

目次

I. 水性アルミニウム顔料の耐ガス発生性の発現機構について 1
旭化成メタルズ株式会社 湯澤 敦

II. 有限要素法によるエポキシ樹脂/金属接着界面の残留応力の解析 7
特殊化学品技術第一部 速水進治・石川忠敬
コンピューターサイエンス室 高棹 滋

III. 1993年 TAPPI Advanced Coating Fundamentals Symposium
および Coating Conference 概要報告15
特殊化学品技術第二部 白鳥直行

●製品紹介27

技術報告

水性アルミニウム顔料の
耐ガス発生性の発現機構について

旭化成メタルズ株式会社
湯澤 敦

要旨

水性メタリック塗料用アルミニウム顔料には、溶剤型塗料用にはない、水性特有の性能が要求される。通常、金属アルミニウムは、酸性または塩基性雰囲気において反応し、水素ガスを発生する。そこで、塩基性雰囲気下にある水性塗料中において、反応を抑制すること（以下、耐ガス発生性と呼ぶ。）が、水性メタリック塗料用アルミニウム顔料に要求される重要な特性の1つとなっている。今回、アルミニウム顔料の耐ガス発生性に及ぼす、アルキルリン酸エステル化合物の作用と効果について検討した結果、次の点が明らかになった。(1)アルキルリン酸エステル化合物によるアルミニウム顔料の処理は耐ガス発生性向上に有効であり、アルキルリン酸エステル使用量が増すほど効果が高まる。(2)アルキルリン酸エステル化合物による耐ガス発生性は、①アルキル鎖による遮蔽効果および②アルミニウム顔料表面の不動態酸化皮膜の形成により発現すると考えられる。

1. はじめに

1.1 最近の塗料の水性化動向^{1~4)}

近年、資源保護と環境問題の観点から溶剤排出規制が厳しさを増しつつあり、塗料業界においても塗料の水性化がクローズアップされてきている。

米国では、EPA (Environmental Protection Agency/環境保護庁) を中心に、VOC (Volatile Organic Compounds) 規制が行なわれている。1950年代後半にカルフォルニアにおいて光化学スモッグが問題となり、1963年に Clean Air Act が発

効した。1966年には、有名なルール66が制定された。1990年には、Clean Air Act が大改訂され、全米、州、エリア、都市、産業別と様々に分かれて規制する形となり、今日に至っている。

VOC 規制値は、既存設備で 14.9 lbs/gallon 以下、新規設備で 11.2 lbs/gallon 以下を目標としている。この規制値を遵守するために、塗料中の溶剤量を



〔氏名〕 ゆざわ あつし
昭和37年生れ、東京都出身。
旭化成メタルズ株式会社、
友部工場、技術課。

The Mechanism of Gassing Stability of Waterborne Aluminium Pigments : by Atsushi Yuzawa

きるだけ減らした、いわゆるハイソリッド型塗料が採用されてきた。しかし、規制値がさらに強化されるに至り、これまで以上のハイソリッド化は、塗膜の外観など、品質上の問題で限界に達したため、塗料の水酸化が進められている状況にある。

また、西独では、1974年に TA-LUFT という規制が施行されている。自動車塗装を例にとると、アルミニウム顔料を使用するメタリック塗装ラインにおける溶剤排出量は、1986年には塗装された車体表面積あたりの値で、120 g/m² 以下だったのが、1992年には新設ラインで 35 g/m² 以下、既設ラインでも1996年12月の段階で 45 g/m² 以下へとますます規制が厳しくなる傾向にある。

英国では、HMPI (英国汚染監視庁) が1990年に DRAFT-V を設定した。メタリック塗装ラインにおいては、塗装された車体表面積あたり 120 g/m² 以下としていたが、1992年に改訂し、新設ラインで 45 g/m² 以下、既設ラインでも、1996年に 90 g/m² 以下、2001年には 60 g/m² 以下となる。

スウェーデンにおいても、1992年に 47 g/m² 以下、1996年に 30 g/m² 以下、1998年に 20 g/m² 以下と厳しくなる予定である。

日本でも、1967年に公害対策基本法が、1968年に大気汚染防止法が施行され、その後、炭化水素排出抑制を千葉、埼玉、横浜および東京に適用しているところが、いずれも規制ではなく指導という形になっている。我国においては、環境汚染に対する規制が欧米に比べ緩やかであり、日本の自動車メーカーおよび塗料メーカーは、国内向けの対策というよりも欧米への輸出のために欧米の規制に合った水性塗料を開発している段階にある。しかし、埼玉県に溶剤排出ガイドラインができ、千葉県と神奈川県においても条例が制定されるなど、全世界的な流れと同様に日本においても溶剤規制が実施され、塗料の水酸化が進むのは必須と思われる。

