

下塗りに電着塗装を利用する VOC 低減化法*

佐々木 麗**、穴沢 靖**、内舘 真澄***、佐藤 博****、大町 怜*****、浅沼 和彦*****

溶剤型塗装仕様での VOC 低減化及び粉体塗装の耐食性の向上を目的に、各塗装仕様の下塗りに電着塗装を用い、付着性や耐食性について検討を行った。その結果、電着塗装を用いた溶剤型塗装仕様、粉体塗装仕様において従来の塗装仕様より付着性及び耐食性能が向上することがわかった。下塗りに電着塗装を用いた塗装仕様は VOC の低減化に効果があることもわかった。

キーワード : VOC、カチオン電着塗装、溶剤型塗装、粉体塗料

Method to Decrease Volatile Organic Compounds based on Electrodeposited Undercoating

Rei Sasaki, Yasushi Anazawa, Masumi Uchidate, Hiroshi Satoh, Ryo Oomachi and Kazuhiko Asanuma

To improve the corrosion resistance of a powder coating and to decrease the volatile organic compounds (VOC) emitted by solvent-type coatings, an electrodeposited coating was examined as the undercoat for these coatings. In addition, the coating performance of each coating was evaluated. The use of the electrodeposited coating improved the adhesion and corrosion resistance of both solvent-type and the powder coatings. Moreover, the presence of electrodeposited coating decreased the emitted VOC of solvent-type coating.

key words : VOC, cationic electrodeposition coating, solvent-based coating, powder coating

1 結 言

2004 年に改正された大気汚染防止法の揮発性有機化合物 (VOC) の排出抑制制度により、塗装工場からの VOC 排出削減が急務となっている。VOC 排出量全体のほぼ半分以上が塗料であり、水性塗料、ハイソリッド塗料、粉体塗料、無溶剤型塗料などの低 VOC 塗料の技術開発が行われている。また、塗装方法の対策として、自動車の下塗り塗装として、防錆を目的として水性塗料を利用したカチオン電着塗装が一般的に使用されているが、その他の一般製品への利用は、その設備コスト等の問題から難しい状況である。

一方、水性塗料を用いた電着塗装設備を有する県内企業では、近年の経済状況の影響で生産量が低下し、塗料の使用期限内に塗料を消費することができず、品質保持のために廃棄せざるを得ない状況となっており、稼働率の向上が急務となっている。

そこで、一般製品への溶剤型塗装の下塗りに電着塗装を利用する事ができれば、溶剤型塗装企業では下塗り、中塗り、上塗りのうち下塗り塗料分の VOC 発生量を低減化 (全体の約 1/3) することができる。また、電着塗装設備保有企業では、設備稼働率の向

上及び、産業廃棄物排出量を低減することができる。さらに、形状が複雑な製品への粉体塗装の下塗りに電着塗装を利用することによってエッジ部や、入り込みが難しい部位の耐食性を解決することができる。

しかし、溶剤型塗装、粉体塗装へ電着塗料を利用するためには、それぞれ使用している前処理及び塗料との塗装適性について検討する必要がある。

本研究では、溶剤型塗装の VOC 低減化および粉体塗装の耐食性の向上を図ることを目的に、下塗り塗料として電着塗料を利用して、その付着性や耐食性を検討したので以下に報告する。

2 実 験

2-1 供試材料

塗装素材として、試験片形状 2.0×70×150 mm の冷間圧延鋼板 (SPCC-SB) を用い、塗装前処理としてリン酸亜鉛化成皮膜処理を行った。また、供試塗料として、下塗り電着塗料を 2 種類、溶剤型下塗り塗料を 2 種類、溶剤型上塗り塗料を 2 種類、粉体塗料を 1 種類用いた。表 1 に塗料の種類、樹脂名及び略号を示す。なおそれぞれの塗装仕様については、下

