

アルミニウム用電着塗料のつや消し技術

*Innovative Matte Finish
Technology for
Electrodeposition Coatings on
Aluminum*

SUMMARY

An innovative matte finish technology was developed for electrodeposition on aluminum, particularly aluminum sashes.

Conventional electrodeposition coatings for aluminum have drawbacks that are difficult to overcome, such as gel formation in the paint and achieving matte finish through controlled flow characteristics of the deposited film during baking. Our newly developed technology eliminates these drawbacks by eliminating gel formation in the paint and providing a matte finish during electrodeposition, which allows the deposited film to flow during baking and results in a uniform appearance. It also simplifies resin design, resulting in improved film performance that was not conventionally possible.

要旨

アルミサッシを中心としたアルミニウム用電着塗料のつや消し手法に関して、従来とは全く異なる発想に基づく技術を開発した。

塗料中でゲルを形成し、焼付け時のフロー制御でつやを消す従来タイプのアルミニウム用電着塗料では克服することが困難な欠点を持っていた。今回、塗料中ではゲルを形成せず、電着および焼付け時につやを消す新しい方法を開発することでこれらの課題を解決できた。この手法を用いることで、焼付け時に塗膜をフローさせることが可能になり、均一な外観を持ったつや消し塗膜を得ることができた。また樹脂設計が容易になり、従来にない塗膜性能を得ることができるようになった。

1. 緒言

アルミニウム用電着塗料の分野においては、つやありおよびつや消しのクリアー、顔料の入ったホワイト、グレー、ブラウンといった種類のもが使用されているが、クリアーならびに顔料系ともにつや消しタイプが現在の主流である。しかしながら、わずか10 μm前後の塗膜で光沢を10~20の領域にコントロールし、安定生産をするためには、高度な技術を必要とする塗料でもある。



工業用塗料事業本部
斎藤 宏
Industrial Coatings
HIROSHI SAITOH

初期のつや消しタイプのアルミニウム用電着塗料には、ワックスを使ったタイプから酸に浸漬して塗膜表面だけ硬化性を変えるタイプなどさまざまな形態があったが、塗料中でアルコキシシランによるゲルを形成し、塗膜焼付時のフローを制御してつやを消す現在の主流技術になってからはおよそ10年になる¹⁾。

この手法が用いられるようになってから、作業性を含めた塗膜品質は比較的安定しているが、この手法の本質的な部分に起因する欠点も明らかになってきている。これらを以下に示すと、

- (1) 焼付け時のフローを制御しているための課題
 - ・アルミニウム押し形材特有のダイスマーク（材料表面のすじ状の凹凸）を隠蔽しにくく、均一な塗膜表面を得にくい。
 - ・見る角度によって色相が異なってくる。
- (2) 塗料中でゲルを形成することによる課題
 - ・低温硬化性が劣る。
 - ・シーリング材等の副資材密着性が劣る。

これら諸問題を解決するために、つや消しの機構を見直した結果、塗料中ではゲルを形成せずに塗膜のフロー性を維持し、電着および焼付け工程においてつや消しを発現させることを考え、独自のつや消し剤の開発ならびにそれに適したアクリル樹脂の設計を中心とする新たな技術を開発したので以下に述べる。

2. 実験

2.1 実験に使用した材料

アクリル樹脂

New acrylic resin-ALC

：新規アルミキレートタイプ電着塗料用に開発したアクリル樹脂

アルミキレート化合物

- ・ALC-Pr：Aluminum monoacetylacetonate bis-(ethylacetoacetate) 市販品（図1）
- ・ALC-De：開発品アルミキレート化合物で、キレート末端の分子構造を塗料中で安定な構造に変えたもの

アルミ電着塗料

- ・アルコキシシランタイプ（Alkoxysilane type）
 - ：塗料中にゲルを生成する従来型のアルミ電着塗料
- ・新規アルミキレートタイプ（New type）
 - ：今回開発した、塗料中にはゲルを生成しないアルミ電着塗料で、New acrylic resin-ALC、メラミン樹脂、ALC-Deの組成物。

