

博士學位論文

氏名(本籍)	古川 博康(東京都)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博乙第116号
学位授与年月日	平成26年2月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項
学位論文題目	プレコート鋼板の安定的製造と 最適な利用加工技術に関する研究

論文審査委員	主査	佐藤 光史
	副査	南雲 紳史
	副査	大倉 利典
	副査	小野 幸子
	副査	工藤 一秋(東京大学)

工学院大学大学院

概要書

プレコート鋼板の安定的製造と最適な利用加工技術に関する研究

新日鐵住金（株） 古川 博康

プレコート鋼板は、あらかじめ塗装を施した鋼板である。家電メーカー等の鋼板需要家はプレコート鋼板を成形・加工して組み立てるだけで最終製品が完成する。従来のように自社で塗装設備を抱えるコストを削減できるため、現在では建材や家電分野を中心にプレコート化が進んでいる。また、プレコート鋼板の使用は、有機溶剤の大気中への排出削減や塗着効率の向上による資源の節約など、昨今の環境問題の解決策としても有効である。

本論文は、プレコート鋼板をより広く普及させるための研究として、成形加工に適したプレコート鋼板の開発と利用加工技術の開発と、安定的製造を実現する効率的な製造技術の開発という需要・供給両面からの検討に関する成果をまとめた。

第一章では、まずプレコート鋼板の概要と課題について述べ、本論文で扱う研究の目的および研究概要について述べた。第二章では、絶縁塗膜を有するため溶接できないプレコート鋼板の接合技術について検討した。機械接合、接着接合による強度と接合部の耐久性について調べ、使用環境に適した接合方法について考察した。また、塗料の代わりに予め接着剤をコーティングした新しいプレコート鋼板の開発成果についても述べた。第三章では、プレコート塗膜の性能を決定づける指標としてメラミン樹脂反応率に着目し、固体 ^{13}C -NMR を用いたその測定方法を確立した。メラミン樹脂反応率とプレコート鋼板の加工性との間に良い相関があることを見出したことで、従来説明のつかなかった加工性の序列が、厳密に序列化できた。第四章と第五章では、プレコート鋼板の安定的な製造技術について検討した。第四章では、プレコート塗料の塗布方法の一つであるカーテンコートにおいて、より低膜厚でかつ塗装欠陥のない塗布が可能となる塗料物性および製造条件を、実験と理論計算により導き、塗料塗布工程における最適な塗料設計指針を示した。第五章では、塗布した塗料を加熱硬化させる工程で発生する泡欠陥を抑制する方法について検討した。まず、塗料の揮発成分が塗膜の発泡に与える影響について実験的に検証し、揮発成分に応じた昇温速度の制御の有効性について述べた。次に、塗膜の硬化過程が塗膜の発泡に与える影響について、塗膜の粘弾性測定によって検証し、それに基づき樹脂と硬化剤の選択基準について述べた。第六章では、本研究で得られた知見を整理するとともに、プレコート鋼板の課題と可能性について述べ、今後の進むべき方向性について論じ、総括とした。

第二章 プレコート鋼板の接合技術に関する検討

プレコート鋼板の接合技術に関する検討を行った。プレコート鋼板は絶縁皮膜を有し溶接できないため、かしめやリベットなどの機械的接合が多用されている。しかし、機械的接合には、材料表面の摩擦力によって接合強度を確保するものが多く、プレコート鋼板の接合では、有機塗膜の低い摩擦抵抗により接合部が滑って十分な接合強度が確保できない懸念がある。一方、接着も

有力な接合技術と考えられるが、腐食環境では接着材の経時劣化だけでなく鋼板の腐食による接合部の破断の懸念もあり、接合強度の耐久性の検証が重要である。

以上の観点から、本章ではまず、プレコート鋼板を機械的接合あるいは接着により接合した場合の接合強度について調べた。その結果、塗膜の潤滑性による機械的接合強度の低下は見られなかった。また接着接合は高い剪断強度を持つことが特徴であり、接合形状の適正化により高強度確保が期待できることがわかった。さらに、接合部の耐久性を腐食の観点から検討し、プレコート鋼板が通常使用できる環境であれば、機械的接合、接着接合ともに十分な耐久性を有することを明らかにした。

次に、実際には煩雑な作業である接着接合を簡略化できる新発想のプレコート鋼板を開発した。予めホットメルト接着剤を被覆したプレコート鋼板であり、接着剤面と被塗物とを接触させ加熱することにより接着接合を完了できる。開発のポイントは、プレコート鋼板の表面と裏面の塗膜が粘着して剥がれなくなる、いわゆるブロッキングの問題を解決するため、結晶性の高いナイロン接着剤を使用した点である。バインダーおよび硬化剤の、接着性、耐ブロッキング性、および保存性に及ぼす影響を検討し、これらの性能を同時に満足できる最適系を見いだした。また、接着剤の乾燥温度が上昇すると接着剤樹脂の結晶状態が変化し、耐ブロッキング性が低下することを見出し、乾燥温度の最適化を行った。反対面には潤滑皮膜を施し、油なしでプレス成形が可能となるプレコート鋼板を完成させた。エアコン室外機の内部部品にて実用化された。

第三章 プレコート鋼板の塗膜性能に及ぼすメラミン樹脂反応率の影響

プレコート鋼板のトップコート塗料として、ポリエステル/メラミン樹脂硬化系塗料が広く使用されている。メラミン樹脂は塗膜中で硬化剤として働き、メラミン樹脂の塗膜内での状態が塗膜性能に大きな影響を及ぼす。そこで、プレコート塗膜の性能を決定づける指標としてメラミン樹脂反応率に着目し、固体 ^{13}C -NMR を用いてメラミン樹脂反応率を測定する方法を確立した。プレコート鋼板を製造する際には、塗膜の乾燥条件として、PMT (Peak Metal Temperature : 鋼板の最高到達温度) の値で管理するのが一般的であるが、各種の乾燥条件で作製した塗膜のメラミン樹脂反応率を調べた結果、メラミン樹脂反応率はPMTだけでなく乾燥時間に大きく依存することが明らかになった。また、膜厚、下塗り塗膜の有無などにも依存し、総じて塗膜の単位体積当たり投入される総熱量が多いほどメラミン樹脂反応率は高くなる傾向があることを見出した。さらに、メラミン樹脂反応率とプレコート鋼板の加工性との間には良い相関が見られ、従来 PMT だけでは説明のつかなかった加工性の序列が、メラミン樹脂反応率により厳密に序列化できた。これにより、メラミン樹脂反応率は塗膜の硬化に起因する性能の指標となりうることが明らかとなり、プレコート鋼板の操業条件を決定するための重要な指針が得られた。

第四章 カーテンコートにおける塗料液膜カーテンの安定性の向上

プレコート塗料の塗布方法の一つにカーテンコート法がある。これは、平行に吊した2本のチェーンの間で塗料を膜状に自由落下させて塗料のカーテンを形成しておき、鋼板をそのカーテン内を通過させて塗布する方法である。従来のロールコートと異なり非接触の塗布方法であるため、

凹凸のない美しい塗面が得られ、また高速塗布にも有利である。第四章では、カーテンコーターでプレコート塗膜を塗布する工程において、より低膜厚でかつ塗装欠陥のない塗布が可能となるような塗料物性および製造条件について種々検討した。カーテンコートでは、ある限界流量以下になると塗液の流量が不足してカーテンが形成されず塗布ができなくなるため、カーテンが形成できるための最低限界流量がより低い塗液を選択することが重要である。本実験で対象とする低レイノルズ数 (Re) 領域において、ポリエステル樹脂溶液の最低限界流量を実験的に調べたところ、最低限界流量を減少させる (カーテンを安定にする) には、樹脂溶液の表面張力と密度を低下させ、粘度を増加させるのが良好であった。また、樹脂溶液の物理的性質と最低限界流量との関係について、レイノルズ数 (Re) および Physical Property Number (Ka) の 2 つの無次元数を用いて解析し、最低限界流量を推算する計算式を誘導した。この式の効用により、分子量が大きく異なるポリエステル塗料でも、実験を行うことなしに最低限界膜厚の推算が可能となった。さらに、最低限界流量に及ぼす表面調整剤添加の影響についても調べ、溶液の表面張力をミクロ的な均一性を保ちつつ低下させることのできる表面調整剤がカーテンの安定化に優れることを示した。また、カーテン安定性は主に塗液の物理的性質によって支配され、従来影響が大きいとされてきた塗料内の泡やエッジガイドの影響は、カーテン安定性にとって大きくないことも明らかにした。

第五章 プレコート塗膜の泡欠陥 (わき) の抑制方法の検討

プレコート塗膜の乾燥工程で問題となる泡欠陥 (わき) の発生メカニズムについて考察し、その抑制方法について検討した。一般に、乾燥工程で塗膜中の揮発成分の分圧が大気圧を超えると塗膜が発泡すると考えられている。したがって、乾燥中の揮発成分の分圧抑制が発泡抑制に重要と考えられるが、体系的な検討はなかった。本章では、下記の 2 つの観点から検証した。まず、塗料の揮発成分が発泡に与える影響について実験的に検証した。塗料中の揮発成分の揮発温度と泡欠陥の発生温度との関係を調べ、揮発成分の発生温度領域を低速加熱すると泡欠陥の発生が抑制できることを明らかにした。続いて、塗膜の硬化過程が発泡に与える影響について、塗膜の粘弾性測定によって検証した。その結果、塗膜の硬化過程ではまず二次元的な架橋反応が起こり、引き続き三次元的な架橋反応が開始すること、また三次元的な架橋反応開始温度が低い樹脂溶液ほど泡欠陥が発生しやすいことを明らかにした。また、樹脂の官能基数の和が大きいほど三次元的架橋が始まる温度が低く、泡欠陥が発生しやすいことを示し、樹脂と硬化剤の選択基準について指針を示した。

第六章 総括

第六章は、本研究で得られた知見を整理すると共に、プレコート鋼板の課題と可能性について述べ、今後の進むべき方向性について論じて総括した。

プレコート鋼板は、グレードの二極分化が進行すると予想される一方、さらなる高機能化と新機能付与の継続的な開発が求められる。環境への負荷を最小限に抑制しつつ、高機能化を実現しやすいプレコート鋼板の利用価値は、今後ますます高くなると期待される。

Studies on Stable Manufacturing and Proper Usage and on the Processing Technology of Pre-painted Steel Sheet

This study investigated the development of pre-painted steel sheet, which is appropriate for forming and assembling, the technology for forming and assembling pre-painted steel sheet, and efficient painting technology.

(1) The bonding technology of pre-painted steel sheet, which cannot be welded because of the insulation paint film, was investigated. The bonding strength and the durability of mechanical joints and adhesive joints were examined, and appropriate bonding methods for the environment in which they are used were considered. In addition, the development of a new steel sheet pre-painted with hot-melt adhesive on the surface of one side, is mentioned.

(2) A method of measuring the reaction ratio of melamine resin in the topcoat film by Solid-state ^{13}C -NMR was established. A good correlation was found between the reaction ratio of melamine resin and the formability of the pre-painted steel sheet by t-bend test. This value is available as an index of properties of the film.

(3) The influence of properties of paint on the stability of the liquid curtain formation, which enables stable painting without defect, was investigated. Analysis by dimensionless numbers revealed the calculating formula by which the minimum flow rate for curtain formation can be estimated.

(4) The method of controlling the bubble defect (named popping), which occurs in the process of paint curing by heat, was investigated. First, the influence of the volatile element of paint was experimentally verified, and the effectiveness of controlling the rate of temperature rise was shown. Next, the influence of the curing of the paint film was verified according to the viscoelasticity measurement of the paint film. As a result, the selection criterion of the resin and the curing agent for controlling the bubble defect was explained.

目 次

第一章 緒論	1
1.1 本研究の背景と目的	1
1.2 プレコート鋼板の構成	3
1.3 プレコート鋼板の製造プロセス	5
1.4 プレコート鋼板の歴史	8
1.5 プレコート鋼板の課題	13
1.6 本研究の概要	15
1.7 用語等の定義	19
第二章 プレコート鋼板の接合技術に関する検討	22
2.1 緒言	22
2.2 プレコート鋼板の各種接合方法による接合強度と耐久性	23
2.2.1 実験方法	24
2.2.1.1 接合強度の測定	24
2.2.1.2 接合部の耐久性調査	28
2.2.2 結果と考察	28
2.2.2.1 接合強度	28
2.2.2.2 接合の耐久性	34
2.2.3 小括	38
2.3 接着剤塗布型プレコート鋼板の開発	39
2.3.1 実験方法	41
2.3.1.1 供試材	41
2.3.1.2 性能評価試験	43
(1) 耐ブロッキング性	43
(2) ゴム接着性	44
(3) プレコート鋼板の保存安定性	44
2.3.2 結果と考察	44
2.3.2.1 各種の性能	44
(1) 耐ブロッキング性およびゴム接着性	44
(2) プレコート鋼板の保存安定性	47
2.3.2.2 各種の製造条件の検討	47

(1) 化成処理	47
(2) 膜厚	47
2.3.2.3 高温乾燥時の耐ブロッキング性低下の推定原因	50
2.3.3 実製品への適用検討	54
2.3.4 小括	54
2.4 結言	54
第三章 プレコート鋼板の塗膜性能に及ぼすメラミン樹脂反応率の影響	58
3.1 緒言	58
3.2 供試材	60
3.3 実験	60
3.4 結果と考察	67
3.4.1 P M Tとメラミン樹脂反応率との関係	67
3.4.2 加工性（OT曲げ）および耐溶剤性との相関	71
3.5 結言	77
第四章 カーテンコートにおける塗料液膜カーテンの安定性の向上	79
4.1 緒言	79
4.2 カーテンコートの原理と特徴	79
4.3 カーテン形成性に関する従来知見の整理	82
4.3.1 塗液物性の影響	82
4.3.2 エッジガイドの影響	84
4.4 実験方法	85
4.4.1 カーテンコーターの仕様	85
4.4.2 モデル塗料として使用した樹脂溶液	85
4.4.3 カーテン形成が可能な最低流量の計測	86
4.5 結果と考察	89
4.5.1 樹脂溶液カーテンの観察	89
4.5.2 カーテン形成が可能な最低流量の推算	89
4.5.3 カーテンの安定性に及ぼす表面調整剤添加の影響	98
4.5.4 カーテンの安定性に及ぼすエッジガイドの影響	102
4.6 結言	104

第五章 プレコート塗膜の泡欠陥（わき）の抑制方法の検討	106
5.1 緒言	106
5.2 泡欠陥に関する従来知見の整理	107
5.2.1 泡欠陥が発生する条件	107
5.2.2 プレコート塗膜の乾燥	107
5.2.2.1 溶剤の蒸発	107
5.2.2.2 樹脂の架橋反応による硬化	111
5.3 揮発成分の影響と昇温速度の制御	113
5.3.1 実験方法	113
5.3.1.1 検討した樹脂溶液と塗装条件	113
5.3.1.2 泡欠陥の観察と評価	118
5.3.2 結果と考察	118
5.3.2.1 高速加熱実験による議論	118
5.3.2.2 低速加熱および加熱速度途中変更実験による議論	121
5.3.2.3 昇温パターンによる泡欠陥抑制の実証例	121
5.3.3 小括	123
5.4 塗膜の硬化の影響	127
5.4.1 実験方法	127
5.4.1.1 検討した樹脂溶液と塗装条件	127
5.4.1.2 泡欠陥の発生しやすさの評価	129
5.4.1.3 樹脂の硬化挙動の測定	129
5.4.2 結果と考察	129
5.4.2.1 樹脂溶液の粘弾性挙動と泡欠陥	129
5.4.2.2 樹脂の官能基数と硬化挙動	134
5.4.3 小括	136
5.5 結言	139
第六章 総括	141
謝辞	145

第一章 緒論

1.1 本研究の背景と目的

プレコート鋼板は、あらかじめ塗装を施した鋼板である。例えば冷蔵庫や洗濯機などの筐体製品を製造する場合、家電製品メーカー等の鋼板需要家はプレコート鋼板を成形・加工して接合するだけで最終製品が完成する。従来は、未塗装の鋼板を成形・加工して接合した後、塗装を施して完成させる、いわゆるポストコート方式によって製造されるのが一般的であった。プレコート方式とポストコート方式による製造工程の比較を図1に示す。ポストコート方式では、塗料は鋼板需要家の工場内にてスプレー塗布され、その後熱風炉で加熱乾燥されて塗装が完了する。一般にこの塗装工程は鋼板需要家の生産工程の中で最も生産性が悪く、塗装工程が全体の生産量を律速しているケースが多かった。また、国内外で工場からの排出物質による環境負荷に対する問題意識が高まるにしたがって、塗装工程で発生する溶剤の大気中への放散防止や、塗装廃棄物の処理対策などに要するコストも増えていた。しかしプレコート鋼板を使用した工法へ転換することによって、自社での塗装工程を省略できるため、塗装によって排出される溶剤や廃棄物がなくなり、環境対策コストが低減できる。また塗装工程のために使っていたスペースを他のもっと付加価値を高めるための設備に転用でき、さらに塗装工程がなくなることで工場内の物流が効率化され生産性が上がるなど、多くのメリットが得られることがわかってきたため、現在では建材や家電分野を中心に全世界的にプレコート化が進んでいる。

プレコート鋼板は、もともと屋根や壁などの外装建材用として実用化された。1950年頃から亜鉛めっき鋼板にロールコーターで塗装して熱風炉で焼き付ける製造ラインが稼働していた。1970年頃から、この技術を基に電子レンジの筐体にプレコート鋼板が採用され始め、1980年代の初めころからは石油ファンヒーター、オーディオ機器、VTR用として用いられるようになり、その後ほとんどの家電製品に使用されるようになった。これは、たゆまぬ技術開発により種々の要求性能を次々に克服し、プレコート鋼板の適用可能範囲が大きく広がってきたことによる成果である。しかし、全ての塗装鋼板製品に対してプレコート鋼板が適用されるまでに至ったわけではない。さらなる技術開発が必要となるケースももちろんあるが、プレコート鋼板の加工方法に関する知識不足や、長期耐久性に対する不安といった、情報の不足に起因する需要家の懸念について

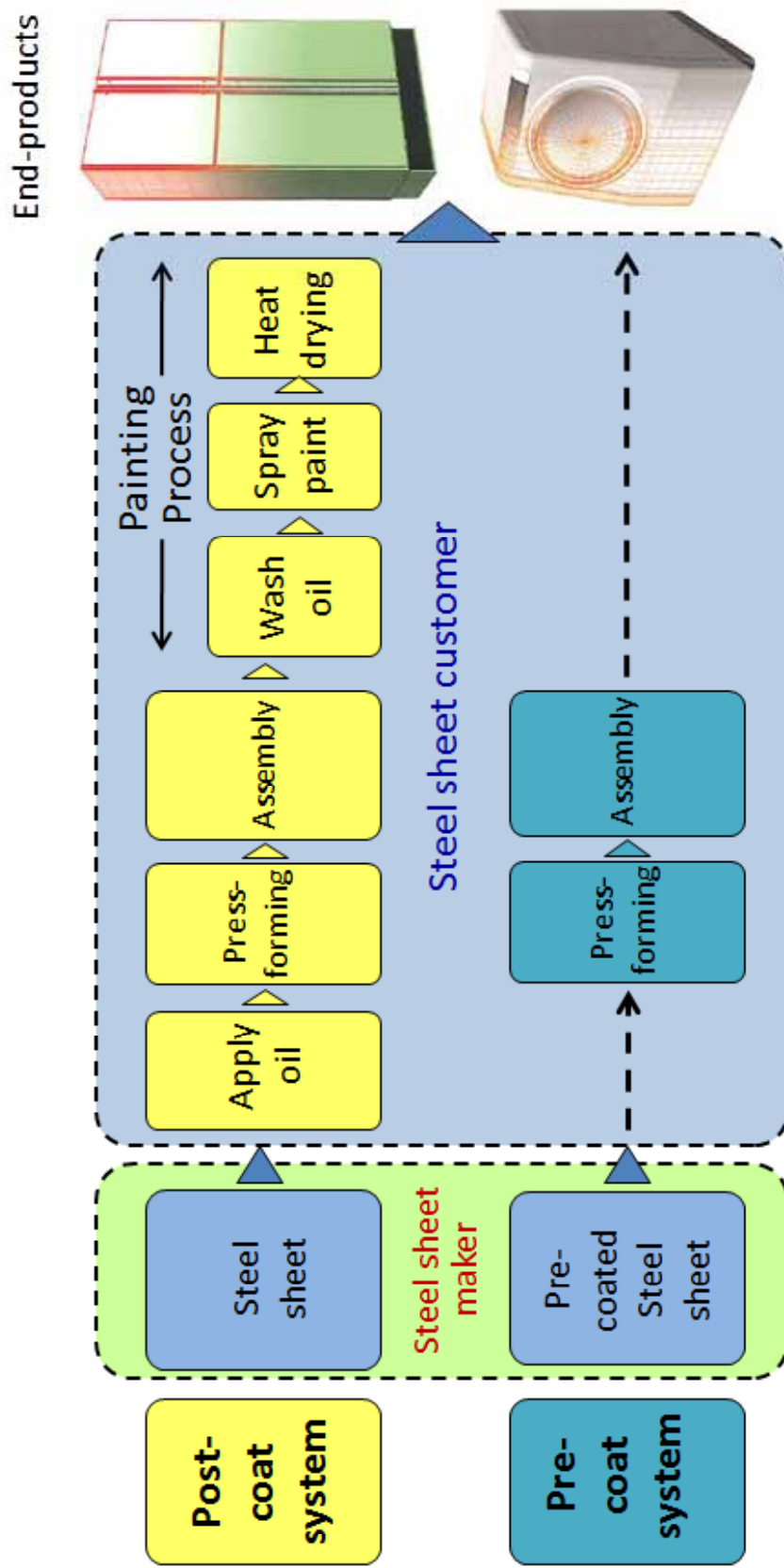


Fig.1 Comparison between Post-coat and Pre-coat system.

は、先ずこれを払拭しなければならない。また、安価で高品質な材料を安定的に供給するための技術の確立も必要である。

筆者は、鋼板需要家のコスト削減を実現でき、環境問題にも貢献できるこのプレコート鋼板を、より広く普及させることを目的として本研究を行った。具体的には、プレコート化推進のために、①成形加工に適したプレコート鋼板の開発と利用加工技術の開発、②効率的な製造技術による安定供給の実現のための検討を種々行った。①は主に鋼板需要者側に、②は主に供給者側に有用な知見を与えるものである。

1.2 プレコート鋼板の構成

図 2 に家電製品用プレコート鋼板の代表的な塗膜断面構成を示す。塗装前の原板には GI（溶融亜鉛めっき鋼板）や EG（電気亜鉛めっき鋼板）などの亜鉛系めっき鋼板が使用されることが多い。原板は、塗膜密着性向上を主目的とする化成処理（クロメート処理、最近では非クロム系化成処理）が施された後、その上層に塗料が塗布され乾燥硬化される。表面側の塗膜としては、プライマー塗料塗布→加熱硬化による膜形成→トップコート塗料塗布→加熱硬化による膜形成、といういわゆる 2 コート 2 ベークの工程により 2 層構造の塗膜を形成するのが一般的である。プライマー層には、主に原板との密着性や耐食性を、トップコート層には、意匠性や硬度、加工性、耐汚染性という、使用目的に応じた表層機能を担わせている。両層の塗料に使用される樹脂としては、加工性、耐汚染性、硬度など各種の性能バランスに優れるポリエステル樹脂系のものが広く使用され、硬化剤としてはメラミン樹脂やイソシアネート樹脂が広く使用されている。一方、裏面側の塗膜構成は一般的に簡素であり、表面側と同一の化成処理層の上層にポリエステル系塗装を薄く 1 コート施しただけのことが多い。基本的にプレコート鋼板が使用される際に裏面は隠れるため、裏面は性能保証対象とはなっていないためである。ただし、裏面にも性能が要求される場合には、裏面を 2 コート仕様とするケースも存在する。なお、建材用プレコート鋼板の構成も家電製品用プレコート鋼板と大きく変わるものではないが、屋外で長期使用されることを想定し、基板として耐食性に優れるガルバリウム鋼板（55%Al-45%Zn 合金めっき鋼板）などを使用することが多く、塗料としては比較的低分子量で高硬度のポリエステル樹脂塗料や、必要に応じて耐候性や耐汚染性に優れるシリコンポリエステル樹脂塗料やフッ素樹脂塗料を使用するこ

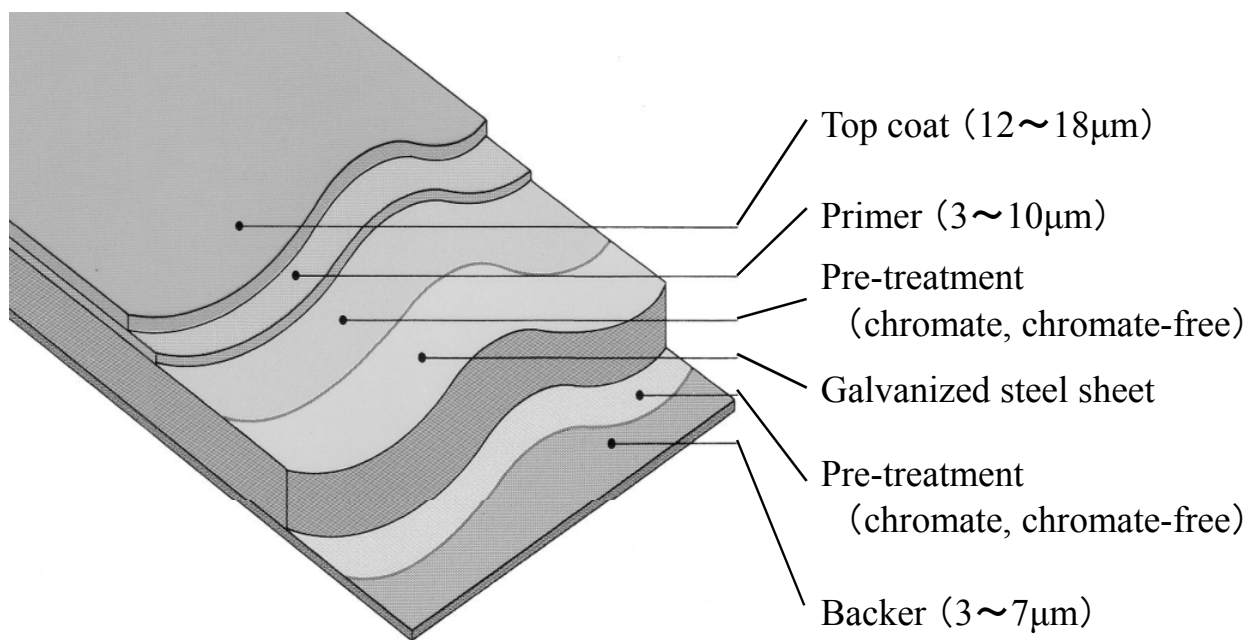


Fig.2 Cross section of general precoated steel sheet

とが多い。

1.3 プレコート鋼板の製造プロセス

プレコート鋼板は、連続塗装ラインにて鋼带状で製造されるのが一般的である。図 3 に、プレコート鋼板の連続塗装ラインの一例を示す。コイル状に巻かれた原板はライン前面側に設置され、コイルを解きながら、脱脂、化成処理、プライマー塗布（表裏）・乾燥・水冷、トップコート塗布（表裏）・乾燥・水冷の各工程を通過し、ライン後面側にて再度コイル状に巻き取られる。解かれたコイルが再度巻き取られるまでの一連の工程を通過する鋼板のスピード（ラインスピード）はラインによって異なるが、高級材を製造するラインでは概ね最大 80 m/分程度である。

化成処理液あるいは各層の塗料を塗布する方式としては、接触型のロールコート方式が広く採用されている。ロールコーター（ロールコート方式の塗装装置）の例を図 4 に示す。この方法は鋼板にロールが接触しながら塗料を塗布する方式であるため、ローピングやリビングとよばれる塗装むらが発生しやすく、またメタリック塗料など塗膜中の光輝性顔料の配向によって外観が大きく変化するような塗料では、塗装後のむらが目立ちやすいなどの欠点を持っている。それに対して、非接触型のカーテンコート方式は、接触方式で生じる外観上の問題が解決でき、極めて美しい塗装外観が得られる特徴を持っている。本論文の第四章で研究対象とするのは、このカーテンコート方式による塗装に適した塗液の物性である。カーテンコーターのひとつであるローラーカーテンコーターの概念図を第四章の図 2 に示したので、そちらを参照願いたい。

プライマーおよびトップコートを乾燥するための加熱方式は、熱風乾燥方式が最も広く採用されているものの、加熱量を簡単に制御できる高周波誘導加熱方式（IH）が採用される例も見られる。また近年では、極めて短時間での塗膜硬化が可能とされる近赤外光（NIR）による加熱装置が開発され、ヨーロッパや韓国で採用された実績があると伝えられるが、その効果については明らかではない。一方、特殊な例としては、電子線照射装置を備えるラインを使用し、ラジカル重合にて硬化する特殊塗料を電子線により硬化させることにより、極めて高硬度で耐汚染性に優れる塗膜を有するプレコート鋼板が実用化された¹⁾。

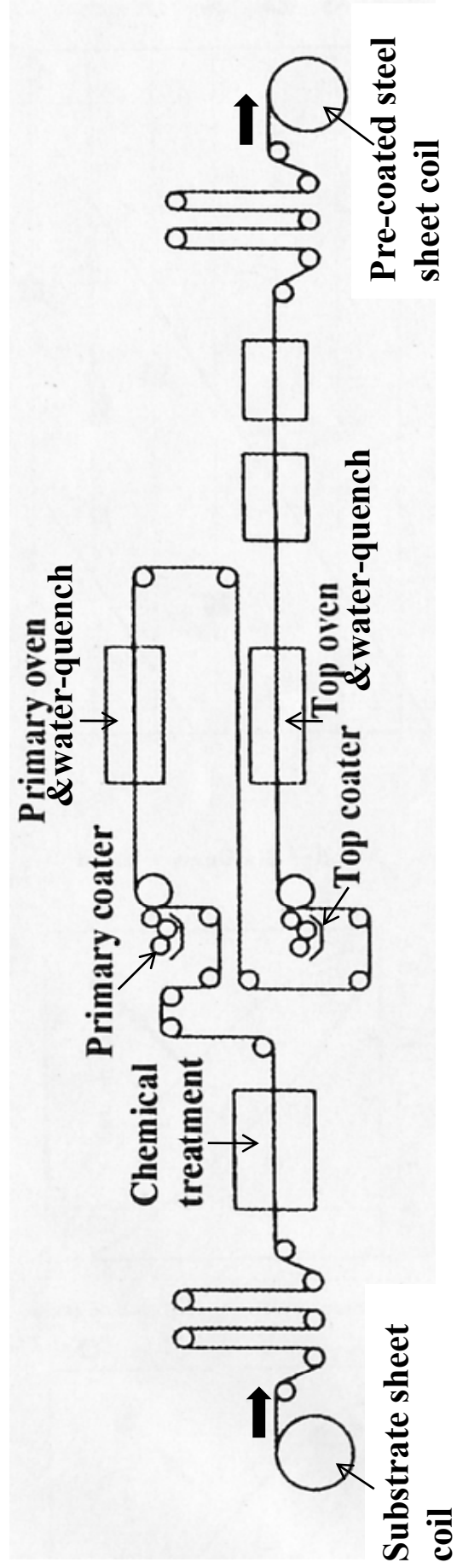


Fig.3 Structure of typical coil coating line for pre-coated steel sheet.

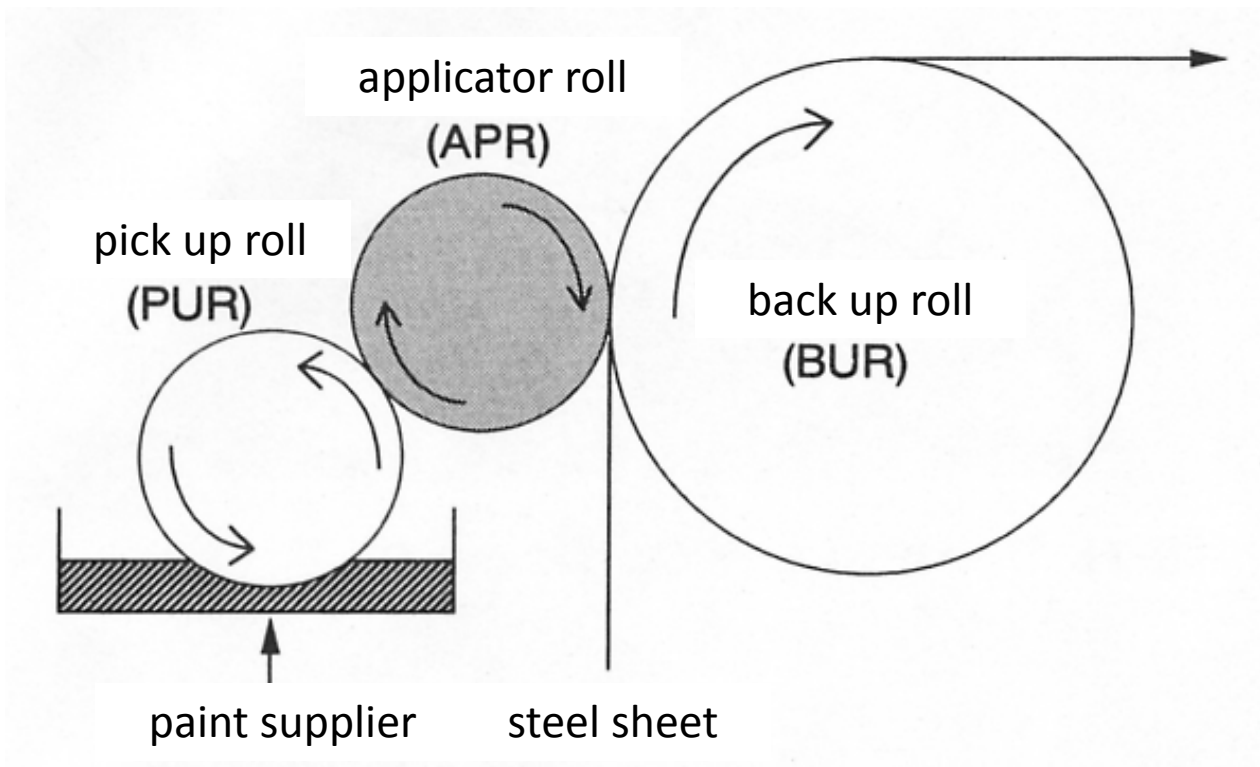


Fig.4 One example of structure of roll coater.

1.4 プレコート鋼板の歴史

次に、家電製品用途を中心に、プレコート鋼板の歴史について記す²⁾。

図 5³⁾に、家電製品の主要機器にプレコート鋼板が本格採用された年を、図 6 に、家電製品のプレコート化率（家電製品筐体用鋼板全体に占めるプレコート鋼板の比率）の推移を、図 7⁴⁾に 1982 年から 1992 年までの国内のプレコート鋼板の出荷実績を、それぞれ示した。プレコート鋼板が家電製品の筐体用として注目されるようになった契機は、1978 年に米国の General Electric 社（GE 社）が、筐体部分にプレコート鋼板を使用した冷蔵庫を製品化したことである⁵⁾。これ以前にも、一部の家電製品にプレコート鋼板が採用されてはいたが、主力製品に本格的に採用された例はなかった。GE 社では、成形加工の際に鋼板の温度を塗膜のガラス転移温度（ T_g ）以上に上げ、塗膜を軟質化しながら加工する方法で塗膜の割れを軽減し、2T 曲げに相当する成形を行った。この動きが日本にも伝わり、家電メーカーからプレコート鋼板採用への引き合いが増えた。しかし、日本の家電メーカーは加熱せずに常温で、GE 社の冷蔵庫よりもさらに厳しい 0T 曲げでも塗膜の亀裂が目立たないことを求める例が多く、本格採用までにはさらに時間を要することとなった。

一方、1970 年代の後半から、塗膜の加工性を一段と向上させる技術として、塗膜の主成分として従来よりも分子量の高いポリエステル樹脂（高分子量ポリエステル樹脂）をメラミン樹脂で架橋して使用する技術が日本で確立されつつあった。もともとは缶などの容器材料向けに開発されていた技術であったが、高い成形加工性を生かして家電製品筐体用のプレコート鋼板に適用されるようになった。当初は、加工部（延伸された部分）が結晶化して白くなる、加工部の塗膜が時間の経過とともに剥離するなどのトラブルがあったが、これらも改善され、家電製品用プレコート鋼板の標準技術として確立された。この技術確立は、家電製品用プレコート鋼板が広く使用されるようになった大きな要因の一つで、この技術によって曲げ加工が中心である電子レンジ、オーディオ機器、VTR などの筐体に、相次いでプレコート鋼板が採用された。

高分子量ポリエステル樹脂の技術によって、曲げ加工性に優れる製品ができるようになったが、深い絞り加工によって成形される製品では、絞り加工部が受ける圧縮歪による塗膜剥離が問題となり、圧縮に耐えるプレコート鋼板が開発された^{6), 7)}。これにより、照明器具のプレコート鋼板化が進み、後のエアコン室外機のプレコート化の際にも、この技術が適用された。また、照明器具のプ

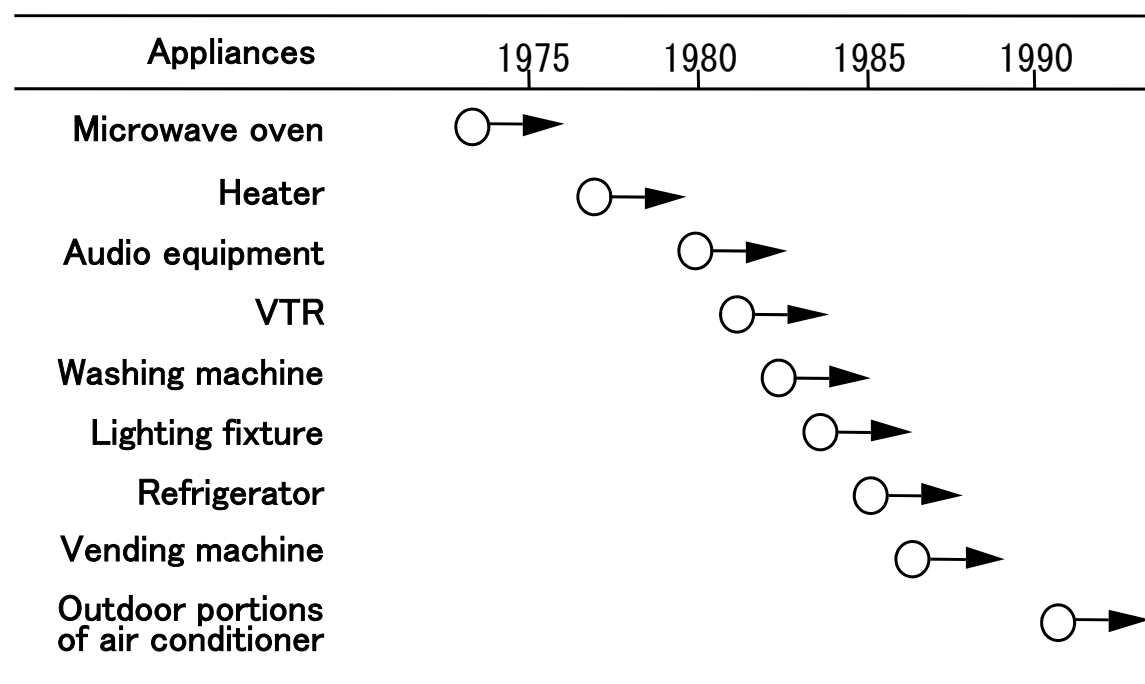


Fig.5 First applied year of PCM to each kind of appliance. ³⁾

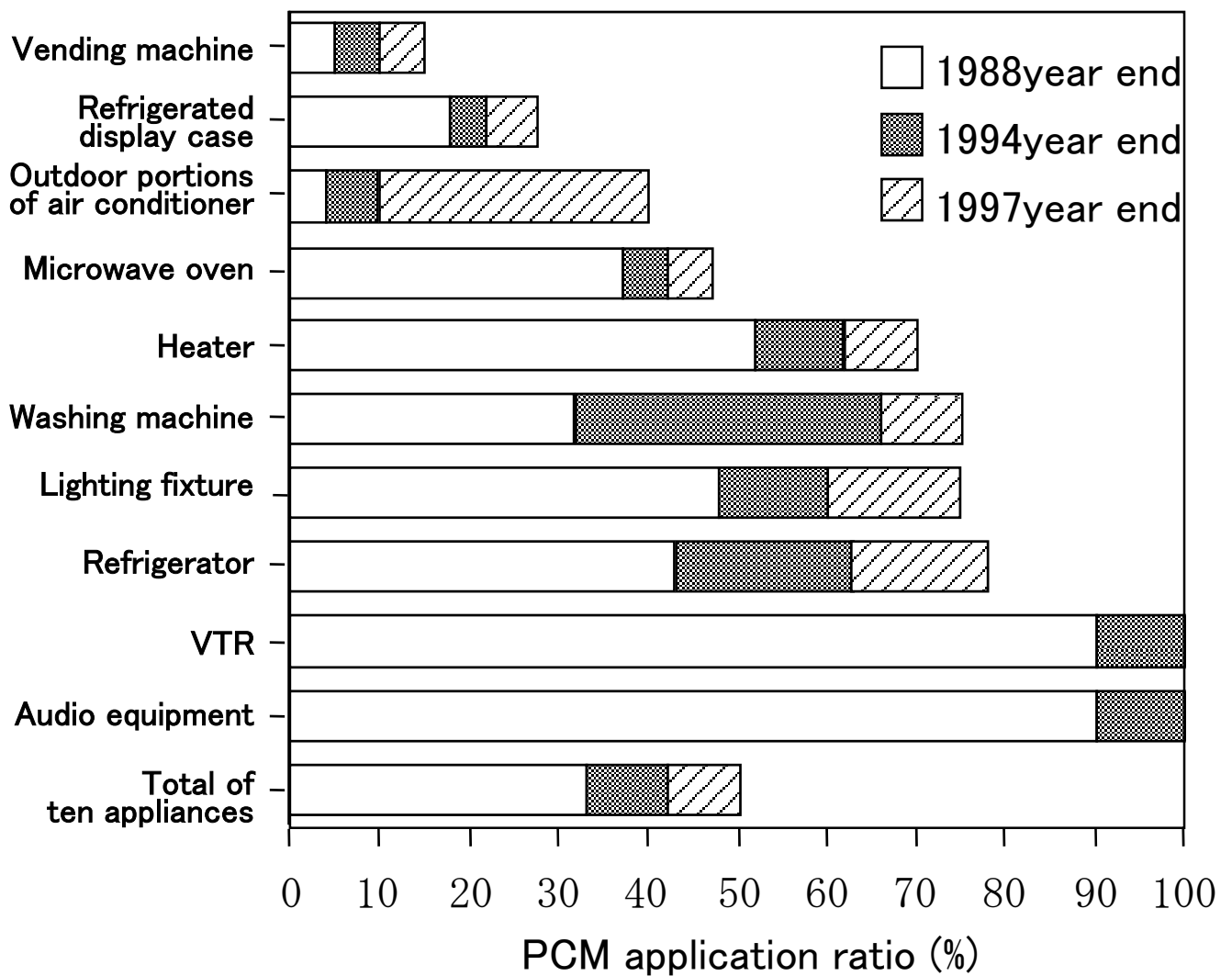


Fig.6 Transition of PCM application ratio of ten kinds of appliances.

