処理が施された亜鉛系めっき鋼板表面に溶剤型塗料組成物を塗装した後、到達板温200～250、焼付時間20～90秒の短時間焼付けを実施することで硬化塗膜を形成することを特徴とする成形加工性に優れた1コートプレコート鋼板の製造方法。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の詳細と限定理由を説明する。

本発明の1コートプレコート鋼板では、化成処理が施された亜鉛系めっき鋼板表面に、特定の特性を有するポリエステル樹脂(A)と、下地鋼板との密着性を向上させるためのエポキシ樹脂(B)と、硬化剤であるメラミン樹脂(C)とを主成分とする溶剤型塗料組成物を直接塗装した塗膜を形成する。

20

【0014】

本発明のプレコート鋼板の下地鋼板となる亜鉛系めっき鋼板としては、例えば、熔融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、合金化熔融亜鉛めっき鋼板、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板(例えば、熔融亜鉛-55%アルミニウム合金めっき鋼板、熔融亜鉛-5%アルミニウム合金めっき鋼板)、鉄-亜鉛合金めっき鋼板、ニッケル-亜鉛合金めっき鋼板等の各種亜鉛系めっき鋼板を用いることができる。

【0015】

前記亜鉛系めっき鋼板の表面には塗膜密着性、耐食性を向上させるために、塗装の前処理として化成処理を施す必要がある。化成処理剤としては、例えば、リン酸塩系、クロム酸塩系等が挙げられ、これらによりめっき皮膜の表面に化成処理皮膜を形成する。本発明のプレコート鋼板では、前記化成処理が施された亜鉛系めっき鋼板の表面に特定の溶剤型塗料組成物を塗装し、焼き付けることにより1コートの塗膜を形成する。

30

【0016】

以下、この塗膜を形成するための溶剤型塗料組成物の主成分であるポリエステル樹脂(A)、エポキシ樹脂(B)及びメラミン樹脂(C)について説明する。

ポリエステル樹脂(A)：溶剤型塗料組成物に配合されるポリエステル樹脂(A)は、数平均分子量が5000～25000、好ましくは10000～22000、ガラス転移温度 T_g が20～80、好ましくは30～70、水酸基価が3～30KOHmg/g、好ましくは4～20KOHmg/g、酸価が0～10KOHmg/g、好ましくは3～9KOHmg/gという特性を有する必要がある。

40

【0017】

ポリエステル樹脂(A)の数平均分子量が5000未満では塗膜の伸びが不十分となり、加工性が低下する。また、加工密着性や成形加工後耐食性等の特性も低下する。一方、数平均分子量が25000を超えると塗料組成物が高粘度になるため過剰な希釈溶剤が必要となり、塗料中に占める樹脂の割合が減少するため適切な塗膜を得ることができない。さらに、他の配合成分との相溶性も著しく低下する。

【0018】

50

ポリエステル樹脂（Ａ）のガラス転移温度 T_g が 20 未満では塗膜の強靱性が低下し、例えばプレス成形等における１コート塗膜での十分な成形加工性が得られない。また、塗膜硬度、加工密着性、耐スクラッチ性、成形加工後耐食性等の特性も低下する。一方、ガラス転移温度 T_g が 80 を超えると加工性が低下する。

ポリエステル樹脂（Ａ）の水酸基価が 3 KOHmg / g 未満では架橋反応が不十分となるために塗膜硬度が低下し、一方、水酸基価が 30 KOHmg / g を超えると加工性が低下する。

ポリエステル樹脂（Ａ）の酸価が 10 KOHmg / g を超えると他の配合成分との相溶性が低下する。

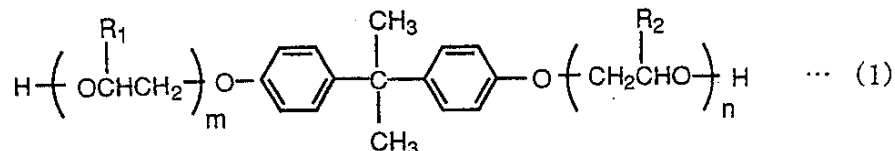
【 0 0 1 9 】

前記ポリエステル樹脂（Ａ）は多塩基酸と多価アルコールとを常法により縮重合させることで得られるが、生成したポリエステル樹脂（Ａ）の遊離カルボキシル基が極く僅かで酸価が低い場合、該ポリエステル樹脂（Ａ）の水酸基の一部をカルボン酸で修飾し、酸価を 3 KOHmg / g 以上に増やす（但し 10 KOHmg / g 以内）ことにより、下地に対する密着性をさらに向上させ、また、硬化速度をさらに高めることが可能である。前記多塩基酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、シュウ酸、トリメリット酸等、若しくはこれらの低級アルキルエステルまたは酸無水物等が代表的なものとして挙げられる。

