

自動車外装用水性ベース塗料の開発

Development of Water-based Base Paint for Automotive Exterior

技術開発部門
開発部 技術開発第二グループ
Technical Development Div. Development Dept.
Technical Development Group 2

技術開発部門
研究部 研究第二グループ
塗膜形成・塗装技術チーム
Technical Development Div. Research Dept.
Research Group2.
Film Formation & Application Technology Team



小野 彩花
Ayaka ONO



籠谷 天真
Takamasa KAGOTANI



渡辺 淳也
Jyunya WATANABE

要旨

近年、自動車塗装業界では、環境問題への対応策として、CO₂およびVOC (Volatile organic compounds: 揮発性有機化合物) 削減が盛んに行われている。その手段として、水性塗料の適用、塗装工程改善が大きな課題となっており、水性塗料開発および塗装工程改善への取り組みが行われている。

本報では、自動車外装材に適用可能な水性ベース塗料の開発、および当社設備での作業性条件の最適化および作業性幅(温度・湿度)の決定を行った。また、メタリックベース塗料における、アルミフレーク配向性と粘性挙動の関係性について考察した。

Abstract

In recent years, the automotive coating industry has been developing water-based coatings and improving these process to reduce CO₂ and VOCs (volatile organic compounds) as one of the issues for environmental progress.

This report describes the development of water-based coatings applicable to automotive body panels and various exterior parts, the optimization of workability conditions at our facilities, and the determination of workability ranges (temperature and humidity). It was also discussed the relationship between aluminum flake orientation and viscosity behavior in metallic base coatings.

1. 自動車塗装

現在、自動車塗装業界において、環境問題への対応策として、CO₂およびVOC削減が盛んに行われている。その手段として、水性塗料の開発、および塗装工程改善への取り組みが行われている。また塗装の改善だけでなく、インクジェットや金型内で塗装を行うインモールドコーティングシステム、フィルム加飾なども注目されている。

現在では自動車塗装ラインとして当たり前となっている「静電塗装」「回転霧化型塗装機(以下ベルガン)」は今から50年前の1970年頃から始まったとされ、1990年代には水性メタリックベース塗料が実用化された。また2007年には現在の自動車塗装の主流である中塗り焼付工程を削減した水性3WET方式が導入されたとともに、昨今新たな機能を有する水性塗料の開発やカーボンニュートラルの観点から、焼付工程の削減および低温化、さらにボディ/バンパー一体塗装系の導入についての技術検討が精力的に行われている。

塗膜構成中の上塗塗料のうち、ベース塗料の役割としては外観品質を担い、高い意匠性が求められる。塗色としては、着色顔料で構成されるソリッド色、アルミニウム片などの鱗片状光輝顔料を含むメタリック色に分類され、開発においてはこれらの色調を網羅する必要がある。また、自動車外装材にはボディ鋼板、アルミなどの金属素材およびバンパーやそのほかのプラスチック部品など、様々な素材が用いられる。本開発では、これらの自動車外装材にマルチに対応するベース塗料体系を想定し、各種外装部品に対応できる水性ベース塗料を開発した(表1)。

表1 開発塗料の適応範囲

基材	下層塗料	上塗塗料	
PP樹脂	水性プライマー	開発水性ベース	各素材専用溶剤クリヤー
ABS樹脂	水性プライマー		
	なし		
ボディ鋼板	電着+水性中塗り		
アルミ	粉体プライマー		

2. 塗料開発

2.1 基本設計

ベース塗料に要求される性能として、高い意匠性の他、外装用途に適応した強靱な塗膜耐久性と、プラスチックのような柔軟な基材上での物性を想定した柔軟性が必要となる。また、一般的に水性塗料の課題とされている耐水性などの基本物性に対しても、溶剤形塗料同等の塗膜性能が求められる。そのような性能を担保するため、主な樹脂として2種類を用いて塗料を設計した。塗膜物性の観点から、ウレタン樹脂である樹脂Aを選定、作業性の観点からアクリル樹脂である樹脂Bを選定した。これらの樹脂を塗色によって最適な割合で配合することによって、顔料濃度の異なるメタリック色、ソリッド色での物性、外観を確保している。

