

バンパ用脱塩素系水性プライマの開発

Development of Chlorine-free Waterborne Primer for Bumper

橋 本 孝 則* 小 川 剛 志*
Takanori HASHIMOTO Takeshi OGAWA

要 旨

バンパ用ポリオレフィン素材の生産プロセスの変化に対応すべく、高い塗装密着性が求められている。これに対し、プライマの主成分であるポリオレフィンの低融点化により、プレヒートや焼付け時の熱でポリオレフィン樹脂をポリプロピレン(以下 PP と表す)素材へ融着させることで分子間相互作用力にて密着性を向上させる手法を検討した。メタロセン触媒を用いてポリオレフィンの立体規則性を制御し低融点化を図ることにより、従来プライマよりも密着性を向上させることが可能となった。従来付加していた塩素をオレフィンから削除したことで、環境負荷物質の低減もおこなった。

ABSTRACT

Changes in the production process of the polyolefin substrate used on automotive bumpers have created the need for increased coating adhesion performance. A method of lowering the melting point of polyolefin, the principal component of the primer, in order to fuse the polyolefin resin with the polypropylene (PP) substrate using the heat generated during pre-heating and baking, thus achieving increased adhesion through the interaction force between molecules, was therefore examined. Using a metallocene catalyst, the tacticity of the polyolefin was controlled and its melting point reduced, resulting in the achievement of a higher level of adhesion intensity than the conventional primer. The chlorine that was formerly added to the olefin is no longer used, reducing the burden on the environment.

1. まえがき

安心で安全な社会の構築に向けた環境負荷物質低減への関心の高まり等を背景として、環境負荷物質規制が世界的に展開されている(Fig. 1)。国内においても大気汚染防止法

の法改正により、2006年4月1日から揮発性有機化合物(以下 VOC と表す)の排出規制が施行され、自動車メーカーの塗装ラインから排出される VOC の削減は重要な課題となっており、環境負荷物質を低減させた材料の開発が強く求められている。

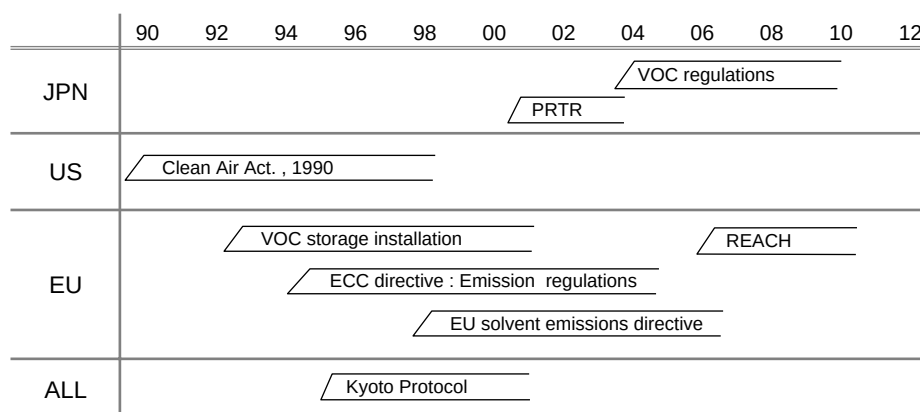


Fig. 1 Global environmental laws and regulations

このような背景を踏まえ、バンパ塗装においてもVOC低減対応として水性塗料が開発されてきた。Honda のバンパ塗装においては、1983 年より北米のラインに水性プライマを導入し、1998 年にはイギリスのラインに、水性プライマ、水性ベース、スーパーハイソリッドクリアの 3 コート 1 ベーク塗装システムという世界トップレベルの環境対応水性塗装システムの導入をおこない、VOC の削減を推進してきた。最近ではバンパ素材の生産プロセスの変化に対して、より高い密着性を求められるようになってきている。

本稿では触媒制御により塗料樹脂のオレフィンの低融点化を図り、素材との密着性の向上を図った水性プライマの技術について紹介する。

2. バンパ塗装の現状と課題

バンパフェイスは、軽量と安価などの利点から PP 素材が広く使われているが、PP 素材はもともと表面エネルギーが 100 erg/cm^2 以下と低く、化学的に不活性で塗膜が付着しにくい性質を有している⁽¹⁾。バンパの塗膜構成を Fig. 2 に示す。PP 素材との密着性に大きく寄与するのは素材に直接接しているプライマである。塗膜の密着性はプライマ含有の溶剤が素材中のゴム成分に浸透し、アンカ効果により密着性を発現している⁽²⁾。しかしながら、近年は環境規制対応により塗料の VOC 削減が必要となり塗料中の溶剤含有量が減ることから、PP 素材中のゴム成分の膨潤、

