

鉛フリー電着塗料

Lead-free Electrocoat



技術開発本部
第6部
平木忠義
Tadayoshi
HIRAKI



自動車塗料本部
第3技術部
室伏重雄
Shigeo
MUROFUSHI



技術研究所
第2部
原義則
Yoshinori
HARA

1. はじめに

近年、地球環境改善の要求が高まる中、自動車塗装においてもVOCの低減、有害物削減、廃棄物リサイクル、地球温暖化への対応(CO₂発生量の減少)など「環境に優しい塗料」の開発が進められている。特に、自動車ボデーの下塗り塗装に常用されている電着塗料は低VOC、高塗着効率、完全自動化、高防錆力などの優れた特長を持ち、元来、環境対応型塗料と言える。しかし、防錆剤として鉛化合物を適用しているため、これが有害物削減対象となり、欧米では以前から鉛フリー化に向け法規制の動きがある。

また、国内においても1996年に通産省指導のリサイクル促進と廃棄物低減に関する「自主行動計画」の策定を受け、日本自動車工業会が(表1)の環境行動計画を公表している。¹⁾これに答えて、当社は自動車メーカーの要求を満足する「鉛フリーカチオン電着塗料」を開発し、1998年6月に国内初のボデーライン採用に至った。本稿では、その鉛フリー化技術と性能について紹介する。

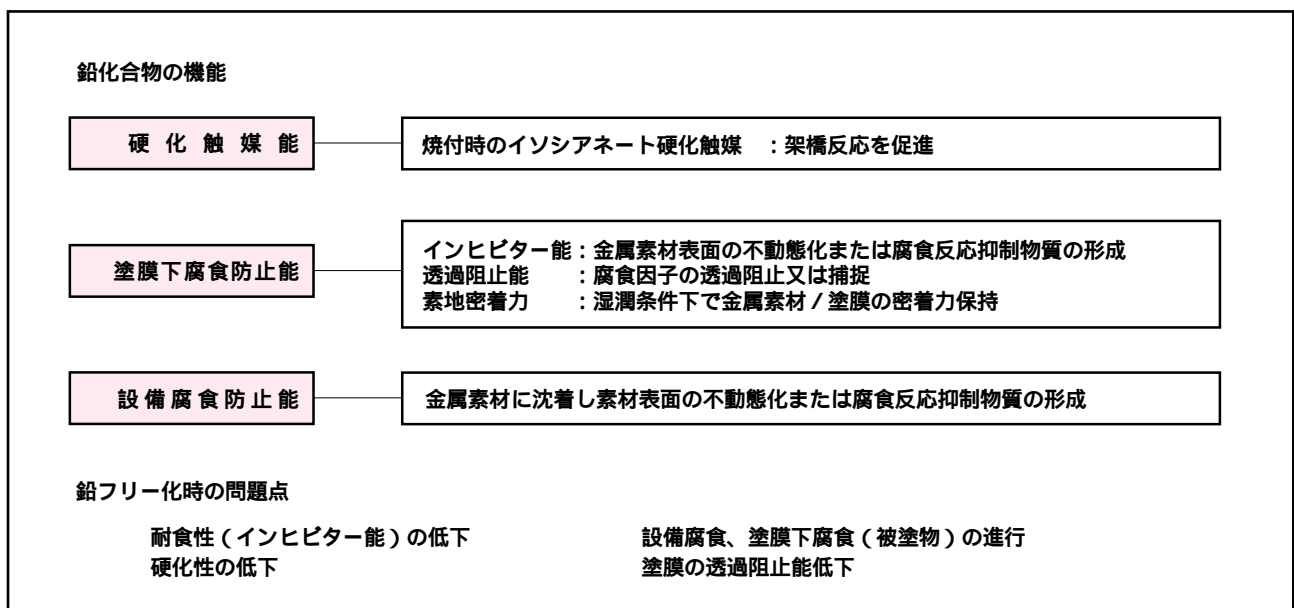
表1 自動車製造業の環境行動計画¹⁾

リサイクル率(可能率)の目標値	
2000年以降販売される新型車のリサイクル可能率(h)を90%以上とする	
鉛使用量の削減目標(バッテリーを除く)	
2000年末までに1996年の概ね1/2以下	2005年末までに1996年の概ね1/3以下

