

新しいエマルジョン樹脂電着法 エプラ法について

日本パーカライジング(株)

1. 緒言

最近アルミニウムのカラー化が要求されるようになり、アルミニウム着色法は、染色アルマイト、自然発色アルマイト、ホウロウなど数多くあるが、アルミニウムに塗装する方法、特に、電着塗装法が急速に発展しつつある。また、アルミニウムの塗装の目的は防蝕性および彩色性であり、アルミニウムの素地を生かした透明感のある着色塗装がとくに要求されている。

現時点において、電着塗装法は他の塗装法に比べて比較的優れた利点を有している。電着塗装法は水溶性樹脂電着法とエマルジョン樹脂電着法との二法に大別されるが、水溶性樹脂電着法がその主流を占めている。しかし、親水基を有するプレポリマーを用いた水溶性樹脂電着法は樹脂溶液の安定性、電着溶液の管理、および色調の制約などの問題が残っている。一方、エマルジョン樹脂電着法の場合、水溶性樹脂電着法における前記問題点は、ほとんどなく、クーロン効率は高いが電着塗膜抵抗が小さく、「つきまわり」性、および塗膜状態が劣っていたので、エマルジョン樹脂電着法が、水溶性樹脂電着法に比べてあまり進展しなかったものと考えられる。

これからの時代の要求であると思われるアルミニウムの新しいカラー化の技術の一つ、即ち、水溶性樹脂電着法およびエマルジョン樹脂電着法の問題を解決した新しいエマルジョン樹脂電着塗装法であるエプラ(Epla Electrochemical Plastics Coating)法について、水溶性樹脂電着法と比較しながら、その特徴について、概要を紹介する。

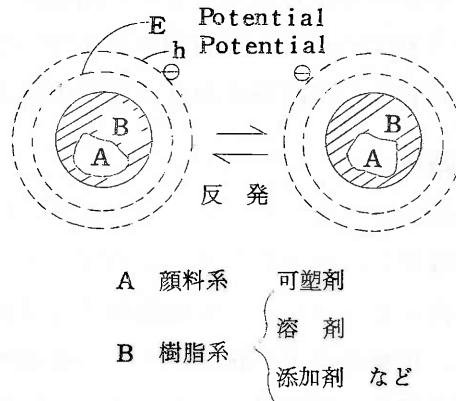
2. 新しいエマルジョン樹脂電着法の塗料について

2-1 樹脂

新しいエマルジョン樹脂電着法に用いられるビヒクル(Vehicle)は、通常、疎水性の分子量数万のアクリル系熱可塑性高分子樹脂粒子を水に分

散させたエマルジョン型樹脂溶液であり、PH 8 ~ 10 の水溶液中で、高分子樹脂粒子は、等荷電を有し、負のジータ電位を示し、粒子は反発しながら、ブラウン運動を行って、安定なエマルジョンを形成している。

Fig.1 エマルジョン樹脂粒子分散状態



一方、一般に、水溶性樹脂電着法に用いられるビヒクルは、マレイン化変性アルキッド樹脂、スチレン化アルキッド樹脂、エポキシ変性アルキッド樹脂、ビニル化アルキッド樹脂、および水溶性アクリル樹脂など

あるが、アルミニウム素材用には One Cost Finishing として、熱硬化型水溶性アクリル樹脂が主体として用いられている。

2-2 塗料組成

エマルジョン樹脂電着塗料の場合、ビヒクル、顔料、可塑剤、溶剤、その他の添加剤などの成分は、エマルジョン粒子内に均一に存在しているため、各成分共均一な電着が行なわれる。従って溶液管理は容易である。

一方、一般に水溶性樹脂電着塗料の場合、上記樹脂を有機アミン類で中和して水溶解型とし、その水溶液に各成分が個々に分散しているため、易動度が異ったり、電極反応による酸化還元をうけ易く、溶液管理などの問題点が多い。

2-3 着色性

エマルジョン樹脂電着塗料の場合、有機染料、有機顔料、無機顔料および紫外線吸収剤、増白剤などの補助剤を用いることができ、色調の制約は受けず、ほとんど全ての希望する色調が、透明感のある塗膜、および隠蔽性のある塗膜など自由に得ることができる。

