

低コスト防錆顔料を用いた鉛フリー電着塗装の開発

Development of Lead Free E-coating with Low Cost Anti-rust Pigments

森 下 洋 行*

Hiroyuki MORISHITA

金 子 勝 吉*

Katsuyoshi KANEKO

要 旨

車体下地塗装であるカチオン電着塗装の鉛フリー化の取組にあたり、鉛成分の削減による防錆性能低下や塗料コスト上昇等の懸案点を解消し、自動車塗装ラインへの導入を容易にする新規電着塗装を開発した。技術内容は、防錆機能を担う低コストな新規防錆顔料、塗膜を形成する基体樹脂の性能向上技術、塗装作業性と塗装外観の悪化影響を防止するための析出塗膜の粘性制御技術、塗料コスト抑制のための顔料配合技術などである。

ABSTRACT

A new electrocoating has been developed as part of the ongoing efforts to move towards the use of lead-free cationic electrocoatings as auto body primers. The new e-coat dispels concerns such as increased cost and inferior rust protection due to the absence of lead, and will be able to be easily introduced to automotive production lines. Several technologies were necessary for this development: new corrosion inhibitors, essential for rust protection; improvement of the performance of the base resin of the paint film; methods to control the viscosity of the deposited film in order to prevent deterioration of the workability and the appearance of the paint; and optimization of pigment mixture to control costs.

1. 研究のねらいと課題

地球環境の保護保全の観点から、自動車製造においても環境に対する有害物を削減する社会的ニーズが高まっている。これに対し、従来ボデー塗装に用いられてきたカチオン電着塗装には無機鉛化合物を配合しており、その削減が望まれた⁽¹⁾。本研究の目的は廃車リサイクル時の環境負荷を低減するために、鉛フリーの電着塗装を実現することである。

既存塗料において鉛成分は、無機鉛化合物顔料の形で塗料に添加されている。その機能は、鋼板に対する防錆機能と、塗膜樹脂の硬化反応時の硬化促進触媒としての働きである。このため、単純に鉛成分の添加量の削減を行うと、防錆性能や塗膜硬化性が低下した。

従来の鉛フリー電着塗装では、この機能を維持するために代替物質としてビスマス系顔料を導入したが、原料が高価であることから、塗料コストの上昇が課題となっていた。このため、本研究では以下を目標とした。

- 1) 環 境 適 性：鉛成分の添加をゼロとすること。
- 2) 塗 膜 性 能：従来塗料と同等の防錆性能、物理性能、塗膜平滑性、耐久性を有すること。
- 3) 作 業 性：現行塗装ラインに導入が可能であること。
- 4) 塗 料 コ ス ト：従来塗料と同等以下であること。

2. 新規防錆顔料の開発

2.1. 従来防錆顔料の機能

既存のカチオン電着塗料に配合している鉛系顔料の防錆メカニズムは、被塗物鋼板表面を不動態化して腐食の進行を抑制することと、塗膜を通過する腐食因子(塩素イオン等)を捕捉して鋼板界面への到達を抑制することである。

鉛の不動態化のメカニズムは下記のように説明される。すなわち、電着浴中にイオン化した鉛成分が電気分解時に被塗物表面に電析し、金属酸化皮膜を形成する。この皮膜が鉄の表面電位を貴にシフトさせ、不動態に保つ働きをする⁽²⁾。

*栃木研究所

従来の鉛フリー電着塗料では代替顔料として鉛系顔料と同様の働きをするビスマス系顔料を配合している。表面にこれらの金属を電析させた鋼板の腐食電流の測定では、ビスマス系は鉛系とほぼ同様な不動電位域を持つ⁽²⁾。複合腐食試験(CCT)によって塗膜防錆性能を評価した結果を Fig. 1 に示す。同図からビスマス系顔料を配合して従来塗装と同等の性能を得るためには、配合量を少なくとも1.5wt%とすることがあることが分かる。この配合量は従来の鉛系顔料とほぼ等量であるが、ビスマス系顔料は原料が高価であることから塗料としての経済性は著しく低下した。このため、本研究においては、ビスマス系顔料に替わる経済性に優れた新規顔料を開発し、高価な原料の配合量削減を検討した。