このような、塗料の水酸化の動きの中で、特筆すべきはメタリック塗料の水酸化である。メタリック塗料は、アルミニウム顔料の配向を向上させるために多量の溶剤を必要とし、溶剤排出量が非常に多い。例えば、通常の溶剤型メタリック塗料では、全塗料成分中の70~80%程度が溶剤である。したがって、

メタリック塗料の水酸化が実現すれば、全工程で60%以上の溶剤削減が可能になると見積られており、水性化の持つ意義は極めて大きい。

1.2 水性塗料用アルミニウム顔料に求められる要求性能

メタリック塗料を水性化する際の顔料面から見た課題について述べる。なお、本報では、顔料としてアルミニウム顔料のみを対象とした。

メタリック塗料を水性化する際のアルミニウム顔料における最大の問題は、金属アルミニウムが塗料中の水あるいは塩基性物質と反応して水素ガスを発生する点にある。水素ガスの発生は、アルミニウムの腐食による顔料物性の低下(黒変など)といった外観や品質上の問題だけでなく、貯蔵や輸送中における塗料缶のふくれ、破裂および水素ガスの爆発といった安全上の問題も引き起こす恐れがある。このため、水性塗料用アルミニウム顔料にとって耐ガス発生性の付与が最大の課題であると言える。もちろん、基本的に、現行の溶剤型塗料と同等レベルの塗膜物性(外観、密着性、耐水性など)を維持していることが最低限の前提条件となる。

1.3 アルミニウム顔料に対するガス発生抑制技術

ここで、ガス発生抑制技術に関する最近の提案を2, 3紹介する。

A. フラングーは⁵⁾、金属顔料に対する腐食防止剤としてスチレン-アリルアルコール共重合体、*tert*-アミルフェノールおよびオルトリン酸の反応物を含有した顔料組成物を提案している。

また、川辺、馬場らは⁶⁾、オルトリン酸および官能基を有する脂肪族化合物を用いた水性塗料用アルミニウムフレーク組成物を提案している。

その他、W.ウィルフィンガーらは⁷⁾、リン酸のカルボキシアリケンエステルを用いる方法を、N.ルサスらは⁸⁾、非環状ペンダント基を有するリン酸塩化アクリル重合体を用いる方法を提案している。

上記は、いずれも、リン酸あるいはその反応物に

より金属顔料を処理するものであるが、その作用機構は明らかではない。

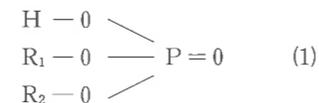
弊社では、アルミニウム顔料への耐ガス発生性付与技術の開発に積極的に取り組み、アルキルリン酸エステル化合物が耐ガス発生性に対し極めて有効であることを見出した⁹⁾。

本報では、このアルキルリン酸エステル化合物のアルミニウム顔料に及ぼす作用と効果について報告する。

2. 実験方法および装置

2.1 供試アルミニウム顔料

平均粒径 20 μm, 比表面積 6 m²/g, 加熱残分 80% (揮発分はミネラルスピリット) の溶剤型鱗片状アルミニウム顔料(ペースト状)を、式(1)に示すアルキル鎖長の異なるアルキルリン酸エステル化合物で処理し、供試アルミニウム顔料(加熱残分70%)とした。



ただし、R₁: アルキル基(炭素数 1~24)

R₂: 水素または R₁

2.2 耐ガス発生性の評価方法

2.2.1 DMEA の水溶液法

耐ガス発生性に及ぼす pH の影響を見るために、ジメチルエタノールアミン(DMEA, 2-ジメチルアミノエタノールと同じ)を用いて pH を調整した水溶液中におけるアルミニウム顔料のガス発生量を測定した。実験装置を図1に示す。

200 ml の三角フラスコにアルミニウム顔料を加熱残分換算で 2.5 重量部秤量し、ノニオン系界面活性剤を 0.2 重量部加える。DMEA により pH 調整した 50°C のイオン交換水 250 重量部を添加し、アルミニウム顔料を分散させる。次に、図1に示すようにゴム栓付きメスピペットを取り付け、50°C の