一方、水溶性樹脂電着塗料の場合、特定の顔料しか用いることができず色調に制約があり、アルミニウム用の水溶性樹脂電着塗装は、ほとんど無

色透明塗膜である。

2-4 放置安定性

同様にしてエマルジョン樹脂電着塗料の場合、電着浴の空気酸化などによる影響は完全に高分子化した樹脂粒子であるので、ほとんど酸化劣化は認められない。また架橋剤を含んでいないので、樹脂の会合は起らず、さらに電着浴の加温時における重合劣化なども起らない。

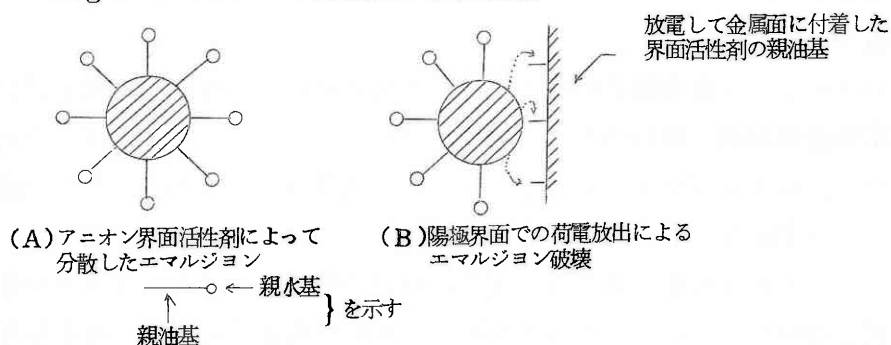
3. 電着機構について

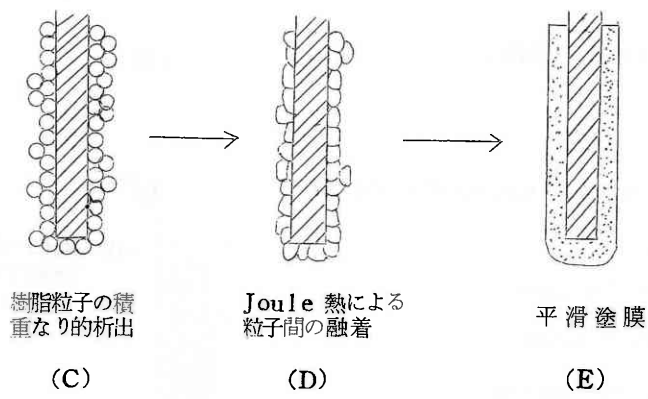
界面活性剤によって、エマルジョン化し分散した樹脂粒子は、界面活性剤などが吸着し、わずかにイオン荷電した負のジータ電位を持つ。負のジータ電位を持ったエマルジョン樹脂粒子は陽極で荷電を失い、エマルジョンは破壊され、電極表面上で析出する。一度破壊されたエマルジョン樹脂粒子は再分散する場合、相当量のエネルギーを必要とする。それ故、一度析出した樹脂粒子の再溶解は、ほとんど起らない。

アニオン界面活性剤によって分散したエマルジョン樹脂粒子の析出機構について、Finn¹⁾らの研究を三原²⁾が紹介している。

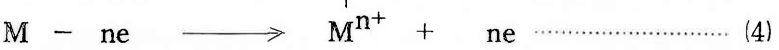
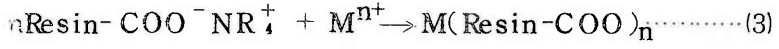
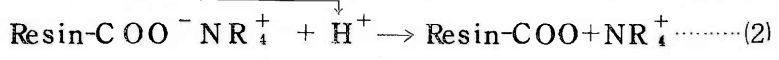
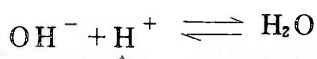
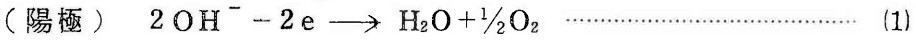
新しいエマルジョン樹脂電着法であるエプラ法はFig 2に示すようにエマルジョンが破壊されて電極界面に付着析出した後、電着が進行し、塗装抵抗(R)が増加するにつれて、流れる電流密度(i/cm^2)は低下し、ある一定値以上のJoule熱 i^2R/cm^2 によって、熱可塑性である樹脂粒子は半融化する(Sintering)し、樹脂粒子間の密着を高め、塗装抵抗の高い平滑な塗膜を形成する。