2. 鉛化合物の機能と鉛フリー化における問題点

カチオン電着塗料における鉛化合物の役割は極めて重要であり、硬化触媒機能、塗膜下腐食防止機能、設備腐食防止機能の3つの基本的機能によって防錆力の優れた塗料品質が達成できている(表2)。従って、鉛フリー化においては、鉛化合物に代わって優れた防錆力を確保できる新技術・材料の開発が課題となる。

表2 鉛化合物の機能



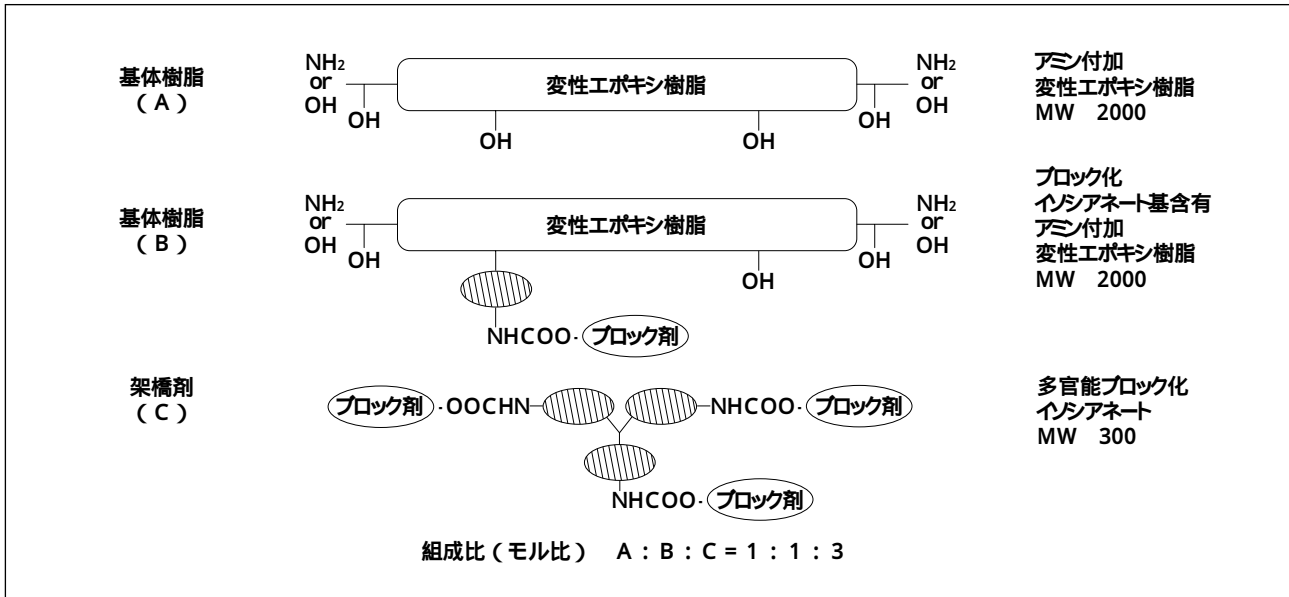


図1 基体樹脂・架橋剤のモデル構造

3. 鉛に代わる新規材料の探索

まず有害物に該当しない種々の金属化合物について、その硬化触媒機能および腐食防止機能を調査した。以下に、特徴のあった化合物について鉛との比較で示す。

3.1 硬化触媒能

(図1)に示すモデル樹脂組成において、触媒として金属量で1.5PHRの各種金属化合物を用いた時の焼付温度とゲル分率の関係を(図2)に示す。低温硬化には錫系が最も有効であるが、鉛系、特殊金属系も強い触媒効果が見られ、特に170 以上では錫系とほぼ同等である。一方、亜鉛系は鉛系に比べてやや劣る。