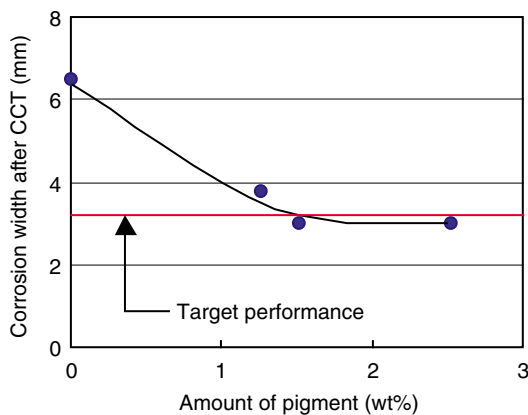


Fig. 1 Effect of concentration of Bismuth pigment on anti-corrosion performance

2.2. 新防錆顔料の開発

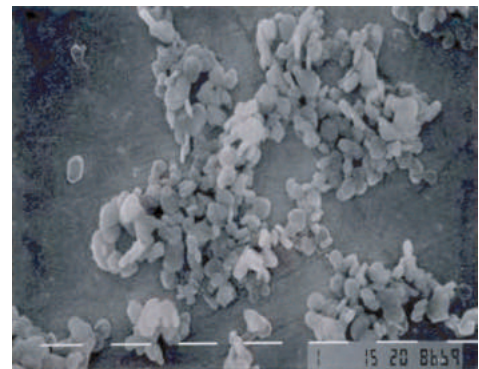
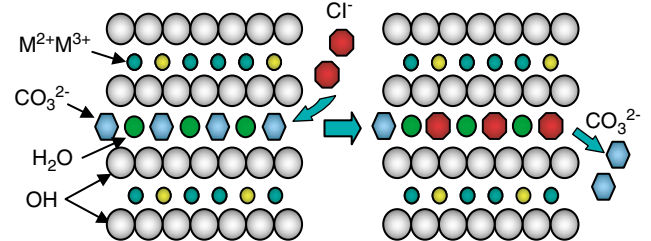
グラファイト等の層状の結晶構造を持つ層状複水酸化物には、その結晶構造の内部にイオンを選択的に吸収するインターカレーション現象が知られている。この特性を用いて被塗物界面への腐食促進イオンの到達を阻害する防錆手法を検討した。

防錆顔料としては塩素イオン等のアニオンを吸着するインターカレーション能を持つ物質が適するので、塗膜中における化学的な安定性、塩素イオンの捕捉性、電着塗料化時の適性等を考慮して、ハイドロタルサイト類である新規顔料Aを用いることとした。インターカレーション能を持つ結晶構造の模式図と、用いた新規顔料Aの電子顕微鏡像を Fig. 2 に示す。ハイドロタルサイトは一般式 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]^x$ で表され、2価金属(M^{2+})と3価の金属(M^{3+})からなる層が正電荷を持ち、その電荷を相殺するアニオン(A^{n-})が層間に存在する。この層間アニオンは交換が可能であり、新規顔料Aではこの層間アニオンである炭酸イオンが塩素イオンに置換することにより、インターカレーション能を発揮する。

塩素イオンの吸着能について新規顔料Aと従来配合してきた鉛系顔料との比較を行った結果を Fig. 3 に示す。新規

顔料Aは塩素イオンの吸収能について鉛系顔料を上回る性能を有することが判明した。

なお、新規顔料Aの派生物質は PVC 樹脂の安定剤や制酸剤として医薬品にも利用されており、環境適性に問題はないと言える。



SEM image $\times 7500$

Fig. 2 Intercalate function (above) and SEM image of rust-inhibiting pigment 'A'

