

バンパー塗装のトリクロロエタン処理に代わる 新しい素材と塗装技術

New Thermoplastic Polyolefin (TPO) and Coating Technology for Bumper without 1,1,1-Trichloroethane

浜 辺 健 二*	宮 崎 勝 男*	板 倉 達 也*
Kenji Hamabe	Katsuo Miyazaki	Tatsuya Itakura
竹 内 淳*	前 田 孝 英*	小 川 剛 志*
Atsushi Takeuchi	Takahide Maeda	Takeshi Ogawa

要 旨

自動車のバンパーに使用されているポリプロピレン樹脂は、塗装性が悪くその密着性を確保するため 1,1,1-トリクロロエタン (以下 TCE) の蒸気処理を施していることが多い。これは TCE による素材面の脱脂洗浄効果だけでなく、エッチングや膨潤作用による塗膜の密着性向上効果のためと考えられている。

本研究では、モントリオール議定書により 1995 年末までに全廃が決定したこの TCE 処理に代わる技術として、エラストマー成分を低分子量化し表面に配向しやすくすることで膨潤性を向上させ、さらに OH 基を有する添加剤で変性した新しいポリプロピレン樹脂素材と、アクリル変性ポリオレフィン を 50% 以上添加したプライマーを組合せることにより良好な密着性を得る手法を見出した。また、ポリプロピレン樹脂に対し特異的に洗浄作用のある多核フェノール型界面活性剤を用いた水系洗浄システムの開発も併せて行った。

ABSTRACT

Thermoplastic polyolefin (TPO) for automotive bumper has poor paintability in itself. To help improve its paintability, 1,1,1-Trichloroethane (TCE) vapor treatment is widely applied. For TCE, besides being an effective cleaning substance, is supposed to etch and swell the substrate to improve paint adhesion.

This paper introduces an alternative technology of a newly developed TPO and primer, which can retain paintability, and a newly developed detergent for cleaning, all designed to replace TCE, which will be phased out by the end of 1995 to meet the Montreal Protocol. The new TPO substrate is made with low molecular weight elastomer component, which can be oriented on the surface layer to enhance swelling characteristics of the entire polypropylene (PP) resin, coupled with an additive having the OH group. The new primer is made with more than 50% acrylic denaturated PP.

For the degreasing process, TCE is replaced with aqueous detergent of arylalkylphenol type non-ionic surfactant, designed to be specifically effective in degreasing TPO.

1. ま え が き

自動車塗装バンパーの多くは素材がポリプロピレン樹脂 (以下 PP 素材) を主体としたものからなり、塗膜密着性を発現させるため TCE による前処理が行われている。しかし、TCE はオゾン層破壊物質としてモントリオール議定書により 1995 年末をもって全廃されることが決定されており、その代替システムの開発が急務となっている。

本稿では、この TCE の処理を行わずに、従来と同様

な塗膜密着性を発現する改質 PP 素材／水性プライマーの概要と、塗装の際に必要な水系洗浄システムについて報告する。

2. PP 素材バンパーの前処理工程における 1,1,1-トリクロロエタンの役割

一般的に PP 素材上の塗膜密着を確保するためには、プラズマ処理¹⁾やフレーム処理²⁾などの手法が適用されてきたが、日本の自動車工業界では塗膜性能が安定し、設備効率も良い TCE による蒸気洗浄とオレフィン系ブ

* 栃木研究所

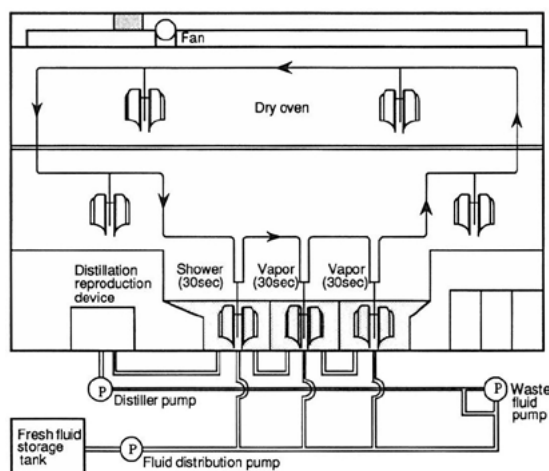


Fig. 1 Outline of Current TCE Pretreatment Line

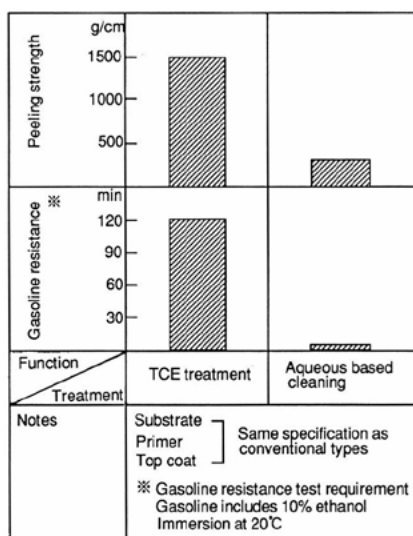


Fig. 2 Comparison of Paint Adhesion with TCE and without TCE

ライマーとの組み合わせを採用しており、Fig. 1 のような設備で 74℃ の蒸気中に 60 秒間通過させ、PP 素材表面を TCE 処理している。蒸気洗浄の役割は、バンパーに付着した汚れ（塵埃、油脂等）を除去する「脱脂洗浄」と、「密着性付与」のための前処理的役割の二つが考えられる。

