Electro-deposition of paint I

UDC
667.634.4.087

MIHARA Kazuyuki, HIGASHI Tatsuya,
YUKUTA Tateki, FUKUSHIMA Takayasu,

Tokyo Laboratory, Osaka wanisu Co.*

(1) In order to prepare anti-corrosive paint for the use of electro-deposition the authors commenced study from the raw material of epoxy resin (Epikote, of Shell Chemical Company which was obtained by reacting epichlorohydrin with diphenylol propane.

(2) The epoxy resin was reacted at 50 deg. C for 2 hr. with phosphoric acid in a condition of 50 percent acetone solution. Authors obtained phosphoric acid ester of epoxy resin (I) after subsequent washing with water for the removal of unreacted phosphoric acid.

The same raw material epoxy resin was esterified with C_{18} fatty acids, those are saturated and unsaturated acids such as stearic acid, oleic acid and linolic acid, and the reaction product was then reacted with phosphoric acid at 50°C for 2 hr. in the form of 50 percent acetone solution, then washed with water to remove unreacted phosphoric acid to obtain phosphoric acid ester of fatty acid modified epoxy resin (II). The fatty acid modified epoxy resin was reacted with phthalic anhydride at approximately 135°C for 30 min and the phthalic acid ester of fatty acid modified epoxy resin (III) was obtained.

Epoxy resin was reacted with dimer acid at 190-195°C for 40 min. and the dimer acid ester of epoxy resin (IV) was obtained.

(3) As the contrasting test with the product in the method (2), a water soluble phenolic resin was prepared from phenol and formaline by the reaction under alkaline catalyst, after neutralization with ammonia.

(4) After electro-deposition on bare steel plate by means of constant-voltage method using water soluble resin solution obtained by the methods (2) and (3), the coated film was dried at 170°C for 30 min. and the characteristics of the film were investigated.

As a result, the type (I) among the (2) series was inferior in the electro-deposition property and in the physical properties, however, it was found that the former property can be improved in some extent by the addition of organic solvent to the resin solution, such as acetone.

(II), (III) and (IV) were excellent in general, but the water solubility was inferior for those epoxy resins having more than about 1800 molecular weight, and as for the type of modifying fatty acid, the unsaturated acids were superior in their film performances. As for the phenolic resin obtained in method (3), its electro-deposition property is superior, but was inferior in the film performance, and it blistered during 30 min. in the boiling water. On the other hand, the resin solution obtained by the method (2) was stable for more than 7 hr. on the same condition by the parallel use of water soluble phenolic resin as the linking agent, obtaining an anti-corrosive film of electro-depositing nature having excellent adhesiveness and physical properties.

---

* 3-2 Naka-Kamata, Ôta-ku, Tokyo, Japan.

報 文

電着用塗料に関する研究 (第1報) UDC 667.634.4.087

三原一幸*・東 達弥*・行田干城*・福島隆康*

要 旨

電着用を目的として、防セイ力のきわめて良好な塗膜を得るためにエポキシ樹脂を原料とする塗料ビヒクルの合成研究を行ない耐沸騰水性が3.5時間の付着、光沢の良好なものを得た。

緒 言

1809年 Reuss¹⁾ によって、コロイド粒子の電気泳動性が発見されてより、この原理による金属の塗装や表面処理的なことが種々研究されている²⁻⁵⁰⁾。

しかしながら電着法に用いられる塗料を目的とした樹脂合成の研究はなく、油性系のものをエマルション化するか、あるいはエマルション重合法による樹脂液、その他水溶性アルキド樹脂、フェノール樹脂などが電着塗装実験に用いられているに過ぎない^{13,14,23,28,31,35,37,38,39)}。

そこで筆者らは金属に対する付着力、耐水性、耐薬品性がきわめて良好であるエポキシ樹脂を原料とする電着用塗料の製造研究を試みたので、その結果の一部について報告する。

本 文

通常エポキシ樹脂**としてはエピクロールヒドリンとジフェニロールプロパンとのポリ縮合反応によって得られるものが実用上最も多く用いられている。一般式は図-1のように示される。

