

技術資料

UDC 621.793 : 669.14-415 : 629.113

自動車電着塗装技術*

—カチオン電着塗装について—

二階堂 紀雄**

Cathodic Electrodeposition : Process and Coatings

Norio NIKAIDO

1979年度の日本の自動車生産台数は950万台を越え、1980年度には、1000万台を越す計画といわれる。日本の自動車工業の成長期に登場した電着塗装法は、塗装システム、メカニズムが自動車塗装ラインに最大限に生かされるという特長から急速に工業ラインに適用され、その普及率では常に欧米に先んじてきた。

電着塗装法¹⁾は塗料浴中に被塗物体を浸漬し、同じ塗料浴内に設置した電極との間に電圧を印加し、被塗物表面での電気化学的現象を利用して塗料を析出させ塗装する方法である。被塗物体への塗装は、形の大きさ、複雑さに影響されることは少なく、2minないし数minで完了され、電極と被塗物体間の印加電圧は、通常の塗装では150Vから400Vの範囲、自動車車体の塗装では200Vから350Vの間の一定電圧を印加して行われる。

自動車車体の塗装工程は、通常、下塗（プライマー）塗装-中塗（シーラー）塗装-上塗（トップコート）塗装の3コートシステムからなるが、車種によっては中塗塗装を省略した2コートシステムを採用している場合もある。下塗塗装の主たる役割は、素材金属の防錆と金属-塗膜との付着性の保持であり、中塗塗装は下塗-上塗の各層間の付着性の向上、異質塗膜間の内部ストレスの緩和、上塗塗膜の美観性の向上等の目的が挙げられる。上塗塗装は被塗物体の美観性付与とその保持である。

電着塗装はその塗装メカニズムから自動車工業では下塗塗装に採用されている。したがってその技術研究開発の動向は自動車車体防錆力向上の一点に主眼が置かれたといつてもよい。電着塗装での車体防錆力向上を考える際のポイントとしては塗膜そのものの防錆能力と共に「つきまわり性」がある。つきまわり性（Throwing Power）とは電極と被塗物体の各部位とに距離（極間距離）に差がある時の膜厚の均一塗着性であり、実用的には複雑な形状の被塗物の各部位に膜厚差が少ない時に「つきまわり性」がよいという。自動車車体には狭いスリ

ット状やボックス状の構造部が多い。このような部位に均一に塗膜を形成させることは通常の塗装方法では不可能ではないにしても非常に困難であり工業的大量生産にそぐわない。電着塗装が自動車工業に急速に普及した理由の大きなものの一つは、このような部位への塗装が容易に行われることであつた。

電着塗装の工業的採用はまずアニオン電着から始まつた。アニオン電着²⁾は、樹脂成分にポリカルボン酸樹脂を主体とする陰イオン性電解質を用い、被塗物を陽電位に荷電して塗装する方法であり、日本で工業的に普及し始めた時期は昭和39年～40年頃である。電着塗装がアニオン電着から始まつた理由は、その塗料的開発基盤が旧来行われていた水溶性樹脂（水溶性浸漬塗料など）—これはマレイン油や、水溶性アルキド樹脂などであるが—にあつたことと、塗料コストにあつたものと筆者は考える。アニオン電着塗料は、初期にはマレイン化油や長油形エポキシエステルのような天然乾性油を主体とした樹脂を用いていたが、つきまわり性向上、防食性向上の理由からポリブタジエン系塗料にしたいに置き変わり現在に至っている。アニオン電着塗装技術は、塗料マテリアル、管理技術を含めて1970年代前半にはほぼ完成されたが、冬期に道路に散布される融雪剤に対する車体防錆対策には不十分であり、これに対しては各自動車メーカー共車体構造材質の選択、補強塗装等も含めて処置がとられてきた。これに対応する新しい塗装技術として現れたのがカチオン電着塗装である。

カチオン電着塗装は、陽イオン電解性樹脂をビシクルの主体として使用する塗料を用い、被塗物を陰電位に荷電して塗装する方法である。現在工業的に用いられている樹脂はポリアミン樹脂である。このカチオン電着塗料の研究は、アニオン形電着とほとんど同時に行われ、1965年には特許出願がみられる（英国特許1132267号など³⁾。強防食性塗料としてのカチオン電着の研究は

* 昭和55年2月28日受付 (Received Feb. 28, 1980) (依頼技術資料)

** 関西ペイント(株) (Kansai Paint Co., 4-17-1 Higashiyawata Hiratsuka 254)

表 1 カチオン形電着塗料の特性と塗膜性能 (アニオン形と比較)

項 目		カチオン形	アニオン形
		エポキシ-ポリアミド塗料	ポリブタジエン塗料
浴 特 数	浴固形分 (%)	14~20	11~13
	pH	6.5~7.0	7.5~8.5
	比電導度 ($\mu\Omega/\text{cm}$)	1000~1500	3000~4000
電 着 特 性	適用電圧 (V)	200~350	150~250
	電着時間 (min)	2~3	2~3
	クーロン収量 (mg/coul)	25~40	10~15
	つき回り性 (パイプ法) (cm)	19~25	18~22
作 業 性	水あと	◎	○
	二次たれ	○	○
	通電入槽性	○	○
	耐コンタミ性	◎	○
1) 塗 膜 性 能	焼付け条件		170~180℃×30min
	標準膜厚 (μ)		160~170℃×30min
	単 独 塗 膜	平滑性	20~25
		鉛筆硬さ	20~25
		耐衝撃性 [500g] (cm)	良好
	耐 食 性 (ソルトスプレー時間/3mm)	無 処 理	良好
		リン酸鉄	F~H
		リン酸亜鉛	F~H
	総 合 塗 膜	500~700	72
		600~800	144~168
		800~1000	360~480
		鮮映性 ²⁾	8~9
		耐衝撃性 [500g] (cm)	7~8
2) 塗 膜 性 能	耐 湿 性 (72h)	30	30
		良好	良好
		耐チッピング性 (はがれ) ³⁾	4
		同上ソルトスプレー-240h	3.5~4.0
		良好	良好