Fig. 2 は、PP 素材を TCE 処理した場合と、水系洗浄で脱脂のみを行った場合の塗膜密着性について比較しているが、TCE 処理により 2 倍以上の剥離強度が得られ、また、耐ガソリン性も飛躍的に向上している。

3. 開発の考え方

PP 塗装における TCE 処理の塗膜密着性向上機能として以下の 4 点があげられる (Fig. 3)。

- (1) 脱脂
- (2) Weak Boundary Layer (WBL) の除去
- (3) 表面エッチング
- (4) PP 素材の膨潤

代替システムの研究の中で当初は TCE と同等の機能を持つ処理溶剤を検討したが、性能、価格、入手性、毒性、引火性等を考慮すると、工業的に代替となる溶剤は見い出せなかった。また、代替処理法として十分な塗膜密着性能が得られる処理システムも見い出せないのが現状である。

そこで、TCE が脱脂と密着性付与のための前処理 (WBL の除去、表面エッチング、PP 素材の膨潤) の機能を兼ね備えているのに対し、本研究では密着性付与については PP 素材及びプライマーの改良で発現させることとし、脱脂については無リン、無窒素、無溶剤の水系

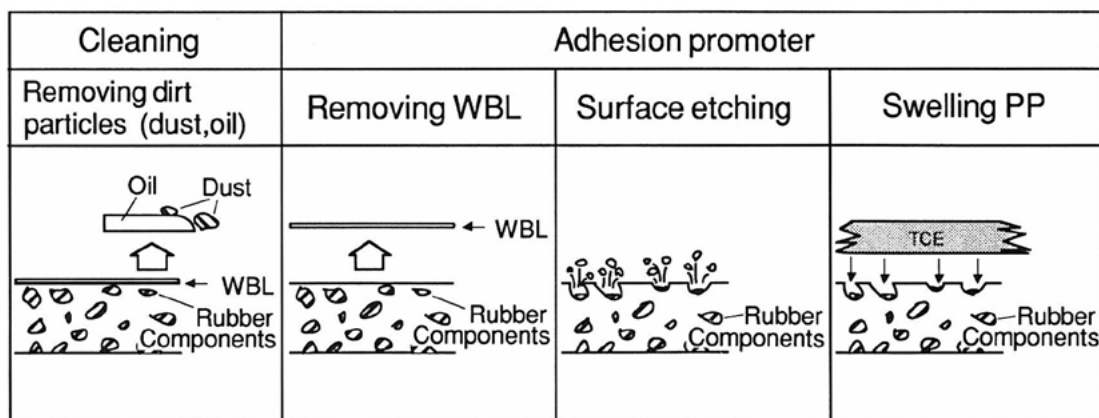


Fig. 3 Contribution of TCE in Pretreatment Process

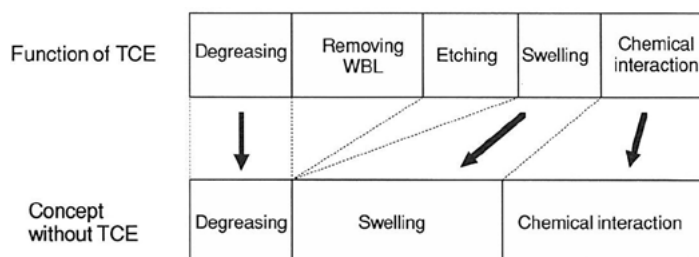


Fig. 4 Concept of Improving Paint Adhesion

洗浄で行なうというように機能を分けて開発することを目指した。PP 素材の改良とプライマーの改良の組み合わせによる塗膜密着性向上の考え方は、TCE によるエッチングが期待出来ないため、Fig. 4 に示したように膨潤及び相互作用を増大することを狙った。

4. PP 素材とプライマーの組み合わせによる塗膜密着性の向上

4.1. PP 素材の膨潤性向上

PP 素材及びプライマーの改良を行い、その組み合わせによる塗膜の密着性を向上させるという考えを基に、PP 素材にプライマーの一部が浸透し、アンカー効果による機械的結合が発現するように素材の膨潤性改良を試みた。

PP 素材の膨潤性を向上させる方法としては、エラス

トマーの成分比率を増やすことが考えられるがバンパーとしての機械的物性バランス（特に剛性と衝撃性）や、成形性、収縮率といった生産性を含めて考えると、必ずしも満足出来る方法ではない。