図-1

昭 40. 2. 18 受理

* 大阪ワニス工業(株)東京研究所
東京都大田区仲蒲田 3-2

** 商品名、エピコート樹脂 (シエル化学社製)

ケトン、エステル、グリコールエーテルあるいはこれらとトルエン、キシレンなどとの混合溶剤などには可溶だが、水、アルコールなどには不溶である。

電着塗装法では、塗料粒子のイオン荷電が必須の条件となるから水、アルコールなどの極性溶剤類に溶解するかエマルション分散せねばならない。

エポキシ樹脂の水溶化法としては次のことが考えられる。すなわち、多塩基酸によるエステル化物のアルカリ塩で、この場合図-1におけるエポキシ基と2級アルコールとでは、エステル化速度はエポキシ基の方が大だから、樹脂/多塩基酸のモル比が1/1では、当然末端エポキシ基に対する付加エステルとなる。(図-2)

図-2

表-2

実験 No.	エポキシ 樹脂の種 類	原料配合割合 (モル/1モルエポキシ樹脂)						エポキシ樹脂一 脂肪酸反応物		最終生成物	
		脂 肪 酸			多 塩 基 酸			酸 価	エポキシ* 酸素(%)	酸 価	エポキシ* 酸素(%)
		ステアリ ン酸	オレイン 酸	リノール 酸	リン酸	ダイマー 酸	無水フタ ル酸				
1	(50 g) 1007	—	—	—	2 (3.2g)	—	—	—	—	19	0
2	1004	—	—	—	2 (6.1g)	—	—	—	—	52	0
3	1004	—	—	1 (7.4g)	2 (6.1g)	—	—	1	0.73 (0.74)	27	0
4	1001	—	—	—	2 (11.6g)	—	—	—	—	60	0.4
5	1001	—	—	1 (14g)	2 (11.6g)	—	—	1	1.0 (1.2)	46	0.1
6	1001	1 (14g)	—	—	2 (11.6g)	—	—	1	1.1 (1.2)	48	0
7	1001	—	—	—	—	1.5 (42g)	—	—	—	50	1.0
8	1001	—	—	1 (14g)	—	—	1.5 (11.1g)	1	1.0 (1.2)	57	0.8
9	834	—	—	1 (27.5g)	1 (11.3g)	—	—	1	1.8 (2)	61	0
10	834	—	1 (27.5g)	—	1 (11.3g)	—	—	1	1.8 (2)	68	0
12	828	—	—	0.2 (7g)	1 (14.3g)	—	—	3	5.1 (5.5)	65	—
13	828	—	—	1 (35g)	1 (14.3g)	—	—	2	2.1 (2.3)	70	0.4

注) エポキシ樹脂の量はいずれも 50 g *) 塩酸-ジオキサン法による
エポキシ酸素%の ( ) 内は計算値

ンを滴下しながら pH メーターを用いて pH 7.4~8.2 に
すると水可溶もしくはエマルジョンになる。その後さら
に水を加えて 25~50 % の不揮発分を含む水性液とし

た。これらの性状を表-3 に示す。

表-2 および表-3 の結果より、この方法では原料とし
たエポキシ樹脂の分子量が高い No. 1, 2, 3 では水単独

では溶解しない。しかしブタノ
ール、アセトン、セロソルブな
どの水可溶有機溶剤を添加する
と溶解する。

4) 軟鋼板に対する電着性

④ 実験装置

シリコン整流器 (交流側 100
V, 18 A, 直流側 6~75 V, 15
A) 電圧計 (100 V) 電流計 (1
A×3) ガラス槽 (タテ 16 cm,
ヨコ 21 cm, 高サ 26 cm), カ
クハン機, 温度計 (100° 1/1)
を用い, 図-4 のような装置を作
った。⊖極板, ⊕極板 (被塗装
物) には 0.8 mm 厚のみがき軟
鋼板を用いた。

⑧ 電着実験の結果

表-3 における 合成物の 水溶

図-3 (A)

図-3 (B)

図-3 (C)

液を用いて電着実験を行なった。なお実験 No. 1~3 のものにあっては水に不溶なので除外した。

③ 電圧の関係

実験番号 4, 5, 6, 9, 10, 13 を 3) の方法によって得た微アルカリ水性液を原液とし、これを蒸留水で不揮発分 10% となるように調製し、5 l 容ガラス槽中に 3 l 入れ電極間隔 15 cm, 温度 20°C, 定電圧法によって電流密度の変化を測定した。結果を図-5 に示す。