Fig 2 エマルジョン樹脂粒子析出機構





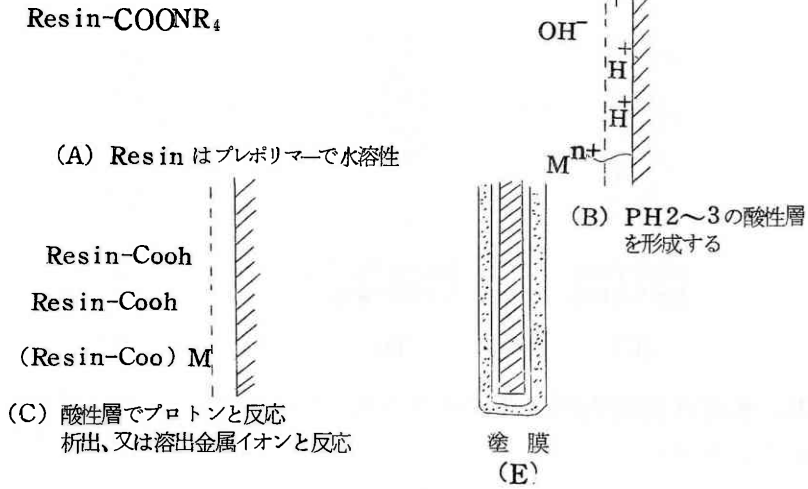
一方、水溶性樹脂析出機構は確立されていないが、以下の反応が起っていると考えられている。



但し、Rはプロトンまたはアルキル基
Mはn価の金属分子

以上の反応機構から、水溶性樹脂の電着析出機構は水の電気分解が起り(1)陽極近傍の水素イオン濃度が増加し、PH 2~3の酸性層^{b)}が形成され、その酸性層内に流動してくる水溶性樹脂が反応し、不溶性樹脂(2)となり、析出するものが主反応であると考えられている。また、電着時に溶出する金属イオン(4)と水溶性樹脂とがイオン架橋(3)し、一種のイオノマー樹脂を形成し、不溶化して析出する。その他の反応機構として、コルベ反応^{7.8.9)}ラジカル反応などが考えられているが、電着析出機構の主反応ではないものと考えられている。この電着機構をFig.3に示す。

Fig.3 水溶性樹脂析出機構



すなわち、水溶性樹脂の電極界面での析出は、水の電気分解による電極界面での酸性層の存在が必要で、塗膜の析出は電極界面から酸性層だけ離れた面で析出するものと考えられる。

以上の電着機構から、新しいエマルジョン電着法と、一般の水溶性樹脂電着法と比較して、前者の電着方法の方が密着性の優れた塗膜を形成することが理解される。

4. 新しいエマルジョン樹脂電着特性について

新しいエマルジョン樹脂電着法であるエプラ法は、一般の水溶性樹脂電着法の電着特性と著しく異っている。その基本的特性について、以下に述べる。

4-1 電着条件

新しいエマルジョン樹脂電着法(エプラ法)と、一般の水溶性樹脂電着法との電着条件の相異点について、Table.1に示す。

Table 1 新しいエマルジョン樹脂電着法（エプラ法）
と水溶性樹脂電着法の電着条件

| | エ プ ラ 法 | 水溶性樹脂電着法 |
|-----------|-------------------------------|--------------------------------|
| 電 着 電 位 | 40 - 110 V | 100 - 250 V |
| 初期電流密度 | 2 - 8 A/dm ² | 0.1 - 2.5 A/dm ² |
| 電 着 時 間 | 2 - 90 sec 通常は30 sec以下 | 30 - 200 sec |
| 液 比 電 導 度 | 5 - 10 m v · cm ⁻¹ | 0.4 - 5 m v · cm ⁻¹ |
| 塗 膜 厚 | 2 - 25 μm | 5 - 40 μm |

4-2 電流・時間曲線

Table 1に示すように、新しいエマルジョン樹脂電着法の場合、初期電流密度が、一般の水溶性樹脂電着法に比べて大きく、電着時間は短く、短時間に析出塗膜抵抗は無有限大になり、電流密度は零となる。

一方、一般の水溶性樹脂電着法の場合、初期電流密度は小さく、電着時間は長く、電流密度は完全に零になり難い。電流、時間曲線の代表例を Fig.4 に示す。

4-3 電着時間と塗膜厚との相関性

電流、時間曲線から明らかなように、新しいエマルジョン樹脂電着法において、電流密度は短時間で零となるので、電着時間による塗膜厚の変動はなく、一定の塗膜厚のものが得られる。

一方、水溶性樹脂電着法の場合、塗膜抵抗は完全に零にならず、時間経過と共に、塗膜厚は増加する。また、一般のエマルジョン樹脂電着法の場合、塗膜抵抗は小さく、時間経過と共に塗膜厚の増加が著しい傾向を示している。