次に、エラストマー成分の比率は従来と大きく変えず、

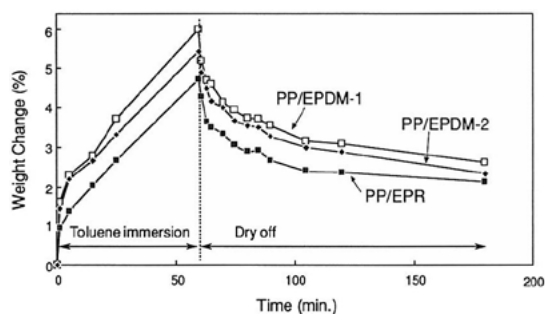


Fig. 5 Comparison of Swelling Characteristic

Current Substrate



New Substrate

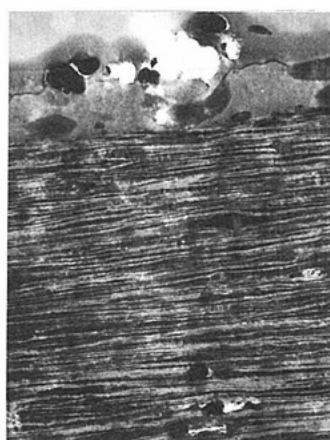


Fig. 6 Comparison of Substrate Morphology

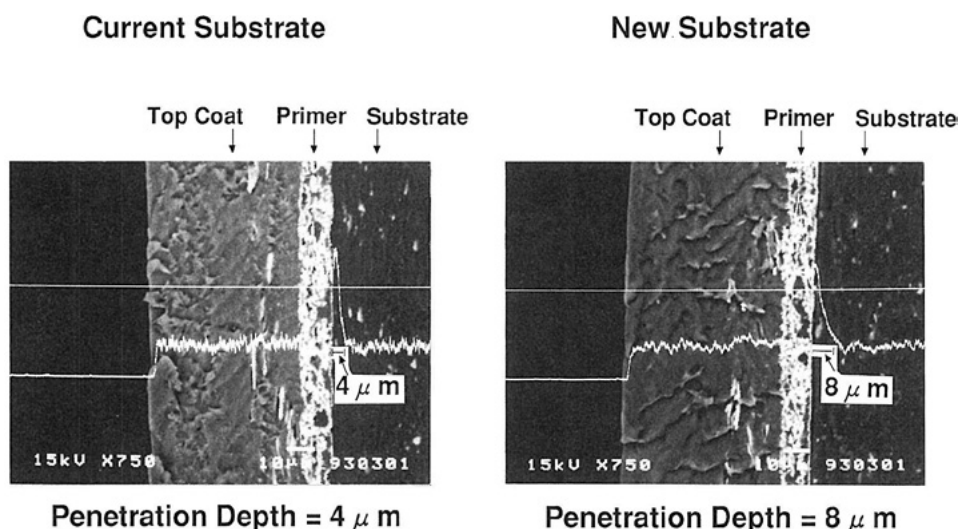


Fig. 7 Comparison of Penetration Depth of Primers

膨潤性を向上させる方法としてエラストマーの種類を中心に検討した。

Fig. 5 はオレフィン系エラストマー数種を選び PP と混練した試験片について膨潤性を比較したグラフである。試験は同一形状の試験片をプライマーシンナーの主成分であるトルエンに浸漬し、60 分後の重量変化から膨潤率を求めて比較した。さらに、トルエン浸漬後試験片を取り出し、空气中に放置して重量変化を測定し、吸収したトルエンの飛散量も求めた。

この中で膨潤性を比較すると

PP/EPDM-1 > PP/EPDM-2 > PP/EPR-1

EPDM: Ethylene Propylene Diene Terpolymer

EPR: Ethylene Propylene Rubber

となった。これは、トルエンの飛散後の残量についても同じ結果であった。

エラストマー成分は、この EPDM-1 をベースにさらに、表層に緻密に存在し PP 素材全体の膨潤性が向上するように、分子量及び分子量分布を考慮して選択した。

この改良素材と従来材の最表層部の構造形態 (モルホロジー) について透過型電子顕微鏡 (TEM) で解析した結果を Fig. 6 に示す。TEM 観察の際にはエラストマー部を特殊な処理で染色し、マトリックスの PP とはコントラストの違いで区別している (色が黒く見える部分がエラストマー)。これらを比較すると、改良材の方がエラストマーが表層部に細く、緻密に配向していることがわかる。また、この改良材と従来材の塗装した試験片について、プライマー成分の素材への浸透深さを測定した

のが Fig. 7 である。プライマー中の C1 (塩素) 濃度を検出すると、改良材の方が C1 の存在する位置が深く、すなわちプライマーが深く浸透していることがわかる。

4.2. 相互作用の向上

塗膜密着性を向上させるもう一つの方法として、塗料成分との化学的相互作用を向上させることを試みた。

一般的に PP 用プライマーは塩素化ポリオレフィンを主体としているが、上塗りとの密着力確保の目的で一部マレイン酸変性やアクリル変性を行っている。そこで、このプライマー中の官能基と相互作用を発現するような成分を素材へ添加し、密着力の向上を計った。