* 平成 23 年度 公募型共同研究事業

** 環境技術部 (現 機能表面技術部)

*** 東北日東工業株式会社 **** ピーエス株式会社 ***** 和同産業株式会社

塗り塗料-上塗り塗料 (例えば EDC1-AP) と略記する。以下、塗料名、塗装仕様については略号で示す。

表1 塗料の種類

塗料名	樹脂名	記号
電着塗料1	エポキシアクリル樹脂	EDC1
電着塗料2	エポキシアクリル樹脂	EDC2
溶剤型下塗り塗料1	エポキシ変性アルキド メラミン樹脂	EAM
溶剤型下塗り塗料2	アミノポリエステル樹脂	AP
溶剤型上塗り塗料1	アクリルメラミン樹脂	AM
溶剤型上塗り塗料2	アミノアルキド樹脂	AA
粉体塗料	ポリエステル樹脂	PC

2-2 試験片の作製

試験片の塗装は、共同研究参加企業の塗装ラインを利用し、溶剤型塗装仕様は、①前処理→②電着塗装(下塗り)→③溶剤塗装(上塗り)、粉体塗装仕様は、①前処理→②電着塗装(下塗り)→③粉体塗装(上塗り)を行った。性能比較として、従来の塗装仕様の試験片は、溶剤型塗装仕様①前処理→②溶剤塗装(下塗り)→③溶剤塗装(上塗り)、粉体塗装仕様①前処理→②粉体塗装(上塗り)を行った。表2に、電着塗装、溶剤型塗装、粉体塗装の塗装条件を示す。

表2 塗装条件・方法及び乾燥条件

塗料名	塗装条件・塗装方法	乾燥条件
EDC1	200V×2分	195℃×30分
EDC2	220V×2分	190℃×40分
EAM	エアスプレー塗装	120℃×20分
AP	エアスプレー塗装	110℃×20分
AM	エアスプレー塗装	130℃×20分
AA	エアスプレー塗装	110℃×20分
PC	静電エアスプレー塗装	180℃×20分

2-3 膜厚測定

JIS-K-5400 (1990) 塗料一般試験法、3.5(2) 電磁式膜厚計により行った。なお、測定値はそれぞれの試験片中央部3ヶ所で行い、その平均値により求めた。なお、膜厚計は、エグザクトFNタイプ(ニッペトレーディング株式会社製)を用いた。

2-4 赤外線吸収スペクトルの測定

水性のエポキシアクリル樹脂を主成分とした電着塗膜の耐食性能を確認するため、赤外吸収スペクトルの測定を行った。なお、試験機は、フーリエ変換赤外分光装置 Nicoret 6700 Continuum (サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製)を用いた。

2-5 電気化学的測定

各塗装仕様における耐食性を評価するため、塗膜下金属腐食診断装置(北斗電工(株)製)を用いて測定した。この装置は、カレントインタラプト法¹⁾を応用したもので、試験片に微小電流を印加し、一定時間充電後印加を停止する。塗膜成分の時定数と金属界面の時定数に相違があるため、その放電曲線を解析することで金属界面の抵抗値(分極抵抗)と容量値(分極容量)、塗膜成分の抵抗値(塗膜抵抗)と容量値(塗膜容量)を分離測定することができる。3wt%NaCl 水溶液を充填したアクリルリングを試験片中央部にボンドで固定する方法で測定を行った。なお、測定面積は9cm²である。図1に試験方法を示す。

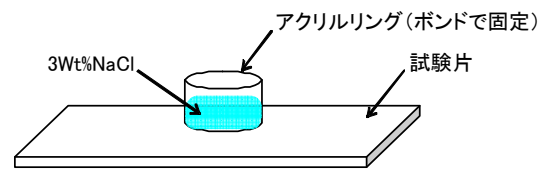


図1 浸漬試験方法

2-6 表面界面解析装置(SAIGAS法)による付着強度の測定

各塗装仕様における塗膜の付着強度を表面界面解析装置により測定した。本装置は、鋭利な切れ刃を用いてコーティング材料表面部から界面部にかけて連続して切削するもので、切削理論^{2,3,4,5)}を適用して、コーティング材料の切削力から剪断強度、界面切削中の力から付着強度を求めるものである。試験機は、サイカスAN型(大日本プラスチック(株)製)を用いた。測定条件として、塗膜の切削速度は240/μm/min、荷重は0.5~3Nで行った。なお、試験室の温度は25℃である。