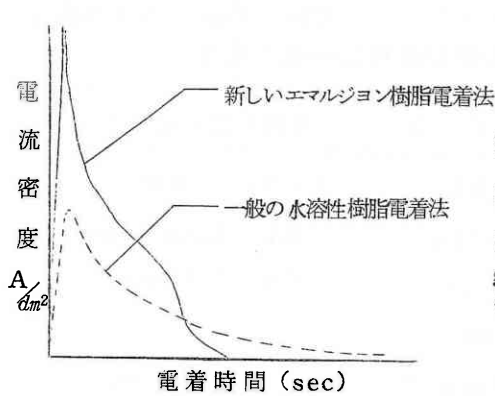


Fig. 4 電流時間曲線

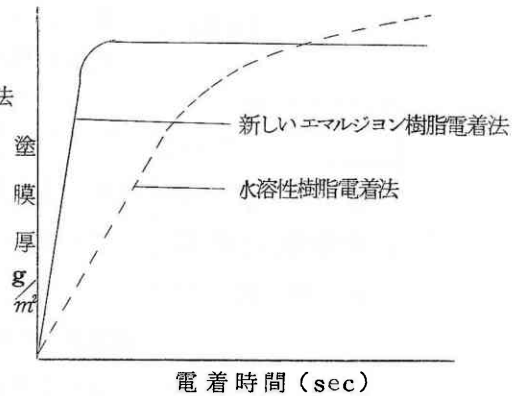


Fig. 5 電着時間と塗膜厚

4-4 電着電位と塗膜厚との相関性

各電着電位における電流、時間曲線を Fig. 6(A) に示し、電着電位と塗膜厚の相関性について、Fig. 6(B) に示した。

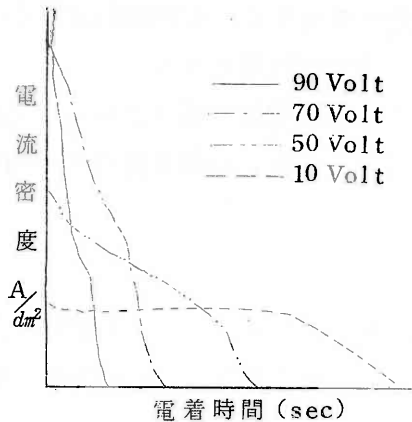


Fig. 6(A) 各電着電位での電流・時間曲線

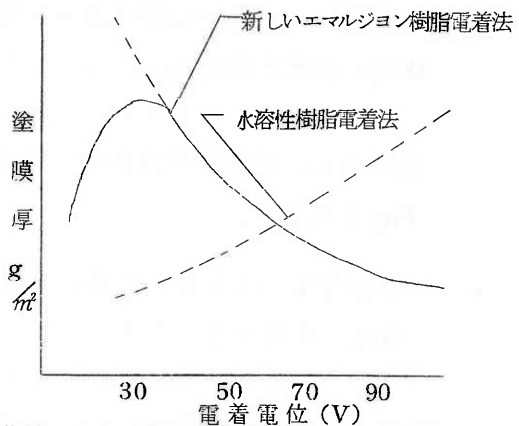


Fig. 6(B) 電着電位と塗膜厚

一般に、エマルジョン樹脂電着法の場合、最大塗膜厚を与える電位が存在する。新しいエマルジョン樹脂電着法の場合、浴液抵抗および浴温などによって多少異なるが、ほぼ 30 V で最大値を持つ。30 V 以下においてもエマルジョン樹脂粒子の析出は起こるが、塗膜として十分な性能を持たない。この理由として、陽極界面でのエマルジョンの破壊電位の最低値は極間電位で 30 V (正確には陽極標準電極電位で求めるべきである。) 以下と考えられるが前記の電着機構で示した Joule 熱の効果が現れない。従って塗膜粒子の半融化は起こりにくく、かつ塗膜抵抗が増加しないので平

滑な塗膜が得られないからである。平滑性の乏しい塗膜は性能的にも不満足である。

4-5 電着浴温と塗膜厚との相関性

電着浴温 20, 25, 30℃における電流、時間曲線を Fig.7 に示した。電着浴温の相異によって、析出塗膜に発生する Joule 熱が異なり、樹脂粒子析出過程中的塗膜抵抗が異なるため、Fig.7(A) に示すような電流・時間曲線を示し、塗膜形成完了までに流れる電気量は電着浴温の低い場合程多く、クーロン効率はおぼろ一定と考えられるから、Fig.7(B) に示すように電着浴温の増加に従って、塗膜厚は減少する。これは、一般の水溶性樹脂電着法と正反対の性質を示している。