種々の官能基を有する成分を、前述したエラストマーと組み合わせて混練した試験片に塗装し、耐ガソリン性

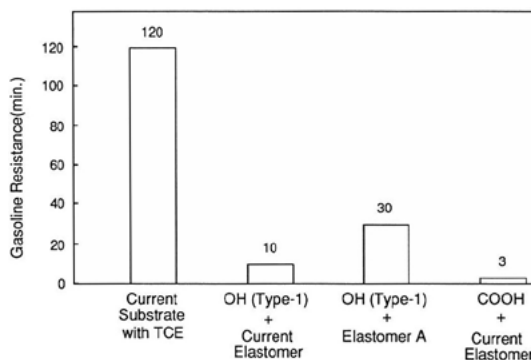


Fig. 8 Effect of Functional Groups on Gasoline Resistance

Table 1 Effect of Additives on Improving Paint Adhesion

	Additive A	Additive B	Additive C	Additive D
Cross cut tape test (remain area ratio)	100/100	100/100	80/100	100/100
Gasoline resistance test (min.)	120	5	3	3
Paint specification	Pretreatment : Detergent only Primer : Olefin primer Top coat : Urethane type conventional bumper paint			

試験をおこなった結果を Fig. 8 に示した。これらの中では最も有効な官能基は OH 基であることが確認できた。さらに OH 基を有する各種の添加剤を検討した。OH 基を有する添加剤は、PP との相溶性及び表面への移行しやすさを考慮してオレフィン主鎖の低分子量物を中心に選択した。その結果を Table 1 に示す。

これらの中では、添加剤 A が最も塗膜密着性向上に効果があった。さらに、この添加剤 A の添加量を変化させたときの耐ガソリン性試験結果を Fig. 9 に示す。添加剤の添加量が増えると共に耐ガソリン性は向上するが、最終的に添加量は密着性能／コスト／素材の機械的物性等を考慮して決定した。

素材に添加された官能基成分が塗膜密着性、特に耐ガソリン性に対し有効であることが試験により確認されたが、電子分光法 (ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) を用いて素材最表面の解析を行い、添加した官能基成分の分布状態を調べた。ESCA による分析に際し、試料はトリフルオロ酢酸で修飾し、OH 基をフッ素で置換して測定した³⁾。その結果を改良材と従来材を比較して Fig. 10 に示す。解析結果より、従来材には OH 基に起因するピークは見られないが、改

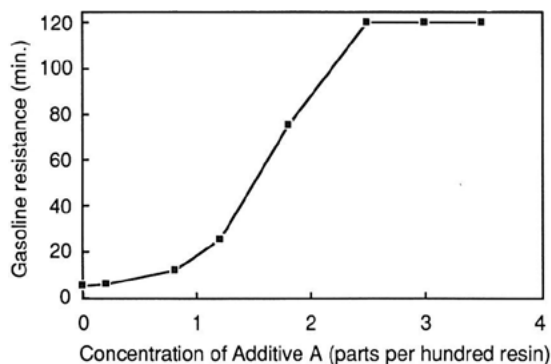


Fig. 9 Effect of Additive A on Gasoline Resistance

良材にはピークが確認された。従って、OH 基を含む低分子量の添加剤は素材最表層に存在していることがわかる。

また、プライマーの改良については Fig. 11 に示すように、アクリル変性ポリオレフィン樹脂の組成比と耐ガソリン性の試験結果より、アクリル変性ポリオレフィン樹脂の比率は樹脂中 50% 以上が好ましく、また変性に用いているアクリルの水酸基価 (OHV) を高くし、溶解性パラメータ (SP) 値を上げていく方が耐ガソリン性が格段