アルミ板

- ・硫酸法によるアルマイト処理（皮膜厚10 μ m）後、電解着色にて黒色に着色。

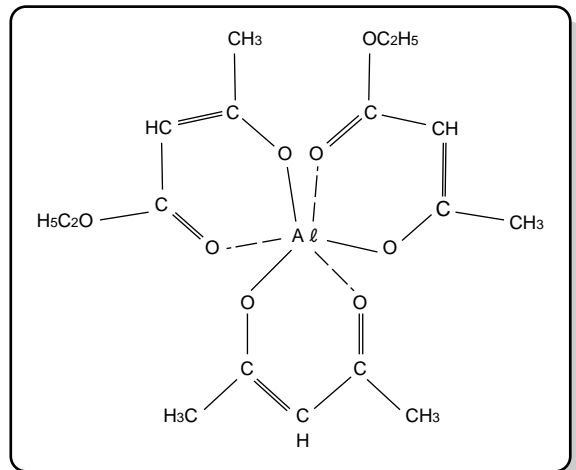


図1 Aluminum monoacetylacetonate bis-(ethylacetoacetate)

2.2 塗装方法

塗料温度：21 電着時間：2分 水洗時間：2分

2.3 新規つや消し剤（アルミキレート化合物）の開発

アルコキシシランは加水分解性が強いので、電着塗料（水性）中でゲルをつくらず安定化させるのは困難である。そのため、新たなつや消し剤として金属キレート化合物に着目した。

金属化合物を電着塗料に応用した例としては、金属アルコラートの特許出願がされている²⁾。しかし、この化合物は反応性が速く、塗料中でゲルを形成する。

金属キレート化合物としてはアルミキレート化合物が一般的であるが、市販されているアルミキレートでは、アルコラートほどではないにしても塗料を保管していると経時でゲルを形成する傾向があった。そこで、キレート末端の分子構造を塗料中で安定な形に変えること³⁾で、塗料中でゲルを形成することのない安定な状態を維持することができると考えた。

2.4 アクリル樹脂の設計

つや消しに関連するアクリル樹脂の設計要因としては、表1に示す項目があげられる。

分子量：大きくなると光沢は低くなり、エマルションの乳化能力は向上する。

酸 価：高いと光沢が低くなり、低温硬化性が向上する。エマルションの乳化能力はメラミンとの相溶性による部分もあるため、

表1 Relation between the factor of acrylic resin and the function of paints

factor	function
molecular weight	gloss
	stability of emulsion
acid value	gloss
	stability of emulsion
	low temperature cure
hydroxyl group value	adhesion
	stability of emulsion
	low temperature cure

水溶性の高いメラミン（硬化剤）を使う場合は酸価が高い方が乳化能力は向上する。

水酸基価：高いと塗膜とアルミニウム素材および塗膜と副資材との密着性が向上し、低温硬化性も向上する。また、乳化能力は酸価と同様の傾向である。

また、電着性に影響が出ないように合成時の溶剤種、量についても工夫した

2.5 評価

2.5.1 ゲル化限界点測定（アクリル樹脂とアルミキレート混合時）

アクリル樹脂とアルミキレートを混合して室温にて1日放置し、ゲル化しないアルミキレートの最大添加量を限界点とした。

2.5.2 塗料の分子量分布測定

固形分10%の塗料をGPCを用いて測定。

2.5.3 塗膜焼付け時の表面状態観察

焼付け前、焼付け開始1分後、焼付け終了時の各塗膜表面状態を電子顕微鏡（SEM）を用いて観察。

2.5.4 塗膜の平滑性（ダスマーク隠蔽性）測定

双方向照明方式の色差計（ミノルタCR331）を用いて、ダスマークに対して平行（Lp）/直角（Lv）の2種のL値を測定。

2.5.5 見る角度と色相の違い測定

マルチアングル分光測色計（X-Rite MA68）を用いて、角度を変えてL*を測定。

2.5.6 副資材密着性評価

アルミサッシ用シーリング材（横浜ゴム製 ハマタイトSC-500）を用いて、簡易接着性試験（日本シーリ

ング材工業会編 シーリング材ハンドブックより）に従い密着性を評価。

2.5.7 塗膜硬度測定

焼付時間と焼付温度を変えて、塗膜の鉛筆硬度（JIS H 8602 4.8）を測定。

3. 結果と考察

3.1 アルミキレートの安定性

図2に、New acrylic resin-ALCにアルミキレート化合物（ALC-Pr ALC-De）を所定の量だけ加えブレンドしたのち、室温に放置して光沢と粘度を測定したデータを示した。ただし、光沢は同じアルミキレート量を用いた新規アルミキレートタイプ電着塗料を塗装したときの値を示した。また、ゲル化の限界点を示す点を表の中に横の実線で示した。