【 0 0 2 0 】

また、前記ポリエステル樹脂（Ａ）の多価アルコール成分のうちの 20 ～ 70 モル％の範囲において、下記式（１）で示されるビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物及び／又はビスフェノールＡのプロピレンオキサイド付加物を用いることで、より強靱で高弾性率の塗膜が得られ、成形加工性及び耐溶剤性をさらに向上させることができる。

【 化 3 】



（式中、 R_1 と R_2 はそれぞれ H 又は CH_3 であり、 m と n はそれぞれ

1 以上 6 以下の数である）

【 0 0 2 1 】

ここで、上記（１）式で示される多価アルコール成分が 20 モル％未満では強靱な塗膜が得られず、成形加工性及び耐溶剤性が低下する。一方、70 モル％を超えると塗膜が硬くなり、加工性が低下する。

前記以外の多価アルコール成分としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等が代表的なものとして挙げられる。

【 0 0 2 2 】

エポキシ樹脂（Ｂ）：溶剤型塗料組成物に配合されるエポキシ樹脂（Ｂ）は、下地との密着性を向上させるために配合するものであり、エポキシ当量が 180 ～ 1000、好ましくは 200 ～ 900 のものが用いられる。

エポキシ樹脂（Ｂ）のエポキシ当量が 180 未満では塗膜硬度が低下し、一方、エポキシ当量が 1000 を超えるとポリエステル樹脂との相溶性が低下する。

前記エポキシ樹脂（Ｂ）としては、ビスフェノールＡ系エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ系エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のような塗料用に通常使用されているエポキシ樹脂が使用可能である。

【００２３】

メラミン樹脂（Ｃ）：溶剤型塗料組成物に硬化剤として配合されるメラミン樹脂（Ｃ）は、メラミンとホルムアルデヒドとを縮合して得られる生成物のメチロール基の一部または総てをメタノール、エタノール、ブタノールなどの低級アルコールでエーテル化した樹脂である。

【００２４】

塗料組成物中におけるポリエステル樹脂（Ａ）、エポキシ樹脂（Ｂ）及びメラミン樹脂（Ｃ）の配合割合は、固形分の割合でポリエステル樹脂１００重量部に対し、エポキシ樹脂３～２５重量部、好ましくは５～２０重量部、メラミン樹脂５～３０重量部、好ましくは１０～２５重量部とする。ポリエステル樹脂１００重量部に対してエポキシ樹脂の配合量が３重量部未満では塗膜硬度、加工密着性、耐スクラッチ性及び成形加工後耐食性等の特性が低下し、一方、２５重量部を超えると加工性、加工密着性及び成形加工後耐食性等の特性が低下する。また、ポリエステル樹脂１００重量部に対してメラミン樹脂の配合量が５重量部未満では塗膜硬度、耐汚染性等の特性が低下し、一方、３０重量部を超えると加工性、加工密着性及び成形加工後耐食性等の特性が低下する。

【００２５】

本発明で使用する塗料組成物には、樹脂の架橋反応を促進するために、必要に応じて硬化触媒を使用することができる。使用可能な硬化触媒としては、酸またはその中和物が挙げられ、例えば、ｐ－トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸及びこれらのアミン中和物が代表的なものとして挙げられる。これらの硬化触媒を用いることにより、短時間架橋が可能となり製造時の操作性が向上する。

【００２６】

硬化触媒の配合量は、有効成分の割合で前記ポリエステル樹脂（Ａ）とエポキシ樹脂（Ｂ）とメラミン樹脂（Ｃ）の合計１００重量部に対して、０．１～２重量部の範囲が適当である。

