

メチル化メラミン樹脂の塗膜表面濃度に及ぼす塗料組成と塗膜作成条件の影響

金井 洋*・岡 襄二*²・堤 正也*³

Effects of Paint Composition and Conditions for Making Films on Melamine Resin Concentration in the Surface of Polyester Films

Hiroshi KANAI, Joji OKA and Masaya TSUTSUMI

Synopsis : In polyester resin films cured by melamine-formaldehyde resin (MF), MF concentration in the surface of films was measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The MF concentration in the surface increased as the following parameters increased; MF concentration in paints, catalyst concentration, baking temperature (peak metal temperature), and film thickness. Performance of the prepainted steel sheets having MF enriched films were also evaluated. Stain resistance and T-bend ability of prepainted steel sheets improved with increasing MF concentration in the surface of the films. MF enriched films were found to have both excellent formability and stain resistance.

Key words : prepainted product; formability; surface analysis; stain resistance; melamine enrichment in film surface; X-ray photoelectron spectroscopy.

1. 緒言

前報¹⁾で、水酸基価の低いポリエステル樹脂と、メチル化度の高いメラミン樹脂との混合物に、揮発性のアミンで中和した触媒を加えた塗料を乾燥・硬化すると、塗膜表面にメチル化メラミン樹脂が濃化することを報告した。本報では、塗料組成と塗膜作成条件とが塗膜表面のメチル化メラミン樹脂濃度に及ぼす影響を調べた。また、塗膜表面のメチル化メラミン樹脂濃度が高い塗膜を持つプレコート鋼板の実用性能と塗膜表面の構造との関係を調べた。

2. 実験

2・1 塗料の配合とプレコート鋼板の作成

ポリエステル樹脂に、塗膜中の顔料重量濃度が²50mass%となるように、市販のルチル型酸化チタン(石原産業社製CR-95)を混合し、ペイントシェーカーで分散した。この分散液に、架橋剤であるメラミン樹脂と硬化触媒とを加えて塗料とした。シクロヘキサノン(試薬1級)とソルベツソ150(エクソン社製)とを重量比1:1で混合したものを、希釈用シンナーとして必要に応じて用いた。樹脂固形分中のポリエステル樹脂とメラミン樹脂との重量比は、7:3を標準としたが、ポリエステル樹脂濃度の影響を調べる実験では、そ

の濃度を0~100mass%まで変化させた。

使用したポリエステル樹脂およびメラミン樹脂の仕様をそれぞれTable 1および2にまとめた。これらは前報¹⁾で使用したものと同一のものである。また、触媒としては、前報と同様に、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)の70mass%イソプロパノール溶液を用いた。また、DBSAを2-ジメチルアミノエタノール(DMAE)で中和した触媒も用いた¹⁾。触媒の添加量は、塗料中の樹脂固形分に対して、DBSAの固形分として1.5mass%を標準としたが、触媒量の影響を調べる実験では、この量を0.5~3.0mass%まで変化させた。

以下では、Table 1と2に記載してある略号を用いた。また、アミンで中和した触媒にはAN、中和していない触媒にはSの略号を付けた。図中では、たとえば、ポリエステル樹脂A、メラミン樹脂HM、触媒ANを使用した塗膜は、A-HM-ANのように表記した。

2・2 プレコート鋼板の作成と実用物性の評価方法

塗布型クロメート処理を施した、厚みが³0.6mmの電気亜鉛めっき鋼板(亜鉛付着量は片面当たり20g/m²)を塗装原板として用いた。この上に、市販の高分子量ポリエステル樹脂系の下塗り塗料を、乾燥膜厚が³5μmとなるようにバーコーターで塗布し、板温が30秒で220°Cとなる条件で、熱風乾燥炉を用いて乾燥・硬化させた。この上に、2・1で配合した上塗り塗料を、乾燥膜厚が³18μmとなるようにバーコーター

平成9年4月23日受付 平成9年7月10日受理 (Received on Apr. 23, 1997; Accepted on July 10, 1997)

* 新日本製鐵(株) 君津技術研究部 (Kimitsu R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

* 2 新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所 (現: 日鐵建材工業(株)) (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., now Nippon Steel Metal Products Co.)