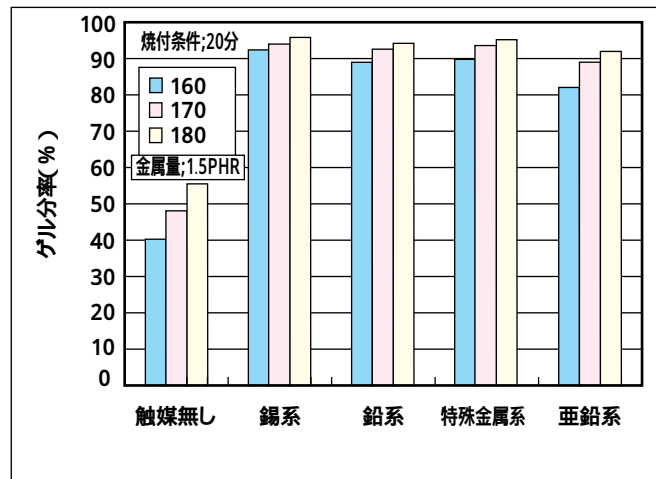


図2 各種金属化合物の触媒効果

3.2 インヒビター能

溶剤で超音波脱脂した無処理冷延鋼板を(図3)の各種水溶液中に浸漬し、分極特性を測定した。分極特性(電位~電流曲線)は、ポテンシオスタットを用いて鋼板の電位を変化させたときの電流値を測定する方法で、その環境下での平衡電位(自然電位; E_{corr})と電流密度(腐食速度に比例)、分極曲線の形状により腐食挙動を評価できる。

酢酸水溶液(インヒビターなし)は酢酸/酢酸ナトリウム、鉛化合物水溶液は酢酸にてpH調整を行ったが、特殊金属化合物水溶液はpH=6.5で不均一系となるため測定を割愛した。酢酸水溶液(インヒビターなし)中の鋼板は、pHに関係なく自然電位からわずかな分極で急激な腐食電流の増大を生じる。鉛化合物は、水溶液中では中性域で鉄の自然電位を貴にしカソード・アノード分極に対して腐食電流を抑制するが、酸性域では全く効果が見られない。一方、特殊金属

化合物は、水溶液中では酸性域においても鉄の自然電位を貴にしアノード分極に対して腐食電流の著しい抑制効果が見られる。

3.3 透過阻止能(塩素イオン捕捉能)

1000ppmのNaCl水溶液中に非水溶性の各種金属化合物(防錆顔料)を浸漬・振とうした後、40℃で14日放置後の上澄み中の塩素イオンをチオシアン酸水銀法で定量分析し、下記の式により各種金属化合物の塩素イオン捕捉能を求めた(図4)。

塩素イオン捕捉能(%)