4-6 初期電流密度と塗膜厚との相関性

新しいエマルジョン樹脂電着法における初期電流密度は Table 7(A) に示したように一般の水溶性樹脂電着法に比べて高い。これは、発生する Joule 熱を積極的に利用するためである。初期電流密度と塗膜厚との相関性については、4-5 と同じ傾向を示す。

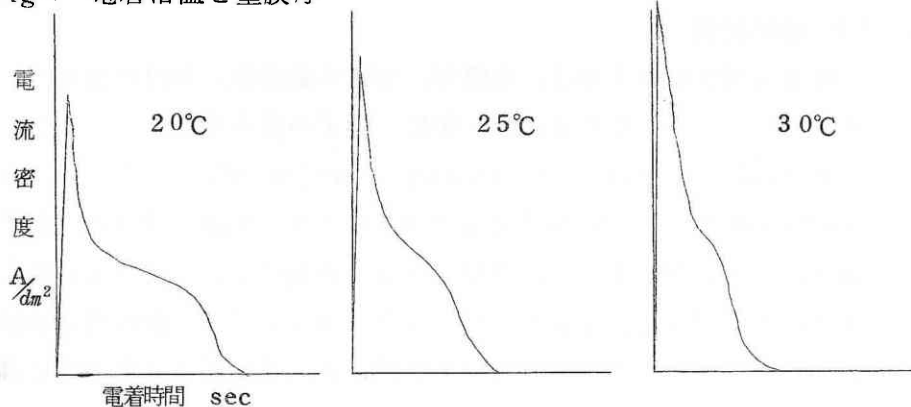
4-7 電着浴液電気電導度と塗膜厚との相関性

電導度も一般の水溶性樹脂電着法に比べて大きく、おぼろ 2 ~ 10 倍の電気電導度である。電気電導度と初期電流密度は比例関係にあるから、4-6 と同じ傾向を示す。

4-8 浴液 PH 値と塗膜厚との相関性

浴液 PH 値と塗膜厚との相関性について、Fig.8 に示す。塗膜厚によって多少異なるが、PH 値が 1 増加すると塗膜厚は、約 10 % 減少する傾向

Fig.7 電着浴温と塗膜厚



(A) 各温度に於る電流・時間曲線

を示している。しかし、新しいエマルジョン樹脂電着法において、ランニング時のPH変化はほとんどないので、実際工程上では、塗膜厚の変化はない。

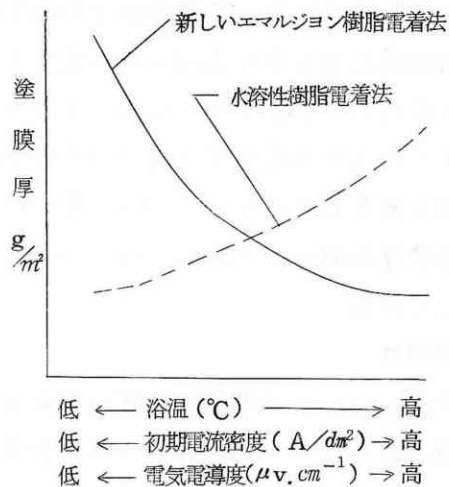


Fig. 7 (B) 浴温と塗膜厚

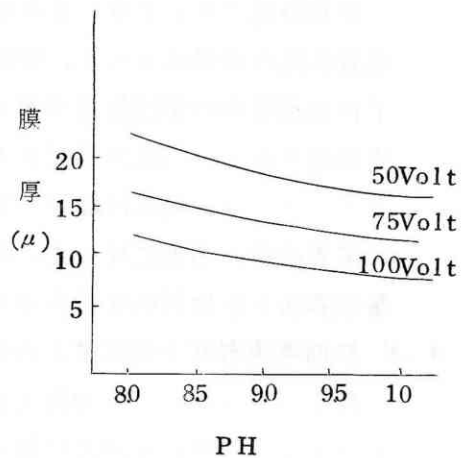


Fig. 8 PH値と塗膜厚

4-9 クーロン効率

電着塗装における電着量はファラデーの法則には従わないから、系中を流れる電気量にある程度比例する。クーロン効率は一般に析出量 (gr) / 電気量 ($coulomb$) で表わされ、塗料系体によって異なるが、一般にエマルジョン樹脂電着は水溶性樹脂電着に比べて10~20倍のクーロン効率を持っている。また、顔料を含む系の場合、無添加の場合よりも、クーロン効率は一般に高い。