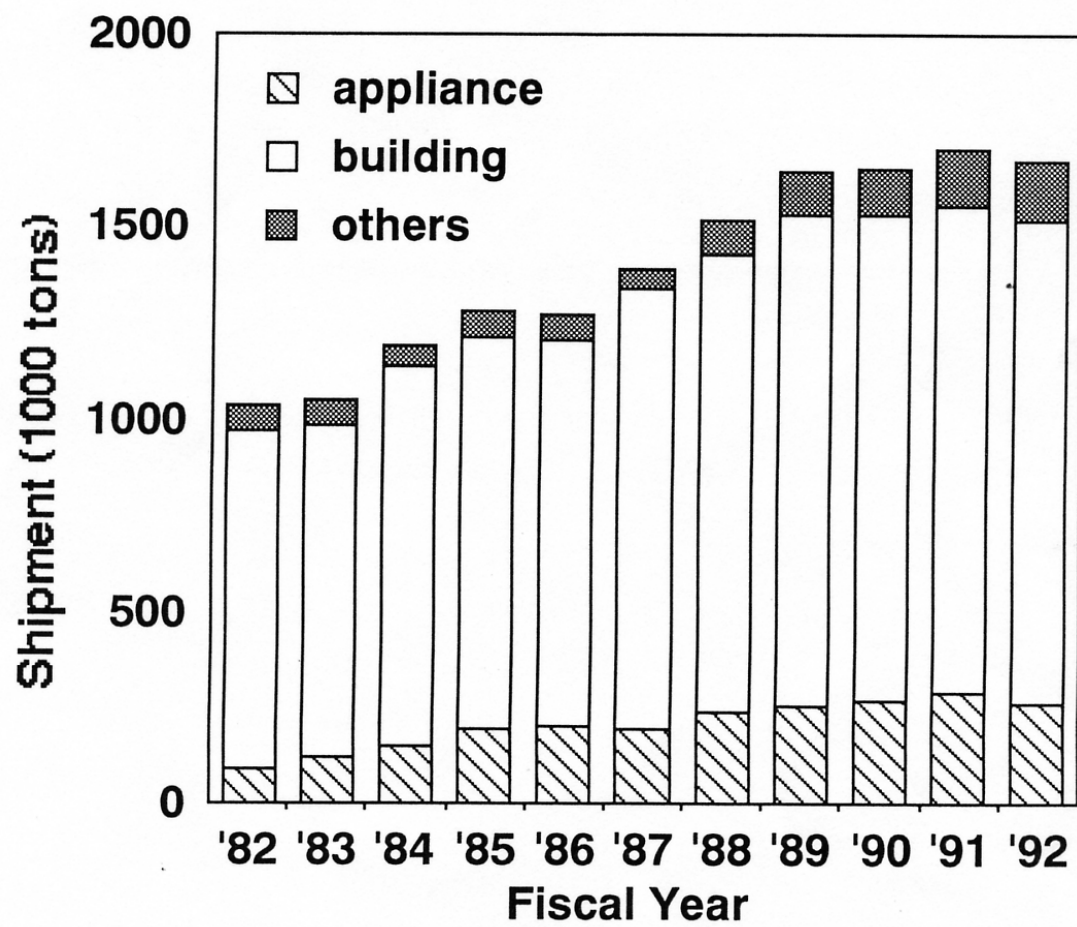


Fig.7 Transition of annual shipment of pre-coated steel sheets in Japan. ⁴⁾

レコート化には、接着接合性に優れたプレコート鋼板の開発も寄与した。一般的な機械接合に替わる接着接合を壱岐島らが提案することによって、接着材との適合性の良いプレコート鋼板を開発して家電メーカーに提案した結果、実用化に繋がった⁸⁾。

さらに、ポリエステル樹脂の改善や、傾斜構造を利用した加工性と耐汚染性および硬度のバランスに優れる塗膜の開発⁹⁾、液晶性樹脂とポリエステル樹脂とのポリマーブレンドを利用した加工性と硬度との両立技術の開発¹⁰⁾、樹脂の耐薬品性の向上などが進み、洗濯機や冷蔵庫へのプレコート鋼板の適用が急激に進みだした。オーディオ機器や VTR 用には意匠性も求められ、メタリック外観の塗膜も開発され、これらの機器のプレコート化をさらに促進した。

一方、エアコン室外機や給湯器の室外機など、屋外で使用する用途向けには、切断端面からの腐食によって製品の外観が損なわれる懸念から、プレコート化はなかなか進まなかったが、曝露試験データの蓄積、端面耐食性に優れる製品設計が進んで実用性が実証され、1990 年代になってからプレコート化が一層進みだした^{11), 12)}。さらに、傷が目立ちにくいゆず肌調プレコート鋼板の開発¹³⁾を契機に、エアコン室外機は一気にプレコート化が進んだ。

1990 年代後半からは、単機能の電子レンジ、オーディオ機器、VTR などの生産が海外に移管された。2000 年代になると、これらに代わり DVD 機器や薄型テレビの筐体や背板にプレコート鋼板が採用されるようになった。さらに最近では、電気亜鉛めっきライン内に設置された塗装設備を使用し、1 ラインのみの通搬でめっき処理およびその後の塗装までを完結させる方法で製造したプレコート鋼板が実用化された。このプレコート鋼板は、高度の耐食性を要求されない製品を対象とした、プライマー層を省略した 1 コート 1 ベーク品である。一般的に簡易的な塗装設備しか設置されていない電気亜鉛めっきラインでのインライン塗装が可能であるため、低コスト化および VOC 低減を達成できる。現在まで、屋内家電の筐体や背板を中心として採用されている¹⁴⁾。

1990 年代の後半から 2000 年代に入ってからの変化の一つは、プレコート鋼板に筐体としての機能だけでなく、付加価値機能が求められるようになったことである。1980 年代にも非粘着性に優れるプレコート鋼板がレンジの内箱や調理機器に採用されていたが¹⁵⁾、さらに帯電防止性¹⁶⁾、放熱性^{17), 18)}・吸熱性¹⁹⁾などの機能に着目した製品が実用化された。

また、2000 年代に入ってから、欧州の RoHS 指令（2003 年に公布され 2006

年に施行された、電子・電気機器における、六価クロムを含む特定有害物質の使用制限に関する指令)などの影響で、製品中の環境負荷物質を低減する動きが活発となり、クロメートフリー化が一気に進んだ^{12), 20)}。現在、国内生産されている家電製品用のプレコート鋼板はほぼ 100%がクロメートフリーの製品になった。

プレコート鋼板の原板として使用される鋼板としては、米国では GE 社の冷蔵庫も含め冷延鋼板が主流であったが、日本では湿度が高く腐食しやすいことから耐食性に優れる溶融亜鉛めっき鋼板や電気亜鉛めっき鋼板が使用されてきた。現在でも、これらの亜鉛めっき鋼板が主流となっているが、より耐食性に優れる Al-Zn 系合金めっき鋼板²¹⁾や Mg 添加の Zn-Al 系合金めっき鋼板²²⁾も、高い耐食性が必要な用途などに一部使用されている。

1.5 プレコート鋼板の課題

プレコート鋼板が使用され始めた初期段階から、プレコート鋼板には 3 つの問題点が存在するとされてきた。これらの課題は、一部を前節にて述べたように、その時代なりの解決法により徐々に克服されてきたが、より良い解決策は今なお進化中といえる。

プレコート鋼板の問題点の 1 点目は、接合の問題である。プレコート鋼板は、絶縁物である有機樹脂皮膜を有するため、事前に塗膜を削り取るなどしないかぎり基本的に溶接できない。このため、プレコート鋼板を接合する際には、かしめ、リベット、ねじ止めといった機械的な接合による方法が用いられてきた。しかし課題も残っている。比較的信頼性の高い接合方法とされているねじ止めは、事前の穴あけなど工程数が多く時間がかかるため、効率の良い方法とは言えない。一方、かしめやリベットは、接合する材料表面の摩擦力によって接合強度を確保するため、接合強度や耐久性の信頼性が乏しい。

これらの問題を解決するため、本論文の第二章にて、各種の機械的接合方法や接着接合によるプレコート鋼板の接合強度や耐久性について研究し、論じた。

プレコート鋼板の問題点の 2 点目は、切断端面の腐食の問題である。プレコート鋼板は、切断されたままの状態での加工・組立てられるため、切断端面の地鉄がむき出しのまま最終製品となる。この状態で長期にわたり使用されると、使用環境によっては切断端面から赤錆が発生し、外観が著しく損なわれることがある。切断端面を折り返すなどして目に触れないような形状の工夫がなされ

ればこの問題は回避できるが、かなりのコストアップとなる。この問題の解決法として、原板のめっきを十分に厚くし、プレコート鋼板の裏面塗膜内にも防錆顔料を混在させることの有効性が見出され、実質的には問題なく使用できるようになった。ところがこの切断端面の腐食問題は、防錆力に優れるクロム系防錆剤の使用がその毒性から禁止され、クロメートフリー材に転換された以降に、現象を変えて再燃した。海岸地区から遠く離れた非塩害地域で、梅雨時期に、設置後 2~3 週間程度のアコン室外機天板や側板の切断端部から赤錆が大量発生して問題となった。これは、切断端面近傍に溜まって長時間にわたって切断端面を濡らす水が、電解質をあまり含まない非導電性の水であったために、亜鉛めっきの犠牲防食効果が働かず、赤錆の発生に至ったものであった。この問題を、筆者は新たなプレコート鋼板を開発することで解決した。端面赤錆抑制効果を持つ新規防錆材を探索し、この防錆材を塗膜中に添加したプレコート鋼板を新たに開発した。このプレコート鋼板は実際にアコン室外機に使用され、上述の赤錆問題は沈静化した。切断端面の腐食の問題は、本論文では特に述べないが、今後も様々なケースで発生する可能性のある厄介な問題といえる。

プレコート鋼板の問題点の 3 点目は、プレコート鋼板の加工性と耐汚染性とを両立である。プレコート鋼板は、塗装された鋼板を後から機械的変形を伴う加工を施すため、原板である鋼板の変形に追従して塗膜も変形しないと、塗膜に亀裂や剥離が生じる。変形しやすい塗膜を得るには、塗膜分子間の架橋を促進させないことが一般的に必要なが、これでは耐汚染性や硬度が低下する。すなわち、プレコート鋼板においては、トレードオフの関係にある加工性と耐汚染性および高硬度を両立させる必要がある。この問題を解決する方法として、塗膜の傾斜構造化の有効性が報告された^{11), 23)}。ポリエステル樹脂をメチル化度の高いメラミン樹脂で硬化させる際に、揮発性のアミンで中和した酸触媒を用いると、硬質なメラミン樹脂の濃度が塗膜表面ほど高く、塗膜内部では低い傾斜構造を持つ塗膜が作成できること、この塗膜表面は硬質のメラミン樹脂濃度が高いために耐傷つき性や耐汚染性に優れ、内部では軟質なポリエステル樹脂濃度が高いことから、塗膜全体としては伸び率が高く、成形加工性に優れていることが明らかにされている。この手法により、加工性と耐汚染性とを両立したプレコート鋼板が実用化された。

この検討により、プレコート鋼板の加工性がメラミン樹脂の塗膜断面内での

存在位置に影響を受けることはわかったが、それだけでは説明できない加工性の差異が観測されるケースが出現した。本論文の第三章では、このような塗膜の加工性に及ぼす影響因子について検討し、塗膜の加工性の指標となる、新たに提案したメラミン樹脂反応率の意義について論じた。

一方、プレコート鋼板の安定的製造にとって重要な製造プロセスに関しても多くの課題が存在する。全てをここで述べることはできないが、ここでは本研究で対象とする 2 つの課題について触れておく。

1 点目は、塗料の塗装方式のひとつであるカーテンコートを行う際に、塗料カーテンが安定に形成できるための条件が明らかでないことである。この問題を解決するために、本論文の第四章では、カーテン形成性に優れる塗料の条件について検討し、粘度および表面張力の影響、最適な添加剤について論じた。

2 点目は、塗布した塗料を加熱乾燥する際に、塗膜中に「わき」と呼ばれる泡状の欠陥が発生することである。この泡欠陥が少しでも発生すると商品価値が失われるため、この泡欠陥の抑制は極めて重要な課題である。この問題を解決するため、本論文の第五章では、泡欠陥の発生機構について、塗料中の揮発成分の影響および塗膜の硬化の影響の観点から論じ、解決のための指針を与えた。

1.6 本研究の概要

本研究は 6 章からなり、その概要は以下の通りである。

第一章は緒論で、まずプレコート鋼板の概要について述べた。主に家電製品用プレコート鋼板の開発の歴史を紹介し、本論文で扱う研究の目的および研究概要について述べたものである。

第二章では、プレコート鋼板の接合技術を中心に、簡便で信頼性の高いプレコート鋼板の使用方法について検討した結果について述べた。プレコート鋼板は、絶縁塗膜を有するため溶接できない。そこで溶接に代わるプレコート鋼板の各種の接合方法（機械接合、接着接合）による強度と接合部の耐久性について調べ、使用環境に適した接合方法について考察した。今回の試験範囲では、塗膜が潤滑性を持つ有機物であることによる機械的接合強度の低下は見られなかった。また接着接合は高い剪断強度を持つことが特徴であることがわかった。接合部の耐久性を腐食サイクル試験により調べた結果、機械的接合、接着接合

ともに十分な耐久性を示し、プレコート鋼板が通常使用できる環境であれば十分に適用可能であることが確認できた。次に、塗料の替わりに予めホットメルト接着剤をコーティングした新発想のプレコート鋼板の開発成果についても述べた。接着剤塗装面と接着対象物とを接触させて加熱することにより、別に接着剤を使用することなく簡便に接着接合を完了できるものである。結晶性の高いナイロン系接着剤を使用し、乾燥温度の最適化により結晶性を適切に制御することで、接着性能と耐ブロッキング性（鋼板を重ねて保管した時に塗膜が粘着しない性能）を両立させることができることを見出し、商品化に成功した。

第三章では、プレコート鋼板のより一般的な使用形態において問題となる、塗膜の加工性に及ぼす影響因子について検討した。プレコート塗膜の性能を決定づける指標としてメラミン樹脂反応率に着目し、固体 ^{13}C -NMR を用いて高分子ポリエステル／メラミン樹脂系塗膜中のメラミン樹脂反応率を測定する方法を確立した。各種の乾燥条件にて作製した塗膜のメラミン樹脂反応率を調べることにより、メラミン樹脂反応率は PMT および乾燥時間（PMT までの到達時間）に大きく依存することを明らかにした。また、膜厚、下塗り塗膜の有無などにも依存し、総じて塗膜の単位体積あたりに投入される総熱量が多いほどメラミン樹脂反応率は高くなる傾向があることを見出した。一方、メラミン樹脂反応率とプレコート鋼板の加工性との間には良い相関が見られ、従来 PMT だけでは説明のつかなかった加工性の序列が、メラミン樹脂反応率により厳密に序列化できた。これにより、メラミン樹脂反応率は塗膜の硬化に起因する性能の指標となりうることが明らかとなり、プレコート鋼板の操業条件を決定するための重要な指針が得られた。

第四章では、プレコート鋼板の効率的な製造による安定供給の実現を目指し、プレコート塗料の塗布方法の一つであるカーテンコートにおいて、より低膜厚でかつ塗装欠陥のない塗布が可能となるような塗料物性および製造条件の検討を行った。カーテンコートでは、カーテンが安定な、即ちカーテン液膜が形成できるための最低限界流量がより低い塗液を選択することが重要である。種々のポリエステル樹脂溶液を用いてそれらの最低限界流量を実験的に調べ、最低限界流量を減少させる（カーテンを安定にする）には、樹脂溶液の表面張力と密度を低下させ、粘度を増加させるのが良いことを明らかにした。また、樹脂

溶液の物理的性質と、カーテンが形成できる最低限界流量との関係について、レイノルズ数 (Re) および Physical Property Number (Ka) の 2 つの無次元数を用いて解析し、カーテンが形成できる最低限界流量を推算する計算式を誘導した。この式の効用により、その塗液によって塗装可能な限界膜厚を、実験を行わずに推算することができるようになった。さらに、カーテンが形成できる最低限界流量に及ぼす界面活性剤系の添加剤の影響について調べ、溶液の表面張力を均一性を保ちつつ低下させることのできる添加剤がカーテンの安定化に優れることを明らかにした。本章での一連の検討により、塗料塗布工程における最適な塗料設計指針を示すことができ、操業の効率化に大きく貢献した。

第五章では、プレコート鋼板の効率的な製造による安定供給の実現を目指し、塗布した塗料を加熱硬化させる工程で発生する泡欠陥（製造現場において「わき」と呼ぶ塗装欠陥）を抑制する方法について詳細に検討した。先ず前半では、塗料の揮発成分が塗膜の発泡に与える影響について実験的に検証した。塗料中の揮発性成分の揮発温度と泡欠陥の発生温度との関係を調べ、揮発性成分が発生する温度領域を低速加熱とすることで泡欠陥の発生が抑制できることを明らかにした。続いて後半では、塗膜の硬化過程が塗膜の発泡に与える影響について、塗膜の粘弾性測定によって検証した。その結果、塗膜の硬化過程では先ず二次元的な架橋が、続いて三次元的な架橋が開始され、この三次元的な架橋が始まる温度が低い樹脂溶液ほど泡欠陥が発生しやすいことを明らかにした。また、樹脂および硬化剤の官能基数の和が大きいほど三次元的架橋が始まる温度が低く、泡欠陥が発生しやすいことを示し、樹脂と硬化剤の選択基準について指針を示した。以上のように、本章では加熱・乾燥工程で発生する発泡のメカニズムを検証し、泡欠陥を抑制する方法について指針を与えることができた。

第六章では、本研究で得られた知見を整理するとともに、プレコート鋼板の課題と可能性について述べ、今後の進むべき方向性について論じ、総括とした。

【参考文献】

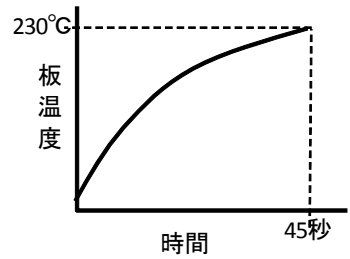
- 1) 上野長治, 岡襄二, 河野隆: 日本鉄鋼協会第 104 回(秋季)講演大会要旨集, p.127(1982)

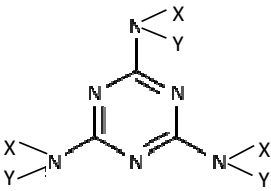
- 2) 古川博康, 金井洋 : 塗装工学, 48(11), 543(2013)
- 3) 金井洋ほか : 塗装技術, 31(8), p.78(1992)
- 4) H. Kanai, H. Kotani, H. Iwakura, S. Koga, and J. Oka: Proceedings of 1st Pacific Coating Forum (Japan Coating Technology Association), pp.198-201 (1995)
- 5) Modern Metals: 34, 45 (1978)
- 6) 植田浩平, 金井洋, 野村広正: 塗装工学, 34(11), 408(1999)
- 7) K. Ueda, H. Kanai, H. Nomura, Y. Sakuma, T. Suzuki, and R. Nishioka: Proceedings of 3rd Pacific Coating Forum, pp.115-118 (1999), 27 Oct - 30 Oct, 1999, Seoul, Korea
- 8) 壺岐島健司ほか : 住友金属, 48(3), 85(1996)
- 9) 金井洋, 岡褰二, 堤正也 : まてりあ, 33(6), 802(1994)
- 10) 吉田啓二, 佐々木健一, 山下正明 : 塗装工学, 34, 396(1999)
- 11) 金井洋, 板原俊英, 岡褰二 : 防錆管理, 36(6), 1(1992)
- 12) 植田浩平, 金井洋 : 第 20 回塗料・塗装研究発表会講演予稿集, p.86(2005)
- 13) 木全芳夫, 野村広正, 金井洋, 長瀬孫則: 第 16 回塗料・塗装研究発表会講演予稿集, p.86(2000)
- 14) 久保祐治, 半谷公司, 児玉真二: 新日鉄技報, 第 391 号, 48(2011)
- 15) 金井洋, 川端伸一, 岡褰二: 塗装工学, 39(5), 166(2004)
- 16) 古川博康, 木全芳夫, 高橋彰, 金井洋, 稲田賢治: 第 18 回塗料・塗装研究発表会予稿集, p.38(2003)
- 17) 平野康雄, 渡瀬岳史 : 神戸製鋼技報, 52, 107(2002)
- 18) 平野康雄, 渡瀬岳史, 満田正彦 : 表面技術, 54, 20(2003)
- 19) 植田浩平, 金井洋, 高橋武寛, 井上郁也 : 表面技術協会第 108 回講演大会要旨集, p.219(2003)
- 20) 貴答豊, 中元忠繁, 今堀雅司 : 神戸製鋼技報, 54(1), 62(2004)
- 21) 野村広正, 金井洋, 高杉政志: 鉄と鋼, 89(1), 196(2003)
- 22) H. Nomura, Y. Kimata, and H. Kanai: Proceedings of GALVATECH'04, p.763-770 (2004), held in Chicago, USA
- 23) K. Yoshida, T. Anyashiki, K. Sasaki and M. Yamashita: Proceedings of GALVATECH '98, p.296 (1998)

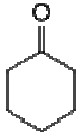
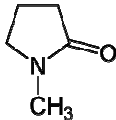
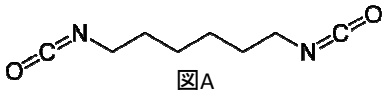
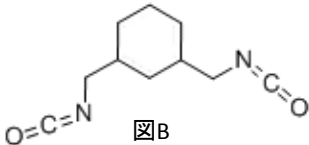

1.7 用語等の定義

本論文では、プレコート鋼板の製造工場や塗装現場等では汎用的に使用されるものの、一般性を欠くと考えられる用語が使用されている。これを配慮して、本章の最後にこれら用語および本論文に関わる塗料成分の構造について、定義等を一括して記載した。

<専門用語、略語一覧>

プレコート鋼板	平板の状態で予め塗装が施された鋼板。家電、建材用途を中心に広く使用されている。
PCM	Pre Coated Metalの略。プレコート金属板。プレコート鋼板の意味で使用されることが多い。
溶融亜鉛めっき鋼板 (GI)	加熱溶融させた亜鉛浴中に鋼板をくぐらせ、その後冷却する方法で製造した亜鉛めっき鋼板。プレコート鋼板の原板として使用されることが多い。トタン。GIはGalvanized Ironの略。
電気亜鉛めっき鋼板 (EG)	亜鉛イオンを含む電解液中で鋼板を陰極として通電させ、鋼板表面に亜鉛を析出させる方法で製造した亜鉛めっき鋼板。プレコート鋼板の原板として使用されることがある。EGはElectrogalvanizedの略。
ガルバリウム鋼板	55%Al-45%Zn合金めっき鋼板。GIと同様の溶融めっきのひとつ。長期耐食性に優れ、建材用プレコート鋼板の原板として広く使用されている。
化成処理	プレコート鋼板における化成処理は、原板と塗装皮膜との密着性を向上させるバインダーの役割を果たすもの。1 μ mに満たないごく薄膜の処理が一般的。古くはリン酸亜鉛処理が広く使用され、その後クロメート処理が主流となったが、毒性により禁止され、現在ではほとんど非クロメート系の処理に置き換わった。
CCT	Cyclic Corrosion Testの略。サイクル腐食試験。
ブロッキング	プレコート鋼板をコイル状あるいは切り板状で重ねて保管したとき、接した塗膜どうしが粘着して剥がれなくなる現象。英語ではsticking。
PMT	Peak Metal Temperatureの略。到達板温度。プレコート塗膜の乾燥温度には、通常PMTが使用される。乾燥時間はPMTまでの到達時間で表す。下図の昇温条件は、PMT: 230°C、PMTまでの到達時間: 45秒の例。 
DSC	示差走査熱量。Differential Scanning Calorimetryの略。
(切断) 端面	プレコート鋼板を切断した端面(切断面)のこと。端面は地鉄がむき出しの状態となる。
端面シール	端面からの腐食を抑制するために、塗料や粘着テープで端面を覆って保護すること。
加工性	プレコート塗膜に亀裂や剥離を生ずることなく、鋼板の変形に追従して加工できる性能のこと。
T曲げ	プレコート鋼板の塗膜の加工性の評価方法。自鋼板と同じ厚さの鋼板をn枚挟んで塗装面を外側に密着折り曲げすることをnT曲げと呼ぶ(n=0,1,2,3,...)。T曲げ部の塗膜の亀裂の程度や、T曲げ部にセロハンテープを貼って勢いよく剥離したときの塗膜の密着性などにより評価する。
耐汚染性	プレコート塗膜を油性インクやカーボンで汚染した後、水や溶剤で容易に拭きとることができる性能のこと。

VOC	揮発性有機化合物。Volatile Organic Compoundsの略。
ホットメルト型接着剤	融点以上に加熱すると流動し、冷却すると固化して接着が完了する熱可塑性接着剤。
(樹脂の)結晶	高分子の鎖の一部に、規則正しく配列された組織を持っている状態のこと。
NMR	Nuclear Magnetic Resonanceの略。核磁気共鳴。固体 ^{13}C -NMRは、核種として ^{13}C を使用する。
T_g	ガラス転移点(温度)
M_n	数平均分子量
M_w	重量平均分子量
ポリエステル樹脂	プレコート用塗料に広く使用されている基本的な樹脂。プレコート用塗料には、 M_n :2000~20000程度のものを使用し、別に添加した架橋剤成分にて硬化、成膜するのが一般的である。使用されるポリエステル樹脂は、硬化のために分子中に複数の水酸基を有することが必須である。分子構造(分子量、分岐度、その他の置換基など)は要求性能に応じて種々選択される。慣習的に $M_n > 5000$ 程度のものを高分子ポリエステルと呼び、高加工性の要求される用途に広く使用される。
メラミン樹脂	<p>プレコート用塗料に架橋剤成分として添加される樹脂。図のような基本構造を有し、反応性置換基(図中のXおよびY)の種類と数によって異なる反応性を示す。代表例として、X、Yが全てCH_2OCH_3であるヘキサメトキシメチル化メラミン(HMMM)が挙げられる。</p> 
ロールコート	最も一般的な塗料の塗布方法。回転するロールにより塗料を被塗物に直接的に塗布する。
カーテンコート	塗料の塗布方法のひとつ。平行に吊した2本のチェーン(エッジガイド)の間で塗料を膜状に自由落下させて塗料のカーテンを形成しておき、被塗物をそのカーテン内を通過させて塗料を塗布する方法。
バーコート	塗装用バーを使用する塗料の塗布方法。実験室レベルの小さい塗装板を作製するのに適している。
XPS	X線光電子分光法。X-ray Photoelectron Spectroscopyの略。試料表面にX線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、試料の構成元素とその電子状態を分析する。
GDS	グロー放電発光分光法。Glow Discharge Spectrometerの略。Arプラズマによりスパッタされた原子を原子発光させることで元素分析を行う。高周波GDSは、有機皮膜等の非導電性試料でも表面分析が可能。
ATR-IR	赤外分光法(Infrared Spectroscopy)の手法のひとつである減衰全反射法(Attenuated Total Reflection)。試料を屈折率の大きい媒質結晶に密着し、試料とATR結晶間で光を全反射させ、試料側に少しだけもぐりこんで反射されてくる吸収スペクトルを得る。
Re (Reynolds数)	慣性力と粘性力との比で定義される無次元数。カーテン塗装においては、 $Re = \rho u d / \mu$ 、 ρ :塗料密度、 u :カーテン落下速度(自由落下)、 d :落下時カーテン厚さ、 μ :塗料粘度 カーテン流量の尺度とみなせる。
Ka (Kapitza数)	表面張力、粘度、及び密度を含む無次元数。Physical Property Number。カーテン塗装においては、 $Ka = \sigma^3 \rho / (g \mu^4)$ 、 σ :塗料の表面張力、 ρ :塗料密度、 g :重力加速度、 μ :塗料粘度
We (Weber数)	慣性力と表面張力との比で定義される無次元数。液膜カーテンでは、 $We = \rho u^2 d / \sigma$ 、 ρ :塗料密度、 u :カーテン落下速度(自由落下)、 d :落下時カーテン厚さ、 σ :塗料の表面張力
わき	塗装欠陥のひとつ。塗料の加熱乾燥時に発生した泡が、成膜後の塗膜中に残存したもの。

シクロヘキサノン	有機溶媒。沸点：155℃。 
ソルベッソ150	市販の芳香族系炭化水素混合溶媒。初留点：183℃。
NMP	N-メチル-2-ピロリドン。有機溶媒。沸点：202℃。 
イソシアネート樹脂	<p>プレコート用塗料に架橋剤成分として添加される樹脂。分子中に複数個のイソシアネート基(-N=C=O)を有し、ポリエステル樹脂の水酸基との間で架橋構造を形成する。例として、ヘキサメチレンジイソシアネート(図A)、水素添加型キシリレンジイソシアネート(図B)を示す。イソシアネート基の反応性をブロック剤でブロックして使用するのが一般的であり、この場合、加熱によりブロック剤が気化・脱離し、反応が開始する。メチルエチルケトンオキシムをブロック剤とした場合の反応を図Cに示す。</p> <div style="text-align: center;">  <p>図A</p>  <p>図B</p> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">  <p>図C</p> <p style="text-align: right;"> $\text{H} - \text{B} = \text{H} - \text{ON} = \text{C} \begin{matrix} \text{Et} \\ \text{Me} \end{matrix}$ MEKオキシム </p> </div>
TBA	Torsional Braid Analysisの略。粘弾性測定法のひとつ。液体→固体、あるいは固体→液体の変化過程での粘弾性挙動が測定できる。
Gr	TBAにより得られる「弾性率比」。室温における初期弾性率に対するある温度での弾性率の比。貯蔵弾性率に相当。
L_0	TBAにより得られる「損失率」。弾性率と損失弾性率の比。 $Tan \delta$ に相当。

第二章 プレコート鋼板の接合技術に関する検討

2.1 緒言

プレコート鋼板を適正に使用するために、プレコート鋼板の利用加工技術の開発は重要なテーマである。利用加工技術とは、プレコート鋼板をいかに効率良く加工し使いこなすかに関わる技術である。利用加工技術のなかでも接合技術は、鋼板ユーザーにとっては最終製品の強度と耐久性に関わる重要問題であり、信頼性の高い接合技術の提案を求める声は極めて強い。プレコート鋼板に適した接合技術を確立することは、プレコート鋼板の普及にとって最重要課題のひとつである。そこで筆者は、プレコート鋼板の接合技術に関して様々な観点から検討を行った。

プレコート鋼板の接合を難しくしている最大の理由は、プレコート鋼板が絶縁物である数十 μm に及ぶ有機樹脂皮膜を有しているため通電せず、溶接ができないことである。溶接は鋼板の基体どうしを溶融し一体化させて接合する方法であるため、溶接の強度や耐久性への信頼感は極めて高く、逆に溶接できないことでプレコート鋼板の採用を躊躇する鋼板ユーザーも珍しくない。比較的信頼感が高いとされる機械的接合方法としてねじ止めがあるが、事前の位置決めのための穴あけなど工程数が多く時間もかかるため、プレコート鋼板の接合方法として決定的なものとはなりえない。そこで本章の前半では、溶接に代わるプレコート鋼板の各種の接合方法として、1 ストロークで簡単に接合が可能な機械接合（3 種類）と、接合形状を最適化すれば高強度接合が可能であると筆者が期待する接着接合（接着剤 2 種類）に着目し、これらによる強度と接合部の耐久性について調べ、使用環境に適した接合方法について検討する¹⁾。

続いて本章の後半では、塗料の代わりに予めホットメルト接着剤をコーティングしたプレコート鋼板の開発成果について述べる²⁾。プレコート鋼板の接合技術は、プレコート鋼板どうしの接合に限定されるものではない。例えば鋼板とその他のシート状部材とを貼り合わせて使用するケースもあり、鋼板ユーザーでは現状、粘着剤の塗布などにかかなりの手間をかけて対応している。このような用途に対しては、接着剤が予め塗布されたプレコート鋼板を適用すれば、工程の簡略化が期待できる。そこで開発したのがホットメルト接着剤をコーティングしたプレコート鋼板である。鋼板の接着剤塗装面と他の接着対象物とを接触させて加熱することにより、別に接着剤や粘着剤を使用することなく簡便に

接着接合を完了できる新発想のプレコート鋼板であり，プレコート鋼板の新たな使用方法を提起するものである。

以上のように本章では，プレコート鋼板の接合技術を中心に，簡便で信頼性の高いプレコート鋼板の使用方法について検討する。

2.2 プレコート鋼板の各種接合方法による接合強度と耐久性

前述のように，プレコート鋼板は絶縁物である有機樹脂皮膜を有するため，事前に塗膜を削り取るなどしないかぎり基本的に溶接できない。またこのようにして溶接した場合でも，溶接部分の樹脂皮膜は無くなり溶接痕がむき出しの状態になり，このままでは耐食性や意匠感が低下するため，部分的な再塗装をしないと最終製品としての価値はなく，これではプレコート鋼板を使用する本来のメリット（塗装が省略できること）が著しく損なわれる。そこで，プレコート鋼板の接合には，かしめやリベットなどの機械的方法による接合が多く用いられている³⁾。しかし，機械的接合方法には，接合する材料表面の摩擦力によって接合強度を確保するものが多く，プレコート鋼板の接合では，有機塗膜の低い摩擦抵抗により接合部が滑って十分な接合強度が確保できない懸念がある。接合方法として採用するには，このような懸念を払拭し十分な強度が長期間にわたり維持できることを確認する必要がある。一方，筆者は，プレコート鋼板の接合方法として接着が有力な接合技術の一つと考えている。接着は面全体での接合であるため，スポット溶接やリベットなどの点接合と比較して接合強度を十分に高くできるためである。しかし，プレコート鋼板の接着接合の場合，機械的接合の場合以上にその耐久性に不安が付きまとう。接合部が腐食環境に晒された場合，接着材の経時劣化による接着強度の低下だけでなく，鋼板の腐食による接合部の破断の可能性も考えられるからである。従って，接着接合においては接合強度の腐食環境下での耐久性を検証しておくことが極めて重要である。なお，西岡らは，プレコート鋼板の接着接合が十分な耐久性を示すことを，高湿度下におけるデッドロード試験等で明らかにしているが⁴⁾，これらの試験は，プレコート鋼板自体が腐食しないことを前提としてなされており，この結果をもって接着接合の信頼性が証明されたとするには不十分である。

以上のような観点から，プレコート鋼板を各種の機械的接合方法により接合した場合の強度を，同じ方法でめっき鋼板を接合した場合の強度と比較し，鋼板表面の摩擦抵抗が接合強度に及ぼす影響について調査する。また，各種機械

的接合や接着接合による接合強度を，スポット溶接による強度と比較する。さらに，各種の接合方法により接合したプレコート鋼板が腐食環境に置かれた場合に接合強度がどのように変化するかを，実際の腐食環境と相関が高いと考えられるサイクル腐食試験を用いて検討する。

2.2.1 実験方法

2.2.1.1 接合強度の測定

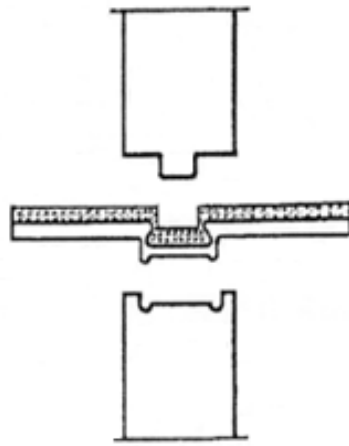
厚さ 0.8mm の溶融亜鉛めっき鋼板(GI)，および GI を原板とするプレコート鋼板を供試材として使用した。プレコート鋼板には，GI の両面に化成処理としてクロメート処理を施し，表面には高加工性のポリエステル樹脂系塗膜 22 μm （下塗り 5 μm ，上塗り 17 μm の 2 コート仕様）を，裏面にはポリエステル樹脂系塗膜 5 μm （1 コート仕様）を標準的な条件で形成したものを使用した。鋼板の材質は，深絞り可能な高加工材 SGCD2（JIS G3302），亜鉛めっきの付着量は片面あたり 60g/m² のものを使用した。

これらの鋼板を，表 1 に示す各種の接合方法と条件により接合した。機械的接合方法として，TOX（リックス（株））⁵⁾，TOG-L-LOC（三洋機工（株））⁶⁾，および打ち込みリベット（福井鋏螺（株））⁷⁾の 3 種類を用いた。これらの機械的接合方法の概念図を図 1 に示した。これらは，1 ストロークで簡単に接合が可能な機械的接合方法であるが，いずれも鋼板表面の摩擦力が接合強度に影響を及ぼす接合方法であり，中でも TOX と TOG-L-LOC は他の連結部材の強度に頼ることなく自身の鋼板表面の摩擦力のみにより強度を維持する方法であるため，その影響が特に大きいと推定される。また，接着接合には，熱硬化型接着剤として一般的な 2 液ウレタン系接着剤（大日本インキ社製）および，接着作業が簡便なポリエステル樹脂系のフィルム状接着剤（東亜合成社製）を用いた。前者は 160 雰囲気の加熱炉で 5 分間，後者は鋼板の温度が 5 秒間で 200 まで上昇する条件（いずれも各接着剤の標準使用条件）でホットプレスにて加熱して接着した。

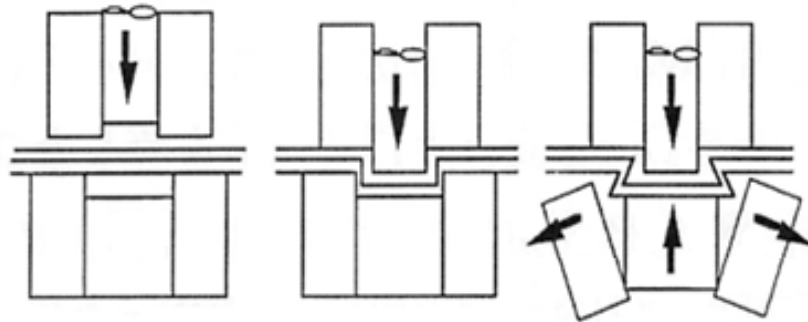
接合強度測定用試験片の形状を図 2 に示した。剥離強度測定用および剪断強度測定用の 2 種類を作製した。2 枚の鋼板を表面どうしが接するように重ね合わせ，機械的接合については重ねしろの中央部を一点接合し，接着接合については重ねしろの全面が接着剤で覆われるように接着した。接着後の接着剤の厚さはいずれも 50 μm となるようにスペーサーを用いて制御した。接着すべき範囲

Table 1 Kinds of joining method investigated in this study.

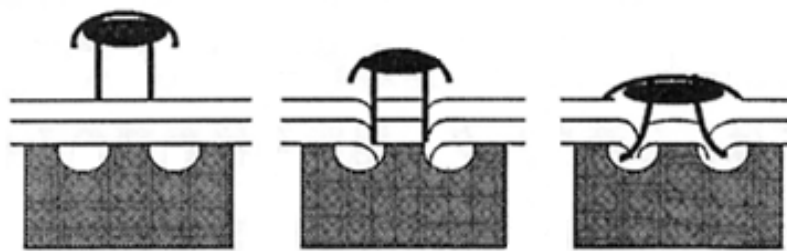
Kinds of joining method		Condition
Mechanical joint	TOX ⁵⁾	Dice diameter: 6.0mm
	TOG-L-LOC ⁶⁾	Dice diameter: 4.6mm
	Self-piercing rivet ⁷⁾	Diameter: 3.6mm (Unichrome plated steel)
Adhesive bonding	2-liquids type urethane adhesive	Adhesive area: 9.0cm ² Heat: 160 degreeC, 5min.
	polyester film adhesive	Adhesive area: 9.0cm ² Heat: 200 degreeC, 5min.
Spot weld bonding		Electrode tip diameter: 4.5mm (CF type)



a) TOX ⁵⁾

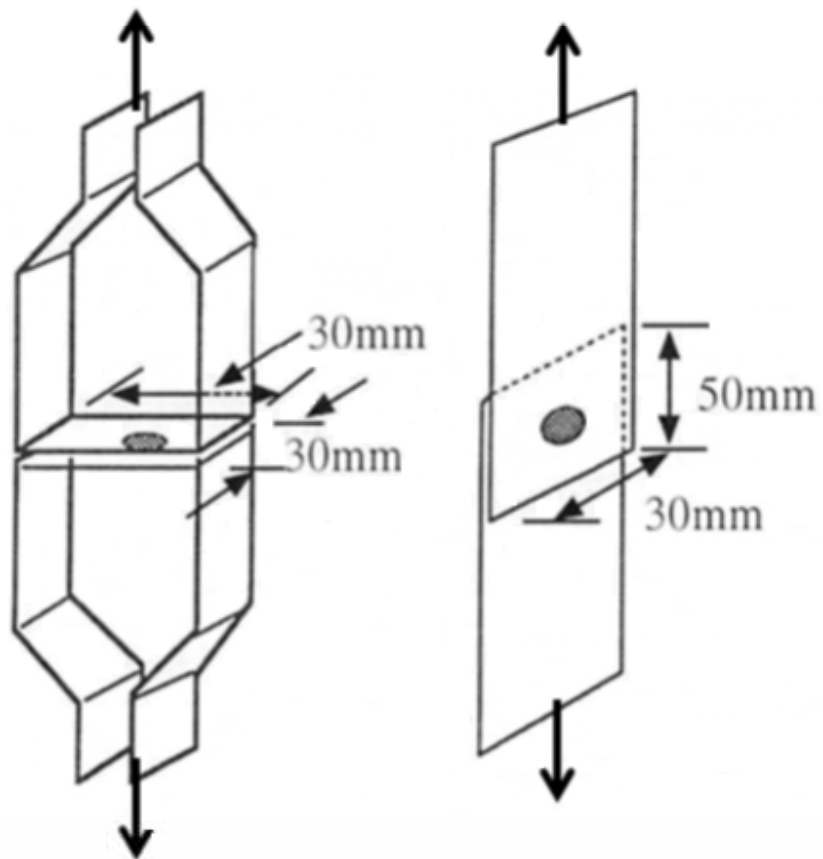


b) TOG-L-LOC ⁶⁾



c) Self-piercing rivet ⁷⁾

Fig.1 Sketches of mechanical joints investigated in this study.



a) for peel strength

b) for shear strength

Fig.2 Sketches of test pieces for measuring joining strength.

以外にはみ出した接着剤は、ステンレス製のスクレイパーで丁寧に除去した。

プレコート鋼板の塗膜の摩擦特性は、平板摺動試験によって調べた⁸⁾。先端径 10mmR の蒲鉾型の摺動子を、プレコート鋼板の塗膜面に 0.24kN の荷重で押し付けながら 150mm/秒の速度で摺動し、その時の摺動方向の応力から摩擦係数を求めた。5 回測定して、その平均値を採用した。

接合強度の測定は、テンシロン引張り試験機（オリエンテック社製 UCT-10T 型）を用いて試験片の引張り試験を行う方法で実施した。引張り速度は、剥離試験では 5mm/秒、剪断試験では 20mm/分とした。1 回の試験における剪断強度および剥離強度の値としては、1 回の測定内で観測される荷重の最大値を採用した。ただし、接着接合の剥離試験については、1 回の測定内で剥離荷重の値が一定期間持続するため、この期間の荷重の平均値を剥離強度として採用した。いずれも試験は 5 回ずつ行い、その平均値を最終的な剪断強度および剥離強度として採用した。

2.2.1.2 接合部の耐久性調査

接合部の耐久性は、厚さ 0.65mm の溶融亜鉛めっき鋼板(GI)に 2.1 節と同じ塗装を施したプレコート鋼板を用いて調べた。鋼板の材質は SGCD2 (JIS G3302)、亜鉛めっきの付着量は片面あたり 45g/m² のものを使用した。このプレコート鋼板を用いて、表 1 に示す条件で図 2 の b)形状の剪断強度試験片を作製した。なお、接着強度試験については、2 液ウレタン樹脂系接着剤のみを使用した。これらの試験片を、端面シールなどをせずにそのまま、図 3 に示すサイクル腐食試験機に投入し、腐食前後の剪断強度を比較した。サイクル腐食試験は 28, 55, 70, および 84 サイクルを実施した。

2.2.2 結果と考察

2.2.2.1 接合強度

プレコート鋼板と溶融亜鉛めっき鋼板の摩擦係数を測定した結果を表 2 に示した。プレコート鋼板の摩擦係数は、表面が 0.143、裏面が 0.128 であった。一方、亜鉛めっき鋼板の摩擦係数は、防錆油を塗布していない状態では 0.5 ~ 0.7 とプレコート鋼板の表面に比べてかなり大きく、またばらつきが大きかった。摺動後のめっき表面には傷が入っており、めっき面の摺動性が悪いために、摺動子によってめっきが削られ、そのために摩擦係数のばらつきが大きいものと考えられる。防錆油を塗布した状態での溶融亜鉛めっき面の摩擦係数は 0.212

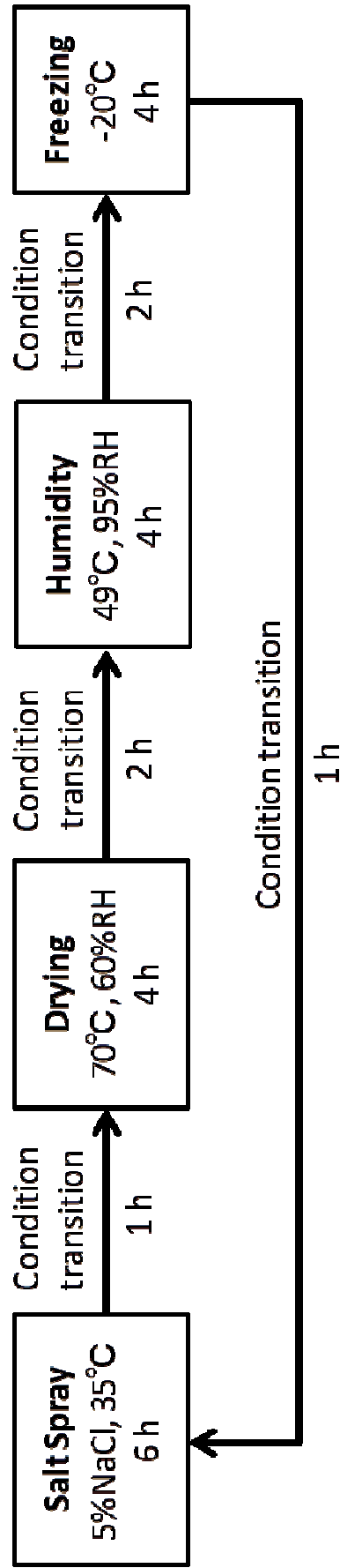


Fig.3 Condition of cyclic corrosion test (CCT) applied in this study.

Table 2 Coefficient of friction of steel sheets investigated in this study.

