

複層形成粉体塗料の開発

Development of Composite Powder Coating of
One Coat Type



技術開発本部
第4部
大西和彦
Kazuhiko
ONISHI



技術開発本部
第4部
高林勇
Isamu
TAKABAYASHI

要 旨

高防食 高耐候性を備えた粉体塗膜は一般的に、下層に熱硬化型エポキシ樹脂系粉体塗料、上層に熱硬化型アクリル樹脂系粉体塗料をそれぞれ塗装することにより得られる。しかし、これらは多工数、低塗着効率等の問題がある。

今回開発した複層形成粉体塗料は、熱硬化型アクリル樹脂系粉体塗料と熱硬化型エポキシ樹脂系粉体塗料を乾式混合する事により得られる。この複層形成粉体塗料は静電塗装後、熱硬化させる事により一度で複層塗膜を形成し、合理的に高防食性と高耐候性の優れた塗膜性能を発揮する。

また、複層形成粉体塗料の開発には以下の要因を最適化することが重要である事が確認された。

- (1)アクリル樹脂とエポキシ樹脂の相溶性の差をもたせること。(極性制御技術)
- (2)上層と下層の塗料の硬化形式とゲル化時間のバランスをとること。(硬化性制御技術)
- (3)粉体塗料の粒径を細粒化すること。(レオロジー制御技術)

1. はじめに

粉体塗料は家電製品、自動車部品、車両、事務用品、鋼製家具、建材、水道管などの工業用製品分野において屋内外の用途として広く使用されている。主な粉体塗料としては、いずれも熱硬化型のアクリル樹脂系粉体塗料、ポリエステル樹脂系粉体塗料、エポキシ樹脂系粉体塗料が使用されている。しかし、熱硬化型アクリル樹脂系粉体塗料（以下、アクリル粉体塗料と略す）は太陽光等による塗膜の劣化が少ないので塗膜表面の外観を重視する屋外用途に多く採用されているが耐食性が劣る。一方、熱硬化型エポキシ樹脂系粉体塗料（以下、エポキシ粉体塗料と略す）はアクリル粉体塗料とは反対に耐食性は優れるが耐候性が劣るといった欠点があるために主に屋内用途として使用されている。また、熱硬化型ポリエステル樹脂系粉体塗料はアクリル粉体塗料とエポキシ粉体塗料の中間的な性能であり、アクリル粉体塗料並の耐候性とエポキシ粉体塗料並の耐食性を両立できない。

従来からその問題を解決する手段として、図1に示すように(1)まず下層としてエポキシ粉体塗料を塗装し、焼付硬化後に上層としてアクリル系粉体塗料を塗装、再度焼付硬化させる2回塗装 - 2回焼付方式、(2)エポキシ粉体塗料を塗装後にアクリル粉体塗料を塗装し、焼付硬化させる2回塗装 - 1回焼付のドライオンドライ方式の塗装工程が用いられている。しかし、これらは多工数、低塗着効率等の問題がある。

そこで、我々は上記の問題を解決するためにアクリル粉体塗料とエポキシ粉体塗料を混合し1回塗装と1回の焼付硬化で耐候性と耐食性を兼ね備えることが出来る新方式

の複層形成粉体塗料を開発した。

2. 複層形成の要因

複数の塗料系が共存するとき、それぞれの塗膜層が分離形成するための要因を図2に示す。これらの要因のなかのポリマーに関する基本技術の研究は、村瀬ら¹⁾によりなされている。本研究ではさらに複層形成を最適化するために塗料化技術要因も考慮に入れ開発を進めた。

I .基本技術(ポリマー要因)

- 1.相溶性 分離させる複数のポリマーの溶解性パラメータ(sp値)差、極性の制御
- 2.素材親和性 複数のポリマーの素材に対する配向性準位
- 3.表面エネルギー 複数のポリマー同士の相互作用

II 塗料化技術(設計要因)

- 1.硬化特性 複数塗料系の硬化形式(硬化剤 硬化触媒の選択)、反応速度(硬化触媒量)
- 2.粘性挙動 溶融硬化時の粘度(顔料濃度等)
- 3.粉体特性 粒径制御(溶融開始時間の短縮)、静電特性

これらのうち、アクリル樹脂とエポキシ樹脂の混合物の場合、エポキシ樹脂の方が金属基材に対して親和性を持つこと実証されており¹⁾、金属基材側にエポキシ層が、気相側にアクリル層が形成する必要条件是満たされている。