また、本発明で使用する塗料組成物には必要に応じて、通常塗料分野で使用されている顔料、潤滑剤、分散剤、酸化防止剤、レベリング剤、消泡剤などを適宜配合することができる。

【００２７】

上記の塗料組成物を実際に使用するに当っては、これを有機溶剤に溶解して使用する。使用する有機溶剤としては、通常塗料用に使用されている各種溶剤が使用可能であり、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトール、エチルカルピトール、ブチルカルピトール、酢酸エチル、酢酸ブチル、石油エーテル、石油ナフサなどが挙げられる。

有機溶剤の配合量は、塗装作業性に合わせて、塗料粘度が４０～２００秒（フォードカップＮｏ．４／室温）になるような量が適当である。

【００２８】

以上が本発明で使用する塗料組成物の構成であるが、塗料組成物を調製するにあたっては、サンドグラインドミル、ボールミル、ブレンダーなどの通常の分散機や混練機を適宜選択して使用し、各成分を配合することができる。このようにして配合した塗料の顔料分散度は、グラインドゲージＡ法２５μｍ以下とするのが適当である。

【００２９】

上記塗料組成物を塗装し、焼付けることにより硬化塗膜が形成されるが、この塗膜の乾燥膜厚は１０μｍ以下とする。本発明のプレコート鋼板の塗膜は１コート薄膜用の塗膜設計がなされており、１コートで且つ１０μｍ以下の膜厚でも厳しい成形加工に対して十分耐

10

20

30

40

50

え得る塗膜性能を有している。また、このような塗膜の薄膜化はコスト面で非常に有利である。塗膜の乾燥膜厚の下限は特に限定しないが、一般には $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

【0030】

次に、本発明の1コートプレコート鋼板の製造方法について説明すると、本発明のプレコート鋼板は、被塗装鋼板である亜鉛系めっき鋼板の表面に先に述べた化成処理を施した後、前記溶剤型塗料組成物を塗装、焼付することにより製造される。

【0031】

溶剤型塗料組成物の塗装方法は特に限定しないが、好ましくはロールコーター塗装で塗布するのがよい。溶剤型塗料組成物の塗装後、熱風乾燥、赤外線加熱、誘導加熱などの加熱手段により塗膜を焼付け、樹脂を架橋させて硬化塗膜を得る。焼付条件は焼付温度 $200\sim 250$ （到達板温）、焼付時間 $20\sim 90$ 秒の短時間焼付を行うことが好ましく、これによって硬化塗膜を形成し、1コートのプレコート鋼板を製造する。

【0032】

ここで、焼付温度が 200 未満では架橋反応が十分に進まないため、十分な塗膜性能が得られない。一方、焼付温度が 250 を超えると熱による塗膜の劣化が起こり、塗膜性能が低下する。

また、焼付時間が 20 秒未満では架橋反応が十分に進まないため、十分な塗膜性能が得られない。一方、焼付時間が 90 秒を超えると製造コスト面で不利となる。

本発明のプレコート鋼板は1コート・1ベーク方式で製造されるが、さらにプレコート鋼板の耐食性を高める目的で塗料組成物を鋼板裏面にも同様の方法で塗装するのが好ましい。

【0033】

【実施例】

・本発明例1～8及び比較例1～7

表1～表4に示す配合に従ってポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、硬化触媒、顔料、溶剤などを混練分散し、顔料分散度がグランドゲージA法 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下の塗料組成物を調製した。

塗布型クロメート系化成処理を施した板厚 0.4 mm の溶融亜鉛めっき鋼板（めっき目付量 表/裏： $30/30\text{ g/m}^2$ ）の裏面側に前記塗料組成物をバーコータにより表1～表4に示す条件で塗装・焼付けした。次いで、鋼板表面側についても裏面側と同様の条件で塗料組成物を塗装・焼付けし、本発明例1～8及び比較例1～7の1コートプレコート鋼板を得た。