恒温水槽に浸漬放置する。

浸漬時におけるメスピペット液面の目盛を初期値とし、1時間後の液面との差を耐ガス発生性の指標とした。

2.2.2 水溶性アクリルワニス法

実用物性に近い耐ガス発生性評価法の1つとして、市販の水溶性ワニスを用いてアルミニウム顔料のガス発生量を測定した。実験には、図1に示す装置を用いた。

100 ml の三角フラスコに下記の配合で作製した塗料を 130 g 投入し、ゴム栓付きメスピペットを取り付け、60°C の恒温水槽に浸漬放置する。

<塗料配合>

	(重量部)
アルミニウム顔料	3.0 ^(注1)
水溶性アクリル樹脂	50.0
DMEA ^(注2)	4.5
イオン交換水	78.0

注1) 加熱残分100%換算

注2) 塗料の pH を 9.4 に調整

浸漬時のメスピペット液面の目盛を初期値とし、24時間後の目盛との差を耐ガス発生性の指標とした。

2.3 アルミニウム顔料の表面状態の解析

ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) により、下記の方法でアルミニウム顔料表面の酸化状態を解析した¹⁰⁾。

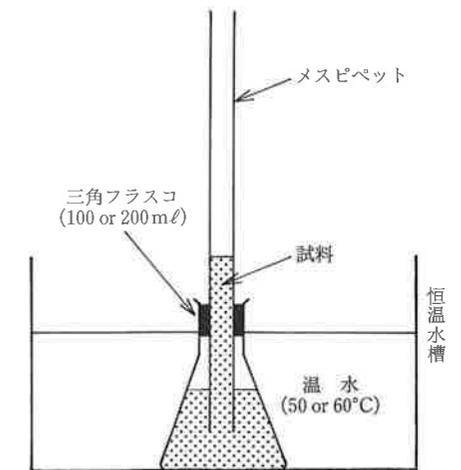


図1 ガス発生量の測定装置

＜測定装置＞

X線光電子分光装置 XSAM-800
(KRATOS 社製)

＜測定方法＞

- ①アルミニウム顔料をアセトンで洗浄後、粉末状にし、ESCA 用試料ホルダー上に接着して測定を行なう。
- ②試料表面より深さ方向の分析は、3KV で加速された Ar⁺ ビームを試料表面に照射して表面を削り取る、いわゆるエッチングを行ないながら測定する。
- ③エッチング速度の比較用標準としてアルミニウム箔を用いた。
- ④エッチング速度はエッチング条件（加速電圧、真空度、時間）によるが、本報の条件では約 10Å/分である。エッチング時間から、表面を削り取った深さを算出できる。
- ⑤ Al_{2p} 電子スペクトルは、結合エネルギー 70.7eV に帰属される金属アルミニウムのピークと結合エネルギー 73.6eV に帰属される酸化アルミニウムのピークに分かれる。それらのピーク面積をエッチング時間 5 分ごとに測定することにより、金属アルミニウムと酸化アルミニウムの試料表面から深さ方向への組成を知ることができる。
- ⑥金属アルミニウムに対応するピークの面積 (S_{Al⁰}) と酸化アルミニウムに対応するピークの面積 (S_{Al³⁺}) との比 (S_{Al⁰}/S_{Al³⁺}) を算出し、アルミニウム顔料の表面組成情報を得た。

3. 実験結果および考察

3.1 pH と耐ガス発生性

一般に、アルミニウムの腐食は低 pH 領域でも高 pH 領域でも起こる^{11,12)}。一方、実用化されている水性塗料の pH は通常 7~10 に調整されており、この pH 領域においていかに水または塩基との反応を抑制するかが、アルミニウム顔料にとって重要な課題となっている。

本節では、モデル的に DMEA 水溶液を用いて、pH とアルミニウム顔料の反応性との関係をガス発

生量で評価した。図 2 に DMEA 濃度により調整した水溶液の pH とガス発生量の関係を示した。

一般に、塩基性領域において、アルミニウムは水などと反応し、AlO₂⁻ となって溶解するとともに水素ガスを発生する。この反応を式(2)に示す。



未処理アルミニウム顔料では、実用化されている水性塗料の pH 領域内である 8~9 でガス発生量が急激に立ち上がっている。それに対し、アルキルリン酸エステル化合物で処理したアルミニウム顔料は、ガス発生量の立ち上がり pH 10 以上と、水性塗料の領域以上に高 pH 側へシフトしている。以上の結果から、アルキルリン酸エステル化合物が耐ガス発生性向上に有効であることがわかる。

3.2 アルミニウム顔料の耐ガス発生性の発現機構

図 3 にアルキル鎖長の異なるアルキルリン酸エステル化合物で処理したときのアルミニウム顔料の耐ガス発生性の差異を示した。アルキル鎖の炭素数が多くなるほど、耐ガス発生性が向上していることが認められる。