図-5 の結果より、得られた合成物の種類によって電圧低下の様相には相当差があることがわかる。また初期

電圧が低いと時間の経過による電流低下は、初期電圧の高いものよりはゆるやかであるが、一定時間の経過後はいずれも一般に初期電圧の高低には関係なくほぼ等しくなった。

④ 温度の影響

実験番号 5, 6, 9, 10 のものについて、不揮発分 10%, 5 l 容ガラス槽中に 3 l の塗料液を入れ、電極間隔 15 cm 定電圧 (30 V) 法によって温度の差による電流変化を測定した結果を図-6 に示す。

図-6 における実験結果では、温度による電流変化はさほど大きいものではない。いずれも温度が高いと電流は高くなる。しかし得られた塗面は温度が高いと粗となり、光沢性の平滑面にはならない。

⑤ 不揮発分の関係

実験番号 4 のものについて、不揮発物量の差による電流変化について検討してみた。実験方法は③と同じで定電圧 (30 V) で行なった。結果を図-7 に示す。

図-7 から不揮発物量が多くなると、初期電流は当然大であることが見られるが、電流の低下性は 15% を境界にして、やや異なることが見られる。塗面のなめらかさなどから考えてこの系の液では 15% 前後が限界

でこれ以下の濃度では塗膜がうすく、これ以上では次第に粗面であった。初期電圧の差、樹脂の種類によって当然これらのことは変る因子であるが、一定の実験条件下での電流曲線によっても最適の濃度を知ることができるといえる。

⑥ pH の関係

実験番号 9 のものについて、不揮発物量 10% で pH* の差による電流変化を実験方法③と同じ方法で定電圧 (30 V) で調べた。結果を図-8 に示す。

* 東亜電波社製 pH メーター HM-5'a 型

表-3

実験 No.	エポキシ樹脂の種類	pH	不揮発分 %	粘度 20°C	比重 20°C	外 観
1	1007	—	—	—	—	不 溶
2	1004	—	—	—	—	不 溶
3	1004	—	—	—	—	不 溶
4	1001	7.6	40	Z ₄	—	透 明 液
5	1001	7.8	25	U	1.048	乳白色液
6	1001	8.1	40	—	—	乳白色液
7	1001	8.0	40	N	1.025	透 明 液
8	1001	7.4	50	Z ₂	1.155	透 明 液
9	834	8.2	40	Z ₄	1.049	透 明 液
10	834	7.9	40	U	1.071	透 明 液
12	828	7.7	40	Z	1.064	透 明 液
13	828	7.4	25	X-Y	1.048	乳白色液

図-4

図-6 (A) 温度の影響

図-6 (B) 温度の影響

図-8 によると、pH 8.55 によるものがわずかに差があるのみで、pH 7.55, 8.1, 9.05 は同一である。すなわち pH の差による電流変化はアルカリ側では余り大きな差はない。

③ 有機溶剤添加の影響

実験 No. 4 のものについて、水溶性有機溶剤として、

図-5 (A) 電圧-電流の関係

図-5 (B) 電圧-電流の関係

図-7
不揮発分の関係

図-8 pH の関係

アセトン, メタノール, *n*-ブタノール, イソプロパノール, ブチルセロソルブを選び, 電着液中に混入された有機溶剤による電流変化を調べた。結果を図-9に示す。

図-9はNo.4樹脂の水性原液をまず水でうすめて15%とし, これに所定量の有機溶剤を加えた時の電流変化と電着塗膜を170°C・20分間加熱乾燥した時の塗膜付着量 (g/cm²) を示したものである。

図-9によれば, イソプロパノールをこの条件の実験下では, 12.5%添加したものが最も良好である。有機溶剤量が大きくなると, 電流変化が見られないのは, 金属面に樹脂分が十分に電着されないためである。また一般に

図-9 (A)

図-9 (B)

図-9 (C)

添加量が増加すると, 初期電流は必然的に小さくなる。このことから, 有機溶剤類の添加は, 水中に分散された樹脂分が水系より分離しないための安定剤としての意味と樹脂分のイオン性解離を抑制するためと, 電着塗面の凹凸をわずかに溶解して滑面にするために加えるのであるならば, きわめて効果的であることがわかる。

