

自動車用塗料の最近の進歩

解説

増渕 洋一*・宮本 祐三*2・大住元 博*3

Recent Progress of Automotive OEM (Original Equipment Material) Paints

Yoichi MASUBUCHI, Yūzō MIYAMOTO and Hiroshi OHSUMIMOTO

1. ま え が き

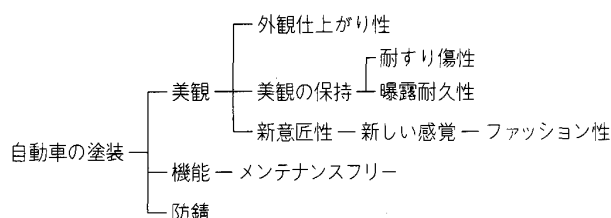
今日のモーターリゼーションの時代においては、自動車の塗料に対する要求機能は高度であり、かつ多岐にわたっている。自動車の塗装の目的を簡単にまとめると表1のようになる。多数の自動車の世界の隅々まで走っている現在、気象条件もさまざまであり、走行する条件もさまざまである。従って自動車の保護も、その要求は極めて高度なものである。また感性の世の中と言われる時代の今日、人々の感覚もまたさまざまであり、美観の保持、新しい意匠性、メンテナンスフリー等とこれまたさまざまな要求になってきている。ここに自動車塗料を電着塗料、中塗塗料、上塗塗料に分けて、おのおのについて、現在の状況をまとめ、今後どのような方向にいくのか等に言及する。

2. 電 着 塗 料

2.1 一般状況

自動車の下塗りの変遷、カチオン電着塗料が生まれてきた背景は既に多くが語られている。従ってここでは現在のカチオン電着塗料の問題点、市場のニーズについて

表 1 塗装の目的



主に触れ、今後の技術的な方向についてまとめる。カチオン電着塗料が、自動車用塗料として導入された初期の頃の市場からのニーズは、防錆力の向上につきると言っても過言ではなく、その防錆力の高さが、その時期の市場のニーズに極めて良くマッチし、カチオン電着塗料の導入は急速に進み、自動車車体の防錆向上の大きな要因となったことは言うまでもない。カチオン電着塗料が市場に定着した現在、市場からは種々の性能向上の要求が出てきている。初期の頃のカチオン電着塗膜は高度な防錆能を得るために、塗膜は強靱であった。強靱であること、すなわち塗料の内部応力が大きいために、亜鉛めっき鋼板の使用が増えるに伴い、亜鉛めっき鋼板に対しての付着性(温水浸漬後の2次付着性)の向上が問題にされるようになってきた。これを改善するためには、鋼板の改善、化成被膜の改善の寄与率が大きいものであったが、塗料の面からは、塗膜中に残留する応力を小さくする方策をとり、樹脂に直鎖部を導入し骨格から改善した。鋼板、化成被膜、塗料の三者の改善があいまって、防錆鋼板への適性が向上し、全体の防錆が飛躍的に向上した。カチオン電着塗料の基本的な性能は防錆にあるが、市場からの要求は多様化し、基本的な性能を維持または向上させつつ、その要求は多岐にわたるようになった。その中で、最近の市場からの要求の主な点の3点1. 高耐候性、2. 低温硬化性、3. 端面防錆について、その現状、将来について述べる。

2.2 高耐候型カチオン電着塗料

自動車用プライマーとしてのカチオン電着塗料の性能に耐候性が要求されるようになった。通常、カチオン電着塗料はエポキシ樹脂を主体としているため、耐候性が良くない。性能上の不具合としては、光沢保持性が悪く

平成元年3月2日受付 (Received Mar. 2, 1989) (依頼解説)

* 関西ペイント(株)自動車塗料本部研究部専門部長 (R & D Department, Automotive Finishes Division, Kansai Paint Co. Ltd., 4-17-1 Higashiyawata Hiratsuka 254)

*2 関西ペイント(株)自動車塗料本部研究部第2グループ専門課長 (No. 2 Group, R & D Department, Automotive Finishes Division, Kansai Paint Co. Ltd.)

*3 関西ペイント(株)自動車塗料本部研究部係長 (R & D Department, Automotive Finishes Division, Kansai Paint Co. Ltd.)

Key words : automobile ; coating ; O. E. M ; CED ; surfacer ; topcoat ; improvement ; anticorrosion ; chipping.