2-7 塩水噴霧試験

JIS-K-5600 (1999) 塗料一般試験方法第7部: 塗膜の長期耐久性、第1節耐中性塩水噴霧性に準じて行った。なお、試験片中央部へカッターでクロスカットを入れ、カット方向に対して垂直に最大錆幅が片側2mm以上、または2mm以上の塗膜膨れが発生した試験時間について評価した。表3に試験条件を示す。

表3 塩水噴霧試験条件

項目	試験条件
塩化ナトリウム溶液濃度	50g/L
pH	6.5
圧縮空気圧力	98kPa
噴霧量	1.5ml/80cm ² /h
空気飽和器温度	47±2℃
試験槽温度	35±2℃

3 実験結果及び考察

3-1 膜厚測定結果

表 4 に膜厚を測定した結果を示す。電着塗膜は EDC1 が 20 μm 、EDC2 は 16 μm と 4 μm の膜厚差が生じた。それぞれの塗装ラインの膜厚目標設定は 20 μm であるが、EDC2 は EDC1 に比べ塗料濃度が低いことが膜厚差に影響したと思われる。上塗りに AM を用いた塗装仕様は 33~36 μm となり、基準となる EAM-AM の 33 μm に対して $\pm 3 \mu\text{m}$ 以内の膜厚となった。また、上塗りに AA を用いた塗装仕様は 55~59 μm で、基準となる AP-AA の 57 μm に対して $\pm 2 \mu\text{m}$ 以内の膜厚となった。また、粉体塗装仕様 PC では 77~80 μm となり、基準となる PC の 80 μm に対して、 $\pm 5 \mu\text{m}$ 以内の膜厚となった。

表 4 膜厚測定結果

塗装仕様	膜厚 (μm)	塗装仕様	膜厚 (μm)
EDC1	20	EDC1-AA	55
EDC2	16	EDC2-AA	59
EAM-AM	33	PC	80
EDC1-AM	37	EDC1-PC	85
EDC2-AM	36	EDC2-PC	77
AP-AA	57		

3-2 赤外線吸収スペクトルの測定結果

図 2 に 2 種類の電着塗料の赤外線吸収スペクトルの測定結果を示す。2 種類とも 1246 cm^{-1} のエポキシ化

合物 C-O 伸縮振動、1183、1036 cm^{-1} の P 置換ベンゼン環 C-H 面内変角振動と、フェニル基の CC 伸縮振動を表す 1607、1510 cm^{-1} 、C-H 面外変角振動を表す 830 cm^{-1} のピークが確認された。アクリル樹脂特有の吸収は見られず、エポキシ樹脂の吸収スペクトルとほぼ同じであることから、エポキシ樹脂を主体とした塗料であることがわかる。

3-3 電気化学的測定結果

低濃度の NaCl 水溶液に塗装鋼板を浸すと塗膜は水を吸収し、比較的短時間で飽和する。水がリン酸亜鉛被膜に達するとさらに腐食が始まる。金属界面の腐食は分極抵抗の低下となって現れるので分極抵抗を測定することにより、塗膜下金属腐食の進行を知ることができる⁶⁾。