(注) 1) 総合塗膜は、中塗り (ポリエステル系)、上塗り (アミノアルキッド) の計 3 工程。

2) 評価: 1~10 (10が最良)。

3) 評価: 1~5 (5が最良)。

1970 年前後からであり、その実用化は 1975 年以降になり、米国を中心に始まった。日本においては、昭和 52 年頃から工業的な採用が検討され、昭和 53 年以降急速にアニオン電着からカチオン電着への切り替えが進んでいる。

表 1 にカチオン電着塗料とアニオン電着塗料の比較を示したが、カチオン電着塗料はアニオン電着にくらべて一般に浴固形分が高い、クーロン収量が高い、高温焼付である、硬度が高い、耐食性、特にリン酸亜鉛系の表面処理を施さない時の耐ソルトスプレー性がよいなどの特長がみられる。本報では、このカチオン電着塗装技術について概説的にまとめてみたい。

1. カチオン電着塗料

カチオン電着塗料は、電着槽内にある時、すなわち水分分散液状態にある時は陽イオンに荷電 (イオン解離) しており、これが直流電流により陰極 (被塗物) 表面上に析出する時は荷電を失って不溶化する性質を持つ。一般に塗料組成を分類すれば次のようになる。

- (i) 樹脂
- (ii) 着色顔料
- (iii) 体質顔料
- (iv) 防食剤
- (v) 添加剤

(vi) 有機溶剤

(vii) 中和剤

(viii) 水

以下各組成について述べる。

1.1 カチオン電着用樹脂

文献、特許等に発表されているカチオン電着塗料用樹脂としては、アクリル樹脂⁴⁾、ポリブタジエン系樹脂⁵⁾、エポキシ系樹脂⁶⁾、エポキシ-ポリアミド系樹脂⁷⁾ 等があるが、現在工業的に使用されているものはエポキシ系樹脂とエポキシ-ポリアミド系樹脂が主体である。これは樹脂の防食性機能によるもので、その他の樹脂では防食性、特にリン酸亜鉛系表面処理を施さない素材面での耐ソルトスプレー性の向上にはさらに研究を要するようである。電着塗装では、電着塗装後塗膜を加熱硬化させる焼付型塗装形式をとるが、樹脂の硬化形式はそのほとんどがブロックイソシアネートによるイソシアネート硬化形式である。その他に潜在硬化触媒を併用するメラミン硬化方式⁸⁾、フェノール硬化方式⁹⁾、アクリル不飽和結合¹⁰⁾の導入による硬化方式が提案されているが、現在のところ工業的に実用化の域には達していない。

図 1 に現在実用化されているカチオン電着用樹脂のモデル構造を示した。これを塗料機能的に分類説明する。

(a) 樹脂基体

図ではエポキシ樹脂とポリアミド樹脂が基体であり、

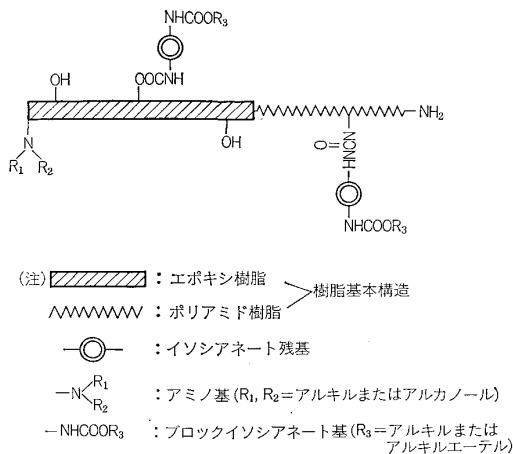
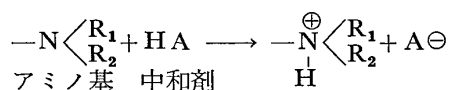


図1 電着用カチオン樹脂のモデル構造
(エポキシ-ポリアミド系)

この特徴により塗膜形成した時の塗膜のほとんどの性質が決定される。使用されるエポキシ樹脂はビスフェノール A-エピクロロヒドリン縮合形が主体として使用され、その分子量は 400~1500、平均的には 1000 前後のものが使用されることが多い。ポリアミド樹脂は可塑性のあるポリアミドポリアミンが用いられ、塗膜への可とう性の付与、顔料分散性の付与、付着性の向上等エポキシ樹脂単独では得られにくい性能を付与する。塗料の要求性能により、種々の樹脂構造の選択、分子量の調節が行われる。

(b) 水可溶化剤 (水分散剤)

樹脂にイオン性を与える。図1では $-\text{N}(\text{R}_1)_2$ 、 $-\text{NH}_2$ がそれにあたる。このアミノ基は中和剤とともに水中で次のように解離しイオンとなる。



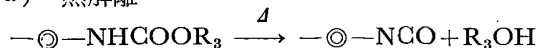
樹脂中のアミノ基の濃度はアミン価 (Amine Value) で 45~80 である。アミン価とは樹脂 1 g を中和するに要する酸と当量の KOH の mg 数である。

樹脂の水分散性には樹脂中に含まれる水酸基 (OH 基) も影響するが、このような非イオン性親水基の多量の存在は電着塗装作業性に悪影響を及ぼすことがある。

(c) 架橋剤

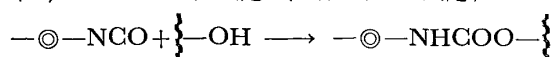
図1中の $-\bigcirc\cdot\text{NHCOOR}_3$ がこれにあたる。このブロックイソシアネート基 (Blocked isocyanate group) は、加熱した時に次の反応を示す。

(a) 熱解離

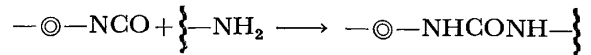


(b) 架橋反応

(イ) ウレタン化反応 (水酸基との反応)



(ロ) 尿素化反応 (アミノ基との反応)



樹脂中に存在するアミノ基、特に 1 級 (Primary) や 2 級 (Secondary) アミノ基は樹脂へのイオン付与剤であると共にイソシアネートとの反応剤になる。一般に、アミノ基は水酸基にくらべてイソシアネートとの反応性が大きく、樹脂中へのアミノ基の導入は、塗膜の架橋性向上の面から有利である。

