

凝集および変色防止用

『FRタイプアルミペースト』の特性とその応用

旭化成メタルズ(株)

林 行 男

要 旨

ノンリーフィングタイプアルミペーストと建築染料系顔料とを組み合わせた着色メタリック塗料の場合、貯蔵中に変色したり、凝集したりして実用上問題があった。その原因を明らかにするため、凝集および変色現象の再現実験、メカニズム解明のためのモデル実験等を行ない、以下の知見を得た。(1) 塗料貯蔵期間が長くなるにつれて変色の程度が大となり、凝集物の生成量も増加する。(2) 凝集物はアルミニウム顔料と水との反応による水素ガス発生量が多いほど、またアルミニウム顔料の比表面積が大きいほど増加する。以上の現象の防止を目的に、弊社では特殊な表面処理技術を用い、優れた貯蔵安定性と造形性を備えた新製品『FRタイプアルミペースト』を開発した。この『FRタイプアルミペースト』は塗料用の他、印刷インキ分野においても有効性が確認され、高い評価を受けている。

はじめに

自動車用メタリック塗料には、アルミ自体の色を基調とするシルバーメタリックと、アルミニウム顔料に有色顔料を組み合わせた、明るい色調のメタリックカラーがある。従来よりある種のメタリックカラー用には、アルミニウム顔料とイソインドリノン系顔料が使用されてきたが、イソインドリノン系顔料は耐光性の点で必ずしも満足しうるものではなかった。一方、耐光性はもとより、耐熱性、耐溶剤性にも

優れる建築染料系顔料をメタリックカラーに使用すると、貯蔵中に凝集および変色するという実用上の問題があり、かねてよりその対策が望まれていた。

本稿では、代表的な建築染料系顔料として、フラバンスロンエローとアンスラピリミジンエローを用

The Properties of "FR type Aluminium Paste" for Non Coagulation and Fading and Their Application : by Yukio HAYASI



〔氏名〕 はやし ゆきお
昭和21年生れ。岐阜県出身。
旭化成メタルズ(株)、友部工場。

い、着色メタリック塗料における凝集および変色のモデル実験から得られた知見を報告すると共に、これらの知見を基に開発された新製品『FRタイプアルミペースト』について以下に紹介する。

1. 建築染料系顔料について

顔料は、大別して有機顔料と無機顔料に分けられる。また、色調、用途、化学構造等による分類もある。

表1 顔料の分類

| 分類 | 顔料例 | | |
|------|---|--|--|
| 有機顔料 | 建築染料系顔料 イソインドリノン系顔料 キナクリドン系顔料 ジオキサジン系顔料 縮合アゾ系顔料 不溶性アゾ顔料 溶性アゾ顔料 銅フタロシアニン系顔料 塩基性染め付けレーキ 酸性染め付けレーキ 媒染染料レーキ | アンスラキノン系, チオインジゴ系, ペリノン系, 2個のイソインドリノン環と芳香族ジアミンの化合物(ジアミンの種類で黄から赤色) シンカシアレッドB ジオキサジン・バイオレット クロモフタール ベンジジンエロー, ハンザエロー, レーキレッド4R レーキレッドC, カーミン6B, ボルドー10B フタロシアニンブルー, フタロシアニングリーン ローダミンレーキ, メチルバイオレットレーキ キノリンエローレーキ, ファストスカイブルー アリザリンレーキ | |
| | カーボンブラック | | |
| | 無機顔料 | 金属粉末 クロム酸塩 フェロシアン化物 酸化物 硫化物セレン化物 硫酸塩 ケイ酸塩 炭酸塩 リン酸塩 | アルミニウム粉, しんちゅう粉 黄鉛, ジンクロメート, モリブデート・オレンジ 紺青 チタン白, 亜鉛華, ベンガラ, 酸化クロムグリーン カドミウムエロー, カドミウムレッド 硫酸バリウム, 硫酸鉛 ケイ酸カルシウム, 群青 炭酸カルシウム, 炭酸マグネシウム コバルトバイオレット, マンガン紫 |

表1は、主として顔料の化学構造による分類を示したものである。

古くから建築染料として用いられた染料のうち、アンスラキノン、チオインジゴ、ペリノン誘導体に顔料として堅ろう性に優れたものが探索され、図1に示す顔料などが実用化されている。これらは、いずれも各種堅ろう性に優れているため高級塗料やプラスチック分野に使用量が多い。

2. 建築染料系顔料の凝集および変色現象の再現実験

建築染料系顔料であるフラバンスロンエローやアンスラピリミジンエローを用いた着色メタリック塗料は、調査された製品を貯蔵した場合、凝集および変色などの問題が起きやすい。