本報文では、特に効果のあった複層形成要因の項目(硬化形式、相溶性、硬化速度、粒径制御)について報告する。

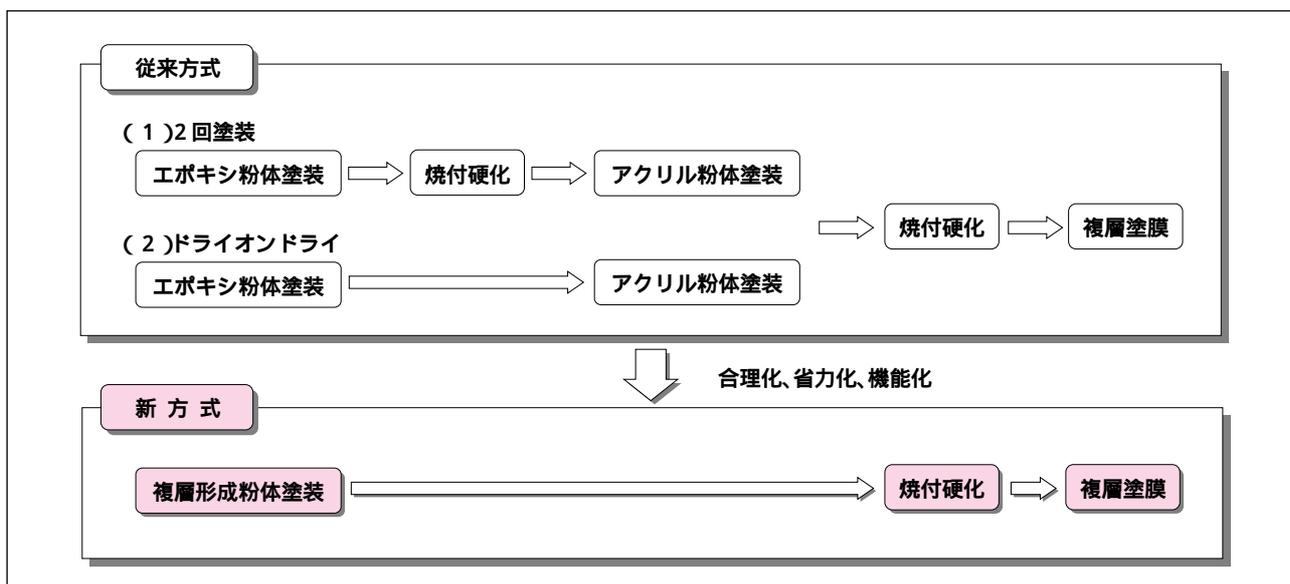


図1 複層形成粉体塗料の狙い

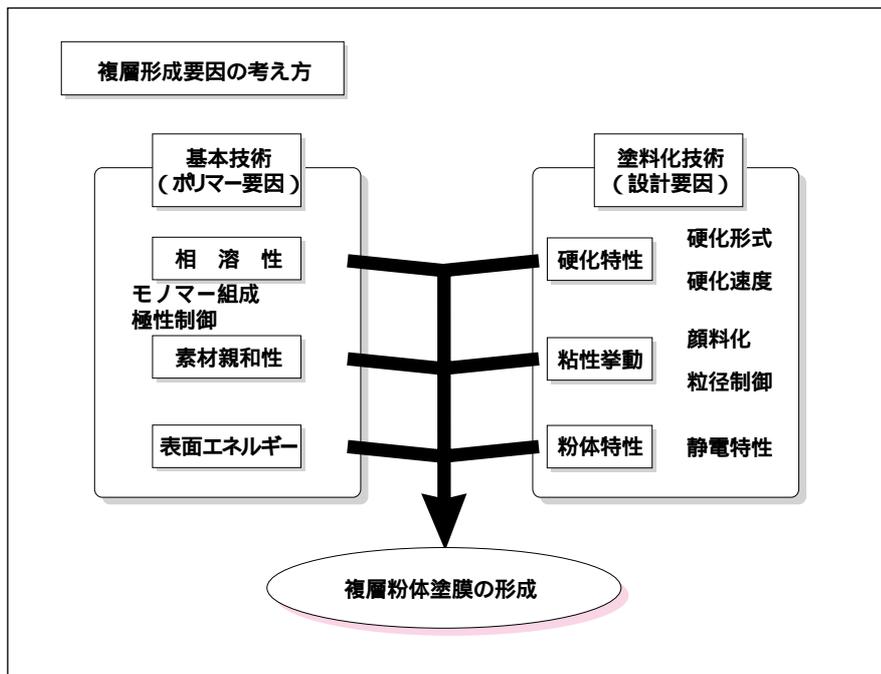


図2 複層粉体塗膜の形成要因

3. 実験

3.1 複層形成粉体塗料の作製

3.1.1 アクリル粉体塗料の作製

基体樹脂としてグリシジル基(以後GMAと表記)含有の アクリル樹脂を使用し、硬化剤にドデカンジカルボン酸を用いる。その他、顔料、各種添加剤を加え、ヘンシェルミキサーで前混合を行う。これを2軸のエクストルーダーにて熔融混練(120~130℃)、冷却、粉碎、分級を行いアクリル粉体塗料を得た。

3.1.2 エポキシ粉体塗料の作製

基体樹脂としてエポキシ樹脂を使用し、その他硬化剤、

顔料、各種添加剤を加え、アクリル粉体塗料の作製の時と同様の工程にてエポキシ粉体塗料を得た。

3.1.3 複層形成粉体塗料の作製

上記作製した2種類の粉体塗料をヘンシェルミキサーで所定の1/1の重量比の割合で均一に混合しアクリル-エポキシ複層形成用粉体塗料とした。

3.2 粉体塗装と評価方法

3.2.1 粉体塗装

リン酸亜鉛処理を施した鋼板(0.8mm)に複層形成粉体塗料をサメス(ゲマPG-1)の静電塗装ガンを用い、帯電圧70KVで膜厚が70~80μmとなるように塗装した。これを、180℃で20分間焼付硬化させて試験片を得た。(図3)