Kinds of steel sheets		Corrosion prevention oil	Coefficient of friction
Precoated	Front side	Free	0.143
	Back side		0.128
Hot-dip galvanized		Free	0.5-0.7
		Rub	0.212

であった。プレコート鋼板表面の摩擦係数は、防錆油を塗布した状態の溶融亜鉛めっき面に比べても小さいことがわかる。

引張り剪断試験の結果を図 4 に示した。図中、GI+GI はめっき鋼板どうしの接合、PCM+GI はめっき鋼板とプレコート鋼板との接合（PCM の表面側とめっき鋼板とを接合）、PCM+PCM はプレコート鋼板どうしの接合（PCM の表面側どうしを接合）をそれぞれ試験した結果である。機械的接合の場合には、引張り剪断試験においてすべての試験片は接合部の母材が破断しており、破断する以前に接合部が外れることはなかった。接合部は機械的に変形しているため板厚が局部的に薄くなっており、この部分から破断が進むと考えられる。プレコート鋼板の塗膜の摩擦係数はめっき鋼板と比べて小さいため、接合部が滑って抜けることが懸念されたが、今回の試験の範囲ではこのような問題はないことがわかった。

引張り剪断による機械的接合の 1 点あたりの強度は、打ち込みリベットではスポット溶接の約 1/2、TOX や TOG-L-LOC では約 2/5 程度であり、スポット溶接に比べて低かった。

一方、接着接合の剪断強度は、今回の試験では機械的な接合やスポット溶接よりも高かった。接着接合の強度は接着面積に依存するため、この結果を以て接着接合がスポット溶接よりも高い剪断強度を持つと結論することはできないが、接着接合では剪断方向の強度は比較的容易に上げることができるといえる。接着接合の場合の破断は、接着剤と塗膜との界面での剥離は皆無であり、接着剤または塗膜の凝集破壊によって起こっていることから、接着剤とプレコート塗膜との密着性は十分に高いレベルであると考えられる。また、接着剤の種類による強度差は小さかった。

剥離強度の試験結果を図 5 に示した。剥離試験においても、機械的な接合部が滑って抜けた試験片は見られず、いずれも母材の破断が発生した。このことから、剥離方向の力に対しても、プレコート塗膜の摩擦係数が小さいことによる強度の低下（めっき鋼板どうしの接合時に対する）は無いといえる。

打ち込みリベットを除き、剥離強度は剪断強度よりもかなり低い値となっている。この傾向は、西岡らが報告しているように²⁾、特に接着接合で著しかった。この理由は、接着接合の場合には試験片の形状から考えて、剥離進行時にかかる応力が、剥離先端部近傍の極めて狭い面積に集中するためと考えられる。打ち込みリベットでは、剥離強度が他の機械的接合や接着接合に比べて高く、ス

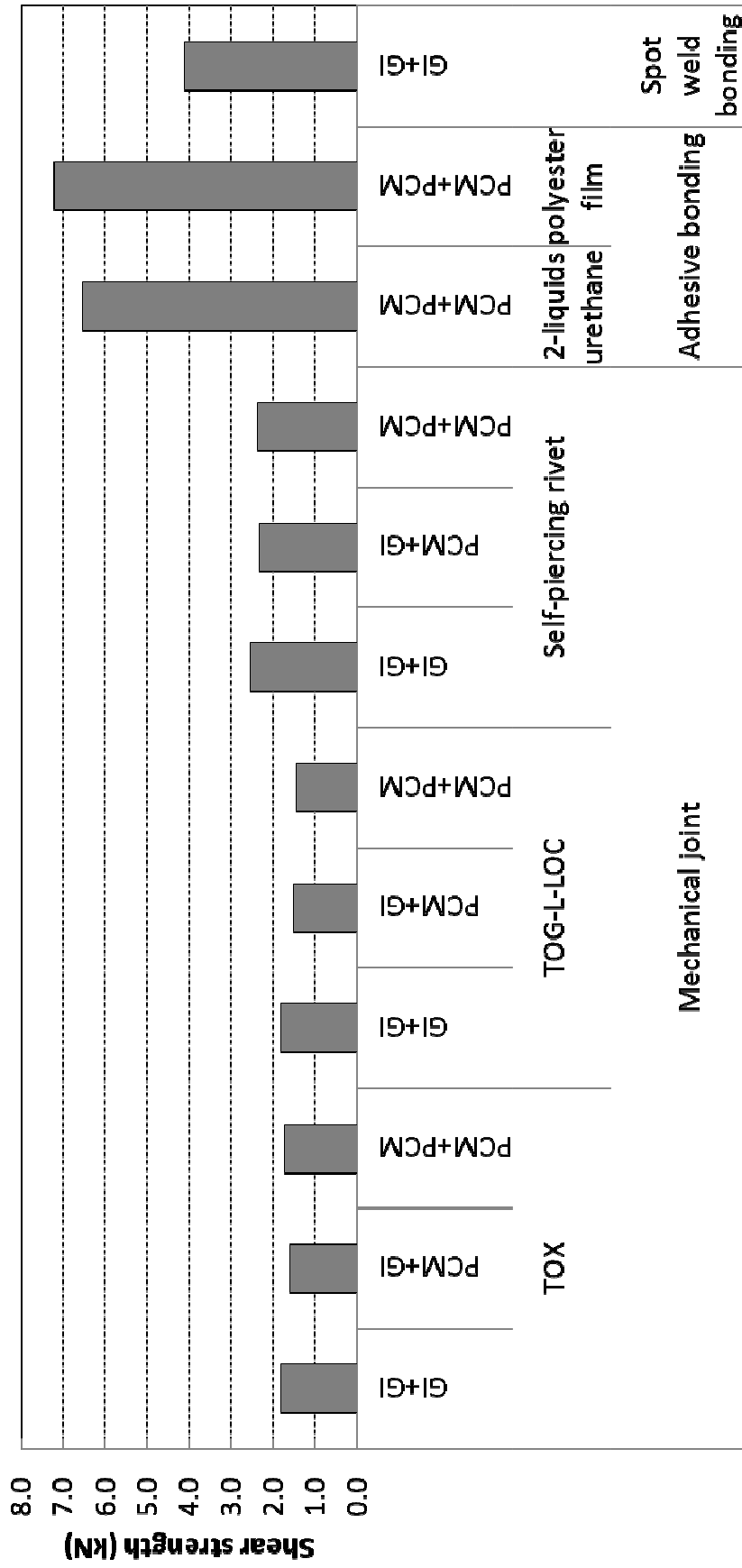


Fig.4 Shear strength of every joining method investigated in this study.

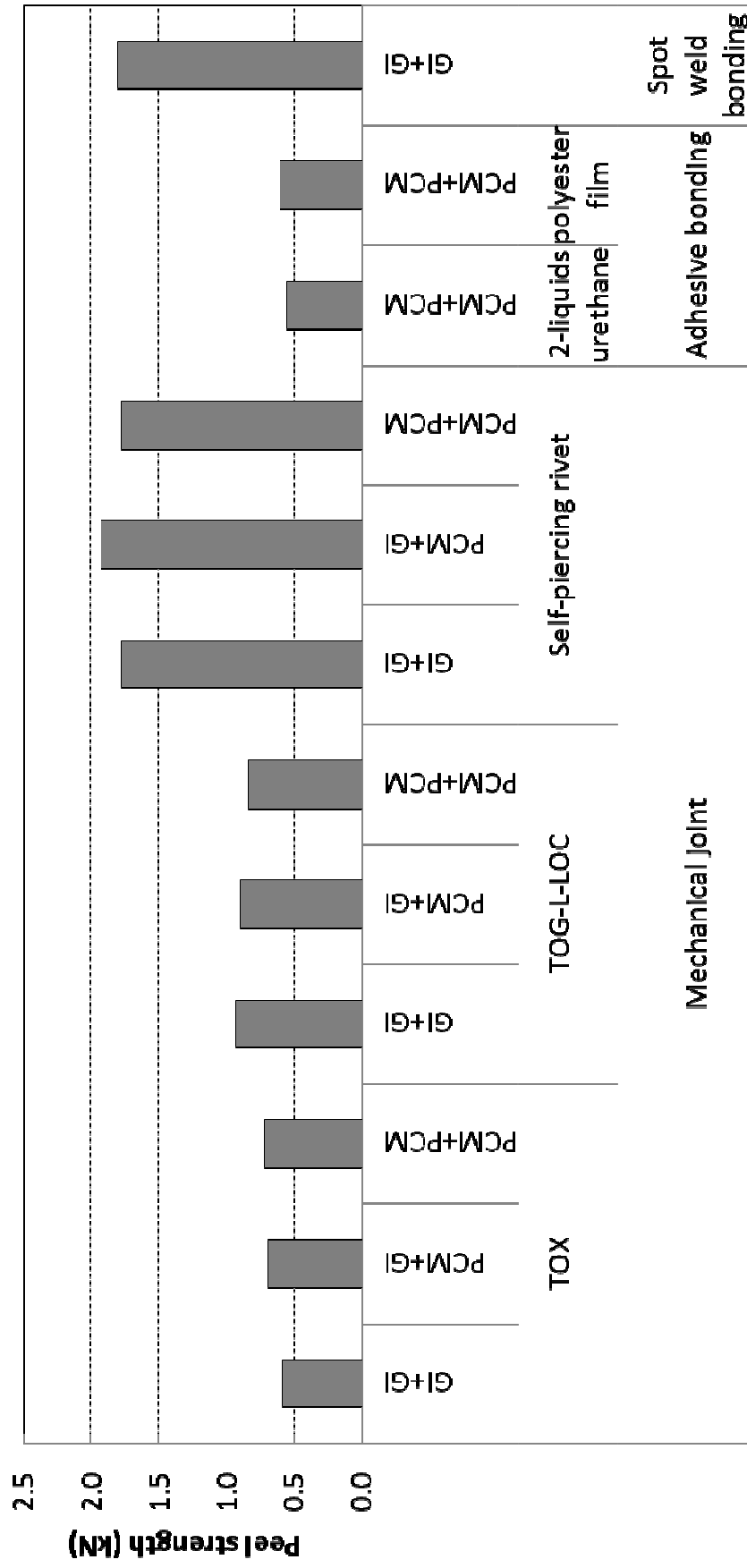


Fig.5 Peel strength of every joining method Investigated in this study.

ポット溶接と同等であった。また、剪断強度と剥離強度との差が小さいことも打ち込みリベットの特徴である。TOX や TOG-L-LOC の剥離強度は、スポット溶接の約 1/2 から 1/3 程度であった。

以上のように、潤滑性のある有機皮膜が表面に形成されているプレコート鋼板を機械的に接合しても、めっき鋼板どうしを組み合わせた場合と同等の強度が得られ、機械的な接合部が抜けて外れることもないことから、プレコート鋼板の表面の滑りやすさのために機械的な接合強度が低下する心配は少ないことが明らかになった。また、機械的接合の剪断強度や剥離強度は、打ち込みリベットの剥離強度を除いてスポット溶接よりも低いので、スポット溶接と同じ接合強度を得るためには接合点数を増やすことが必要であると考えられる。接着接合は、剥離強度に比べて剪断強度が大幅に高い特徴を持つので、剪断方向に力がかかるように接合部の形状を設計することでその特徴が活かせると考えられる。

次に、板厚が接合強度に及ぼす影響を調べるために、板厚が 0.65mm および 0.8mm の溶融亜鉛めっき鋼板を原板とするプレコート鋼板をそれぞれ機械的接合、接着接合した試験片を作製し、それらの剪断強度を比較した。図 6 にその結果を示した。板厚が 0.65mm のものを用いると、0.8mm のものに比べて、機械的接合の剪断強度、接着接合の剪断強度ともに約 15～20%低下した。機械的接合による試験片の破断は鋼板母材の破断によって起こっており、0.65mm 材でも接着部が抜けて分解することはなかった。プレコート塗膜の摩擦係数が低い影響は、ここでも見られなかった。

0.65mm の鋼板は、0.8mm の鋼板に比べて板厚および断面積が約 20%小さいので、破断部分の母材の板厚もほぼ同様の比率関係となっていると考えられ、剪断強度も約 20%低くなると予想されたが、試験の結果はこの予想とほぼ一致している。一方、接着接合の場合には、接着剤あるいは塗膜の凝集破壊によって破断が起こっており、剪断強度に及ぼす板厚の影響は小さいように思われる。しかし、実際には接合部には引張り応力の他に曲げモーメントが働くため、鋼板の曲げ強度の影響があり、板厚の薄い場合のほうが剪断強度が低くなったと考えられる。

2.2.2.2 接合の耐久性

プレコート鋼板どうしを接合した試験片をサイクル腐食試験機に投入した時の剪断強度の変化を、図 7 に示した⁹⁾。機械的接合では、サイクル腐食試験 55

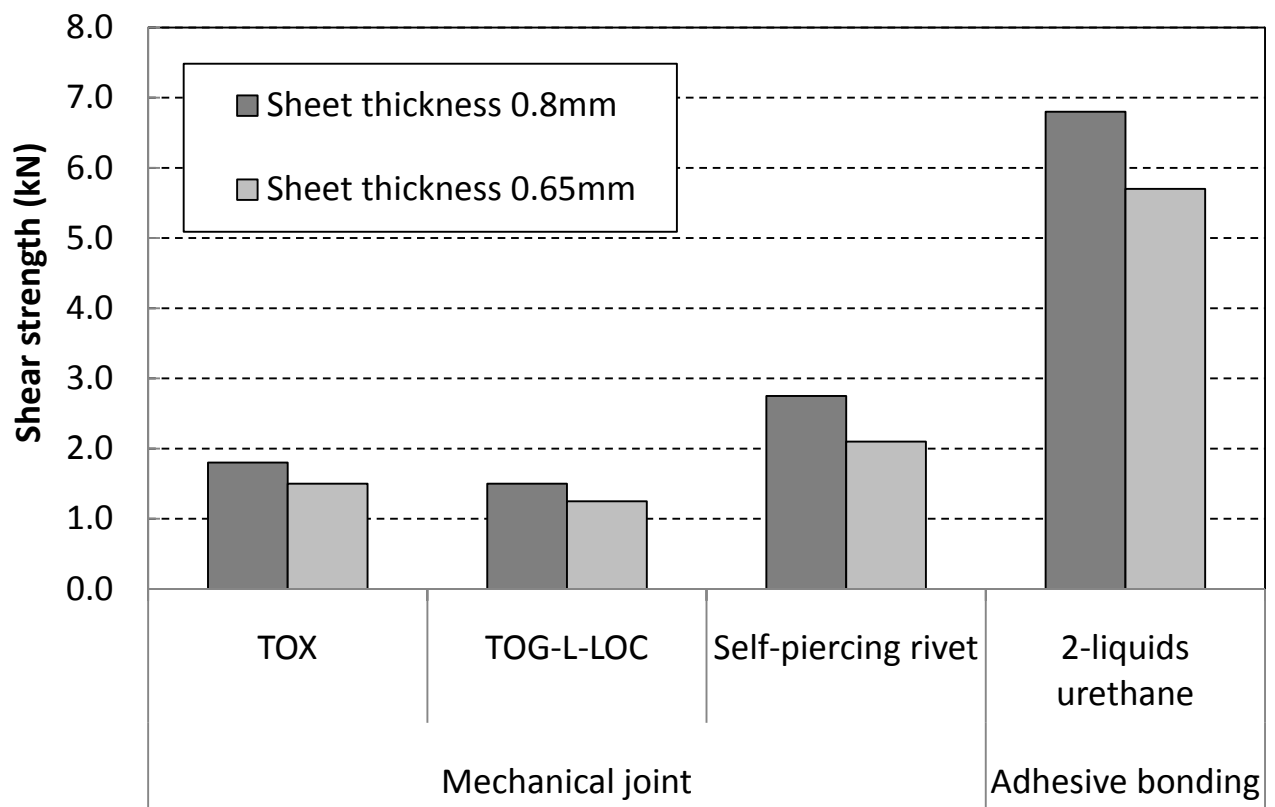


Fig.6 Comparison of shear strength (PCM-PCM) by difference of PCM sheet thickness.

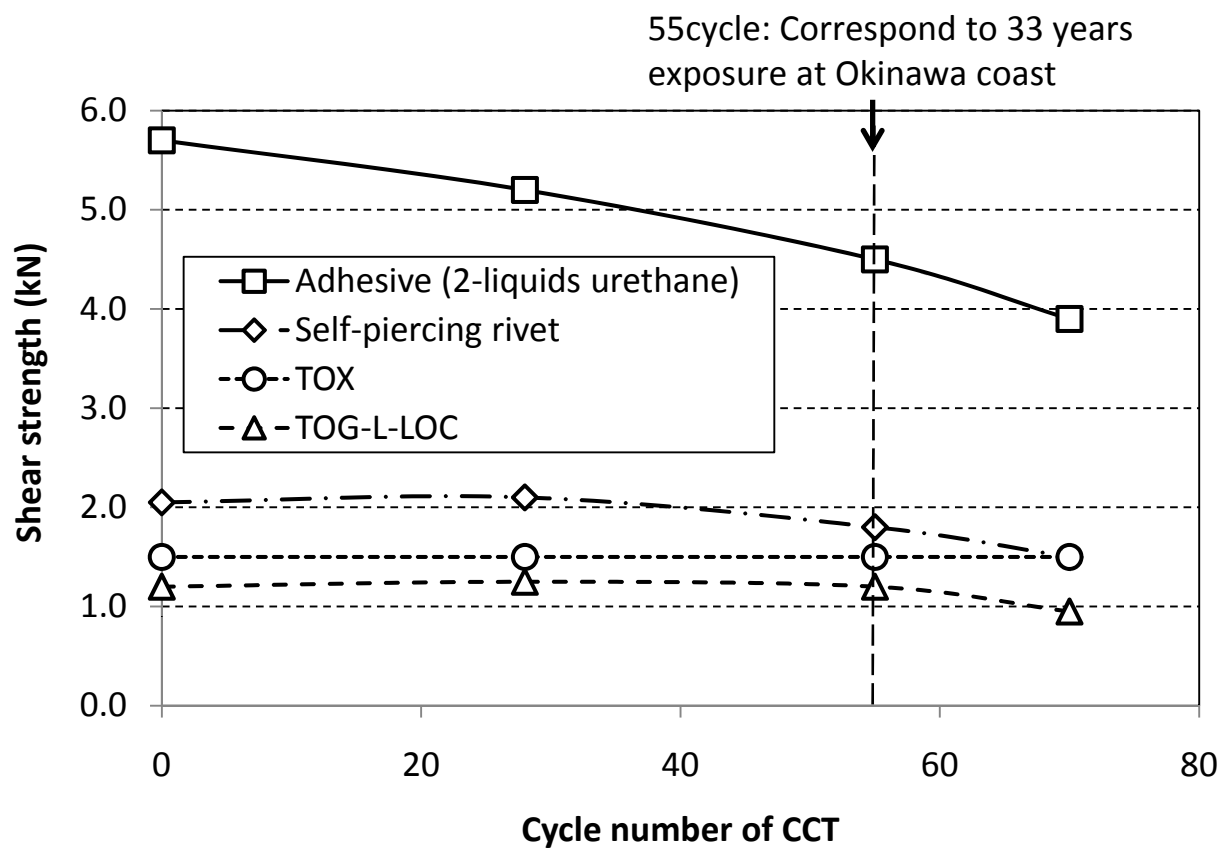


Fig.7 Change of shear strength of every joining method after cyclic corrosion test. (PCM sheet thickness: 0.65mm)

サイクルまで剪断強度はほとんど変化せず、70 サイクルでやや強度が低下した。84 サイクル後には接合部以外の場所で破断が起こり、接合部の強度は測定できなかった。70 サイクルまでの強度試験では、破断はすべて接合部の母材が破壊されることで起こっており、接合部が外れることによる破断はなかった。70 サイクルの腐食試験では、鋼板の端面部からの腐食はかなり進行しているが、図 2 の b) に示したように機械的な接合部は端面から離れており、端面からの腐食の影響は受けにくかった。また、機械的な接合部の塗膜は加工を受けて薄くなっており、このような加工部の耐食性は、加工部の塗膜の健全性に依存することが知られている¹⁰⁾。今回の試験では、いずれの機械的接合方法についても、加工の厳しい部分の塗膜に、目視観察および 10 倍ルーペによる観察で亀裂は見られなかった。加工部の塗膜の健全性が確保されていたため、接合部の母材の耐食性が維持されたものと考えられる。

今回実施したサイクル腐食試験は、5 サイクルが沖縄の海岸地区での曝露 3 年に相当することが報告されており¹¹⁾、55 サイクルは 33 年間の曝露に相当する。このことから、今回の試験は剪断強度に限定された結果ではあるが、機械的接合部は実用的には十分な耐久性を持つことが示されたと考える。接合部の端面からの距離や、接合部の塗膜の健全性を考慮すれば、プレコート鋼板が使用できる環境下である限り、機械的接合部の耐久性が問題となることは無いと考えられる。

一方接着接合では、腐食の進行とともに剪断強度が低下しているが、これは接着強度そのものの低下に起因するものではなく、プレコート鋼板の切断端面部（切断ままの状態で鉄地がむき出しになっている）から母材のめっきの塗膜下腐食が進行することが原因であると考えられる。そのように考える根拠は以下のとおりである。引っ張り試験後の破断面を観察すると、初期には接着面積の全面にわたって接着剤あるいは塗膜の凝集破壊が発生しているが、腐食試験後の試験片では、サイクル数が増加するに従いプレコート塗膜と（腐食した）めっき層との界面で剥離する部分が増加する。この界面剥離部分は、プレコート鋼板の切断端面近傍に存在し、中央の健全な接着部分（接着剤あるいは塗膜の凝集破壊部分）を取り囲むように分布している。サイクル数が増加するに従い、健全な接着部分の面積は、周囲から侵食され徐々に小さくなっていく。この接着面積の減少が剪断強度の低下に相当していると考えられる。一方、周辺のプレコート塗膜とめっき層との界面剥離部分では、塗膜とめっき表面との密

着性は完全に失われている（塗膜が剥離している）ため、剪断強度には全く寄与しない。

以上のように、接着接合においては、プレコート鋼板の切断端面からの母材の腐食の進行によって塗膜とめっき層との密着性が低下することも破断の要因となってくる。西岡らの試験結果⁴⁾と今回の結果を併せて考えると、腐食の進行による接着有効面積が少なくなることを考慮した設計、例えば初期の接着面積を広く設定したり、接着部位がプレコート鋼板の切断端面から十分に離れた構造とすることなどにより、接着接合は実用上十分な耐久性を確保できる接合方法であるといえる。

最後に、プレコート鋼板の接合部の耐久性に対する接着剤や塗膜の劣化の影響について触れておきたい。実環境を想定した因子による接着剤や塗膜の劣化の影響については、今回の CCT の結果に含まれているものいえる。また、紫外線等による接着剤や塗膜の耐候劣化の影響も考えられるが、いずれの接合方法においても接合部の接着剤や塗膜に直接光が当たることはなく、耐候劣化の影響は無視できると考えられる。以上により、接合部の耐久性に関して接着剤や塗膜の劣化の影響は問題ないものといえる。

2.2.3 小括

プレコート鋼板を機械的接合あるいは接着により接合した場合の接合強度について調べた結果、塗膜が潤滑性を持つ有機物であることによる機械的接合強度の低下は見られなかった。また接着接合は高い剪断強度を持つことが特徴であることがわかった。接合形状の適正化により高強度確保が期待できる。さらに、接合部の耐久性を腐食の観点から調べた結果、プレコート鋼板が通常使用できる環境であれば、機械的接合、接着接合ともに十分な耐久性を有することが確認された。

2.3 接着剤塗布型プレコート鋼板の開発

前節では、接着接合が十分に信頼性の高い接合方法となりうることを示したが、プレコート鋼板の接合技術は、プレコート鋼板どうしの接合に限定されるものではない。例えば鋼板とその他のシート状部材とを貼り合わせて使用するケースがあり、鋼板ユーザーでは、粘着剤の塗布に多大な手間をかけて対応している現状である。また接着剤を使用する場合でも、接着剤の準備や塗布、さらには接着剤の硬化が完了するまでの部材の固定など、実際には接着接合は煩雑な作業である。そこで、塗料の代わりに予めホットメルト接着剤をコーティングしたプレコート鋼板を着想した。これは、接着剤塗装面と被塗物とを接触させ加熱することにより、他に接着剤を使用することなく簡便に接着接合を完了できることを狙った、新発想のプレコート鋼板である。ホットメルト接着剤を使用することで、接着剤塗布時のたれの心配はなく、また温度が低下すれば接着剤が再固化するため、長時間にわたって位置を固定する必要もない。加熱方式として IH（高周波誘導加熱）を使用すれば、数秒程度の短時間接着も可能である。また、接着剤面を片面とし、反対面には潤滑鋼板に使用される潤滑性皮膜¹²⁾を施せば、プレス油を塗布することなく成形加工が可能となり、これにより塗油・脱脂工程省略による作業の効率化、脱脂剤不使用による環境問題の解決といったメリットも期待できる。片面に接着剤、反対面に潤滑皮膜を施したプレコート鋼板を使用した場合に、鋼板ユーザーにて省略できる諸工程を図 8 に示した。この需要家では、エアコン室外機内のコンプレッサー周りに組み込む防音用部材（成形された鋼板にフェルト付きゴムシートを貼り付けたもの）を製造する際に、フェルト付きゴムシートのゴム表面に粘着剤を塗布し、粘着面に一時的に離型紙を貼り付けておき、成形された鋼板表面に接着する際に離型紙をはがして貼り付ける、という一連の作業をすべて手作業で行っていた。しかし、新開発のプレコート鋼板を使用することで、IH による加熱工程のみ追加されたものの、粘着剤の塗布工程をはじめとする多くの工程を省略することができ、大きなコストダウンが可能となった。

この鋼板の開発に当たって課題となったのは、プレコート鋼板の表面塗膜と裏面塗膜が粘着して剥がれなくなる問題であった。通常プレコート鋼板は、コイル状あるいは切り板状に重ねられて出荷され、その後鋼板が使用されるまでの間、鋼板の表裏面が相応の圧力下で接した状態で保管される。実際に鋼板を使用する際にコイルをほどくか、切り板を 1 枚ずつ取り出す際に、鋼板が粘着

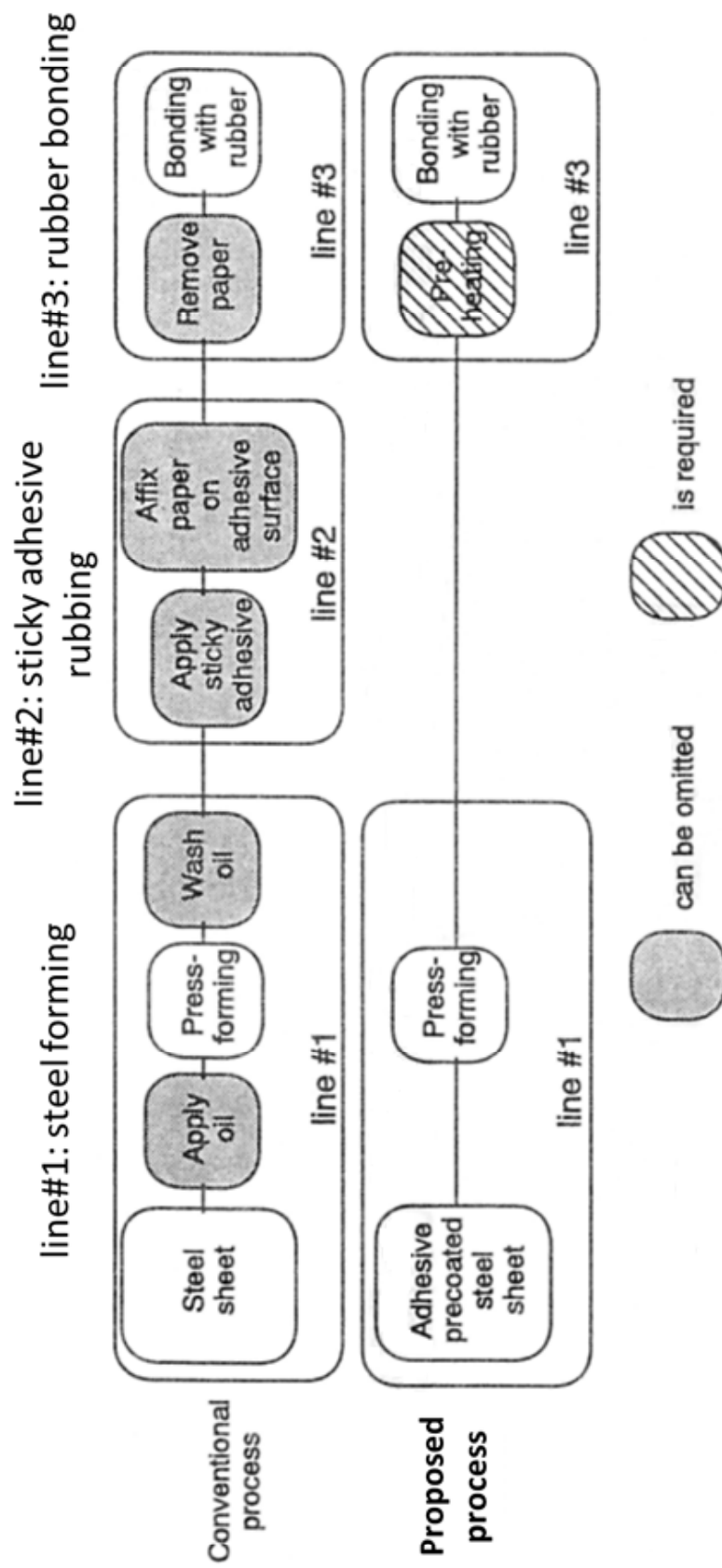


Fig.8 Comparison between conventional process and proposed process.

して剥がれないという問題が生ずることがある。この現象はブロッキング（英語では sticking）と呼ばれ、架橋剤により塗膜を硬化させた一般的なプレコート塗膜（熱硬化性樹脂塗膜）でも軽度ではあるが高温時に発生することがある。しかし、本開発鋼板で形成される塗膜は、加熱により流動化し接着性能を発現させることが目的なので、樹脂を架橋剤で架橋させることができず、未架橋の樹脂皮膜（熱可塑性樹脂皮膜）であることが必要である。未架橋であるがゆえに、ブロッキングに関しては不利であることが予測された。一般的なプレコート鋼板に使用される樹脂を硬化剤成分未添加で塗布・乾燥させた場合、常温でも粘着し、激しくブロッキングを発生させることがわかっている。

そこで、この問題を解決する方法として、接着剤としてナイロン樹脂系の接着剤を選択し、その高い結晶性により常温での非粘着性を担保することを発想した。樹脂が結晶化することにより、未架橋であっても樹脂の流動性が抑制され、常温でのブロッキングが抑制されることを期待した。また、適度な加熱温度により接着性を生じさせるためには、ナイロン樹脂の融点を考慮して選択する必要がある。融点が低すぎると鋼板保管倉庫内で気温が上昇した程度で粘着性が生じブロッキングが発生する危険性が生じ、逆に高すぎると接着接合の際に必要以上に高温加熱することが必要になる。そこで、融点が 100 ～ 150 程度のナイロン樹脂系接着剤を探索し、1 種類が条件に合致したのでこの接着剤を今回の開発検討に使用した。その結果、接着剤の結晶性を適切に制御することにより、一般的には相反する接着性と耐ブロッキング性（英語では stick resistance）とを両立させ、目的のプレコート鋼板を開発することに成功したので、その検討内容について解説する。なお、接着剤の選定に際して事前検討として、ナイロン樹脂系以外のホットメルト接着剤 6 種類（ポリエステル系 4 種類：融点はそれぞれ、115-225、127、115-125、および 120、ポリエチレンテレフタレート系：融点 150、およびアクリル系：融点 170）について、耐ブロッキング性を確認したが、いずれも不良であったことを記しておく。

2.3.1 実験方法

2.3.1.1 供試材

厚さ 0.8mm の溶融亜鉛めっき鋼板（亜鉛付着量：片面あたり 60g/m²）を脱脂後、片面に化成処理として塗布型クロメート処理（クロム付着量：60mg/m²）し、その上層に、表 3 に示す組成の異なる 4 種類の接着剤溶液を、それぞれ乾燥膜

Table 3 Adhesive samples to investigate their stick resistance, rubber bonding property, and functioning time.

Adhesive	Solvent	(w%)	Resin	Hardener
A	Benzyl Alcohol Xylene	60 40	Nylon type *1	Epoxy *3
B	Benzyl Alcohol Solvesso 100	80 20	Nylon type *1	Epoxy *3
C	Benzyl Alcohol Xylene	60 40	Nylon type *1 Epoxy type*2	Epoxy *3
D	Benzyl Alcohol Xylene	60 40	Nylon type *1	Not added

*1 Mw ≒ 30000, m.p. : 95 ~ 130°C

*2 Mw ≒ 5000

*3 Mw ≒ 300

厚で $5\mu\text{m}$ となるようにバーコーターにて塗布し、熱風オーブンにて加熱乾燥した後、水冷した。4 種類の接着剤溶液 A ~ D に使用した基本樹脂はいずれも共通であり、分子量が約 30000、融点が $90\sim 130$ （融点に幅がある）のナイロン樹脂（東亜合成社製 FS-175SV10）である。接着剤溶液 A、B、及び C には、耐ブロッキング性の確保を考慮して、完全には硬化しない程度の量（0.5 質量%）のエポキシ硬化剤（分子量約 300）を添加している。ホットメルト接着剤であっても、接着性能に悪影響を及ぼさない程度の微量の硬化剤成分を添加することは一般的である。接着剤溶液 A に対して接着剤溶液 B は、低温保存時の樹脂析出を想定して溶解性の高いベンジルアルコールを多く含む溶剤に変更したもの、接着剤溶液 C は、接着剤層の原板との密着性向上のため比較的高分子量のエポキシ樹脂（エポキシ硬化剤とは異なる、分子量約 5000）を 10 質量%添加したものである。一方、接着剤溶液 D は、エポキシ硬化剤を含まない完全なホットメルト接着剤としたものである。加熱条件は、いずれの接着剤溶液についても、到達板温度（PMT）を 125、150、175、200、225、および 250 とし、PMT に 45 秒間で到達するように設定した。

また、鋼板の裏面には潤滑皮膜を施すことを想定し、接着剤面と潤滑皮膜面とが密着した場合の耐ブロッキング性試験を行うために、潤滑皮膜を施した鋼板も作製した。潤滑皮膜としては実用化されているものを適用した¹⁰⁾。潤滑皮膜は以下のように作製した。前述のクロメート処理した溶融亜鉛めっき鋼板に、潤滑塗料を乾燥膜厚で $1\mu\text{m}$ となるようにバーコーターにて塗布し、熱風オーブンにて加熱乾燥した。加熱条件は、PMT175 に 45 秒間で到達するように設定した。なお、本実験では接着剤面の耐ブロッキング性を比較することが目的であるため潤滑被膜の加熱条件をこの 1 条件に固定したが、実際の製品として製造される場合は、当然ながら接着剤面と同一の条件で（両面同時に）加熱されることになる。

2.3.1.2 性能評価試験

(1)耐ブロッキング性

接着剤塗布鋼板および潤滑鋼板をそれぞれ $80\times 90\text{mm}$ の大きさに切断し、バリを除去した後、接着剤面と潤滑皮膜面とを $80\times 80\text{mm}$ が重なるように十字型に重ね合わせ、ホットプレスにて、温度 50、荷重 50kgf/cm^2 の条件で 24 時間加熱圧着した。その後加熱と加圧をやめ、室温まで自然冷却してから手で剥離し、その密着性の程度により 3 段階で耐ブロッキング性を評価した。耐ブロ

ッキング性が良好な順に、手で容易に剥離でき接着剤面に痕跡が残らないもの、手で剥離できるが接着剤面に痕跡が残るもの、剥離時に鋼板が変形し接着剤面に痕跡が残るもの、の3段階とした。

(2) ゴム接着性

接着用部材として、エアコン室外機のコンプレッサー周りの防音シートに使用されるオレフィンゴムを使用し、このゴムと鋼板の接着剤面との接着性を以下の方法で評価した。50×100mmに切断した接着剤塗布鋼板の接着剤面に、25×40mmに切断した厚さ2mmのオレフィンゴムを重ね、鋼板-ゴム接触部の荷重が0.15kgf/cm²になるように加圧しながら、高周波誘導加熱装置(IH)にてPMT170に7秒間で到達する条件で加熱融着させた。その後加熱と加圧をやめ、室温まで自然冷却してから手で剥離し、その時のゴム接着性を3段階で評価した。ゴム接着性が良好な順に、ゴムの凝集破壊率が90%以上のもの、70～90%のもの、70%未満のもの、の3段階とした。

(3) プレコート鋼板の保存安定性

PMT175で乾燥させた各種の接着剤塗布鋼板(A～D)を室温にて放置し、以後定期的に前述のゴム接着性試験を実施した。接着性能が低下してゴムの凝集破壊率が70%未満になるまでの時間にて評価した。

2.3.2 結果と考察

2.3.2.1 各種の性能

(1) 耐ブロッキング性およびゴム接着性

接着剤塗布鋼板(A～D)の耐ブロッキング性およびゴム接着性を評価した結果を図9～12に示す。耐ブロッキング性は乾燥温度が上がるほど低下する傾向が見られる。接着剤A、B、およびDは、乾燥温度が175を超えると耐ブロッキング性が低下するのに対し、接着剤Cは175で既に耐ブロッキング性が低下する。この理由は、原板との密着性付与剤として添加した分子量5000のエポキシ樹脂の粘着性の影響が現れたものと考えられる。

一方、ゴム接着性は、エポキシ硬化剤を添加した接着剤A～Cではいずれも高温乾燥時に低下する傾向が見られる。これは、硬化剤を添加したものを高温で乾燥させると、接着剤自体が硬化し、樹脂の融点以上に昇温しても樹脂の流動が起こりにくくなり、接着性が失われるためであると考えられる。エポキシ硬化剤を添加していない接着剤Dではこの傾向は顕著でない。また、125 乾

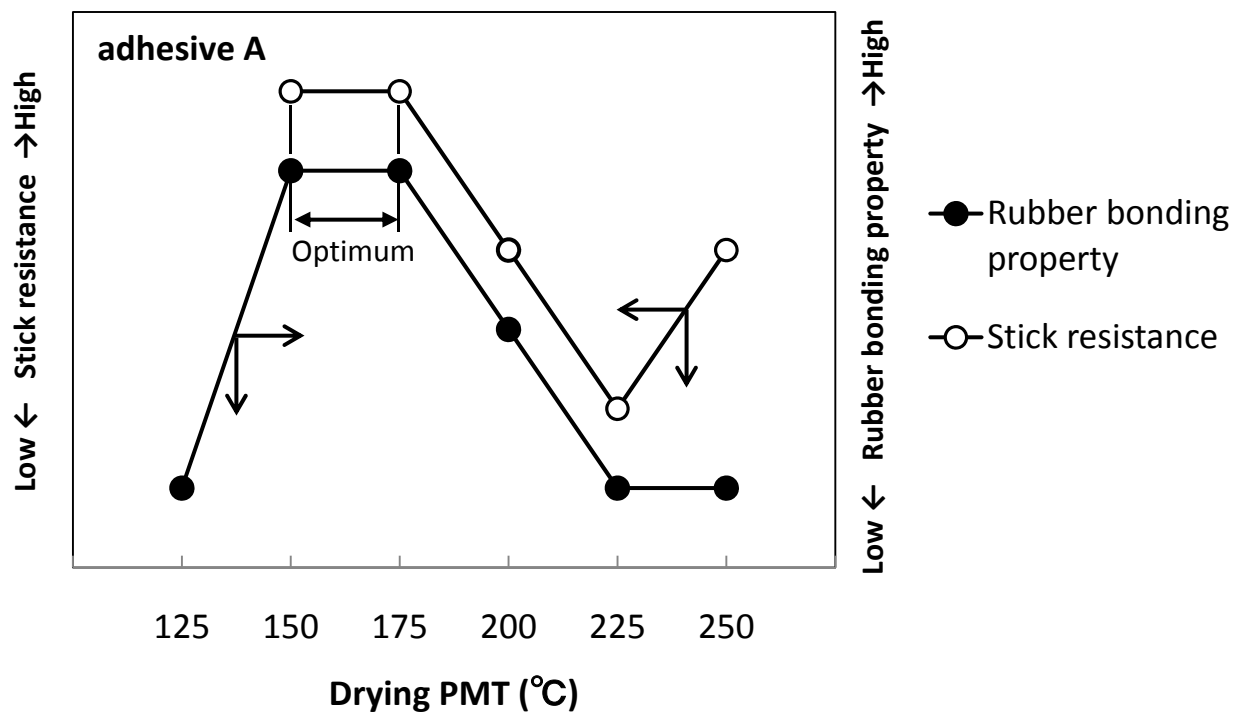


Fig.9 Effect of drying PMT on stick resistance and rubber bonding property. (adhesive A)

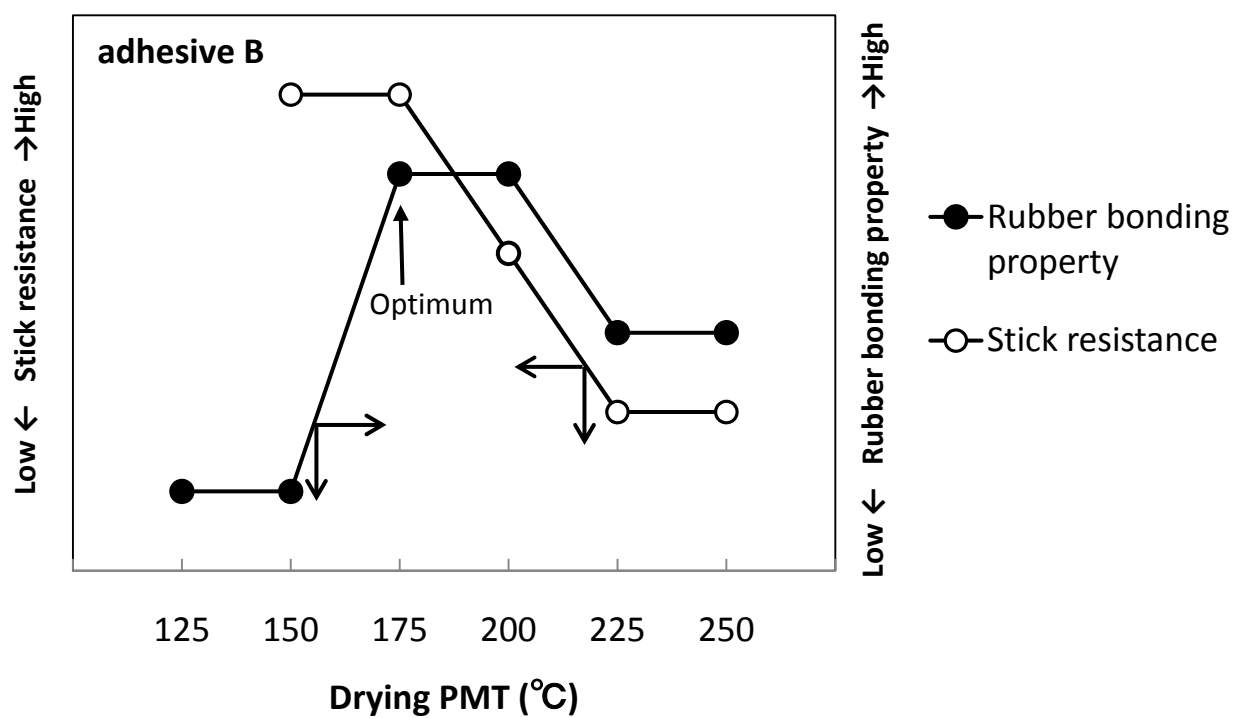


Fig.10 Effect of drying PMT on stick resistance and rubber bonding property. (adhesive B)

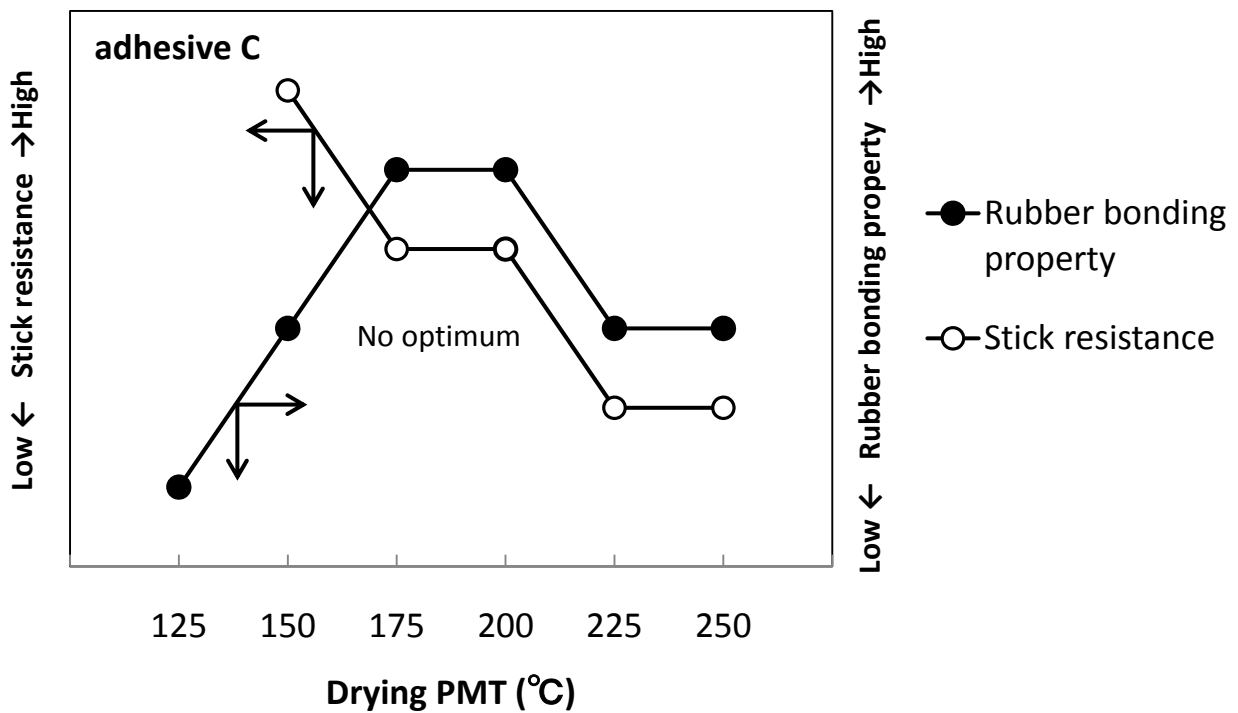


Fig.11 Effect of drying PMT on stick resistance and rubber bonding property. (adhesive C)

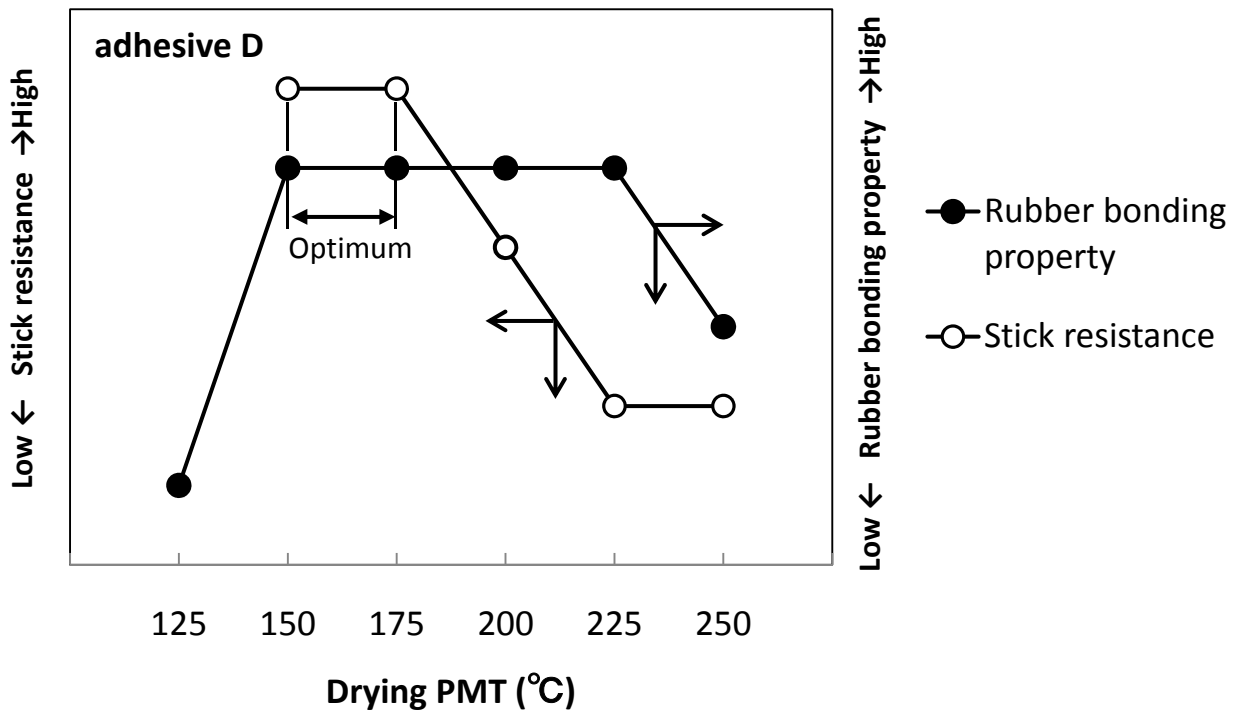


Fig.12 Effect of drying PMT on stick resistance and rubber bonding property. (adhesive D)

乾燥時にすべての接着剤でゴム接着性が低いのは、この温度では溶剤が塗膜内に残留しており、170℃でのゴム接着時に蒸発してゴムとの接着性を物理的に妨げるためであると考えられる。接着剤 B では乾燥温度が 150℃でもゴム接着性が低い、これは高沸点溶剤であるベンジルアルコール（沸点:205℃）の組成比率が高いため、溶剤が残留しているためであると考えられる。なお、ゴムの凝集破壊以外の部分の剥離形態は、いずれも接着剤-ゴム間の界面剥離であった。

以上の結果より、耐ブロッキング性とゴム接着性がともに極めて良好である最適乾燥温度領域が存在するのは接着剤 A、B、および D であり、その温度範囲は接着剤 A および D で 150～175℃、接着剤 B では 175℃近辺のみである。接着剤 C では最適乾燥温度領域は存在しない。

(2) プレコート鋼板の保存安定性

接着剤塗布鋼板（A～D）ゴム接着性の経時的変化を図 13 に示す。各鋼板の保存可能期間は、A、B、および C が 20 日未満、D が 1 年以上であった。エポキシ硬化剤を添加したものは経時により硬化が進み、短期間でゴム接着性が失われるものと考えられる。

2.3.2.2 各種の製造条件の検討

以上の検討結果から、長期保存性に優れ、かつ最適乾燥温度領域の広い接着剤 D が最も実用的であると判断し、接着剤 D を使用することを前提に詳細な製造条件を検討した。

(1) 化成処理

化成処理種類の適用範囲を広げるため、プレコート鋼板の化成処理として一般的な塗布型クロメート処理およびリン酸亜鉛処理について検討した。塗布型クロメート処理については、付着量がクロム量で 60mg/m²（標準）のものに加えて、コスト削減を期待して 10mg/m²のものを追加した。これらの化成処理板を原板とし、2.3.1 項にて述べた方法により接着剤 D を塗布し PMT175℃で乾燥し、各種の接着剤塗布鋼板を作製した。T 曲げ剥離法、エリクセン 7mm 押し出し、および円筒カップ絞り試験にて、接着剤皮膜の原板への密着性を評価した結果を表 4 に示す。これより、いずれの化成処理でも実使用上問題ない加工密着性が得られることがわかった。ただし、塗布型クロメート処理では、付着量が減少すると T 曲げ加工部密着性が低下する傾向が見られた。

(2) 膜厚

接着剤 D の膜厚が乾燥膜厚で 2、3、4、および 5 μm になるようにバーコー

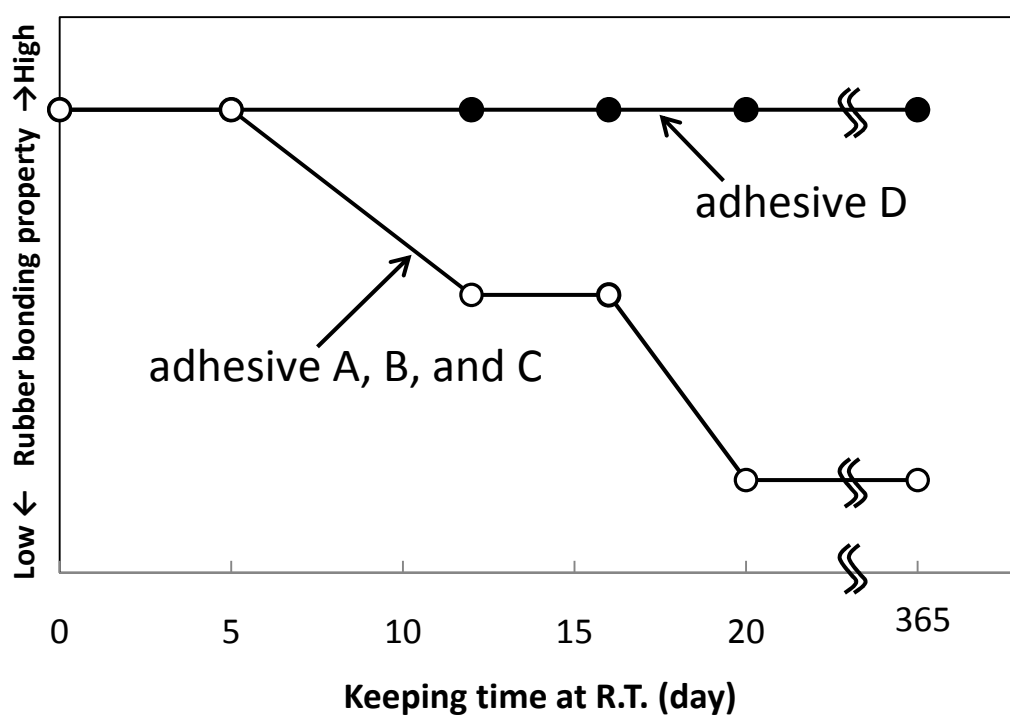


Fig.13 Change of rubber bonding property of every adhesive as a function of time.