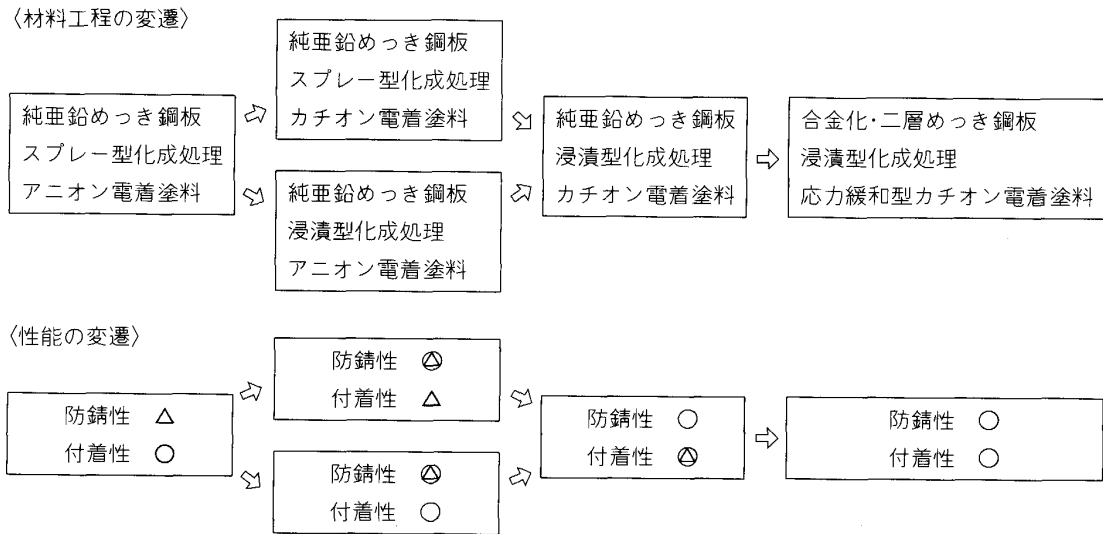


図 1 材質・工程・性能の変遷

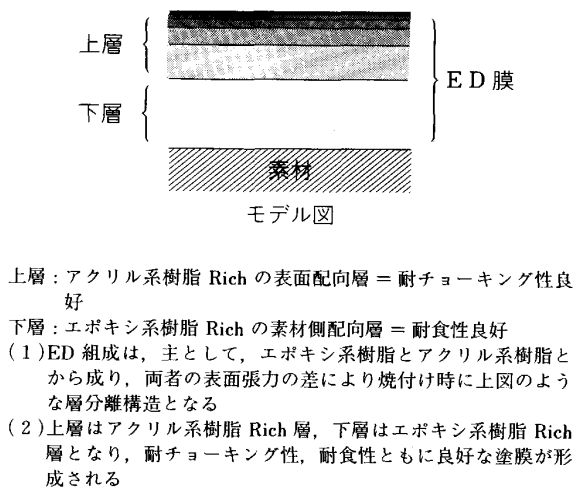
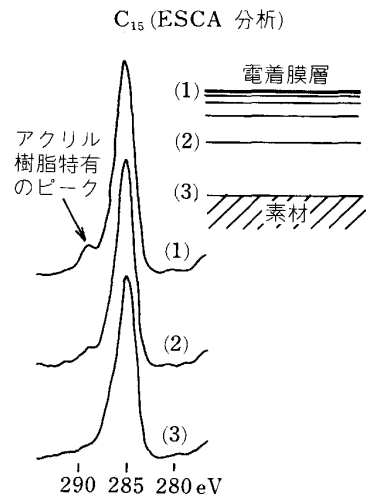


図 2 複層膜形成 ED 塗膜



(注) ESCA 分析：X 線電子分光分析 (XPS)
 図 3 設計思想の証明 (層分離構造)

また条件によっては 2 コート塗装系で層間はくりの可能性もある。このような事実から、市場より改善要求が出ているのである。

これに対する塗料設計の考え方としては、一つのカチオン電着塗膜の中に複層膜を形成させ、上層と下層の材質を変えることにより、上層と下層のそれぞれに耐候性と防食性を機能させる。前述のようにカチオン電着の主な組成はエポキシ樹脂であり、これにアクリル樹脂成分を加えたものである。通電によって析出した塗膜は、焼付け時に塗膜が硬化する前にいったん熱流動する。その時に両者、すなわちエポキシ樹脂とアクリル樹脂の表面張力の差によって、図 2 のように二層分離構造となる。上層はアクリル成分で耐候性を機能し、下層はエポキシ成分で、高い防錆性を示す。図 3 は光電子分光分析 (ESCA) によって、2 層の構造を証明したものである。すなわち、電着塗膜の断面を表層 (1)、中間層 (2)、

表材との界面に近い層 (3) とすると、塗膜のアクリル成分の濃度勾配ができ、表層にいくほど、アクリル成分が多くなり、塗膜に耐候性を賦与する。ESCA 分析でのアクリル樹脂特有のピークが表層へいくほど大きくなることで証明されている。図 4 は、電着塗膜単独の耐候性試験による光沢保持性を確認したものである。この図によると、耐候性カチオン電着塗膜の光沢保持性がアニオン電着塗膜の保持性を上まわることができた。アニオン電着塗膜の光沢保持性は曲がりなりにも市場で実用されてきたものであるが、カチオン電着に代わってから、この光沢の低下が問題となっていたものである。

2.3 低温硬化型カチオン電着塗料

現在市場で一般に使用されているカチオン電着塗料は焼付乾燥条件として 170~180°C × 20~30 min である。種々の改善要求の一つに焼付条件の緩和がある。これは

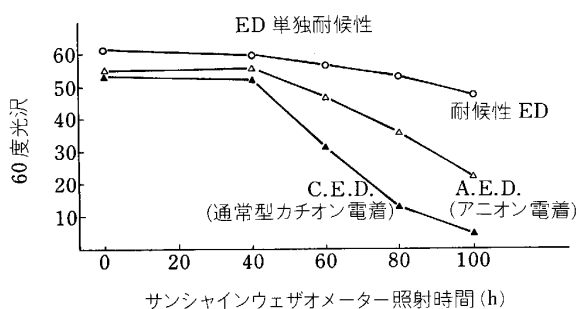
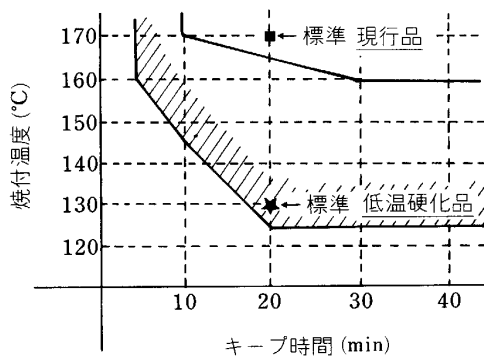