ここでは建築染料系顔料として代表的なフラバンスロンエローおよびアンスラピリミジンエローを用い、凝集および変色現象の再現実験をおこなった。

〈実験方法〉

1) 塗料配合

| | |
|------------------------------|---------|
| アルミペースト ^{#1)} | 3.45 g |
| 混合シンナー ^{#2)} | 3.75 |
| 着色エメナル..... | 24.00 |
| クリヤー ^{#3)} | 34.00 |
| 合計 | 65.20 g |

注1) MC-808

注2) トルエン/酢エチ/ブチセロ = 7/2/1

注3) アクリディック44-179/DIC

2) 塗料貯蔵条件: 50°C

3) 評価方法

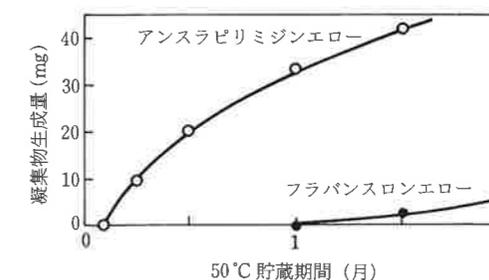
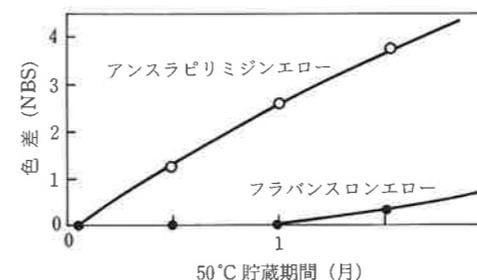


図2 建築染料系顔料を用いたメタリック塗料の貯蔵期間と色調変化および凝集物生成量

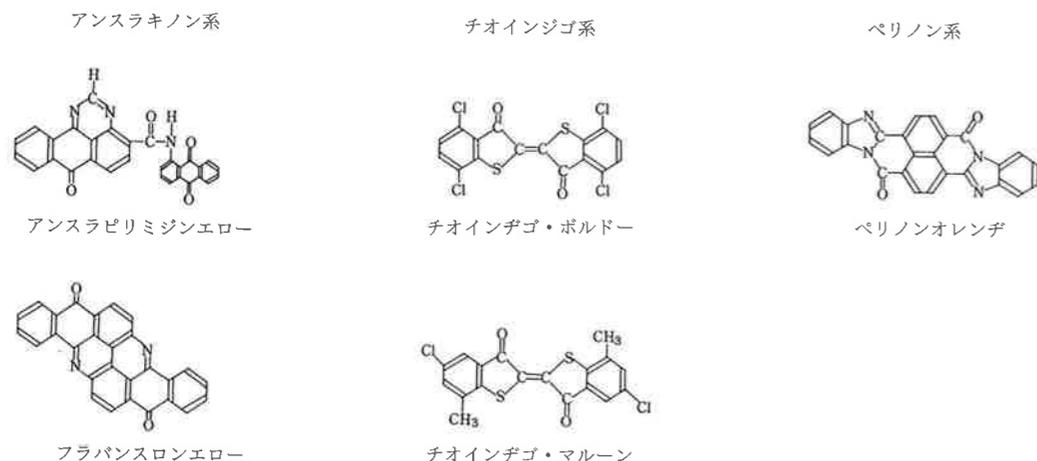
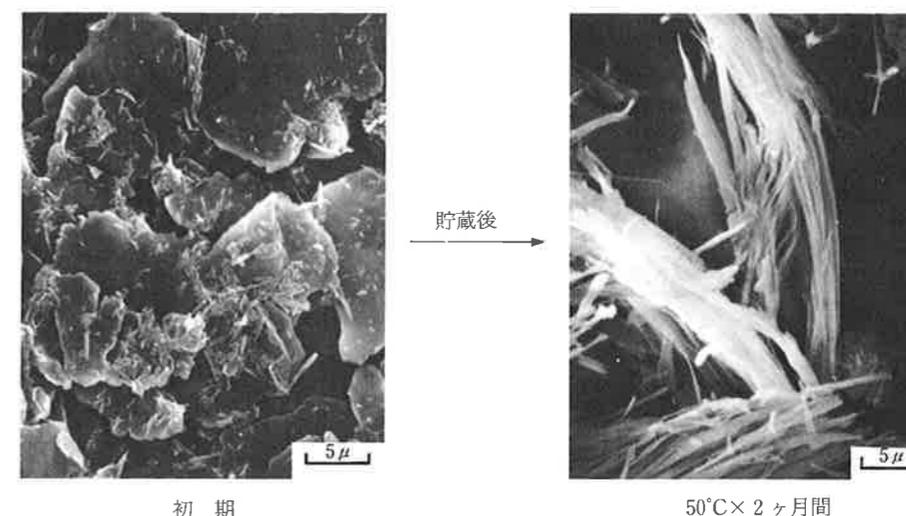