【0034】

・従来例1

塗布型クロメート系化成処理を施した板厚 0.4 mm の溶融亜鉛めっき鋼板（めっき目付量 表/裏= $30/30\text{ g/m}^2$ ）の裏面側に高加工型プレコート鋼板（2コート）に用いられるポリエステル系プライマー（大日本塗料（株）製“Vニット 160プライマー”）をバーコータにより表4に示す条件に従って塗装・焼付けし、その上に高加工型プレコート鋼板（2コート）に用いられる上塗り塗料を塗装・焼付けした。次いで、鋼板表面側についても裏面側と同様の条件でポリエステル系プライマーおよび上塗り塗料を塗装・焼付けし、従来例1の2コートプレコート鋼板を得た。

【0035】

以上のようにして得られたプレコート鋼板について各種試験を行った。本実施例で行った試験の評価方法を以下に示す。

(1) 外観

焼付け後の塗膜表面性状の良否を目視により判定した。その評価基準は以下の通りである。

- ：色ムラ、つやムラ、ゆず肌などが見られない
- △：色ムラ、つやムラ、ゆず肌などがわずかに見られる
- ×：色ムラ、つやムラ、ゆず肌などが全面に見られる

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

(2) 光沢度

正反射光沢度計を用いて、塗面の 60 度鏡面反射率 (60 ° グロス) を測定した。

(3) 鉛筆硬度

三菱鉛筆ユニを使用し、J I S K 5 4 0 0 の方法に従って塗膜に生じた傷で評価を行った。

【 0 0 3 7 】

(4) 耐スクラッチ性

プレコート鋼板の塗膜面にコイン状の銅片のエッジを約 50 度の角度で強く押し当て、角度と荷重を維持したまま約 1 c m 引っ張って塗膜面に傷を付けたときの傷の程度を評価した。その評価基準は以下の通りである。

- : 下地金属面が見られない
- : 下地金属面が少し見られる
- × : 塗膜が容易に剥がれ、下地金属面がはっきり見られる

【 0 0 3 8 】

(5) 加工性

20 において試験面を外側にして試験片を 180 ° 折曲げ、折曲げ部分に割れが発生しなくなる T 数で評価した。T 数とは、折曲げ部分の内側に何も挟まずに 180 ° 曲げを行った場合を 0 T、試験片と同じ厚さの板を 1 枚挟んで行った場合を 1 T、2 枚の場合を 2 T、3 枚の場合を 3 T とした。

(6) 加工密着性

前記加工性試験の評価で用いた試験片を沸騰水に 2 時間浸漬した後、折り曲げ (1 T) 部分に粘着テープを貼り付け、これを一気に引き剥がした後の剥離状態を評価した。その評価基準は以下の通りである。

- : 異常なし
- : 塗膜がわずかに剥離
- × : 塗膜が多く剥離

【 0 0 3 9 】

(7) 耐溶剤性

20 において、キシレンを浸したガーゼを塗膜面に 1 k g / c m² の荷重をかけて往復させた。鋼板素地が見えるまでの往復回数を測定し、50 回を超えても素地が見えないものを > 50 とした。

(8) 成形加工後耐食性 1

実プレス成形 (円筒絞り) を行った後、J I S K 5 4 0 0 に従って塩水噴霧試験を 240 時間行い、円筒側面に粘着テープを貼り付け、これを一気に引き剥がした後の剥離状態を評価した。その評価基準は以下の通りである。

- : 異常なし
- : 塗膜がわずかに剥離
- × : 塗膜が多く剥離

【 0 0 4 0 】

(9) 成形加工後耐食性 2

変形と摺動を伴うドローステッド試験を行った後、J I S K 5 4 0 0 に従って塩水噴霧試験を 240 時間行い、試験面に粘着テープを貼り付け、これを一気に引き剥がした後の剥離状態を評価した。その評価基準は以下の通りである。

- : 異常なし
- : 塗膜がわずかに剥離
- × : 塗膜が多く剥離

【 0 0 4 1 】

上記各試験の評価結果を表 5 に示す。同表によれば、本発明例の 1 コートプレコート鋼板は、いずれも優れた成形加工性、外観、加工密着性、耐溶剤性、加工後耐食性を有してい

10

20

30

40

50

る。また、短時間で焼付を行っても十分な性能が得られており、製造の際の高速操業に非常に適していることが判る。また、本発明のプレコート鋼板は塗膜の乾燥膜厚が $10\mu\text{m}$ 以下でありながら、プライマーと上塗りの乾燥膜厚の合計が $20\mu\text{m}$ である従来例1の従来型の2コートプレコート鋼板とほぼ同等の性能を示す。