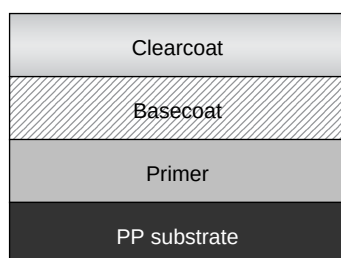


Fig. 2 Bumper coating

浸透によるアンカ効果を十分に発現させることが難しくなっている。加えて、PP 素材については、近年生産効率の向上を目的とした工程見直し⁽³⁾により、素材中に添加されるゴム量が低減される傾向にある。ゴム量の低下による素材断面の状態の変化を Fig. 3 に示す(素材の白い部分がゴム分、黒色部分が PP 部)が、一見してわかるように素材表面近傍のゴム量の減少が明らかであり塗装密着性低下の要因となっている。このような背景から、昨今では環境規制対応と塗装品質保持の両立化が難しくなっている。

3. 水性プライマの開発

3.1. 密着性向上の着想

一般的に、PP 素材との密着性を向上させる手法として、アンカ効果や分子間相互作用力による素材との密着力の付与が挙げられる。従来はオレフィンの分子量や溶剤の浸透などを制御することで、主としてアンカ効果により密着性を高める手法が検討されてきた⁽²⁾。しかし、前述したようにアンカ効果による機械的な密着性の付与が難しくなったことから、塗膜と被塗物との界面における分子間相互作用力を高めて物理吸着による密着性付与を考えた。密着は界面で起こる現象であるため、その界面に十分な分子間相互作用力が働くことは、塗料が密着するかどうかを決定する重要な因子である。したがって、プレヒートや焼付け時の融解性をコントロールし十分な接触面積を与えることが、分子間相互作用力による密着力を向上させる必要条件の一つであると考えられる。そのため、プライマ主成分のポリオレフィン樹脂の融点に着目し、融点を下げることでプレヒートや焼付け時の熱融着効果向上を検討した。

3.2. ポリオレフィンの低融点化の検討

融点を下げる手法として、ポリオレフィンの結晶性を低下させることを考えた。その一つとして、オレフィン樹脂への塩素付加がある。従来、塩素付加はポリオレフィンの結晶

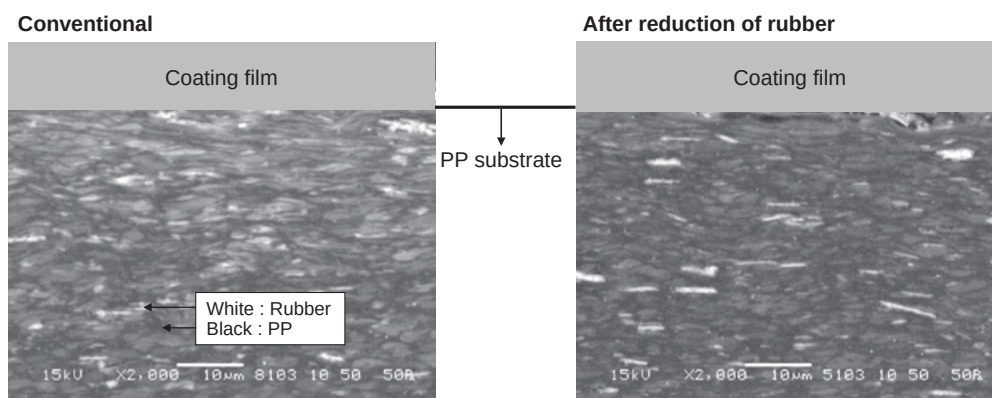


Fig. 3 Cross-section of PP substrate

性を低下させて塗料溶剤に対する溶解性を確保し塗料状態として安定化させることを目的としておこなってきた。塩素付加とポリオレフィンの融点の関係を Fig. 4 に示す。付加する塩素量を増やすことにより、融点が下がることが確認された。次に、Fig. 5 にオレフィンの塩素化度とピール強度および耐ガソリン性の関係を示す。塩素付加量を増やすことでピール強度は上昇することから、低融点化はピール強度の向上に寄与することが確認された。但し、塗膜品質として必要な耐ガソリン性が低下する傾向が観られた。これは、塩素量増加による融点低下と溶解性向上がトレードオフの関係にあり、低融点化はガソリンに対するタフネス低下の原因と考えられる。結果として塩素化による低融点化では、融点の低下に伴い耐ガソリン性も低下することから、両特性のバランスをとることが困難であった。