図 3 に溶剤型塗装仕様の AP-AA とその下塗り塗料として電着塗料を塗布した AA の分極抵抗を測定した結果を示す。AP-AA の分極抵抗値は浸漬時間の経過とともに低下し、24~240 時間で $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ から $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と低下し、その後、480 時間で $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ まで低下した。AA、AP の水分の透過が早く、塗膜下で腐食が進行しているものと思われる。AP に替え EDC1、EDC2 を塗布したものでは、いずれも 24 時間の浸漬時間で分極抵抗値は $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ と 1 桁オーダー高くなり、240 時間までその抵抗値の低下はほとんど無く、同じ抵抗値を維持した。その後、480 時間で $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と 1 桁オーダー低下する傾向を示した。AP よりも EDC 1、EDC2 は水分の透過が

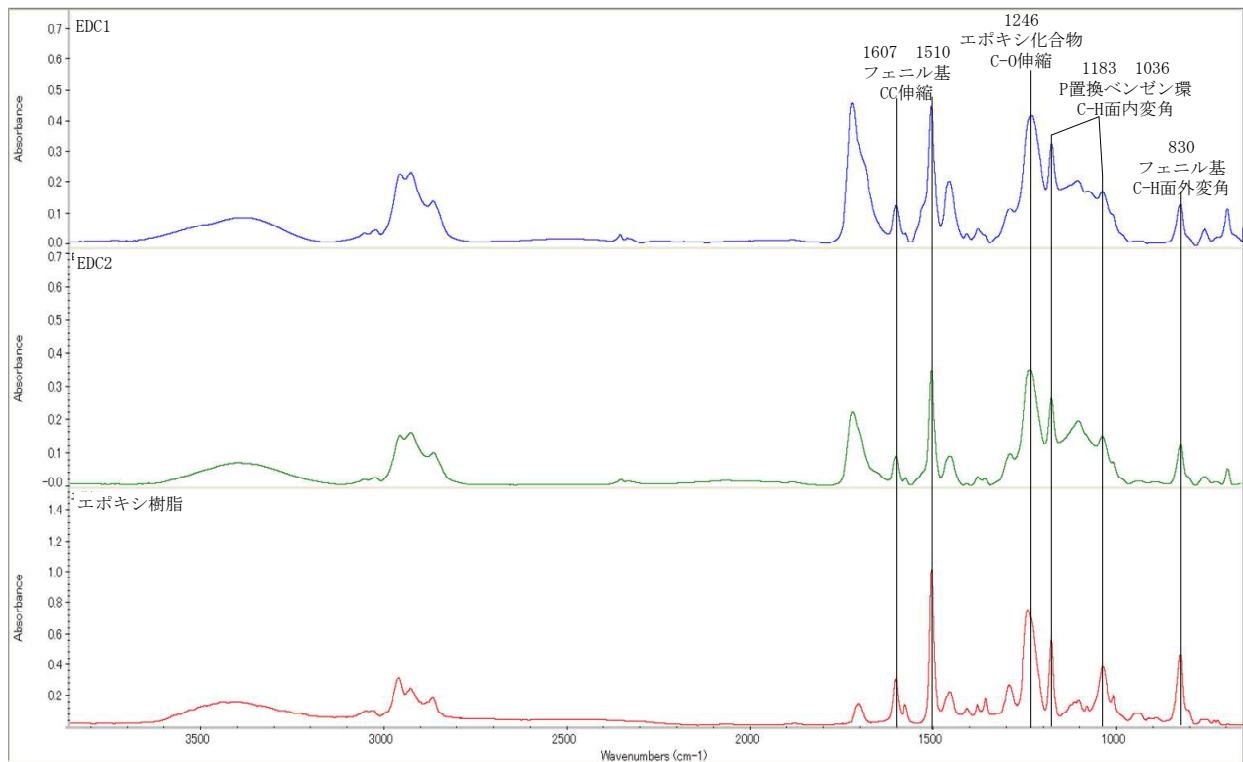


図 2 電着塗料の赤外線吸収スペクトル測定結果

遅いため、浸透した水分が拡散しにくく、塗膜下の腐食の進行はゆっくり進むものと思われる。

図4にEMA-AMとその下塗り塗料として電着塗料を塗布したAMの分極抵抗を測定した結果を示す。EMA-AMは浸漬時間の経過とともに分極抵抗値は低下し24～240時間で $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ から $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と低下したが、240時間の分極抵抗値はZP3-AP-AAに比べわずかに高い値を示し、AP-AAよりも水分の透過が遅いものと思われる。しかし、480時間で $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ まで低下し、AP-AAの分極抵抗値とほぼ同じ値を示した。