図 4 耐候性(サンシャインウエザオメーター)による促進耐候性



適正焼付条件と加熱減量を図7と図8に比較する
図 6 適正焼付範囲

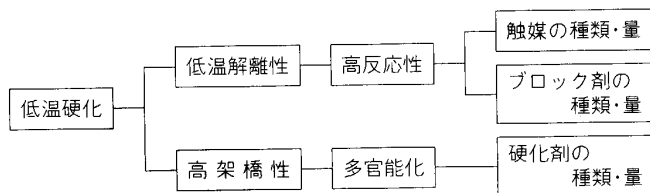


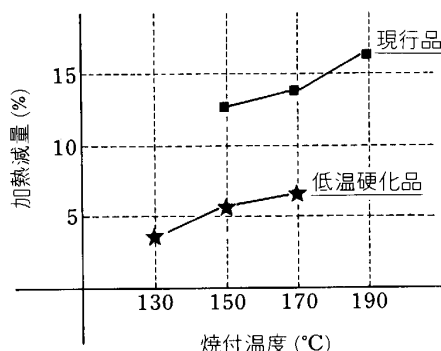
図 5 低温硬化性への技術的考え方

省エネルギー、焼付け時に発生するやに・すす成分の減量(ランニングコストの低減、環境問題等)などに対する要求、また昇温の遅い被塗物での乾燥性と性能の確保等である。現時点では 120~140°C×20 min くらいの焼付条件に適合できるものまで開発されてきている。自動車ボディに使用している鋼板に焼付硬化(BH)型ハイテン鋼があるため、当面は部品や厚板物などに使用が限られるものと思われる。

低温硬化の考え方をまとめてみる。エポキシ樹脂を基体樹脂としたウレタン硬化型が主流であり、基本的には通常型カチオン電着塗料と同じ方向のものであるが、図5に示したように、高架橋性を得るために特殊な材料を導入し、またその他触媒の選択、使用法等を改善し、低温硬化でありながら、十分な浴安定性、十分な仕上がり性を得ている。図6に見られるように、低温硬化型カチオン電着塗料は電着塗膜の焼付時間と焼付温度の関係が、通常型電着塗料の焼付範囲に比べ、温度も低く時間も短くて硬化する。また、もう一つの特長として加熱減量が少ないことが挙げられる。図7は電着塗膜を炉内で焼付けた時に、炉内で揮発して飛散する塗膜成分が少ないことを意味する。加熱減量が多いということは焼付炉内を汚したり、大気汚染の原因にもなるものであり、また、塗料使用量のランニングコストが高つくことにつながるものである。しかも品質は通常型カチオン電着塗料に劣らない。以上記したように低温硬化型カチオン電着塗料は実用化されてきている。

2.4 端面防錆型カチオン電着塗料

カチオン電着塗膜は一般面の防錆には優れているが、端面の防錆に問題がある。近年、市場からは、端面の防



現行品 170°Cの加熱減量に比べ低温硬化品は
130°C→約70%減
150°C→約60%減
と良好(前処理 105°C×3h)

図 7 加熱減量

錆の向上について、強い要求が出ている。防錆鋼板の使用、工作法の改善等で向上の方策はあるが、ここでは、塗料の方からのアプローチについて記してみる。塗料からのアプローチは、二律相反する二つの性質をどのようにバランスするかという極めてむずかしい問題である。一方では仕上がり外観を今以上に向上させ一方では端面の錆を抑えるという二つの現象が相反している性質なのである。外観を良くするには焼付け時の塗膜の熱流動性を良くし、塗膜をより平滑にするように心がけなければならない。また端面のカバーを良くするためには、逆に、焼付け時の塗膜の熱流動を抑えることが必要である。従って、端面のカバーを良くし、しかも仕上がりを良くするには、方策としては、単に電着塗膜の改善のみならず、鋼板からのアプローチ、またその上の中塗り、上塗りなどの面からのアプローチなどが、あいまって達成できるものとする。

端面防錆の向上は、前述したように、焼付け時の塗膜の熱流動を抑えることにある。熱流動の要因を推進力と抵抗力の二つの要因に考え、その原理から、端面被覆の方策は、図8のように考えることができる。主要因とし