$$= \frac{\text{ブランク液中のC量} - \text{放置後の上澄み中のC量}}{\text{各種金属化合物(防錆顔料)の重量}}$$

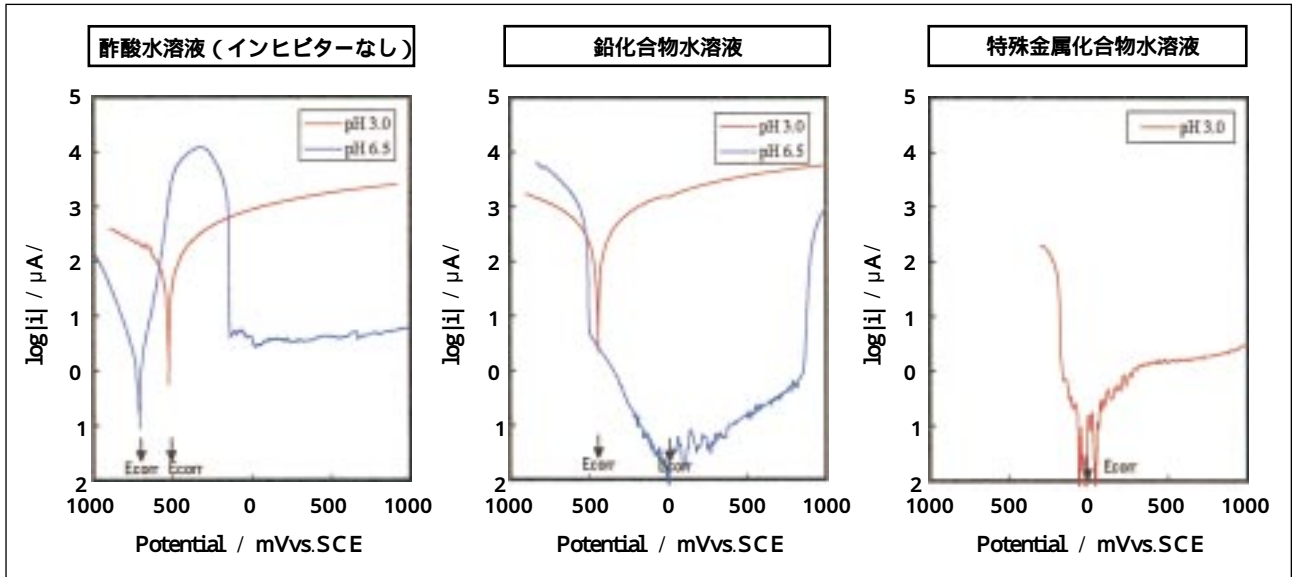


図3 水溶液中での鋼板の分極特性

特殊金属化合物は鉛化合物よりはるかに優れた塩素イオン捕捉能を示すが、亜鉛化合物は全く捕捉効果が見られない。

以上の結果、硬化触媒能、インヒビター能に加え、著しい透過阻止能、塩素イオン捕捉能を有する特殊金属化合物を鉛化合物の代替品として選定した。

なお、特殊金属化合物の腐食抑制作用は、酸性水溶液中の鉄素材に対する金属塩たとえば塩化物について報告されている。それによると、反応によって沈殿生成した特殊金属皮膜が鉄表面を覆い、その上に酸化物の外層をもつ構造が提示され、特殊金属の高い水素過電圧と酸化物の被覆による抑制効果が考えられている。カチオン電着塗料・

塗膜下においても同様の防食メカニズムが期待できる。

一方、特殊金属化合物の安全性については、有害廃棄物の越境移動およびその処分規制に関する国際条約であるバーゼル条約、国内17法令に該当せず、有害性に関する事例も報告されていない。また、特殊金属は重金属の中では毒性が低く、用途として消化促進剤、抗毒剤などの医薬品やX線の造影剤にも使用されている。