Table 4 Formability of PCM used each pretreatment.

Formability test	Chromate (60mg/m ²)	Chromate (10mg/m ²)	Zinc phosphate
T-bend and taping	3T~4T	5T	3T~4T
Erichsen (7mm)	no crack no peel	no crack no peel	no crack no peel
Cup drawing *	no crack no peel	no crack no peel	no crack no peel

* Drawing ratio: 1.8, Die corner radius: 3.0mm

トにて塗布し、2.3.1 項にて述べた方法により PMT175 で乾燥し、接着剤塗布鋼板を作製した。これらの鋼板について 2.3.1 項にて述べた方法でゴム接着性を評価した結果を表 5 に示す。これより、良好な接着状態を得るには、接着剤皮膜の厚さが $3\mu\text{m}$ 以上必要であることがわかった。接着剤の厚さが薄いと良好なゴム接着性が得られないのは、ゴム表面の凹凸を十分に埋め、ゴム表面の接着面積を確保するのに十分な接着剤の絶対量が不足するためであると考えられる。

2.3.2.3 高温乾燥時の耐ブロッキング性低下の推定原因

2.3.2.1 で、耐ブロッキング性は PMT が高くなるほど低下することを述べた。接着剤 D を用いてこの理由を考察する。サンドペーパーで適度に表面を荒らしたテフロンシートを鋼板表面に貼り付け、そこに接着剤 D をバーコートで塗布し、150、175、200、225、および 250 で乾燥・水冷し、成膜した接着剤皮膜をテフロンシートから剥離する方法で、接着剤のみの膜試料を作製した。これらの膜試料について、セイコー電子工業社製 DSC200 型熱分析装置にて、DSC（示差走査熱量）測定を行った。温度範囲は 20 から 300 とし、昇温速度は 20 /分とした。その結果得られた DSC スペクトルを図 14 に示す。

乾燥温度が 150 では、90 付近に結晶の融解を示す吸熱ピークが 1 本現れている。乾燥温度が 175 になると 40 付近に別の吸熱ピークが現れ、乾燥温度が上昇するにつれてこのピークは徐々に大きくなっている。乾燥温度が 225 では 110 付近にさらに別のピークが出現し、乾燥温度が 250 になると、40 と 110 に 2 つの極値を持つ吸熱ピーク形状となった。これより、高温乾燥時に耐ブロッキング性が低下する原因として、2 つ考えられる。第 1 は、樹脂の相分離である。樹脂の融点は一般的に分布を持っており、初期には均一の結晶を形成していた融点の異なる樹脂が、一旦高温になって冷却される際（すなわちプレコート鋼板が製造される際）に相分離し、それぞれの結晶が形成された可能性がある。そして、相分離した低融点成分（すなわち融点 40 の樹脂成分）の性質が顕在化し、耐ブロッキング性の評価温度である 50 では融点以上となるため、耐ブロッキング性が低下したものと考えられる。加熱による樹脂の相分離については、同様の現象が、分岐構造の異なるポリエチレン樹脂の混合体において報告されている¹³⁾。第 2 は、樹脂の結晶性の低下である。図 14 の吸熱ピークの面積（吸熱量）を乾燥温度ごとに測定し、乾燥温度と吸熱量との関係を調べた結果を図 15 に示す。乾燥温度が 200 を超えると吸熱量が低下している。

Table 5 Effect of adhesive thickness on rubber bonding property.

Adhesive thickness	Peeled shape of rubber
$2\ \mu\text{m}$	Interface peeling (between rubber and adhesive)
$3\ \mu\text{m}$ $4\ \mu\text{m}$ $5\ \mu\text{m}$	Coherent rupture of rubber

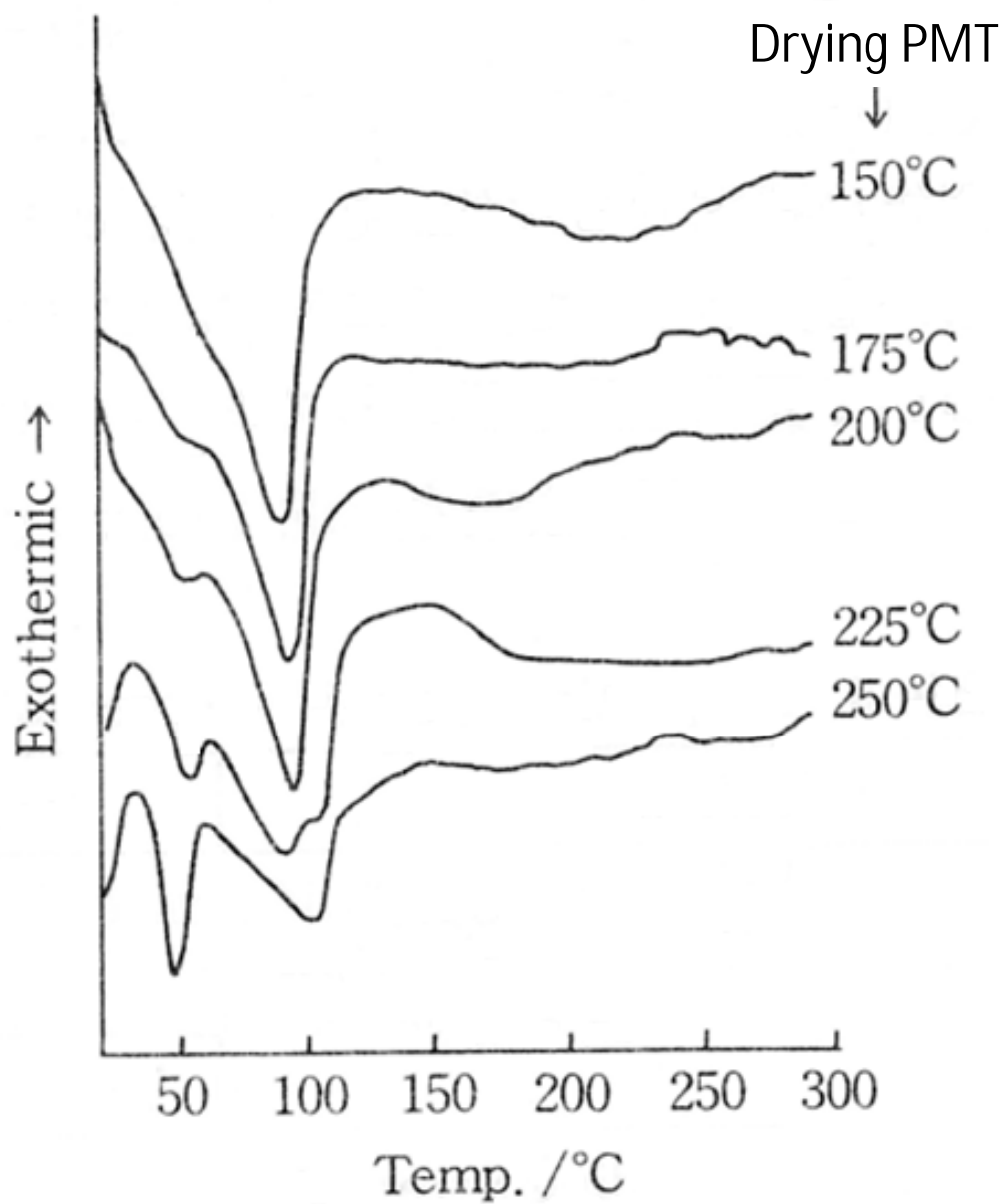


Fig.14 DSC peaks of free films dried at 150 ~ 250 as PMT.

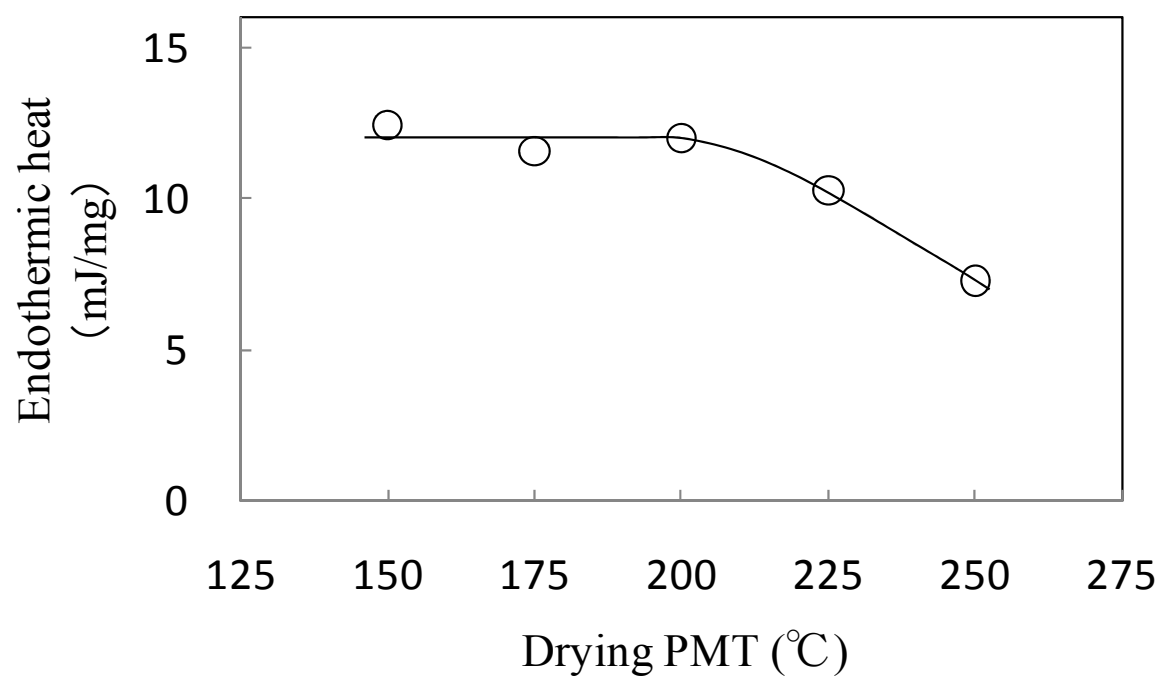


Fig.15 Relation between drying PMT and endothermic heat.

吸熱量は樹脂の結晶化度を意味するので、乾燥温度が高いと樹脂の結晶性が低下することがわかる。非晶質部分が多いほど融点以下での流動性は高いため、高温乾燥時に非晶質部分が増加したことにより耐ブロッキング性が低下したものと考えられる。

2.3.3 実製品への適用検討

本プレコート鋼板を実製品に適用するにあたり、表 6 に示すような条件で塗装材を作製し、前述のオレフィン系ゴムシートを用いて種々の試験を行った。ある鋼板ユーザーの本鋼板に要求する性能、その試験条件、および試験結果をまとめて表 7 に示す。すべての項目について要求性能を満たしており、十分適用可能であることがわかった。

この新鋼板は、プレコート鋼板の実機塗装ラインにおいても問題なく製造できることを確認した。その際、使用した接着剤溶液 D は、接着剤溶液 B のように溶解性の高いベンジルアルコールを多く含む溶剤を使用していないが、懸念された低温保存時の樹脂析出の問題は見られなかった。

この新鋼板は、エアコン室外機の防音シート貼り付け用途に採用され、実用化した。

2.3.4 小括

鋼板表面にあらかじめ接着剤を塗布したプレコート鋼板を開発した。耐ブロッキング性を確保するため、結晶性の高いナイロン系接着剤を使用した。バインダーおよび硬化剤の接着性、耐ブロッキング性、および保存性に及ぼす影響を検討し、これらの性能を同時に満足させるのに最適な系を見いだした。また、接着剤の乾燥温度が高すぎると、接着剤樹脂の結晶状態が変化し、耐ブロッキング性が低下することを見出し、乾燥温度の最適化を行った。本鋼板の接着剤と反対面に潤滑皮膜を施し、プレス油なしでプレス成形が可能なプレコート鋼板を完成させた。コスト削減や環境対策などの課題を解決するのに役立つものと期待できる。

2.4 結言

本章では、プレコート鋼板を使用する場合に避けることのできない接合問題に取り組み、様々な観点から検討を行った。先ず、各種の機械的接合方法や接

Table 6 Applied making conditions of adhesive coated PCM for practical use.

Substrate	0.6mmt Hot –dip galvanized
Pretreatment	Dry –in –place type chromate (60mg /m ²)
Adhesive film	Nylon type (Mw:30000) 4 μ m
Lubricating film	Epoxy resin with polyolefin wax 1 μ m
PMT	170°C

Table 7 Properties of new proposed adhesive coated PCM.

Performance		Test method	Result	Demanded level
Adhesive	Bonding strength with substrate	Erichsen(7mm) and taping	No peel	No peel
		T-bend and taping	4T	5T
	Bonding Strength with rubber	Peeling by hand	Area ratio of rubber coherent rupture>90%	>80%
	Bonding Strength with rubber at high temperature	Vertically leaving of bonded sample for 20 sec. in 170°C	No displacement of rubber	No displacement of rubber
	Storage stability	Rubber bonding test after leaving in 30°C for 3 months	Area ratio of rubber coherent rupture>90%	>80%
Lubricate	Bonding Strength with substrate	Erichsen(7mm) and taping	No peel	No peel
Total	Drawing	Drawing ratio:1.8, corner R:3mm, BHF:3 ton and taping	Drawable and no peel	Drawable
	Stick resistance	Hot press(50°C, 50 kg /cm ² , 24hrs) and peeling by hand	Easily peeling and no trace	Easily peeling
	Bonding Strength with rubber after stick resistance test	Peeling by hand	Area ratio of rubber coherent rupture>90%	>80%

着接合は，その特性を理解したうえで使用すれば，通常のプレコート鋼板を接合する方法として，耐久性を含めて十分適用可能な接合技術であることを明らかにできた。またこれまでのプレコート鋼板の概念を越え，塗膜自体に接着機能を付与した新発想のプレコート鋼板も開発することに成功し，実用化にまで到達できた。本章にて明らかにした内容は，プレコート鋼板を利用するうえで有用な知見となることが期待できる。

【参考文献】

- 1) 古川博康，金井洋，本田和彦，野村広正，西岡良二：塗装工学, 36, 4(2001)
- 2) 古川博康，金井洋，西岡良二：塗装工学, 33, 67(1998)
- 3) 川本清四郎，村上碩哉，江波俊明：プレス技術, 33(7), 101(1995)
- 4) 西岡良二，岡裏二：溶接学会誌, 59(2), 69(1990)
- 5) リックス株式会社：TOX 技術資料
- 6) 三洋機工株式会社：Tog-L-Loc 技術資料
- 7) 福井鋌螺株式会社：打込みリベット技術資料
- 8) 森下敦，宮内優二郎，金井洋：塗装工学, 33(11), 430(1998)
- 9) 本田和彦，野村広正，西岡良二，古川博康：材料とプロセス, 2, 647(1989)
- 10) 高杉政志，岡裏二，渡辺秋男：防錆管理, 35(1), 1(1992)
- 11) 西岡良二，野村広正，植田浩平，山崎隆生，金井洋：材料とプロセス, 9, 1284(1996)
- 12) 金井洋，平武敏：プレス技術, 第 33 巻第 8 号, p34(1995)
- 13) 神戸博太郎：熱分析, p82, 講談社サイエンティフィク(1975)

第三章 プレコート鋼板の塗膜性能に及ぼすメラミン樹脂反応率の影響

3.1 緒言

前章ではプレコート鋼板の接合技術を中心に、簡便で信頼性の高いプレコート鋼板の利用方法について論じたが、これらはプレコート鋼板の特定の用途や用法に限定したものであった。本章では、より一般的な使用形態において問題となる塗膜の基本性能について検討する。

プレコート鋼板のトップコート塗料としては、高分子ポリエステル／メラミン樹脂硬化系塗料が最も広く使用されていることは先に述べた。メラミン樹脂は塗膜中で硬化剤として働き、そのメラミン樹脂の塗膜内での状態がプレコート鋼板の加工性等の塗膜性能に大きく関わってくる。よって、塗膜中でのメラミン樹脂の状態を正確に把握することは重要である。ここで言うメラミン樹脂の塗膜中での状態とは、メラミン樹脂の存在分布状態および反応率の両方によって決まるものである。しかし、高分子ポリエステル／メラミン樹脂系塗膜中のメラミン樹脂の解析事例としてはこれまで、吉田らによる、塗膜の染色によって断面方向からメラミン樹脂の塗膜中での分布状態を顕微鏡観察した例¹⁾および、金井らによる、メラミン樹脂由来の窒素元素の濃度分布を XPS, 高周波 GDS, ATR-IR 等によって解析した例²⁾など、いずれもメラミン樹脂の塗膜中での存在分布を調べたものしかなかった。確かにメラミン樹脂の塗膜中での存在分布を調べることは重要である。例えば、表層にメラミン樹脂が濃化したような傾斜構造を有するプレコート塗膜が、加工性と耐汚染性とを両立しやすいことを明らかにした研究³⁾や、表層にメラミン樹脂が濃化すると耐汚染性が向上するとともに接着剤との接着性が低下することを明らかにした研究³⁾などが知られており、これらの解析は、機能性塗膜の機能発現メカニズム解明の一手段として有用であると考えられる。

一方、メラミン樹脂の反応率は、プレコート鋼板の製造現場にとって重要な知見を与えるものあると考えられる。プレコート鋼板を製造する際には、塗膜の乾燥条件として、PMT (Peak Metal Temperature : 鋼板の最高到達温度) の値で管理するのが一般的である。PMT を一定にできれば、乾燥炉特性や加熱条件が変動しても、得られる塗膜の基本性能は大きくは変化しないという経験則に基づいている。実際にプレコート鋼板の連続塗装ラインでは、場合に応じたライン速度の変更や乾燥炉の熱風条件の変更などを余儀なくされることが多々

あり、現実的に制御しうる塗膜の乾燥条件として、PMT はたいへん好都合である。しかし、要求される塗膜性能が高度になるにつれ、性能のばらつきが無視できなくなってきた。例えば、加工性（塗膜が未硬化であるほど良好な傾向）と耐汚染性（塗膜が硬化するほど良好な傾向）の両立が要求される場合、両性能はトレードオフの関係にあるため、乾燥条件を厳密に制御し、性能のバランスを図る必要がある。このような目的において PMT だけで塗膜の硬化の程度を一元的に管理するには無理がある。そこで、プレコート塗膜の性能を決定づける普遍的な指標を定め、この指標に影響を及ぼす乾燥条件を調べることで、制御すべき乾燥条件を明らかにしたいと考えた。そこで筆者が有望な指標として着目したのが、メラミン樹脂反応率である。ただし、ここでのメラミン樹脂反応率は、「アセトン抽出法」にて測定される従来のメラミン樹脂反応率とは異なる。アセトン抽出法とは、塗膜中から未反応成分を溶媒抽出し、溶媒乾燥後の重量測定によって未反応成分量を算出する方法である。従来法では、メラミン樹脂 1 分子が有する 6 個の反応性置換基のうち反応した個数が区別できないため、1 個でも反応するとメラミン樹脂反応率は 100% と算出される。そこで筆者は、メラミン樹脂反応率を、メラミン樹脂の全反応性置換基数に対する反応済み置換基数の比率と再定義した。しかし、高分子ポリエステル／メラミン樹脂系塗膜中のメラミン樹脂反応率を測定する方法はなかった。メラミン樹脂の反応の解析例としては、メラミン樹脂の自己縮合反応による構造変化を固体 ^{13}C -NMR により解析した Andreis らによる研究が知られている⁴⁾。これはメラミン樹脂単体による縮合生成物を解析したものであり、高分子ポリエステル樹脂が共存しメラミン樹脂と高分子ポリエステル樹脂との反応も起こっている塗膜の解析に、そのままでは適用できない。 ^{13}C -NMR のメラミン樹脂由来のピーク位置がポリエステル樹脂由来のピーク位置と多くが重なっているため、塗膜中のメラミン樹脂の定量には検討が必要である。そこで筆者は先ず、高分子ポリエステル／メラミン樹脂系塗膜の直接的分析による測定方法の開発を検討し、塗膜の固体 ^{13}C -NMR 測定によるメラミン樹脂反応率の測定方法を確立した⁵⁾。次に、この測定方法を用いて、加熱条件を各種変化させた塗膜について比較した。その結果、メラミン樹脂反応率と T 曲げ試験による加工密着性との良い相関が見られ、従来説明のつかなかった加工密着性の序列が、新たに定義したメラミン樹脂反応率により厳密に序列化できた⁵⁾。また、これによりプレコート鋼板の操業条件を決定するための指針が得られた。

なお、固体 ^{13}C -NMR 測定に着目した理由について触れておく。測定対象である塗膜を溶媒に溶解すると、塗膜の本来の状態での分析ができない可能性があるため、固体 NMR を使用することが望ましいと考えた。核種としては、天然存在比が高く高感度測定ができる ^1H -NMR を使用することが考えられるが、固体 ^1H -NMR では双極子の相互作用が大きくピーク分離が難しい。近年では装置の改良により固体 ^1H -NMR の分解能は向上してきているが、広い化学シフト範囲を持つ ^{13}C -NMR の分解能レベルには到達できていない実状である。また、固体 ^1H -NMR では極めて小さなサンプル缶による測定が必須であるなど特殊な装置が必要であるのに対し、固体 ^{13}C -NMR では汎用の装置が使用できるメリットもある。 ^{13}C -NMR は ^1H -NMR と比較して感度の低さは否めないが、実用上許容できる程度であり、固体 ^{13}C -NMR が最も本研究に適していると考えた。Andreis らがメラミン樹脂の解析に固体 ^{13}C -NMR を使用したのも、同様の理由によるものと考えられる。

3.2 供試材

原板として、0.6mm 厚の溶融亜鉛めっき鋼板 (GI) を使用した。前処理としては、塗布型クロメート処理を施した。プライマー塗料としては、大日本インキ (株) 製のプレコート用汎用プライマー塗料を、乾燥膜厚にして $5\mu\text{m}$ をバーコート塗布し、 $\text{PMT}220^\circ\text{C}\times 30$ 秒で乾燥させた。その上層に、表 1 に示すトップコート塗料を、表 2 に示すようにオーブンの種類、乾燥温度 (PMT)、乾燥時間 (PMT までの到達時間)、乾燥膜厚などの条件を種々変化させて塗布・乾燥し、各種の供試材を得た。なお、Lab1 および Lab2 オーブンはいずれも同一の熱風乾燥式オーブンを使用し、熱風温度および風速を種々変化させて所定の乾燥条件を得た。一方 Line オーブンは IH および熱風併用型のオーブンである。

3.3 実験

①乾燥前 (未反応) の塗料固形分の採取

表 1 のトップコート塗料をガラス板上に薄く塗り広げ、常温で 3 日間乾燥させ溶剤を除去し、数 100mg 程度の塗料固形物を得た。

②乾燥後 (反応後) の塗膜の採取

表 1 のトップコート塗料を用いて 3.2 節にて作製した各種の供試材について、それらのトップ塗膜を、新たに作製したヤスリ形式の専用治具 (図 1) にて研磨

Table 1 Composition of paint for top coat

Composition	Amount
Linear-type high-molecular weight polyester (Tg: 25 °C, Mn: 16000~18000)	42.4 wt%
Hexamethoxymethylmelamine	14.1 wt%
Dodecylbenzenesulfonic acid (blocked by triethylamine)	1.1 wt%
Titanium oxide (white pigment)	42.4 wt%

Table 2 Heating conditions of top coat film.

Oven	PMT(°C)	Heating time up to PMT (sec.)	Dry film thickness/ μm
Lab 1 (Laboratory oven 1)	190, 210, 230, 250	45	20
Lab 2 (Laboratory oven 2)	195, 220, 250	35	20, 30, 20(without primer)*
Line (Line oven)	210, 230, 250	35	20

*) PMT 220 °C only

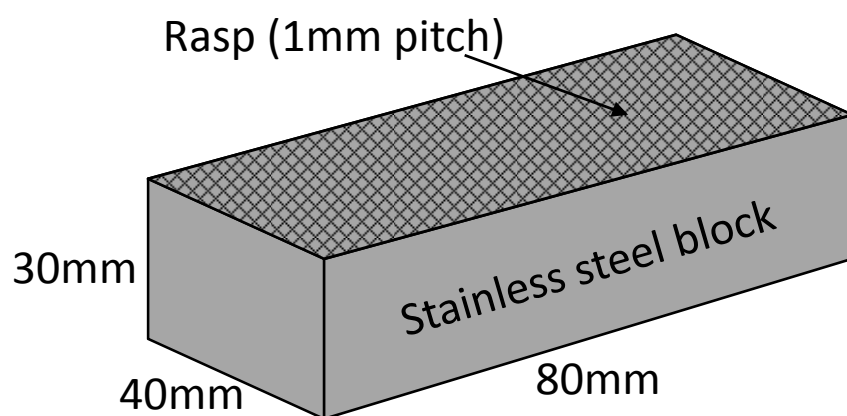


Fig.1 Prepared tool for scraping coating film

し、それぞれ数 100mg 程度の塗膜固形物（粉末）を採取した。

③固体 ^{13}C -NMR スペクトルの測定

①及び②で得られた固形物をそれぞれ固体 NMR 用試料管に詰め、固体用核磁気共鳴装置にて ^{13}C -NMR スペクトルを測定した。各供試材はいずれも別試料にて $n=3$ で測定した。NMR 測定には Chemagnetics 社製 CMX-300 を用いた。水素核の共鳴周波数は 300.53MHz、炭素核の共鳴周波数は 75.57MHz である。測定に際し用いた炭素核 90° パルス幅は $4.5\mu\text{s}$ であった。スペクトルの測定は、定量性に優れる DP (Direct Polarization) 法により、マジックアングル条件で 7kHz で試料を回転させながら水素核をデカップリングする方法を用いた。繰り返し時間 5 秒、積算回数 1000 回とした。

④メラミン樹脂反応率の算出

図 2 に、トップコート塗料成分であるヘキサメトキシメチル化メラミン (HMMM) 及び直鎖型高分子ポリエステル樹脂の分子構造を示す。塗料を乾燥させると、HMMM のメトキシ基は、図 3 に示すように、自己縮合重合反応および高分子ポリエステル樹脂末端の水酸基との縮重合反応を起こし、乾燥後の塗膜中のメトキシ基の炭素原子は、乾燥前のそれよりも消費されて減少する。一方、高分子ポリエステル樹脂の主鎖部分の各種炭素原子は反応に関与しないため、乾燥後でも量的に変化しない。よって、高分子ポリエステル樹脂の主鎖部分の各種炭素原子数を基準として、乾燥前後の HMMM のメトキシ炭素数の減少率を測定すれば、メラミン樹脂の反応率が算出できる。各ピークの帰属は、高分子ポリエステル樹脂および HMMM それぞれの単体樹脂を測定することで確認した。ポリエステル樹脂由来のピークは、173, 165, 134~129, 70, 63, 35, 34, 28, 25, および 22ppm に現れた。このうち、35~22ppm の各ピークは、脂肪族ジカルボン酸およびアルキレングリコール部のアルキル鎖のピークであると推定される。一方、HMMM 由来のピークは、166, 78, および 56ppm に現れ、56ppm のピークがメトキシ炭素のものである。この 56ppm のピークは、他のポリエステル樹脂由来のピークとの分離が十分であるため、メトキシ炭素の定量に利用でき、メラミン樹脂反応率が計算できる。具体的に実際の計算例で説明する。供試材 Lab1-210°Cの焼き付け前後の固体 ^{13}C -NMR スペクトルを図 4 に示す。高分子ポリエステル樹脂（アルキル鎖）由来のピークは 22~35ppm 部分に、HMMM のメトキシ炭素由来のピークは 56ppm 部分に現れている。乾燥前後の高分子ポリエステル由来ピークの強度面積をそれぞれ S1 及び

Hexamethoxymethylmelamine
(HMMM)

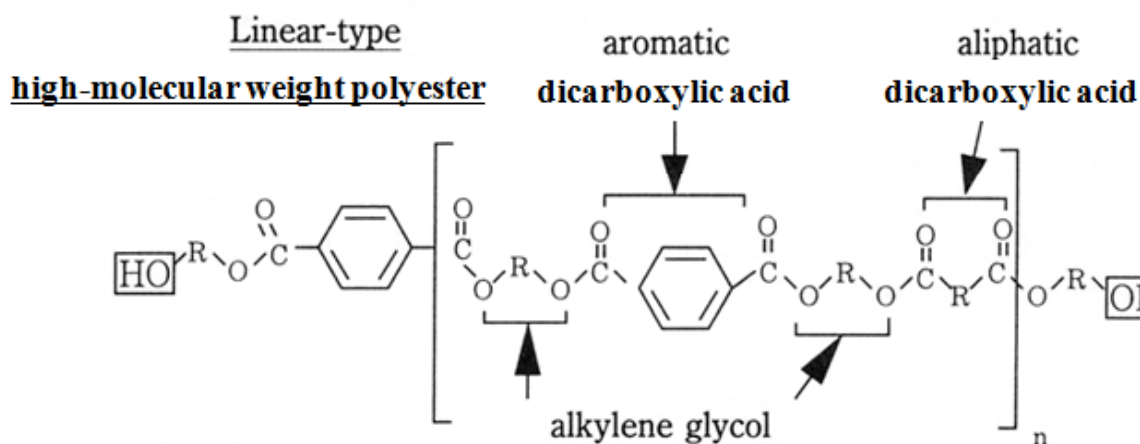
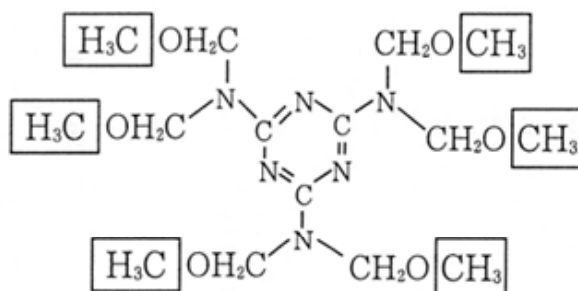


Fig.2 Molecular structures of ingredients for the top coat paint

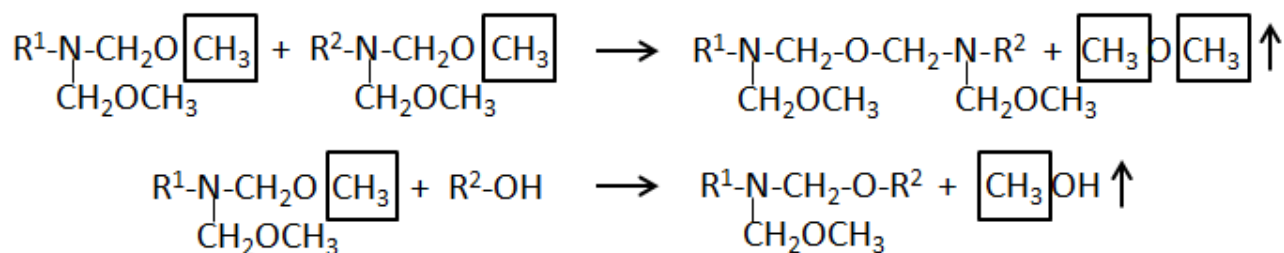


Fig.3 Schematic reactions of HMMM and polyester.

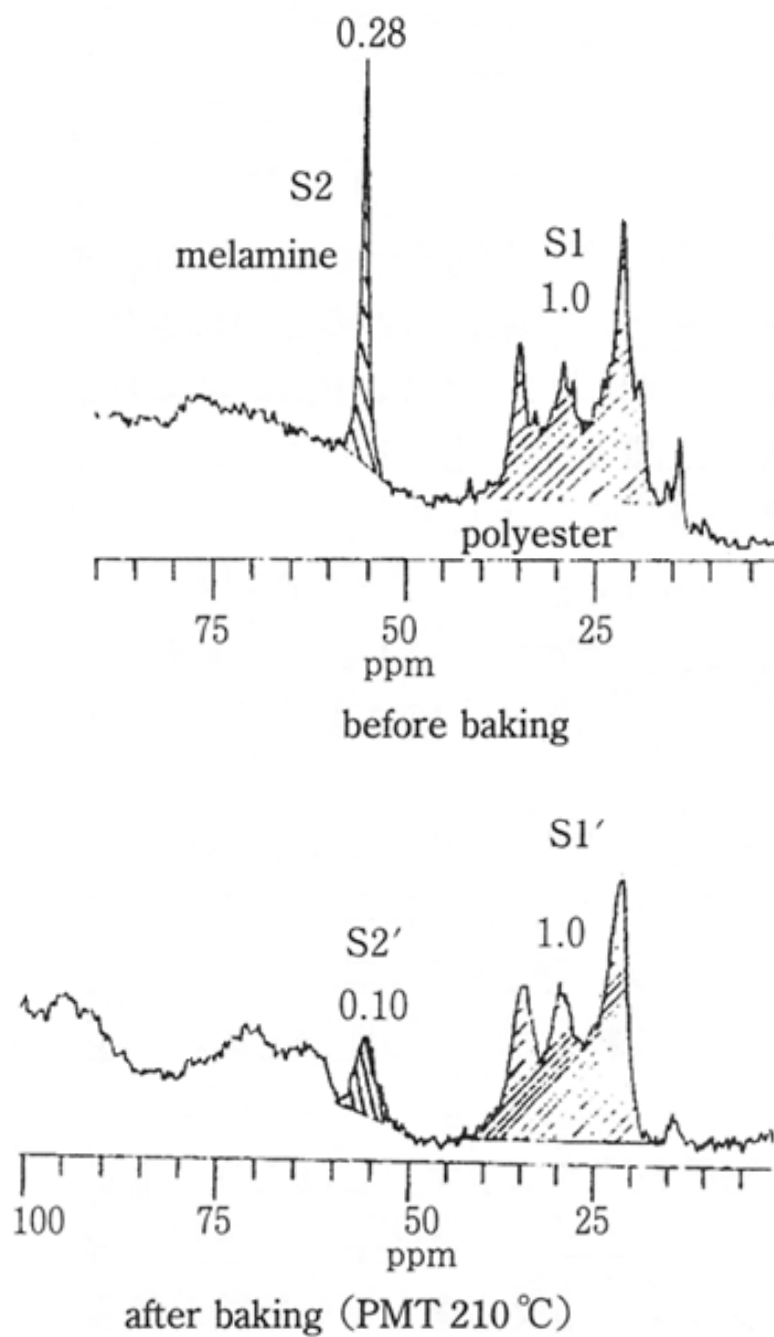


Fig.4 Example of ^{13}C -NMR spectra of paint films before and after drying by heat.

S1', 焼き付け前後の HMMM のメトキシ炭素由来ピークの強度面積をそれぞれ S2 及び S2' とすると, メラミン樹脂の反応率は,

$$\text{メラミン樹脂の反応率} = 1 - ((S2'/S1')/(S2/S1))$$

と表される。

供試材 Lab1-210℃の例で各強度面積を測定して代入すると,

$$\text{メラミン樹脂の反応率} = 1 - 0.10/0.28 = 0.64 = 64(\%)$$

となる。各供試材の反応率の値は, n=3 の平均値とした。

3.4 結果と考察

3.4.1 PMT とメラミン樹脂反応率との関係

トップ膜厚 20 μ m の各種供試材の PMT とメラミン樹脂反応率との関係を図 5 に示す。いずれの乾燥条件においても (後述する図 6 の結果も含め), PMT を上昇させるとメラミン樹脂反応率は直線的に増加する傾向が見て取れる。図中に示した各条件での回帰直線は, 最小二乗法によるものである。

Lab1 オープンは Lab2 オープンと比較して, 全体的にメラミン樹脂反応率が高くなっている。これは, 乾燥時間が長いことで投入熱量が増大し, メラミン樹脂の反応が促進されたことによるものと考えられる。同一の熱風オーブンを使用し乾燥時間を変化させただけで (Lab1 オープンと Lab2 オープンの差), 大きくメラミン樹脂反応率に変化を生じさせていることがわかる。PMT がメラミン樹脂反応率に大きく影響することは図 5 から明らかであるが, それと同様に乾燥時間もメラミン樹脂反応率にとって重大な因子であるといえる。一例として, 図 5 の回帰直線から読み取ると, PMT220℃, 乾燥時間 35 秒の条件で乾燥させた時のメラミン樹脂反応率は 60% であるが, この条件から PMT を 20℃ アップ (220℃→240℃) するのと, 乾燥時間を 29% アップ (35 秒→45 秒) するのでは, いずれも同等レベルのメラミン樹脂反応率の上昇 (70%) が得られることになる。

次に, Line オープンと Lab2 オープンとの比較を行う。当初の予測では, Line オープンと Lab2 オープンでは, 加熱方式が異なるうえ, オープン内での熱風の温度, 風速, 風向などの条件が異なるため, オープン特性が大きく異なり, それに伴いメラミン樹脂反応率も異なってくると考えていたが, 実際には Line オープンと Lab2 オープンではほぼ同一の直線に乗っている。その理由として, Lab2 オープンと Line オープンの乾燥時間 (PMT までの到達時間) が同一 (35

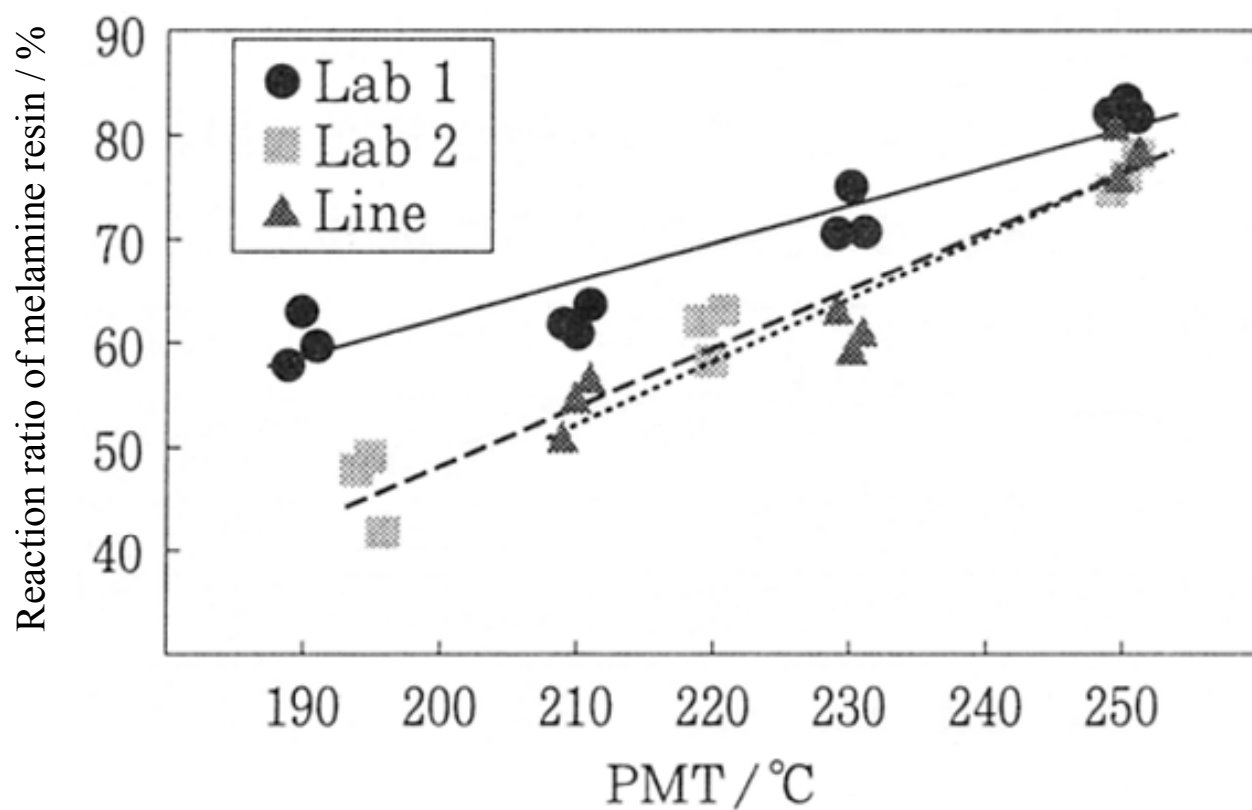


Fig.5 Relation between PMT and reaction ratio of melamine resin (top coat film thickness: 20 μ m).