本報で使用したアルキルリン酸エステル化合物は

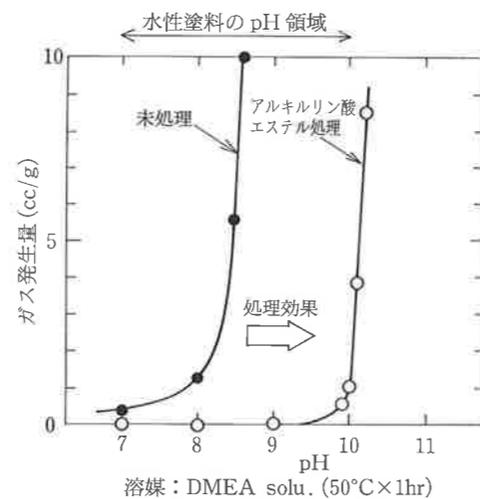


図 2 pH とガス発生量の関係

酸性の P-OH 基を持っており、この官能基を介してアルミニウム顔料表面に吸着していると考えられる。アルキル鎖の炭素数の多いアルキルリン酸エステル化合物が表面に吸着した状態はアルミニウム顔料表面の疎水性皮膜の膜厚が見掛け上厚くなることである。その結果、水あるいは塩基性物質を遮蔽する効果がより高められたものと考えられる。このことは、図 4 に見られるごとくアルキルリン酸エステル化合物処理量と耐ガス発生性の関係において、処理量が多いほど、すなわち、見掛け上の疎水性皮膜

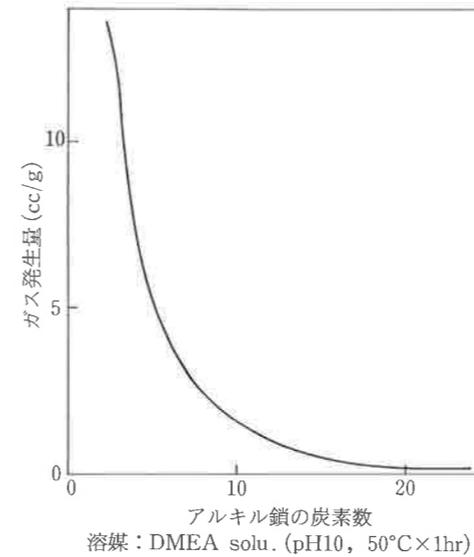


図 3 アルキルリン酸エステル化合物のアルキル鎖の炭素数とガス発生量の関係

が厚くなるほど耐ガス発生性が向上していることから示唆される。

次に、アルミニウム顔料をアルキルリン酸エステル化合物により処理した前後でアルミニウム顔料の表面状態がどのように変化するか、ESCA によって解析した。図 5 に、処理前後のアルミニウム顔料表面の Al_{2p} 電子スペクトルの測定結果を示した。アルキルリン酸エステルによる処理前の顔料表面は、Ar⁺ エッチング時間 5 分(深さ約 50Å)以降から金属アルミニウムの増加が認められる。一方、処理後の顔料表面では、エッチング時間 25 分(深さ約