4. 鉛フリー電着塗料の開発

4.1 開発コンセプト

鉛フリー化における高防食型電着塗料の開発は、鉛有り

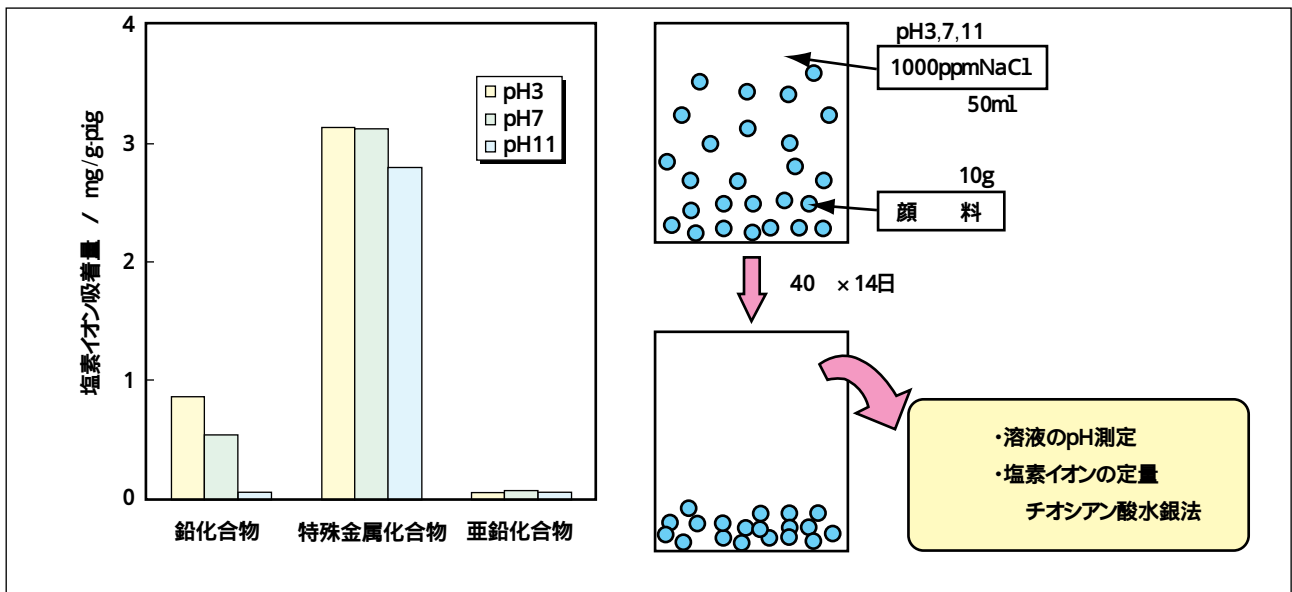


図4 塩素イオン捕捉能

高防食型カチオン電着塗料の基盤技術を活用し、基体樹脂・硬化樹脂は変えずに鉛に代えて特殊金属化合物を適用することにより鉛有り系と同等の品質を確保することができる。(表3)に高防食化の考え方と対応技術を示す

4.2 塗膜品質

鉛有り(錫触媒併用)および錫単独使用の単純鉛フリー(ブランク)との比較において特殊金属化合物適用系(開発品;錫触媒併用)電着塗膜の基礎物性と塗膜品質を以下に示す。

4.2.1 塗膜の基礎物性

単純鉛フリー(ブランク)は硬化性が高いにも拘わらず動的Tgの低下と酸素透過率の増大が著しい。すなわち、錫触媒単独では見かけの架橋は進むものの、塗膜物性面からは不十分であることがわかる。一方、開発品は鉛有りと同じ等の塗膜物性が得られる(図5)(図6)(図7)。

4.2.2 塗膜の防食性能

電着単独塗膜の無処理鋼板耐塩水噴霧性(図8)、りん酸亜鉛処理鋼板耐塩水噴霧性(図9)、55 耐塩水性(図10)および3コート塗膜の複合腐食試験(図11)、バク口耐食性(写真1)において開発品は鉛有りと同じ等の耐食性を示し、単純鉛フリー(ブランク)と比較して特殊金属化合物の防食機能が発揮されていることがわかる。