【0042】

これに対して、塗膜にエポキシ樹脂を含まず、しかもポリエステル樹脂にビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物を用いていない比較例1では、鉛筆硬度、加工密着性、耐スクラッチ性、耐溶剤性及び成形加工後耐食性が劣っている。

また、エポキシ樹脂を配合しない比較例2は鉛筆硬度、加工密着性、耐スクラッチ性及び成形加工後耐食性が、エポキシ樹脂配合量が25重量部を超える比較例3は加工性、加工密着性及び成形加工後耐食性が、メラミン樹脂配合量が30重量部を超える比較例4は加工性、加工密着性及び成形加工後耐食性が、それぞれ劣っている。

【0043】

また、数平均分子量が5000未満のポリエステル樹脂を用いた比較例5は加工性、加工密着性及び成形加工後耐食性が、ガラス転移温度 T_g が 20°C 未満のポリエステル樹脂を用いた比較例6は鉛筆硬度、加工密着性、耐スクラッチ性及び成形加工後耐食性が、それぞれ劣っている。

また、塗膜の乾燥膜厚が $10\mu\text{m}$ を超える比較例7は高速塗装性が低く、特に外観が劣る。

【0044】

なお、下記表1～表4中の*1～*11は、以下の内容を示す。

*1 ポリエステル樹脂No. 1～No. 7は、多塩基酸としてテレフタル酸、イソフタル酸及びアジピン酸を、多価アルコールとしてエチレングリコール及びBPAをそれぞれ用い、これらを縮重合した後、水酸基を無水トリメリット酸で修飾した。また、ポリエステル樹脂No. 8は、多塩基酸としてテレフタル酸、イソフタル酸及びセバシン酸を、多価アルコールとしてエチレングリコール及びネオペンチルグリコールをそれぞれ用い、これらを縮重合した。

*2 M_n ：数平均分子量（ASTM D-3536-91に基づいて測定）

*3 T_g ：ガラス転移温度（JIS K 7121 4.2(2)〔熱流束示差走査熱量測定〕に基づいて測定）

*4 BPA：ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物

*5 ビスフェノールA型（エポキシ当量500）

*6 メチルエーテル化

*7 ドデシルベンゼンスルホン酸のモルホリンブロック体

*8 二酸化チタン

*9 クロム酸ストロンチウム

*10 ソルベツソ 150とシクロヘキサノンとイソホロンの50：40：10からなる混合溶液

*11 到達板温

【0045】

【表1】

10

20

30

40

							本 発 明 例				
ポ リ エ ス テ ル 樹 脂	No.	M n	T g	水 酸	酸 価	B P A	1	2	3	4	
		*2	*3	基 価 (KOHmg/g)	(KOHmg/g)	(モル%) *4					
*1	1	15000	50	5	6	50	100	100	100	—	
	2	3000	50	37	6	50	—	—	—	—	
	3	10000	50	9	6	50	—	—	—	100	
	4	15000	10	5	6	50	—	—	—	—	
	5	15000	70	5	6	50	—	—	—	—	
	6	15000	50	7	3	50	—	—	—	—	
	7	15000	50	4	9	50	—	—	—	—	
	8	15000	10	8	0.5	0	—	—	—	—	
エポキシ樹脂						*5	10	20	10	10	
メラミン樹脂						*6	20	20	30	20	
硬化触媒						*7	0.5	0.5	0.5	0.5	
着色顔料						*8	99	107	107	99	
防錆顔料						*9	5	5	5	5	
溶剤						*10	286	308	308	234	
塗 装 条 件	表 面	上 塗 り	乾燥膜厚 (μm)				8	8	8	8	
			焼付温度 (℃)				*11	240	240	240	240
			焼付時間 (秒)				30	30	30	30	
		プライマー	乾燥膜厚 (μm)				—	—	—	—	
			焼付温度 (℃)				*11	—	—	—	—
			焼付時間 (秒)				—	—	—	—	
	裏 面	上 塗 り	乾燥膜厚 (μm)				8	8	8	8	
			焼付温度 (℃)				*11	220	220	220	220
			焼付時間 (秒)				30	30	30	30	
		プライマー	乾燥膜厚 (μm)				—	—	—	—	
			焼付温度 (℃)				*11	—	—	—	—
			焼付時間 (秒)				—	—	—	—	