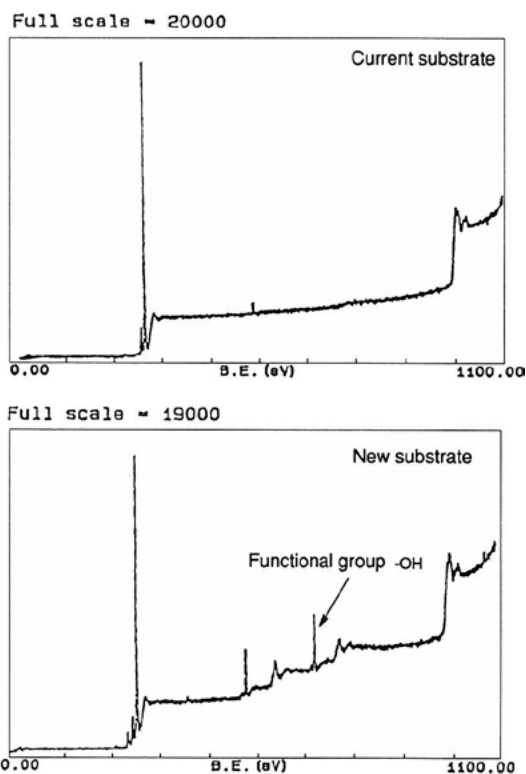


Fig. 10 OH Detection Data with ESCA

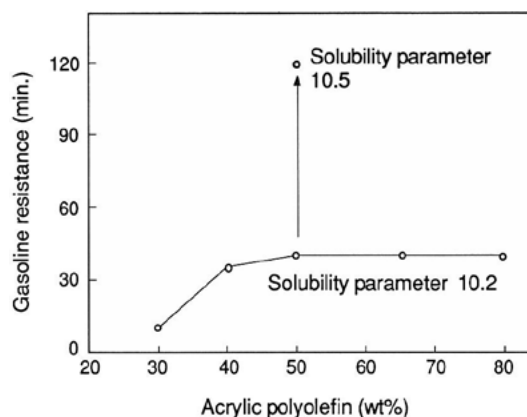


Fig. 11 Effect of Acrylic Polyolefin of Primer on Gasoline Resistance

に向上することもわかった。

この改良素材と改良プライマーを用い TCE 処理無しで塗装した試験片から剥離させた塗膜の裏面を IR (Infrared) 分析の ATR (Attenuated Total Reflection) 法により解析した結果を Fig. 12 に示す。このチャートから、ウレタン系の上塗り塗料のないプライマーの表面／裏面には見られないピークが、上塗りまで塗装したプライマーの裏面には確認できた。この 1700 、 1650 、 1550cm^{-1} に見られるピークはウレタン結合に起因すると考えられる⁴⁾。従って、上塗り塗料中に含まれるイソシアネート (NCO) はプライマーを透過して素材表面まで達していると考えられ、改良素材表面の OH 基とも相互作用し、密着性を向上させていると考えられる。

以上のことから、本研究で目指した塗膜の密着性改良は素材の膨潤性の向上による塗料のアンカー効果の増大と素材中に新たに添加した改質材の官能基成分と塗料成分の間に相互作用が形成されたことによるものであるといえる。

4.3. プライマーの水溶性化

米国に於いて、塗料中の溶剤の使用量に対して種々の規制がかけられているのはよく知られていることであるが、プラスチック用塗料もその例外ではない。

光化学活性な溶剤の比率の規制 (カルフォルニア州

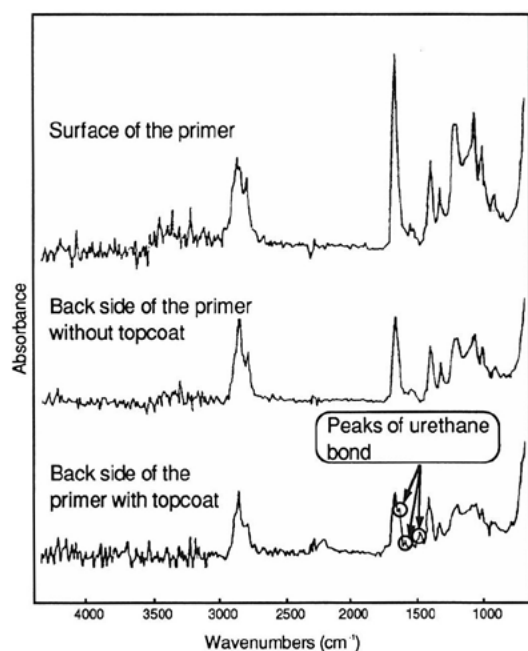


Fig. 12 Surface Analysis with ATR

ルール 66) や排出総量規制などが現在プラスチック用塗料に適用されているが、US-EPA では 1995 年 1 月に新しい CTG (Control Technology Guideline) を示すと言われている。

PP 用プライマーは主成分は塩素化ポリオレフィン樹脂であるため難溶で、その溶剤量は塗料中の 70~90% を占め、これを低減するために水性プライマーを開発した。

水性プライマーの主成分は塩素化ポリオレフィンに対し、改良素材への密着に有効な、アクリル成分をグラフト変性させた樹脂をエマルジョン化させたものである (Fig. 13)。アミン中和による乳化で粒径約 $1\mu\text{m}$ のエマルジョンにしているが、アクリル部に特殊な親水基を導入することで、界面活性剤などの乳化剤を使用することなく、安定的なエマルジョンを得ることが可能となったため、塗膜性能としての耐水性、耐湿性は飛躍的に向上した。

水性プライマーのその他の成分として、ウレタンエマルジョンと水溶性ウレタンを配合している。水溶性ウレタンは塗膜強度を高め、プライマー自体の凝集破壊を防いでいる。また、ウレタンエマルジョンは塗料の粘性挙動を制御し、塗装時の作業性、特に高湿度環境時のタレ