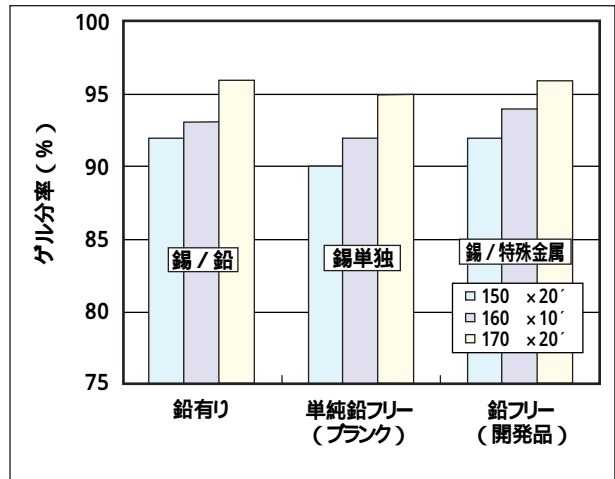


図5 硬化性

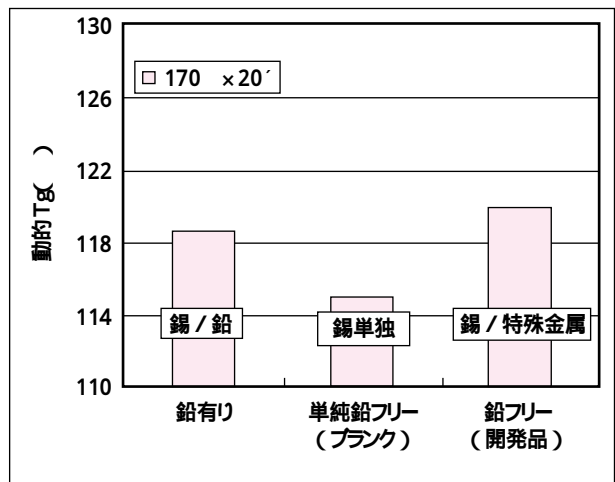
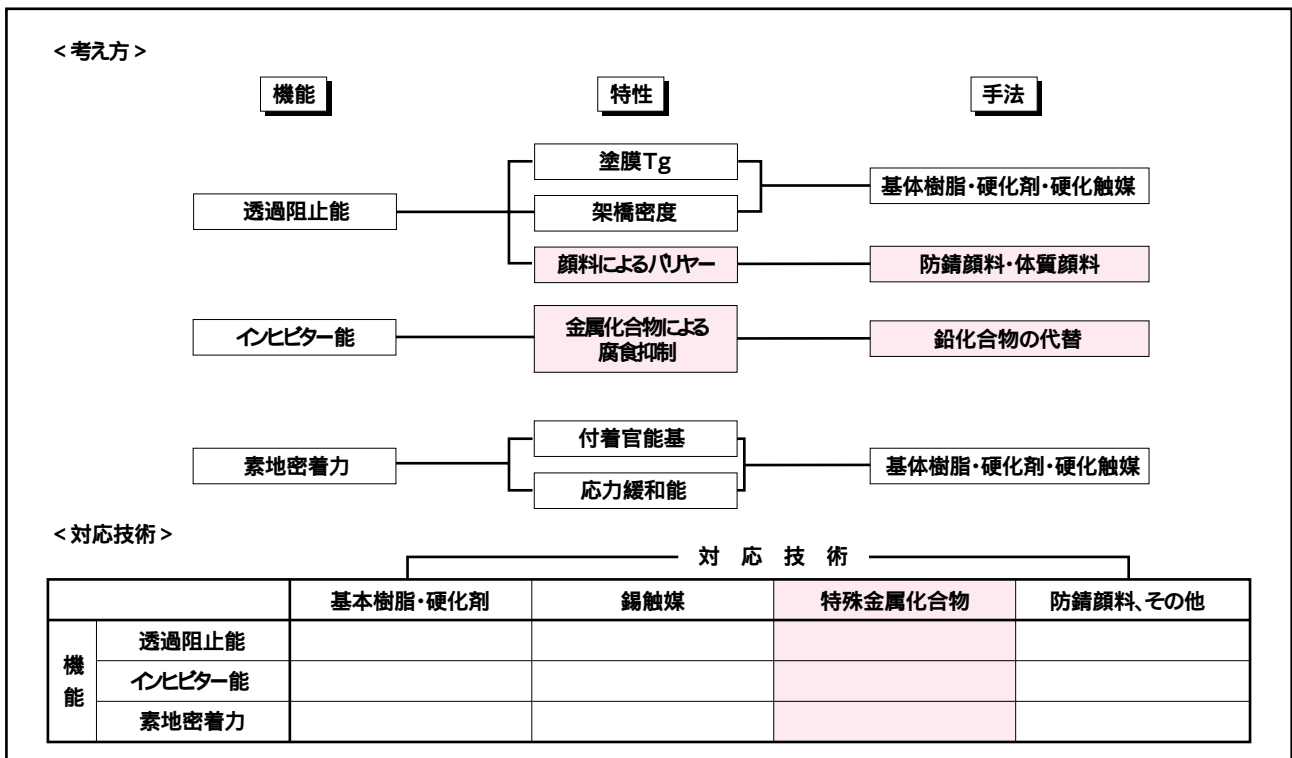