市販品のアルミキレート化合物（ALC-Pr）の場合、塗料として光沢10を得るためのアルミキレート量を添加すると、アクリル樹脂とのゲル化限界点を越えている。すなわち、この比率で室温にて放置しておく、樹脂がゲル化してしまい使用できないことがわかった。

一方の開発品（ALC-De）においては、光沢10を得るためのアルミキレート量ではゲル化限界点以下であり、放置しておいてもゲルを形成することがない。

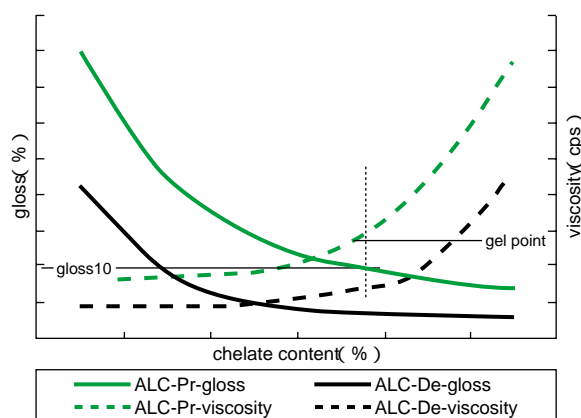


図2 Gel point vs aluminum chelate content

3.2 塗料状態

アルコキシシランを用いたゲル形成タイプと新規アルミキレートタイプをGPC測定により比較することで、電着塗料の状態でゲルを形成しているかどうかを確認した（図3）。

塗料中でゲルを形成するアルコキシシランタイプ

は、保持時間の初期の方（高分子量側）に大きなピークがあり、ゲルを形成しやすいことがよくわかる。

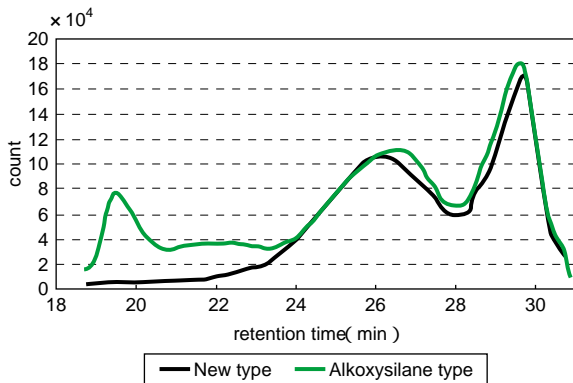


図3 GPC chart of New type and Alkoxy silane type

一方、新規アルミキレートタイプは高分子量物を形成することなく、アクリル樹脂とメラミン樹脂のピークのみが見られることがわかった。

3.3 焼付時のフロー性

3.3.1 塗膜表面形状

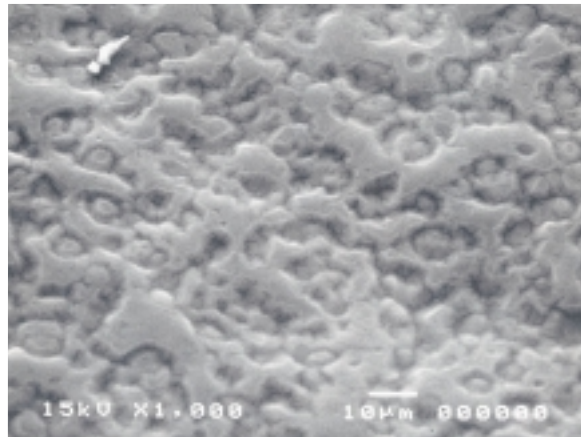
図4に新規アルミキレートタイプ（New type）の製膜過程の写真を示した。電着塗装時に、塗膜表面においてアルミキレート化合物がアクリル樹脂と反応し、一部ゲルを形成する（図4上段）。