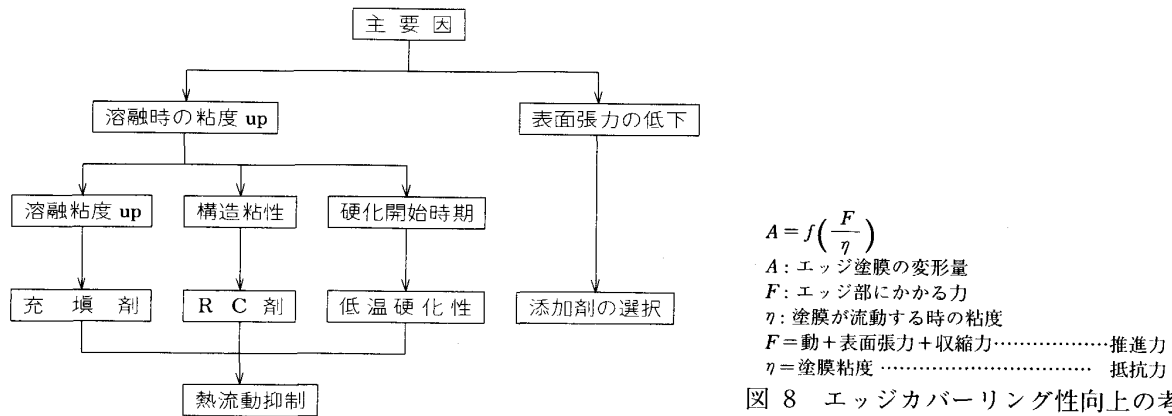


図 8 エッジカバリング性向上の考え方

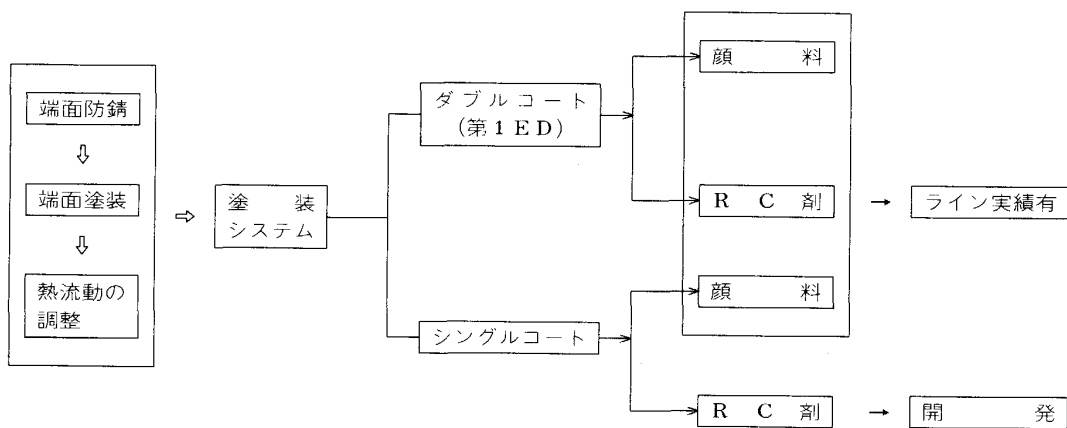


図 9 端面防錆の向上の方策

て、熔融時の粘度低下の抑制と、表面張力の低下の二つが挙げられるが、実験結果からは前者が支配的であり、方策の主眼は熔融時の粘度を上げることで対処することになる。熱流動の抑制と塗面の平滑性の両立は、前述したようにむずかしい問題であるが、いかに両者のバランスを取るかが問題である。現時点の端面防錆の方策は図9のようであり、顔料分を増加させて、熱流動を抑制する方式のシングルコート、ダブルコートの電着塗装は既にラインで使用されている。それぞれの目的に応じ、各ラインは順調に流れているが、自動車のボディーラインに適用するには、後述されるような違った方策（中塗り、鋼板の改善など）を必要とするなど、まだ検討の余地がある。自動車ボディーのラインに適用するためには、水平面の仕上がり性、3コートの仕上がり性、また現有設備の大幅な改造なしに使うことができるようにしなければならない等、いろいろの制約がある。これらを考え合わせると RC 剤（熱流動コントロール剤）を用いてのシングルコートの方式が焦点となってくる。RC 剤を用いるシングルコート系での自動車ボディーラインへの適用でも、前述したように単に電着塗膜の改善だけでは外観仕上がり性の確保はむずかしく、鋼板の改善、中塗塗料の改善、またある時には塗装工程にも手を加えること

が必要かもしれないなど、種々の要因を解決し、系として向上させる方策が必要となるものと思われる。（図10参照）

3. 中 塗 塗 料

3.1 一般状況

中塗りは鋼板のサンダー目、ダル目などの凹凸を埋め表面を平滑にし、上塗りの平滑性、光沢感を向上させる。また、石跳ねによる衝撃エネルギーを吸収し、塗膜損傷を小さくして錆を防止し、また上塗りを通過した太陽光線を遮断して、カチオン電着塗膜の耐候劣化を防止するなどの役目を果たす。これら中塗機能は、数年前からいっそう重視されるようになり、それ以前約 25 μm だった中塗膜厚は最近では 35~40 μm が標準的となっている。中塗塗料材質はポリエステル樹脂/メラミン樹脂系が主流で、若干量のエポキシ樹脂併用の場合もある。塗装はミニベル型静電塗装機で自動塗装され、塗着効率は約 90% で塗料ロスは少ない。乗用車一台当たりの中塗塗料使用量は、約 1.4 kg（膜厚約 35 μm）であり、内板色塗料（エンジンルーム、ラゲッジルーム用カラーエナメル）と併せて約 2 kg/台である。