* 3 新日本製鐵(株) 薄板営業部 (現: 日鐵建材工業(株)) (Sheet and Coil Division, Nippon Steel Corp., now Nippon Steel Metal Products Co.)

Table 1. Polyester resins.

No	Type	OH value	Tg ¹⁾	Molecular weight	
		mgKOH/g	°C	Mn ²⁾	Mw ³⁾
A	Linear	8	18	19000	59000
B	Branched	25	22	15000	60000
C	Branched	40	20	4000	29000
D	Linear	8	11	19000	56000

1) Glass transition temperature

2) Number averaged molecular weight

3) Weight averaged molecular weight

Table 2. Melamine-formaldehyde resins.

No	Type	Degree of polymerization	Relative reaction rate	
			without catalyst	Under strong acid
HM	Highly methylated	1.75	Slow	Fast
I	High imino	2.30	Middle	Slow
PM	Partially methylated	2.60	Fast	Middle

で塗布し、45秒で鋼板温度が最高到達板温(PMT)の230°Cに達する条件で、熱風乾燥炉を用いて乾燥・硬化した。膜厚やPMTを変更した場合には、その都度、条件を示した。

作成したプレコート鋼板の耐汚染性および、T折り曲げ加工性を評価した。耐汚染性の評価を、油性の黒インクで塗膜に線を引き、20°Cの部屋に24時間放置した後に、エタノールでふき取り、インキの残り具合を目視で判定する方法で行った。評価基準は、インキの跡が残らないときを4点、跡が全く消えないときを1点とし、その間を跡が残らない方から3点、2点とした。T折り曲げ加工性は、20°CでJIS.K.5400の方法でT折り曲げ試験を行い、変形を受けた折り曲げ部の塗膜を20倍のルーペで観察し、塗膜に割れの入らない限界のTの数で評価した。

3. 実験結果と考察

3・1 塗膜表面の窒素濃度

塗料中のポリエステル樹脂濃度が、塗膜表面の窒素濃度に与える影響を調べた結果をFig. 1に示す。水酸基価の低いポリエステル樹脂A, Bと、メラミン樹脂HMおよび触媒ANとの組み合わせの場合には、ポリエステル樹脂に対するメラミン樹脂の割合が増加すると、メラミン樹脂の配合濃度にほぼ比例して塗膜表面の窒素濃度は上がることがわかった。ポリエステル樹脂Aとメラミン樹脂HMとを用いても、

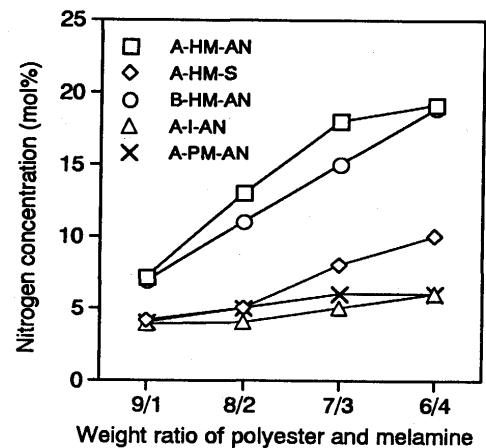


Fig. 1. Effect of weight ratio of polyester and melamine resin in the paints on nitrogen concentration in the surface of films; Catalyst concentration in the solid resin is 1.5mass%, dry film thickness is 18 μ m, and PMT is 230°C.