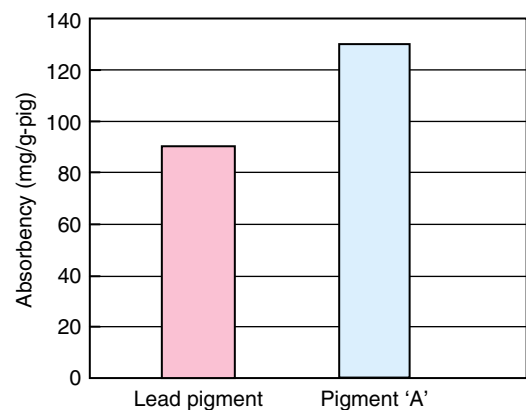


Fig. 3 Chloride absorbency of anti-corrosion pigments

さらに腐食の抑制効果の観点から酸性域(低 pH 領域)における pH 緩衝能について調査を行った。各防錆顔料の pH 緩衝作用について調査するため、0.01N 塩酸に 2.0wt% の各顔料を添加かくはんし、20°Cにおいて 48 時間静置後の pH を測定した。結果を Fig. 4 に示す。新規顔料Aの捕捉できた塩素イオン量は $3.3 \times 10^3 \text{ mol/g}$ となり、インターカレート能で予測される捕捉量 $4.0 \times 10^3 \text{ mol/g}$ に近い。

新規顔料Aを配合した電着塗料を試作し、複合腐食試験によって防錆性能を評価した。評価に用いた塗装板は素材

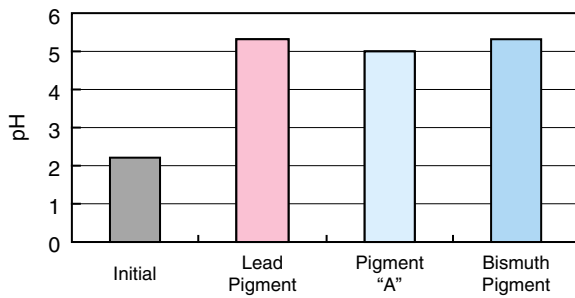


Fig. 4 pH buffering capacity of pigments

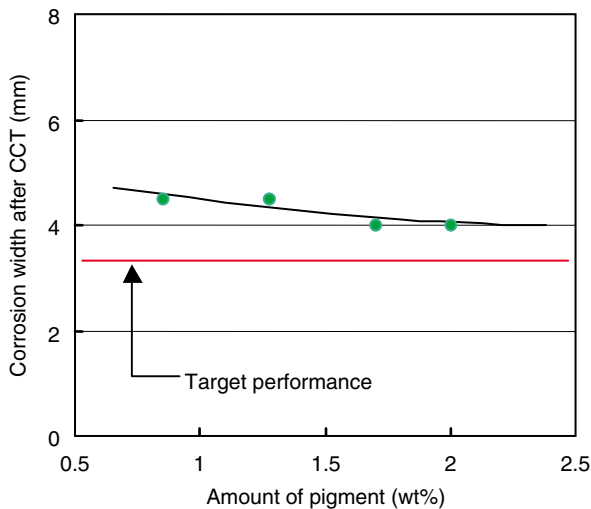


Fig. 5 Anti-corrosion performance of pigment 'A'

を冷延鋼板(CRS)とし、リン酸亜鉛化成処理を施した後、電着塗装を行った。防錆性能の評価には複合腐食試験(CCT)を用いてナイフカット部からの錆発生幅を測定した。その結果を Fig. 5 に示す。新規顔料Aの効果による防錆性能は従来の鉛系顔料配合の塗膜性能に比較して劣り、新規顔料Aの配合量を増しても目標性能には到達できないことが判明した。このため、新規顔料Aでは不足する性能部分についてビスマス系顔料を複合配合し、性能とコストの両面から配合の最適値を調査した。

その結果、新規顔料Aを主材料として1.28wt%配合し、ビスマス系顔料を従材料として0.43wt%配合することにより、従来の鉛系顔料配合と同等の防錆性能を得られることが判明した。後述の樹脂の改良材との組み合わせにより、ビスマス系顔料の配合量を0.29%, 従来塗料に対して80%削減しても同等の塗膜性能を維持できることを確認した。塗装した冷延鋼板に対し55°C 5%塩温水浸漬試験を240時間行った結果を Fig. 6 に示す。