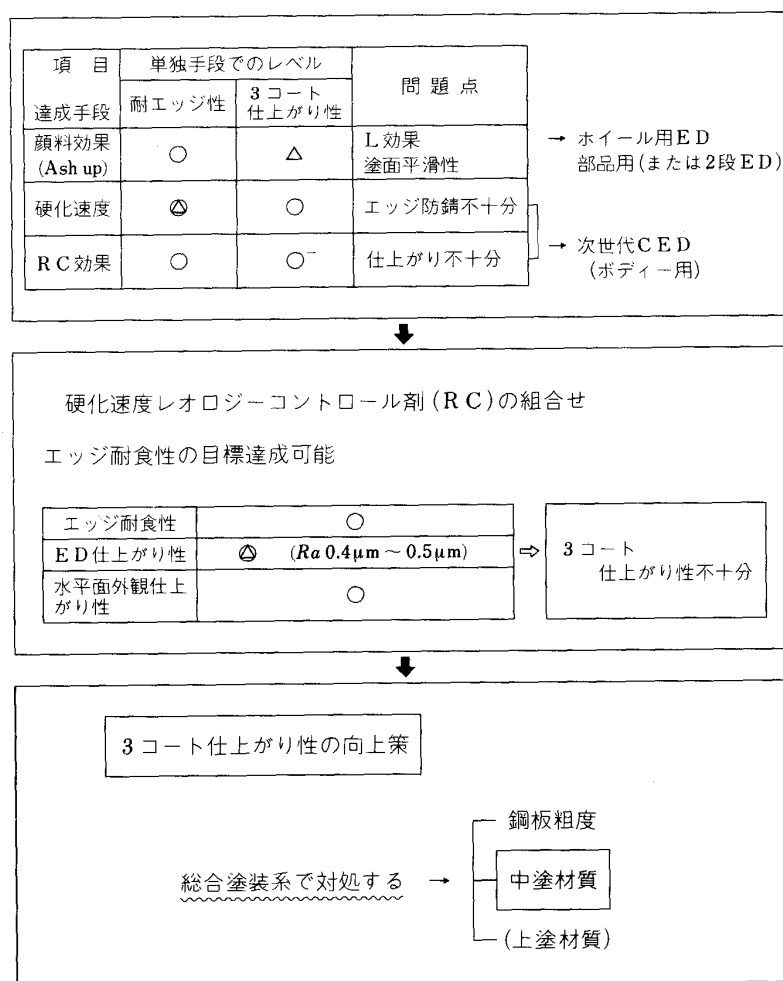


図 10 端面防錆と仕上がり外観両立への方策

3.2 外観塗装品質と中塗り

上塗塗装で最高の平滑性、光沢感を引き出すには、それに先立つ中塗塗膜の平滑性が優れている必要がある。図 11 にダグ鋼板-電着-中塗り-上塗り各工程膜の3次元粗度のプロフィールを示す。電着膜の粗度はまだ粗く、したがって中塗りは高度の下地粗度隠ぺい性 (Filling-power) をもつ必要がある。そのために、塗料のハイソリッド化が不可欠である。下地隠ぺいには当然、厚膜化も大きく寄与する。高級車では中塗り2回 (第1, 第2中塗り) 塗装のケースもある。中塗りは 140°C で約 30 min, 加熱硬化されるが、ここで架橋反応が不十分だと、上塗塗装時の溶剤で中塗塗膜が膨潤し、上塗りの光沢、鮮映性が低下する。

3.3 高度下地粗度隠ぺい中塗り (高仕上がり中塗り)

この中塗りは、高揮発分領域でのレベリング性向上、体積収縮低下を主な手法として開発した高仕上がり中塗りである。現在高級車に適用されている中塗り2回塗装方式を、中塗り1回で達成することが狙いであるが、鋼板端面防錆力向上を目的としたエッジカバー電着塗料用の専用中塗りとして、大きな効果が認められている。エッ

ジカバー電着塗膜は通常の電着塗膜と比較して、塗面の微小凹凸が大きく、高度な下地粗度隠ぺい中塗りを使用しなければ乗用車の塗膜外観品質は得られない。図 12 はエッジカバー電着～下地粗度隠ぺい中塗りの2次元表面粗度チャートを示したもので、電着塗面の粗度が大きいにもかかわらず、中塗り面では通常塗装工程と大差のない表面粗度になっていることが確認できる。

3.4 耐チップング性と中塗り

北米、北欧では冬期に道路凍結防止のため多量の岩塩、砂利が散布される。そこを高速走行する車は、車がはね上げた砂利などを車前部に高速で受け、塗膜剥離や錆が発生する。これをチップングと呼んでいる。良好な耐チップング性を保つには、塗装系のどこかの層で石の衝突エネルギーを吸収・拡散させる必要がある。その塗膜物性は高伸び率、高破断仕事量形が必要である。電着塗膜は防錆性、上塗りは光沢、耐候性、耐汚染性を専心追求する結果、剛直で伸び率の低い (3~5%) 塗膜になってしまう。したがって、耐チップング性は中塗りでカバーせざるを得なくなる。-20°C ~ -30°C の低温域で石の衝突エネルギーを吸収・拡散するためには、中塗塗膜の物