EMAに替え電着塗料を塗布したものでは、いずれも240時間まで分極抵抗の低下はほとんど無く $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ を維持し、480時間で $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と1桁オーダー低下する傾向を示した。APと同様にEMAもEDC1、EDC2より水分の透過が早く、浸透した水分が拡散しやすいものと思われるが、240時間程度まではEMA-AMの分極抵抗値の低下はゆるく、AP-AAより塗膜下の腐食の進行は遅く進むものと思われる。

なお、粉体塗装仕様及び電着塗塗装と粉体塗装仕様の分極抵抗値についても測定したが、いずれも高抵抗値を示し、経時変化を測定することはできなかった。これは水分が金属界面まで十分に浸透しないため高抵抗値を示す現象で、粉体塗膜の耐水性が優れているものと思われる。

3-4 SAICAS法による付着強度の測定結果

図5に溶剤型塗装仕様であるAP-AAと、APに替え電着塗料を塗布したAA、及び電着塗料単膜の付着強度を測定した結果を示す。AP-AAの付着強度3.04kN/mに対し、EDC1は2.76kN/m、EDC2は2.46kN/mの付着強度を示し、さらにAAを塗布すると付着強度はEDC1-AAは3.42kN/m、EDC2-AAは3.59kN/mとなった。APに替えEDC1、EDC2を利用することで付着強度が向上する結果となった。

図6に溶剤型塗装仕様であるEMA-AMと、EMAに替え電着塗料を塗布したAMの付着強度を測定した結果を示す。EMA-AMの付着強度は2.95kN/mで、AP-AAとほぼ同じ付着強度を示し、溶剤型塗料の付着強度は、塗料の種類に影響されずほぼ同じ付着強度であった。また、EMAに替え電着塗料を塗布したEDC1-AMは4.13kN/mと付着強度が向上し、EDC2-AMでは3.09kN/mとわずかに高い付着強度を示した。電着塗膜の膜厚差及びAMの膜厚のバラツキの影響が出たものと思われるが、AP-AAと同様にEMAに替えEDC1、EDC2を利用することで付着強度が向上する結果となった。

図7に粉体塗装仕様のPCと下塗り塗料として電着塗料を加えたPCの付着強度を測定した結果を示す。PC単膜の付着強度は5.58kN/mで、溶剤型塗装仕様のAP-AA、EMA-AMに比べ1.8～2.5倍ほどの付