2.2 溶剤選定

水性ベースの基本物性を満足させるために、溶剤の選定を行った。溶剤の選定に関しては、樹脂との相溶性および安定性、基材付着性、耐湿性などを含む基本物性を担保可能な溶剤の選定を行う必要がある。これらの溶剤選定について、溶剤による下地との付着性および下地の侵食性との関係についての検討結果を報告する。

2.2.1 実験

水性ベース塗料の溶剤以外の基本配合に対して、溶剤a～eを添加し、塗料A～Eを作製した後、ABS基材上にベース塗料、溶剤クリヤー塗料を塗装し、付着性評価を行った。

2.2.2 評価方法

まず、溶剤のABS基材に対する侵食性の評価を行った。検討溶剤をABS基材に滴下し、室温で一定時間放置後、ふき取りを行いABSに対する溶解性の評価を行った。

塗膜の評価方法として、一次付着性は、クロスカット法(2mm幅、100マス目の残存数)にて確認した。耐湿

性については、50℃、95%RH条件下で72時間および240時間静置後、クロスカット法にて確認した。

2.2.3 結果と考察

評価結果について添加溶剤の沸点・ABSに対する溶解性および検討塗料の付着性を示す(表2)。

表2 各溶剤の性質と塗料性能

	沸点	ABS溶解性	付着性		
			一次	耐湿72hr	耐湿240hr
未添加	—	—	90/100	70/100	65/100
塗料A	低	変化なし	90/100	75/100	60/100
塗料B	高	やや溶解状態	100/100	100/100	100/100
塗料C	高	溶解状態	100/100	100/100	100/100
塗料D	中	膨潤状態	90/100	90/100	100/100
塗料E	低	膨潤状態	90/100	70/100	70/100

結果より、溶剤未添加の塗料については、付着性が不十分であったのに対し、ABS基材に対して、溶解もしくは膨潤する効果がある溶剤を添加することによって、一次付着および耐湿後の二次付着が向上する傾向が見られた。また、ABS基材に対して溶解による侵食性が強い溶剤がより付着性を向上させる傾向があった。これは基材表面を溶剤溶解または膨潤したことにより、付着性が向上したと予測できる。ただし、樹脂基材に対する侵食性を付与することによって基材割れを引き起こす場合が予測され、様々な下地樹脂基材への付着とその影響を考慮した溶剤種、添加量の選定が必要となる。

3. 作業性実験

3.1 作業性実験設備および装置

近年の自動車塗装は、生産効率を考えた産業用ロボットによる無人塗装や環境面を配慮した静電塗装による高塗着効率塗装が主流となっている。静電塗装の概要として、ロボット先端に取り付けた塗装ガン内で予め塗料にマイナスの電荷を付加し、塗装対象となる被塗物にアースを確保することで、マイナスへ印加された塗料は静電的に被塗物へ塗着する。そのため静電塗装は非静電塗装に比べ塗着効率を向上させることがで

きる。特に静電塗装の中でもベルガンは多くの自動車塗装ラインで実用化され、ベルカップと呼ばれるガン先端に装着された回転体が塗装時に高速回転し、遠心力によって塗料を微粒化できる仕様となっている。塗料はベルカップ中心から吐出されるため、実質的に吐出された液滴は遠心力によってカップ円周部へ移動する。ベルカップ円周部には同一幅の溝が形成されており、これによって同一形状の塗料液柱を生成し、塗装ムラなど、不具合が起りにくくなる仕様となっている。さらに、生成された液柱はシェーピングエアと呼ばれる非常に大きな流量の霧化エアで粒子化させるため、エアスプレーよりも微粒化効果が大きく、外観が良くなりやすい。ベルガンの塗着効率は約65～70%程度と高く、その他の利点として塗装面積が広いことや、比較的均一な粒子径の塗料粒子が生成可能なことが挙げられる。近年ベルガンの動向としては、吐出された粒子のシミュレーションやメタリック塗料におけるアルミ顔料の配向性など吐出から塗膜が形成されるまでの評価技術が注目されている。ベルガン以外の塗装機の動向としては、さらなる塗着効率の向上など、塗装工程改善およびコスト低減を目的とした塗装機が注目されている。

当社では2020年7月に、コーティング技術センター(Coating Technology Center : CTC)が設立され、温度・湿度を調整可能な液体塗装ブースや前述したベルガン、静電スプレーガン、低圧霧化ガンの3種の塗装ガンを備えた、液体塗装ロボットを配備しており、さらに液体レシプロ機、粉体塗装設備やインクジェットプリンター、インモールドコーティングシステムを完備している。また、液体塗装ブース、粉体塗装ブース、大型乾燥炉間がコンベアで繋がっており、実際の工場塗装ラインと同じ塗装条件が再現可能である²⁾。