表-4 スローイングパワー性

樹脂 No.	7		9		13		水溶性フェノール樹脂	
	付着量 (g)	付着率 (%)	付着量 (g)	付着率 (%)	付着量 (g)	付着率 (%)	付着量 (g)	付着率 (%)
電着片 No. *								
1	0.040	89	0.122	93	0.151	103	0.168	128
2	0.047	103	0.138	106	0.146	100	0.130	99
3	0.047	103	0.137	105	0.148	101	0.125	95
4	0.047	103	0.128	98	0.143	97	0.116	89
5	0.046	102	0.128	98	0.143	99	0.116	89
不揮発分 (%)	10.1		10.5		10.3		10.0	
pH	8.0		7.6		7.4		7.4	

* ①極に近い試験片を(1)とした

図-10

① スローイングパワー性

実験番号 7, 9, 13 のものについて, J. R. Berry による方法を応用してスローイングパワー性を調べた³⁷⁾。す

図-11

表-5

樹脂 No.	電着 性	塗膜** の着色性	膜厚 (μ)	光沢	硬度 (鉛 筆)	屈曲* (2 mm ϕ)	ゴバン 目セロ テープ	耐沸騰水性
4	×	+	12	○	2 H	×	100/100	10分—(白 化)
5	△	++	14	○	2 H	○	100/100	10分—(白 化)
6	△	+	14	○	4 H	×	0/100	10分—(白 化)
7	○	++	13	○	2 H	×	100/100	200分—(軟 化)
8	×	+	15	○	2 H	×	50/100	120分—(軟 化)
9	○	+	15	○	2 H	○	100/100	40分—(白 化)
10	○	+++	14	○	4 H	○	100/100	25分—(白 化)
12	○	+++	12	○	2 H	○	100/100	200分—(軟 化)
13	△	+++	13	○	2 H	○	100/100	120分—(フクレ)

* × 不良, △ 可 ○ 良を示す

** + の多いほど濃色を示す。

なわち $50 \times 75 \times 0.6$ mm 鋼板 5 枚を 1 cm の間隔に垂直に並べ、導線で各々は連絡して⊕極とし、⊖極より 3 枚目の極板を⊖極との距離が 15 cm とし、52 V、3 分間の電着を行なった後試験片を引き上げ、蒸留水で十分に洗浄したのち、 150°C —30 分の加熱乾燥を行なった。なお参考のために後記の方法によって得られた水溶性フェノール樹脂をスローイングパワー性が良いとされているので同時に行なった。結果を表-4 に示す。また実験装置の略図を図-10 に示す。また電着中における電流変化

を図-11 に示した。

表-4 の結果によれば、いずれもスローイングパワー性は良好であると考えられる。

⑧ 合成物水溶液による電着塗膜の性状

不揮発分 10 % の水溶液により、30 V、2 分間、極間距離 20 cm、液温 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $0.8 \times 50 \times 150$ mm の軟鋼板による電着塗膜を十分に水洗した後、 170°C 30 分の加熱乾燥を行なったものについて、その性状を調べた。結果を表-5 に示す。

表-5 の結果より No. 7, 12 が耐沸騰水に対しては良好である。このうち No. 7 は No. 12 に比べて塗膜の着色性は少ないが、屈曲は弱い。電着塗装は主として下塗りとしての価値があるから、着色性はそれほど重要な因子とは考えられず、むしろ付着性と沸騰水に対する抵抗性の方が防セイの面からは重要であると考えられる。したがって No. 12 の合成物が電着用塗料としては良好であると考えられる。

5) 水溶性フェノール樹脂の合成

市販化学用フェノール、188 g と 37 %—ホルマリン 33 g とを混合し、1 l 容三口フラスコ中に入れ、20 % 酸化ナトリウム水を加えて pH 8.0 ~ 8.5 にし、加熱かきまぜを行なって $90 \sim 100^\circ\text{C}$ で 2 時間反応させると、淡黄褐色の粘稠液となる。ついでこのものに 10 %—塩酸を少量加えて pH を 4.5 とし、さらに水 400 cc を加えてかきまぜ、分液漏斗中に移して一夜間放置すると二層となるので、下層の水層部をとり去り、ついで樹脂層を 60°C の温水で 5 回水洗したのち、イソブタノール 100 cc を加えて溶解したのち pH 8.0 ~ 8.5 にアンモニア水で調整した水を加えて 50 % 水溶液とした。不揮発分 51 %、粘度 D-H、pH=8.0 樹脂の IR スペクトルを図-12 に示す。