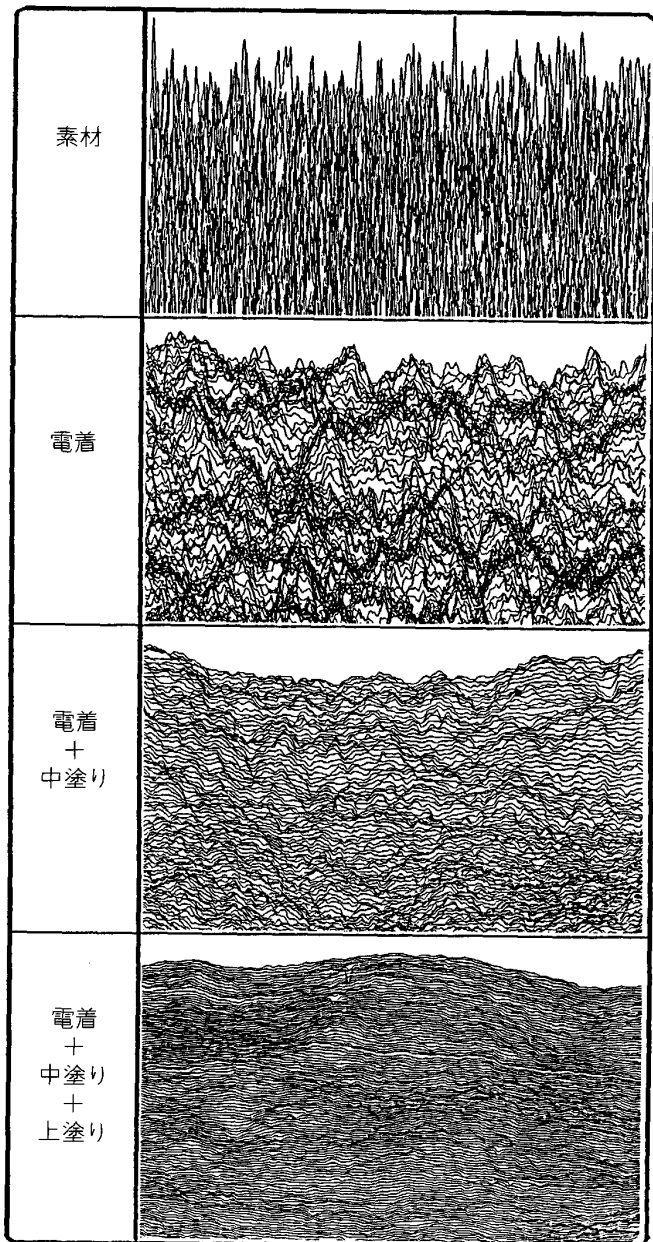


図 11 ED-中塗り-上塗り-工程での 3次元粗さ

性は極めて軟質にする必要があり、その結果上塗り仕上がり性が低下するという問題があった。そこでチッピングのダメージを受けやすい部位のみに軟質・高物性の耐チッピングプライマーを塗装し、次いで中塗りを塗装することで耐チッピング性と高仕上がり性を両立させる工程が考えられている。

3.5 不凍型耐チッピングプライマー

従来のポリエステル/メラミン樹脂系の塗膜の伸び率は 20°C では 50~100% の値を示すが、-20°C の低温ではわずか数% の値となり、塗膜は硬く脆い凍結した

	A	B
電着		
電着 + 中塗り		
電着 + 中塗り + 上塗り		

A : 通常塗装工程
 B : エッジカバー電着~下地粗度隠ぺい中途工程
 B工程のエッジカバー ED の表面粗度は通常 ED と比較して極めて大きい。下地粗度隠ぺい性の良好な中塗りを使用することで通常工程と同程度の中塗り面を得ることができる

図 12 電着・中途塗料品質と表面粗度

状態になっている。このような状況ではチッピングによる衝突エネルギーは直接鋼板に達し、大きな傷跡になってしまう。新しく開発した不凍型耐チッピングプライマーは、図 13 に示したように -20°C においても約 300% の伸び率があり、低温チッピングにおける衝突エネルギーをプライマーの層内で吸収するため良好なチッピング性を示す。

4. 上 塗 塗 料

4.1 一般状況

モータリゼーションの成熟期にある現在、塗装の質感色彩感は自動車のイメージ、商品性を左右するほどに重要性を増している。40~50 μm の薄膜であるが、仕上がりが外観・耐候性のほか、塗装において最も多岐にわたる高性能を要求される。

上塗塗膜に要求される基本性能は高光沢と耐候性である。開発~実用化の各段階で耐候性の確認を取っているが、現在の塗膜は自動車の平均保有年数（登録から廃車になるまでの期間）の 8 年は十分にもつ品質となっている。仕上がりが外観は鋼板から上塗りまでの各工程・材質の改良により着実に向上しつつある。新車の状態を長期間維持し、メンテナンスフリー塗膜を実現することが今後の課題である。

4.2 仕上がり外観

自動車メーカーの協力を得て、自動車の初期塗装外観品質（鮮映性）の調査を 1981 年以来 2 年ごとに実施してきた。調査結果を塗料開発にフィードバックし、また、その効果を把握するのが目的である。