注) 各成分の配合量の単位は“重量部”(硬化触媒及び溶剤以外は固形分の重量部、硬化触媒は有効成分の重量部)

【 0 0 4 6 】

【 表 2 】

							本 発 明 例			
ポ リ エ ス テ ル 樹 脂	No.	M n *2	T g (°C) *3	水 酸 基 価 (KOHmg/g)	酸 価 (KOHmg/g)	B P A (モル%) *4	5	6	7	8
*1	1	15000	50	5	6	50	—	—	—	100
	2	3000	50	37	6	50	—	—	—	—
	3	10000	50	9	6	50	—	—	—	—
	4	15000	10	5	6	50	—	—	—	—
	5	15000	70	5	6	50	100	—	—	—
	6	15000	50	7	3	50	—	100	—	—
	7	15000	50	4	9	50	—	—	100	—
	8	15000	10	8	0.5	0	—	—	—	—
エポキシ樹脂							*5	10	10	10
メラミン樹脂							*6	20	20	20
硬化触媒							*7	0.5	0.5	0.5
着色顔料							*8	99	99	99
防錆顔料							*9	5	5	5
溶剤							*10	286	286	286
塗 装 条 件	表	上 塗 り	乾燥膜厚 (μm)				8	8	8	5
			焼付温度 (°C)				*11	240	240	240
			焼付時間 (秒)					30	30	30
	面	プライマー	乾燥膜厚 (μm)					—	—	—
			焼付温度 (°C)				*11	—	—	—
			焼付時間 (秒)					—	—	—
	裏	上 塗 り	乾燥膜厚 (μm)					8	8	8
			焼付温度 (°C)				*11	220	220	220
			焼付時間 (秒)					30	30	30
	面	プライマー	乾燥膜厚 (μm)					—	—	—
			焼付温度 (°C)				*11	—	—	—
			焼付時間 (秒)					—	—	—

注) 各成分の配合量の単位は“重量部”(硬化触媒及び溶剤以外は固形分の重量部、硬化触媒は有効成分の重量部)

【 0 0 4 7 】

【 表 3 】

							比較例			
ポ リ エ ス テ ル 樹 脂	No.	Mn *2	Tg (℃) *3	水 酸 基 価 (KOHmg/g)	酸 価 (KOHmg/g)	BPA (モル%) *4	1	2	3	4
*1	1	15000	50	5	6	50	—	100	100	100
	2	3000	50	37	6	50	—	—	—	—
	3	10000	50	9	6	50	—	—	—	—
	4	15000	10	5	6	50	—	—	—	—
	5	15000	70	5	6	50	—	—	—	—
	6	15000	50	7	3	50	—	—	—	—
	7	15000	50	4	9	50	—	—	—	—
	8	15000	10	8	0.5	0	100	—	—	—
エポキシ樹脂						*5	—	—	30	10
メラミン樹脂						*6	20	20	20	40
硬化触媒						*7	0.5	0.5	0.5	0.5
着色顔料						*8	99	91	115	115
防錆顔料						*9	5	5	5	5
溶剤						*10	286	264	330	330
塗 装 条 件	表	上 塗 り	乾燥膜厚 (μm)				8	8	8	8
			焼付温度 (℃) *11				240	240	240	240
			焼付時間 (秒)				30	30	30	30
	面	プライマー	乾燥膜厚 (μm)				—	—	—	—
			焼付温度 (℃) *11				—	—	—	—
			焼付時間 (秒)				—	—	—	—
	裏	上 塗 り	乾燥膜厚 (μm)				8	8	8	8
			焼付温度 (℃) *11				220	220	220	220
			焼付時間 (秒)				30	30	30	30
	面	プライマー	乾燥膜厚 (μm)				—	—	—	—
			焼付温度 (℃) *11				—	—	—	—
			焼付時間 (秒)				—	—	—	—

注) 各成分の配合量の単位は“重量部”(硬化触媒及び溶剤以外は
固形分の重量部、硬化触媒は有効成分の重量部)