秒)であることが考えられる。この実験の結果のみから断言することはできないが、この結果は、PMT および乾燥時間 (PMT までの到達時間) が決まれば、オーブンの種類に関わらずメラミン樹脂反応率は決定されることを示唆している (これは製造現場としては好ましい結果である。理由については後述する)。

次に、Lab2 オーブンにて、トップ膜厚 $20\mu\text{m}$ と $30\mu\text{m}$ とを比較した結果および、プライマーを省略したときの結果を図 6 に示す。膜厚が薄いほうが、またプライマーが存在しないほうがメラミン樹脂反応率が高くなる傾向が見て取れる。膜厚が薄いと、投入される熱量に対する塗料量が相対的に少なくなり、溶剤の揮発や硬化反応が促進されるものと考えられる。また、プライマーが存在しないとメラミン樹脂反応率が高くなる理由は明らかでないが、プライマー層の加熱に費やされる熱量が必要でなくなるため、トップコート of 溶剤の揮発や硬化反応が促進される可能性が考えられる。

トップ膜厚の違いやプライマーの有無によりこれほどのメラミン樹脂反応率の差が生じ得るものか、以下に簡易的な熱量計算を試みた。先ず次のように仮定した。乾燥後の塗膜の密度はプライマー、トップいずれも $1.7\text{g}/\text{cm}^2$ 、塗料中の固形分の比熱はプライマー、トップいずれも $1.2\text{J}/\text{g}\cdot\text{K}$ 、トップ塗料の溶剤は 100%シクロヘキサノンとし、トップ塗料中の固形分質量比率は 50%、シクロヘキサノンの比熱は $2.0\text{J}/\text{g}\cdot\text{K}$ 、シクロヘキサノンの気化熱は $450\text{J}/\text{g}$ とした。また、計算上塗膜樹脂の反応熱の影響は無視した。

この前提のもと、成膜されたプライマー ($5\mu\text{m}$) の上層にトップ塗料を塗布し PMT230℃で乾燥させる際に費やされる総熱量は、①プライマーを室温 (20℃) から 230℃まで加熱する熱量、②トップ塗料中の固形分を室温 (20℃) から 230℃まで加熱する熱量、③トップ塗料中の溶剤を室温 (20℃) から沸点 (155℃) まで加熱する熱量、および④トップ塗料中の溶剤を気化させる熱量の合計である。

トップ塗膜の乾燥膜厚が $20\mu\text{m}$ の場合、面積 1m^2 あたりの加熱に要する総熱量は、①2142J ($5\times 1.7\times 1.2\times 210$)、②8568J ($20\times 1.7\times 1.2\times 210$)、③9180J ($(20\times 1.7)\times 2.0\times 135$)、および④15300J ($(20\times 1.7)\times 450$) の合計 35190J である。これに対して、トップ塗膜の乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ の場合は、①2142J ($5\times 1.7\times 1.2\times 210$)、②12852J ($30\times 1.7\times 1.2\times 210$)、③13770J ($(30\times 1.7)\times 2.0\times 135$)、および④22950J ($(30\times 1.7)\times 450$) の合計 51714J となる。すなわち、トップ膜厚を $20\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ に上げ、単位体積当たり同一の熱量を与えようとすれば、差である 16524J 分の熱量 ($20\mu\text{m}$ 時の乾燥に必要な熱量の 47%

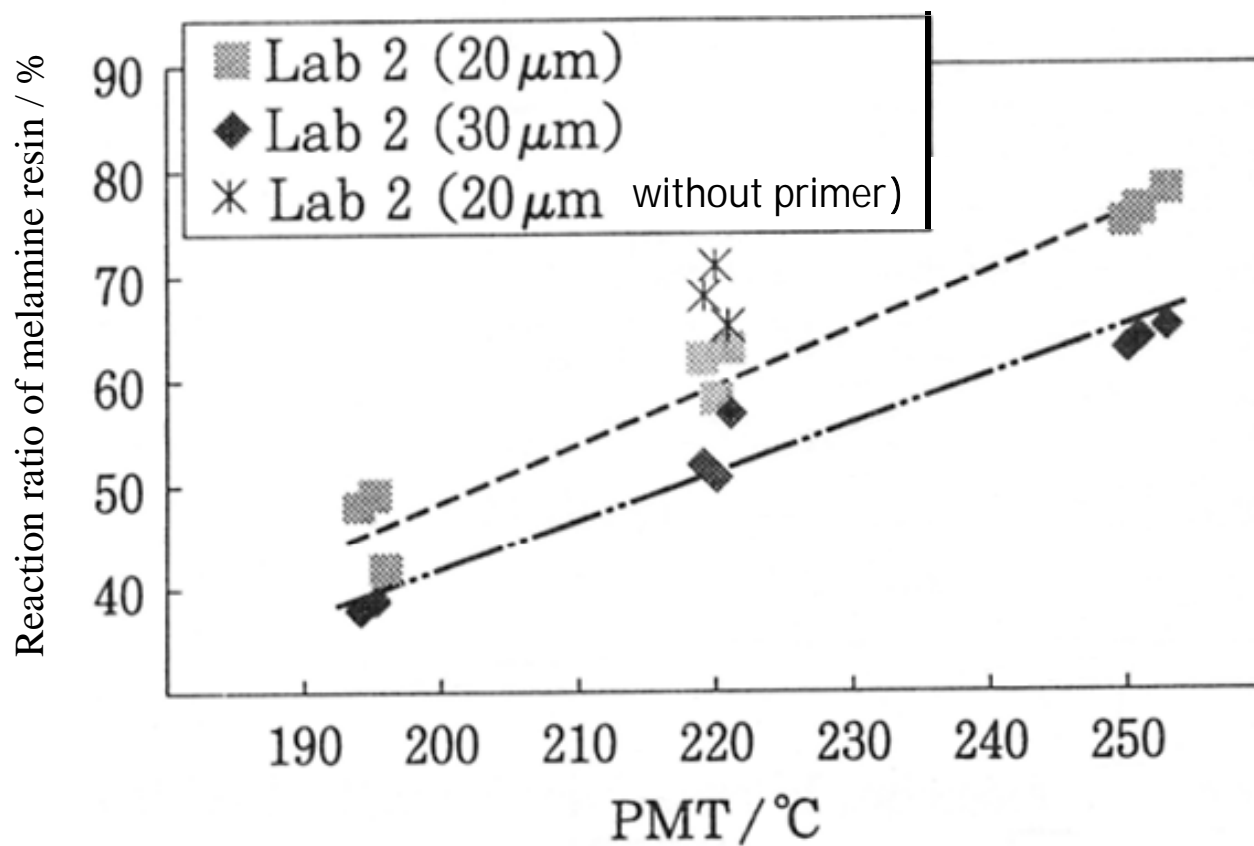


Fig.6 Relation between PMT and reaction ratio of melamine resin (oven: Lab2).

に相当)を余分に与える必要があることになるが、実際には同一の熱量しか与えていない。さらに、少ない投入熱量のなかから厚い $30\mu\text{m}$ 相当分の溶剤の加熱および気化に要する熱量 (③+④) の全てを賄っているため、固形分の加熱に費やされる (=反応に費やされる) 熱量 (②) の比率はさらに少なくなっていると考えられ、 $30\mu\text{m}$ 時のメラミン樹脂反応率が低くなることは理解できる。

次に、プライマー無しでトップ塗膜の膜厚が $20\mu\text{m}$ の場合、上記のプライマー有り+トップ膜厚 $20\mu\text{m}$ の場合の計算における①の熱量が 0 となり、その他は全て同一の値となる。すなわち、①0J, ②8568J, ③9180J, および④15300J の合計 33048J である。 $5\mu\text{m}$ のプライマーが存在しないことで、差分の 2142J の熱量がトップ塗膜の乾燥に余分に費やされ、メラミン樹脂反応率が上昇することは理解できるが、この値は上述のトップ膜厚の差によって生ずる熱量差 (16524J) と比較してかなり小さく、図 6 のプライマー無しによるメラミン樹脂反応率の大幅な上昇を十分に説明できないように思われる。プライマーが存在しない場合にトップ塗膜のメラミン樹脂反応率が高くなる原因が、別に存在する可能性がある。この原因については明確ではないが、プライマー層が存在すると、トップ塗料中に含有される酸触媒 (ドデシルベンゼンスルホン酸) がプライマー層中に拡散するか表面に吸着するなどして活性が低下し、トップ塗料中でのメラミン樹脂の反応が相対的に抑制された可能性も考えられる。

以上述べたように、不明な点はあるものの、塗膜の単位体積あたりに投入される熱量がメラミン樹脂反応率に影響を及ぼすことは間違いないと言えるだろう。一般的にプレコート鋼板の乾燥条件は PMT のみで議論されることが多いが、乾燥時間 (ラインスピードに依存する) や膜厚の変化によって、性能が大きく変化する可能性がある。

3.4.2 加工性 (0T 曲げ) および耐溶剤性との相関

各種供試材について、表 3 に示す加工性 (0T 曲げ) および耐溶剤性試験を行った。そのうえで、3.4.1 項にて得られたメラミン樹脂反応率とこれらの性能との相関を調べた。

加工性の結果を図 7 に示す。これより、加工性 (0T 曲げ試験により塗膜に生ずる亀裂の程度) は、メラミン樹脂反応率と良い相関が見られることがわかる。一方、加工性と PMT との関係についてプロットしたものを図 8 に示す。図 7 と比較して、相関があまり良くない。

Table 3 Test methods of formability and solvent resistance.

Property		
Formability	Method	OT-bend at 20°C grading by observation (perfect score: 7)
	Standard of evaluation	excellent← score 7(without crack)∼ score 1(whole crack) →poor
Solvent resistance	Method	Xylene rubbing at 20°C, 1kgf/3cm ² grading by observation (perfect score: 7)
	Standard of evaluation	excellent← score 7(without damage for 100 strokes) ∼ score 1(primer-exposed for less than 50 strokes) →poor

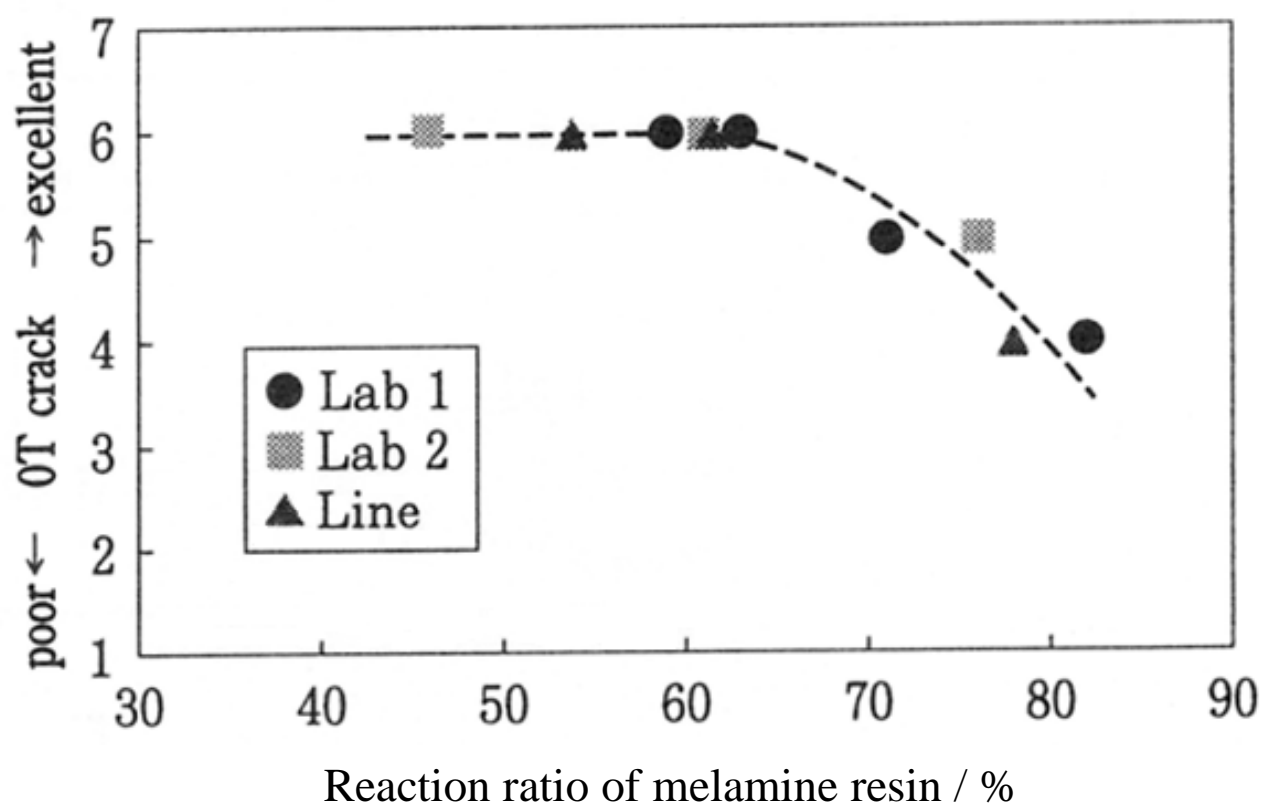


Fig.7 Relation between reaction ratio of melamine resin and formability (OT-bend test).

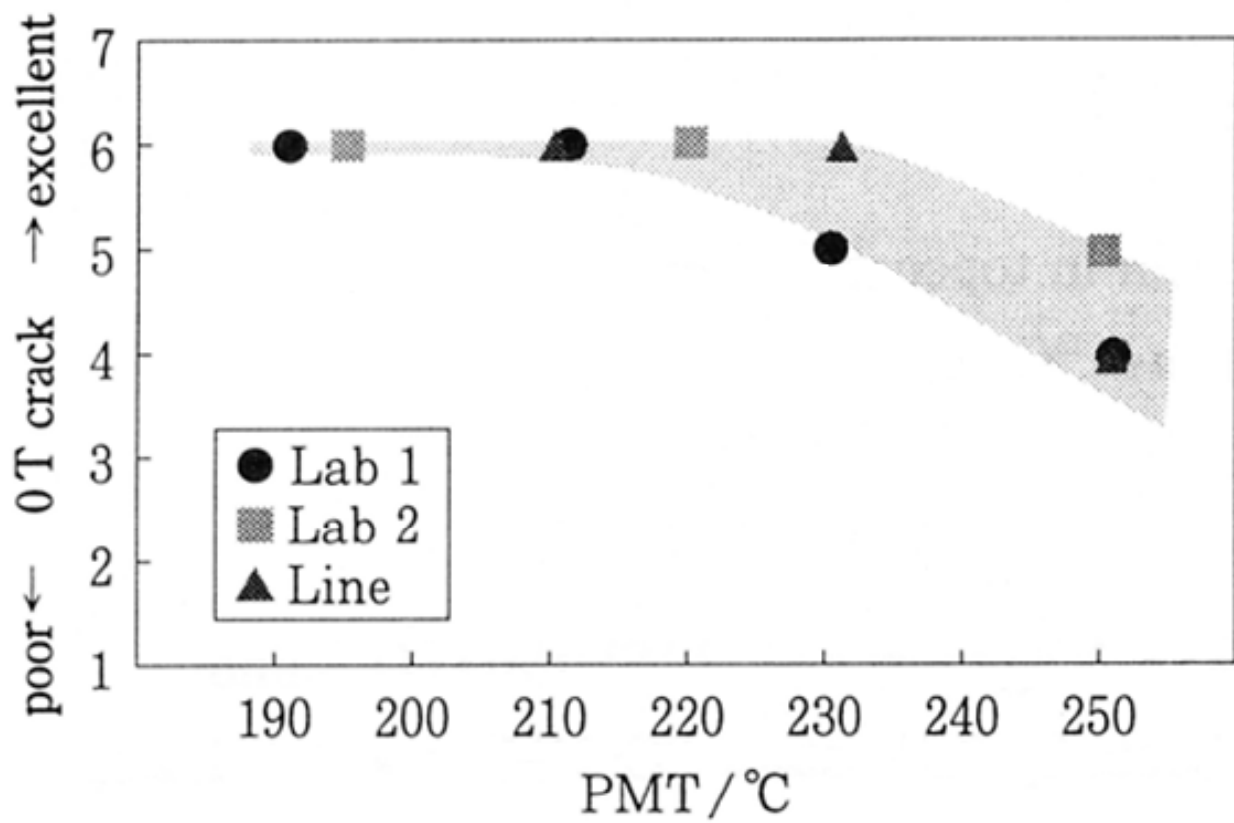


Fig.8 Relation between PMT and formability (OT-bend test).

一般的に、塗膜の硬化が進行すると塗膜の硬度は高くなり、加工性は低下する。この塗膜硬化の程度をコントロールするために、従来簡易的に PMT が用いられてきた。PMT を高くするほど塗膜の硬化が進行し、硬度が高くなる一方で加工性は低下する傾向にある。しかし、PMT が同一であっても、その他の条件の違いにより塗膜の硬化の程度は異なるため、PMT のみにより加工性を厳密に序列化することには無理がある。これが、図 8 における相関の悪さの原因であると考えられる。これに対して、メラミン樹脂反応率は、塗膜の硬化の程度を定量的に示す指標として優れているため、図 7 のように良い相関が得られたものと考えられる。

次に、メラミン樹脂反応率と耐溶剤性との関係を図 9 に示す。耐溶剤性は、乾燥条件に関わらずメラミン樹脂反応率が 75%程度を超えると急激に上昇する傾向が見て取れる。耐溶剤性もメラミン樹脂反応率にきわめて敏感に依存する性能であるという。耐溶剤性試験は定量化が難しいが、メラミン樹脂反応率を適用することで定量的な議論ができるようになり、はじめて耐溶剤性の序列化が可能になったと言える。

メラミン樹脂反応率が 75%程度を超えると耐溶剤性が急激に上昇する理由については不明であるが、可能性として、メラミン樹脂反応率が塗膜樹脂の架橋密度と相関し、ある敷居値を超えると樹脂の 3 次元ネットワーク構造が完成することで、溶剤による耐膨潤性および物理的応力耐性が急激に向上したことが考えられる。また、この値を境にして、反応の進行に伴う連続的な変化によるものとは異なる、塗膜の何らかの構造的な差異が存在する可能性も考えられる。筆者のこれまでの経験では、乾燥の途中温度（反応が途中段階の 150℃程度）で加熱を中断した後空冷し、その後最終温度まで再加熱して作製した塗膜は、1 回の加熱で作製した塗膜と比較して硬化不足の傾向が見られた（耐溶剤性、鉛筆硬度等が低く、加工性が高い傾向）。反応過程での樹脂分子の動きの自由度を保つことが最終的な樹脂の架橋構造に影響を及ぼす可能性がある。メラミン樹脂反応率が 75%を超えるような成膜条件では、加熱乾燥時の投入熱量が相対的に高いので、塗料中で樹脂分子（高分子ポリエステル樹脂およびメラミン樹脂）が比較的自由に動き、効率的な反応に適した立体的相対配置を整えながら反応が進むため、結果として立体構造に無理のない塗膜が形成されたのではないかと推察する。このような過程を経て形成された塗膜は、塗膜中に溶剤を含浸させるような欠陥が少なく、高い耐溶剤性を示すのではないかと推察する。以上はいずれも推

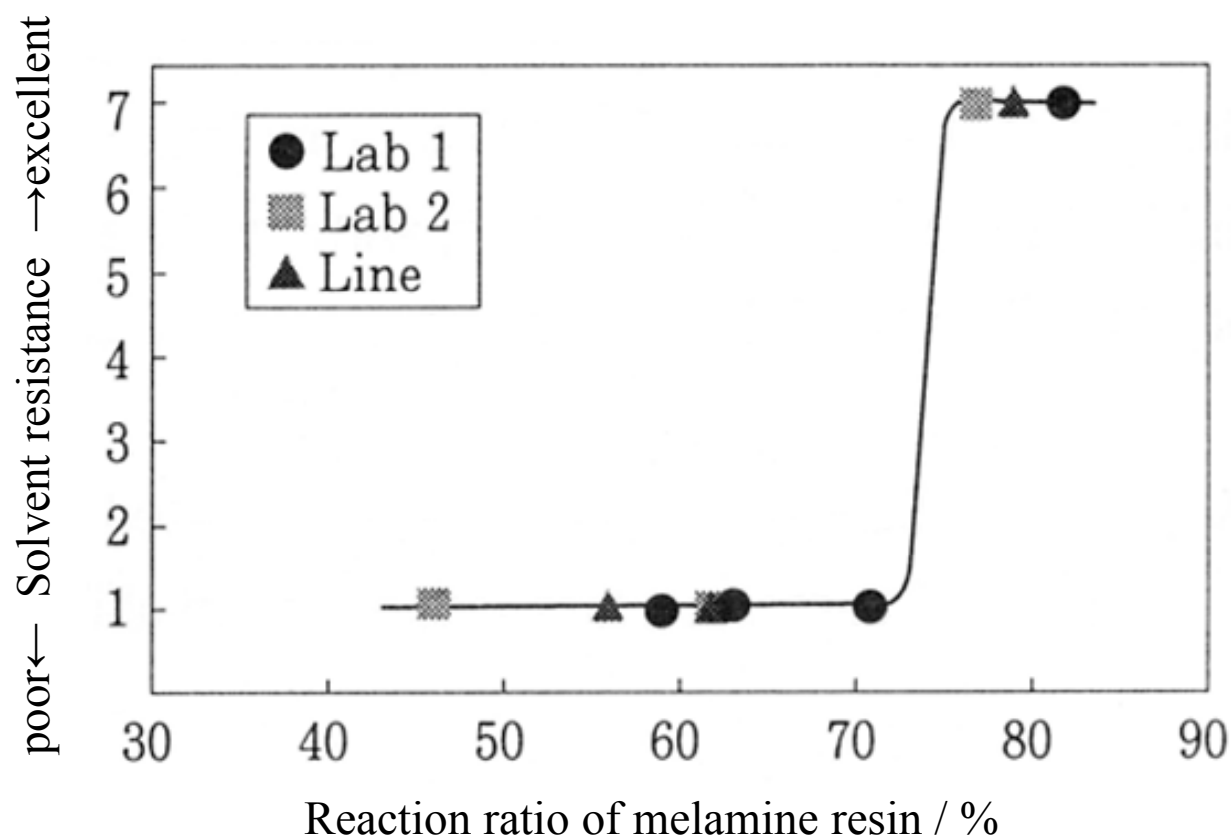


Fig.9 Relation between reaction ratio of melamine resin and solvent resistance.

論であるが、例えば PMT250℃に至るまでの昇温パターンを種々変化させて作製した塗膜のメラミン樹脂反応率と耐溶剤性を調べることにより、推論の確からしさはある程度確認できると思われる。

メラミン樹脂反応率のわずかな差によって耐溶剤性が急激に上昇することは、例えばプレコート鋼板の製造中に耐溶剤性が十分でなかった場合、若干 PMT を上昇させるか乾燥時間を長くする（ラインスピードを減速化する）だけで、耐溶剤性が劇的に向上できる可能性があることを示唆するものである。

以上より、メラミン樹脂反応率は、塗膜の硬化に関わる性能を制御するための有用な指標となりうるものといえる。特に、より厳密な性能差を比較する場面で、その有効性は発揮されるものと考えられる。

なお、図 7 および図 9 の結果からは、本実験で使用した塗料および塗膜構成では、加工性と耐溶剤性との高度なレベルでの両立は実現できないこともわかる。これらの両立のために、メラミン樹脂反応率を低下させて加工性を向上させつつ、低下する耐溶剤性を補うため塗料中に硬質ビーズを添加する等、対処療法的な対応がとられることが多い。しかし、抜本的な解決のためには、3.1 で述べたような塗膜の傾斜構造化が有効であると思われる。傾斜塗膜の構造と性能との関係を把握するためには、従来のようなメラミン樹脂の塗膜中での存在分布を計測するだけでなく、塗膜の断面方向のメラミン樹脂反応率の分布を測定できる手法を確立することが必要である。これが次の課題であると考えている。

3.5 結言

筆者は、固体 ^{13}C -NMR を用いたプレコート鋼板のトップコート塗膜の解析を行い、高分子ポリエステル／メラミン樹脂系塗膜中のメラミン樹脂反応率の測定方法を確立した。各種の乾燥条件にて作製した塗膜とメラミン樹脂反応率との関係を調べ、メラミン樹脂反応率は PMT および乾燥時間（PMT までの到達時間）に大きく依存することを明らかにした。また、膜厚、下塗り塗膜の有無などにも依存し、総じて塗膜の単位体積あたりに投入される総熱量が多いほどメラミン樹脂反応率は高くなる傾向があることを指摘した。

一方、メラミン樹脂反応率とプレコート鋼板の加工性との間には良い相関が見られ、従来 PMT だけでは説明のつかなかった加工性の序列が、メラミン樹脂反応率により厳密に序列化できた。

これらの検討の中で、他の条件が一定の場合、PMT および乾燥時間が決定すれば、オーブンの種類や加熱方式に関わらずメラミン樹脂反応率が決まる可能性が示唆された。この知見は、プレコート鋼板の製造現場にとって大きな意味を持つものである。従来のように PMT の制御だけで微妙な塗膜性能を発現させることは不可能としても、PMT と乾燥時間という比較的制御が簡単な 2 つの因子だけの制御で微妙な塗膜性能を発現できることを意味している。

以上のように、メラミン樹脂反応率の概念を新たに導入したことにより、プレコート鋼板の操業条件を決定するための重要な指針が得られた。

【参考文献】

- 1) 吉田 究, 壺岐島健司 : 材料とプロセス, 9, 1425(1996)
- 2) 金井 洋, 長瀬孫則, 布田雅裕, 濱田健, 小池俊夫 : 鉄と鋼, 83(12), 791(1997)
- 3) 壺岐島健司, 薄木智亮, 須藤妙子, 八内明博 : 色材, 64, 780(1991)
- 4) M. Andreis, J. L. Koenig, M. Gupta, and S. Ramesh: Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 33, 1461(1995)
- 5) 古川博康, 金井 洋, 長瀬孫則, 橋本志帆 : 塗装工学, 41, 310(2006)

第四章 カーテンコートにおける塗料液膜カーテンの安定性の向上

4.1 緒言

前章までは、プレコート鋼板の利用加工技術や、塗膜性能を決定づける因子の解明と利用法など、主にプレコート鋼板の性能面に関わる議論を行ってきた。一方で、プレコート鋼板の安定供給のためには、その安定的な製造技術の確立も重要な課題である。本章および次章では、プレコート鋼板の安定的な製造技術について論ずることとする。まず本章では、プレコート塗料の塗布方法の一つであるカーテンコートにおいて、より低膜厚でかつ塗装欠陥のない塗布が可能となる塗料物性および製造条件について述べる¹⁾。

4.2 カーテンコートの原理と特徴

プレコート塗料の塗布方法の一つとして、カーテンコーターを使用して塗料を塗布するカーテンコート法がある。カーテンコーターは、図 1 に示すようにエッジガイド（例えば平行に吊した 2 本のチェーン）の間で塗液を膜状に自由落下させて塗料のカーテンを形成し、被塗物をそのカーテン内を通過させて塗液を塗布するコーター（塗布装置）の総称である。筆者の所属する新日鐵住金（株）の君津製鉄所にある塗装鋼板ラインでは、図 2 に示すような構造のローラーカーテンコーター^{2,3)}を採用し、プレコート鋼板の製造を行っている。カーテンコーターは代表的な前計量型（塗布する前に塗液の流量が制御されている）のコーターであり、膜厚は主にカーテンを形成する前の段階でカーテン流量を調整することで制御される。また、カーテン内を通過させる被塗物の通過速度を調整することによっても膜厚の制御が可能である。カーテン流量が多いほど、また被塗物の通過速度が遅いほど、厚い膜厚が得られる。ローラーカーテンコーターにおいてカーテン流量は、ロール間のギャップとロール周速差とにより制御される。

カーテンコーターのメリットとしては、従来のロールコーターと異なり非接触で塗液塗布ができるため、ロール目による凹凸（リビング、ローピングと呼ばれる塗装むら）のない非常に平滑で美しい塗面が得られることが挙げられる。また非接触型であることにより、被塗物の表面の平滑性が低い場合にも塗布できるメリットもある。

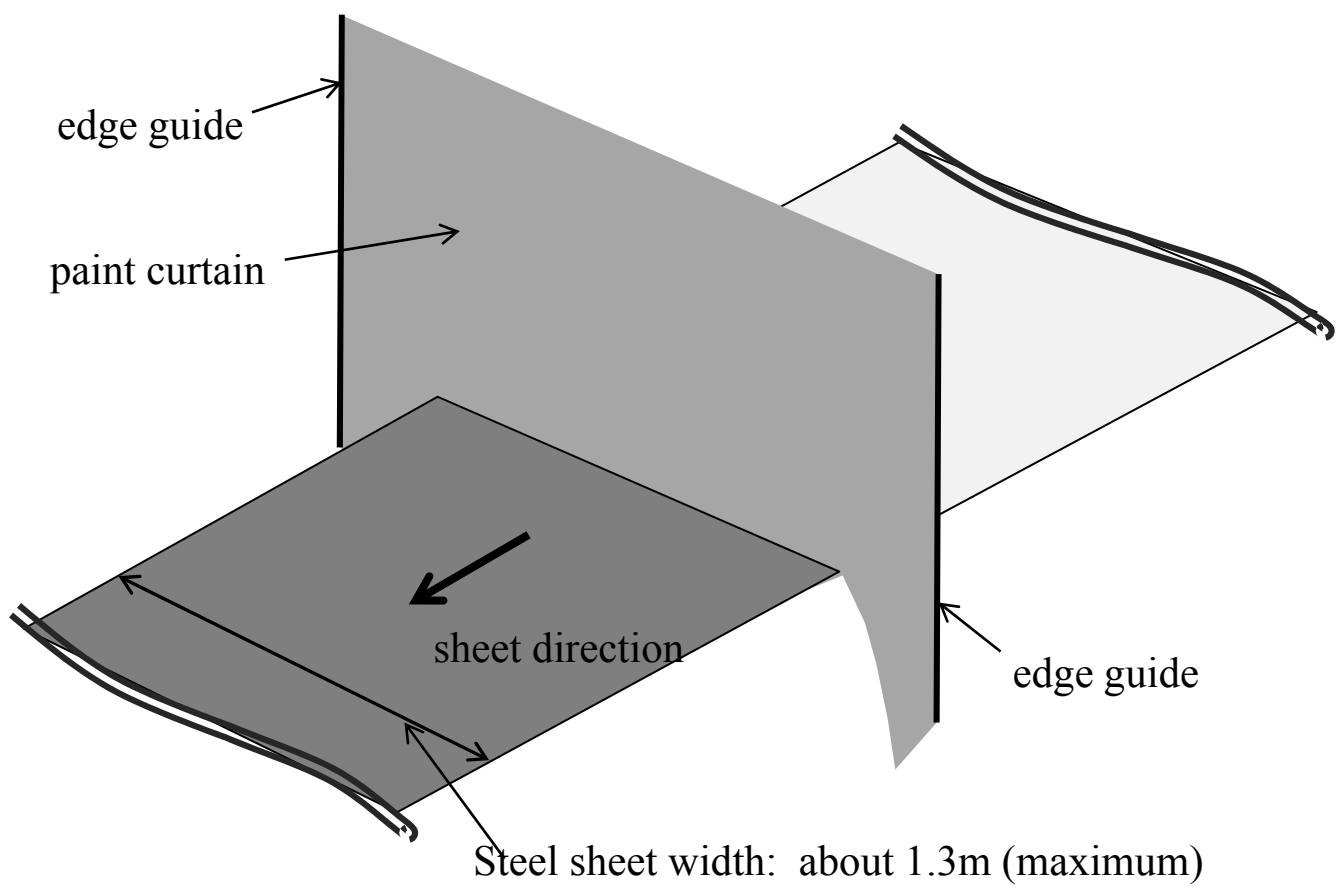


Fig.1 Sketch of painting image by curtain coater.

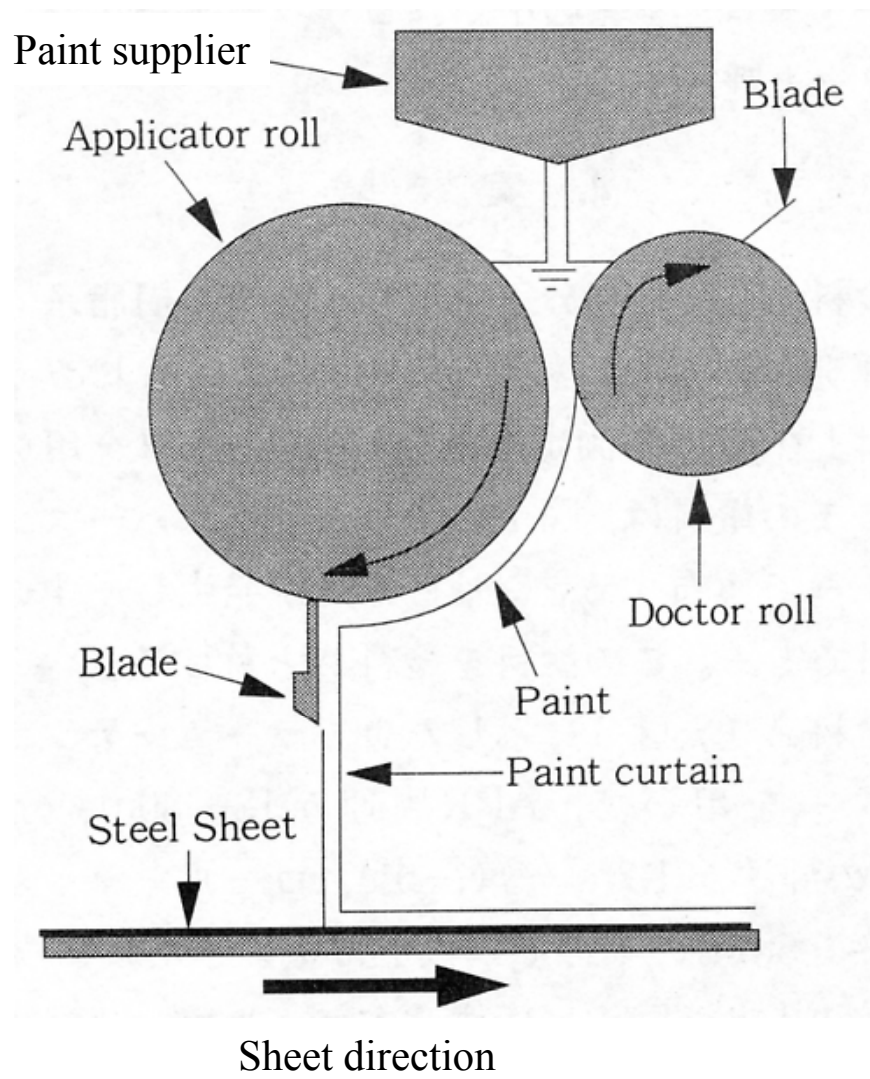


Fig.2 Sketch of roller curtain coater.

4.3 カーテン形成性に関する従来知見の整理

4.3.1 塗液物性の影響

カーテンコーターを使用するうえでの重要な点は、液膜カーテンをいかに形成させるかである。膜厚を低減させようとカーテン流量を低下させると、ある限界流量以下になると塗液の流量が不足して塗液のカーテンが形成されず、塗布操作ができなくなる。このように、塗液のカーテンを形成するために必要な最低限界流量が存在することがカーテンコーターの一つの難点であり、ある膜厚よりも薄い膜の塗布ができないことが、操業上のひとつの限界となる。薄膜塗布を志向する理由としては、塗料コスト削減と、第五章にて詳細に説明するわきとよばれる泡欠陥を発生しにくくするためである。薄膜の塗布のためには、液膜カーテンを形成しやすい塗液を選択することが必要となる。換言すれば、限界流量は塗液の種類によって異なり、カーテンが形成できるための限界流量がより低い塗液を選択することが操業上重要である。

カーテン形成性に及ぼす塗液物性の影響についてはいくつかの報告があるが、液膜カーテンの安定性支配因子を十分に説明できるものは見あたらない。研究として最も有名なものは、塗液物性とカーテン形成限界流量との関係についての Brown⁴⁾の報告である。図 3 に示すように、液膜カーテンの下端における表面張力と慣性力のバランスを考え、慣性力 $\rho u^2 d$ あるいは ρQu が、表面張力 2σ （カーテン表面は表裏 2 面あるため係数 2 がかかる）よりも大きいときにカーテンが形成されるとした。ここで、 ρ は塗液の密度、 u はカーテン下端部でのカーテン速度、 d はカーテン下端部でのカーテン厚さ、 Q は単位幅あたりのカーテン体積流量、 σ は塗液の表面張力である。すなわち、液膜カーテンが安定に形成される条件は、

$$\rho u^2 d > 2\sigma \quad \text{or} \quad \rho Qu > 2\sigma \quad (1)$$

と表される。カーテンの慣性力と表面張力との比を表す無次元数であるウェーバー数 We ($\rho Qu / \sigma$) を用いて表すと、(1)式は、

$$We > 2 \quad (2)$$

となる。この簡単な式は、例えばカーテン中に泡が入ったときに、この泡が成長して広がらずにカーテンの流れによって下方に排出される条件についても、同じように成り立つ (図 3)。この式を、カーテンを形成しようとする慣性力が、カーテンを破断させようとする表面張力よりも大きいときにカーテンが形成できる、と解釈すれば、直感的にこの式は本質を示していると思われる。

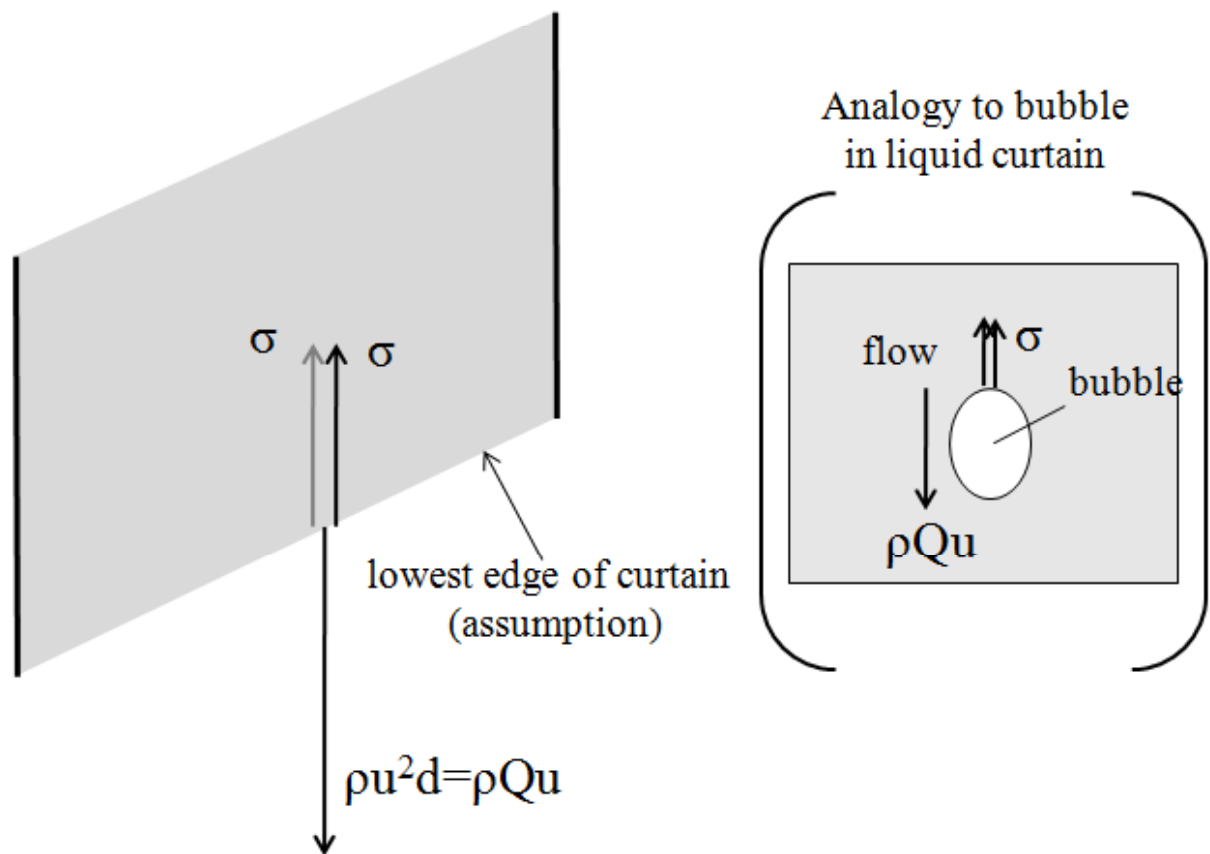


Fig.3 Balance of surface tension force and viscous force at lowest edge of liquid curtain.