4-10 塗膜抵抗

電着塗膜抵抗の上昇は、塗膜厚、塗膜の緻密性、塗膜の脱水度などによるエマルジョン電着塗膜は、一般に、粒子の積み重なり構造となり、塗膜の電気抵抗は小さいといわれている。この点に関して、新しいエマルジョン樹脂電着法は Joule 熱の積極的利用により、塗膜の半融化を促進すると同時に、その熱によって、塗膜の脱水度を促進し、一般の水溶性樹脂電着塗装に比べて塗膜抵抗が高くなるようにエマルジョン樹脂電着塗料を設計しており、スローイングパワーも一般の水溶性樹脂よりも非常に高い値を

示している。

新しいエマルジョン樹脂電着法は、種々の使用目的によって、それぞれ任意に樹脂の設計をすることができる。

4-11 塗膜の再溶解性

電着機構の点から考えても、エマルジョン樹脂電着法と水溶性樹脂電着法との相異があり、一般に電極界面で荷電を失い、エマルジョンが破壊されて析出した粒子は再度エマルジョンを形成するためには、外部からの、相当量のエネルギーが必要であり、塗膜の再溶解は起らない。一方、水溶性樹脂電着法の場合、通電時の酸性層でのアミンとプロトンとの交換反応が主体と考えられるので、電着終了と共に、アルカリ性浴で、塗膜の再溶解が起る。その塗膜の再溶解性について、文献8)より引用し、エプラ法塗膜との比較をTable 2に示す。

Table 2 塗膜の溶解性

| 浴中残留時間 (min) | 塗料 | エプラ法 |
|--------------|---------------|---------------|
| | 塗膜厚 (μ) | 塗膜厚 (μ) |
| 0 | 23 | 20 |
| 1/4 | 21 | 20 |
| 1/2 | 20 | 20 |
| 1 | 18 | 20 |
| 2 | 14 | 20 |
| 4 | 7 | 20 |

4-12 浴液管理

電着が進行するにつれて浴液の変化が起り、その浴液管理はランニングの上で非常に重要な項目となってくる。エマルジョン樹脂電着法では電着機構の面から考えられるように、遊離アミンの問題は、ほとんどなく、浴液管理は非常に容易である。Table 3に新しいエマルジョン樹脂電着法と一般の水溶性樹脂電着法との対比をし、その管理法について示した。前述のように、新しいエマルジョン樹脂電着法では、イオン交換樹脂などによる浴液の再生も不必要であり、酸化劣化、樹脂の会合はほとんどなく、一般の水溶性樹脂電着法に比べて、作業管理上大きな利点を有している。

Table 3 ランニング中の浴液変動とその管理法

| 管理項目 | 新しいエマルジョン樹脂電着法 | | 水溶性樹脂電着法 | |
|-------------|----------------|-------------------------|----------|------------------------------------|
| | 電着後の変化 | 管 理 法 | 電着後の変化 | 管 理 法 |
| 固形分濃度 | 減少する | 35%原液補給 | 減少する | 30-40%原液補給 |
| PH又は遊離アミン濃度 | 変化なし又は微減少 | 28%NH ₄ OH補給 | 増加する | 酸性塗料補給法 イオン交換樹脂法およびイオン交換膜法などがある |
| 電 導 度 | 減少する | 調整剤を補給 | 増加する | 上項と同じ |

文 献

- 1) S.R.Finn CCMell. J.Oil Colour Chemists Assoc 47 219 (1964)
- 2) 三原 塗装技術 Vol.8 No.2 (89) 28(1969)
- 3) A.R.H.Tawn, J.R.Berry Off Dig Sept.70 (1965)
- 4) F.Beck H.Pahlemann. H.Spoor Farbe u Lack 73(4) 298 (1967)
- 5) J.W.Hagan J.Paint Technology 38 436 (1966)
- 6) F.Beck Farbe u Lack 72 218 (1966)
- 7) D.A.Olson. J.Paint Technology 38 429 (1966)
- 8) A.R.H.Tawn, J.R.Berry. J.Oil Colour Chemists Assoc 48 790(1965)
- 9) L.R.Le Brnss J.Paint Technology 38 86 (1966)