図1. 建築染料系顔料の例



初期

50°C×2ヶ月間

写真1 凝集物の電子顕微鏡写真(アンスラピリミジンエロー)

- ・色調変化：色差計 SM カラーコンピューター SM-2 スガ試験機により色差を測定。
- ・凝集量：200メッシュろ過残分 (mg)。

〈実験結果〉

建築染料系顔料を用いたメタリック塗料の貯蔵期間と色調変化および凝集物生成の再現実験結果を図2に示す。これから明らかなように、建築染料系顔料を用いたメタリック塗料の場合、次第に色調が変化し凝集物が増加する現象が確認できた。

写真1はアンスラピリミジンエローを用いて生成した凝集物の電子顕微鏡写真である。この写真から1~3μmの棒状のアンスラピリミジンエロー結晶が数10μmの針状結晶に変化していることがわかる。

3. 凝集メカニズムについて

メタリック塗料における建築染料系顔料の凝集および変色現象の発生機構を解明するため、次の仮説に基づき、フラバンスロンエローを用いてモデル実験を試みた

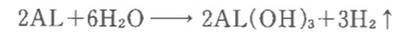
-----仮説-----

アルミニウム顔料が水と反応して水素ガスが発生



写真2 フラバンスロンエローの還元処理前

し、塗料が還元雰囲気となる。



その際、フラバンスロンエローが還元されてロイコ化合物を生成し、その結果発色基および結晶形状が著しく変化する。

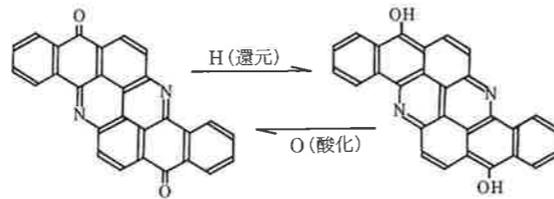


図3にフラバンスロンエローの凝集物生成モデル

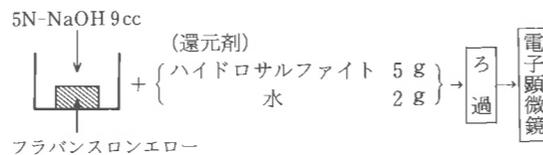


図3 フラバンスロンエローの凝集物生成モデル実験

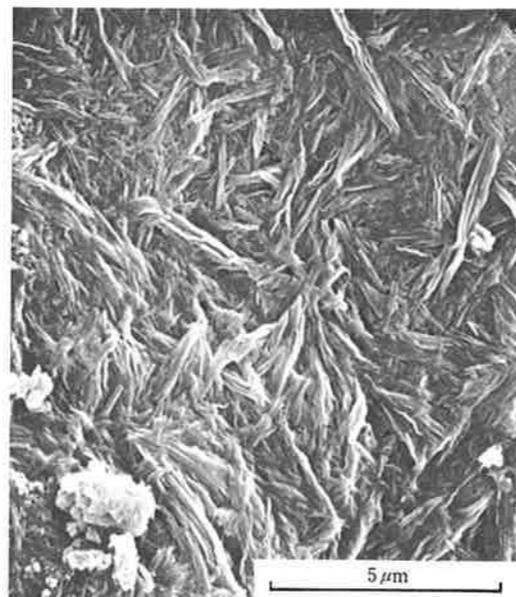


写真3 還元処理後

実験方法の概略を示す。

写真2, 3は、フラバンスロンエローの還元前後の電子顕微鏡写真を示したものであるが、写真1と同様に結晶形状が著しく変化していることがわかる。

このモデル実験により、フラバンスロンエローは還元雰囲気下に置かれると、発色基および結晶形状が著しく変化することがわかった。筆者らは、この還元作用を有する物質が、アルミと水との反応により発生する水素であろうと推定し、以下の実験を行った。

4. 凝集要因について

下記試験方法(1)に基づく水素ガス発生量が、それぞれ異なる8種のアルミペーストを用い、下記試験方法(2)により凝集物の生成量を測定した。この結果、図4に示されるように、水素ガス発生量が多