3.2.2 分離性評価方法

複層形成塗膜の各断面を垂直面で切断し、その断面を200倍の顕微鏡で観察した。

3.2.3 塗膜物性評価方法

JISの試験方法に準じて行った。

3.2.4 粒径測定方法

3.1.3の方法で作成した複層形成粉体塗料を分級した際の平均粒径は、パーティクルアナライザー(Malvern 2600)で測定を行った。

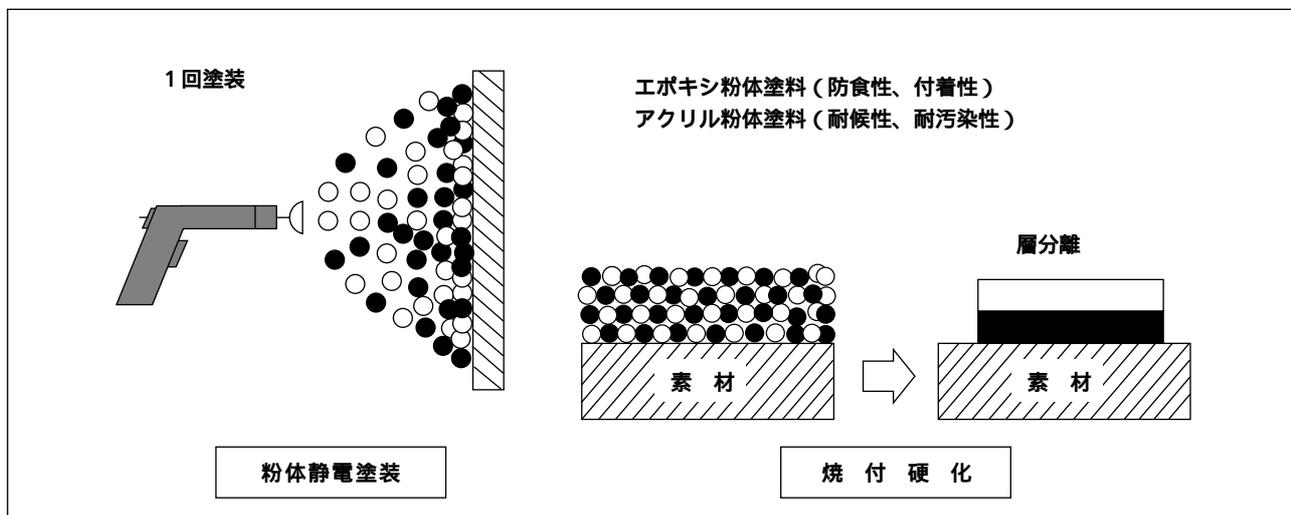


図3 複層粉体塗装

3.2.5 平滑性評価

走査型レーザー顕微鏡(レーザーテックス 1LM21)で1000倍にて観察した。

3.2.6 ゲル化時間

ホットプレートを所定の温度に設定して、その上で粉体塗料が熔融状態からゲル化して糸引きがなくなるまでの時間を測定した(測定試料は、約0.05~0.10g)。

4. 結果

4.1 エポキシの硬化方式

2種類の塗料を混合して焼き付け硬化させる場合、お互いの塗料の硬化剤の影響による硬化性の低下が考えられる。そこで反応性のアクリル粉体塗料はグリシジル-ドデカンジカルボン酸硬化系に固定し、下層となるエポキシ粉体塗料の硬化形式をヒドラジン系、アミン系、酸系、フェノール系を選び、アクリル粉体と重量比1/1で混合して塗装、焼付後その塗膜の硬化性を評価した。図4に示すようにアクリル粉体塗料と類似硬化系の酸系硬化剤が硬化性を低下させないことが確認された。

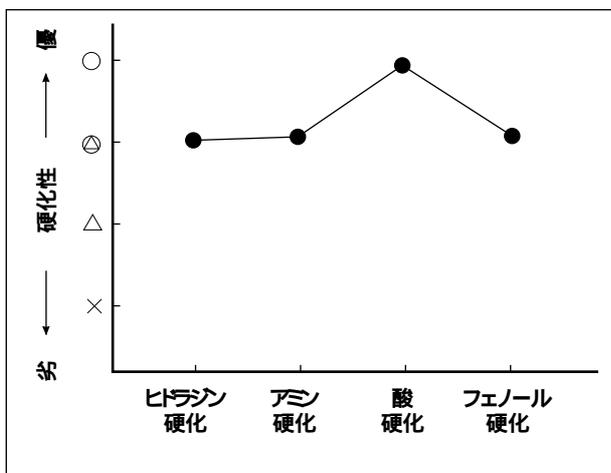


図4 エポキシ粉体の硬化形式の影響によるアクリル粉体の硬化性(耐溶剤性で判定)

4.2 アクリル樹脂のSP

4.1で硬化性が良好であったエポキシ-酸硬化系に固定して、上層の主成分となるGMAアクリル樹脂のSPを変動させた。このときのGMA含有量は一定とした。図5と写真1に各アクリル樹脂による層分離性の評価結果を示す。結果からエポキシ樹脂とアクリル樹脂のSP差をつけるほど互いの樹脂が相溶しにくくなり層分離性が高まることが確認された。