これは、アルミニウム用電着塗料がアニオンタイプであることから、電着塗装時に被塗装物界面が酸性雰囲気になりゲルが形成された、あるいは電着時の発熱によりゲルが形成されたためであると考えている。

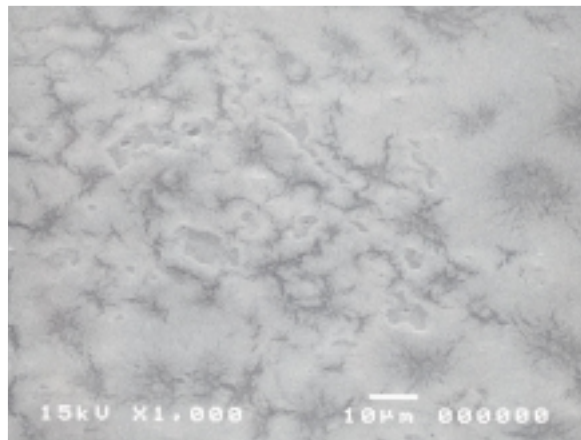
焼付け時に、ゲル周辺のアクリル樹脂およびメラミン樹脂がいったんフローし、塗膜表面を平滑にする（図4中段）。その後の硬化収縮時に、アルミキレート化合物によるゲルを残したまま、周辺部が収縮することで塗膜表面に微細な凹凸を残してつやを消す（図4下段）と考えている。

一方、次頁図5に、アルコキシシランタイプによるゲル形成タイプの電着後の塗膜表面、焼付け開始1分後の塗膜表面、焼付け終了後の塗膜表面それぞれの電子顕微鏡写真を示した。ウェット塗膜から焼付け終了まで、塗膜表面はほとんどフローせず、光沢も変化していないのがよくわかる。

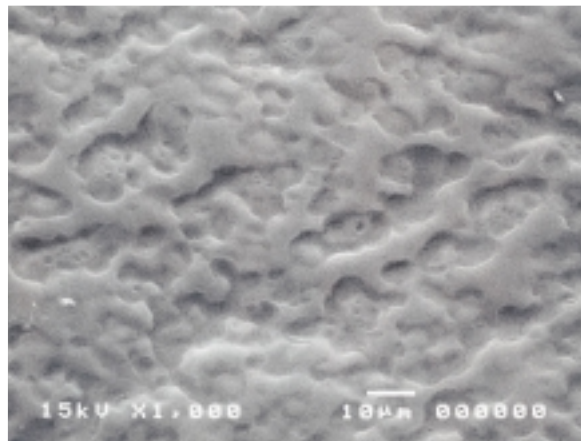
また図6は、新規アルミキレートタイプ（New type）でアルミキレート化合物のみを抜いた配合による電着塗料の、焼付け前塗膜表面の電子顕微鏡写真である。ゲルの形成がなく、平滑な塗膜表面である。この結果から、つや消しの塗膜表面凹凸はアルミキレートによるものであることがわかる。