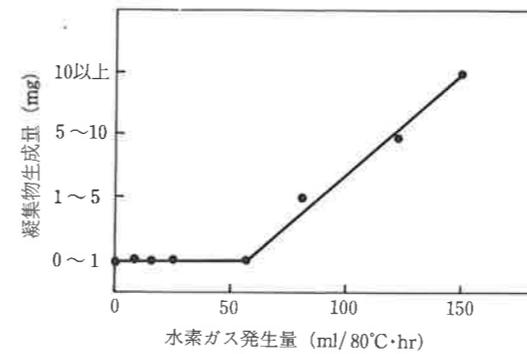


図4 水素ガス発生量と凝集物生成量の関係

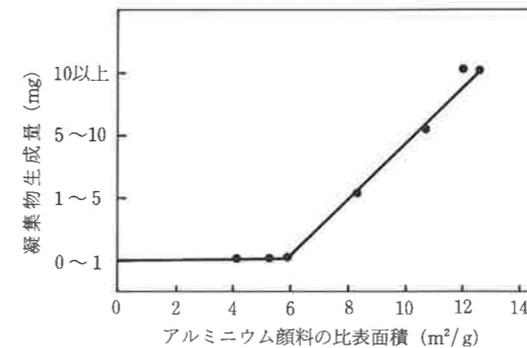


図5 アルミニウム顔料の比表面積と凝集物生成量の関係

いほど凝集物が増加することがわかった。

また、アルミニウム顔料の比表面積が大きいほど、水との反応性が高まるものと考えられ、凝集物の生成量と比表面積の関係を調べた。この結果、図5に示されるように、比表面積が大きいものほど凝集物の生成量も増加することがわかった。

以上のことから、建築染料系顔料を用いた着色メタリック塗料が、貯蔵中に凝集および変色する原因は、アルミニウム顔料と塗料中の夾雑水との反応により発生する水素の還元作用に起因するものであると言える。また、アルミニウム顔料の比表面積が大きいほど、すなわち粒度が細かいほど、凝集および変色の程度は悪化することがわかった。

〈試験方法〉

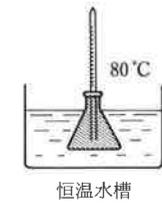
(1) 水素ガス発生量

① 配合条件

| | |
|-----------------|-------|
| アルミペースト(固形分65%) | 13 g |
| 界面活性剤 | 2 |
| 純水 | 120 |
| 合計 | 235 g |

② 試験装置

容器：200 cc 三角フラスコ



(2) 凝集の程度

① 配合条件

| | |
|-------------------------|---------|
| アルミペースト ^(注1) | 3.45 g |
| 混合シンナー ^(注2) | 3.75 |
| 黄色エメナル ^(注3) | 24.00 |
| クリヤー ^(注4) | 34.00 |
| 合計 | 65.20 g |

注1) 固形分65%

注2) トルエン/酢エチ/ブチセロ=7/2/1

注3) アンスラピリミジンエロー

注4) アクリディック44-179/DIC

② 塗料貯蔵条件：50°C×1週間

③ 評価：200メッシュろ過残分 (mg)

(3) 比表面積

BET法—マイクロメリティックス2200
(島津製作所)

5. 『FRタイプアルミペースト』の品質特性および性能

さきの知見をもとに、アルミニウム還元作用を抑止する弊社独自の特殊な表面処理技術を用いることにより、実用上優れた貯蔵安定性と造形性を備えた新製品『FRタイプアルミペースト』を開発するに至った。

図6は、新製品『FRタイプアルミペースト』と従来タイプのアルミペーストを建築染料系顔料を用いた着色メタリック塗料に応用し、貯蔵安定性を調べた結果である。図6から明らかのように、『FRタイプアルミペースト』は凝集、変色のいずれにお

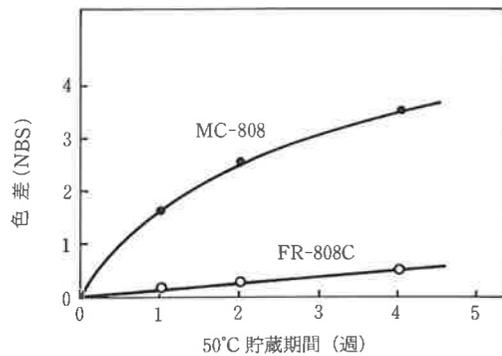


図6 建築染料系顔料および『FRタイプアルミペースト』を用いたメタリック塗料の貯蔵安定性

いても、実用上優れた安定性を有することが理解される。

これにより、光・熱・溶剤などの各種堅ろう度に優れた黄色系高級顔料の使用が可能となり、自動車、家電用など着色系メタリックのファッション多様化に十分な対応が可能となった。