6) 水溶性フェノール樹脂の電着性と合成物との混合による電着塗膜

⑤) によって得た水溶性フェノール樹脂水溶液単独のもの、およびこれを先に得たエポキシ樹脂系合成物のうち No. 8, 9, 13 を選び、不揮発分で 5/5, 7/3 (エポキシ樹脂誘導体/水溶性フェノール樹脂) 比に混合した水溶液について不揮発分 10 %, 30 V—1 分、液温 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、極間距離 20 cm で電着塗装を行ない、のち十分に水洗し、 150°C —30 分間の加熱乾燥を行なったものについてその塗膜の性状を調べ

図-12 水溶性フェノール樹脂の IR スペクトル

表-6

合成物の No.	混合比合成 物/フェノ ールR	電着 の 状態	光沢	着色性	硬度	ゴバン目 セロテー プ	耐沸騰水性
水溶性フェ ノール樹脂	—	◎	◎	+++	2H	100/100	30 分 (フクレ)
No. 8	5/5	△	×	++	2H	100/100	420 分以上
	7/3	△	×	++	2H	100/100	150 分 (フクレ)
	No. 8 のみ	△	×	+	2H	100/100	100 分 (フクレ)
No. 9	5/5	◎	◎	+++	2H	100/100	30 分 (フクレ)
	7/3	◎	◎	++	2H	100/100	30 分 (フクレ)
	No. 9 のみ	○	○	+	2H	100/100	30 分 (フクレ)
No. 13	5/5	◎	◎	++	2H	100/100	20 分 (白化)
	7/3	◎	◎	++	2H	100/100	30 分 (フクレ)
	No. 13 のみ	○	○	+	2H	100/100	15 分 (フクレ)

た結果を表-6 に示す。

表-6 の結果から電着性と その面の光沢, 付着性などはきわめて良好であることがわかるが, 沸騰水に対する抵抗性は, 水溶性フェノール樹脂は 30 分でフクレを全面に発生すると共に軟化されるので, 防セイ面から考えた場合実用性はない。No. 8 の樹脂で, 5/5 比に水溶性フェノール樹脂を混合して得た電着塗面の耐沸騰水性がきわめて良いのは, 通常のスプレー塗装用の場合, エポキシ樹脂/フェノール樹脂=8/2 比が大略として良好な塗膜になることから推定して電着速度がこの実験の場合, 合成物の方がやや早くなり結果的に上記 8/2 比に近似の樹脂組成になったためであろうと推定される。したがってこのような電着塗料液は好ましいとは考えられない。

文 献

- 1) Reuss, Mem. Soc. Imp. Nat Moskou, 2, 327 (1809); Encyclopedia Britannica, 6, 226.
- 2) S. E. Shepard, L. W. Eberlin, India Rubber J., 70, 21 (1925); Ind. Eng. Chem., 17, 711 (1925).
- 3) F. A. Elliott, Chem. Met. Eng., 33, 358 (1926); India Rubber J., 72, 32 (1926).
- 4) P. Klein, Trans. I. R. I., 4, 343 (1928); India Rubber J., 76, 874, 897 (1928); Rubber Chem. and Tech., 2, 278 (1929).
- 5) D. C. Henry, Proc. Roy. Soc., (London), A-133, 106 (1931).
- 6) A. Johnson, J. G. Mackay, Preprint of Paper Submitted at Paris Conf., June, 1931, 6.
- 7) J. G. Mackay, Rubber Chem. and Tech., 5, 232 (1932).
- 8) C. L. Beal, Ind. Eng. Chem., 25, 609 (1933); Rubber Chem. and Tech., 6, 537 (1933).
- 9) N. Budiloff, Kautschuk, 9, 1, 20 (1933); Rubber Chem. and Tech., 6, 422 (1933).

