微孔薄膜による電着塗料の余剰アミンの除去*

UDC

667.644.4.087.067

Application of a Micropore Membrane to Removal of Amine from Electrodeposition Paint.

田 中 孝*・草 野 肇*・元 山 芳 彰*
TANAKA Takashi KUSANO Hajime MOTOYAMA Yoshiaki

要 旨

電着塗料中のアミン管理方法として、微孔薄膜の利用について検討した。

微孔薄膜を実験用電気透析槽に組込み、微孔薄膜の片側に約7%のエマルジョン形塗料を、反対側には一定量の水を循環させ、アミン、塗料固形分、水の収支を測定し、

- (i) 微孔薄膜 1m² 当たり 1 日で、約 50g のアミンが塗料から除去される。
- (ii) 塗料固形分の透過 (塗料のロス) は 1m² 当たり 1 日で、約 50g である。
- (iii) アミンは約 11 倍の速さで選択的に除去される。
- (iv) 以上の結果は、塗料および水のヘッド圧に関係なく、塗料側のヘッド圧を水側より 2m 高くすると、水の移動は塗料側から水側となる。

などの知見が得られ、塗料ロスの少ないこと、膜の化学的、物理的強度から考え、電着塗料の精製法として実用性のあることが明らかになった。

1. 緒 言

電着塗料は一般に酸価 30 から 150 程度のポリカルボン酸を樹脂成分として、カルボキシル基の一部または全部を有機塩基のアミンで中和後、これに顔料を分散させて、エマルジョンあるいは水溶化して水中に安定な状態で存在させている。

電着塗装は金属被塗物を固形分濃度 5 から 20% の電着槽に浸セキして、50 から 300V の直流電圧を数分間印加すると、電着塗料成分が被塗物上に析出し電着塗膜を形成して終了する。電着の進行に伴って、電着槽内の塗料は槽外に持ち出されるが、この際、アミンの大部分は、電着塗料成分が被塗物上に析出するときに、電気浸透的作用により、電着塗膜の外側に排出されて、電着槽内に蓄積する。槽内の塗料は電着塗膜となって消費されるから、槽内の塗料固形分濃度をある範囲内にバランスさせるために、塗料の補給を行わなければならない。この補給を建浴塗料と同等のアミン濃度 (塗料固形分 1

g 当たりに必要なアミンのグラム数) を有する塗料で行なうと、電着槽内のアミン濃度が増加することはよく知られている。

電着槽内にアミンが蓄積してくると、クローン効率が低下して、無効電流が増大し、電解気泡の発生を伴って電着塗膜の焼付乾燥後の平滑性を阻害する。また塗膜に再溶解が現われて、局部的に塗膜に段ができたりする。このような電着塗面の悪化は、電着塗製後の次の塗装工程にとって好ましい状態ではない。したがって電着塗料槽内のアミン濃度をある範囲内に管理して、電着塗装系を良好な状態に保つ必要がある。

2. アミン管理法の比較

現在行なわれているアミン管理は表-1 に示すように、陽イオン交換樹脂法、隔膜法、酸性塗料追加法が代表的なものである。陽イオン交換樹脂法は、電着塗料が実用化の段階に入った頃に活用され、現在でも行なわれている方法である。隔膜法では、電着塗料の高分子電解質という面に着目しており、原理的に興味のある方法である。酸性塗料追加法は、そのままでは水希釈性のない塗料を強制分散させる方法であって、電着塗料槽中のアミ

昭和 44.12.29 受理

* 日本油脂(株)戸塚工場技術部
横浜市磯区下倉田 296

ン濃度と槽外に持ち出される塗料中のアミン濃度との関係, いわゆる電着塗装の物質収支を定量的に把握するようになってから発達した方法である。

カケイオン交換樹脂法, 隔膜法がアミンを電着塗装系外に除去するのに対して, 酸性塗料追加法は系内でアミン処理を行なうことになる。

3. 微孔薄膜による拡散透析法

代表的なアミン管理方法は上に述べた通りであるが, われわれは電池用セパレーターとして開発された微孔薄膜を利用して, アミン管理を行なうことを検討した。

微孔薄膜は表-2 に示すようにポリエステル不織布を骨材質としたポリ塩化ビニルの膜からできている。孔数が 1cm^2 当たり $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8$ 個であるから, 微孔薄膜全体が毛細管の集合体と考えることができる。