図7は『FRタイプアルミペースト』を用いた塗膜の耐候性を従来品と比較したものであるが、両者の間に塗膜性能の差異は認められなかった。

表2に代表的な『FRタイプアルミペースト』のグレードおよび特性を示す。

〈促進耐候性試験方法〉

(1) 樹脂

ベースコートクリヤー:アクリディック47-712/DIC
トップコートクリヤー:アクリディック44-179/DIC

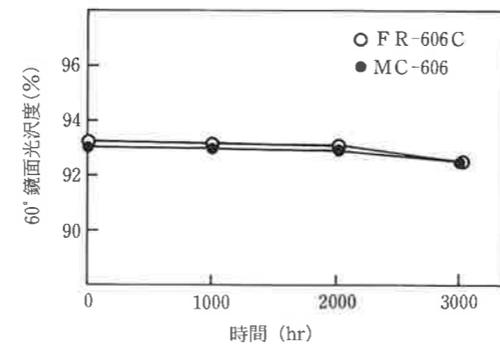
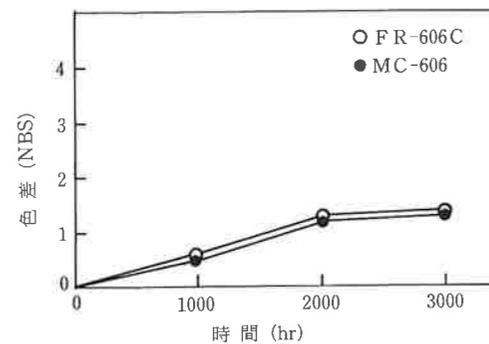
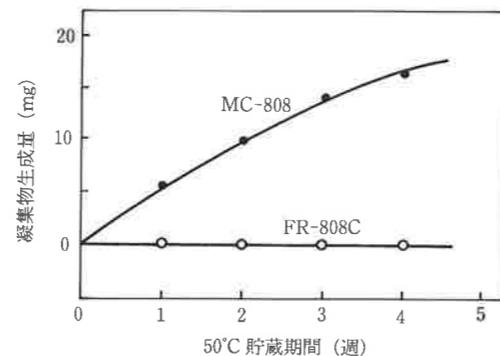


図7 『FRタイプアルミペースト』の促進耐候性試験結果

表2 『FRタイプアルミペースト』のグレードおよび特性

| 特性項目 | FR-606C | FR-808C | FR-666C | FR-700C | FR-7000 | 試験方法 |
|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------------------|
| 加熱残分 (%) | 60 | 55 | 65 | 65 | 65 | JIS K5910 |
| 44μふるい残分 (%) | 0.1以下 | 0.1以下 | 0.1以下 | 0.1以下 | 0.1以下 | JIS K5910 (超音波法併用) |
| 平均粒子径 (μ) | 18 | 13 | 20 | 13 | 15 | レーザー法 |
| アセトン可溶分 (%) | 3%以下 | 4%以下 | 3%以下 | 4%以下 | 4%以下 | JIS K5910 |
| 塗料の貯蔵安定性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 当社法 |
| 促進耐候試験 (3000 Hr) | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | サンシャイン カーボン ウェザーメーター |

注) 掲載データは測定値の一例。

- (2) 顔料
アルミペースト: FR-606C, MC-606(比較)
黄色顔料: フラバンスロンエロー
- (3) 塗装: 2コート1ベーク
- (4) 耐候試験機
サンシャイン カーボン ウェザーメーター (WEL-SUN-DC / スガ試験機株)
- (5) 色差計: SM カラーコンピューター SM-2 (スガ試験機株)
- (6) 光沢計: DIGITAL COLOR AND DIFFERENCE METER 101D, GLOSS METER (日本電色工業株). JIS K 5400により60°鏡面光沢度を測定した。

変色する。この原因は、塗料中に夾雑している水分とアルミの反応により発生する水素の還元作用に起因する。
2) 凝集物の生成量は、アルミニウム顔料と水との反応による水素ガス発生量が多いほど、またアルミニウム顔料の比表面積が大きいほど増加する。
3) これらの知見に基づき、弊社独自の特殊表面処理技術を用いて開発した新製品『FRタイプアルミペースト』は、上記塗料系において実用上優れた貯蔵安定性を有している。

文献

- 1) 三原一幸編: 解説塗料学, 理工出版
- 2) 化学と工業: 第28巻, 第8号
- 3) 塗装化学: Vol. 17, No.2 (1982)
- 4) 理化学辞典: 第3版, 岩波書店

6. 結論

- 1) 建築染料系顔料と従来のアルミニウム顔料を用いた着色メタリック塗料は、貯蔵中に凝集および