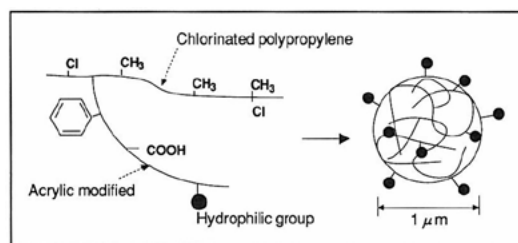


Fig. 13 Chlorinated Polypropylene Emulsion

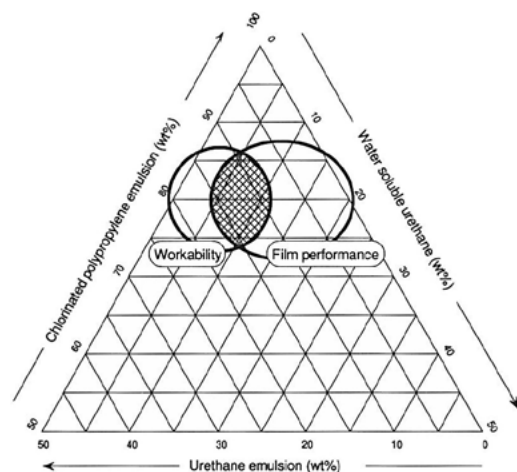


Fig. 14 Formulation Map of Three Components of Waterborne Primer

性を向上させている。

Fig. 14 は塗膜性能と作業性を上記3成分の配合比を変えてテストした場合の結果であり、アクリル変性ポリオレフィン樹脂の量は、前述の溶剤型プライマーでは50%以上必要であったが、水性プライマーでは75%以上配合されていなければ良好な密着は得られない。また、塗膜性能が良好な範囲と作業性が良好な範囲は必ずしも一致してはいないが、本研究では、この二つの性能を両立できる領域で配合設計されており、結果として VOC (Volatile Organic Compound) 0.34kg/1 を達成している。

5. 水系洗浄システム

5.1. PP 素材の洗浄

素材とプライマーの構成成分を調整し、TCE 処理なしで密着性を発現させることが可能になったが、実ラインの生産においては常に素材表面に汚染物が付着する。特に PP 素材にとっては、成形時の離型剤を含めこれら汚染物は塗膜の密着性の不安定要因となり、いかに素材表面を清浄に保ち塗装するかが最重要課題のひとつである。

従って、洗浄剤及び洗浄システムを検討するにあたり、汚染物の種類と量を把握し、これらの洗浄に最も有効な処方、洗浄性の評価を行いながら選択した。

また、TCE の代替という観点からも、洗浄剤が二次的な汚染の要因にならないよう、無リン、無窒素、無溶剤型の水系洗浄システムを当初から目指した。

前述のような離型剤に使用するシリコンオイルは金属表面上では特に問題とならないが、その他の油脂類と

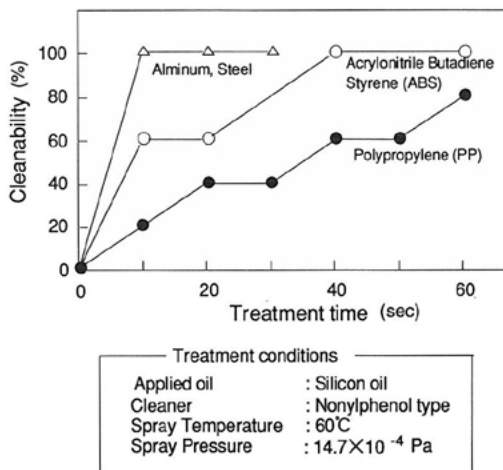


Fig. 15 Cleanability

比較し PP 上では非常に洗浄しづらい特性を示す物質の一つである。

シリコンオイルを PP 及び鉄、アルミニウムの素材に塗布し、一般的なアルキルフェノール型洗浄剤をスプレーしたときの洗浄結果を Fig. 15 に示す。

このテスト結果より、PP は金属や ABS に比べ洗浄に長い時間を必要とすることがわかるが、これは PP の SP 値 (Fig. 16)⁵⁾ が ABS よりシリコンオイルの SP 値に近似しているため、シリコンオイルが PP やゴム成分に吸着、含浸し易く、その分だけ洗浄しづらいと考えられる。

従って、成形工程後の塗装洗浄まで、できる限り汚染物が付かないような管理をするのが効率が高く望ましいが、実ラインでは歩留りや安定した塗膜性能を得るために洗浄システムは必要不可欠なものとする。具体的な洗浄システムは素材が樹脂材料であり、浸漬は適さずスプレーシステムを基本に考えた。

5.2. 洗浄剤の選定

洗浄剤の性能は洗浄される素材の種類にも依存するため、汚染物質の特性を理解した上で PP に最適な洗浄剤を選定することが重要となる。

一般に、洗浄剤はビルダー成分にリン酸などを配合した酸系と無機塩類を配合したアリカリ系とに大別されるが、本研究では塗膜ブリストアの発生原因となる指紋や汗に対する洗浄効果が高く、設備の防錆対策が容易なア