4.3 エポキシの硬化速度

4.1で得られたエポキシ-酸硬化系の粉体塗料の硬化触媒を用いて、その反応性を制御させた。硬化触媒として

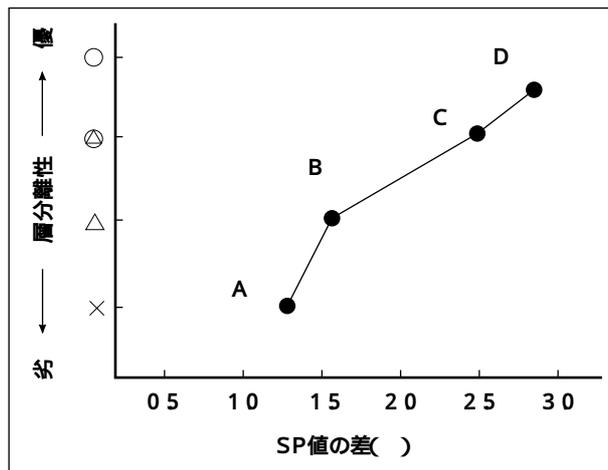


図5 アクリル樹脂とエポキシ樹脂のSP値差と層分離性

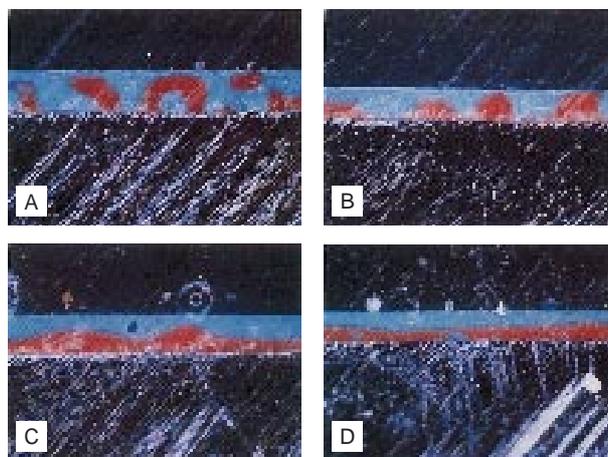


写真1 アクリル樹脂とエポキシ樹脂のSP値差と層分離性はベンジルオニウム塩を用いている。この触媒量を要因とし、42で選択したアクリル樹脂を用い、分離性を評価すると図6と写真2のようにアクリル粉体塗料のゲル化時間に近づかせたFのタイプが最も層分離が良かった。ただし硬化触媒の過剰の添加は、硬化時の粘度が急速に上がるため分離するための時間が短くなり、分離が不十分になってしまう。このことから層分離に関しては塗料の加熱熔融時のお互いの溶融粘度挙動も重要な要因である事が確認された。

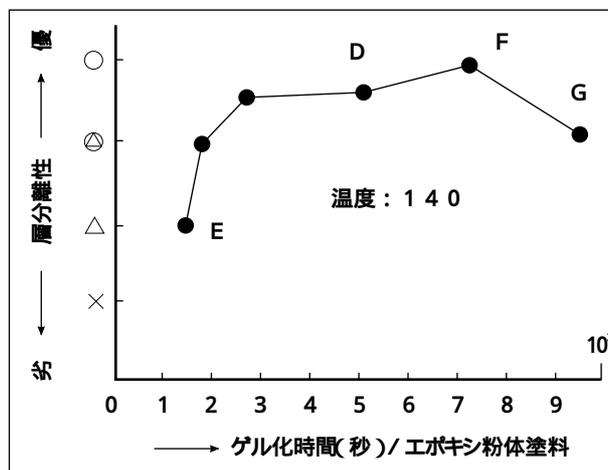


図6 エポキシ粉体塗料のゲル化時間と層分離性

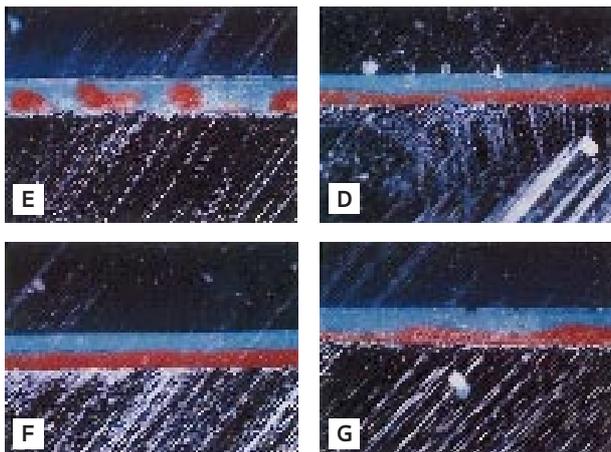


写真2 エポキシ粉体塗料のゲル化時間と層分離性

4.4 粒径分布

複層形成には塗料の加熱溶融時のお互いの溶融粘度挙動も重要な要因である。そこで、溶融開始時間をより早くさせ、分離可能な時間をより長く得るために、4.1で決定したエポキシ粉体塗料と4.2で決定したアクリル粉体塗料の平均粒径を小さくして層分離性を調べた。図7にその粒度分布を示す。