図6 動的Tg

表3 鉛フリー化高防食技術



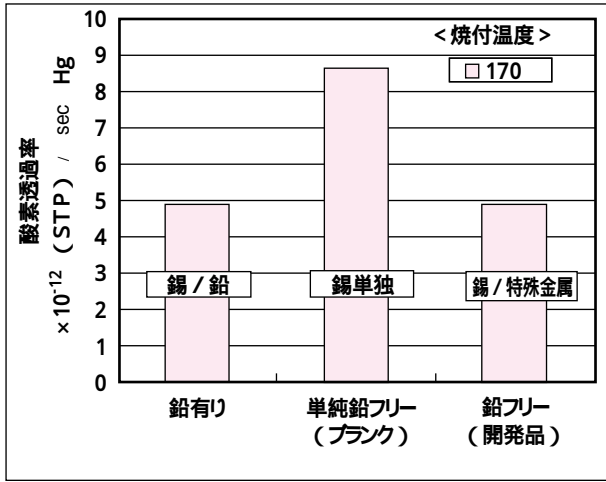


図7 電着塗膜の酸素透過率

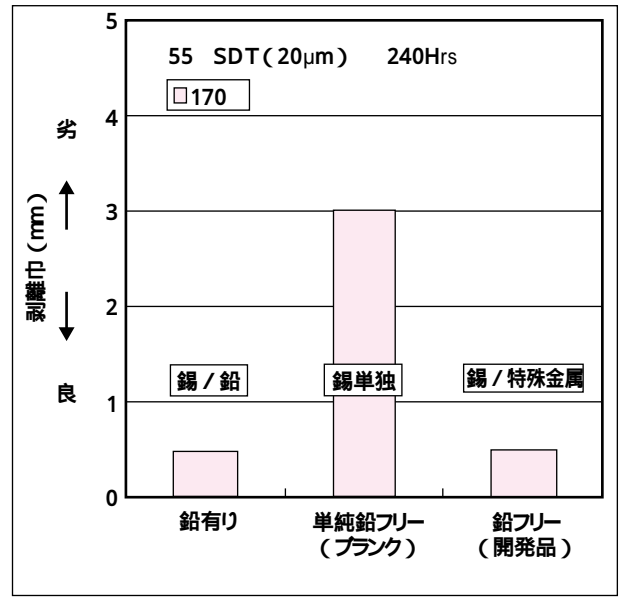


図10 リン酸亜鉛処理冷延鋼板上の耐食性 (2)

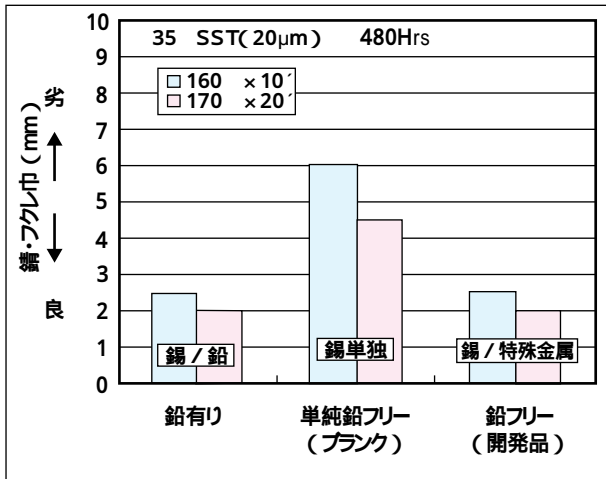


図8 無処理冷延鋼板上の耐食性

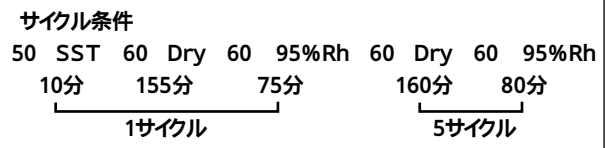
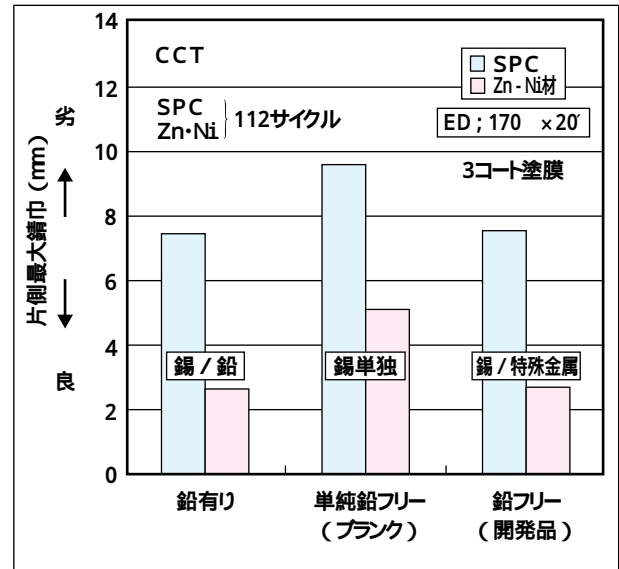