3.2 実験条件の最適化

前述した通り、ベルガンはガン先端のベルカップの回転や霧化エアにより塗料の微粒化がなされている。これらに使用する回転数およびエア量が高いほど、塗料に与えるせん断力が強くなり、生成される液滴を変形、分裂させる作用が強まる。それによって、塗料粒子

はより微粒化し塗膜外観は向上する。しかし、吐出される塗料粒子が微粒化することによって、被塗物に塗着する前に飛散し塗着効率が減少する傾向にある。つまり、塗料の微粒化による塗膜外観および塗着効率の最適化は、塗料粘度や塗料固形分(NV)などの塗料性状および塗装方法によって調整する必要がある。

塗装パターンは通常のエアスプレーガンを例に取ると、ガン先中心から液柱となって吐出された塗料が、その周囲にある霧化エアにより微粒化され、左右から放出されるパターンエアによって押しつぶされるように被塗物へ塗着する。そのため、形成される塗装パターンは長楕円形状を形成しており、被塗物形状に合わせてパターン幅を変える仕様となっている。対してベルガンはベルカップの回転による遠心力でベルカップ円周部に液滴が生成される。生成された液滴は、ガン先端円周部から出されるパターンエア、および遠心力によってベルカップの縁まで移動し射出する仕様で、形成するパターンはドーナツ型になる。パターンエアおよび霧化エアの増減によるパターン形成への影響のうち、霧化エアの増加は塗装パターンが均一化された形状となり、パターンエアの増加は中心部が薄くなる傾向にある。

これらの傾向を基に実験条件の最適化を行った。

3.3 開発塗料の作業性

前述した設備および塗装機を用いて、開発した水性ベース塗料の作業性試験を行った。ベース塗料において重要とされる意匠性は、同一塗料でも、使用する塗装機や塗装条件によって大きく異なる。また、ベース塗料の塗色の中でも、鱗片状のアルミフレークが含まれているメタリック塗料では、角度によって反射光の異なる塗膜を形成し、メタリック感と呼ばれる意匠性を表現できる。高意匠なメタリック塗膜を得るためには、アルミフレークを均一に配向させ散乱光を抑えることが必要であり、塗装時の霧化、粘度変化、体積収縮の過程でアルミフレークの配向を均一に制御する。溶剤形塗料では、様々な沸点や蒸発速度の有機溶剤を組み合わせることにより、塗装時および塗装後の溶剤揮散・揮発に伴う粘度の変化を

調整し、アルミフレークの配向性およびタレ性を制御する。しかし、水性塗料の場合、溶剤変更による揮発性の調整ができないため、アルミフレークの配向制御には、高擬塑性の粘性挙動制御が必要となる。本章では、開発塗料のメタリック塗色の粘性挙動制御と作業性検討および塗装可能条件の最適化について報告する。

3.3.1 実験

粘性挙動制御として、(A)増粘剤による粘性挙動の制御を試みた。さらに、水性塗料において溶剤が粘性へ影響を及ぼすことが知られており¹⁾、(B)溶剤による粘度調整を試みた。

(A) 増粘剤による粘性挙動の制御

増粘剤として、アルカリ増粘剤、会合型増粘剤を使用し粘性調整を試みた。その他の増粘剤に関しては、安定性などを含む基本物性の観点から、粘性挙動の検討対象として除外した。検証のため、増粘剤f~iを樹脂、顔料などが含まれるメタリック塗料の基本配合に対して添加した塗料F~Iを調製した。この際、増粘剤f、増粘剤gについてはアルカリ増粘剤、増粘剤h、増粘剤iについては会合型増粘剤を用いた(表3)。また、表3中に塗料作製時の静置時の粘度上昇率について記載した。これらの塗料を塗装機に応じた粘度に調整し、エアスプレーで水平面へ塗装、またベルガンで静電塗装により垂直面へ塗装して得られた乾燥塗膜を用いて外観評価を行った。この際、垂直面の塗装についてはタレ性の評価も行った。