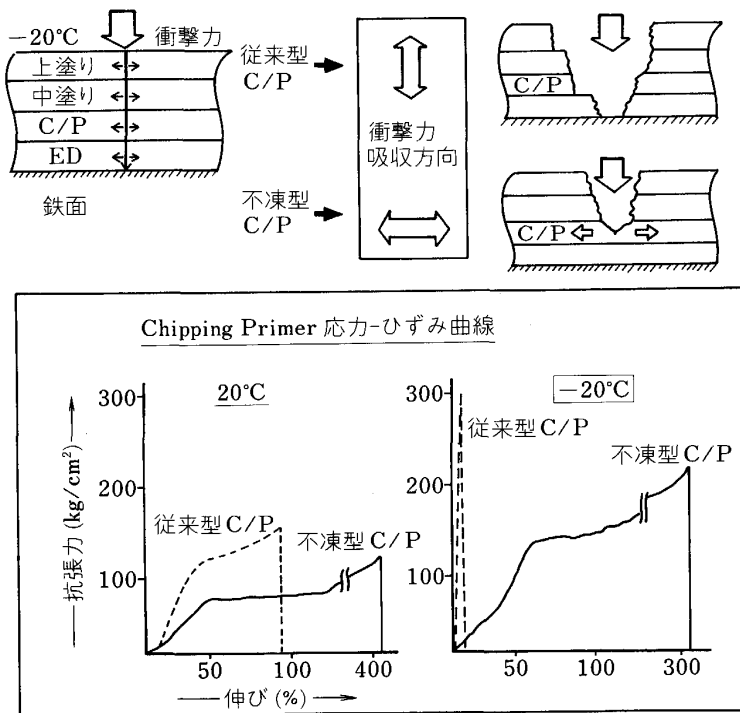


図 13 耐チップングプライマー (C/P) の応力-ひずみ曲線

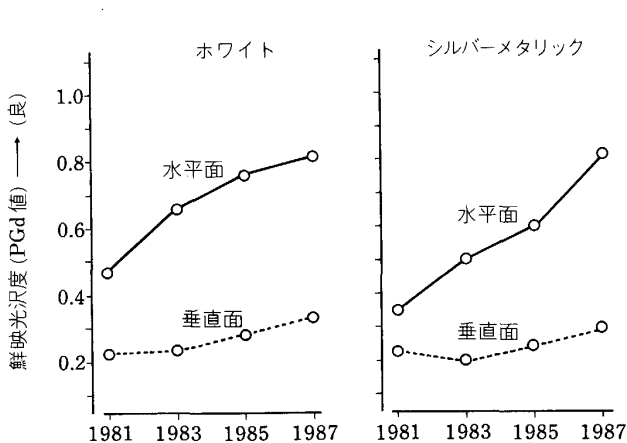


図 14 自動車の初期外観品質 (鮮映性) の経年変化 (国内四輪自動車メーカー 10 社, 36 ラインの平均)

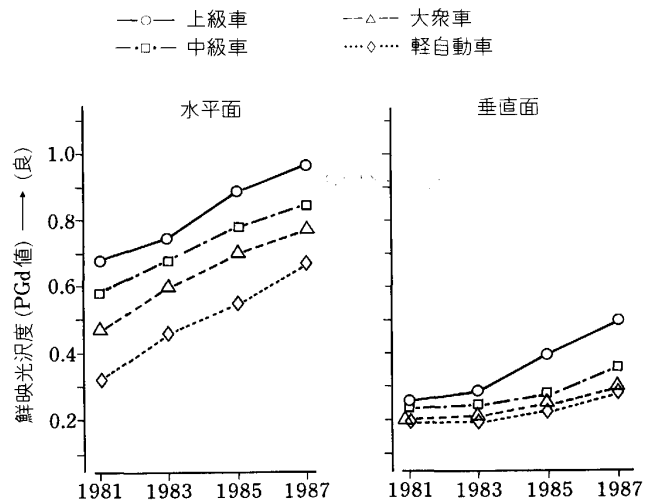


図 15 車格別初期外観品質の動向 (塗色: ホワイト)

国内四輪自動車メーカー 10 社, 36 ライン平均の鮮映性 (PGd 値) の経年変化を図 14, 図 15 に示した。ホワイト, シルバーメタリックともに水平面は大幅に向上してきた。垂直面は, なお今後の課題である。車格別の鮮映性の差は仕上がり外観品質が塗料だけでなく, 塗装工程・工法・ライン管理を含めた総合技術によって達成されることを示している。

仕上がり外観は塗膜の平滑性・微小肌性・つや光沢の 3 特性に分けることができる。各特性ごとに高品質仕上がりを得るための塗装材料の基本的条件を表 2 に示した¹⁾。微小肌性は目視感覚としては肉持ち感に影響しチリチリ肌, 微小平滑性なども表現されており, 仕上が

り肌の一つであるが, オレンジピールのうねり波長が $10^2 \sim 10^3 \mu\text{m}$ の範囲に現れるので特に平滑性と区別されている²⁾。微小肌性に関しては, 上塗り・中塗り以外にも ED 粗度・鋼板粗度への配慮が必要である。鮮映性鋼板としてレーザー加工または放電加工ダル鋼板が開発され, 実用化されているようである。塗料技術ではハイソリッド化, 厚膜化によって下地粗度のカバーを図っている。ハイソリッド塗料は本来低粘度のためたれやすく, 厚膜化は困難であったが, レオロジーコントロール (RC) 技術の開発によって可能となった。