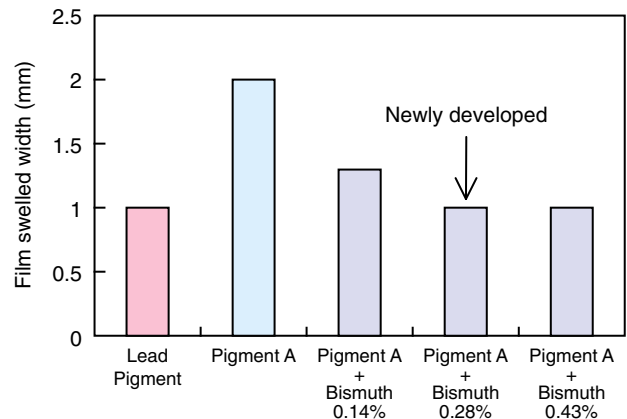


Fig. 6 Effect of ratio of pigment 'A' and Bismuth pigment demonstrated by hot salt water immersion test

3. 基体樹脂の改良

既存のカチオン電着塗膜では基体樹脂にビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いてきた。この基体樹脂分子には末端をアミノ変性して水溶性をもたせ、可塑成分として一部に柔軟な分子構造を持つ側鎖を導入している。

また、塗料中にイソシアネート反応基を有する架橋材を配合し、電着槽内における通電塗膜形成後に焼き付け乾燥工程において基体樹脂同士を架橋させることにより強固な硬化塗膜としている(Fig. 7)。

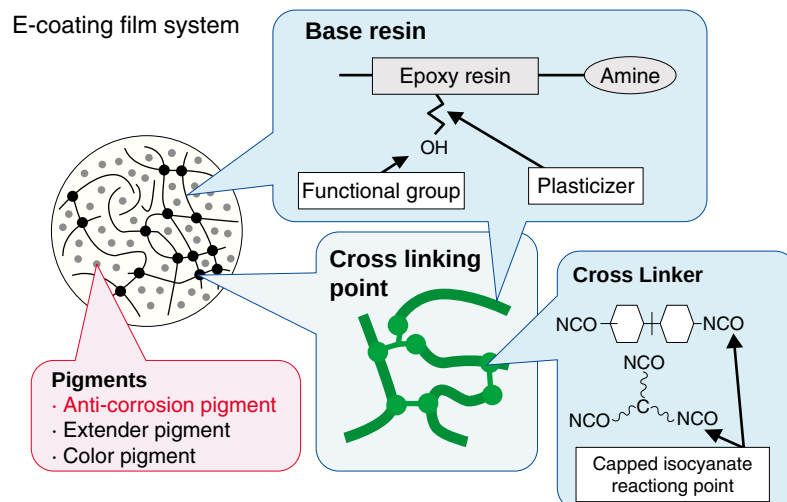


Fig. 7 E-coating film system consisting of pigments, epoxy based resin and cross-linking resin

本研究においては、防錆性能に関わる塗膜遮断性向上と、樹脂コスト低減の両面から樹脂改良のアプローチを行った。ただし、基体樹脂骨格には大幅な変更は加えず、多官能樹脂の配合と可塑成分量調整を行い、基体樹脂の機能を向上させることにより防錆顔料、硬化触媒の働きを補助し、鉛系顔料削減を目指した。

塗膜の遮断性向上には、架橋に関わるイソシアネート当量の低減、基体樹脂の高分子量化によるガラス転移点温度(T_g)上昇、基体樹脂の官能基の高比率化、可塑成分量の低減に効果が予測された。

官能基の高比率化には、従来用いていた単官能の基体樹脂に替えて官能基を3個以上持つ樹脂を適用した。これによる架橋反応性の向上により、鉛成分の削減による硬化触媒能の補償も期待された。多官能型樹脂の概念図を Fig. 8 に示す。