□; A-HM-AN, ◇; A-HM-S, ○; B-HM-AN, △; A-I-AN, ×; A-PM-AN

触媒としてSを用いると、触媒としてANを用いたときに比べて塗膜表面の窒素濃度は低く、また、メラミン樹脂の配合濃度を上げて窒素濃度はあまり高くない。一方、メラミン樹脂PM, Iを使用した場合には、メラミン樹脂の配合濃度を増やすと塗膜表面の窒素濃度は若干増加するものの、配合濃度の増加に見合うほどには増加しない。メラミン樹脂PMやIは、表面エネルギーが高いために、塗膜表面には存在しにくいことが知られており²⁾、これが原因であると推定される。

塗膜表面の窒素濃度が高い塗膜(A-HM-AN)と、窒素濃度が低い塗膜(A-I-AN)との塗膜表面の窒素濃度に与える、乾燥後の膜厚の影響を、ポリエステル樹脂とメラミン樹脂の重量比が7:3、触媒添加量が1.5mass%の場合について、Fig. 2に示した。前者では、膜厚の増加と共に窒素濃度が顕著に高くなるが、膜厚が20 μ mをこえたあたりから飽和する傾向が見られた。後者の塗膜では、膜厚による塗膜表面の窒素濃度の変化はほとんど見られなかった。

以上の2つの結果から、塗膜表面の窒素濃度、すなわちメラミン樹脂濃度を上げるためには、メラミン樹脂の塗膜中の絶対量がある程度以上必要であることがわかる。メラミン樹脂の配合濃度が低いときや、膜厚が極端に薄い場合には、塗膜表面のメラミン樹脂濃度を充分上げるだけのメラミン樹脂が塗膜中に存在しないため、表面の窒素濃度が低いと思われる。また、膜厚が薄いときには、塗膜内部から表面へのアミンの拡散に時間がかからないため、塗膜表面から内部への酸性度の勾配が小さくなることも、表面の窒素濃度が上がらない原因と考えられる。

触媒量とPMTとが、塗膜表面のメラミン樹脂濃度に与える影響を調べた結果をFig. 3とFig. 4に示した。Fig. 3に示したように、触媒量が0.5から3.0mass%に上がると、メラ

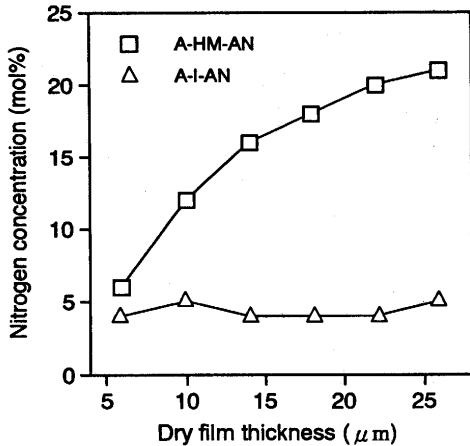


Fig. 2. Effect of dry film thickness on nitrogen concentration in the surface of films; Weight ratio of polyester and melamine resin in the paints is 7:3, catalyst concentration is 1.5mass%, and PMT is 230°C. □; A-HM-AN, △; A-I-AN

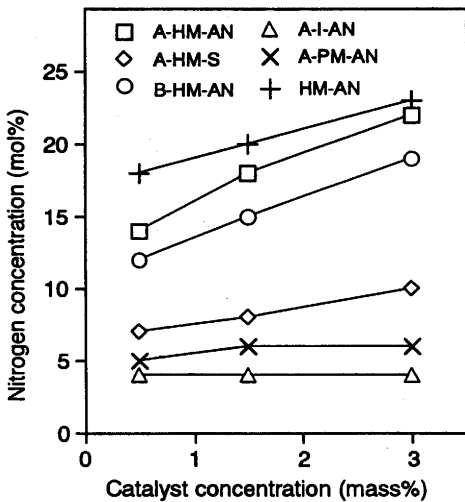


Fig. 3. Effect of catalyst concentration in the resin on nitrogen concentration in the surface of films; Weight ratio of polyester and melamine resin in the paints is 7:3, dry film thickness is 18μm, and PMT is 230°C. □; A-HM-AN, ◇; A-HM-S, ○; B-HM-AN, △; A-I-AN, ×; A-PM-AN, +; HM-AN