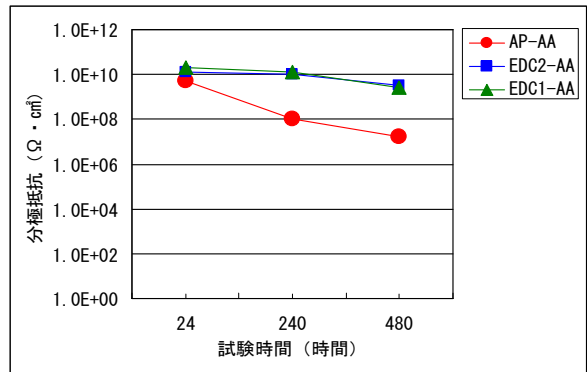


図3 AAを塗布した試験片の分極抵抗測定結果

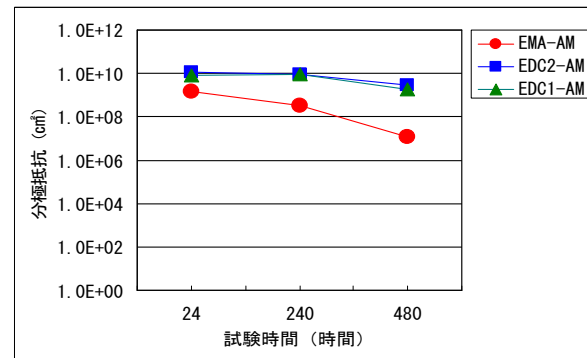


図4 AMを塗布した試験片の分極抵抗測定結果

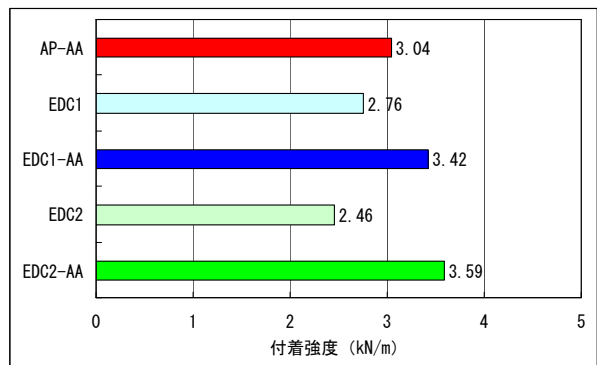


図5 AAを塗布した試験片の付着強度測定結果

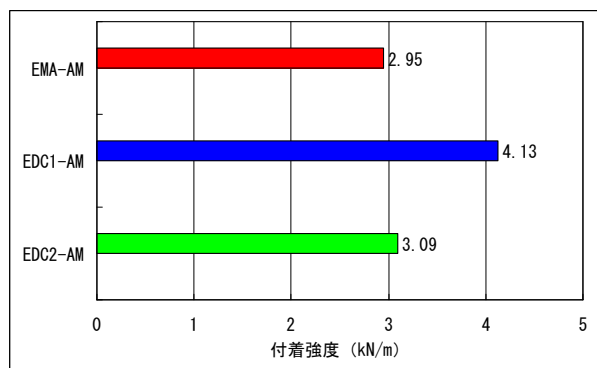


図6 AMを塗布した試験片の付着強度測定結果

着強度を示した。また、EDC1-PC の付着強度は 7.44kN/m、EDC2-PC では 6.88kN/m を示し、どちらの塗装仕様でも付着強度が向上する結果となった。

3-5 塩水噴霧試験結果

図 8 に溶剤型塗装仕様である AP-AA と、AP に替え電着塗料を塗布した AA、及び電着塗料単膜の塩水噴霧試験結果を示す。電着塗料単膜の EDC1 は 400 時間、EDC2 は 300 時間でクロスカット片側に 2mm 以上の塗膜膨れが発生した。膜厚測定の結果から、EDC2 は EDC1 より $4\mu\text{m}$ 少なく、膜厚差が耐食性能に影響を及ぼすものと思われる。また、AP-AA では 200 時間で EDC1、EDC2 と同様にクロスカット片側に 2mm 以上の塗膜の膨れが発生し、電着塗料単膜より耐食性が劣る結果となった。AP に替え電着塗料を塗布した EDC1-AA、EDC2-AA はともに、100 時間でクロスカット周辺部に微少の膨れが発生したが、その後 300 時間でも塗膜膨れの増加はなく、クロスカット片側に 2mm 以上の錆が発生した。

図 9 に溶剤型塗装仕様である EMA-AM と、EMA に替え電着塗料を塗布した AM の塩水噴霧試験結果を示す。EMA-AM は 200 時間でクロスカット片側に 2mm 以上の錆が発生した。AP-AA と同じ耐食性を示したが、AP-AA は塗膜の膨れであり、同じ溶剤型塗装仕様でも腐食形態は異なる結果を示した。下塗り塗料の AP、EMA の耐食性能の影響によるものと思われる。EMA に替え電着塗料を塗布した EDC1-AM、EDC2-AM では、AA と同様に、ともに 100 時間でクロスカット周辺部に微少の膨れが発生したが、その後 300 時間でも塗膜膨れの増加はなく、クロスカット片側に 2mm 以上の錆が発生した。