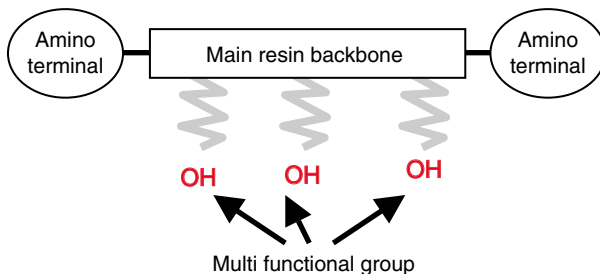


Fig. 8 Base resin with multi functional group

可塑成分量の変化が塗膜性能に与える影響の調査には、側鎖の軟質分子鎖長を変化させて樹脂中に含まれる可塑成分量の調整を行い、可塑成分量3～9%の範囲において塗膜遮断性および塗膜防錆性能を調査した。

塗膜性能性の指標の一つである酸素透過性を Fig. 9 に示す。従来塗料に用いられていた樹脂に含まれる可塑成分量は9%であったが、これを3%まで低減することにより15%の塗膜遮断性向上の効果が得られることが判明した。

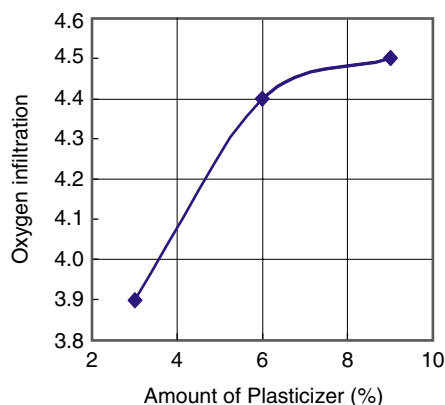


Fig. 9 Effect of plasticizer on barrier performance

55°C 5%塩温水 240 時間浸漬試験後のナイフカット部からの塗膜剥離幅を比較した結果、塩温水浸漬による塗膜密着性も向上したことを確認した(Fig. 10)。

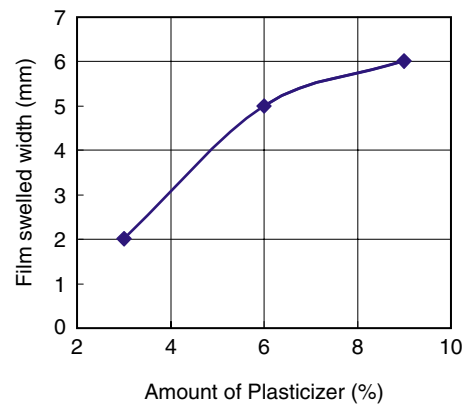


Fig. 10 Effect of plasticizer on adhesion performance in HSW test

4. 塗装適性の改良

樹脂の可塑成分量を3%にした塗料についてはGA鋼板(合金化溶融亜鉛めっき鋼板)の塗装性が悪化するという不具合が生じることが判明した。

この不具合は焼き付け乾燥後の塗膜にピンホール状の塗膜欠陥が生じる現象で、クレタリングと呼ばれている。クレタリング発生のメカニズムは、塗装時の通電により被塗物表面に発生した水素ガスが塗膜中に存在し、高電圧によりそのガス粒中に放電が起きることによって発生する。放電の起きた周囲では塗膜樹脂のゲル化が生じ、その後の加熱乾燥時の樹脂の熱フローを妨げ、ピンホール状の塗膜欠陥が残る(Fig. 11)。