Lin⁵⁾もまた別の考え方で、落下する液膜の線形安定性解析を行い、(2)式と同じ結果を導き出している。

しかし、(2)式を満足しないのに安定にカーテンが形成される例がしばしば存在することが指摘されており、実際に筆者の属する新日鐵住金（株）でもこの式から外れた操業条件にて日々製造を行っているなど、カーテン安定性をこのような単純な式で表すことはできないのが実状である。

また、(2)式には粘性項が含まれていない。カーテン形成性を考えるときに、塗液の粘度はカーテンを破断しようとする力に対する抵抗力になると考えられ、直感的にも経験的にも高粘度のほうがカーテン形成性は良好である。Greiller⁶⁾は、スライドホッパー型カーテンコーターを用いてゼラチン水溶液の液膜カーテン安定性について調べ、塗液の粘度には最適値があり、そのときにカーテン形成できる最低限界流量が最小値を示すことを報告しているが、粘度がカーテン安定性に及ぼす影響を定量的に論じたものではなく、また後述するように筆者が本章で対象とする液膜カーテンの実験では、このような最適値の存在は認められない。一方、Sunderhauf ら⁷⁾は、形成可能なカーテンの長さはウェーバー数が大きいほど、また粘度が高いほど長くなる（すなわちカーテンが安定に存在できる）ことを数値シミュレーションにより示し、粘度がカーテン形成性に影響することを初めて理論的に考察した。彼らは計算により、粘性がカーテンの落下加速度を低減させることによりカーテンは一定速度に収束し、その速度でカーテンは安定に存在できる、という結果を導いている。ただし計算上での議論であり、実際の塗液により検証されたものではなく、また塗液物性との関係については不明確なままである。

4.3.2 エッジガイドの影響

エッジガイドが存在しないと、カーテン液膜は塗液の表面張力によって縮もうとする力が働き、カーテンが形成できない。この縮流を防止するためにカーテンの両端に設置されているエッジガイドの形状や材質が、カーテンの安定性に大きな影響を及ぼすと言われている⁸⁾。要因のひとつは、エッジガイドへのカーテンの密着性である。エッジガイドからカーテンが離れてしまうと、塗液の表面張力による縮流の影響で、安定した塗布ができない。もうひとつの要因は、エッジ部付近に境界領域が存在することである。エッジガイドに接している塗液の流速は 0 であるのに対し、カーテン中央部の塗液は自由落下しており速度

を持っているため、エッジガイド近傍に必ず速度の境界領域が存在し、この境界領域がカーテンを不安定にしていると言われている。この境界領域では、縮流により横方向の流れも生じていると考えられ、これもカーテン安定性を低下させる要因となっている。この境界領域の影響を低減させるために、エッジガイドがカーテンと接する部分にカーテンの塗液と異なる液体を流下させ、エッジ部のカーテン流速を上げる工夫などがなされている⁹⁾。しかし、後述するように筆者が本章で対象とする液膜カーテンの実験では、エッジガイドの影響はさほど大きくない結果が出ている。

以上のように、液膜カーテンの形成性に関する過去の報告には、種々の影響因子について断片的に論じたものしか見当たらない。そこで、各種塗液物性とカーテン安定性との関係を明確化させるため、以下の実験を実施した。

4.4 実験方法

4.4.1 カーテンコーターの仕様

実験には、4.2 節にて述べたローラーカーテンコーターのラボ機を使用した。実際の塗装ラインに設置されたものと比較して、塗装幅が狭いこと以外に差は無い。ロール間のギャップとロール周速差とにより流量が制御された塗液は、アプリーケーターロール表面でブレードによってかき取られ、自由落下して液膜カーテンを形成する。カーテンの幅は 300mm である。コーターの両サイドにはエッジガイドが設けられている。エッジガイドはステンレスのボールチェーン（ボールの直径:5mm）であり、全長は 200mm である。エッジガイドの下端には、エッジガイドが常に垂直を保てるよう球状の鉛（直径: 21mm）がついている。カーテン高さは通常、カーテンの最高位置から被塗物である鋼板までの高さを意味し、155mm であるが、本実験では、カーテンの最高位置から塗液を受ける塗料桶中の塗液の液面高さまでの 250mm に設定した。塗料桶で受けられた塗液はポンプで再びローラーカーテンコーターに戻され、塗液は循環するようになっているため、塗料桶中の塗液の液面高さは常に一定に保たれている。

4.4.2 モデル塗料として使用した樹脂溶液

まず、樹脂溶液そのものの物理的性質がカーテン安定性に及ぼす影響を調べる実験には、レベリング剤や消泡剤などの表面調整剤（表面張力を変化させる

ことで種々の機能を発現させる添加剤) を含まないポリエステル樹脂溶液を使用した。一般的に塗料に使用される表面調整剤は、気液界面に吸着し特異的な表面張力変化を生じさせるため、樹脂溶液本来の物性とカーテン安定性との関係を調べるのが目的の本実験には添加すべきでないと考え、表面調整剤(界面活性剤を含む)を使用して樹脂溶液の表面張力を変化させる手法はとらなかった。表面調整剤の影響を排して樹脂溶液の表面張力、粘度、密度を種々変化させるため、溶剤の種類と量のみを変化させて樹脂溶液を調整した。使用したポリエステル樹脂(いずれも日本ペイント社製)は、表 1 に示すように分子量が大きく異なる 3 種類のものを使用した。まず中間的な分子量をもつポリエステル A の樹脂を使用して傾向を把握し、続いて分子量が高い B および分子量が低い C に検討範囲を広げた。また、使用した溶剤の種類を表 2 に示す。ポリエステル樹脂と溶剤との組み合わせにて調整した数十種類の樹脂溶液の各種物性値は、表面張力 σ : 26~41mN/m, 粘度 μ : 0.3~2.9Pa・s, 密度 ρ : 970~1120kg/m³ の範囲内にほぼ均等に分散させた。

一方、表面調整剤の添加による表面張力変化の効果を調べる実験では、別系統のポリエステル樹脂溶液を調整した。ポリエステル樹脂の種類を A に固定し、添加剤 E, 添加剤 S (いずれも日本ペイント社製アクリル系消泡剤), および添加剤 M (日本ペイント社製シリコン系レベリング剤) の 3 種類の表面調整剤をそれぞれ添加したものをを使用した。

各種の樹脂溶液の粘度測定には、東京精機社製の E 型粘度計を使用した。表面張力の測定には、白金リング式ダイノメーター (Byk International 社製) を使用した。密度の測定には、浮ひょう式比重計 (横田計器製作所製, 基準比重計 19 本組) を使用した。いずれの測定も 20℃恒温室内で行った。

4.4.3 カーテン形成が可能な最低限界流量の計測

各種の樹脂溶液のカーテン形成可能な最低限界流量は、以下のような方法にて測定した。まず、カーテン破断が生じない十分な流量にてカーテンを形成させる。続いて徐々にカーテン流量を低下させて、カーテンが破断する直前のカーテン流量を最低限界流量とした。カーテン流量は、以下の方法で計測した。あらかじめ重さを計測した 100mm 幅の直方体の升を、塗料カーテン中に 60 秒間挿入し流下する塗料を採取する。この質量を升ごと電子天秤で計測し、升の質量を引くことで、カーテンとして 60 秒間流下する塗料の質量を求める。これ

Table 1 Polyester resins used in this study

Resin	Number-average molecular weight
Polyester A	13000
Polyester B	18000
Polyester C	8000

Table 2 Solvents used in this study

Solvent	Surface tension (mN/m)
N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)	42.1
Cyclohexanone	35.1
Cyclohexanone/Solvesso150*=1/2	32.0
Ethyl 3-ethoxypropionate (EEP)	25.4
Ethyl acetate	23.9

*) Solvesso 150: solvent naphtha (petroleum), heavy aromatic

より、単位幅、単位時間あたりのカーテン質量流量 ($\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$) に換算した。

4.5 結果と考察

4.5.1 樹脂溶液カーテンの観察

筆者はまず、カーテン流量がその最低限界流量を下回ったときのカーテンの破断形態を観察した。図 4 にカーテンが破断する模式図を示す。十分なカーテン流量の場合は、(a)のように安定なカーテン液膜を形成し、計測用の升をカーテン中で激しく動かしても、カーテンは破断することはなかった。次に、徐々にカーテン流量を減少させていくと、カーテンの下方に切れ目が入り出した。この切れ目は瞬時に消失しカーテンは回復したが、カーテン流量の低下に伴いその発生頻度は増加した。さらに、(最低限界流量未満まで) 流量を下げると、(b)に示すように下方に発生した切れ目が消失せずに上方に拡大する状況が生じ、この切れ目がカーテン最高部まで達するとカーテンはもはや回復できずに破断し、(c)に示すように液滴が滴下するような形状となった。

一方、(d)に示すようなエッジガイドからのカーテン切れの現象は、今回の実験ではほとんど見られることがなかった。実験実施前には、カーテン破断はエッジガイド近傍で発生しやすいものと予測していたが、実際にはカーテン下方に発生する切れ目も、それに伴い発生するカーテン破断も、カーテン幅方向のランダムな位置に発生した。このことから、プレコート鋼板の製造において対象とすべきカーテン破断の要因は、カーテン下方に発生する切れ目の拡大であって、エッジガイドは大きな要因ではないといえる。

次に、泡について述べる。カーテン形成実験において、特に高粘度の樹脂溶液の場合に、カーテン液膜中にしばしば泡が観察された。泡もカーテン破断に影響する因子であると思われたが、詳細は後述するように、塗液の粘度が増加するほど最低限界流量は低下する結果となった。すなわち、泡を多く含む高粘度溶液のほうが、カーテンを安定化させるという奇妙な結果となった。これは、本実験の範囲では、泡はカーテン破断に大きな影響を与える因子ではないことを意味している。

4.5.2 カーテン形成が可能な最低限界流量の推算

ポリエステル A 樹脂を各種の溶剤で希釈して作製した種々の樹脂溶液を用いてカーテン形成実験を行い、各樹脂溶液のカーテン形成できる最低限界流量を

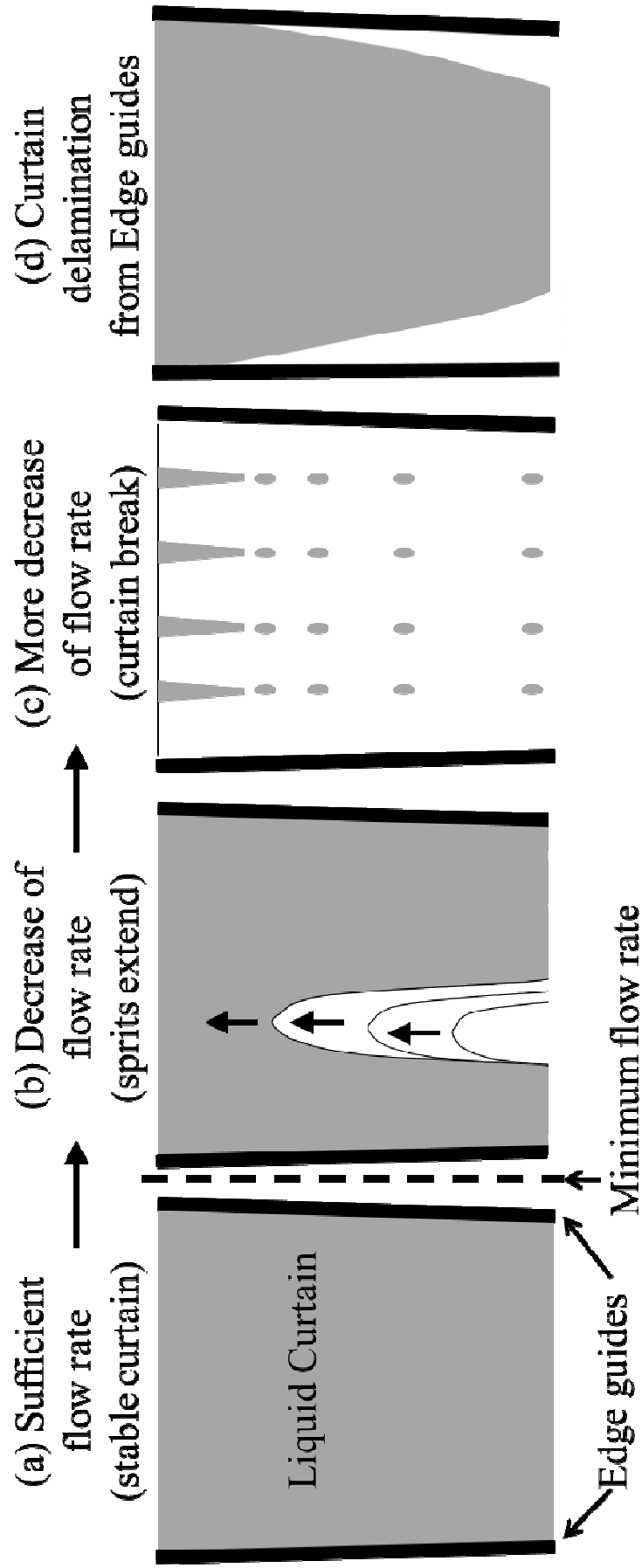


Fig.4 The scheme of curtain break.

調べた。また、使用した樹脂溶液の表面張力、密度、粘度を測定した。これらの結果を表 3 にまとめて示す。これらの結果から、樹脂溶液の粘度および表面張力が最低限界流量に及ぼす影響について示したグラフを図 5 に示す。表面張力が低下するほど、また粘度が増加するほど、最低限界流量が低下し、カーテンが安定になることがわかる。今回の結果での最低限界流量の値は $0.01 \sim 0.1 \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}$ 、レイノルズ数 Re では $0.01 \sim 0.23$ であり、これらは過去の文献^{4,6)}にて論じられている最低流量やレイノルズ数の領域よりもかなり低い。Greiller の実験によれば、レイノルズ数 Re は $1 \sim 30$ の範囲であり、Brown の実験によれば、レイノルズ数 Re は $0.5 \sim 0.25$ である。本実験で扱っている領域は、過去の実験にて試みられたことのないほど低 Re 領域であるといえる。

樹脂溶液の表面張力とカーテン形成できる最低限界流量との関係を図 6 に示す。これは、図 5 の中から粘度 $0.9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 近辺のデータだけを抜き出してプロットし直したものである。表面張力が低いほど最低限界流量が低い（カーテンが安定である）ことがわかる。なお、ポリエステル B および C の樹脂溶液を用いた場合でも、図 5 と同様の傾向が観察された。

表面張力はカーテンを破断させようとする方向に働くため、表面張力が小さいほどカーテンが安定になることは直感的に理解しやすい。また、粘度はカーテンの破断に抵抗する方向に働くため、粘度が高くなるほどカーテンが安定になることも理解できる。しかしながら前述のように Greiller は、粘度には最適値が存在し、それ以上でも以下でもカーテンは不安定になると述べており、本実験とは結果が異なる。この点については、以下のように考えられる。宮本ら¹⁰⁾によれば、溶液の粘度の上昇は、エッジガイドに不安定な境界層の形成を加速させ、カーテン破断を引き起こす。そしてこの場合、粘度には最適値が存在する。すなわち、図 5 において、より高粘度領域には、エッジガイドからの脱離によるカーテンの不安定領域が存在する可能性があるが、本実験の範囲内ではエッジの効果はカーテン安定性の因子ではないため、最も高粘度の樹脂溶液であってもカーテンは安定に存在しているものと考えられる。

次に、樹脂溶液の物理的性質がカーテン形成のための最低限界流量に与える影響について理解するため、無次元数による解析を行った。流量の尺度と見なせる無次元数レイノルズ数 (Re) と、表面張力、粘度、及び密度を含む無次元数 *Physical Property Number* (Ka) を用いて解析した。

ここで、 Re と Ka はそれぞれ次のように定義される。

$$Re = \rho u d / \mu \quad (3)$$

Table 3 Physical properties of liquid resins used polyester A and their curtain stability.

solvent	surface tension of solvent	non volatile (NV)	surface tension σ	density ρ	viscosity μ	minimum flow rate (measured) (=pud)	Re at min. flow rate (measured) (min. flow rate/ μ)	physical property number (Ka)	minimum flow rate (calculated) (Eq.(6))
	mN/m	%	mN/m	kg/m ³	Pa·s	kg/m·s	—	—	kg/m·s
Cyclohexanone/Solvessol50 =1/2	32.0	44.0	33.0	1020	2.90	0.0365	0.0126	5.29E-05	0.0321
		41.9	33.0	1014	1.85	0.0401	0.0217	3.17E-04	0.0375
		40.0	33.0	1009	1.60	0.0417	0.0261	5.65E-04	0.0394
		38.3	33.0	1003	1.17	0.0462	0.0395	1.96E-03	0.0439
		36.7	33.0	997	0.97	0.05	0.0515	4.13E-03	0.0468
		35.2	33.0	992	0.83	0.0518	0.0624	7.67E-03	0.0493
N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)	42.1	33.8	33.0	986	0.72	0.0552	0.0767	1.35E-02	0.0517
		44.0	41.5	1100	1.60	0.0548	0.0343	1.22E-03	0.0510
		41.9	41.5	1090	1.20	0.0637	0.0531	3.83E-03	0.0563
		40.0	41.5	1081	0.91	0.0687	0.0755	1.15E-02	0.0618
		38.3	41.5	1071	0.67	0.0773	0.1154	3.88E-02	0.0686
		36.7	41.5	1061	0.53	0.0896	0.1691	9.81E-02	0.0742
Cyclohexanone	35.1	35.2	41.5	1052	0.41	0.0932	0.2273	2.72E-01	0.0809
		44.0	35.3	1050	2.30	0.0389	0.0169	1.68E-04	0.0376
		41.9	35.3	1045	2.10	0.048	0.0229	2.41E-04	0.0388
		40.0	35.3	1040	1.22	0.0506	0.0415	2.11E-03	0.0468
		38.3	35.3	1034	0.93	0.0497	0.0534	6.20E-03	0.0514
		36.7	35.3	1029	0.80	0.0544	0.0680	1.13E-02	0.0541
Ethyl 3-ethoxypropionate (EEP)	25.4	35.2	35.3	1024	0.67	0.0609	0.0909	2.28E-02	0.0574
		43.0	27.3	1053	2.90	0.018	0.0062	3.09E-05	0.0269
		42.2	27.3	1051	1.80	0.0178	0.0099	2.08E-04	0.0317
		41.0	27.3	1048	1.40	0.0247	0.0176	5.66E-04	0.0346
		39.1	27.3	1043	0.94	0.0358	0.0381	2.77E-03	0.0397
		37.7	27.3	1039	0.70	0.0421	0.0601	8.98E-03	0.0440
Ethyl acetate	23.9	40.0	26.1	1014	1.90	0.0127	0.0067	1.41E-04	0.0294
		38.1	26.1	1009	1.50	0.0238	0.0159	3.62E-04	0.0319
		36.4	26.1	1004	0.91	0.0242	0.0266	2.66E-03	0.0379

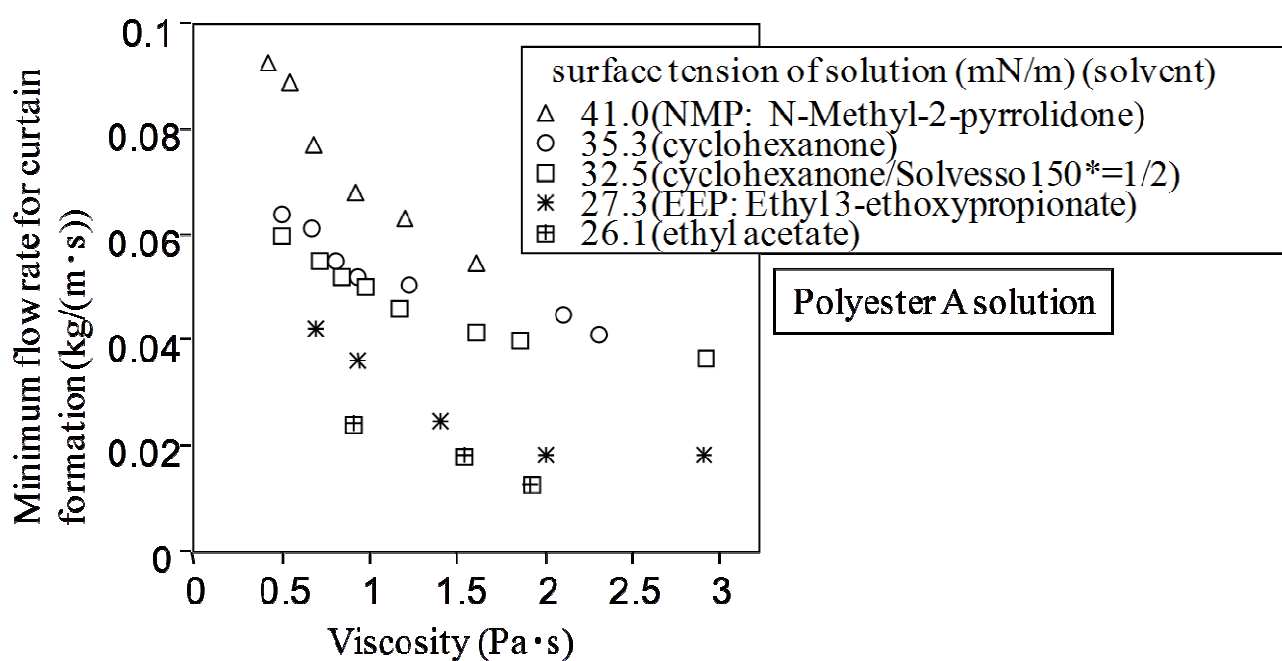


Fig.5 Effects of surface tension and viscosity on flow rate for curtain formation

*) Solvesso150: solvent naphtha (petroleum), heavy aromatic

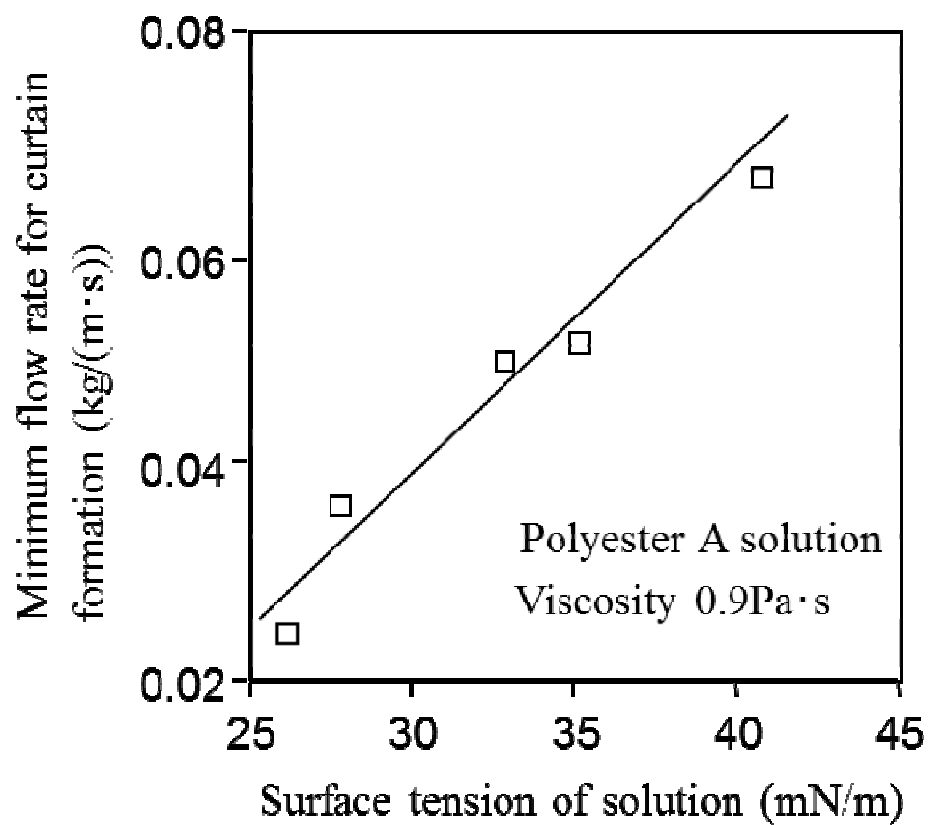


Fig.6 Effect of surface tension of solution on minimum flow rate for curtain formation.

$$Ka = \sigma^3 \rho / (g \cdot \mu^4) \quad (4)$$

σ : 表面張力, g : 重力加速度

表 3 には, ポリエステル A 樹脂を各種の溶剤で希釈して作製した種々の樹脂溶液について, 最低限界流量時の Re および Ka を計算した結果を併せて記載しておいた。また, 表 3 の樹脂溶液に加えて, ポリエステル B およびポリエステル C 樹脂を各種の溶剤で希釈して作製した樹脂溶液 (いずれも界面活性剤類は含まない) によるデータを補充したうえで, 全樹脂溶液について Ka と最低限界流量時の Re との関係をプロットしたグラフを図 7 に示す。分子量が大きく異なる 3 種類の樹脂溶液のデータが同一線上に乗っており, このことから, 少なくともポリエステル樹脂溶液であれば同一線上に乗るものと考えられる。またこの直線は, Ka の物性を有する樹脂溶液の最低限界流量 Re を表しており, この直線より上方がカーテン形成領域, 下方がカーテン不形成領域を意味している。 Ka と Re には良い直線関係が見られたため, フィッティングにより K_1 および n を求めることにより, Ka と最低限界流量時の Re との関係式(5)を得た。

$$Re = K_1 Ka^n = K_1 (\sigma^3 \rho / (g \mu^4))^n \quad (K_1=0.29, n=0.34) \quad (5)$$

(5)式から(6)式が得られる。

$$Q = \rho u d = 0.134 \cdot \sigma^{1.0} \cdot \rho^{0.34} \cdot \mu^{-0.35} \quad (6)$$

ここで Q は, カーテン形成できる最低限界流量である。(6)式から分かることは, Q は, 表面張力と密度の増加に伴い上昇し, 粘度の増加とともに減少する。また最も大きな影響力を持つ (係数の絶対値が最も大きい) のが表面張力である。本実験で対象とするような低流量領域では, 溶液の体積に対する表面積比率が相対的に大きくなるため, 表面張力の影響効果が大きくなることは理解しやすい。

(6)式から導出した最低限界流量 Q_{calcd} と, 実験により求めた最低限界流量 Q_{measd} との関係をグラフ化したものを図 8 に示す。図 7 と同様に, ポリエステル A だけでなくポリエステル B およびポリエステル C を含む全樹脂溶液のデータを加えてある。 Q_{calcd} と Q_{measd} には良い相関が見られることから, カーテン形成できる最低限界流量は, 実験を実施しなくても(6)式から推算できると考えられる。

また, Ka は変形すると(7)式のように表現できる。

$$\begin{aligned} Ka &= \sigma^3 \rho / (g \mu^4) = ((\sigma / d) / (\mu u / d))^2 \cdot ((\sigma / d) / (\rho g d)) \cdot ((\rho u^2) / (\mu u / d))^2 \\ &= (\text{表面張力/粘性力})^2 \cdot (\text{表面張力/重力}) \cdot (\text{慣性力/粘性力})^2 \end{aligned} \quad (7)$$

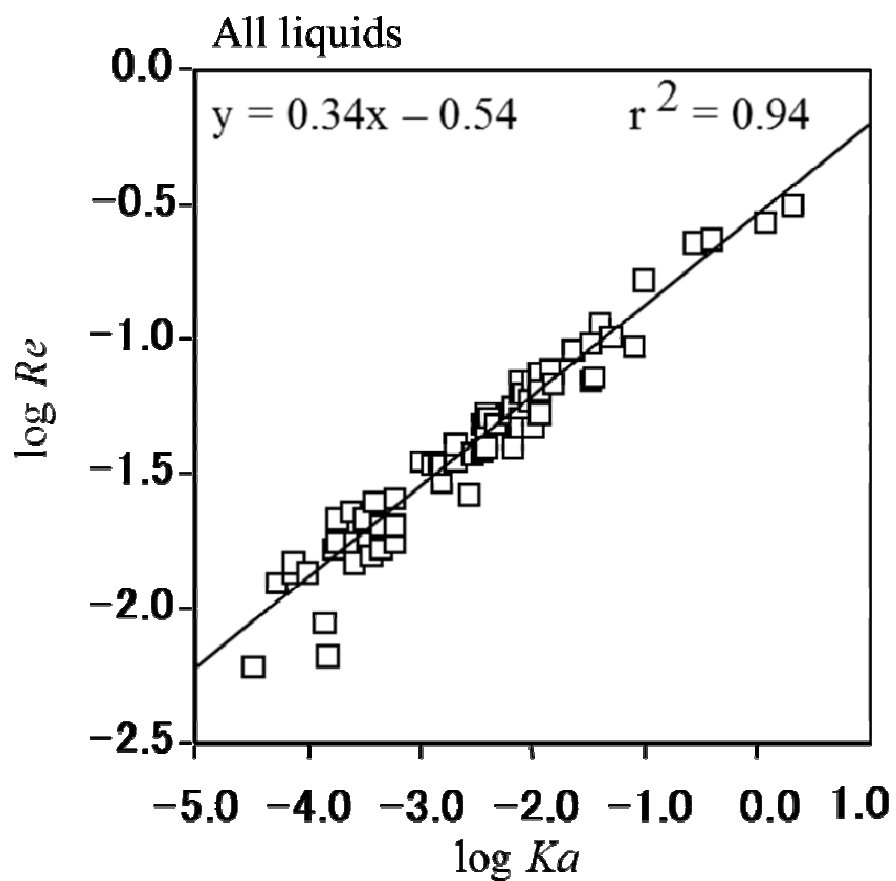


Fig.7 Relationship between physical property number (Ka) and Reynolds number (Re)

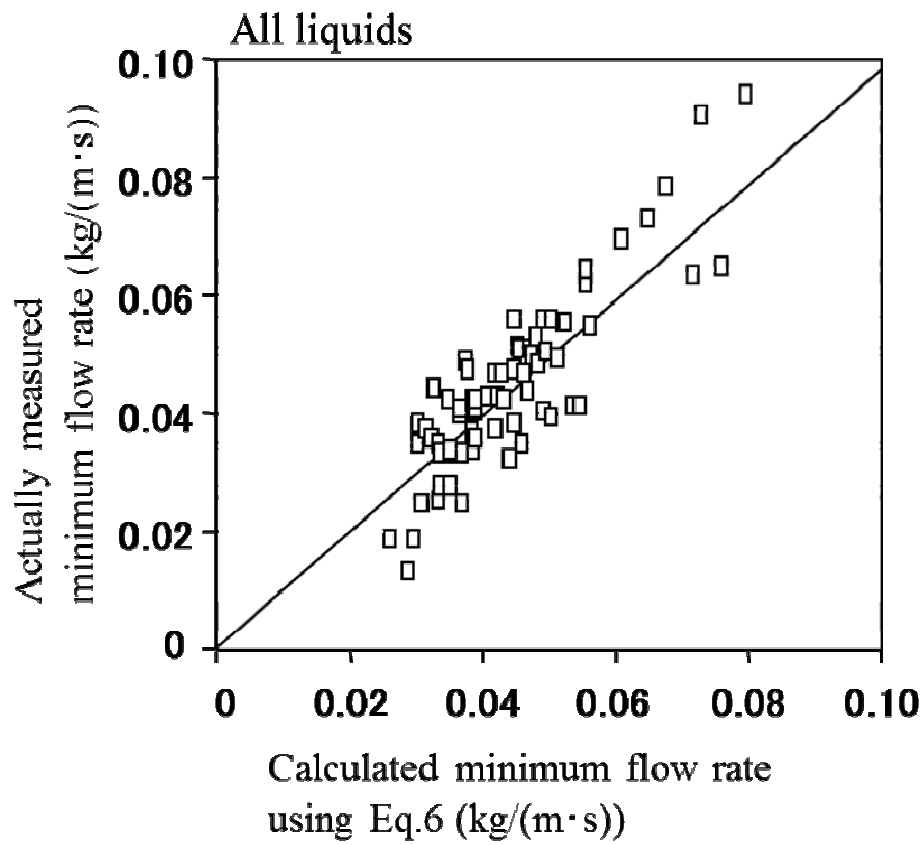


Fig.8 Relationship between calculated minimum flow rate and measured minimum flow rate for curtain formation.

また、式(5)と式(7)から、式(8)が導かれる。

$$Re = K_2((\sigma/d)/(\mu u/d))^{2.1}((\sigma/d)/(\rho g d))^{1.1} \quad (K_2=1.7 \cdot 10^{-3})$$
$$= (\text{表面張力/粘性力})^{2.1} \cdot (\text{表面張力/重力})^{1.1} \quad (8)$$

ここで Re はカーテンが形成できる最低限界流量の尺度ととらえることができるので、最低限界流量は、塗液の表面張力と粘性力とのバランス、および表面張力と重力とのバランスによって支配されており、それぞれの比が小さいほどカーテン安定性が優れる（カーテンが形成できる最低限界流量が少ない）と解釈できる。

4.5.3 カーテンの安定性に及ぼす表面調整剤添加の影響

各種の表面調整剤を 0.5% 添加した時のカーテン形成できる最低限界流量の変化を図 9 に示す。基本となるポリエステル A 樹脂溶液は、溶剤がシクロヘキサノンおよびソルベッソ 150（市販の芳香族系炭化水素混合溶媒）の混合溶剤で、粘度は $0.9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、表面張力は 32 mN/m であった。実験前の予測では、表面調整剤を添加することにより表面張力が低下し、カーテン安定性も向上するものと考えていたが、そのような単純な結果とはならなかった。すべての表面調整剤で、添加による表面張力の低下が確認できたが、実際のカーテン実験により最低限界流量が低下しカーテン安定性が向上したのは、添加剤 M のみであった。添加剤 E および添加剤 S の添加ではいずれも、表面張力は低下したにもかかわらずカーテン安定性は逆に低下した。

この原因を明らかにするため、樹脂溶液の繰り返し表面張力測定を行った。表面張力を複数回測定したとき、添加した表面調整剤の種類によって値のばらつき程度が異なった。図 10 に、各樹脂溶液の表面張力を 5 回ずつ測定したときの全データをプロットしたグラフを示す。添加剤 E あるいは添加剤 S を添加した溶液の場合、添加剤 M を添加した場合や表面調整剤を添加しない場合と比較して、大きなばらつきを生じていることが見て取れる。各表面調整剤自体の表面張力を、図 10 中に太い黒線で示した。添加剤 M の場合は、樹脂溶液の表面張力と表面調整剤の表面張力にほとんど差がないのに対し、添加剤 E および添加剤 S の場合は、表面調整剤自体の表面張力よりも樹脂溶液の表面張力のほうが全体的に高い結果となっている。この結果は、添加剤 M は樹脂溶液の表面を均一に覆うように吸着しているのに対し、添加剤 E および添加剤 S は樹脂溶液の表面での吸着状態が不均一であることを意味していると考えられる。レベリ

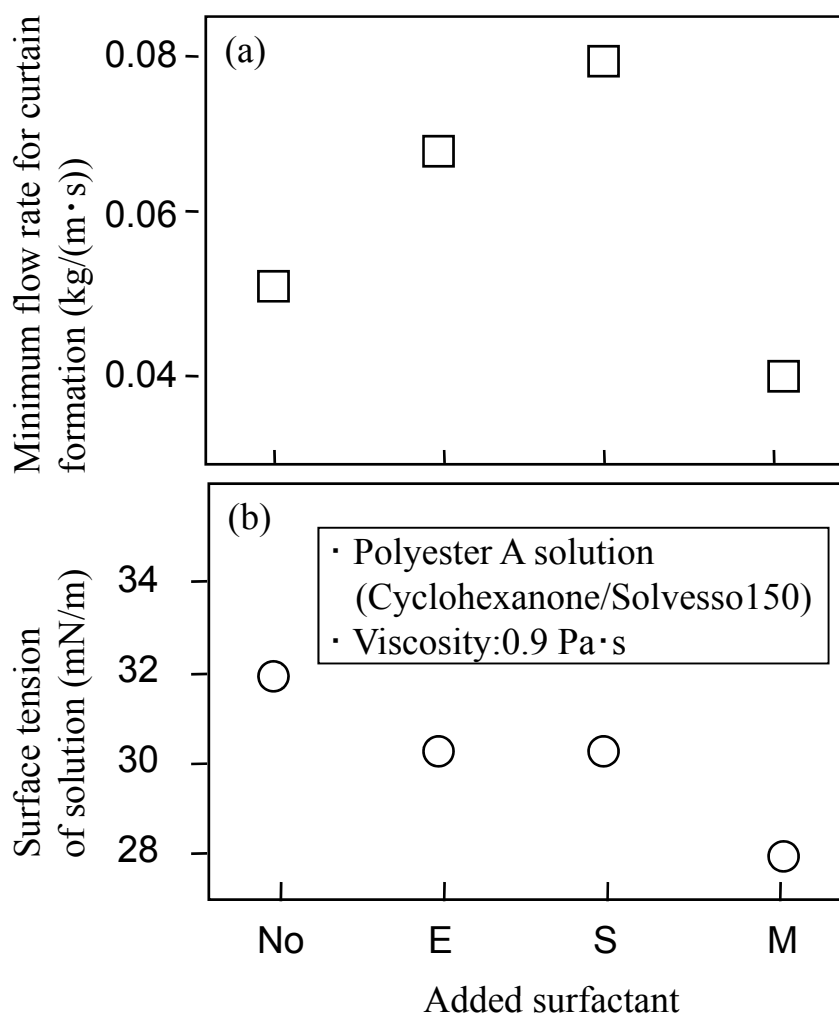


Fig.9 Effect of surfactant on (a) minimum flow rate and (b) surface tension.

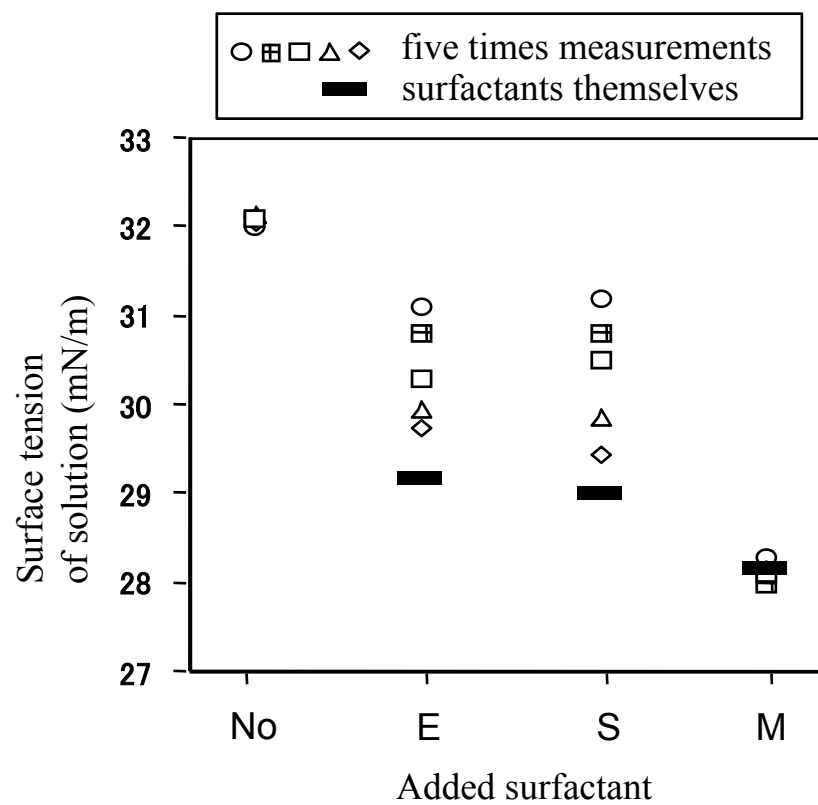
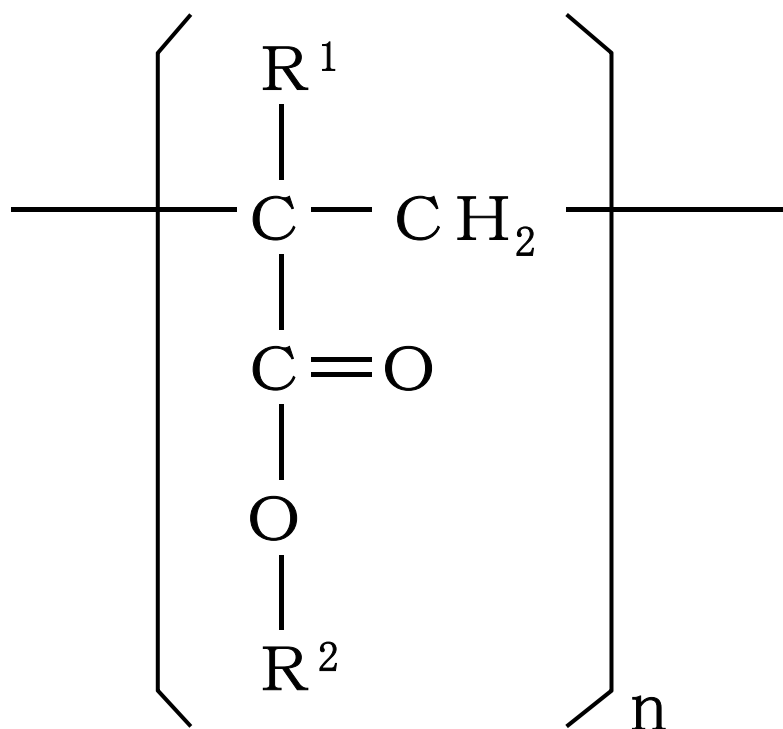


Fig.10 Effect of kind of surfactants on surface tension variation for five times measurements.



- $\text{R}^1 =$
 - H (acrylate)
 - CH_3 (methacrylate) $\text{R}^2 =$
 - alkyl
 - polyester
 - polyether
 - salt
 - etc.

Fig.11 Typical structure of polyacrylate-based surface additives. ¹¹⁾

ング剤は、液表面に均一に吸着し表面張力を均一に低下させる効果により塗膜内での対流を抑制し、塗料のレベリング性（塗膜表面の凹凸を抑制する性能）の向上を得るものである。元来レベリング剤として設計された添加剤 **M** は、その設計思想のとおり、ばらつきのない安定した表面張力の測定結果が得られたものと考えられる。これに対し消泡剤は、泡を安定化させている平衡状態を何らかの方法で不安定化し、自発的に破泡させるという設計思想に基づいている。消泡剤として設計された添加剤 **E** および添加剤 **S** は、液表面に不均一に吸着することで表面張力に部分的な差を生じさせ、発生した泡を破泡させることを狙ったものであるため、このようなばらつきの多い表面張力の測定結果となったものと推察される。添加剤 **E** と添加剤 **S** とを比較すると、添加剤 **E** は添加剤 **S** よりも樹脂溶液の最低限界流量を増加させている。図 10 から判断すると、添加剤 **S** による表面張力のばらつきの程度は、添加剤 **E** の場合よりも激しい。これは、添加剤 **S** が添加剤 **E** よりも表面張力の不均一性をより多く生じさせ、カーテンの安定性を乱しているためと考えられる。以上の結果から、溶液の表面張力をミクロ的な均一性を保ちつつ低下させることのできる添加剤がカーテンの安定化に優れ、逆に表面張力のミクロ的均一性を乱すような添加剤は、仮にそれが表面張力を低下させるものであっても、カーテン安定性には悪影響を及ぼすことが示唆される。

なお、一般的なアクリル系表面調整剤の分子構造を図 11 に示す¹¹⁾。構造式中の **R1** および **R2** の種類を変化させることによって、表面調整剤自体の表面張力や、表面調整剤の樹脂溶液との相溶性をコントロールすることができ、これらのバランスによってレベリング剤としての機能を持たせたり、消泡機能を発現させたりすることができる。アクリル系表面調整剤の樹脂溶液との相溶性が低い設計にすると、アクリル系表面調整剤が溶液表面で凝集して表面張力の均一性を乱し破泡効果が生じるとされており¹¹⁾、添加剤 **E** および添加剤 **S** はこのケースに該当するものと考えられる。

4.5.4 カーテンの安定性に及ぼすエッジガイドの影響

横に渡したパイプが複数本縦に並んでおり、そこに水や油などの流体を上から流し、パイプ中を流れる流体との間で熱交換するタイプの熱交換器が工業的に使用されている。Mitrovic¹²⁾は、上方から流した液体がパイプからパイプに流下する際の様子を図 12 に示すような 3 つの態様（a:液滴、b:ジェット、c:シー

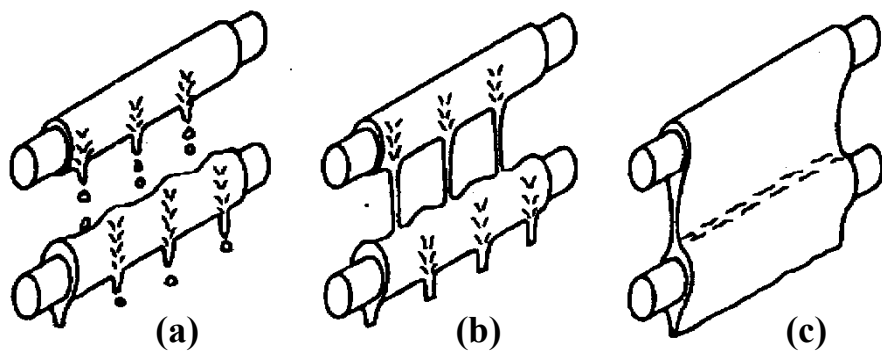


Fig.12 The idealized intertube falling-film modes. ¹²⁾
 (a)droplets (b)jets (c)sheet

ト) に分類している。これらの態様に対して、流下する液体の流量や性状、パイプの配置などがどのように影響を及ぼすかについては、いくつか報告がある。Armbruster ら¹³⁾は、シートが形成される限界流量が、先に示した(5)式に類似した(9)式で示されることを報告している。

$$Re=A \cdot Ka^n=0.57 Ka^{0.25} \quad (9)$$

Armbruster らによれば、定数 A は液の種類に依存し、n はパイプの配置形状に依存する。ここで注目すべきは、図 12 の装置においてはエッジガイドが存在しないにもかかわらず、液体がシートを形成するための限界流量が、プレコート塗料のカーテン形成性に関わる最低限界流量と類似した式で表現されていることである。この事実は、プレコート塗料のカーテン塗装においてカーテン破断の原因と言われているエッジガイド近傍の境界層が、本実験の範囲内ではカーテン安定性に大きな影響を及ぼすものではないことを意味していると考えられる。カーテン破断がカーテン幅のランダムな位置で発生するという事実も、この証左となると考えられる。

4.6 結言

本章では、カーテンコーターでプレコート塗膜を塗布する工程において、より低膜厚でかつ塗装欠陥のない塗布が可能となるような塗料物性および製造条件について種々検討した。カーテンコートでは、ある限界流量以下になると塗液の流量が不足して塗液のカーテンが形成されず、塗布操作ができなくなるため、カーテンが形成できるための最低限界流量がより低い塗液を選択することが重要である。本実験で対象とするレイノルズ数 (Re) の低い領域、すなわち低流量領域において、ポリエステル樹脂溶液の最低限界流量を実験的に調べたところ、最低限界流量を減少させる (カーテンを安定にする) には、樹脂溶液の表面張力と密度を低下させ、粘度を増加させるのが良いことがわかった。また、樹脂溶液の物理的性質と、カーテンが形成できる最低限界流量との関係について、レイノルズ数 (Re) および *Physical Property Number* (Ka) の 2 つの無次元数を用いて解析し、カーテンが形成できる最低限界流量を推算する計算式を誘導した。この式の効用により、分子量が大きく異なるポリエステル塗料でも、実験を行うことなしに塗装可能な最低限界膜厚の推算が可能となった。さらに、カーテンが形成できる最低限界流量に及ぼす表面調整剤添加の影響についても調べ、溶液の表面張力をミクロ的な均一性を保ちつつ低下させること

のできる表面調整剤がカーテンの安定化に優れることを示した。今回の実験の範囲内では、カーテン安定性は主に塗液の物理的性質によって支配され、従来影響が大きいと考えられてきた塗料内に存在する泡や、左右のエッジガイドによる影響は、カーテン安定性にとって大きくないことも明らかにした。

本章での検討により得られた知見は、カーテンコートに適した塗料の設計に指針を与え、プレコート鋼板の安定操業に効用をもたらすものである。

【参考文献】

- 1) H. Furukawa, H. Kanai, M. Nagase, R. Kobayashi, N. Alleborn: ISIJ International, 53, 119(2013)
- 2) H. Kanai, H. Kotani, H. Iwakura, S. Koga, and J. Oka: Proc. of 1st Pacific Coating Forum, JCOT, Tokyo, p198 (1995)
- 3) 金井洋, 岩倉英昭, 小谷英夫, 村田利道, 岡襄二: 塗装工学, 34, 49(1999)
- 4) D. R. Brown: J. Fluid Mech., 10, 297(1961)
- 5) S. P. Lin: J. Fluid Mech., 104, 111(1981)
- 6) J. F. Greiller: United States Patent, 3632374
- 7) G. Sunderhauf, H. Raszillier, F. Durst: Physics of Fluids, 14, 198(2002)
- 8) 深沢孝二: 塗装工学, 36, 130(2001)
- 9) S. Nishida: Proc. of 55th Meeting, SCEJ, held in Nagoya(1990)
- 10) K. Miyamoto, Y. Katagiri; "Liquid Film Coating" edited by S. F. Kistler and P. M. Schweizer, Chapman & Hall, London, 463(1997)
- 11) ビックケミージャパン講習会資料(2011)
- 12) J.Mitrovic,: Proc. of 8th International Heat Transfer Conf., held in San Francisco, 1949(1986)
- 13) R. Armbruster, J. Mitrovic: Proc. of 10th International Heat Transfer Conf., held in Brighton(UK), 275(1994)

第五章 プレコート塗膜の泡欠陥（わき）の抑制方法の検討

5.1 緒言

本章では、前章に引き続きプレコート鋼板の安定的な製造技術について論ずる。本章で取り上げるのは、プレコート塗膜の乾燥工程にて問題となる泡欠陥（製造現場において「わき」と呼ぶ塗装欠陥）である。プレコート鋼板にわずかにでも泡欠陥があると、外観上問題があるだけでなく加工性や耐食性などの性能が低下する危険性があり、商品価値が全く無くなるため、プレコート鋼板の製造現場では泡欠陥が生じないように細心の注意を払いながら製造が続いている。しかし、製造中に泡欠陥の存在が確認されると、直ちに操業を停止し対策を講じなければならないため、生産効率が収益に直結する製造現場においては大きな損失となる。また、泡欠陥は小さいため見逃しやすく、製造現場で製造が完了した後に、出荷可否判定のための検査工程で発覚するケースもある。この場合は、製造したプレコート鋼板の全コイルを全長にわたって目視検査を行い、泡欠陥のある部分を切断・除去する作業を行い、最悪の場合はすべて廃棄することになり、膨大な損失を免れ得ない。このように、泡欠陥はプレコート鋼板の製造者にとって極めて厄介なものであり、その解決策が待望されている。