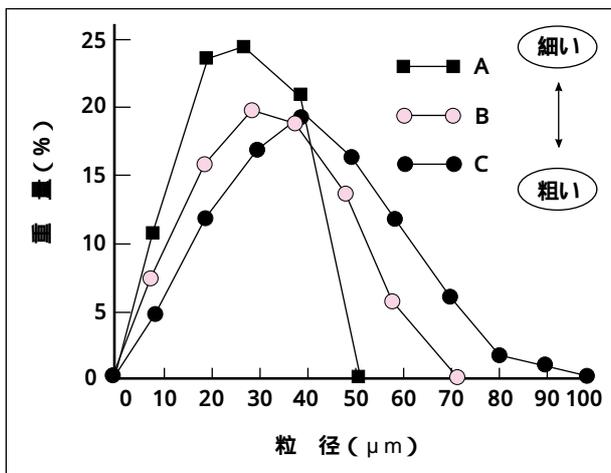
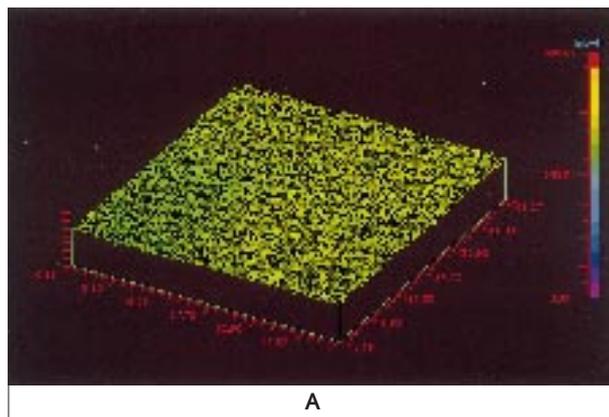


図7 複層粉体塗料の粒度分布

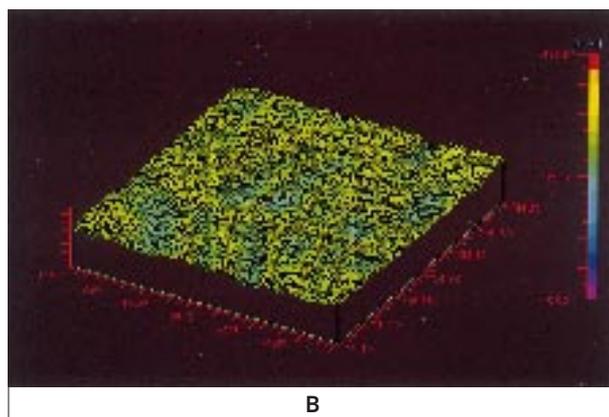
写真3に粒径分布による表面平滑性を走査型レーザー顕微鏡で確認した結果を示す。これから分かるように粉体塗料の粒径を細粒化することにより層分離性がさらに向上した結果、表面平滑性が向上していることが確認された。

4.5 複層形成粉体塗料の形成過程

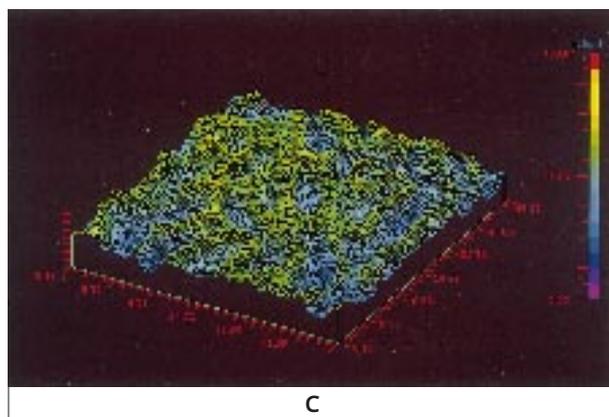
複層形成のために3つの要因、アクリル粉体塗料とエポキシ粉体塗料が互いに硬化を阻害しない硬化方式、アクリル粉体塗料とエポキシ粉体塗料のSP値差をつけること、双方のゲル化時間を近づけること、分離に必要な溶融時間を十分与えることなどで実用性のあるアクリル/エポキシ混合系での複層塗膜形成が可能になった。



A



B



C

写真3 複層粉体塗料の粒度分布と分離性

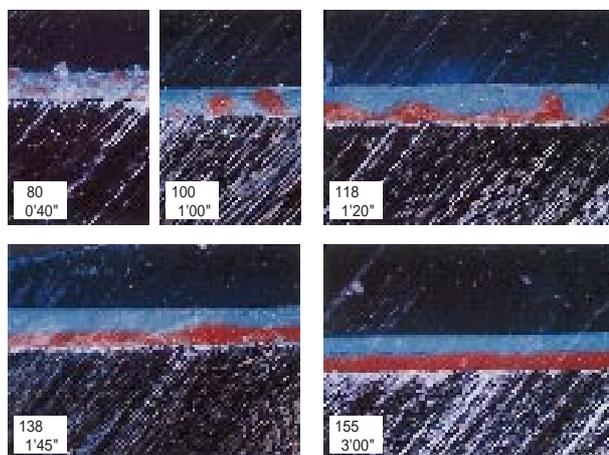


写真4 複層塗膜形成過程

180 焼付
素材温度(上段)
焼付時間(下段)