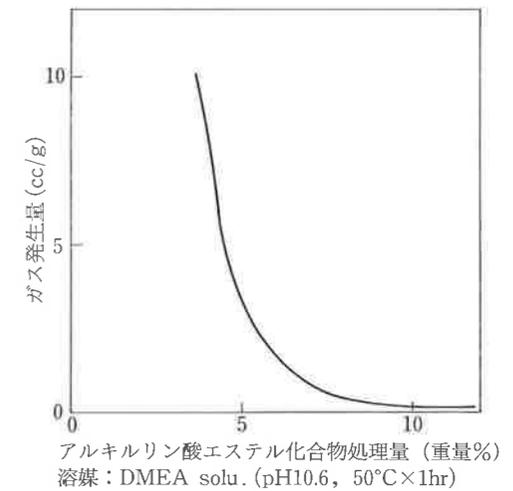


図 4 アルキルリン酸エステル化合物処理量とガス発生量の関係

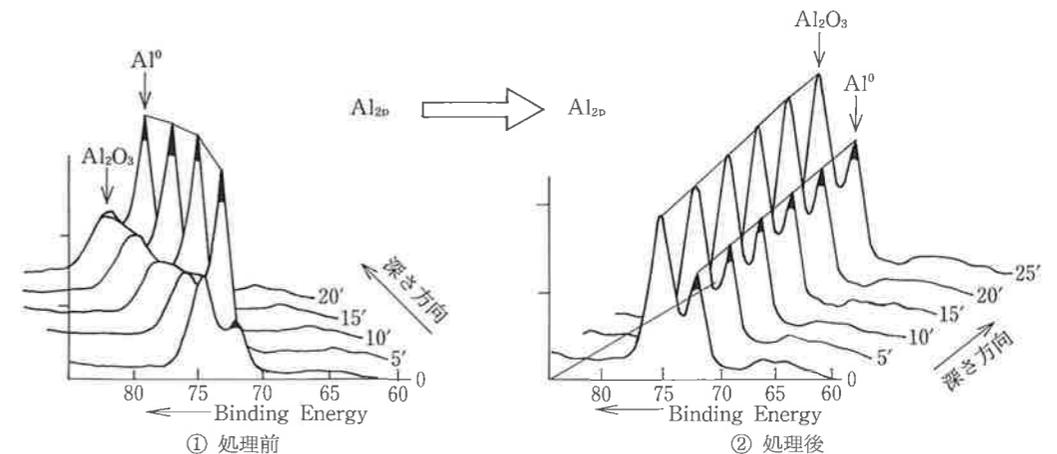


図 5 アルキルリン酸エステル化合物処理前後におけるアルミニウム顔料の ESCA 分析チャート

250Å)まで、酸化アルミニウムが金属アルミニウムより多く含まれており、アルキルリン酸エステル化合物がアルミニウム顔料表面の酸化を促進していることがわかる。この傾向は、ピーク面積比 (S_{Al-O}/S_{Al-Al}) を取ると、より明確になる(図6参照)。

以上の結果から、アルキルリン酸エステル化合物は、①アルミニウム顔料表面にアルキル鎖による厚い疎水性皮膜を形成すると同時に、②アルミニウム顔料表面自体を改質し、酸化皮膜層(不動態相)を形成する機能をも持っていることがわかった。すなわち、「吸着型」と「表面変化型」という2つの機能を併せ持った複合型の反応抑制機構により、耐ガス発生性を高めていると考えられる。

4. まとめ

現在進行しつつある塗料水性化の動きの1つとして、アルキルリン酸エステル化合物で処理したアル

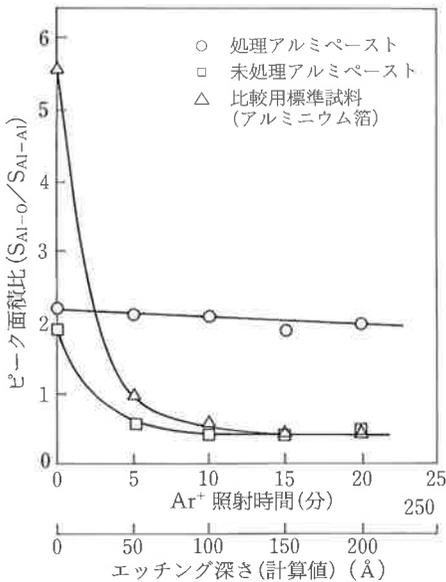


図6 ESCAによるアルミニウム顔料の表面状態観察

ミニウム顔料の耐ガス発生性発現について、2, 3の検討を行なった。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1)アルキルリン酸エステル化合物処理により、アルミニウム顔料の耐ガス発生性が著しく向上する。
- (2)耐ガス発生性の発現機構は、アルキルリン酸エステル化合物処理により、アルミニウム顔料表面で
 - ①アルキル鎖による疎水効果(遮断効果)の発現
 - ②不動態化皮膜形成
 が同時に達成され、耐ガス発生性が付与されると考えられる。

本報においては、アルミニウム顔料の耐ガス発生性についてのみ考察してきたが、実際にはこの他に要求される特性として、密着性や耐水性を始めとする様々な実用物性が必要である。当然、これらの実用物性を考慮した上で、水性塗料用アルミニウム顔料の設計がなされるべきである。弊社では、これらの実用諸物性を満足する新規な水性塗料用アルミニウム顔料を開発中であり、次の機会にご紹介したい。

5. 参考文献

- 1) 吉川元祥, “自動車用水性塗料の特性と溶剤規制”, 技術情報協会セミナー資料, 1993. 4. 22.
- 2) 奥田英文, 工業塗装, 108, 27(1990).
- 3) 大桑 洋, 塗装技術, 5, 103(1991).
- 4) 山田正毅, “自動車用水系塗料”, 色材協会塗料講座資料, 1991. 11. 13.
- 5) 特開昭61-291662.
- 6) 特開昭63-54475.
- 7) 特公平2-15590.
- 8) 特開平1-190765.
- 9) 特公昭60-8057.
- 10) 特開平3-74472.
- 11) 伊豆山実, 金属表面技術, 25(6), 310(1974).
- 12) 入 清, コーティング時報, No.181, 1(1989).