Time for bake at 0min. Gloss 61.2

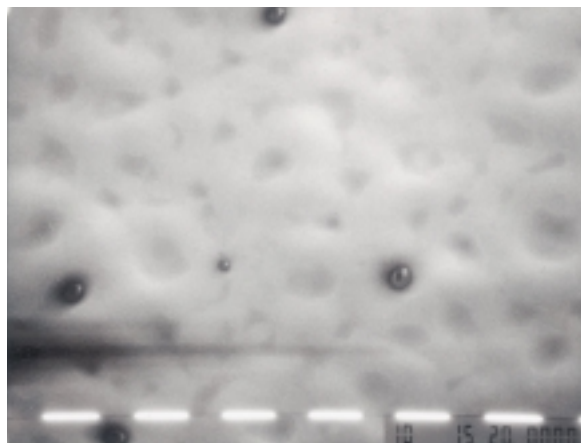


Time for bake at 1min. Gloss 86.2

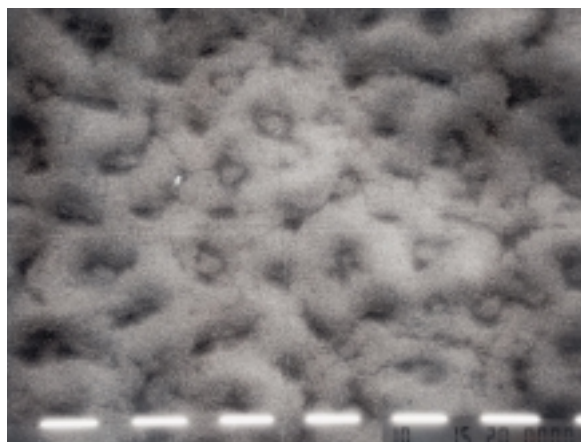


Time for bake at 20min. Gloss 10.6

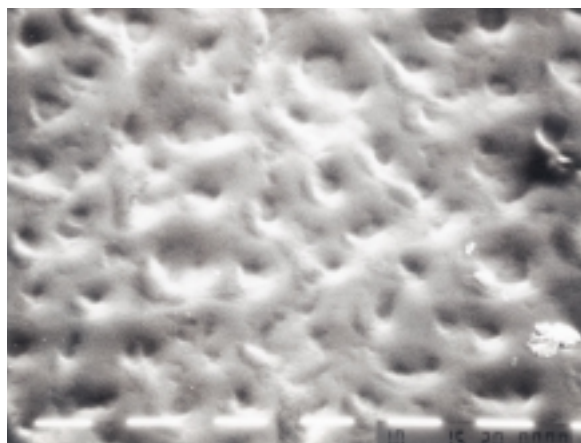
図4 SEM photographs of the ED surface (New type)



Time for bake at 0min. Gloss 9.1



Time for bake at 0min. Gloss 11.5



Time for bake at 0min. Gloss 10.5

図5 SEM photographs of the ED surface(Alkoxysilane type)

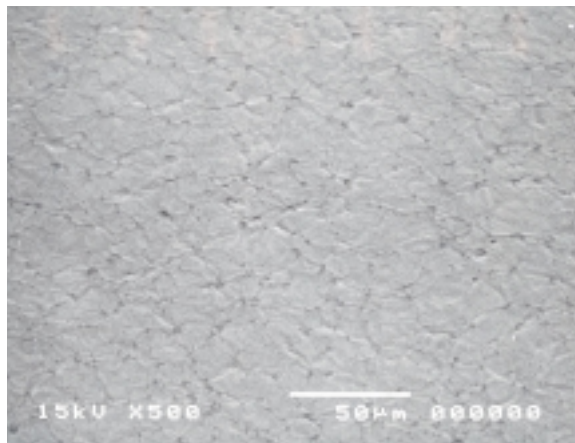


図6 SEM photographs of the ED surface (without aluminum chelate)Time for bake at 0min.

3.3.2 塗膜フローによる平滑性

ここでは、塗膜の平滑性に関して述べる。つや消し塗膜において平滑性という表現には異論があるかもしれないが、つや消しを形成する微細な凹凸ではなく、もう少し波長の長い領域のうねりに入るものを考えていただきたい。

一度塗膜がフローすることで、このうねりがなくなってくる。この効果はダイスマークの隠蔽性と、見る角度での色相の違いに現れる。

ダイスマークの隠蔽具合を測る指標として、双方向照明方式の色差計を用いたLp/Lv法⁴⁾が報告されている。これは、双方向照明方式の色差計でダイスマークに対して平行に測定したL値をLp、直角に測定したL値をLvとして、Lp/Lvが100%に近いほどダイスマーク隠蔽性が良好と判断するものであり、目視の結果と比較的良好に相関している。

この方法を用いて、特にダイスマークが目立つアルミニウム型材 (Rmax11.92 µm) にアルコキシランタイプと新規アルミキレートタイプを電着し、焼付け後の塗膜のLp/Lvを比較した結果を表2に示す。

表2から分かるように、新規アルミキレートタイプの高平滑性が明確になっている。これは、ダイスマークがきついほど明確な差となって現れる。

表2 Lp/Lv Efficiency of dies mark covering

	Alkoxysilane type	New type
n1	38.3%	89.8%
n2	42.9%	91.8%
n3	39.9%	91.1%
average	40.4%	90.8%
gloss	11.1	11.6
thickness	8.6 µm	8.4 µm

