微孔膜法による電着塗料の精製

UDC
667.634.4.087.064
:661.183-41The Refining of Electrocoat Paint by
Using Micropore Membrane

村田 和雄*・岩井 雅義**

MURATA Kazuo

IWAI Masayoshi

従来のイオン交換樹脂、イオン交換膜を使用する精製法に代って、隔膜法による精製を試みた。

この方法によれば、連続的精製が容易で、しかも塗料中に混入する低分子量の有害陽イオンおよび陰イオンを同時に除去洗浄でき、実用的な方法であることが判明した。

1. ま え が き

電着塗装は従来の吹き付け塗装法とことなり、多量の塗料が充テンされた電着槽に連続的に前処理を経た被塗物を浸セキするため、浴槽中の塗料組成は経時的に変化し、この液組成の管理の良否を決定するほどに重要な問題であることが知られている。

この液組成で問題となるのは、アミン、アンモニウムイオンなどの陽イオンおよび硫酸イオン、塩素イオン、リン酸イオンなどの陰イオンであるが、これらの諸イオンを微孔薄膜を隔膜として使用して高分子塗料溶液中から連続的に分離する方法^(*)を試みたので、本報ではこれについての概要と2、3の試験結果について報告する。

^(*)1. 特許出願中

2. 槽内塗料液の問題点

電着塗料は、一般に酸価 30 から 300 のポリカルボン酸を塗膜形成樹脂とし、このカルボン酸基の1部または全部をアンモニアまたは有機アミンで中和することによりエマルジョンまたは水溶性の状態水中に安定して存在させている。このポリカルボン酸—アミン—水の系に適当な方法で顔料を分散させ、その外に有機溶剤その他の添加剤が加えられている。

電着塗装によってアミンの1部または大部分は一般に塗料中に蓄積される。またサビ止メ前処理として被塗物は化成被膜処理工程を経て、塗料槽内に入るために化成

処理液中のリン酸イオン、硫酸イオン、亜鉛イオンなどのきょう雑イオンを持ち込み、これらが蓄積して塗料の再溶解、電解気ホウの増大をもたらし、塗装後の膜状態などに異常をもたらすことが知られている。この点で液組成の管理方法が塗装膜の良否を決定するものとして、重視されているわけである。したがって電着塗装は塗料再生装置を備えており、その方法としては、1) 陽イオン交換樹脂による方法。2) 電気透析による方法。3) 塗装の進行とともに蓄積されるアミンに対応してアミン濃度の低い塗料を補充していく方法などがある。

第一の方法は、陽イオンまたは陰イオンを、水素イオンまたは水酸イオンと交換するもので、再生剤を用いて定期的に再生する必要がある、連続操作がしにくい。

第二の方法は、イオン交換膜を介して電槽を配置し電位を与えて、イオンを電気的に移動させて、有害低分子イオンを選択的に除去する方法であるが、陰の電荷を有する高分子の塗料が交換膜表面に被膜を形成し、イオンの移動を阻害する。第三の方法では、アミン濃度の調整は可能であるが、ほかのきょう雑イオンの調整はできず補給時期は不連続であり塗料粘度が高く作業性が悪い欠点がある。

3. 隔膜法の特徴

われわれの行なった隔膜法は低分子イオンを透過するが、高分子イオンを透過しにくい微孔を有する薄膜の片に塗料溶液を、一方の側に水などの洗浄液を流動させ、きょう雑低分子の陽イオン、陰イオンとを同時に洗浄液中に移行させて、連続的に除去することができる。