ミン樹脂HMのみからなる塗膜の窒素濃度は18から23mol%と約1.28倍に増加する。これに対し、ポリエステル樹脂Aとメラミン樹脂HMとに、触媒ANを加えたものでは、触媒量が0.5から3.0mass%に上がると、窒素濃度は14から22%になり、約1.57倍に増加する。ポリエステル樹脂を含む塗膜では、メラミン樹脂の自己縮合反応の進行による窒素濃度の増加のほかに、塗膜表面のメラミン樹脂濃度が上がることによる窒素濃度の増加があるために、メラミン樹脂単独塗膜と比較して窒素濃度の上昇割合が多いものと考えられる。

触媒量を1.5mass%の一定条件の下でPMTが210°Cから250°Cに変化した場合、メラミン樹脂HM単独塗膜の窒素

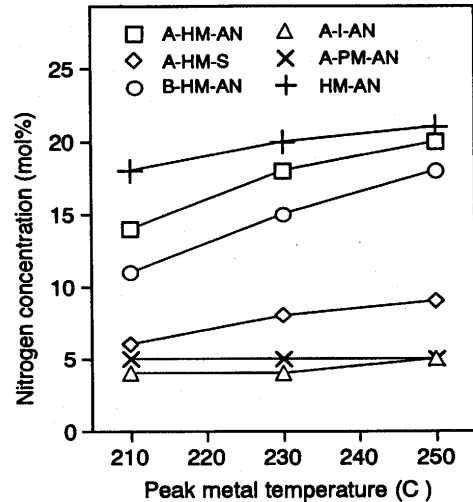


Fig. 4. Effect of peak metal temperature in curing period on nitrogen concentration in the surface of films; Weight ratio of polyester and melamine resin in the paints is 7:3, catalyst concentration is 1.5mass%, and dry film thickness is 18μm. □; A-HM-AN, ◇; A-HM-S, ○; B-HM-AN, △; A-I-AN, ×; A-PM-AN, +; HM-AN

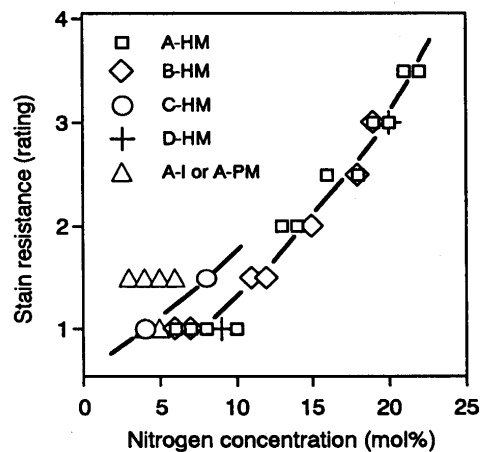


Fig. 5. Relationship between nitrogen concentration in the surface and stain resistance of films. □; A-HM, ◇; B-HM, ○; C-HM, +; D-HM, △; A-I and A-PM

濃度の増加は約1.17倍であるのに対して、ポリエステル樹脂Aとメラミン樹脂HMとの混合物に、触媒ANを加えた場合の塗膜の窒素濃度の増加割合は約1.43倍となり、触媒量を増加したときと同様の現象が観察された。また、メラミン樹脂IやPMを用いた塗膜では、PMTは塗膜表面の窒素濃度にほとんど影響を与えなかった。

3・2 塗膜構造と実用物性との関係

Fig. 5に、塗膜表面の窒素濃度と塗膜の耐汚染性との関係を示した。ポリエステル樹脂A, B, Dとメラミン樹脂HMとを組み合わせた塗膜においては、塗膜表面の窒素濃度の増加と共に、耐汚染性は急速に良くなるのがわかる。これに対し、水酸基価の高いポリエステル樹脂CとHMとを組