表3 検討増粘剤種類

	塗料	静置時の粘度上昇率
未添加	ブランク	基準
アルカリ増粘剤	塗料 F	高
	塗料 G	中
会合型増粘剤	塗料 H	中
	塗料 I	低

(B) 溶剤による粘度調整

塗料中の溶剤によって粘度調整を試みた。検証のため、溶剤j~mを樹脂、顔料などを含むメタリック塗料に添加した塗料J~Mを調製した。なお、溶剤j、kについては親水性溶剤、溶剤l、溶剤mについては疎水性溶剤を用いて実験を行った(表4)。

作製した塗料について、(A)と同様に評価した。

表4 検討増粘剤種類

塗料	添加種類	静置時粘度上昇率
ブランク	水	基準
J	親水性溶剤	中
K	親水性溶剤	低
L	疎水性溶剤	高
M	疎水性溶剤	中

3.3.2 評価方法

塗料の評価として、粘弾性測定装置(MCR-301: Antom-Paar社製)を用いて、25°Cでのずり速度依存性測定を行った。ずり速度0.1(1/s)、1(1/s)の際のせん断粘度を用いて、粘度変化する塗料の粘度値の比を表す、Thixotropic Index(TI値)を測定した。また塗装機からの吐出時を想定して、高シェアのずり速度1000(1/s)の状態から、塗着後を想定した低シェアの0.1(1/s)へ変化させた際の、粘度回復の挙動を評価した。この際の粘度は、400~500mPa・s程度に調整して測定を行った。また、(B)溶剤の検討に関しては、上記測定に加えて、溶剤を添加し塗料作製した後、25°C条件でせん断速度を0.1(1/s)から10000(1/s)へ変化させた際の粘度変化の測定および周波数1Hz、歪み0.01~100%における歪み依存性測定からtanδ(損失正接=損失弾性率G''/貯蔵弾性率G')を求めた。

塗膜外観の評価として、塗装時の粘度は塗装機に対応する最適の粘度で行い、膜厚は10μmとした。次に塗装ムラおよびアルミフレークの配向性の評価については角度色差計(BYK-mac I:BYK-Gardner社)を用いて、15°、25°、45°、75°、110°の明度(L*)を測定し、フロップインデックス(FI)を用いて評価した。FIの算出式を示す(式1)³⁾。

$$FI=2.69 \times (L^*_{15^\circ} - L^*_{110^\circ})^{1.11} / L^*_{45^\circ 0.86}$$

式1 FIの計算式

また、作業性については、垂直塗りのタレ性評価として、PP板に、直径10.5mm幅の穴を設け、発生したタレの長さを評価した。

3.3.3 結果と考察

(A) 増粘剤による粘性挙動の制御

各塗料における結果を示す(図3、図4)。図3に塗料F~IのTI値および塗膜形成後の目視での外観、色差計によるFI値、プレヒート後のタレの長さ、図4にベルガン塗装粘度でのレオメーター測定による塗料の粘度挙動を示す。

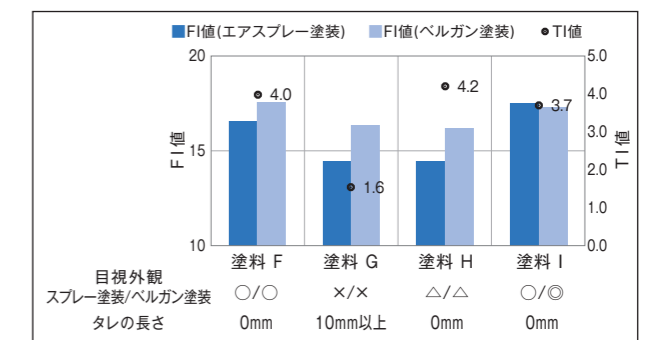


図3 試験結果

3)