3.3.3 見る角度によっての色相の違い

見る角度によっての色相の違いを数値化するため、測定角度を変えてL*を測定した。結果を図7に示す。アルコキシシランタイプは、測定角度であまり変化しない領域と、急激な変化を見せる領域とがある。このことが、見る角度で色相が違って見える原因を示しているものと考えている。

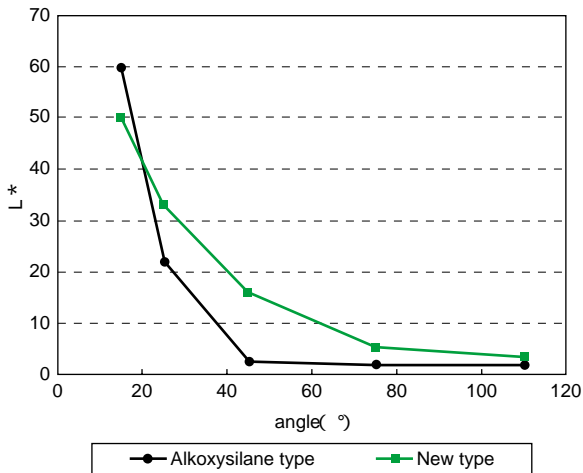


図7 Degree of measurement vs L*

それに比べて、新規アルミキレートタイプの変化はゆるやかであることが分かった。

3.4 副資材密着性

シーリング剤の密着性測定結果を以下表3に示す

表3 Adhesion of sealant

	Alkoxysilane type	New type
n1	AF	CF
n2	AF	CF
n3	AF	CF

AF：シーリング剤と塗膜界面でのほくり

CF：シーリング剤の凝集破壊

アルコキシシランタイプは、そのままでは密着せず、塗膜表面を多少研磨する必要がある。

一方の開発品は、そのまま強固な密着性を示す。

3.5 塗膜硬度

焼付け温度ならびに焼付け時間と、塗膜硬度の関係を図8に示す。新規アルミキレートタイプはアルコキシシランタイプより、各領域においておよそ1ランク硬度が上昇している。また、ユーザーのラインにおいてはアルマイト皮膜中に残存する硫酸イオンならびに塗料中に持ち込まれる硫酸イオンが硬化触媒の働きを

するため、図8よりさらに1ランク程度硬度が上昇する。

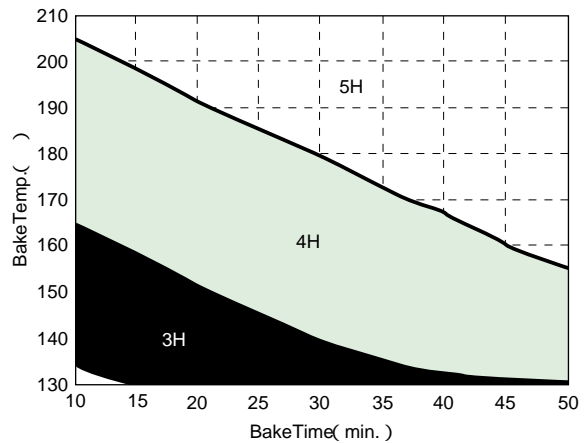


図8 Pencil hardness of development film

4 . 結論

つや消しの手法を、塗料中ではゲルを生成しない新しいコンセプトに基づいた新規アルミキレートタイプに変更することで、それまでは克服困難であった課題をクリアすることができた。

現在このタイプは、一部ユーザーに採用していただき、ラインにおける実績をつんでいる。

ダイスマーク隠蔽性では、塗装の前工程である押出し工程の不良率低減にも寄与し、また塗膜の耐傷付き性では、後工程である加工工程の不良率低減にも寄与できている。

5 . 引用文献

- 1) 西谷幸彦, 小野正利, 日特開平 05-171100
- 2) 栢森聡, 石井宏明, 日特公平 07-65010
- 3) 桂川直己, 橋本奈緒子, 日特開平 11-199855
- 4) 野田秀和, 山上宗二, アルトピア, 19, 8 (1995)