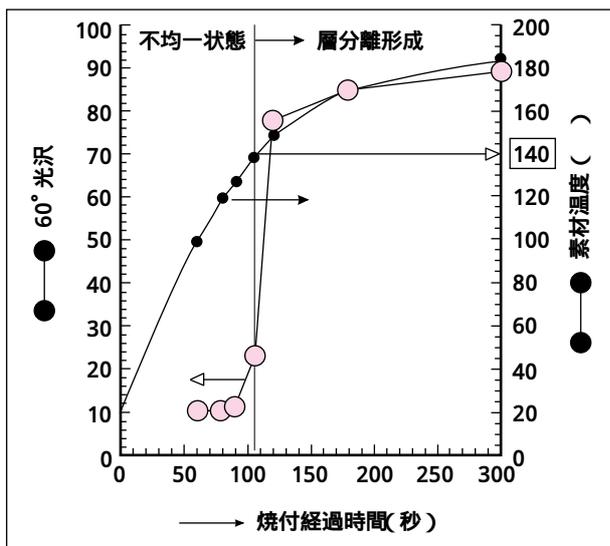


図8 分離過程と光沢の関係

写真4に複層形成粉体塗料の焼付硬化過程における層分離の進行過程を示す。この断面写真から分かるように、複層の形成は100 付近(約1分後)から開始され、147 (約2分後)には終了する。また、図8に示すようにその分離過程で完全に複層が形成されるにつれ初期の艶消しの状態から光沢のある綺麗な仕上がりになることが確認された。そして20分後には満足できる硬化複層塗膜を形成する。

4.6 複層形成塗膜の物性

表1に塗料として開発した複層形成塗膜の性能を一覧として示す。これから分かるように、複層形成粉体塗膜は、アクリル粉体塗膜の耐候性とエポキシ粉体塗膜の防食性を兼ね備えた塗膜性能をもつ事が確認された。

5. まとめ

環境対応および塗装の合理化などから粉体塗料の技術開発はますます重要になってくる。用途としても自動車用、自動車部品用、缶用、木工用等、新しい分野への適用が検討され応用範囲が拡大している。このような状況で、顧客の機能要求を満足するためには、従来の枠にしばられない発想が必要である。その様な視点に立てば今回報告した複層形成粉体塗料は夢のような新しい機能を持つ塗膜を合理的に形成する可能性を秘めている。関係各位のご支援を今後ともさらにお願い申し上げます。

参考文献

- 1) 村瀬平八: XVth FATIPEC Congress 3E-Activities
Vol. June 80 Amsterdam

表 1 複層形成粉体塗料の塗膜性能

	塗料種別		複層形成粉体塗料 (青)	エポキシ系粉体塗料 (汎用 白)	アクリル系粉体塗料 (汎用 白)	試験方法
	項目					
塗装仕様	焼付条件		180±10	180±10	180±10	素材温度
		分	20	20	20	時間
	膜厚(μm)		70~90	50~70	50~70	JIS K 5400 3 5
塗膜外観	平滑性					目視
	鏡面光沢度		80以上	80以上	80以上	JIS K 5400 7 6 60度鏡面反射率
機械物性	鉛筆硬度		H	F~H	H	JIS K 5400 8 4 三菱ユニ
	付着性		100 / 100	100 / 100	100 / 100	JIS K 5400 8 5 2 暮盤目テープ剥離
	エリクセン(mm)		7以上	7以上	7以上	JIS K 5400 8 2 1 エリクセン試験
	耐衝撃性(cm)		40~50	50	40~50	JIS K 5400 8 3 2 1 / 2 " x 500g
耐食性	耐塩水噴霧性(mm)		0~1	0~1	3~4	JIS K 5400 9 1 500H
耐候性	促進耐候性 %) (光沢保持率)		90	10	90	JIS K 5400 9 8 1 1000H
耐汚染性	赤マジック			×		24時間後アルコール拭き
	青マジック			×		
	黒マジック			×		

試験板 素材:SPCC 前処理:J/硝酸亜鉛系化成処理(PB#144)