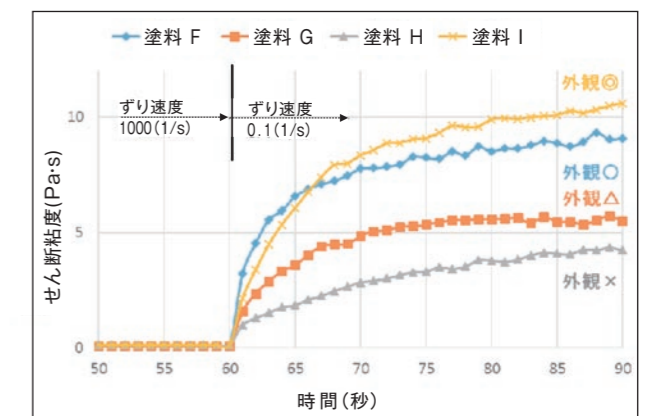


図4 塗料の粘度挙動

図3の結果から、エアスプレーとベルガンによるFI値の絶対量では差は見られたが、エアスプレーとベルガンでは同様の傾向が見られた。塗料評価、塗膜評価の結果からアルミフレークの配向性およびタレ性に関しては、塗料の粘度挙動に起因することが示唆された。TI値についてもアルミ配向性およびタレ性に影響を与えると考えられるが、TI値については本来のチクソトロピックの意味である時間依存性を含まない値であるため、TI値のみによってアルミフレークの配向性を決定できると断定するのは極めて困難である。水性

塗料の場合、溶剤形塗料と比較して塗着後のNV上昇が極めて遅いことが知られている。そのため、本結果の粘度挙動は、塗装直後を想定した数秒後までの粘度回復がそのまま乾燥後の塗膜外観へ寄与したと推察できる。

(B)溶剤による粘性調整

各塗料における結果を示す(図5、図6)。図5に塗料J~MのTI値および塗膜形成後の目視での外観、色差計によるFI値、プレヒート後のタレ長さ、図6にベルガン塗装粘度でのレオメーター測定による、せん断速度依存性の粘度回復を示した。その結果、添加した溶剤種によって、粘性挙動に違いが確認できた。塗料Jのクレーターに関しては、塗料塗着後の粘度回復が遅く、回復が起らないまま、塗装中の積層が起り、クレーターなどの外観不良が起こったと考えられる。しかしながら、塗料Jと塗料Kは図6で示した粘性挙動としては、類似の挙動を取ることが読み取れる。そこで塗着3分後の塗着NVを比較したところ、塗装時の塗料NVは同じであったが、塗料Jに比べて塗料Kは3%程度高い塗着NVであることがわかった。このことから、水性塗料の溶剤についても、塗料の粘度回復に揮発速度や塗装機より吐出される塗料粒子の微粒化効果を考慮する必要がある。

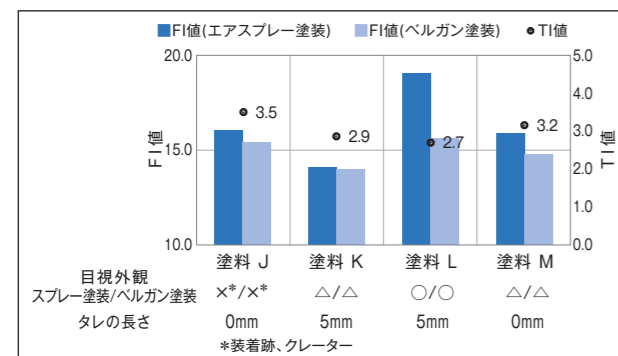


図5 試験結果

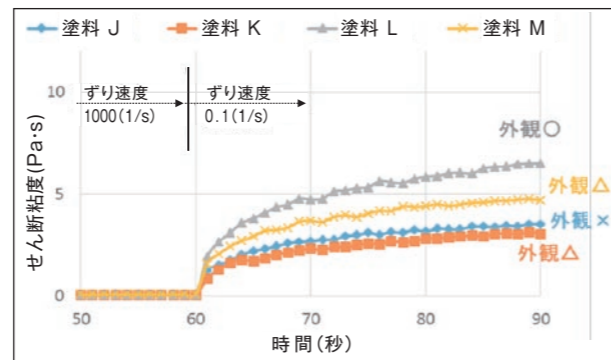


図6 回復粘度測定

次にひずみ依存性の結果を示す(図7)。この結果からひずみ依存性の測定において、FI値が高く、目視外観に優れる塗料Lのような塗料は、tanδの値が小さい弾性支配の傾向が見られた。