次に、結晶性を制御する要因である触媒技術の検討をおこなった。難溶性であるオレフィンの特性をそのままに、PP の立体規則性を高い精度で自由に制御できるメタロセン触媒⁽⁴⁾(Fig. 6)を用いて、低融点のポリオレフィンを重合することを考えた。立体規則性は、高分子の物質特性を支配する結晶形態、結晶化度などの高次構造を決定する重要な一次構造因子であり、結晶を形成する上で必要なメソペンタッド分率(mmmm)を¹³C-NMR法にて測定し結晶化

度と定義した。Fig. 7 の結果は、メタロセン触媒を用いて結晶化度を下げることにより、融点を下げられることを示す。Fig. 8 に示すように、高い耐ガソリン性を保ったまま、ピーリング強度の向上を図ることが可能となった。このポリオレフィンは、塩素化していないため溶剤への溶解性が低く、耐ガソリン性に対して優れた結果を与えたと考えられる。オレフィンの低融点化により、プレヒートおよびクリア焼付時の熱でポリオレフィン樹脂を素材へ融着させることにより、効率よく密着させることが可能となった。ま

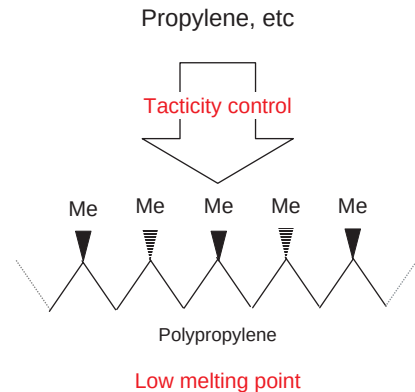


Fig. 6 Tacticity control of polyolefin by developed catalyst

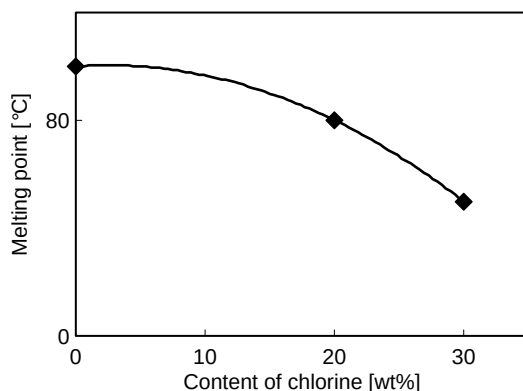


Fig. 4 Influence of chlorine weight % on melting point

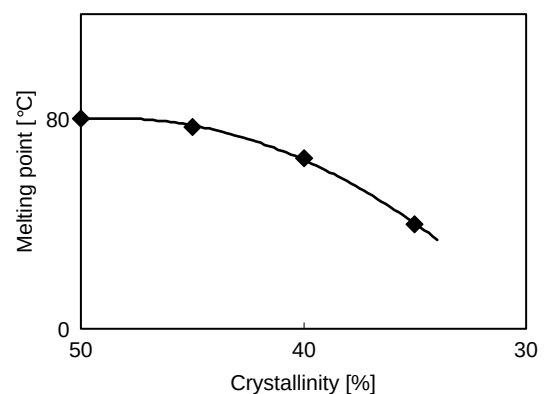


Fig. 7 Influence of crystallinity on melting point

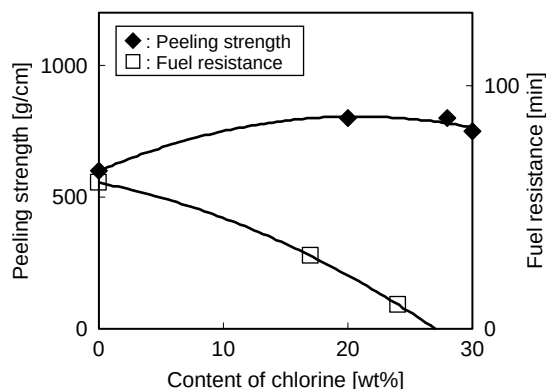


Fig. 5 Influence of chlorine weight % on peeling strength and fuel resistance

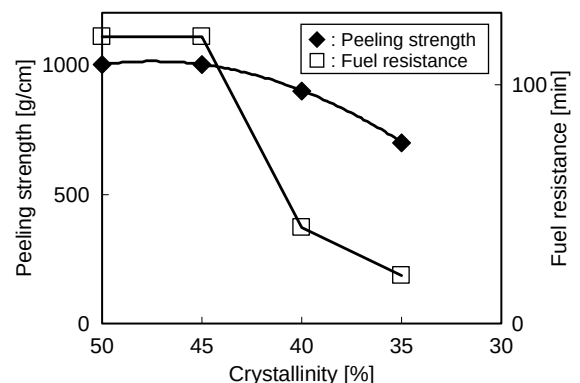


Fig. 8 Influence of crystallinity on peeling strength and fuel resistance