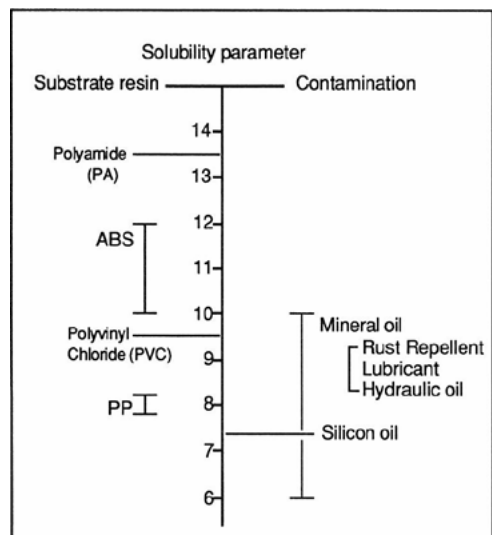


Fig. 16 Comparison of Solubility Parameter

ルカリ系洗浄剤を選定した。

5.3. 界面活性剤の選択

PP上に規定量のオイルを塗布し、一定条件で洗浄することにより、多種類の界面活性剤についてその効果を確認した。

一般に工業用の洗浄剤としてアニオン界面活性剤と非イオン界面活性剤が用いられているが、アニオン界面活性剤では処理液が激しく発泡し、スプレー洗浄には適さない⁶⁾。従って、非イオン界面活性剤の中で親油基構造に高い洗浄力をもつアルキルフェノール型を中心に、鎖状構造をもつ高級アルコール型と多環構造をもつ多核フェ

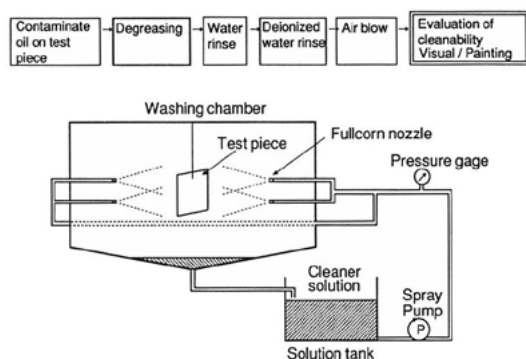


Fig. 17 Cleaning Test Procedures

ノール型界面活性剤について洗浄性の検討を実施した。

洗浄テスト方法については、操作手順と洗浄装置をFig. 17に示す。洗浄性の評価判定は目視法、秤量法、接触角法、塗装法などが上げられるが、PP表面では洗浄後の残油が目視で確認できることから、洗浄面積と残油面積を比較する目視法と塗料のハジキ等の外観及び塗膜性能テストによる塗装法を併用し、評価を行った。シリコンオイルと鉱油油に対する洗浄性の結果をFig. 18に示す。この中で、多核フェノール型界面活性剤が最も良好な洗浄性を示すことがわかった。また、多環構造の親油基と親水基のエチレンオキシドの付加モル数で表されるHLB(Hydorophile-Lipophile Balance)値⁷⁾の影響を観ると10~11の低い領域で洗浄効果が向上している。一般的な洗浄に用いるHLB値領域は13~15が最適とされているので⁸⁾、従来の知見とは異なる洗浄特性である。また、これらの界面活性剤で金属を洗浄した場合、全く洗浄効果が得られず、PP素材に対する特有の現象と考えられる。