(a) の熱解離で発生する R_3OH は、ブロック剤 (Blocking Agent) といわれ、カチオン電着では樹脂モデル図に示したようにアルコール系が用いられ、樹脂中ではウレタン結合の形をとってイソシアネート基を保護している。使用されるブロック剤は、アルコール系、アルキルグリコール系 (セロソルブ系) などであるが、ブロックイソシアネートの水分散液中での安定性と加熱硬化の際の脱ブロック化速度 (Deblocking velocity) との兼ね合いで選択される。またこのブロック剤は塗膜の平滑性や顔料分散性、電着特性にも影響を与えるのでその点も加味して選択される。

カチオン電着用樹脂はモデル構造からわかるように天然油や長鎖の炭化水素側鎖を持たない硬質高極性樹脂である。一般にカチオン樹脂にこのような構造を導入すると耐食性が低下することがわかつている。

表2にカチオン塗料とアニオン塗料の基本物性測定結果を示す。一般にカチオン樹脂は T_g 点が高く、弾性率は大きく、伸び率は小さい。また酸素透過量は小さいが、吸水率はアニオン塗料とほとんど変わらない。すなわち、塗料的に非常に剛直でも密な塗膜を形成するが極性が高いため吸水性は少くないといえる。

1.2 着色顔料および体質顔料

自動車用プライマーの色は通常、黒かグレー色に限られる。塗料にこの色をつけるのが着色顔料であり、黒色顔料としてはカーボンブラックが、白色顔料としてはチタン白 (TiO_2) が用いられる。

体質顔料はそれ自体には塗膜への着色能力はないが、塗膜形成時の膜の流動特性、作業性を改善したり、塗膜性能の改善を目的に使用される。電着塗装ではその他に電着特性、すなわち、塗装電圧やつきまわり性、析出塗膜抵抗等にも大きな影響を与える。カチオン電着塗料では、シリカ系や、クレー、ジークライト系などが用いられている。

電着塗装浴 (以下電着浴という) の濃度は、一般に 10~20% (重量 %, 以下同じ) でその粘度は、数センチポイズから高くても数十センチポイズである。このため比重の大きな顔料や樹脂との分散性の悪い顔料は避けなければならない。特にカチオン電着塗料用樹脂は顔料分散能に乏しいのでアニオン形にくらべて分散性のよい顔料が選択される。また水分散液中では中和剤である酸が

表 2 カチオン電着塗料とアニオン電着塗料の基本物性

塗 料 項 目		カ チ オ ン			ア ニ オ ン	
		塗料 A	塗料 B	塗料 C	塗料 D	塗料 E
ガラス 転移温度 (T_g)	動 的	125	140	—	57	91
	静 的	90	100	89	37	70
ゲ ル 分 率		93.3	96.0	—	90.7	91.0
吸 水 率		1.89	1.82	1.80	2.34	1.33
酸素透過率		1.36×10^{-11}	1.21×10^{-11}	0.28×10^{-11}	2.19×10^{-11}	3.24×10^{-11}
動的弾性率		2.85×10^{10}	6.89×10^{10}	3.3×10^{10}	0.7×10^{10}	1.42×10^{10}
$\tan \delta$		1.00	0.92	—	1.01	0.91
伸 び 率		3.5	6.1	1.5	9.3	7.3

(注) (1) 塗料 A, B: エポキシ-ポリアミド系樹脂

塗 料 C: エポキシ系樹脂

塗 料 D: マレイン化エポキシエステル系樹脂

塗 料 E: ポリブタジエン系樹脂

(2) 塗膜作成: ふりき板に電着後, $170^\circ\text{C} \times 10\text{min}$ 焼付け

塗膜厚: $20 \sim 25 \mu$

(3) T_g 点: 動的 T_g 点 $\rightarrow$ バイブロンによる

静的 T_g 点 $\rightarrow$ 収縮応力測定法 (単位 $^\circ\text{C}$)

(4) ゲル分率: アセトン抽出残分より算出 (単位 %)

(5) 吸水率: 50°C , 120h (単位 %)

(6) 酸素透過率: 20°C での測定 (単位 $\text{cc} \times \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)

(7) 動的弾性率: 30°C における値 (単位 dyn/cm^2) (テンシロンによる)

(8) 伸び率: 20°C , 引張速度 4mm/min (テンシロンによる)

存在し弱酸性状態を示すので, この状態で顔料が水溶化したり分解するものは避けられる. 例えば, 炭酸塩顔料等は不適であり, 硫酸バリウム (バリタ) のような比重の大きいものも一般には使用されない. このような顔料を使用した場合, 自動車車体のルーフなどの塗装時の水平部に顔料がふりかかつて平滑な塗面が得られなかつたり, 電着浴中で顔料が分解して樹脂を不溶化させたり平滑な塗面が得られなくなつたりする.

塗料中の顔料の比率は重要なファクターであつて, 一般的には比率が大きくなると, 同一電圧で塗装した場合には塗装膜厚が薄くなり, つきまわり性は向上する. またクーロン収量 (1クーロン当たりの塗料の析出量で硬化塗膜の mg 数で表す.) が高くなる. また, 比率が大きくなりすぎると塗膜の平滑性が悪くなりピンホールが出やすくなる. また小さくなりすぎると塗膜にはじきやへこみが出やすくなつたり, 表面処理の不均一部や被塗物表面の汚染物の影響を受けて塗面状態不良になりやす

い. カチオン電着プライマーの顔料配合比率は樹脂 100 部に対して 15~25 部が普通であり, アニオン電着プライマーの 25 部~40 部に比べて少ない. これはカチオン電着樹脂の顔料分散性不良のためである.

1.3 防食剤

電着塗料の防食機能の向上を目的に添加する. 一般にカチオン電着塗料に用いられる防食剤は鉛塩のような重金属 (カチオン系) が用いられる. アニオン電着塗料ではクロム酸塩のようなアニオン系防食剤が用いられるのに対してカチオン電着塗料ではカチオン系防食剤が効果があるのは面白い. 同じ鉛塩を用いた場合には, 水溶性鉛塩の効果が大きく, 水不溶性鉛塩は効果が小さい. アニオン系のクロム酸塩やリン酸系は防食効果がほとんどないことが多く, 場合によつてはマイナス効果があることがある. 配合量は非常に少なく, 塗装浴中の 0.1% のオーダーである.