この目視外観に優れる塗料Lと目視外観の劣る塗料Jおよびブランク塗料を比較にせん断速度上昇時の粘度変化を測定した(図8)。塗料Lの方が、塗料Jと比較して、低シア時の粘度が高く、高シア時の粘度は低くなることを読み取れる。このことから、塗料Lの方が塗料Jと比較して微粒化が良好であると予測できる。これは、溶剤Iが溶媒である水中より樹脂界面に多く存在し、相互作用することにより、低シア時の粘度上昇に寄与し、緩やかな相互作用がシア上昇時に切れることで高シア時の粘度下降が起こったと考えられる。このことより、塗着時の回復粘度だけでなく、微粒化が塗膜外観に寄与していることが示唆された。

これらの結果から、溶剤選定は2章で述べた物性に対して溶剤の与える影響と、粘性に与える影響の両方の観点からの選定が必要となる。

4. まとめ

今回様々な下地への付着性を有する自動車外装用水性ベース塗料の開発を行った。塗料配合として、樹脂選定と比率の最適化、溶剤選定による物性確保、増粘剤や溶剤を用いた粘性調整の手法により塗料を開発し、温度湿度に対する塗装可能範囲を設定した。本開発で得られた知見は、自動車分野のみならず、環境対応の観点から、様々な分野で活発に進んでいる塗料の水性化に活かされると予測できる。

5. 引用文献

- 1) 佐野秀二, 大柴雅紀, 石原真興: DNTコーティング技法No.3, (2003)
- 2) 塗料事業部門, 技術開発部門, スペシャルティ事業部門: DNTコーティング技報No.20, (2020)
- 3) Hans-Joachim Streitberger, Karl-Fredrich: Automotive Paints and Coating, P181(2008)

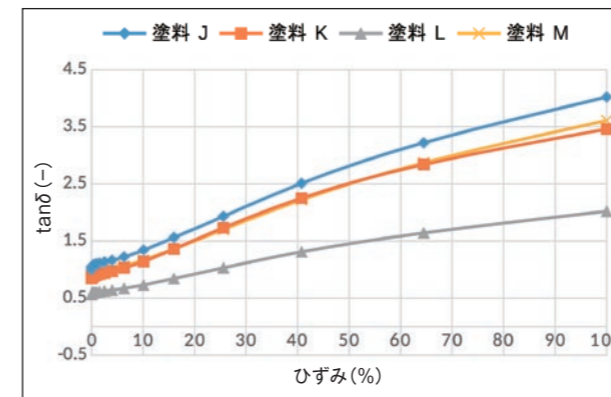


図7 ひずみ依存性

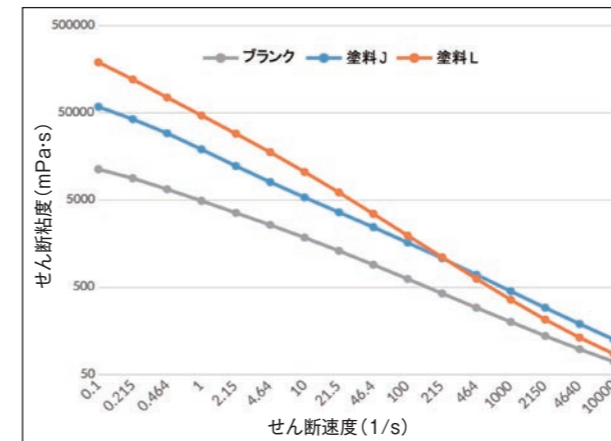


図8 せん断速度上昇時の粘度変化(せん断速度依存性)

3.3.4 開発塗料の作業性

前述の手法を用いて最適化した水性ベース塗料について、作業性幅を決定した(図9)。

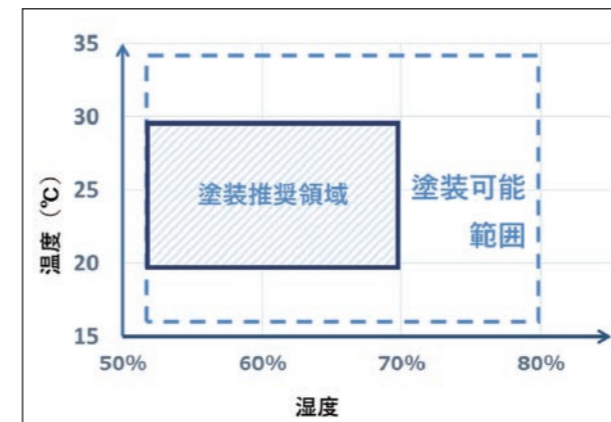


図9 開発メタリック塗料の塗装可能範囲