

# 高塗装性水性中塗り塗料の開発

Development of High-paintability Waterborne Primer Paint

居 原 理\*

Satoru IHARA

## 要 旨

水性中塗り塗料は、塗装時の温度の影響を受けやすく一定の温度条件とする必要があるため、省エネルギーの観点から塗装温度幅の拡大が求められている。塗装温度幅を拡大するため、塗料固形分変化に対して塗料粘度変化を抑制できる塗料樹脂組成を検討した。塗料樹脂中の親水性成分比率を増やすことで、塗着直後の低固形分領域では樹脂の相互作用が強くなり高粘度化し、乾燥前の高固形分領域では樹脂相転移が緩和され低粘度化し、塗料粘度変化を抑えられることを見出した。この手法を用いて塗料開発をおこなった結果、従来塗料で $\pm 3^{\circ}\text{C}$ であった塗装温度幅を、開発塗料で $\pm 10^{\circ}\text{C}$ まで拡大することができた。

## ABSTRACT

Waterborne primer paint is easily affected by temperature and has to be applied under certain temperature conditions, and so in order to save energy there is a need to expand the range of painting temperatures. To expand the range of painting temperatures, painting resin compositions were studied that can control changes in paint viscosity in relation to changes in paint solid content. By increasing the ratio of hydrophilic component of paint resin, it was discovered that the interaction of resin in the low solid-content range directly after application was strengthened and high viscosity was achieved, while resin phase transformation in the high solid-content range prior to drying was mitigated and low viscosity achieved, thus controlling changes in paint viscosity. This technique was used to develop paints, with the result that the range of painting temperatures, which was  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  with conventional paints, was expanded to  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ .

## 1. はじめに

自動車外板塗装は Fig. 1 に示すように電着、中塗り、ベースコート、クリアコートの四層の塗膜から形成されている。このうち中塗り塗膜は塗装外観、耐チッピング性、耐候性の三つの機能があり、自動車外板塗装の商品性や耐久性を確保する上で重要な役割を有している。

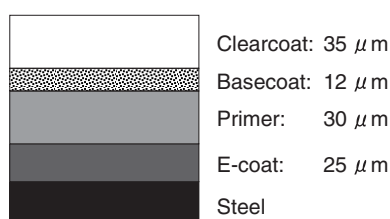


Fig. 1 Film structure of automotive body paint

中塗り塗装は大気汚染防止の観点から、揮発性有機溶剤排出量を低減するために溶剤塗料から水性塗料へと置換が進められてきた。しかし、水性中塗り塗料は溶剤中塗り塗料に比べ、塗装ブース空調温度や被塗物温度の影響を受けやすく、 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ と狭い温度範囲で管理された条件下で塗装をおこなっている。水性中塗りを現状の温度範囲外で塗装すると、低温側では塗装たれを生じ、また高温側では塗装外観の低下を招き、いずれの条件でも塗装の商品性を損なうことになる。このため、塗装ブースとブース前のストレージ (Fig. 2) で大掛かりな空調設備が必要となりエネルギー消費量が増加する。水性塗装ブースでの空調によるエネルギー消費量が溶剤塗装に比べ、約 1.6 倍となるという試算<sup>(1)</sup>もある。

省エネルギー化の観点から、塗装性を維持し、溶剤塗料適用時と同等の広い温度範囲で塗装可能な水性中塗り塗料

\* 四輪 R&D センター

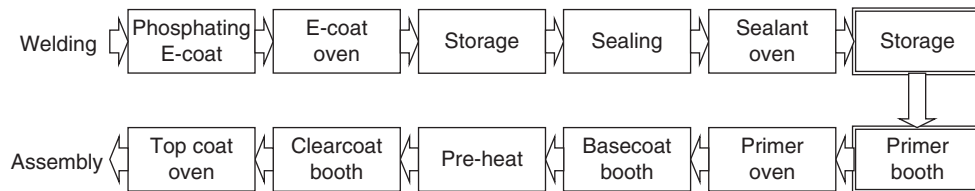


Fig. 2 Outline of body paint process

が求められている。被塗物温度変化で塗料の塗着状態が大きく変動するため、被塗物温度に着目し塗装材料の開発をおこなった。

## 2. 現状の課題

溶剤中塗り塗料は希釈剤に有機溶剤を適用しているため、塗装時の塗装ブースやボデーの温度が変動しても有機溶剤の種類を選択することで、溶剤の揮発量をコントロールできる。これにより広い温度範囲で塗料の塗着固形分を一定に保つことができるため、塗装作業や塗装外観の調整が容易である。このため、溶剤塗料を適用している塗装工程では、外気温や乾燥炉の排熱の影響を受けるボデーや塗装ブース空調の温度許容幅を広くとることができた。

中塗り塗装ブース前のストレージで温度調整をおこなっていない場合のボデー温度変化を Fig. 3 に示す。中塗り塗装ブースに投入されるボデーは、冬季の最低温度 18 °C から夏季の最高温度 38 °C まで 20 °C もの大きな温度変化があった。