た、従来付加していた塩素をオレフィンから削除したことで、塗膜の燃焼処理時の発生ガスによる環境負荷の懸念⁽⁵⁾を解決した。

3.3. 開発したプライマの効果

従来のポリオレフィンと新規に開発したポリオレフィンの融点をFig. 9に示す。これにより得られたプライマのピーリング強度の測定結果を Fig. 10 に示す。新規開発のプライマでは、従来品よりも28%のピーリング強度の向上が図れた。

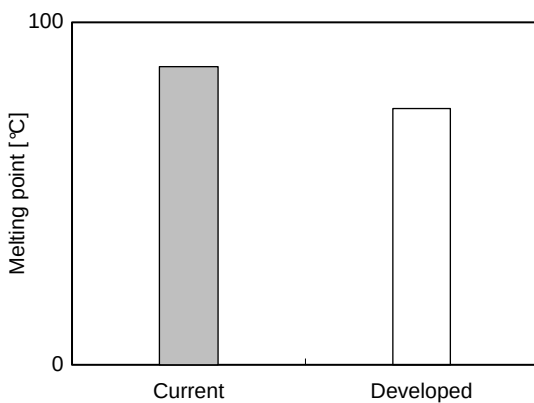


Fig. 9 Melting point of polyolefin

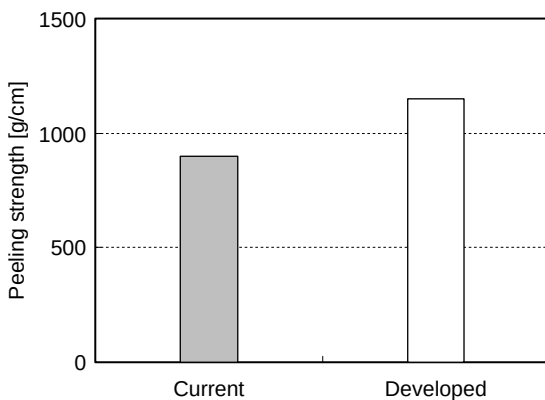


Fig. 10 Peeling strength of primer

4. まとめ

メタロセン触媒を用いてポリオレフィンの立体規則性を制御し融点を下げることにより、密着性を向上させた水性プライマを完成させた。

- (1) 従来プライマに比べ、28%のピーリング強度の向上を達成し、密着性の向上が図れた。
- (2) メタロセン触媒を用いることにより、脱塩素化が図れた。

本研究成果は、境汚染物質削減を図るとともに、高い塗膜性能を自動車に付与するものとして、2008年1月よりイギリスのバンパ塗装ラインに導入され、CIVICとCR-V(Fig. 11)のバンパ塗装に適用している。



Fig. 11 Honda CIVIC and Honda CR-V

参考文献

- (1) 荒川孝:自動車用プラスチック材料の表面処理, 環境対応型表面処理技術, テクノシステム, p.643-644(2005)
- (2) 佐伯芳久, 小川剛志:高剛性ポリプロピレンと塗料の開発によるバンパフェイシアの軽量化, HONDA R&D Technical Review, Vol.9, p.213-219
- (3) 清水研:PP コンパウンドの動向, 2006 年版 ポリプロピレン市場の徹底分析, 矢野経済研究所, p.68-79(2006)
- (4) 曾我和雄:メタロセン触媒と次世代ポリマーの展望, シーエムシー出版, 256p.(2001)
- (5) 渋谷栄一, 鈴木実, 藤井聡:環境ごみ焼却炉におけるダイオキシン類の挙動, NKK 技報 No.166, p.16-20 (1999)

■ 著 者 ■



橋本 孝則



小川 剛志