み合わせた塗膜,あるいはメラミン樹脂IまたはPMをポリエステル樹脂Aと組み合わせた塗膜の表面の窒素濃度は低く,従って,それらの耐汚染性も高くはない。しかし,塗膜表面の窒素濃度が同じならば,それらの耐汚染性はメラミン樹脂HMを配合した塗膜より良い。耐汚染性は,塗膜表面の窒素濃度(つまりメラミン樹脂濃度)が高いほど良い傾向にある。塗膜の耐汚染性は,塗膜のガラス転移点が高く,架橋密度が高いなど,塗膜が硬質であるほど良いことが知られている。メラミン樹脂は,ポリエステル樹脂に比べて硬質であるため,本実験では塗膜表面のメラミン樹脂濃度が高くなるほど耐汚染性が良くなったと考えられる。また,同じ窒素濃度でも,ポリエステル樹脂A, B, Dに比べてポリエステル樹脂Cの耐汚染性が良い傾向にあり,樹脂の種類によってその程度が異なっている。これは,塗膜の最表面にはポリエステル樹脂も存在しており,このポリエステル樹脂自身の耐汚染性が樹脂の種類によって異なるためではないかと考えられる。これらの結果は,沓岐島らがブチル化メラミン樹脂の表面濃化塗膜で報告した結果³⁾と一致している。

塗膜表面の窒素濃度が大きく変化するポリエステル樹脂A, B, Dについて,塗膜表面の窒素濃度と加工性との関係をFig. 6に示した。いずれの樹脂でも,塗膜表面の窒素濃度が低いときには加工性が1~2Tであるが,窒素濃度が10 mol%程度以上になると加工性が向上し,0 T加工が可能になっている。メラミン樹脂はポリエステル樹脂に比べて硬質であり,メラミン樹脂濃度が増加すると,一般的には加工性は低下すると考えられる。しかし,メチル化メラミン樹脂が塗膜表面に濃化するような塗膜構造では,逆に加工性が向上している。窒素濃度の高い塗膜は,塗膜表面の窒素濃度は高くなっているが,その分だけ塗膜内部の窒素濃度が低くなっており,そのために塗膜全体としては加工性が良くなるのではないかと推定している。この点に関しては塗膜の内部構造まで調べた上で,別途報告したい。ポリエステル樹脂Bだけは,窒素濃度が20 mol%を越えるとやや加工性の低下が見られる。ポリエステル樹脂の種類によって窒素濃度と加工性との関係が異なることがわかる。

Fig. 7に,塗膜表面の窒素濃度と,プレコート鋼板としての加工性と耐汚染性との関係を示した。プレコート鋼板を,塗膜表面の窒素濃度が16 mol%以上,11~15 mol%,10 mol%以下の3つのグループに分けて示した。この図から,窒素濃度の高い,つまり塗膜表面のメラミン樹脂濃度が高いグループは,耐汚染性が良いと同時に,加工性にも優れていることがわかる。一方,窒素濃度が低いグループは,耐汚染性が悪いだけでなく,加工性も良くない。

Fig. 7は,塗膜表面にメチル化メラミン樹脂を濃化させることによって,塗膜の加工性と耐汚染性とを同時に両立させられることを示している。プレコート鋼板の加工性は,塗膜のガラス転移点が高いほど悪くなることが知られてい

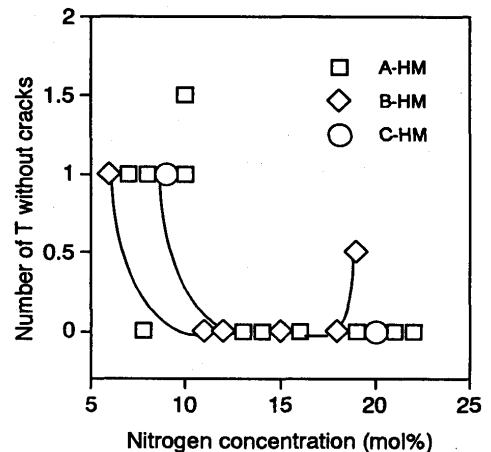


Fig. 6. Relationship between nitrogen concentration in the surface and T-bend ability of pre-painted steel sheets.
□; A-HM, ◇; B-HM, ○; C-HM