この泡欠陥は経験的に、乾燥時の昇温速度が速く膜厚が厚い場合ほど発生しやすい。プレコート鋼板の連続塗装ラインは、急速加熱による高速処理を特徴としており、泡欠陥の発生に関しては条件的に不利であるため、厚膜塗装であっても既存の乾燥炉で泡欠陥なく乾燥・硬化させる技術の開発が急務である。しかし、泡欠陥に関する系統的な情報は少なく、その発生機構も明確にはなっていない。乾燥に関する学術的なアプローチとしては、まだ溶液中に樹脂が 2 種類と溶剤が 1 種類含まれる 3 元系までの解析例しかなく、プレコート鋼板のような多元系でかつ硬化反応を伴う系の解析は行われていない。さらに、樹脂中での溶剤の拡散に関する基礎データが不足しているという根本的な問題もあり、当面は理論を考慮しつつ、実験によって現実的な解を見出さざるを得ない状況である。本章では先ず、主に乾燥理論に基づくこれまでの知見や経験則について整理する。そのうえで、塗料の揮発成分が塗膜の発泡に与える影響について実験的に検証し、揮発成分に応じた昇温速度の制御による発泡の抑制方法について検討する¹⁾。次に、塗膜の硬化過程が塗膜の発泡に与える影響について、塗膜の粘弾性測定によって検証し、それに基づき樹脂と硬化剤の選択基準につ

いて述べる²⁾。本章では以上のような検討により、昇温過程で生ずる泡欠陥の抑制方法に関する指針を示す。

5.2 泡欠陥に関する従来知見の整理

5.2.1 泡欠陥が発生する条件

わきと呼ばれる泡欠陥は、乾燥過程で主に溶剤が急激に蒸発することで発生する、硬化後の塗膜表面に観察される泡状の欠陥である。この泡欠陥については、金井により詳細な解説がなされている³⁾。金井によれば、この泡欠陥は図1に示すように0.1mmから数mm程度の大きさの泡が塗膜中に埋まったような形ででき、泡欠陥の大きさは乾燥条件によって様々である。塗膜の内部で溶剤の蒸発が起き、その蒸発速度が速い場合に溶剤の気泡が発生し、この気泡がその後の硬化過程で塗膜中に残ったものが泡欠陥である。気泡の発生機構として、金井は二つの可能性を挙げている。一つは沸騰である。すなわち、溶剤の蒸気圧が大気圧以上になる条件が乾燥過程で発生していることになる。もう一つは、塗膜の硬化により気体の拡散が極端に阻害される状態となり、沸騰が起ころなくとも気泡を生ずるというものである。どちらの機構によるものかは現時点で明確な答えは無いが、両方が起こっている可能性がある」と金井は述べている。

Price や Aust らは、熱風加熱炉での樹脂 / 溶剤系塗膜の乾燥時に発生する泡は、溶剤の蒸気圧（分圧）が大気圧を越えるときに発生するとしている^{4,5)}。この考え方は、金井の挙げる前者の機構に相当するものであり、プレコート塗膜乾燥時の泡欠陥の発生機構を論ずるうえで、参考になるものと考えられる。

5.2.2 プレコート塗膜の乾燥

プレコート塗膜の乾燥過程は、溶剤の蒸発と樹脂の架橋反応という二つの現象から成り立っている。樹脂の架橋反応が起こりにくい領域（概ね100℃以下の領域で、この温度は樹脂の種類によって変わる）では溶剤の蒸発だけが起こる。そして樹脂の架橋反応が始まる温度からは、樹脂の架橋反応と溶剤の蒸発とが同時に進行する。この温度領域では、架橋反応による急激な粘度上昇が起こり、やがて塗膜は固体となる。

5.2.2.1 溶剤の蒸発

先ず溶剤の蒸発について整理する。樹脂溶液は、溶剤と不揮発性溶質である樹脂との混合物と見なせる。溶質が存在すると、純粋溶剤の場合と比較してエ

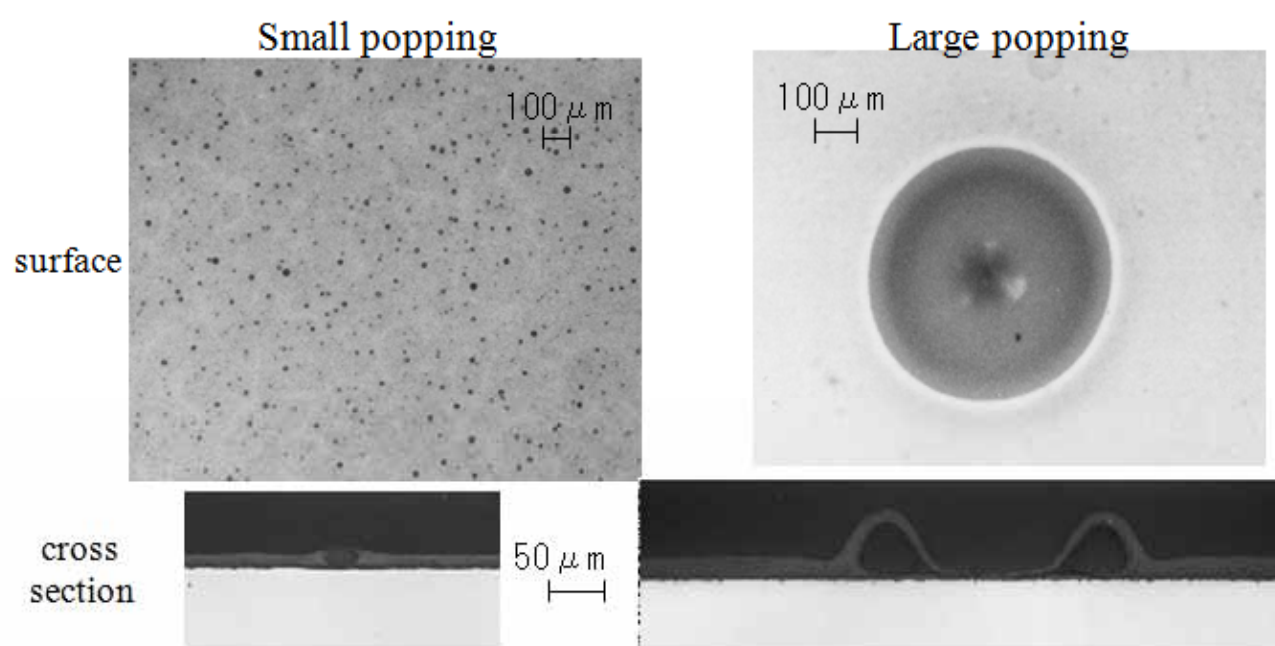


Fig.1 Example of bubble defect (popping) in paint film. ³⁾

ントロピーは増大し、蒸気相と化学ポテンシャルを等しくするために生ずるべき蒸気は少なくなるため、蒸気圧は低下し沸点は上昇する。

また、実際の溶液（樹脂-溶剤の2成分系）における溶剤の分圧は、式(1)で表される。

$$p_v = w_1 \cdot p_1^* \quad (1)$$

p_v ：樹脂溶液における溶剤の分圧

w_1 ：溶剤の質量濃度

ϕ_1 ：溶剤の活量係数

p_1^* ：溶剤単独時の蒸気圧

溶剤の沸点は、その溶剤の単一系において溶剤の蒸気圧が大気圧に等しくなる温度であり、樹脂溶液となった状態ではその沸点の温度に達しても溶液は沸騰しない。溶剤の蒸発が進み溶液中の含有率が下がると、式(1)からわかるようにその溶液における溶剤の蒸気圧（分圧）も下がるからである。

いずれにしても、樹脂溶液の溶剤の蒸気圧は純粋溶剤の場合と比べて低くなる。沸騰という観点から見れば、樹脂溶液は純粋溶剤に比べて沸騰しにくく、泡が発生しにくい条件にあるといえる。ただし、実際の塗料の乾燥では、樹脂の硬化や塗膜内での溶剤の拡散速度が影響するため、沸騰だけによる単純な議論とは乖離してくる。

さて、溶剤-樹脂系での純溶剤の蒸気圧 p_1^* と、溶液の蒸気圧 p_v との関係は式(1)に示したが、この関係を具体例で考えてみたい。Flory-Huggins の理論⁶⁾によれば、

$$\ln a_w = \ln w_1 \cdot \phi_1 = \ln (p_v / p_1^*) = \ln \phi_1 + (1 - 1/N) \phi_2 + X_{12} \phi_2^2 \quad (2)$$

a_w ：活量， ϕ_1 ：溶剤の体積率， ϕ_2 ：樹脂の体積分率（ $\phi_1 + \phi_2 = 1$ ）

N ：分子鎖長の比， X_{12} ：相互作用パラメーター

である。具体的な例としてテトラヒドロフラン(THF)(溶剤)とポリスチレン(PS)(樹脂)の系を考える。分子量 $M_1=72.1\text{g/mol}$ ， $M_2=115000\text{g/mol}$ ，密度 $\rho_1=880\text{kg/m}^3$ ， $\rho_2=1380\text{kg/m}^3$ ，分子鎖長の比 $N= (1/1380) (115000) / ((1/880)(72.1))=1017$ ，相互作用パラメーター $X_{12}=0.3588$ （溶解度パラメーターからの推算値）を用い、この系における溶剤質量分率と蒸気圧比との関係を計算した結果を図2に示した。溶剤質量分率が60%以上のときには、蒸気圧比は概ね1に近く、純溶剤時と溶液状態時の蒸気圧の差は小さいが、溶剤質量分率が40%より小さくなると溶液状態での溶剤の蒸気圧（分圧）は顕著に低下する

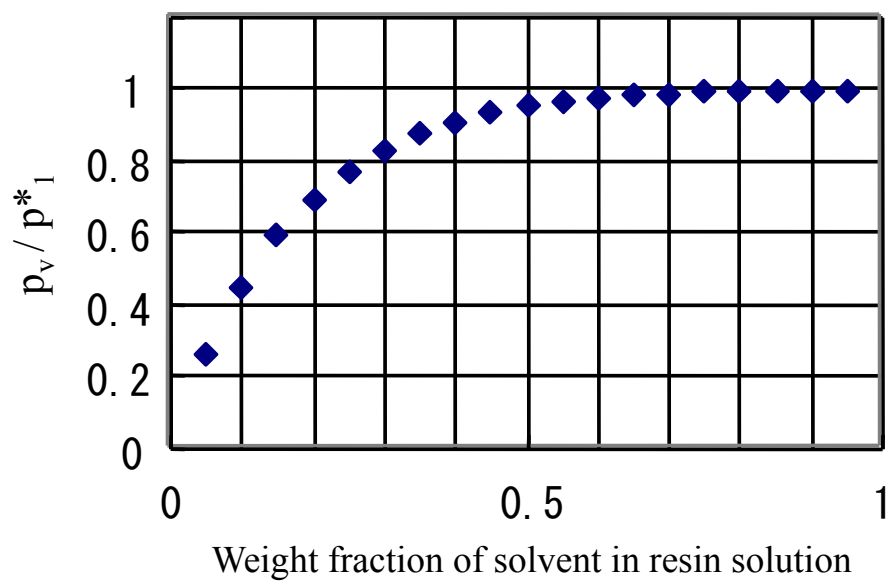


Fig.2 Relation between weight fraction of solvent in resin solution and partial vapor pressure of solvent of resin solution.
(binary system of THF-polystyrene)

ことがわかる。

塗膜の乾燥過程で、塗膜温度が溶剤の沸点を超えた時に塗膜中の溶剤量が多ければ塗膜中で沸騰が起こる可能性が高く、一方、塗膜温度が沸点を超えても溶剤量が少なくなっていれば溶剤の蒸気圧は低く、沸騰は起こらない。つまり、塗膜の温度が、含有される溶剤の沸点に達するまでに、溶剤量をいかに減少させておくかが泡欠陥を防止するためのヒントとなると思われる。

5.2.2.2 樹脂の架橋反応による硬化

次に樹脂の架橋反応について整理する。樹脂の硬化を考慮に入れたうえでの塗膜中の溶剤量の推算は、現時点では試みられた例がない。塗膜中での溶剤の拡散係数の急激な低下を考慮した計算モデルの設計が難しいためである。しかし、樹脂の硬化が泡欠陥に大きな影響を及ぼすことは間違いない。本章ではこの影響について論ずることが主目的のひとつであるため、ここでは樹脂の架橋反応について記載しておく。

ポリエステル樹脂をメラミン樹脂で硬化する場合、ポリエステル樹脂の水酸基価が大きい（水酸基が多い）場合にはその水酸基とメラミン樹脂中のメチロール基やアルキルエーテル基との反応と、メラミン樹脂中の官能基どうしの自己縮合反応の両者が起こる。しかし、加工性を重視する塗料設計の場合、ポリエステル樹脂として数平均分子量が 1 万以上の高分子量のポリエステル樹脂が用いられることが多く、この場合には水酸基価が 10 以下と非常に小さいので、反応のほとんどはメラミン樹脂の自己縮合反応となる。メラミン樹脂の代表的な自己縮合反応を図 3 に示した。ここでは加工性を重視した塗料設計時に多く用いられる、末端にメトキシ基およびメチロール基を有するメチル化メラミン樹脂の反応を示した。ブチル化メラミン樹脂の場合には、分子式の末端のメチル基がブチル基となる。メラミン樹脂の自己縮合反応による揮発成分量は概ね初期のメラミン樹脂重量の 10-20%程度であり⁷⁾、ポリエステル樹脂 / メラミン樹脂の質量比が 7 / 3 で樹脂の不揮発分濃度が 50%の場合、溶剤も含めた全揮発分の内の 3%程度がメラミン樹脂の反応による縮合生成物である。反応によって生じる揮発成分の種類は図 3 からわかるように低分子量のジメチルエーテル、メチルアルコール、水などである。

水酸基価の高いポリエステル樹脂をブロックイソシアネート樹脂で硬化するタイプの塗料も最近は増える傾向にある。この場合には、水酸基とイソシアネート基との反応は付加反応であり、反応による生成物はない。しかし、ブロッ

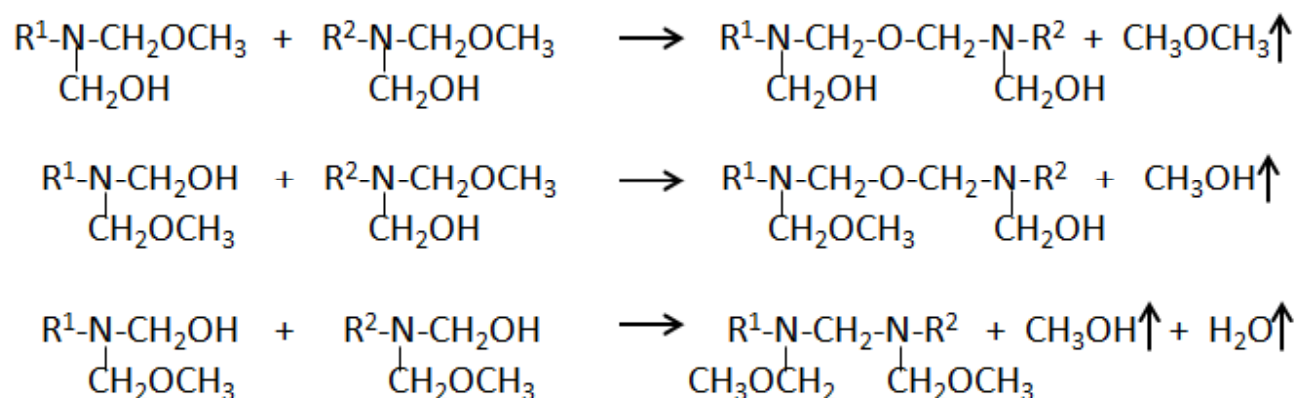


Fig.3 Typical self-condensation relations of melamine compounds.

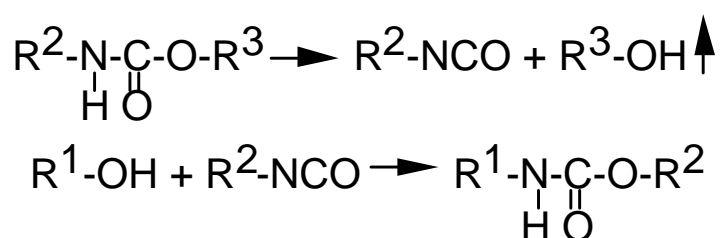


Fig.4 Schematic relations of blocked isocyanate compound and polyester resin.

ク剤が解離し、揮発成分となる。図 4 にブロックイソシアネート樹脂からブロック剤が解離する反応と、水酸基とイソシアネート基との反応を示した。ブロック剤の含有量は樹脂中の 5-10%であり、不揮発分濃度が 50%の塗料中では 0.5-2%程度に相当する。ポリエステル樹脂の水酸基価が高いほど、イソシアネート樹脂の配合量も多くなるため、揮発成分（ブロック剤）量も多くなる。ブロック剤の解離温度はブロック剤の種類によって異なるが、概ね 120-140 である。代表的なブロック剤である γ -カプロラクタムは沸点が 139 , メチルエチルケトンオキシムは沸点が 152-153 で、いずれも沸点は解離温度よりもやや高い温度となっている。ブロック剤の揮発が泡欠陥発生に及ぼす影響については、メチルエチルケトンオキシムをブロック剤として使用する場合は経験的に大きな影響はないとされているが、これまでデータがなく詳細は不明である。

5.3 揮発成分の影響と昇温速度の制御

本節では、泡欠陥の影響因子のうち、主に樹脂溶液中の揮発成分（溶剤、反応生成物等）の影響について論ずる。樹脂の種類を固定し硬化剤及び溶剤を種々変化させて作製した樹脂溶液を用い、鋼板上にて昇温パターンを系統的に変化させて加熱したときの泡欠陥の発生状況を比較することで、揮発成分の種類や揮発タイミングが泡欠陥の発生に与える影響について調査した結果について述べる。

5.3.1 実験方法

5.3.1.1 検討した樹脂溶液と塗装条件

表 1 に示す A~F の計 6 種類の樹脂溶液（いずれも顔料を含まないクリア樹脂溶液）を供試剤とした。主樹脂の高分子ポリエステル樹脂は、数平均分子量が約 12000、OH 価が 10、酸価が 6 のもの（東洋紡社製）を使用した。硬化剤としてのメラミン樹脂は、メチロール型ブチル化メラミン⁸⁾（数平均分子量：約 1000）、およびイミノ型メチル化メラミン⁸⁾（数平均分子量：370）（いずれも三井化学社製）を固形分質量で同量ずつ混合したものを使用し、主樹脂に対して固形分比率で 20%となるように添加した。併せて、メラミン樹脂の硬化触媒としてドデシルベンゼンスルホン酸を、全樹脂（ポリエステルおよびメラミン樹脂）の固形分に対して 0.5%添加した。一方、硬化剤としてのイソシアネート樹脂は、メチルエチルケトンオキシムでブロック化したヘキサメチレンジイソシ

Table 1. Resin liquid samples used in this study

Name	Main resin	Hardener	Solvent ratio (%)							Non-Volatile (%)
			Cyclohexanone (bp: 155°C)	Aromatic solvent <S150> (initial bp: 183°C)	N-Methyl-2-pyrrolidone <NMP> (bp: 202°C)	Trace elements from ingredients				
						Xylene (bp: 140°C)	Toluene (bp: 111°C)	1-butanol (bp: 117°C)	2-methyl-1-propanol (bp: 108°C)	
A	High molecular weight polyester	Melamine compound (volatile temp. of reaction products: 110–120°C)	46	46	–	3	–	3	2	43
B			32	32	28	3	–	3	3	43
C		49	49	–	–	2	–	–	39	
D		32	32	34	–	2	–	–	39	
E		50	50	–	–	–	–	–	37	
F		35	35	30	–	–	–	–	37	

アネート（NCO 当量：5.7%）（三井化学社製）を使用し，NCO/OH 等量比が 1.2 となるように添加した。併せて錫触媒（武田薬品工業社製）も全樹脂（ポリエステルおよびイソシアネート樹脂）の固形分に対して 1%添加した。主な溶剤としては，シクロヘキサノン/芳香族炭化水素系溶媒=1/1 混合溶剤，及び N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を使用した。芳香族炭化水素系溶媒としては，市販のソルベッソ 150（S150 と略記，ゼネラル石油社製，初留点:183 ）を使用した。これらの有機溶剤はいずれも，本実験で使用した樹脂に対して単体で高い溶解力を有する。ただし，各種の原材料中に特定の溶剤が既に含有されているため，最終的な溶剤組成は表 1 に示すとおりであった。

次に，表 2 に示す各種条件により，鋼板上に各種の樹脂溶液を塗布し，乾燥・硬化させた。加熱は高周波誘導加熱（IH）により行い，図 5 に示す各種の昇温パターンによる加熱を実施した。なお，今回の実験では，サンプル間の泡欠陥の程度差を明確にするため，塗膜の乾燥膜厚を通常よりも厚く 32 μm に設定した。

検討した昇温パターンは，大きくは以下の I 及び II の 2 系統とした。

（系統 I）

プレコート塗料の一般的な加熱条件である高速加熱を行った。すなわち，常温から到達板温度（PMT）までを概ね 1 分以内で昇温させるものであり，今回の実験では PMT230 で，約 4.7 /秒の昇温速度に設定した。また，昇温過程のどのタイミングで泡欠陥が発生し始めるのか確認するため，種々の途中温度で加熱を停止したサンプルも作製した。

（系統 II）

泡欠陥の発生を抑制するために，PMT は同一（230 ）で昇温速度を遅くした（低速加熱：約 0.46 /秒）。また，この低速加熱条件により途中の各温度まで加熱した後，高速加熱（系統 I と同一の約 4.7 /秒）に切り替えて PMT まで加熱する昇温パターンについても検討した。低速加熱から高速加熱に切り替える温度を種々変更し，図 5 に示す各種の昇温パターンによる加熱を実施した。また，昇温過程のどのタイミングで泡欠陥が発生し始めるのか確認するため，種々の途中温度で加熱を停止したサンプルも作製した。加熱速度切り替えによる各種昇温パターンは，鋼板表面の樹脂溶液未塗布部にヒートラベル（ミクロン社製）を貼附した状態で加熱し，ヒートラベルの色変化で鋼板が所定の温度に達したと判断した時点で，高周波電源の出力を変化させる操作を試行錯誤的

Table 2. Conditions of experiment

Substrate	0.7mmt Zinc-Ni electroplating steel sheet (Non-chromate treated)
Resin liquid	see Table 1.
Coating conditions	32 μ m as dried film, by blade coater
Heating system	IH
Heating patterns	see Fig. 5

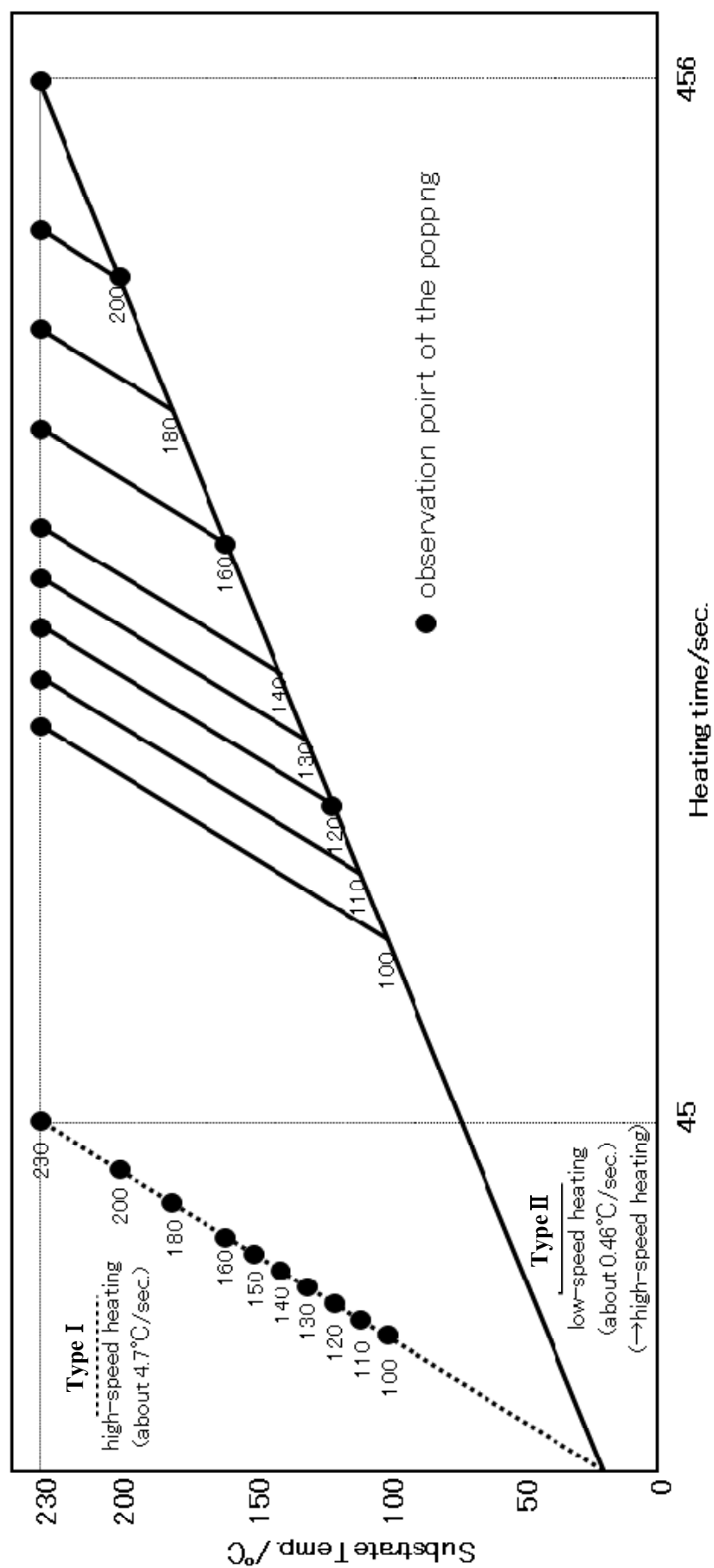


Fig.5 Heating patterns investigated in this study.

に繰り返し行うことにより，その昇温パターンの再現条件を決定した。

5.3.1.2 泡欠陥の観察と評価

各種の昇温パターンで作製した塗装板（対象とする塗装部分は膜厚の安定している塗装中央部の $5 \times 5\text{cm}$ とした）の泡欠陥の状態を拡大倍率 10 倍のルーペで観察し，泡の個数をカウントして以下のように評点付けした。 $5 \times 5\text{cm}$ の範囲内に泡が 0 個：10 点（最高点），1～2 個：9 点，3～4 個：8 点，5～7 個：7 点，8～11 個：6 点，12～16 個：5 点，17～25 個：4 点，26～50 個：3 点，51～100 個：2 点，100 個以上：1 点（最低点）とした。なお，加熱途中段階の塗装板の泡欠陥は，各昇温パターンでの昇温途中で加熱を止めて塗装板を取り出し，その時の塗装面を観察することにより評価した。一度途中で加熱を停止した塗装板は，継続してその後の加熱実験に使用することはしなかった。

5.3.2 結果と考察

5.3.2.1 高速加熱実験による議論

系統 I（高速加熱）の加熱過程での泡欠陥の変化を，樹脂溶液種類別に整理した結果を図 6 に示す。これより以下のことが読み取れる。

- ・いずれの樹脂溶液についても，110 以下の温度では高速加熱しても泡欠陥の発生は見られない。その理由として，溶剤の沸点に達していないため沸騰が起こらないこと，硬化反応の開始温度に達していないため樹脂溶液の粘度上昇により溶剤の溶液内拡散が阻害される影響がまだ出ていないこと，および反応に伴う揮発性生成物の発生がないこと，等が考えられる。

- ・硬化剤を添加していない樹脂溶液 E および F では，硬化反応による影響が無いため，単純に溶剤の揮発のみによる泡欠陥が発生していると考えられる。シクロヘキサノン / 芳香族炭化水素系溶媒のみを使用した樹脂溶液 E では 130 を超えたところで，また高沸点溶剤である NMP を添加した樹脂溶液 F では 150 を超えると泡欠陥が発生し始めている。沸点は，シクロヘキサノンが 155 ，芳香族炭化水素系溶媒が概ね 180 （初留点），NMP が 202 であり，各樹脂溶液の溶剤の沸点以下の温度で泡の発生が始まっていることから，これは沸騰による泡ではない。溶剤の揮発に伴い樹脂溶液の粘度が上昇したことにより溶剤の樹脂溶液中での拡散が阻害され，大気圧未満の蒸気圧で気化した溶剤が，高速加熱のために気液平衡的に安定な液体状態に戻る猶予無く，塗膜中に取り残されたものと考えられる。ただし，硬化を伴う樹脂溶液と比較すれば，

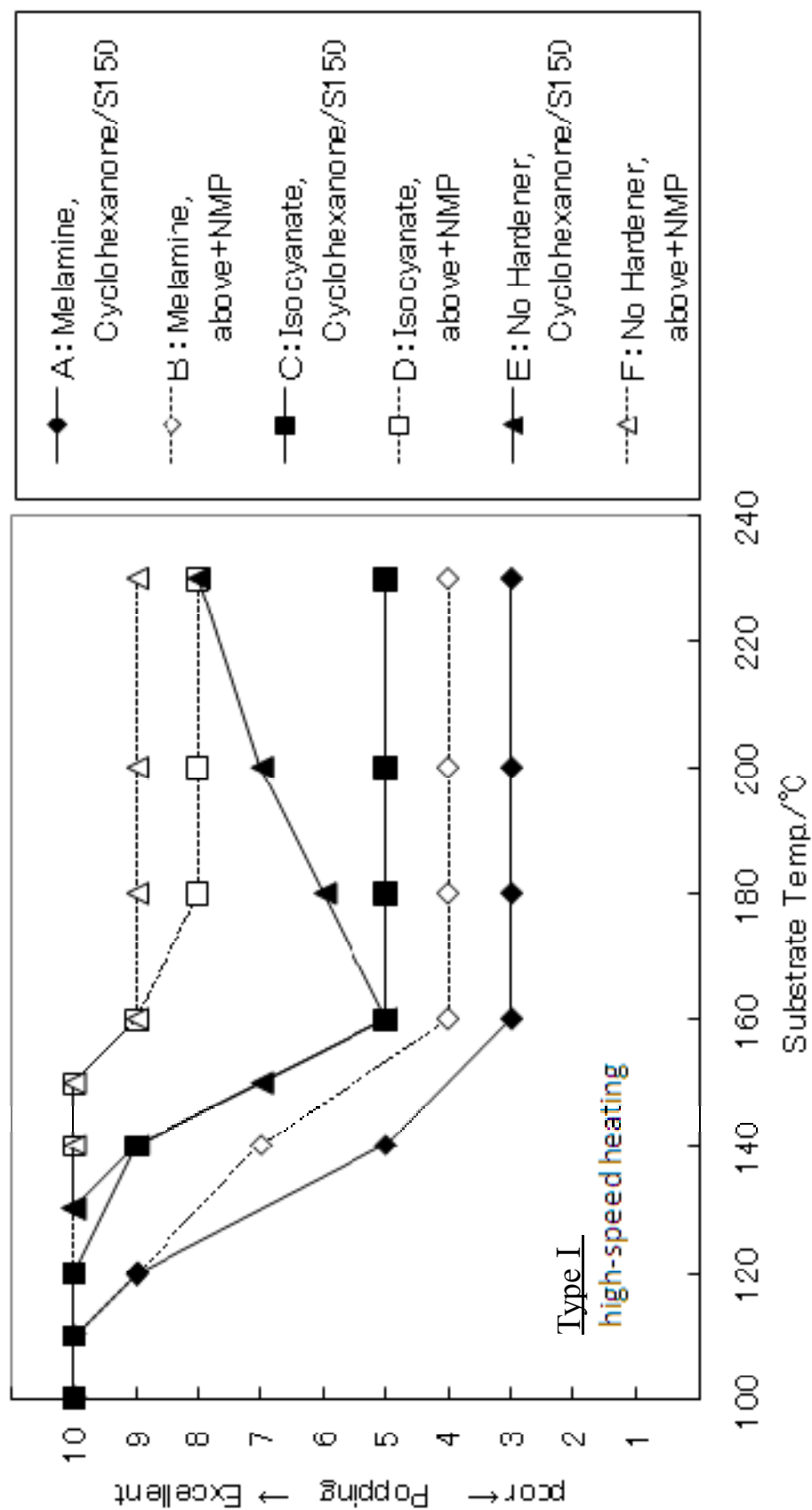


Fig.6 Evaluation of popping by heating of type I (high-speed heating).

樹脂の架橋反応による揮発成分の拡散の障害が無い分、泡欠陥の発生開始温度は相対的に高めである（より高温まで泡欠陥が発生しにくい）といえる。

- ・樹脂溶液 E では、温度が 160 を越えると逆に泡欠陥が解消する方向に転じている。これは、硬化剤未添加のため樹脂が硬化せず、一度発生した泡欠陥の気泡内から加熱により気体が抜け、その後塗膜が流動し平滑化したためと思われる。この現象は、硬化剤を添加した他の樹脂溶液では見られない。

- ・同じ硬化剤系どうしで比較した場合、泡欠陥の程度は、NMP を添加したもののほうが、未添加のものに比べて常に軽微である。これは、沸点の高い NMP を添加したほうが、より高温まで溶剤が残留していることで塗膜の流動性が高高温時まで失われず、アルコール等の反応生成物や他の低沸点溶剤等の塗膜内拡散が障害されにくいためであると考えられる。

- ・硬化剤未添加の樹脂溶液と比較して低い温度で泡欠陥が発生しはじめているものは、いずれも硬化剤による塗膜硬化の影響を含んでいると考えられる。メラミン樹脂硬化系である樹脂溶液 A 及び B では、110 を超えたところから泡欠陥が発生し始めている。これは、メラミン樹脂の硬化による塗膜の急速な 3 次元架橋構造化（ネットワーク化）が進み（5.4 節にて関連する内容について詳説する）、揮発成分の塗膜内拡散の障壁となるためであると考えられる。一般的にメラミン樹脂の反応は 110～120 以上で起こるとされており⁷⁾、今回の実験結果と温度がほぼ一致する。また、泡の原因となる揮発成分としては、メラミン樹脂の反応生成物（アルコール等の比較的低沸点の物質）や、溶剤中に微量混在している n-ブタノール（沸点 117 ）及び 2-メチル-1-プロパノール（沸点 108 ）等が考えられる。一方、イソシアネート樹脂硬化系の樹脂溶液 C および D については、それぞれ硬化剤未添加の樹脂溶液 E および F と比較した場合、160 を超えたところでイソシアネート樹脂硬化剤添加の影響が現れはじめ、硬化剤未添加品よりも泡欠陥が多くなっている。これは、イソシアネート樹脂のブロック剤の揮発によるものであると考えられる。ブロック剤（メチルエチルケトンオキシム）のイソシアネート樹脂からの解離温度は 140～160 、沸点は約 150 であるため、ブロック剤は 150～160 付近で解離・揮発する。この温度は、上記のイソシアネート樹脂硬化剤添加の影響が現れはじめる温度とほぼ一致している。

- ・同一加熱条件で比較した場合、メラミン樹脂硬化系はイソシアネート樹脂硬化系よりも泡欠陥の発生が多い傾向が見られる。メラミン樹脂による硬化とイ

ソシアネート樹脂による硬化とでは、樹脂の最終的な 3 次元架橋構造が異なると考えられるため単純な比較はできないが、メラミン樹脂の硬化反応がイソシアネート樹脂よりも低温で開始するため、塗膜中に残留している揮発物の塗膜内拡散が、より低温時から阻害されることが第一義的な原因であると考えられる。加えて、メラミン樹脂は、塗料内での表面エネルギーバランスにより塗膜表面に濃化して自己縮合反応することが知られており⁹⁾、イソシアネート樹脂による硬化時よりも塗膜表面に緻密なバリア層を形成し、揮発物の拡散がより阻害される一因となっている可能性もある。このような樹脂の架橋の影響については、樹脂溶液の粘弾性の温度依存性を調査し、樹脂の架橋構造と泡欠陥との関係を明らかにすることである程度解明できるものと考えられる。塗膜の硬化挙動が泡欠陥発生に及ぼす影響については、次節にて検討する。

5.3.2.2 低速加熱および加熱速度途中変更実験による議論

系統 II（低速加熱および昇温速度途中変更）の加熱過程での、加熱途中及び加熱後の塗装板の泡欠陥の評点を図 7 に示す。これより、以下のことが読み取れる。

- ・樹脂溶液 B では 140℃ 到達以降、樹脂溶液 C では 130℃ 到達以降、樹脂溶液 D では 110℃ 到達以降を急速加熱しても、泡欠陥は発生していない。泡欠陥の発生に影響を及ぼさない領域が高温側に存在するといえる。

- ・メラミン樹脂硬化系よりもイソシアネート樹脂硬化系を、またシクロヘキサノン / 芳香族炭化水素系溶媒に加えて NMP を併用して使用した方が、泡欠陥の発生に影響を及ぼさない高温側の領域が広い。

- ・硬化剤添加の樹脂溶液を使用した場合、230℃ 加熱終了後に泡欠陥が発生していない昇温パターンでは、昇温過程でのいずれの温度においても泡欠陥の発生は見られない。成膜後に泡欠陥のない外観を得るには、硬化過程を通して泡を発生させないことが必要であるといえる。一度発生した泡がその後の脱泡と塗膜流動により解消されることは、前述のような硬化剤未添加系の樹脂溶液の場合を除いては、期待できないものと考えられる。

5.3.2.3 昇温パターンによる泡欠陥抑制の実証例

以上の結果に基づき、樹脂溶液の塗装板の昇温パターンにおいて、低温領域を急速加熱、中温領域を低速加熱、高温領域を急速加熱とすることで、泡欠陥が抑制できることが示唆される。そこで、樹脂溶液 C 及び D を、0.7mm 厚さの Zn - Ni 電気めっき鋼板（ジンクライト）上に乾燥膜厚 32 μm となるようにブ

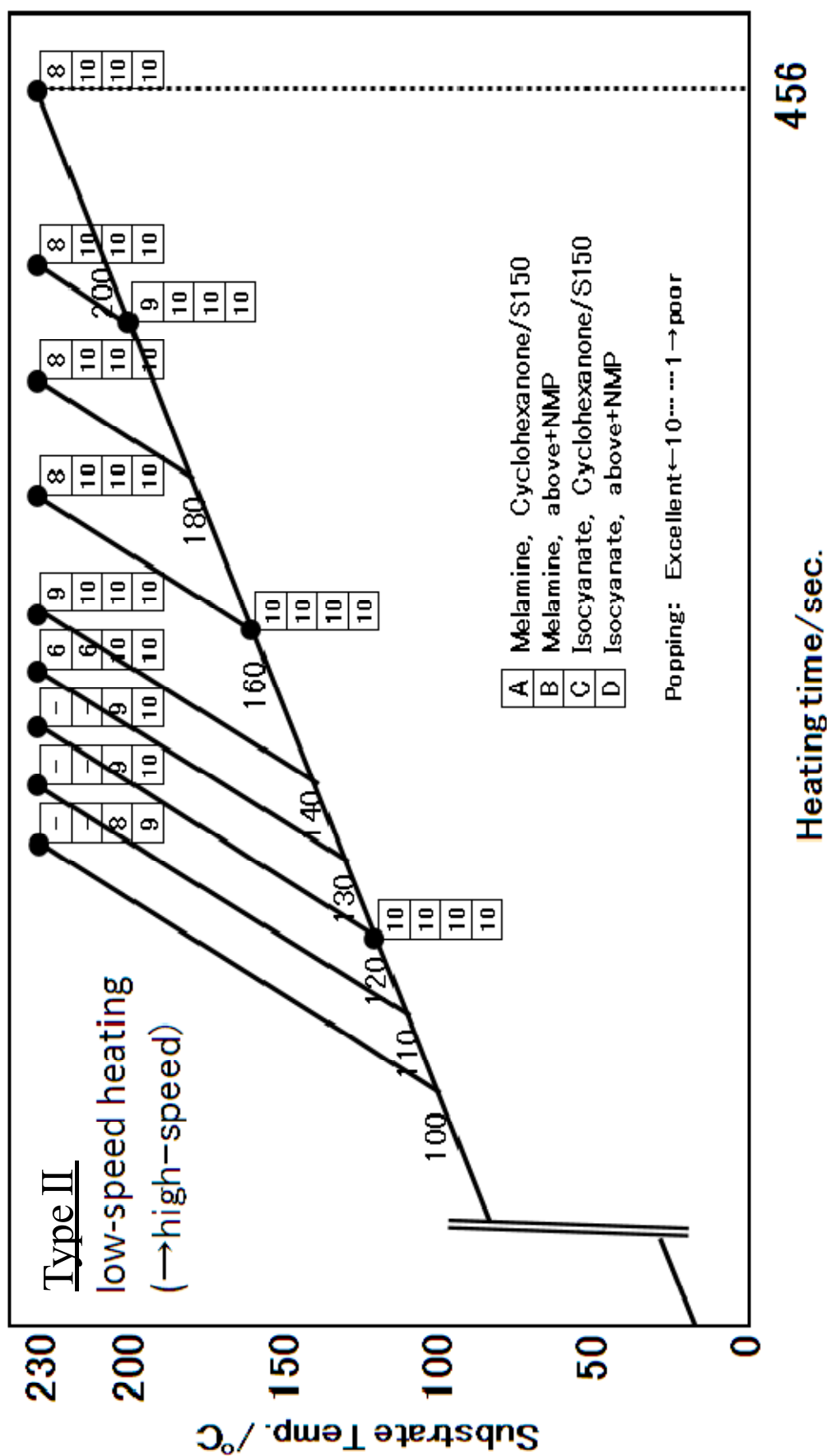


Fig.7 Evaluation of popping by heating of type II (low-speed and changed speed heating).

レードにて塗布し，図 8 に示すような種々の昇温パターンにて加熱硬化させたときの泡欠陥の程度を比較する実験を行った。結果を表 3 に示す。

この結果より，以下のことがいえる。

- ・いずれの樹脂溶液においても，中温領域を低速加熱とする昇温パターンにすることで，定速加熱する場合よりも泡欠陥の少ない外観が得られている。
- ・全体的な傾向として，溶剤にシクロヘキサノン / 芳香族炭化水素系溶媒のみを使用するよりも，NMP を併用するほうが泡欠陥が少ない。先の実験の結果と同様の傾向である。

- ・樹脂溶液の種類によって，泡欠陥抑制の効果が最も現れる低速加熱温度領域が異なっている。樹脂溶液 C (溶剤：シクロヘキサノン / 芳香族炭化水素系溶媒) 及び樹脂溶液 D (溶剤：NMP 併用) のこの温度領域はそれぞれ 100 ~ 160 ℃，及び 120 ~ 180 ℃ である。樹脂溶液 C から D へと含有する溶剤の沸点が高くなると，この温度領域も高めにシフトしていることがわかる。ただし，この領域はそれぞれの添加溶剤の沸点よりも低温側にあり，ここでも樹脂の硬化による溶剤の塗膜内拡散阻害の影響が現れる結果となっている。

5.2.2.1 にて，塗膜温度が沸点を超えても溶剂量が少なくなっていれば沸騰は起こらないので，塗膜の温度が溶剤の沸点に達するまでに溶剂量をいかに減少させておくかが泡欠陥を防止するためのヒントとなると述べた。この考え方に基けば，低温領域を高速加熱するより，低速加熱し溶剂量を減少させておいたほうが，最終的な泡欠陥がより軽減されることが推定される。ただし，ラインスピードを低下させないという制約のもとでは，低温領域の昇温速度を上げるのが最も悪影響が少なく，最終的な泡欠陥が少なくできると考えられる。

5.3.3 小括

鋼板上に熱硬化型ポリエステル樹脂溶液を塗布し，加熱乾燥する際に発生する泡欠陥に関して，樹脂溶液中の揮発成分及び昇温パターンの影響について調査した結果，以下のことがわかった。

1) 硬化剤を添加しない樹脂溶液では，揮発成分の樹脂溶液中での拡散が樹脂の硬化により阻害されないため，一旦発生した泡欠陥が加熱とともに解消する現象が見られた。揮発成分の拡散障壁がない塗膜においては，泡欠陥の発生は可逆的現象であるといえる。一方，塗膜硬化による拡散障壁が存在すると，一旦生じた泡欠陥は解消されない。よって，加熱硬化型樹脂溶液の場合，成膜後に

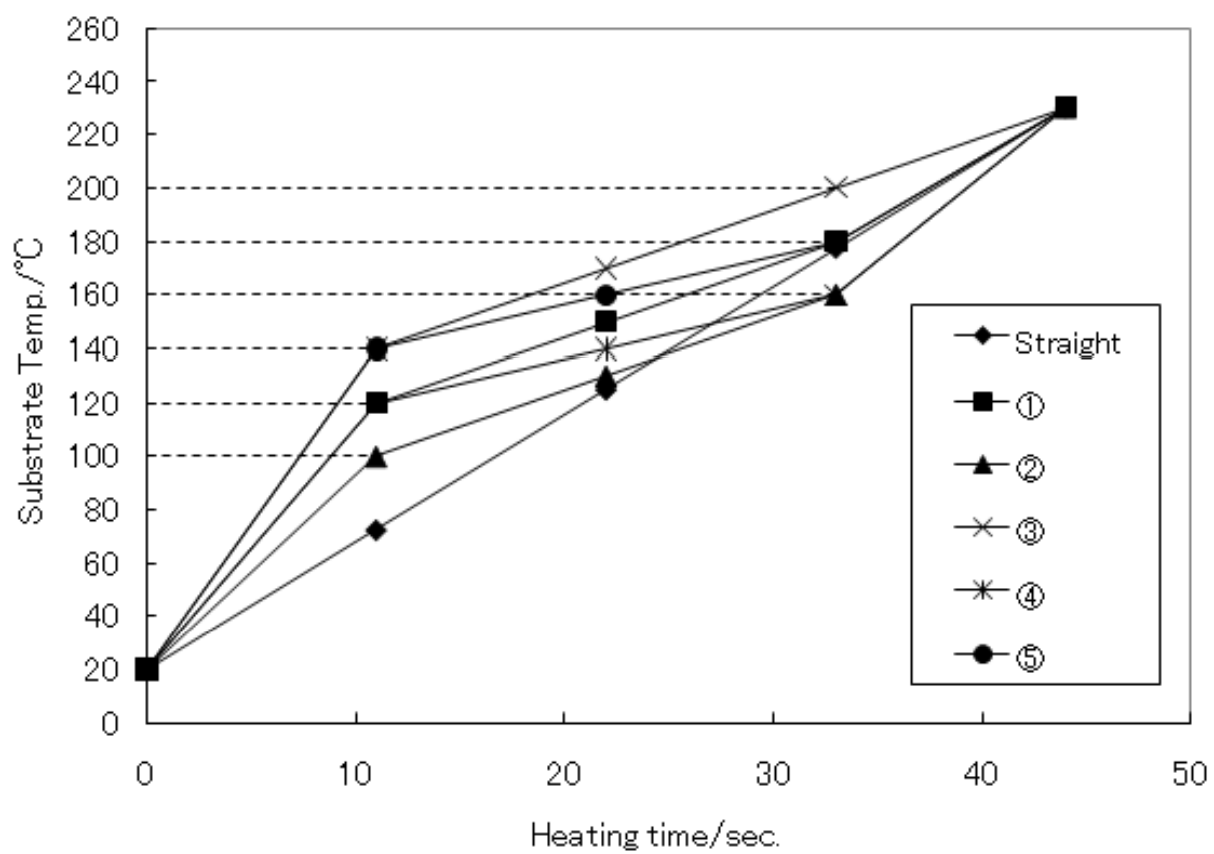


Fig.8 Heating patterns having lower speed heating periods in middle range.