1.4 添加剤

塗料中には種々の要求機能を満たすために添加剤を加えて調整することが多い。

(1) 顔料分散剤

顔料分散能は基体樹脂に付与するのが普通であるが、エポキシ樹脂のような硬質樹脂を主体に使用する場合に別は別に顔料分散のための添加剤を使用する。一般に使用されているのは4級アンモニウム塩を含むカチオン系軟質樹脂やノニオン系界面活性剤が多いようである。

(2) 水分散剤

顔料分散剤とほぼ同種の界面活性能のある添加剤が用いられる。

(3) 表面調整剤

塗料は多成分系であり、それぞれの表面張力も異なるし、また水溶解性も異なる。このような成分から均一な表面を持つ塗膜を得ることは難しい。さらに素材表面にも種々の汚染物質を存在する場合も多く、焼付炉雰囲気汚染にも塗膜の均一形成性を阻害する成分が混入することもある。このような内的および外的要因の影響を防止し均一な平滑な塗面を得る目的で添加するのが表面調整剤である。この意味では、前述の顔料や顔料分散剤、水分散剤も、さらに後述の溶剤、中和剤もその役目を持つ。電着塗料での塗面平滑性保持のための方策は、樹脂の焼付硬化時の熱流動調節と表面張力調整が主体となる。特にこの目的に使用されるものとしては、ノニオン形の界面活性剤が多い。

(4) 硬化触媒

カチオン電着樹脂の硬化はイソシアネート硬化であり、ブロックイソシアネート形樹脂での硬化での律速段階はブロック剤の熱解離の段階である。一般のこのタイプでの樹脂の硬化は、150°C以上で始まり、実用的には170°C以上の焼付けが必要である。自動車車体を高温にさらした場合には熱ひずみ等が生じ好ましくないのでできるだけ低温硬化が望まれる。このため、ブロックイソシアネートの熱解離を促進する目的で解離触媒を使用することがある。一般的には錫系の解離触媒が使用されているようである。

1.5 有機溶媒

カチオン電着塗装浴中には2～数%の有機溶剤を含む。電着塗料中に含有される有機溶剤にはその使用目的により次のように分類される。

- (1) 樹脂合成のために必要な反応溶剤
- (2) 塗料粘度を調節するための希釈溶剤
- (3) 電着特性、塗装仕上がり性、塗装作業性を改善するための溶剤

電着塗装に必要な溶剤は(3)の溶剤であつて(1)、(2)の溶剤は必要ない。一般には(3)の溶剤と同種類の溶剤を(1)、(2)の目的にも使用するのが普通であるが、カチオン電着塗料用樹脂のように硬質、高極性樹脂の場合

合には(1)、(2)の目的のための溶剤量がアニオン電着にくらべて比較的多量に必要とする。この場合には、電着浴中で塗装適性に比較的影響を与えない溶剤を使用するか、電着浴中から容易に揮発する溶媒を使用する。

カチオン電着塗装ではアニオン電着塗装にくらべて有機溶剤の役割は重要である。電着塗装における有機溶剤の機能は、

- (1) 樹脂の水分散性、顔料分散性の改善
- (2) 塗料電圧の調節
- (3) 塗面平滑性の保持

である。カチオン電着ではこれらの機能を有機溶剤に負う所が大きい。これは樹脂が硬質であるためで、有機溶剤が無い場合には、ほとんど実用性がないまでに塗装性が低下する。これらの機能をカチオン樹脂に付与することはできるが、この場合には、塗料の耐食性が著しく損なわれる。一方、有機溶剤が過剰に塗装浴中に混入した場合には、塗装電圧が低下してつきまわり性が悪くなる、また析出塗膜の電気抵抗が低下して塗装素材面の汚染や表面処理の不均一状態の影響を受けやすくなる。塗膜焼付時の熱流動性が高くなり、塗面にはじきやへこみが出やすくなるなどの欠陥が表れる。カチオン電着塗料に用いられる溶剤は、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール系溶剤、エチレングリコールのメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのモノエーテル類、カービトール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ジアセトンアルコールなどのケトアルコール類などが用いられており、塗料や樹脂製造のために炭化水素系溶剤が使用されることもある。一般的に比較的亲水性があるか、水溶性の溶剤が使用されるのはアニオン電着の場合と同じである。これらの溶剤は樹脂の性質、塗料形態等によつて選択される。

溶剤の使用にあつて、一般に、樹脂の溶解性が強いほど、また親水性が小さい溶剤ほど電着塗装において塗装電圧やつきまわり性を低下させ、塗面平滑性、顔料分散性などを改善する。アルコール類でいえば、n-ブチルアルコールの方がメチルアルコールよりもこの性質が強く、n-ブチルアルコールの方がイソブチルアルコールよりも影響が大きい。エチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基を変えた場合もこの傾向は同じである。またケトン系、炭化水素系は、高級アルコールなみに塗装電圧、つきまわり性を低下させる。この現象は、電着浴内での水-樹脂層の分配平衡に関係し、樹脂の溶解性が良く、親水性が小さいほど樹脂粒子に吸着され電着塗装時に塗膜へ移行するためである。

1.6 中和剤

カチオン電着塗料に用いられる中和剤は、低分子有機酸でその主体はギ酸、酢酸、ヒドロキソ酢酸などである。また乳酸やプロピオン酸やその他の比較的高分子量の有機酸を使用することもある。この中和剤はカチオン

樹脂の水分散性を与えると共に樹脂にイオン性を与え、電着塗装時の電子の担体 (Carrier) となる。

カチオン電着塗料に用いられる中和剤の量は、一般には樹脂中のアミノ基のすべてを中和するのに必要な量は使わない。この量は多くてもアミノ基数の 40% を中和するに要する量以下を使用する。この理由は、最少電析電流密度 (塗料を素材界面に析出させるための最少の電流密度) を小さくして塗装時のつきまわり性を保持するためと、電着設備の腐食を防止するためである。このため塗装浴の pH は通常 6.0 以上に調整されており、カチオン樹脂はエマルジョン状態または大きなミセル状態で溶解または分散されている。