図 10 に粉体塗装仕様 PC とその下塗りに電着塗料を塗布した PC の塩水噴霧試験結果を示す。PC は 600 時間でクロスカット片側に 2mm 以上の錆が発生し、AP-AA、EMA-AM の 3 倍の耐食性を示した。溶剤型塗料に比べ 2 倍以上の膜厚となっていることもあるが、溶剤型塗料よりも架橋密度が高く、付着性が優れているため高耐食性を示すものと思われる。また、下塗りに電着塗料を塗布した EDC1-PC は 400 時間、EDC2-PC は 300 時間でクロスカット片側に 2mm 以上の錆が発生し、PC 単膜の 1/2~2/3 の試験時間で耐食性が低下する結果となり、下塗りした電着塗膜の耐食性能の影響がでる結果となった。

図 11 に粉体塗装仕様 PC とその下塗りに電着塗料を塗布した PC 試験片の塩水噴霧試験 300 時間における経過写真を示す。クロスカット部の評価は図 10 に示したとおりであるが、カット部以外、特にエッジ部の錆の発生状況については、PC 単膜よりも、下塗りに電着塗装を塗布した EDC1-PC、EDC2-PC が錆の発生が少なく耐食性が優れている結果となり、クロスカットによる評価と反対の結果となった。

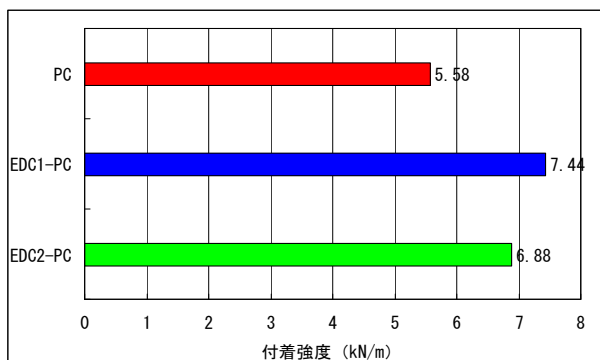


図 7 PC を塗布した試験片の付着強度測定結果

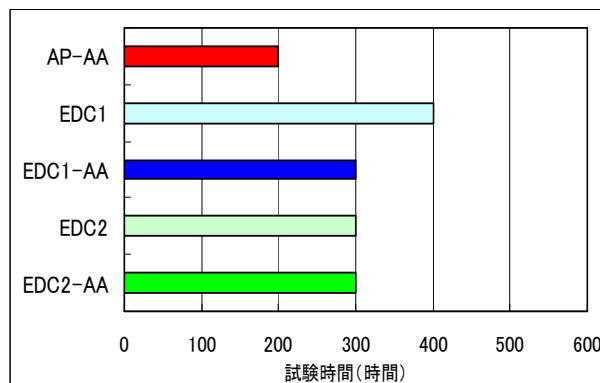


図 8 電着塗料及び AA を塗布した試験片の塩水噴霧試験結果

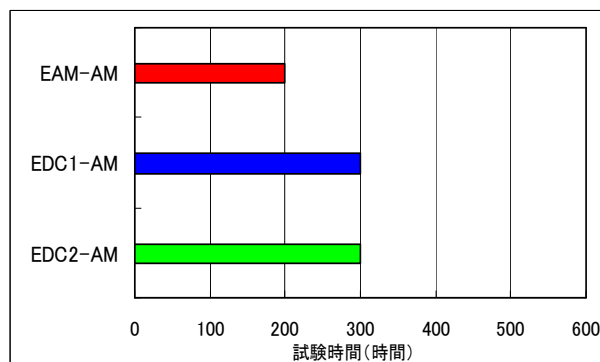


図 9 AM を塗布した試験片の塩水噴霧試験結果

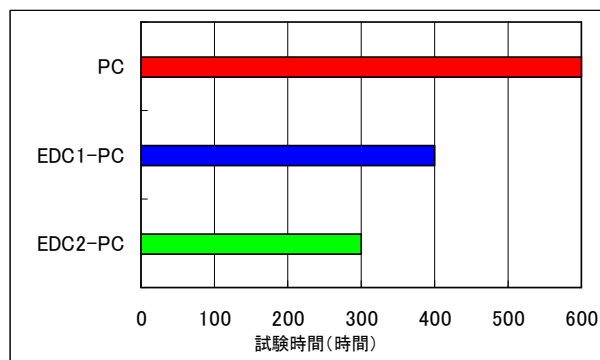


図 10 PC を塗布した試験片の塩水噴霧試験結果

エッジカバリング性に優れたカチオン電着塗装の効果によるものであることがわかる。