一方、水性中塗り塗料は希釈剤に水を使用しており有機溶剤に比べて蒸発エネルギーが大きいため低温で水が蒸発しにくい。また、有機溶剤のように種類の選択もできないため高温での水蒸発を抑制することができないことから、塗料の塗着固形分の調整が困難である。このため、塗装時の被塗物温度を狭い範囲で管理することで水の蒸発をコントロールし、塗着固形分を一定に保つ必要がある。

被塗物温度を変えて、スプレー後 1 分後から乾燥を開始

する 5 分後までの現行水性中塗り塗料の塗着固形分変化を確認した結果を Fig. 4 に示す。

現行水性中塗り塗装温度範囲である 23 °C から 28 °C での塗着固形分差は小さく抑えられていることがわかる。溶剤中塗り塗装温度範囲と同じく 18 °C から 38 °C まで広げると、18 °C では塗装直後の塗着固形分は低く、その後の塗着固形分変化も小さい。このため、低粘度状態が続き塗料が流動しやすく、塗装たれが生じる。また、38 °C では塗着直後から塗着固形分が高く、その後の塗着固形分上昇も大きいため、高粘度となり流動性が失われ塗着時に生じる塗膜表面の凹凸が平滑化されずに塗装外観が低下する。このように、水性中塗り塗料は、広い温度範囲で塗着固形分を安定化できず、溶剤中塗り塗装と同じ温度条件では商品性が成立しない。

温度変化による塗着固形分変動を抑えるために、被塗物のモニタ温度に応じて塗装機内部で塗料と水を混合する方法<sup>(2)</sup>もあるが、38 °C での塗着固形分変化が大きいため十分な調整はできないと考えられる。また、粘性調整剤を塗料に添加することで塗着固形分と塗料粘度の関係を変える方法も考えられる。しかし、年間の温度変動と共に 1 日の温度変動も小さくないことから、塗装工程での塗料調整や管理が煩雑となりヒューマンエラーの観点からも好ましくない。

空調エネルギーを削減し溶剤中塗り塗料と同等の温度変動で塗装性を成立させるためには、大きな塗着固形分変化においても粘度変化を小さく抑えられる粘度特性が必要である。

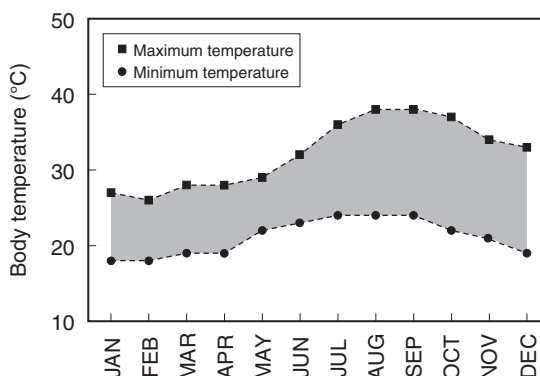


Fig. 3 Annual body temperature

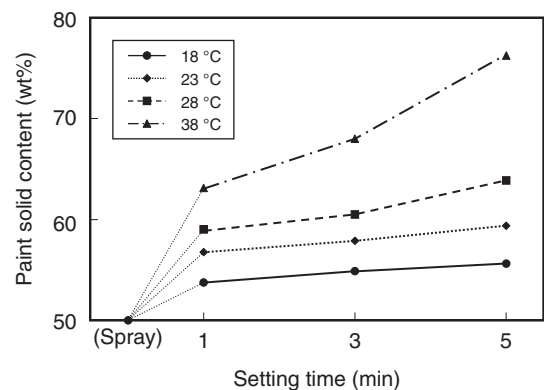


Fig. 4 Paint solid content versus setting time

### 3. 材料開発の考え方

環境ニーズや生産性を考慮して、以下の目標を設定した。

- (1) 塗装工程内での温度コントロールを削減できること
- (2) 煩雑な生産工程管理を必要としないこと

材料開発の考え方として、これらの観点から検討した。

### 4. 達成手法

現行水性中塗り塗料の塗着固形分と粘度の関係を Fig. 5 に示す。図中の斜線領域は、18℃(塗着固形分 55%)でたれを生じない最低粘度と 38℃(塗着固形分 76%)で目標塗装外観を達成する最高粘度を事前に確認し、塗装可能範囲として示している。18℃で粘度が不足し、38℃で粘度が超過していることから、低塗着固形分領域と高塗着固形分領域の両方で粘度の調整が必要である。

水性中塗り塗料は、基体樹脂として微小な粒子状の疎水性樹脂を適用しているため二つの粘度上昇機構を有する。一つは低塗着固形分領域 (65% 以下) での粒子間の樹脂相互作用と、もう一つは高塗着固形分領域 (65% 以上) での樹脂相転移による粘度上昇である。このため、低塗着固形分領域と高塗着固形分領域の二つに分けて達成手法の検討をおこなった。