1.7 水

電着浴に使用される水は、通常脱イオン水が使用される。その純度は 50 万 $k\Omega/cm$ 以上がよいとされる。カチオン電着に使用される水に含まれる不純分では Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} などの水溶性カチオンの存在が悪影響を及ぼす。これらのカチオンは塗料浴中で塗料の凝集の原因になったり、電着時に塗料の異常析出を促進したりする。特にアルカリ金属イオンの存在は異常電着の原因になるのでその混入には厳重な注意を要する。

1.8 電着用塗料

電着塗装を実施するため塗料の形態としては、電着槽に満たしておく槽内塗料 (電着塗装時に最初に電着槽に仕込む塗料を特に建浴塗料という。) または浴塗料と、塗装が進むにつれて電着槽内から持ち出される塗料成分を補給するための補給塗料とに分けられる。

浴塗料は建浴塗料中に含まれる樹脂合成や塗料製造に使用された電着塗装で不必要な溶剤などを揮発調整したり、必要な添加剤を加えたりして調整する。建浴後この期間をエージング期間 (Aging) ということがある。カチオン電着ではこの期間が不可欠で、塗料によつては数日から 1 ヶ月くらい要することがある。

補給塗料は、塗装によつて浴塗料から持ち出された成分を補給し浴塗料組成を一定に保つための塗料で、浴塗料とは成分比が異なる。補給塗料の配合は塗料中の各成分の電気泳動性 (電着時に析出塗膜として形成される各成分と浴塗料中の各成分との比) と塗料の持ち出し量 (析出塗膜上に付着したり、車体と共に電着槽からすくい出されたりして塗装系外に廃棄される塗料の量) によつて決められるが、一般的には浴塗料に対して顔料分を 10~15% 多く配合し、中和剤量は少なく配合する。有機溶剤は樹脂との親和性、沸点、親水性によつても、タンノバー速度 (Turn over 速度→電着槽内にある浴塗料と等量の塗料が塗装によつて消費される期間で示される。例えば塗料固形分 10 t の浴塗料を建浴してある塗装設備で 1 ヶ月間に 10 t の塗料固形分を塗装によつて消費した場合、そのタンノバー速度は 1 ヶ月という。また単にタンノバーが 1 ヶ月ということもある) によつて

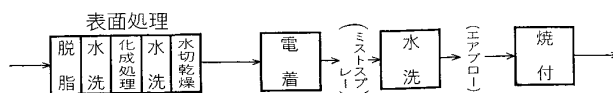


図 2 電着塗装工程

異なるので、補給塗料では組成を変更する。また補給塗料の組成は、電着浴の pH 管理方式や UF 装置 (限外濾過装置) の適用等によつても異なつた配合になる。

2. カチオン電着塗装と管理

図 2 に通常の自動車工業での電着塗装工程を示した。この工程の後、シーリングなどの工程を経て中塗塗装、上塗塗装が行われる。

2.1 表面処理

自動車車体は塗装前に脱脂し、表面処理を施す。この表面処理工程の成否は塗膜の付着性、防食性のみならず塗面の仕上がり性、電着特性にも大きな影響を及ぼす。

自動車車体の表面処理ではリン酸鉄系の処理を行うこともあるが現在ではほとんどがリン酸亜鉛系処理である。カチオン電着用の表面処理としては、皮膜重量が $1.0 g/m^2$ 程度の薄膜の処理がよい。厚膜形の処理では塗膜物性が著しく劣化する。また皮膜結晶は $ZnPO_4$ 成分の多い緻密な硬くて小さなものが好適であり、化成処理工程としては、スプレー (Spray) 形よりも浸漬形処理の方が防食性などの総合塗膜性能がよい。

カチオン電着塗装では被塗物を陽極にするために被塗物からの金属の電気溶出はないが、塗膜形成時に界面が強アルカリ性 (pH が 11~12 になるといわれる。) になるので化学的な溶出が起こるようである。表面処理皮膜に傷をつけるか、不完全な表面処理部を作成した素材に白色のカチオン電着塗料を電着し焼付けるとその部分に酸化鉄による着色が表れる。電着塗装後に塗膜を剝離して表面処理皮膜を観察するとアニオン電着では皮膜の結晶の崩壊がみられるが、カチオン電着では通常の皮膜ではほとんど変化がみられない。しかし、カチオン皮膜の耐食性や物性等の測定結果への影響等から電着塗装中に表面処理皮膜が何らかの変化をすると考えている。

電着塗装での塗膜の析出量は電流に比例するが、その電流を規制するのが塗膜の電気抵抗である。アニオン電着では被塗物から溶出した金属と樹脂とが金属塩を形成するため塗料自身の電気抵抗よりも電着析出膜の電気抵抗が著しく高い。これに対してカチオン電着ではこの効果が期待できず、このため表面処理皮膜の電気抵抗が析出膜厚に影響を及ぼす。例えば表面処理面上に傷をつけるとその場所が「みみずばれ」状に膜が厚くつくことがある。カチオン電着塗装での表面処理では電氣的にも均一な化成処理をしなければならない。またカチオン電着塗装では、素材表面上の金属イオン、特に Na^+ や K^+ イオンの影響を受けやすいので化成処理後の水洗は十分

に行う必要がある。水洗不十分の場合、水溶性アルカリイオンによる水の電解が促進され、その場所での塗料の異常析出が起こり、塗膜に「ぶつ」(Seeding)が生じる。同様に水切乾燥工程で乾燥温度が高すぎた場合にも、ぶつが生じることがあるので注意を要する。これは結晶の脱水化が進み、皮膜の電気抵抗が高くなるため電着時に電流が表面処理欠陥部に集中するためと推定されている。

2.2 電着工程

一般的な電着槽とフローシートを図3、図4に示した。

図はコンベアシステムによる電着設備であるが生産台数の少ない設備ではアップ-ダウンのタクト方式の場合もある。車体はコンベアで自動的に塗料中に浸漬されるがコンベアサイドに設置されたバスバーを通じて浸漬する前から車体に荷電されている。このように塗料浴に浸漬する前から荷電しておく方式を通電入槽方式という。