Table3. The evaluation of the popping by a variety of the lower speed heating ranges

Heating pattern	Lower speed heating range	Evaluation of the popping	
		Resin liquid C (anone/S150)	Resin liquid D (NMP)
Straight	-	8	8
	120 ~ 180	1	10
	100 ~ 160	9	7
	140 ~ 200	1	4
	120 ~ 160	4	4
	140 ~ 180	4	7

Popping: Excellent 10.....1 poor

泡欠陥のない外観を得るには、加熱の全過程にわたって泡を発生させないことが必要である。

2) 樹脂溶液皮膜の加熱過程において泡欠陥の発生する温度領域が存在し、この領域を低速加熱すれば、それより低温側や高温側の温度領域を急速加熱しても、泡欠陥は生じにくい。この温度領域は樹脂溶液中の揮発成分（溶剤、反応生成物）の気化温度に概ね対応づけられるが、含有する溶剤の沸点より若干低温側に位置する。これは、樹脂溶液の粘度上昇に伴い揮発成分の塗膜内拡散が阻害される影響によるためであると考えられる。

3) 溶剤や硬化剤の選択においては、2)で述べた泡欠陥の発生する温度領域がより高温側となるような条件であるほど、泡欠陥の程度は軽微となる。例えば、メラミン樹脂硬化系よりもイソシアネート樹脂硬化系のほうが、シクロヘキサノン / 芳香族炭化水素系溶媒溶剤よりも NMP（高沸点溶剤）併用のほうが、それぞれ泡欠陥は軽微な傾向である。これは、比較的高温状態まで塗膜の流動性が確保され、揮発成分の塗膜内拡散が阻害されにくいことを意味していると考えられる。

5.4 塗膜の硬化の影響

続いて本節では、加熱硬化型塗膜の泡欠陥の発生機構を解明する一環として、塗膜の硬化の影響に着目し、ブロックイソシアネート樹脂を硬化剤とするポリエステル樹脂溶液をモデル塗料として、塗膜の硬化挙動と泡欠陥発生との関係について調査した結果について述べる。今回、塗料から塗膜への硬化過程での粘弾性を測定するにあたっては、TBA(Torsional Braid Analysis)¹⁰⁾を用いた。TBA は、測定対象物を不活性なガラス繊維等のブレイド（より糸）に含浸させたものを試料とするため、一般的な粘弾性測定方法では不可能な、液体状態から固体状態への変化の過程での粘弾性挙動を知ることができ、本実験の目的には最適な測定方法である。

5.4.1 実験方法

5.4.1.1 検討した樹脂溶液と塗装条件

表 4 に示す 6 種類の樹脂溶液を供試剤とした。いずれもポリエステル樹脂、ブロックイソシアネート樹脂、および有機溶剤により構成される。ポリエステル樹脂は、いずれも数平均分子量が約 3500 であり、官能基数や樹脂骨格の分岐構造が異なる 3 種類のもの（P1,P2,P3）を使用した（いずれも武田薬品工業社製）。イソシアネート樹脂は数平均分子量が 1500-2000 で官能基数が異なる 3 種類のもの（I1,I2,I3）を使用した（いずれも武田薬品工業社製）。イソシアネート樹脂はすべて水素添加型キシリレンジイソシアネートを原料とし、ブロック剤としてメチルエチルケトンオキシムを使用したものである。なお、表 4 に記載した各樹脂の官能基数は、ポリエステル樹脂については水酸基（-OH）数を、イソシアネート樹脂についてはイソシアネート基（-NCO）数を表し、いずれも樹脂設計時の計算値である。ポリエステル樹脂とイソシアネート樹脂は、NCO/OH 当量比が 1.20 となるように配合し、不揮発分が 55 質量%となるように有機溶剤にて濃度調整した。有機溶剤組成はいずれもシクロヘキサノン / 芳香族炭化水素系溶媒=1/1 混合溶剤（質量比）とした。芳香族炭化水素系溶媒としては、市販のソルベッソ 150（ゼネラル石油社製）を使用した。シクロヘキサノンの沸点は 155℃、芳香族炭化水素系溶媒の初留点は 183℃である。使用した樹脂溶液はいずれも顔料を添加しないクリアー塗料とした。

以上のように配合した樹脂溶液は、化成処理（クロメート処理）及びプライマー層（日本ペイント社製 P185 塗料、乾燥膜厚 5 μm、乾燥温度 220℃（PMT））

Table 4 Resin liquid samples used in this study

No.	Polyester resin			Isocyanate resin			Total number of functional groups
	Name	Number average molecular weight	Calculated functional number of OH	Name	Number average molecular weight	Calculated functional number of NCO	
Liquid 1	P1	about 3500	5.0	I1	1500~2000	3.0	8.0
Liquid 2	P1	about 3500	5.0	I2	1500~2000	3.5	8.5
Liquid 3	P2	about 3500	5.0	I1	1500~2000	3.0	8.0
Liquid 4	P3	about 3500	3.5	I3	1500~2000	3.5	7.0
Liquid 5	P2	about 3500	5.0	I3	1500~2000	3.5	8.5
Liquid 6	P1	about 3500	5.0	I3	1500~2000	3.5	8.5

を形成した溶融亜鉛めっき鋼板上に、バーコーターを用いて塗布し、熱風型乾燥炉にて加熱し塗膜として形成させた。乾燥条件は、PMT230、到達時間 50 秒とした。樹脂溶液の乾燥膜厚を種々変化させたものを作製した。

5.4.1.2 泡欠陥の発生しやすさの評価

種々の膜厚で乾燥硬化させた塗膜を 10 倍のルーペで観察して泡欠陥発生の有無を調べ、泡欠陥が発生しない最大の乾燥膜厚 (H_p) を求めた。

5.4.1.3 樹脂の硬化挙動の測定

TBA は繊維ガラスを撚って束にしたものを組みひも状に編んだブレイド（より糸）に樹脂溶液を飽和量まで含浸させ、温度が調整できるチャンバー内にセットし、温度を上昇させながら振動系を構成している慣性体をねじり、次にこれを解放することにより振動系に自由減衰振動を生じさせ、この振動曲線の周期や対数減衰率を測定することにより、弾性率比 Gr （室温における初期弾性率に対するある温度での弾性率の比、貯蔵弾性率に相当）及び、損失率 L_o （弾性率と損失弾性率の比で $\tan \delta$ に相当）を求める試験方法であり、樹脂溶液中の樹脂の硬化過程における物性の時間的变化を測定することができる。TBA 装置は、柴山科学機器製作所製ねじり振動式粘弾性測定装置（SS-TBA-4A 型）を使用した。ブレイドに樹脂溶液を含浸させ、60℃で減圧して溶剤を揮発させてから測定した。ねじり角度を 15 度とし、昇温速度は、樹脂物性の変化が大きい温度領域では、測定精度を上げるため昇温速度を低く設定し、室温～90℃及び 200～250℃を 4℃/分、90～200℃を 2℃/分とした。

5.4.2 結果と考察

5.4.2.1 樹脂溶液の粘弾性挙動と泡欠陥

各樹脂溶液について、泡欠陥の発生のない最大乾燥膜厚 (H_p) を求めた結果を表 5 に示す。これより、樹脂溶液の違いによって H_p は 15 μm から 23 μm まで大きく変化し、泡欠陥には樹脂溶液の樹脂の組成が強く影響していることがわかる。

一方、各樹脂溶液について TBA の測定を行い、得られた測定グラフの例として樹脂溶液 1 のものを図 9 に示す。他の樹脂溶液についても、得られたグラフの形状 (Gr と L_o の変化の挙動) はいずれも同様であったため、ここでは図 9 を用いてグラフの解釈を行う。まず、室温から温度が上昇すると樹脂の溶融粘度が低下するため、初期には弾性率比 (Gr) は若干減少する。120-140℃付近か

Table 5 Hardening behavior of resin liquid samples

No.	$H\rho$ (μm)	$T1$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T2$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T3$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T4$ ($^{\circ}\text{C}$)	Terminal Gr	Terminal L_o	Film Tg ($^{\circ}\text{C}$)
Liquid 1	19	130	134	158	177	1.38	0.23	51
Liquid 2	18	134	138	156	174	1.42	0.25	51
Liquid 3	20	136	140	160	180	1.35	0.26	76
Liquid 4	23	126	130	166	180	1.12	0.30	71
Liquid 5	15	132	136	140	172	1.40	0.19	135
Liquid 6	17	126	130	150	182	1.45	0.20	105

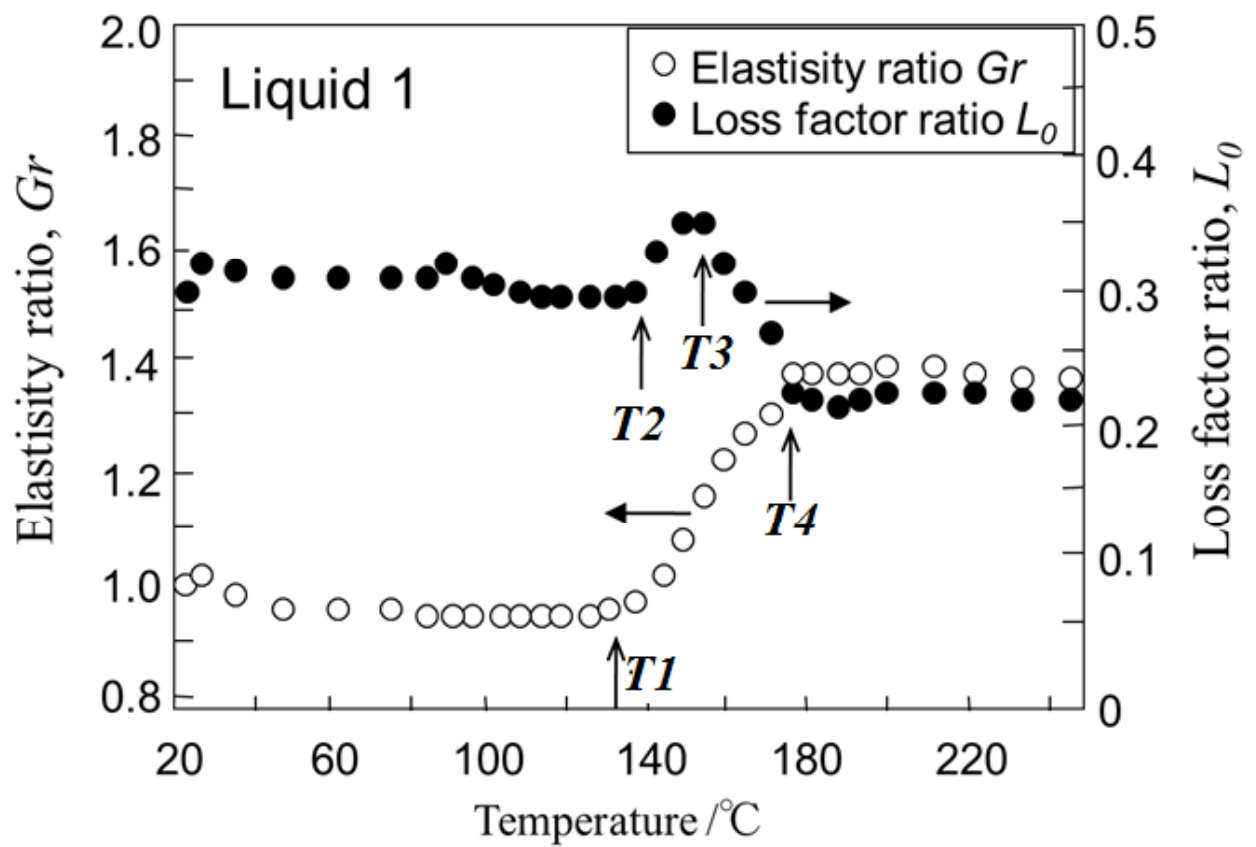


Fig.9 Result of TBA measurement (Liquid 1).

ら樹脂の硬化反応が始まるため Gr は上昇し、硬化が終了すると Gr はほぼ一定の値となる。一方、損失率 (L_o) の値は室温から 120-140 付近まではほぼ一定値をとるが、 $T1$ より約 4 ほど高い温度 $T2$ から一旦上昇し、さらに温度が上昇すると逆に低下する。各樹脂溶液について、樹脂の硬化が始まり Gr が上昇しはじめる温度 $T1$ 、 L_o が上昇しはじめる温度 $T2$ 、及び L_o が減少に転ずる温度 $T3$ をそれぞれ求めた。また、最終的に Gr や L_o がほぼ一定になる温度 $T4$ 、および Gr や L_o が一定となったときの値「終点 Gr 」及び「終点 L_o 」を TBA の測定結果から求めた。各樹脂溶液について求めたこれらの値を表 5 に示す。さらに、各樹脂溶液の製膜後の塗膜のガラス転移温度 (T_g) を TMA の針侵入法¹⁾にて測定した結果も、表 5 に併せて示す。

表 5 より、いずれの樹脂溶液においても $T2$ は $T1$ より 4 高い値となっており、 $T1$ で示される樹脂の硬化反応の開始温度と連動していることがわかる。また、 $T1$ 及び $T2$ は比較的狭い温度範囲内に入っている。一方、 $T3$ は $T1$ や $T2$ とは関係のない値となっており、樹脂溶液の差により 140 から 166 の間で大きく変動している。 $T3$ は $T1$ や $T2$ とは異なる現象を示しているものと考えられる。また、 $T4$ の値は Gr 、 L_o いずれから求めた場合も差がなく、この $T4$ が硬化反応の終了温度であると考えられる。 $T4$ は樹脂溶液によらず比較的狭い温度範囲内に入っている。

各樹脂溶液について、 Hp と $T1 \sim T4$ の各温度との関係を図 10 に示す。 $T1$ 及び $T2$ と Hp との相関は見られず、樹脂溶液中の樹脂の硬化開始温度に相当する $T1$ 及び $T2$ は泡欠陥とは直接の関係がないことがわかる。また、 $T4$ も樹脂溶液によらずいずれも 172-180 とほぼ近い値をとっている。一方、 $T3$ と Hp とには高い相関があり、 $T3$ が高い樹脂ほど Hp が高く、泡欠陥が発生しにくいことが見出された。

ここで $T1 \sim T4$ の各温度の意味するところについて考察する。 $T1$ にて弾性率比 Gr が上昇し、次いで $T2$ にて損失率 L_o が上昇しはじめるのは、樹脂溶液中の樹脂の硬化反応が始まり、樹脂の二次元的な架橋が始まるためと考えられる。 Gr だけでなく L_o も上昇するのは、三次元的な架橋には至らないが、反応開始によって樹脂どうしが結合をはじめ、塗膜中での樹脂分子量が上昇することにより損失弾性率が上昇するためであると考えられる。 $T2$ からさらに温度が $T3$ に上昇すると L_o が低下に転ずるのは、樹脂の三次元的な架橋が始まり、樹脂どうしが拘束されるようになるためであると考えられる。配合している樹脂が多官

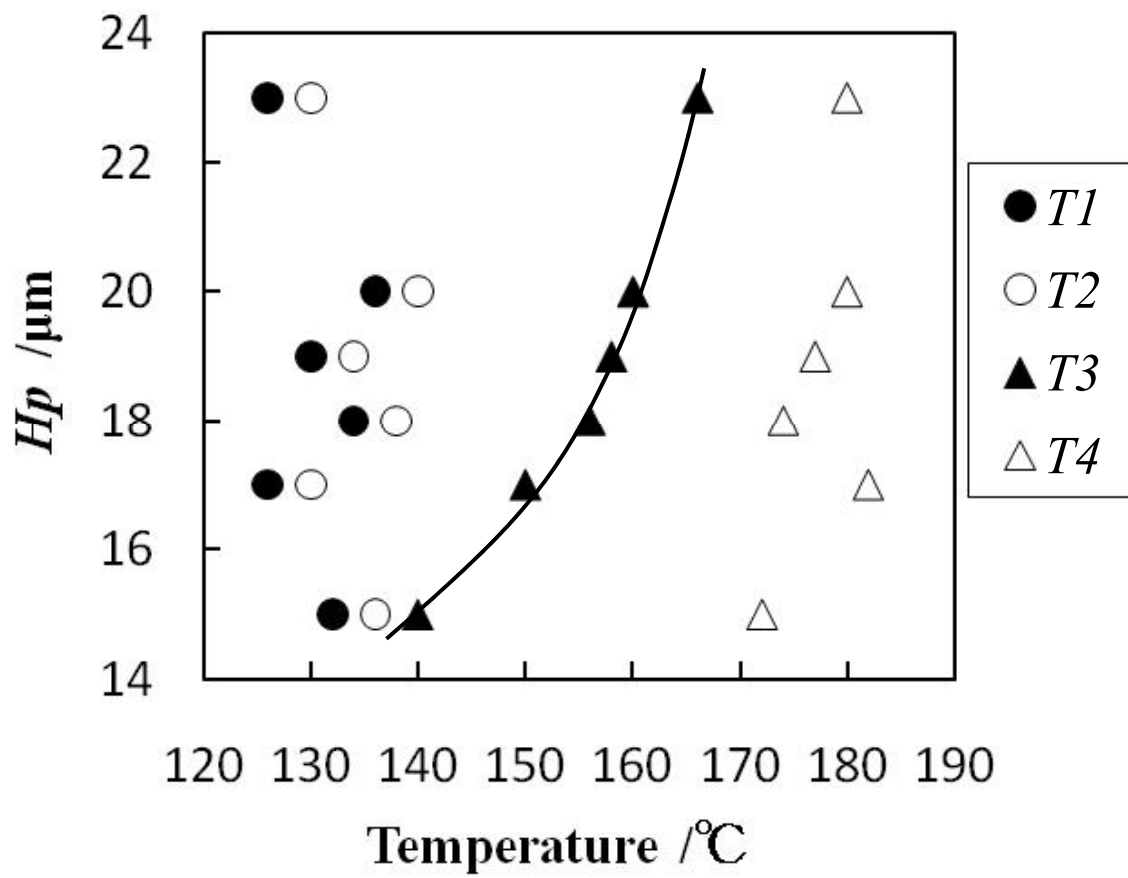


Fig.10 Relation between $T1 \sim T4$ and Hp .

能性であるため、架橋が網目状に進展し始めることに対応する。この $T3$ が高いほど Hp が高い（泡欠陥が発生しにくい）という結果から、樹脂の三次元的な架橋が始まる温度が高いほど、塗膜中の溶剤が系外に蒸発できる時間が長くなるために系内の溶剤量が少なくなりやすく、泡欠陥が発生しにくいものと考えられる。 $T3$ の温度は、本実験における樹脂溶液に使用している溶剤のひとつであるシクロヘキサノンの沸点（155）に近いため、 $T3$ の温度によって泡欠陥の発生しない最大膜厚も大きく変化したと思われる。なお、もう一方の溶剤である芳香族炭化水素系溶媒は、初留点が 183 といずれの樹脂溶液の硬化終了温度よりも高温側にあるため、揮発時にはいずれの樹脂溶液でも硬化は同様に進んでおり、泡欠陥に対する影響差は樹脂溶液間で少なかったものと考えられる。以上から、樹脂溶液の揮発成分の塗膜系外への蒸発は、樹脂の三次元的な架橋が始まると大きく阻害され、二次元的な分子量増加だけでは蒸発はさほど阻害されないと結論できる。 $T3$ ができるだけ高い温度になるような樹脂溶液設計が泡欠陥の抑制に有利であると思われる。

本実験で樹脂溶液の違いによらず $T1$ がほぼ近い値を示したのは、使用したブロック剤が一定であったからであると考えられる。通常、水酸基とイソシアネート基の反応が低温で進行しないようブロック剤でブロックされたイソシアネートを使用するのが一般的であり、本実験の樹脂溶液でも反応開始温度がブロック剤の種類で決定されたと考えられる。本実験で使用したブロック剤であるメチルエチルケトンオキシムの実用上の解離温度は 130～150 であり、本実験における $T1$ の値がいずれもこの解離開始温度に近いことが、この推定を支持している。

一方、硬化反応の終了温度である $T4$ が樹脂溶液によらずいずれも 172-180 とほぼ同一である理由は明らかではないが、共通して使用しているイソシアネートモノマー（水素添加型キシリレンジイソシアネート）がこの温度で熱分解して反応性を失い、この温度を以て硬化反応が終了するためである可能性が考えられる。

5.4.2.2 樹脂の官能基数と硬化挙動

泡欠陥に影響を及ぼす $T3$ の温度と、樹脂組成との関係を考察するため、樹脂の官能基数の和（ポリエステル樹脂とイソシアネート樹脂の官能基の和）と $T3$ との関係を図 11 に示す。官能基数の和が大きいほど $T3$ が低い（すなわち泡欠陥が発生しやすい）傾向が見られる。官能基数が大きいほど、二次元的な架橋

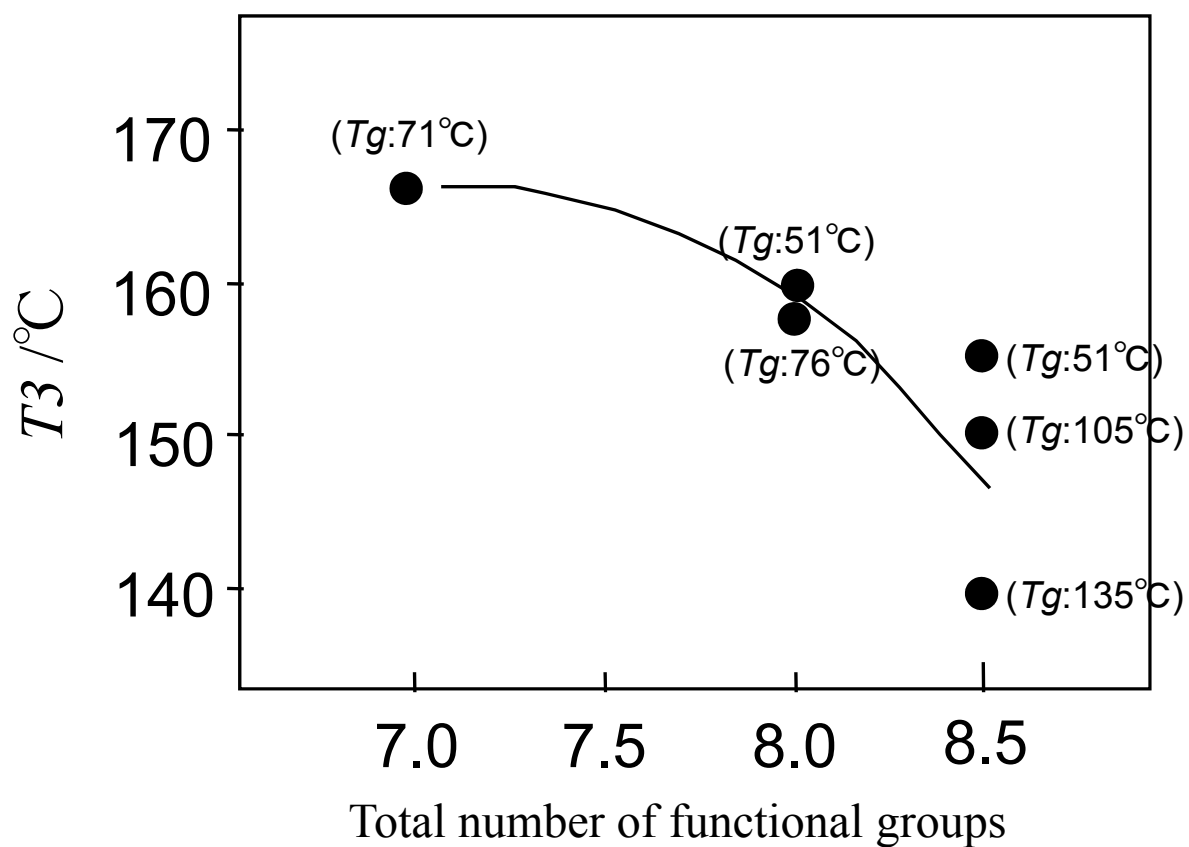


Fig.11 Relation between total number of functional groups and T_3 .

が三次元的な架橋に移行しやすいために $T3$ が低くなるものと考えられる。また図中に塗膜のガラス転移温度 (Tg) を示した。同じ官能基数同士で比較すると、高い Tg の塗膜を形成する樹脂溶液ほど $T3$ が低い傾向が見られる。これは、比較的粘度で流動性が高い低温の状態では三次元的な架橋が開始されるほど、塗膜のネットワーク化が効率的に進行し、最終的に形成される塗膜の Tg が高くなることを意味していると考えられる。

図 12 に、硬化終了後 ($T4$ 以降) 一定になったときの Gr 及び L_0 の値 (終点 Gr 及び終点 L_0) と、 Hp との関係を示す。 Hp が低い (泡欠陥が発生しやすい) ものほど、終点 Gr が高くかつ終点 L_0 が低くなる傾向が見られる。ポリマーのガラス転移温度 (Tg) 以上での弾性率 Er (本実験での終点 Gr に相当) は、ポリマーの架橋密度に対応しているため¹²⁾、図 12 の傾向はすなわち、泡欠陥が発生しやすいものほど硬化終了後の最終的な架橋密度が高くなる傾向があることを示している。

そこで、架橋密度と樹脂組成との関係を考察するため、終点 Gr 及び終点 L_0 の値と、樹脂の官能基数の和との関係を図 13 に示す。これより、終点 Gr は官能基数の多い樹脂溶液で高く、逆に終点 L_0 は低くなる傾向が明確である。これは官能基数の多い樹脂溶液であるほど架橋密度が高くなるため、分子の拘束が強くなるためと考えられる。泡欠陥と密接に関係する架橋密度は、樹脂の官能基数の和によってほぼ決定づけられるといえる。

5.4.3 小括

ポリエステル / イソシアネート樹脂溶液を用いて、塗膜の硬化挙動と泡欠陥の発生限界膜厚との関係について、TBA を用いて検討した。その結果、以下のことがわかった。

- 1) 塗膜の硬化過程では、先ず二次元的な架橋が開始され、続いて三次元的な架橋が開始される。溶剤など揮発成分の蒸発が阻害されるようになるのは三次元的架橋が開始された後であり、二次元的な架橋段階では蒸発に大きな影響を及ぼさない。
- 2) 三次元的な架橋が始まる温度 ($T3$) が低い塗膜ほど、泡欠陥が発生しやすい。
- 3) 樹脂の官能基数が多いほど $T3$ は低くなり、泡欠陥が発生しやすい。また同じ官能基数の場合には、塗膜のガラス転移点 Tg が高いほど $T3$ は低くなり、泡

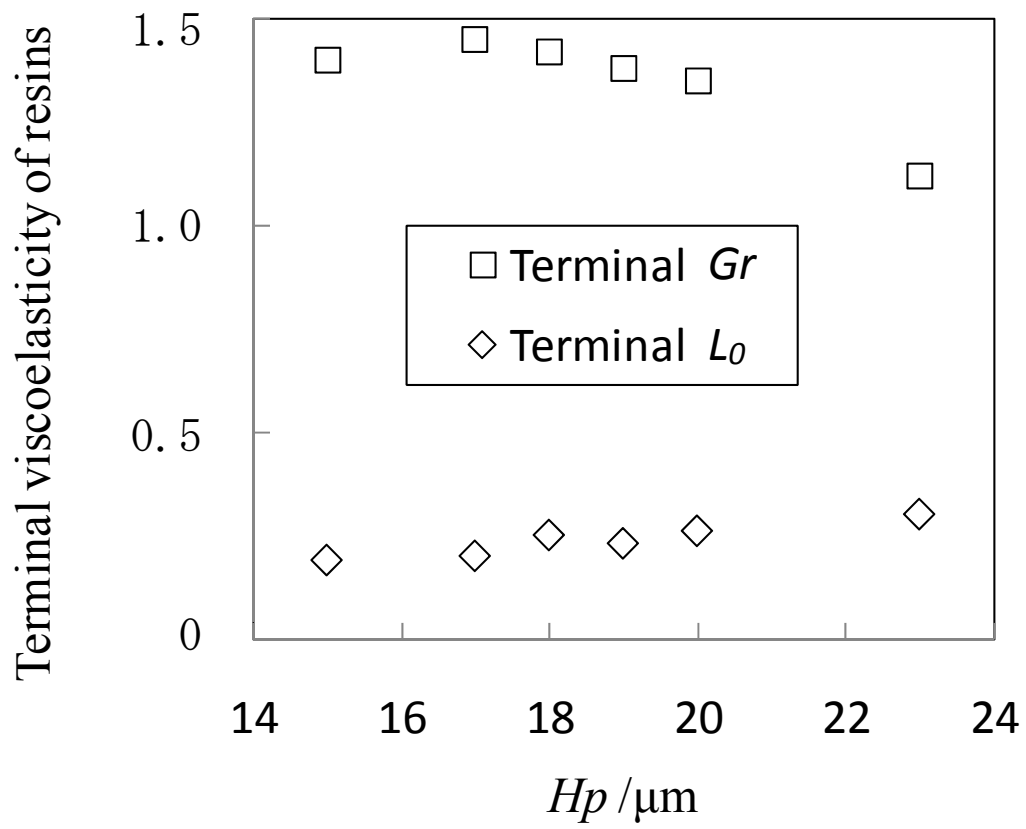


Fig.12 Relation between Hp and terminal viscoelasticity of resins.

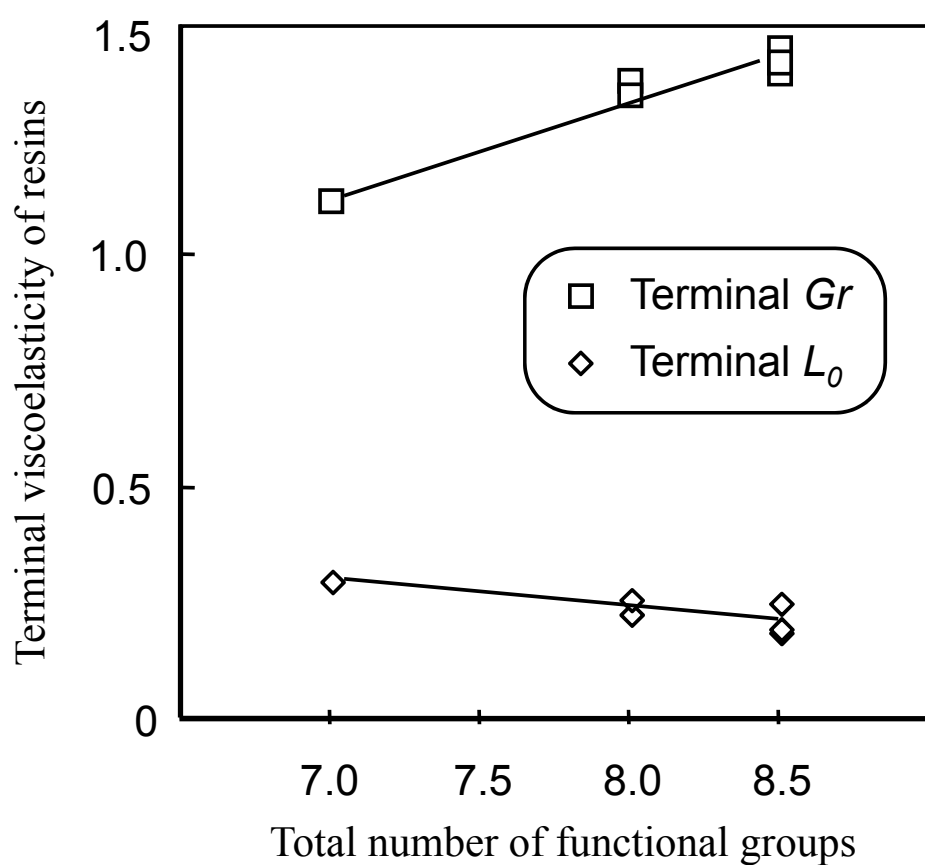


Fig.13 Relation between total number of functional groups and Terminal viscoelasticity of resins.

欠陥が発生しやすい。

さらに、樹脂の官能基数と硬化挙動との関係を調べた結果、以下のことがわかった。

- 1) 樹脂の官能基数の和が大きいほど、終点 Gr が高く、終点 L_0 が低い。これは製膜後の架橋密度が高くなることに相当する。
- 2) 樹脂の官能基数の和が大きいほど、二次元的反応が三次元的架橋に変化するまでの時間が短い。多官能のため三次元的な架橋反応が起こりやすいためであると考えられる。
- 3) ブロックイソシアネート硬化剤を使用した樹脂溶液の場合、反応開始温度 $T1$ はブロック剤の解離温度によって、反応終了温度 $T4$ はイソシアネートの分解温度によって決定されることが示唆される。

5.5 結言

本章では、プレコート塗膜の乾燥工程にて問題となる泡欠陥（わき）の発生メカニズムについて考察し、その抑制方法について検討した。本章の前半では、塗料の揮発成分が塗膜の発泡に与える影響について実験的に検証した。塗料中の揮発性成分の揮発温度と泡欠陥の発生温度との関係を調べ、揮発性成分が発生する温度領域を低速加熱とすることで泡欠陥の発生が抑制できることを明らかにした。続いて本章の後半では、塗膜の硬化過程が塗膜の発泡に与える影響について、塗膜の粘弾性測定によって検証した。その結果、塗膜の硬化過程では先ず二次元的な架橋が、続いて三次元的な架橋が開始され、この三次元的な架橋が始まる温度が低い樹脂溶液ほど泡欠陥が発生しやすいことを明らかにした。また、樹脂の官能基数の和が大きいほど三次元的架橋が始まる温度が低く、泡欠陥が発生しやすいことを示し、樹脂と硬化剤の選択基準について指針を示した。

以上のように、本章では加熱・乾燥工程で発生する発泡のメカニズムを検証し、泡欠陥を抑制する方法について塗料設計、操業条件の両面から指針を与えることができた。

【参考文献】

- 1) 古川博康，金井洋：鉄と鋼, 99, 288(2013)
- 2) 古川博康，金井洋：鉄と鋼, 99, 283(2013)

- 3) 金井洋：塗装工学, 42(10), 320(2007)
- 4) P. E. Price Jr., R. A. Cairncross: Drying Technology, 17, 1303(1999)
- 5) R. Aust, F. Durst and H. Raszillier: Chem. Eng. Proc., 36, 469(1997)
- 6) 井本稔，藤代亮一編：高分子化学教程, p.291(朝倉書店)(1965)
- 7) 野村広正，小池俊夫，板原俊英，金井洋：材料とプロセス, 3, 574(1990)
- 8) 西村勉：色材, 63, 19(1990)
- 9) 金井洋，長瀬孫則，布田雅裕，浜田健，小池俊夫：鉄と鋼, 83, 791(1997)
- 10) J. K. Gillham: The Torsional Pendulum TBA Approach to Polymer Characterization, Coatings and Plastics Preprints 35, 382(1975)
- 11) JIS K7196
- 12) M. Shimbo, M. Iwakoshi, M. Ochi: Journal of the Adhesion Society of Japan, 10, 161(1974)

第六章 総括

プレコート鋼板は、あらかじめ塗装を施した鋼板である。鋼板需要家は、プレコート鋼板を採用することにより自社での塗装工程を省略でき、トータルコストが削減できるうえ、VOC削減による環境問題の解決にも貢献できる。本研究では、このプレコート鋼板をより広く普及させることを目的として、①成形加工に適したプレコート鋼板の開発と利用加工技術の開発、②効率的な製造技術による安定供給の実現のための種々の検討を行った。

第一章では、まずプレコート鋼板の概要について述べた。主に家電製品用プレコート鋼板の開発の歴史を紹介し、本論文で扱う研究の目的および研究概要について述べた。

第二章では、プレコート鋼板の接合技術を中心に、簡便で信頼性の高いプレコート鋼板の使用方法について検討した結果について述べた。プレコート鋼板は、絶縁塗膜を有するため溶接できない。そこで溶接に代わるプレコート鋼板の各種の接合方法（機械接合、接着接合）による強度と接合部の耐久性について調べ、使用環境に適した接合方法について考察した。今回の試験範囲では、塗膜が潤滑性を持つ有機物であることによる機械的接合強度の低下は見られなかった。また接着接合は高い剪断強度を持つことが特徴であることがわかった。接合部の耐久性を腐食サイクル試験により調べた結果、機械的接合、接着接合ともに十分な耐久性を示し、プレコート鋼板が通常使用できる環境であれば十分に適用可能であることが確認できた。次に、塗料の代わりに予めホットメルト接着剤をコーティングした新発想のプレコート鋼板の開発成果についても述べた。接着剤塗装面と接着対象物とを接触させて加熱することにより、別に接着剤を使用することなく簡便に接着接合を完了できるものである。結晶性の高いナイロン系接着剤を使用し、乾燥温度の最適化により結晶性を適切に制御することで、接着性能と耐ブロッキング性（鋼板を重ねて保管した時に塗膜が粘着しない性能）を両立させることができることを見出し、商品化に成功した。

第三章では、プレコート鋼板のより一般的な使用形態において問題となる、塗膜の加工性に及ぼす影響因子について検討した。プレコート塗膜の性能を決

定づける指標としてメラミン樹脂反応率に着目し、固体 ^{13}C -NMR を用いて高分子ポリエステル／メラミン樹脂系塗膜中のメラミン樹脂反応率を測定する方法を確立した。各種の乾燥条件にて作製した塗膜のメラミン樹脂反応率を調べることで、メラミン樹脂反応率は PMT および乾燥時間（PMT までの到達時間）に大きく依存することを明らかにした。また、膜厚、下塗り塗膜の有無などにも依存し、総じて塗膜の単位体積当たり投入される総熱量が多いほどメラミン樹脂反応率は高くなる傾向があることを見出した。一方、メラミン樹脂反応率とプレコート鋼板の加工性との間には良い相関が見られ、従来 PMT だけでは説明のつかなかった加工性の序列が、メラミン樹脂反応率により厳密に序列化できた。これにより、メラミン樹脂反応率は塗膜の硬化に起因する性能の指標となりうるということが明らかとなり、プレコート鋼板の操業条件を決定するための重要な指針が得られた。

第四章では、プレコート鋼板の効率的な製造による安定供給の実現を目指し、プレコート塗料の塗布方法の一つであるカーテンコートにおいて、より低膜厚でかつ塗装欠陥のない塗布が可能となるような塗料物性および製造条件の検討を行った。カーテンコートでは、カーテンが安定な、即ちカーテン液膜が形成できるための最低限界流量がより低い塗液を選択することが重要である。種々のポリエステル樹脂溶液を用いてそれらの最低限界流量を実験的に調べ、最低限界流量を減少させる（カーテンを安定にする）には、樹脂溶液の表面張力と密度を低下させ、粘度を増加させるのが良いことを明らかにした。また、樹脂溶液の物理的性質と、カーテンが形成できる最低限界流量との関係について、レイノルズ数 (Re) および Physical Property Number (Ka) の 2 つの無次元数を用いて解析し、カーテンが形成できる最低限界流量を推算する計算式を誘導した。この式の効用により、その塗液によって塗装可能な限界膜厚を、実験を行わずに推算することができるようになった。さらに、カーテンが形成できる最低限界流量に及ぼす界面活性剤系の添加剤の影響について調べ、溶液の表面張力を均一性を保ちつつ低下させることのできる添加剤がカーテンの安定化に優れることを明らかにした。本章での一連の検討により、塗料塗布工程における最適な塗料設計指針を示すことができ、操業の効率化に大きく貢献した。

第五章では、プレコート鋼板の効率的な製造による安定供給の実現を目指し、

塗布した塗料を加熱硬化させる工程で発生する泡欠陥（製造現場において「わき」と呼ぶ塗装欠陥）を抑制する方法について詳細に検討した。先ず前半では、塗料の揮発成分が塗膜の発泡に与える影響について実験的に検証した。塗料中の揮発性成分の揮発温度と泡欠陥の発生温度との関係を調べ、揮発性成分が発生する温度領域を低速加熱とすることで泡欠陥の発生が抑制できることを明らかにした。続いて後半では、塗膜の硬化過程が塗膜の発泡に与える影響について、塗膜の粘弾性測定によって検証した。その結果、塗膜の硬化過程では先ず二次元的な架橋が、続いて三次元的な架橋が開始され、この三次元的な架橋が始まる温度が低い樹脂溶液ほど泡欠陥が発生しやすいことを明らかにした。また、樹脂および硬化剤の官能基数の和が大きいほど三次元的架橋が始まる温度が低く、泡欠陥が発生しやすいことを示し、樹脂と硬化剤の選択基準について指針を示した。以上のように、本章では加熱・乾燥工程で発生する発泡のメカニズムを検証し、泡欠陥を抑制する方法について指針を与えることができた。

第六章（本章）では、本研究で得られた知見を整理するとともに、プレコート鋼板の課題と可能性について述べ、今後の進むべき方向性について論じ、総括とした。

プレコート鋼板は現在、高・低グレードの二極分化が進行中である。低グレード材については徹底的なコストダウンが求められ、最低限の性能のみ有する単層の安価型プレコート鋼板も出荷量を伸ばしている。東南アジアなどに製造拠点が流出し、低グレード品を大量に供給できる体制が構築されつつある。一方で、特殊な機能性プレコート鋼板や高耐食性プレコート鋼板は、変わることなく使用され続けており、需要が拡大しているケースもある。このような状況において、プレコート鋼板の開発に携わる者は、必要以上にコストダウンを追いかけるのではなく、低グレード材では太刀打ちできないような高機能、新機能の探求を常に意識する必要がある。そうでなければ技術の進歩は停滞する。本論文の第二章で述べた接着剤塗布型プレコート鋼板のように、既存のプレコート鋼板の概念を超えた新しい発想のプレコート鋼板を提案し、プレコート鋼板の適用範囲を拡大していくことも必要と考える。

幸いなことにプレコート鋼板は、基板（鋼板あるいは他の金属板）、化成処理、

および何層にも及ぶ塗膜による複合材料であるため、その組み合わせの数は膨大であり、開発要素はまだまだ存在する。既に使用されている素材の枠にとらわれることなく、新機能めっきや新機能塗料の開発に果敢に挑戦すべきである。また、さらなる多層化による機能発現や、各層の薄膜化による性能と低コストの両立など、皮膜構成の再考の余地も多くある。

同時に、付随する新たな研究課題も出現するであろう。例えば、新たなめっき鋼板が開発されればそれに最適な化成処理薬剤の開発が必要となるであろうし、各層の薄膜化を目指すならば本論文の第四章で論じた最低限界膜厚へのさらなる挑戦が必要になろう。

以上述べたように、プレコート鋼板は今後さらに「高機能化」を指向すべき状況にある。プレコート鋼板の開発者にとっては腕の見せどころであり、この状況をチャンスと捉え、魅力的なプレコート鋼板の発案と開発に邁進したいと考えている。

謝 辞

本論文は、筆者が新日鐵住金株式会社（旧社名：新日本製鐵株式会社）の表面処理研究部および君津技術研究部において行った研究の成果をまとめたものです。

まず、本論文をまとめるにあたり多大なご指導とご鞭撻をいただきました工学院大学の佐藤光史教授に衷心より感謝いたします。日本塗装技術協会の要職にあられる佐藤教授には、同協会の研究発表委員会での活動を通じて多くを学ばせていただいたうえ、新日鐵住金株式会社における筆者の研究内容について関心をお寄せいただき、本論文の審査を快くお引き受けいただきました。ここに重ねて深く感謝いたします。

また、本論文をご審査いただき多くの貴重なご助言をいただきました工学院大学の南雲紳史教授、大倉利典教授、小野幸子教授、および東京大学の工藤一秋教授に対し、深く感謝いたします。

筆者が平成 3 年に新日本製鐵株式会社（当時）に入社して以来現在に至るまで、厳しくも愛情に溢れるご指導をいただいた、新日鐵住金株式会社の金井洋博士に対し、衷心より感謝いたします。金井博士は、企業における研究のあるべきすがたをご教示くださり、これが筆者の研究活動の礎となりました。

西岡良二氏には、研究のご指導を賜るだけでなく、仕事全般に対する基本的姿勢を叩き込んでいただきました。また、野村広正氏（現所属：日鐵住金鋼板株式会社）、本田和彦博士、橋本志帆氏、長瀬孫則氏、稲田賢治氏、小林亮司氏（現所属：日鐵住金建材株式会社）、高橋彰博士、植田浩平博士、木全芳夫氏、山崎隆生博士など新日鐵住金株式会社の同僚、諸先輩の皆様には、各々関わらせていただいた研究、開発において多くのご教示を賜りました。ここに記し、心より謝意を表します。

さらに、樹脂液膜形成に関する実験結果の考察に際し多くの貴重なご助言を賜った N. Alleborn 博士（元 Erlangen 大学）に対し、深く感謝の意を表します。

最後に、いつも励ましの声をかけてくれ、四国八十八か所の巡礼を共に完遂した友人でもある吉田学君と、これまで筆者を見守り支えてくれた両親に対し、心より感謝をいたします。

皆様、ほんとうにありがとうございました。