したがってこの方法では効率的な精製が可能で、しかも槽内液組成を常に一定に維持できる利点のほかに装置がコンパクトである。

4. 隔 膜

隔膜としては再生セルロース、ポリビニルアルコール

昭 43.8.22 受理

* 湯浅電池株式会社研究開発部 大阪府高槻市

** 日本錬水株式会社研究部 川崎市久本鴨居町

酢酸ビニル樹脂フィルムなどの水溶液中で膨潤することにより、イオンの透過が可能になるような膜の使用も考慮されるが、このような膜はイオンの透過がおそくまた機械的強度、耐薬品性に劣り実用性に乏しいと考えられるため、われわれは特に液中で膨潤せず、かつ微孔径がいくぶん前記の半透膜よりも大きき耐薬品性の大きい微孔薄膜を使用した。この微孔薄膜は、湯浅電池が電池用セパレーターに開発したもので（商品名ユミクロン）0.1mm 以下の薄膜でも容易に作ることができ、また骨材を適当に選んでこれと一体とした薄膜が作成できる。またポリマー溶液の組成を変えることにより微孔径、ポロシティもいくぶんコントロールすることができ、孔径は数 100Å から 10 数 μ の範囲で変えることができる。膜材質としては、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、スチレン-アクリロニトリル共重合体などの各種熱可塑性ポリマーが選択できるが、ポリ塩化ビニルにおいて良好な膜が作られ、本試験では、これを使用した。ポリ塩化ビニルの重合度の膜性状にいくぶん影響を及ぼすが、特に膜強度に影響する。本試験では重合度 1000 のものを使用した。骨材としては、各種合成繊維より不織布、織布、スクリーン、打抜き多孔体やエックスパンディットプラスチックなどが利用できる。骨材の材質として

図-1 孔径分布曲線

は、不織布として、ビニロン、レーヨン、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミドがあり、布としては、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミド、ビニロン、ポリアクリロニトリル、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体などが適用できる。またスクリーンとしては、塩化ビニリデン、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、ポリエチレン、ポリアミドなどの材質が選択できる。骨材の厚みとしては、薄いもので 0.03mm 程度のものが得られ、これに微孔を形成させて 0.05mm 程度のものの作成が可能である。表-1 は代表的な骨材にポリ塩化ビニル膜を形成させた隔膜の諸特性を示したものである。また図-1 は、R-0101 の隔膜を水銀ポロシメータにより測定

表-1 各種ユミクロン隔膜の特性表

品 番	ベ ー ス	見掛厚 (mm)	破裂強度 ^{*5} (kg/cm ²)	抗 張 力 (kg)*6				電気抵抗*1 (Ω/dm ² /枚)	透気度*2 (sec/100ml/枚)	平均*3 孔径 r (μ)	孔 数*4 (個/cm ²)	Prosity (%) シート (微孔膜)
				乾		湿						
				タテ	ヨコ	タテ	ヨコ					
R-0501	ポリエステル	0.09	1.8	2.6	3.4	2.7	3.6	0.0007	65	0.5	3×10 ⁷	60 (90)
R-0101	不 織 布	0.09	2.1	2.5	3.7	2.7	3.2	0.0004	200	0.3	3×10 ⁷	55 (85)
R-0601	(H 8104)	0.09	3.0	2.8	4.1	3.0	3.9	0.0010	4000	0.1	5×10 ⁶	53 (80)
R-0120	360 D 50メッシュ	0.33	3.0	16.3		10.6		0.0008	200	0.3	4×10 ⁷	30 (75)
R-0620	サランスクリーン	0.33	5.5	10.7		11.5		0.0011	1050	0.1	10×10 ⁷	25 (70)
R-0507	ビニルクロリド	0.065	1.2	1.6	1.8	1.2	1.7	0.0017	120	0.4	9×10 ⁶	
R-0107	アクリロニトリル 共 重 合 物	0.065	1.3	1.8	1.4	1.5	1.1	0.0009	170	0.4	2×10 ⁷	
R-0607	不 織 布 (FT-2110)	0.065	1.4	1.8	1.4	1.5	1.3	0.0030	7000	0.1	1×10 ⁸	