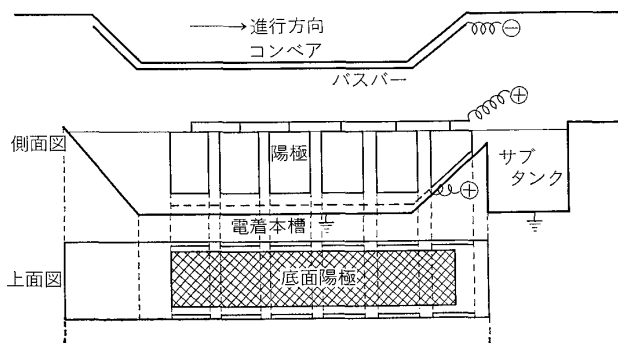
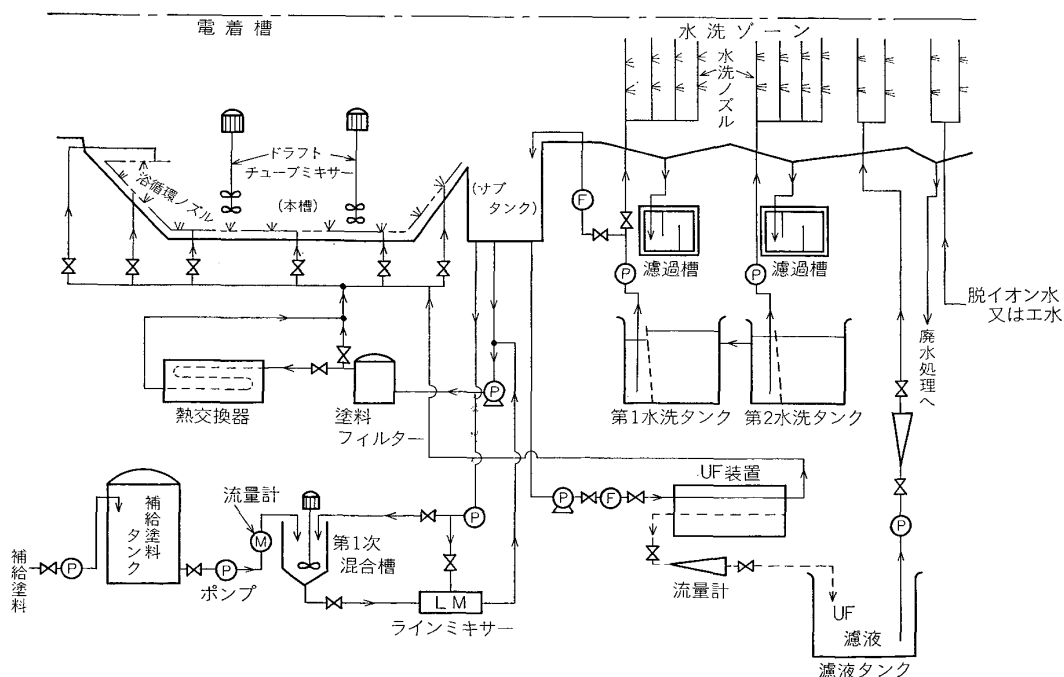


図3 電着槽極板配置図

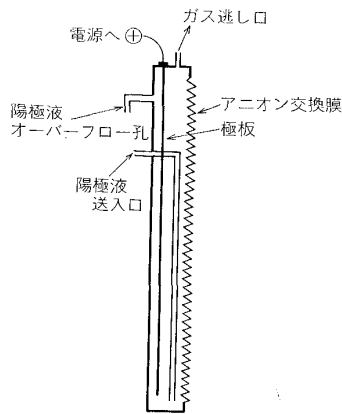
これに対して浸漬してから通電する方式を全設通電という。工業的には電気設備に対する負荷を小さくするために通電入槽方式をとることが多い。車体面上への塗料の析出は浴へ浸漬すると同時に始まるが、カチオン電着では最少電析電流密度を小さくしているため一時に急激な電流が流れると異常析出による「ぶつ」が生じやすいので図3に示すように入槽部に極板を設置せず、入槽時の電流密度をコントロールする。陽極板の主体は電着本槽側壁に設置されるが、つきまわり性確保のため槽底にも設置する。槽底極板は電着浴の攪拌を阻害しないようにするため網状または棒状のものを使用する。材質はステンレススチールで実用的にはさしつかえないがFeの溶出で損傷するので定期的にとりかえる必要がある。電着での極板は電着浴のpH管理方式によつて異なる。カチオン電着では初めには隔膜方式といわれるpH管理方式であったが最近では塗料組成の改良、補給設備の改善から低中和補給方式も可能になった。隔膜方式は陽極板をアニオン交換膜を設置した陽極室内に設置する方式(図5参照)であり、電着時に陽極近傍に泳動してきたアニオンは連続的にとり込まれ、浴のpHがコントロールされる。一方、低中和補給の場合には、電着時に遊離し蓄積される中和剤を補給塗料の中和剤として再利用する方式であり、必然的に補給塗料中の中和剤量は非常に少ない量が配合されている。この場合の極板は裸のままでよい。

車体が電着槽を通過する時間(全塗装時間)は4 min前後から8 min前後である。これはコンベア速度と電着槽の大きさによるが、塗装時間が長い方が車体各部位の



(注) ①:ポンプ ②:フィルター ③:主要バルブ

図4 電着浴流フローシートと付属設置



(注) 陽極液：電解質水溶液

図5 隔膜極板

膜厚分布は小さくなる。

電着浴塗料は、カチオン電着の場合には 15~20% の塗料固形分で使用される。この時の塗料粘度は数十センチポイズであり、静置状態では顔料が沈降する。このため常時攪拌しておく。そのフローシートは図4であるが、一般にはポンプによる循環方式で、サブタンクから塗料を抜き電着本槽底部に設置されたノズルから噴出される方式である。現在では図に示すように槽壁にドラフトチューブミキサーを設置して攪拌効率を上げる。この循環量はドラフトチューブを含めて5~10回/1hくらいの速度が必要である。この浴の攪拌は塗料の沈降を抑えるだけでなく、電着時のジュール熱の除去や発生する泡の除去など電着塗装仕上がりに悪影響を及ぼす因子の除去の役割をなす。この浴塗料の循環系にはフィルターと熱交換器が設置される。フィルターは塗料使用中に生成される凝集物や混入するゴミを除去するためであり、熱交換器はジュール熱や機械的に発生する熱を除去し、浴温を一定に保つためのものである。電着塗装温度は、25°C~30°C が普通であり、塗料によつて指定された温度で $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内に管理される。またカチオン電着樹脂は、ブロックイソシアネートを使用しているために熱に弱いのでポンプのシール部などが不適の場合固化することがあるので慎重な選択が必要となる。