【 0 0 4 8 】

【 表 4 】

							比 較 例			従来例	
ポ リ エ ス テ ル 樹 脂	No.	Mn *2	Tg (℃) *3	水 酸 基 価 (KOHmg/g)	酸 価 (KOHmg/g)	BPA (モル%) *4	5	6	7	1	
	1	15000	50	5	6	50	—	—	100	—	
	2	3000	50	37	6	50	100	—	—	—	
	3	10000	50	9	6	50	—	—	—	—	
	4	15000	10	5	6	50	—	100	—	—	
	5	15000	70	5	6	50	—	—	—	—	
	6	15000	50	7	3	50	—	—	—	—	
	7	15000	50	4	9	50	—	—	—	—	
	*1	8	15000	10	8	0.5	0	—	—	—	100
エポキシ樹脂						*5	10	10	10	—	
メラミン樹脂						*6	20	20	20	20	
硬化触媒						*7	0.5	0.5	0.5	0.5	
着色顔料						*8	99	99	99	99	
防錆顔料						*9	5	5	5	5	
溶剤						*10	156	286	286	286	
塗 装 条 件	表 面	上 塗 り	乾燥膜厚 (μm)				8	8	15	15	
			焼付温度 (℃)				*11	240	240	240	240
			焼付時間 (秒)				30	30	30	60	
		プライマー	乾燥膜厚 (μm)				—	—	—	5	
			焼付温度 (℃)				*11	—	—	—	220
			焼付時間 (秒)				—	—	—	60	
	裏 面	上 塗 り	乾燥膜厚 (μm)				8	8	15	15	
			焼付温度 (℃)				*11	220	220	220	220
			焼付時間 (秒)				30	30	30	60	
		プライマー	乾燥膜厚 (μm)				—	—	—	5	
			焼付温度 (℃)				*11	—	—	—	220
			焼付時間 (秒)				—	—	—	60	

注) 各成分の配合量の単位は“重量部”(硬化触媒及び溶剤以外は固形分の重量部、硬化触媒は有効成分の重量部)

【 0 0 4 9 】

【 表 5 】

表 5

	本 発 明 例								比 較 例							従来例
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	1
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
光沢度	90	87	90	89	89	87	88	84	86	87	87	87	80	88	85	87
鉛筆硬度	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	F	H	2H	3H	2H	H	H	HB
加工性	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	0T	1T	3T	3T	3T	1T	1T	0T
加工密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△	×	△	×	△	○
耐スクラッチ性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	×	○	○
耐溶剤性	>50	>50	>50	>50	>50	>50	>50	>50	20	>50	>50	>50	>50	>50	>50	>50
成形加工後 耐食性 (1)	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	△	×	×	×	○	○
成形加工後 耐食性 (2)	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	×	×	×	△	○	○
評 価 結 果																

【 0 0 5 0 】

【 発 明 の 効 果 】

以上述べたように本発明のプレコート鋼板は、化成処理を施した亜鉛系めっき鋼板表面にプライマーを介することなく塗料組成物を直接塗装した1コートプレコート鋼板であって

10

20

30

40

50

、しかも塗膜の厚さが10 μm 以下であるにも拘わらず、優れた成形加工性、外観、加工密着性、耐溶剤性、加工後耐食性を有している。このため家電製品などの用途において、成形加工性が求められる部位に用いられるプレコート鋼板として極めて有用である。さらに、本発明のプレコート鋼板は、1コートで塗膜厚さが10 μm 以下であり、しかも短時間焼付が可能であることから、従来よりも塗装工程の簡略化、高速操業、省資源化が可能となり、この点からも工業的に非常に有用である。

フロントページの続き

- (72)発明者 山下 正明
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
- (72)発明者 加藤 博之
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
- (72)発明者 梶田 保之
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
- (72)発明者 小川 進
栃木県大田原市美原3-3359-37
- (72)発明者 加藤 伸佳
栃木県那須郡西那須野町一区町281-479

審査官 加藤 浩

- (56)参考文献 特開平07-268279(JP,A)
特開平07-303859(JP,A)
特開平09-272837(JP,A)
特開平09-286950(JP,A)
特開平06-206995(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B05D 1/00-7/26
B32B 1/00-43/00