注) *1: JIS C 2310 に準ず。 *2: JIS P 8117 に準ず。

*3, *4: 微孔を模型的に一定の直径を有する毛細管の集まりと仮定して *1 および *2 の電気抵抗値および透気度より算出した値。

*5: 空気圧による膜破裂の圧力。加圧速度 0→4 kg/cm² まで 40 秒。加圧面 37mm ϕ 。

*6: 幅 15×長さ 70 mm 試料の乾燥状態および湿潤状態（水分を含ませた状態）での抗張力。

した孔径分布図である。

5. 塗料精製実験

表-2 は市販のエマルジョンタイプの電着塗料で、リン酸鉄処理された被塗物を約2カ月間使用したあと（この間イオン交換はまったく行なわれず、約1タンオーバー経過）の塗面仕上り状態の劣化した塗料溶液を、某電気メーカーよりもらいうけ、これを試料として精製試験を行なった結果である。隔膜は表-1 ユニクロン R-0101 を使用した。試験装置は、旭硝子製透析槽 T-0b 型を使用した。隔膜の大きさは、有効膜面積で 2.09 bm^2 あり、これを27枚用いた。

一方より水道水を、 17 ml/sec. の流速で流し、もう一方より、上記の劣化した塗料（ 15 l ）を、 23 ml/sec. の流速で循環した結果は表-2 のとおりである。この処理液は、イオン交換処理とほぼ同等な比抵抗値ならびに電着塗面光沢が得られた。

表-2

	劣化塗料	隔膜 19時間 循環後	アニオン*1 交換処理	再生セルロース膜*2 16時間 循環後
pH	7.6	7.5	7.8	7.55
比抵抗	$\Omega \cdot \text{cm}$ 1390	1750	1800	1500
電着塗面 光沢	40	76	75	55

*1: 劣化塗料を陰イオン交換樹脂 (OH 形) で処理したもの

*2: 再生セルロース膜の膨潤時の微孔径は数 μm ~ $10 \mu\text{m}$ 。

写真-1 透析装置 T-0b 槽

つぎに市販電着塗料用樹脂（樹脂酸価 90、固形分 75%）の持つカルボキシル基の当量をトリエタノールアミンで中和して、水で希釈して 15% とした 15 l の塗料と、実験1と同種の隔膜を使用した装置を用いて24時間循環後、表-3の結果が得られた。

表-3

	循環前	循環後
pH	11	7.0
固形分 (%)	15	14.9

6. 隔膜法の問題点

膜の寿命性能に影響を及ぼす要因としては、微孔の目詰まりと膜強度が主なものと考えられる。本方法は、拡散透析であるために、目詰まりが生じにくいと思われる。

しかし顔料などの膜面への付着がどの程度生じるか、今後注目していく問題であり、もしあるとすれば膜材質との関係を明らかにする必要がある。本方法に用いられる隔膜は、高分子の塗料にたいして半透膜の性質を示すが、透析により洗浄水が塗料側にいくらか移行する。これを防止するために塗料側の圧力を洗浄液に比べて高くする必要があり、適当にこの間の圧力差をもたせることも有効な手段である。耐薬品性に関しては、溶解度の高い溶剤を塗料中に含む場合を除き炭素数1~4程度のアルコール類には、ポリ塩化ビニル膜で耐え得る。微孔径の大きさによって塗料の種類、特に水溶性塗料とエマルジョン形塗料で精製効率が異なることが予想される。本試験の供試膜の平均微孔径が、 0.5μ 程度と塗料高分子より大きいと考えられるのに、塗料高分子が洗浄液側にほとんど漏れないことは興味深いことである。また膜表面の平滑度は低分子イオンの膜面への供給、離脱の容易さに影響し、微孔の孔径はイオンの膜内拡散に影響し重要と思われる。

7. む す び

隔膜法による電着塗料の精製を行ない、良好な結果を得た。この方法によればアミンやリン酸イオンなどの低分子イオンを同時に連続的に除去することができた。

この方法では、膜の性質が性能を支配し、特に微孔径の孔径が重要な因子と考えられる。今後実用試験とともにこれら諸要因の効果の検討が必要と考える。以上