カチオン電着塗料浴の pH は低い塗料で 5.5~6.0 のものがあるが通常は 6~7 である。中和剤に低分子酸を使用するため設備腐食は避けられない。電着槽や近傍の配管の場合には電流による金属溶出があるので塩ビなどでライニングを施す。他の配管、設備系もライニングやステンレスを使用することが設備耐久性上望ましいが、現実には、普通鋼を用いている場合が多い。カチオン電着塗装設備の腐食には、酸によるアノード腐食のほか、酸素（陽極発生酸素や空気混入による）濃淡による腐食、漏洩電流による腐食等、種々の腐食形態が混在するようで、完全には防ぎきれないようである。

電着塗装の際、被塗物上へ析出される塗料濃度は 90% 前後である。また車体によつて次の水洗工程へ持ち出される浴塗料の量は 3 l 前後といわれる。このため、電着塗装を続行すると浴の固形分が低下する。これを補正するために塗料を補給するが、その補給形態は塗料の種類や浴管理方式によつて異なる。塗装によつて持ち出される塗料の固形分（濃度）は高いので補給塗料の濃度は高いものを使用する。現在使用されている補給塗料濃度は 40~65% である。塗料の形態としては水分散形と溶剤形とがあるが、水分散形の補給の場合には浴塗料と簡単に混合するのでそのまま浴へ投入するか、または簡単な分散機でよい。その代わりに塗料固形分が 40% 前後と近いので次工程の水洗工程を利用して塗料の回収を行つたり、気温が高温多湿の場合には、電着槽への水の流入量が持ち出し量よりも多くなり浴固形分の保持が困難になる場合がある。この水分散形補給塗料は隔膜方式の場合に多く採用される。溶剤形補給塗料の場合には固形分が高いためこのような難点がないが、浴へ補給する場合には浴塗料との十分な混合分散が必要である。その混合には強力なディスペンサーを備えた分散槽やラインミキサー（浴塗料と補給塗料とを一定比率で連続的に送り込み分散する）を用いるが、カチオン塗料は硬質高極性でありまた浴中の中和剤量もアニオン電着塗料の 1/2 以下になつているためアニオン電着の場合よりも強力なシェアと時間を要する。一般的には 2 段分散方式をとり完全な分散を行うようにする。図4では、第1次分散にタンク方式の分散、第2次分散にラインミキサー方式をとつた場合を示した。

2.3 水洗工程

電着塗装後、水洗工程に移るが、カチオン電着塗料では樹脂が硬質のため、アニオン電着塗料にくらべて、析出塗膜上へ付着した浴塗料が不溶化しやすい。また中和剤配合量が少ないため付着浴塗料から析出塗膜への中和剤のわずかな移行もその不溶化を促進する。電着塗装から水洗までの時間が長いとこの間に付着浴塗料の不溶化が起こつて、「乾きむら」と呼ばれるケロイド状の異状塗面になることがある。これを防止するために電着槽から出槽直後に浴塗料やUF濾液によるミストスプレーで乾きむらを防止することがある。

電着塗装での水洗工程は、析出塗膜上に付着した浴塗料を洗い落とす工程であるが、現在ではこの工程に UF 濾液水洗を導入し、UF 濾液で洗い落とした塗料は再び塗装浴に戻して塗料の利用効率を高くしている。UF 濾液は、電着槽サブタンクから塗料浴をとり出し UF 装置で濾過して採取する。UF 濾液中には、ごく低分子の樹脂成分と、溶剤、中和剤が含まれる（図4参照）。UF 水洗後、通常の水で水洗する。一般的にはこれらの水洗工程は、ノズルによるシャワー水洗であるが水洗効率を上げるために水洗タンクでのディップ水洗を併用すること

— 193 —

表 4 カチオン電着の焼付温度と性能

項目	焼付温度	150℃	160℃	170℃	180℃	190℃	備 考
ゲル分率(%)		65.3%	86.7%	90.4%	94.0%	95.1%	アセトン抽出後の残分
鉛筆硬度		B	H	2H	2H	2H	"三菱ユニ"による ギス硬度
耐衝撃試験		10cm	40cm	50cm	50cm	50cm	デュボン, 1/2"
ゴバン目試験		100	100	100	100	100	1mmマス目, セロテープ剥離後
耐水試験		◎	◎	◎	◎	◎	40℃, 10d
ソルトスプレー試験 (無処理鋼板)		200h	300h	400h	500h	500h	膜厚20μ, クロスカット部からののがれ 3mmに達する時間
ソルトスプレー試験 (リン酸亜鉛処理)		300h	400h	1000h以上	1000h以上	1000h以上	同 上
耐水試験後の 衝撃試験		10cm	10cm	40cm	50cm	50cm	40℃, 10d浸漬後 のデュボン衝撃