本実験に使用した試作電着塗料は乳白色を呈しており, 表-3 にみるように, 粒径は 0.1 ミクロン以上と考えられるので, 平均孔径 0.07 ミクロンの薄膜を使用した。したがって塗料粒子は毛細管を通過し難く, アミン分子は容易に通過することができるという物質拡散を考えることができる。

4. 実験方法

4.1 実験装置

微孔薄膜は実験用小形電気透析槽に組みこんだ。図-1 に示すように, 微孔薄膜を境にして, 塗料-水-塗料-水……となるように室を構成する。塗料と水はそれぞれポンプで循環し, ヘッド圧を測定できるように, 回路にガ

MC : 微孔薄膜
組込膜枚数: 22枚
組込膜寸法: $160 \times 240 \text{ mm}$
(有効面積 $208 \text{ cm}^2/\text{枚}$)
構成室数: 10室
処理能力: $1.4 \sim 7.2 \text{ l/min}$

図-1 微孔薄膜槽の概略図

ラス管を取り付けた。

4.2 電着塗料

実験に使用した電着塗料はアクリル共重合体を樹脂ベースとしたエマルジョン形の試作塗料であり, 可溶化剤はモルホリンを使用した。塗料の特性値は表-4 に示すとおりである。

5. 実験結果と結論

循環水の側の変化を測定した。その結果, モルホリン, 塗料固形分, 水の移動が観察できた。図-2, 3, 4, 5 に示すとおりである。

結論として

(i) 微孔薄膜 1m^2 当たり 24hrs で約 50g のモル

表-1 アミノ管理法の比較

	陽イオン交換樹脂法	隔膜法	酸性塗料追加法
主な装置	イオン交換塔 (陽イオン交換樹脂) ポンプ, 再生剤貯槽	隔膜陰極 極液供給ポンプ タンク内面ライニング	高速回転ミキサー 流量計 フィルター
実用上の問題	<ul style="list-style-type: none"> 定常的なアミン管理を必要とする イオン交換塔を通して脱アミンを行なう 再生を必要とする 	<ul style="list-style-type: none"> 定常的なアミン管理は不要 電着と同時に脱アミンを行なう 再生不要 	<ul style="list-style-type: none"> 定常的なアミン管理を必要とする 酸性塗料を分散させて過剰アミンを中和 再生不要

表-2 微孔薄膜の特性値

ベース	見掛けの厚さ (ミクロン)	破裂強度* (kg/cm^2)	電気抵抗 ($\Omega/\text{dm}^2/\text{枚}$)	透気度 ($\text{sec}/100\text{ml}/\text{枚}$)	平均孔径 (ミクロン)	孔数(個/ cm^2)
ポリエステル不織布	90	3.0	0.0010	4000	0.07	$5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8$

* 破裂強度
 ○ 空気圧による膜破裂時の圧力を示す。
 ○ 加圧面直径 37 mm
 ○ 加圧速度 $0 \sim 4 \text{ kg/cm}^2$ まで 40 秒

表-3 電着塗料粒子の大きさと色相

粒 径	色 相
1.0 μ 以上	乳白色
0.1~1.0 μ	青白色
0.05~0.1 μ	半透明
0.05 μ 以下	透 明

表-4 塗料の特性値

項 目	
加熱残分	6.65%
pH	8.6
液比抵抗	1190 Ω cm(at 25°C)
アミン量	0.084g(モルホリン)/g·solid
顔料/樹脂	0.34
メラミン/アクリル	1/9

図-2 モルホリンの透過量

図-3 塗料固形分の透過量

ホリンが塗料から除去される。

(ii) 塗料固形分のロス は 1m² 当たり 24hrs で約 50 g である。

図-4 循環水の増減

図-5 循環水の液比抵抗の減少

(iii) 表-4 より塗料固形分 50g 当たりのモルホリンの必要量は 4.2g であるから $(50-4.2)/4.2=11$ 倍の速さでモルホリンが選択的に除去されるといえる。

(iv) (i)~(iii)は塗料および水のヘッド圧に関係がない。これは循環水の液比抵抗の変化が一定であることからいえる。

(v) 塗料のヘッド圧を水側より 2m 高くすると水の移動は塗料側から水側へとなる。

本研究は湯浅電池(株)村田和雄, 日本練水(株)岩井雅義の阿氏の協力を得た。ここに深識の意を表す。なお発表を許可された日本油脂株式会社に対し感謝の意を表します。

* 昭和 43 年 10 月 色材協会の秋期研究発表会(東京)にて発表