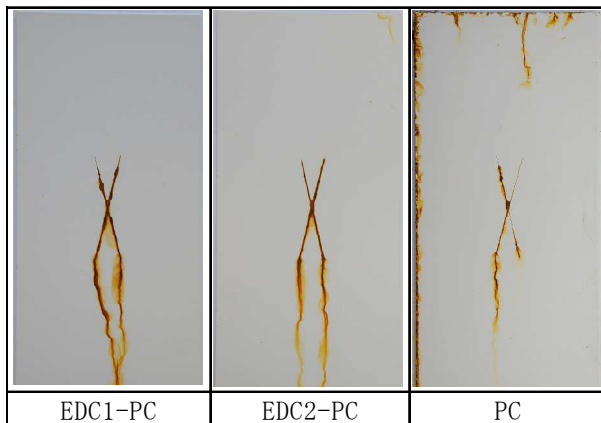


図 11 PC を塗布した試験片の塩水噴霧経過写真

4 結 言

本研究では、溶剤型塗装仕様での VOC 低減化及び粉体塗装の耐食性の向上を図ることを目的に、それぞれの塗装仕様の下塗りに電着塗料を塗布し、付着性、耐食性について検討を行った。以下に結果をまとめた。

- (1) 分極抵抗の測定の結果、電着塗装を用いた溶剤型塗装仕様は、溶剤型塗装仕様と比べ、分極抵抗値の低下は遅くなり、塗膜下の腐食の進行を遅延させる効果がある。
- (2) 付着強度の測定結果、電着塗装を用いた溶剤

型塗装仕様は、溶剤型塗装仕様、粉体塗装仕様と比べ、付着強度の向上を図ることができる。

- (3) 塩水噴霧試験の結果、電着塗装を用いた溶剤型塗装仕様は、溶剤型塗装仕様よりも耐食性が 1.5 倍向上する。また、粉体塗装仕様ではクロスカット部の耐食性は低下するが、エッジ部の耐食性の向上を図ることができる。

以上のことから、溶剤塗装仕様及び粉体塗装仕様への下塗り塗料としての電着塗装の利用は、付着性及び耐食性ともに向上した塗装仕様となり、VOC の低減化が可能である。

今後、各種塗装仕様に対する耐食性の評価方法として、クロスカット部の評価の他、平面部やエッジ部の錆、塗膜の膨れに対する総合的な評価方法について検討を行う必要がある。

文 献

- 1) 佐藤靖、星野稔：防食技術、28、p524-531 (1979)
- 2) 半田隆夫、齊藤博之、高沢壽佳：第 42 回腐食防食討論会講演集、腐食防食協会、p403 (1995)
- 3) 半田隆夫、野路文男、高沢壽佳：塗装工学、Vol. 31、No3、p105 (1996)
- 4) 西山逸雄、島本幸三：塗装工学、Vol. 24、No3、p101 (1989)
- 5) 西山逸雄：塗装技術、No4、p112 (1995)
- 6) 永井昌憲、山本基弘、松本剛司、多記徹、田邊弘往：色材、Vol. 77、No12、p548-551 (2004)