Fig. 19にHLBと洗浄性の結果を示す。界面活性剤のHLB値10付近に特性のピークがあり、最適値をもつことが確認できた。

5.4. 環境対応 - 無リン化

通常、リン酸塩類はアルカリ系洗浄剤のビルダー成

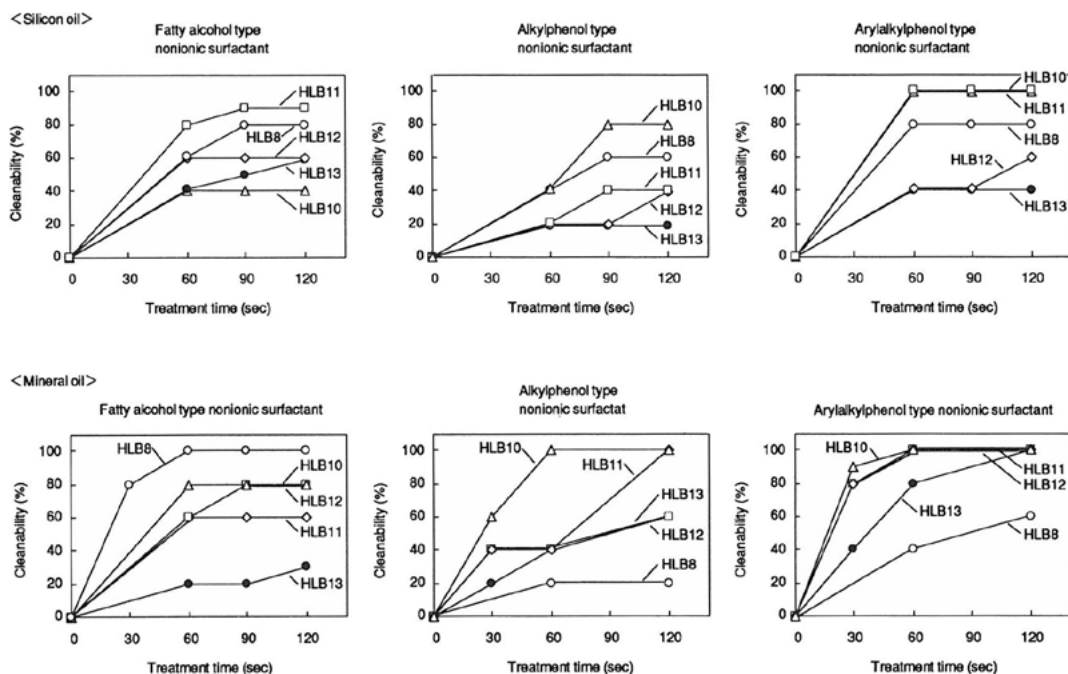


Fig. 18 Cleanability of Oil Contamination on PP Substrate

分として配合されているが、湖沼、河川の富栄養化につながるため無リン化を目指した。リン酸塩特有の機能としては、洗浄性を阻害する Mg^{2+} 、 Ca^{2+} などの金属イオンを封鎖し、スラッジの発生を抑制する機能をもつが、これを有機系金属イオン封鎖剤で代替し無リン化を達成した。

有機系金属イオン封鎖剤とリン酸塩類をそれぞれ配合したときのスラッジの発生量を Fig. 20 に示す。縮合リン酸塩に比べ封鎖剤は低濃度で金属イオン封鎖効果が大いことがわかった。さらに封鎖剤については 500ppm の硬水条件下でも性能低下はなく、洗浄に悪影響のないことが確認できた。

従って、洗浄剤の構成は界面活性剤を中心にアルカリビルダーと金属イオン封鎖剤の三成分系を基本とすることで、各製造ラインの汚れ状況や地域周辺の水質基準に適合し、今後の規制等に対応できる洗浄剤フォーミュ

レーションを可能とした。

6. まとめ

従来不明確だった PP 素材上の密着の要素を定性的だが、ある程度見出し密着性向上に応用できた。

即ち、以下の手法により TCE 処理を施さずに従来と同様な良好な密着性を保持するバンパー塗装塗膜が得られた。

- (1) PP 素材のゴム成分の種類、添加量の調整
- (2) プライマーとの化学的相互作用のある官能基導入
- (3) 素材の官能基と最も良好な密着性を有するプライマー成分の種類、添加量の調整
- (4) オイル等の汚染に対して素材表面を清浄にできる高い洗浄力をもつ水系洗浄システム

但し、密着のメカニズムについては、まだ不明確な点が残っており、今後、さらに定性的、定量的な分析により解明していくと同時に、より効率的な脱脂洗浄方法の開発を進めて行きたいと考えている。

参考文献

- 1) 戸石登志彦, 後藤洋一: 塗装工学, 28, [6], 231 (1993)
- 2) 加藤浩一郎: 塗装工学, 27, [11], 512 (1992)
- 3) 三木哲郎, 二瓶好正: 表面, 22, [4], 199 (1984)
- 4) R. M. Silverstein 他, 荒木峻 他訳: 「有機化合物のスペクトルによる同定法」, 第 4 版, P121~124, 東京化学同人 (1983)
- 5) 久保田昌治: 塗装技術, 32, [9], 65 (1993)
- 6) 辻 薦: 「工業用洗剤と洗浄技術」, 第 3 版, P77~101, 地人書館 (1990)
- 7) 辻 薦: 「工業用洗剤と洗浄技術」, 第 3 版, P65, 地人書館 (1990)
- 8) 辻 薦: 「工業用洗剤と洗浄技術」, 第 3 版, P67, 地人書館 (1990)

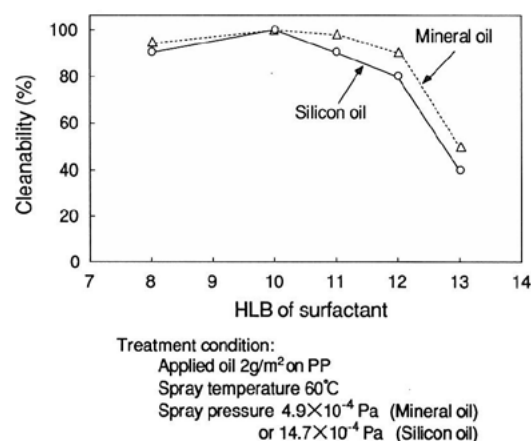


Fig. 19 Cleanability of Surfactant HLB on PP Substrate

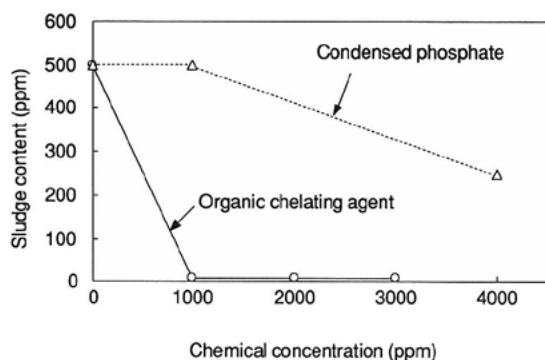


Fig. 20 Sludge Content at Water Hardness 500 ppm

■著 者■



浜 辺 健 二



宮 崎 勝 男



板 倉 達 也



竹 内 淳



前 田 孝 英



小 川 剛 志