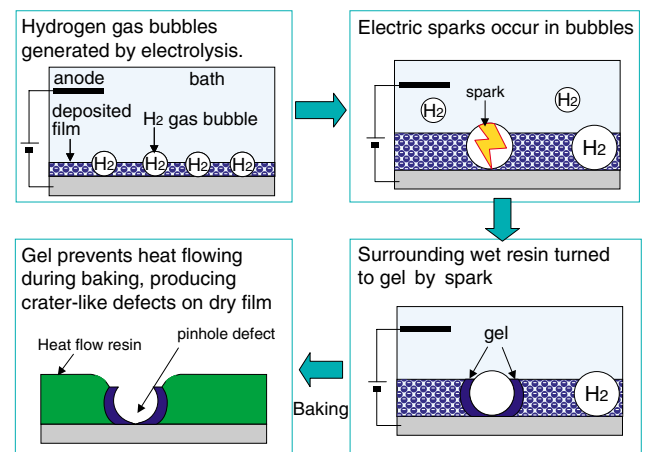


Fig. 11 Theory of occurrence of craters on GA substrate

クレタリング性が悪化した原因は基体樹脂の可塑性低下により析出した樹脂の粘度が上昇し、発生した水素ガスの鋼板表面からの脱離性が低下したためと推定された。水素ガスの脱離を促進するために、基体樹脂中の可塑性成分量を変化させる方法により、析出する樹脂の粘度調整を試みた。

その結果、可塑性成分量を4%とすることでクレタリング性能を従来塗料と同等することができた(Table 1)。防錆性能についても同等の性能となることを確認した。

Table 1 Effect of plasticizer on GA cratering performance

	Conventional material	Newly developed material with 3% Plasticizer	Newly developed material with 4% Plasticizer
Critical voltage for occurrence of GA cratering	260 V	230 V	260 V

5. 塗膜性能

開発塗料については総合的な塗膜性能評価を行い、物理的特性である平滑性、耐グラベロチッピング性、耐衝撃性、屈曲性、密着性と、化学的特性である耐薬品性、耐ガソリン性、PCV可塑性適性について調査した。その結果開発塗料のこれら性能は従来塗料と同等であることを確認した。

また、現行の塗装工程および設備に対する適性評価として、つき回り性、電着設備 UF フィルター適性、耐コンタミネーション適性、耐油はじき性、乾燥炉における焼き付け温度・時間適性、乾燥時のやに発生量、研ぎ作業性等についてこれらの特性は従来塗料同等であり、現行ラインへの置換導入可能であることを確認した。

6. 塗料コスト

本研究に於いて開発された電着塗料のコストは、防錆顔料の低コスト化に加え、配合着色顔料や添加剤のコスト低減への取り組みの結果、従来の鉛添加タイプの電着塗料に比較して同等以下とすることができた。

7. まとめ

低コスト防錆顔料を用いた鉛フリー電着塗料の研究を行いつつ、以下の結果を得た。

(1) 鉛系防錆顔料の代替として、新規防錆顔料を1.28wt%および従来より用いられてきたビスマス系顔料を0.28wt%配合し、樹脂の改良と併せることにより、鉛系顔料と同等の防錆性能を達成した。

(2) 基体樹脂を3官能以上に多官能化し、塗膜の遮断性向上を図った。同時に樹脂中の可塑性成分を4%とすることにより、GAクレタリング適性改善を図り、従来塗料と同等の塗装性を実現した。

(3) 開発した塗料は従来塗料と同等の耐久性をもち、現行の塗装ラインに導入可能である。

(4) 塗料コストは、従来塗料と同等以下を達成した。

8. あとがき

本研究成果は、有害物質削減という環境指向の時代のニーズに応えると同時に、すぐれた防錆性能と塗装外観を有する自動車を広く世界の顧客に提供するものとして、弊社車体塗装ラインへの展開を推進中である。

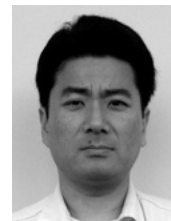
9. 参考文献

- (1) 塗料産業と地球環境研究会：塗料産業における鉛・クロム問題の現状とリスクリダクション、(社)日本塗料工業会、1995
- (2) 平木忠義ほか：鉛フリー電着塗料、塗料の研究、No.132, p.53-58 (1999)
- (3) 藤谷俊秀ほか：エポキシ樹脂塗膜の酸素透過性コントロール、塗料の研究、No.122, p.9-17 (1993)
- (4) 公開特許公報 特開平 5-140487「電着塗料組成物」

■著 者■



森下 洋行



金子 勝吉