図11 耐複合腐食性

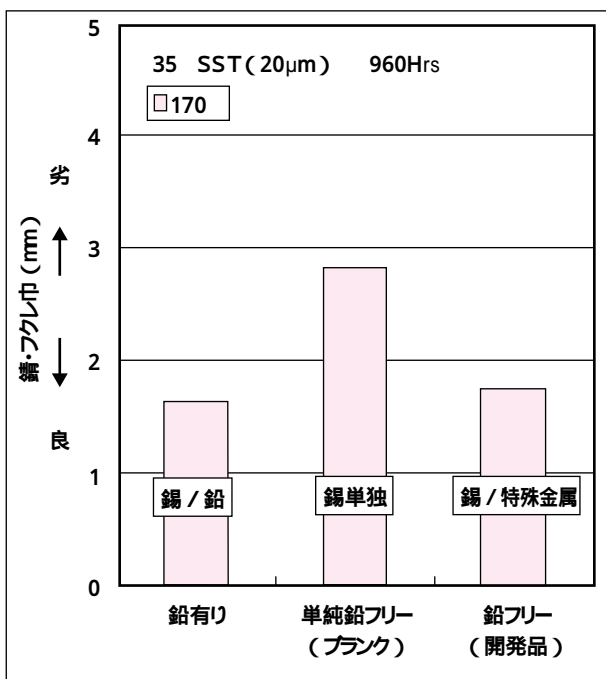
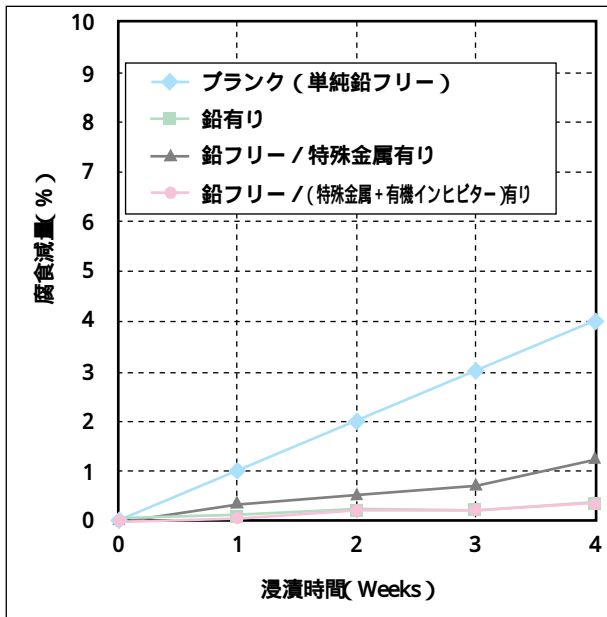


図9 リン酸亜鉛処理冷延鋼板上の耐食性 (1)



写真1 バク口耐食性



試験条件

SPC無処理鋼板を各塗料系の30 攪拌浴中に浸漬し、一定時間毎に重量変化を測定した。

図12 設備腐食性（促進テスト）

4.3 設備腐食防止能

（図12）に示すように設備腐食テストにおける鋼板の腐食減量は、鉛フリーの特殊金属化合物単独系では鉛有り系にやや劣るが、鉛有り系にて実績のある吸着型有機インヒビターを適量併用することで、浴安定性、電着特性、塗膜性能を低下することなく充分対応出来る。

4.4 塗料品質

（表4）のように開発品の塗料特性、電着特性 は鉛有り系とほとんど変わらず、従来の浴管理で充分対応できる。

5. あとがき

「鉛フリーカチオン電着塗料」は市場ニーズに合致した環境対応製品として、国内において2003年頃までに順次ライン展開計画が予定されている。今後の課題は、更なる低コスト化、低VOC化、省エネルギー化要請の中で、新しい機能を加味した新技術・新製品の開発に努力したい。

引用文献

- 1) 今城高之：産業と環境、27[5]、p.48(1998)

表4 塗料品質

			鉛有り	鉛フリー (開発品)	備考
浴 特 性	加熱残分	%	19.0	19.0	
	PH		6.2	6.1	
	比電導度	μS/cm	1500	1600	28
	灰分	重量%	20.5	21.5	
	酸濃度 (MEQ)	meq/100g·solid	26.5	26.5	
	溶剤量	重量%	2.5	2.5	
電 着 特 性	電圧～膜厚	200V	20μ	20μ	28、3分通電
		250V	24μ	21μ	
		300V	28μ	24μ	
	分極抵抗	k ·	970	980	250V、3分
クーロン収量	mg/C	35	37	250V、3分	
塗 装 作 業 性	表面粗度	μm	0.20	0.19	Ra
	L効果				
	つきまわり性 (250V)	cm	22.0	22.0	パイプ法
%		40	40	4枚ボックス法	

(最内面/外面 膜厚比)