4.3 耐久性

新車の外観品質をいかに長期間保持するか, 光沢の低

表 2 高品質仕上がりを得るための基本的条件

	平滑性	微小肌性	つや-光沢
1. 鋼板粗度	—	○	—
2. ED粗度	—	○	⊙
3. 中塗り	○粗度(平滑性)	—	—
	○下地粗度隠ぺい性	⊙	—
	○溶剤膨潤	○	⊙
4. 上塗り	粗度		
	○微粒化	—	—
	○Wet filmの粘度	⊙	—
	○BCのAlの配向	—	⊙
	○BCの体積収縮(大)	—	⊙
下地粗度 隠ぺい性	○体積収縮(小)	—	○
	○均一硬化性	⊙	○
	○膜厚	⊙	○
つや・光沢	○顔料分散性	—	⊙
	○屈折率	—	⊙
主な対応技術	○RC技術 ○溶剤組成	○ハイソリッド化技術 ○均一硬化技術 (中塗り・上塗り) ○2液ウレタン ○レーザーダール (鋼板)	○顔料分散技術 ○均一硬化技術 ○霧化粒子のなじみ性

(注) BC:Base Coat

⊙影響度大 ○影響度中 ⊙影響度小 —影響度なし

下・変褪色・メタリックではクリアーのワレとして現れる上塗塗膜の耐候性は現在著しく向上している。上塗塗膜の構成要素を表3に示した。ホワイトで代表されるソリッドカラーはポリエステル樹脂と高耐候性顔料によって、メタリックカラーはクリアー用アクリル樹脂の改良と紫外線吸収剤・光安定剤の開発によって飛躍的に向上した。2コート1ベーク塗装方式が採用された開発初期のクリアー塗膜は耐候劣化によって微小クラックを発生、外観品質を著しく損なったが、現在の塗膜は8年は十分にもつ品質となっている。クリアー塗膜の耐候性の向上にともなって、本来の光沢保持の良さや洗車時の汚れの落ちやすさが注目され、ソリッドカラーにも2コート1ベーク方式が採用され始めている。

4.4 機能性

2コート1ベーククリアーにフッ素樹脂が昨年末実用化された。フッ素樹脂の高光沢保持性と撥水性の長期維持性が、自動車の高級化指向の流れのなかで、高コストにもかかわらず採用された理由である。図16にこれまで使用されてきたアクリル樹脂クリアーとフッ素樹脂クリアーのQUV(Qパネル社製紫外線照射試験機、250hで1年相当)促進耐候性を示す。フッ素樹脂は従来塗料用溶剤への溶解性に難があったがクリアーに実用化されたフッ素樹脂は、トリフルオロエチレンとアルキルビニルエーテルを共重合することによって溶解性を改善、アルキルビニルエーテルの種類と量の組合せによって、光沢・硬さ・可とう性・架橋性などの自動車用塗料としての性能を付与したものである。今後洗車時の耐すり傷性を付与することができればメンテナンスフリー塗膜としてのポテンシャルを持つ素材として期待される。

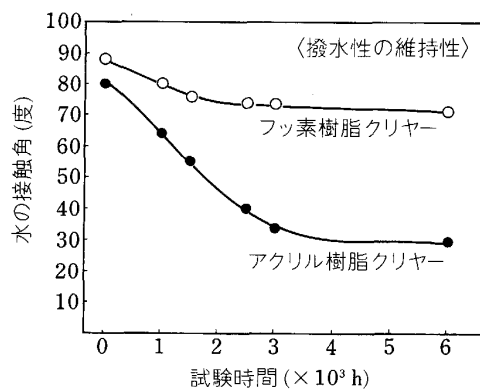
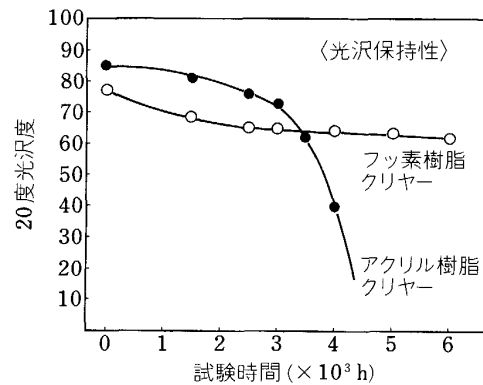


図 16 2C-1B メタリッククリアーコートの促進耐候性 (QUV 試験機)

洗車時のすり傷は耐候性が向上した現在、外観を低下させる原因の中で大きなウエイトを占めるようになった。すり傷は色によって目立ちやすさが異なり、濃(彩)色で目立つ。近年着色マイカを使用した新趣向色が増え

表 3 上塗塗膜の構成要素

上塗りの種類	膜厚 (μm)	塗膜構成要素		塗装方式
		樹脂	顔料	
ソリッドカラー	35~45	ポリエステル/メラミン	着色顔料	1コート1ベーク
メタリックカラー	ベース	アクリル/メラミン	着色顔料 アルミフレーク	2コート1ベーク
	クリアー	30~40	アクリル/メラミン	

ていることも耐すり傷性の重要性を高める要素となっている。

5. おわりに

自動車用塗料として電着、中塗り、上塗りに要求される特性と現状性能について述べてきた。最近、街で見る自動車の外観はきれいになり防錆、仕上がり外観、耐候性の基本的性能は飛躍的に向上している。

今後は耐酸エッチング性、耐すり傷性、耐汚染性などの高性能、新機能が求められ、また塗装工場からの有機溶剤排出量の低減ニーズも高まるものと思われる。

文 献

- 1) 最新表面処理技術総覧(1987) [(株)産業技術サービスセンター]
- 2) 相山 豊, 堀部恭一: 工業塗装(1987) 84, p. 50