- 10) B. Dogadkin, D. Sandomirsky, Rev. Gen. Caout, 10, 17 (1933); Rubber Chem. and Tech., 7, 314 (1934).
- 11) D. F. Twiss, J. I. E. E., 75, 481 (1934).
- 12) C. F. Flint, "The Chemistry and Technology of Rubber Latex" Chapman and Hall, London, 1938.
- 13) W. P. Thompson & Co., Brit. Patent 455, 810 (1936) Page White & Farrer, Brit. Patent 496, 945 (1938).
- 14) H. C. Harmaker, Trans. Faraday Soc., 35, 279 (1940).
- 15) A. Gemant, Ind. Eng. Chem., 31, 1233 (1939).
- 16) Derjaquin and London, Acta Physico Chim., 24, 633 (1944).
- 17) G. C. Fink, M. Feinleib, Trans. Electro Chem. Soc., 94, 309 (1948).
- 18) Verwey and Overbeek "Theory of the Stability Lyophobic Colloid", Elsevier, 1948.
- 19) Hardy and Schulze, "Colloid Science" 109, Oxford, (1949).
- 20) S. A. Troelstra, Philips Tech. Rev., 12, 293 (1951).
- 21) A. Goffey, "Corrosin" U. R. Evans (1st. Ed).
- 22) T. D. Threadgold, Brit. Patent 716, 583 (1954).
- 23) V. J. De Santis, F. L. Hunter U. S. Patent 2, 711, 980 (1951).
- 24) J. J. Shyne, Org. Fin., 17, 12 (1956).
- 25) B. Roy, J. Indian Chem. Soc., 33, 253 (1956).
- 26) J. K. Thomson, U. S. Patent 2, 956, 937 (1958).
- 27) Haseltine Lake & Co., Brit. Patent 866, 780 (1961).
- 28) A. A. Thornton & Co., Brit. Patent 884, 797 (1961).
- 29) Reddie & Grose Brit. Patent. 899, 302 (1962).
- 30) Marks & Clerk, Brit. Patent 933, 715 (1963).
- 31) BISRA Report MW/c/18/61; Electroplating Metal Fin, 15, [4] 133 (1962).
- 32) J. P. Burden, V. M. Guy, Trans. Inst. of Metal Fin., 40, [3] 93 (1963).
- 33) Prod. Fin., 16, [4], 58 (1963).
- 34) Corrosion Tech., 1963 [4], 99.
- 35) Canad. Paint & Varn., 1963 [7], 61.
- 36) W. M. Sawyer, S. J. Rehfeld, J. Phys. Chem., 67, 1973 (1963).
- 37) J. R. Berry, Paint Tech., 27, [12], 13 (1963).
- 38) K. H. Frangen, Farbe und Lack, 69, 898 (1963).
- 39) J. R. Berry, Paint Tech., 28, [1], 24 (1964).
- 40) L. Tasker, J. D. Taylor, Paint oil and Colour J., 145 [3411], 457 (1964).
- 41) S. R. Finn, C. C. Mell, J. Oil and Colour Chemist's Assoc., 47, 219 (1964).

- 42) J. R. Berry, Paint Tech., 28, [3], 53 (1964).
 43) Prod. Fin., 17, [4], 75 (1964).
 44) Prod. Fin., 17, [7], 50 (1964).
 45) H. R. Crawford, Paint Oil and Colour J., 145, [3407] 249 (1964).
 46) E. Hahn, Ind. Lackier Betrief, 32, [5], 155 (1964).
 47) P. W. Sherwood, Paint Manuf., 34, (8), 49 (1964).
 48) G. Génin, Peintures Pig. Vernis, 40, (6), 387 (1964).
 49) Pailw Gaz. 120, 699 (1964).
 40) Machine Shop Mag., 25, 346 (1964).
 (1964年11月15日 化学関係学協会連合研究発表
 会中央大学にて講演)

色 材 協 会 誌 38 卷 8 号 (予 告)

報 文

- 超微粒子分散性銅フタロシアニン系着色剤の研究 (第4報) .....堀口正二郎
 (大日精化工業(株))

資 料

- うるしとエポキシ樹脂 .....永瀬 喜助
 ((株)斎藤商店)
 プラスチックコンパウンデング .....両角 栄一
 (大日本インキ化学工業(株))

文 献