(注) (1) 塗 料: ポリアミド-エポキシ樹脂系

(2) 焼付条件: 所定温度×20min

(3) リン酸亜鉛処理: B+3118処理

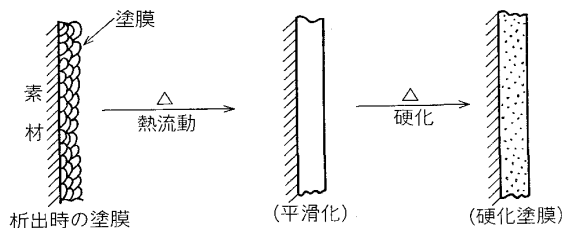


図 6 カチオン電着塗膜の焼付時の変化

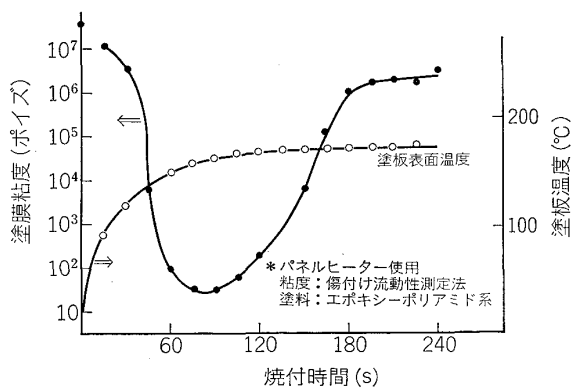
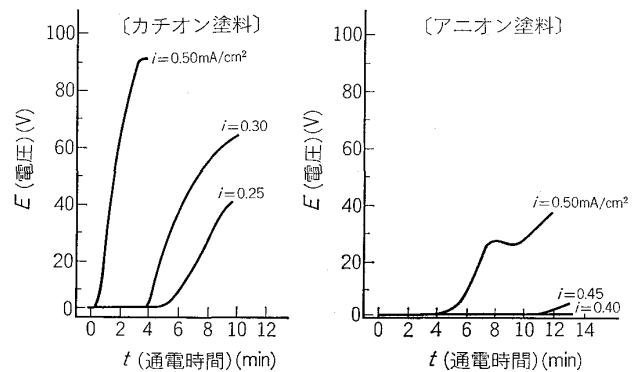


図 7 カチオン電着塗膜の熱流動性曲線

これは電気的溶出がないのであつて、電着界面がアルカリ性になるための溶出は認められる。カチオン電着の場合にアルミニウム材や亜鉛被覆材上に塗装した場合、ピンホールが出やすいが、この現象はこれらの金属は両性金属であり、溶出した金属が金属酸塩 (AlO_3^- , ZnO_2^-) として樹脂と塩を作り塗料の熱流動性を阻害するためではないかと推定している。



(注) カチオン電着塗料: エポキシ-ポリアミド系樹脂塗料
アニオン電着塗料: ポリブタジエン系樹脂塗料
i: 定電流電着での電流密度 (mA/cm^2)

図 8 アニオン電着とカチオン電着の電着初期の析出 ($E-t$ 曲線)

電着塗料自身は非常に硬い樹脂からなるため電着直後はあたかも粉体が積層状に付着しているような塗面を示す (図6)。これが焼付時に熱流動して平滑化したのちに硬化する。図7にカチオン塗料の熱流動曲線の例を示した。この熱流動性が小さいと塗膜の平滑性が損なわれるし、大きすぎるとはじきやへこみなどの塗面異常が出やすい。カチオン電着はアニオン電着にくらべて熱流動曲線が高温側になっており幅が広い。これはイソシアネート硬化機構の特長であろう。

またカチオン電着塗料の塗膜性能は焼付温度、いいかえれば塗膜の架橋度の影響が大きい。表4にその例を示した。

カチオン電着塗料のもう一つの特徴は最少電析電流密度が小さいことである。図8に定電流電着における $E-t$ 曲線を示した。 E すなわち電圧の上昇は塗膜の析出を示す。アニオン電着にくらべて著しく析出されやすいことがわかる。この性質は通電入槽した場合にアニオン電着にくらべて塗膜にぶつが生成しやすい原因の一つと考えられている。このため前述のように入槽部に電極を設置せずに電着初期に電流をコントロールする方法がとられている。

以上、カチオン電着の特長の大きな点について述べたが、工業的にカチオン電着を採用する場合に考慮しなければならない問題点がある。その一つは、カチオン電着塗膜の耐候性である。通常の3コート仕上げの場合には中塗-上塗と塗装されるので問題とはならないが、2コート仕上げの場合のように直接上塗塗料を塗装する場合には上塗塗料(塗膜)の光線透過率に十分な配慮が必要である。透過率が大きいとカチオン塗膜がチョウキン(Chalking)を起こして上塗塗膜のはがれ事故になる。第2は、カチオン電着塗膜が塩基性であるために起こる問題であつて水性塗料やハイソリット塗料などで高度なアミノ樹脂との架橋反応によつて塗膜を形成するような塗料をカチオン電着膜上に直接塗装する場合には硬化阻害が発生する場合がある。第3には粉体塗料のように硬化時に内部反応が大きい硬質の塗料を上塗に使う場合の問題である。この場合、カチオン電着塗料も硬質のため、その緩和が十分に行われず、付着不良になることがある。特に2次物性の劣化に顕著である。現在の技術では、カチオン電着塗料の物性を改良することで対処しているがこの場合、リン酸亜鉛処理皮膜上での耐食性は保

持できるが、無処理鋼板上の耐食性の低下は避けられない。今後の技術課題である。

後 記

自動車塗装ラインでのアニオン電着からカチオン電着の切替は現在急速に進んでおり、昭和56年度にはその主要ラインのほとんどが切り替えられるのではないかと予想される。カチオン電着塗装技術の進歩も日進月歩の状態であるが、まだ残された問題点も多い。本報では現在までの技術を Review してみたが公表された文献も少ないので筆者の独断的な考えも入っているものと考え。皆様の御教示を賜れば幸いである。最後に本資料を作成するにあたり、関西ペイント株式会社技術研究所の佐藤忠明氏とその研究グループのデータを一部使用させていただいたことをおことわりする。

文 献

- 1) 為広, 内田: 電着塗装(工業技術ライブラリー No. 21) [日刊工業新聞社刊]
- 2) USP-3230162 など
- 3) BP-1132267, BP-1159832, BP-1159930, BP-1263069, 特公昭 45-12395, 特公昭 45-12396, 特公昭 45-27228, 特公昭 45-22229, 特公昭 45-39351 など
- 4) 特公昭 45-12395 など
- 5) 特開昭 51-119727 など
- 6) 特開昭 48-51924 など
- 7) 特公昭 53-8568 など
- 8) BP-1159930, 特開昭 52-78932 など
- 9) BP-1159930 など
- 10) 特開昭 53-12938 など