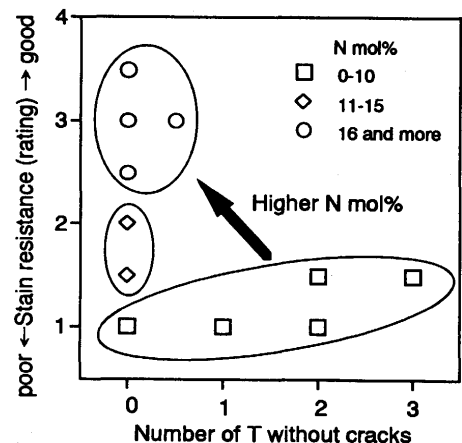


Fig. 7. Effect of nitrogen concentration in the surface of films on relationship between formability and stain resistance.
□; nitrogen concentration is 0-10 mol%,
◇; nitrogen concentration is 11-15 mol%,
○; nitrogen concentration is 16 and more mol%.

る⁴⁾。従って,加工性を良くするためには,塗膜(あるいは樹脂)のガラス転移点は上げたくない。一方,塗膜の耐汚染性は塗膜のガラス転移点が高い硬質な塗膜(加工性の悪い塗膜)ほど良好であることが知られている⁵⁾。しかし, Fig. 5から,ガラス転移点が高いポリエステル樹脂Dでも,塗膜表面にメラミン樹脂を濃化させることで,ガラス転移点の高いポリエステル樹脂Aと同等の耐汚染性が得られることがわかる。つまり,低いガラス転移点のポリエステル樹脂を用いて,メラミン樹脂を表面に濃化させれば,加工性と耐汚染性とを両立させやすい。Fig. 5, Fig. 6中の窒素濃度は,ポリエステル樹脂の配合濃度,触媒量, PMTによって変化している。窒素濃度が10 mol%以下の場合には若干のばらつきはあるが,窒素濃度が11 mol%以上であれば,どの方法で窒素濃度を増加させても,同じ窒素濃度であればほぼ同じ実用性能が得られており,窒素濃度を上げる手段の選択の範

囲は広い。

従来のプレコート鋼板では、加工性と耐汚染性とは背反関係にあり、加工性が0 Tの場合には、耐汚染性は良くなかった⁵⁾。Fig. 7から、今回の実験の範囲で、加工性が0 Tで、かつ耐汚染性の評点が3点(インキの跡がほとんど見えない)と、従来にはなかった性能を持つプレコート鋼板が得られていることがわかる。組成や製造条件の最適化を行うことで、さらにバランスの良い塗膜の設計ができるものと思われる。

4. 結言

メチル化メラミン樹脂が表面に濃化した塗膜について、表面のメラミン樹脂濃度に及ぼす、塗料組成と塗膜の作成

条件の影響を調べた。その結果、メラミン樹脂の配合濃度が高いほど、膜厚が厚いほど、触媒量が多いほど、PMTが高いほど、塗膜表面のメラミン樹脂濃度は高くなった。また、塗膜表面のメラミン樹脂濃度が高いほど、耐汚染性が良い傾向があること、メラミン樹脂が表面に濃化した塗膜は、耐汚染性と加工性とは共に優れていることがわかった。

文 献

- 1) 金井 洋, 岡 襄二: 鉄と鋼, **83** (1997), 731.
- 2) 川西勝次, 薄木智亮: 日本接着学会誌, **30** (1994), 258.
- 3) 壺岐島健司, 薄木智亮, 須藤妙子, 八内昭博, 塩田俊明: 色材協会誌, **64** (1991), 780.
- 4) 金井 洋, 上野長治, 窪田克則, 岡 襄二: 材料とプロセス, **2** (1989), 574.
- 5) 金井 洋, 岡 襄二, 堤 正也: 塗装技術, (1992) Aug., 78.