#### 4.1. 低塗着固形分領域の粘度上昇

粒子状疎水性樹脂は、塗料中に均一に存在せず粒子状に偏在しているため、低塗着固形分状態では粒子がお互いに離れており相互作用が弱く粘度が低い。しかし、水が蒸発し塗着固形分が高くなるに従い粒子間の距離が近くなり強い相互作用が発生することで粘度が上昇する [Fig. 6(a)]。耐たれ性を確保するため、5% 程度の塗着固形分上昇で十分な粘度となるように粒子間の相互作用を補う手法として、粘性調整剤により粘度を上げる方法<sup>(3)</sup>がとられている。しかし、粘性調整剤で低塗着固形分領域の粘度を高くすると次に述べる高塗着固形分領域の粘度も同時に高くな

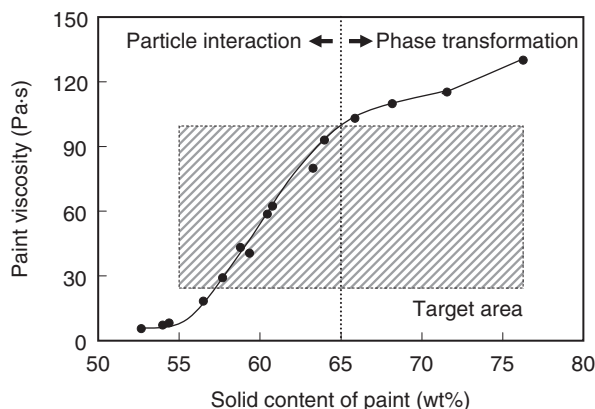


Fig. 5 Current paint viscosity versus solid content

るため、低塗着固形分領域と高塗着固形分領域での粘度バランスをとることが難しくなる。

低塗着固形分領域での粘度を上昇させるために、樹脂間相互作用を増やす手法として親水性樹脂の最適化を考えた。親水性樹脂は、水に溶解して線状に広がった状態で存在するため粒子状の疎水性樹脂との距離が近くなるので樹脂間相互作用を生じやすく、低塗着固形分領域での粘度上昇が期待される [Fig. 6(b)]。

#### 4.2. 高塗着固形分領域の粘度低減

高塗着固形分領域での粘度上昇は、塗料の主体が水相から油相に変わること (相転移) により生じる<sup>(4)</sup>。水相とは水と水に溶解している親水性樹脂からなっている相、油相とは水に溶解しない疎水性樹脂が粒子状に分散している相である。低塗着固形分領域では、水相中に疎水性樹脂の粒子が低い密度で存在している。このため、水相の流動性が阻害されず粘度が低い状態となるが、水が蒸発すると共に粒子の密度が高くなり塗料流動が阻害されて粘度が上昇する<sup>(5)</sup>。さらに水が蒸発すると、塗料の主体が油相となりこの中に水相の粒子が分散している状態となることで、粘度が減少していく (Fig. 7)。

現行水性中塗り塗装では、塗装時の温度条件を狭い範囲

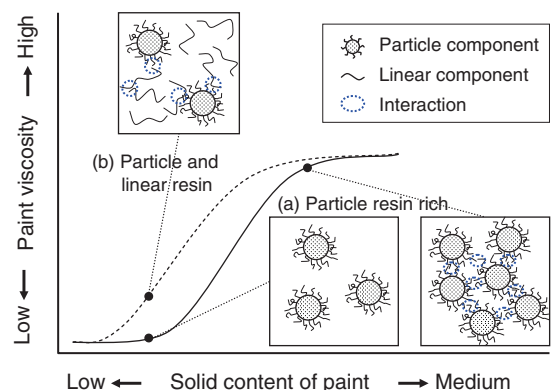


Fig. 6 Interaction between particle resin and linear resin at low solid content

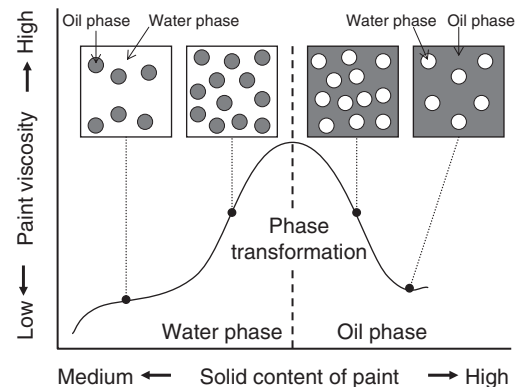


Fig. 7 Phase conversion and paint viscosity at high solid content

とすることで塗着固形分上昇を抑制しているため、高塗着固形分領域の粘度に関する十分な検討がおこなわれていない。相転移前の高塗着固形分領域での粘度上昇を抑制する方法として、親水性樹脂の適用が考えられる。親水性樹脂は水に溶解し粒子を形成しないため、相転移が起らず粘度上昇を生じさせない。しかし、親水性樹脂だけでは、耐たれ性確保に必要な低塗着固形分領域での粘度上昇が得られなくなる。

相転移での粘度上昇は粒子の密度に依存することから、粒子となる疎水性樹脂を減らし、水相成分となる親水性樹脂を増やす方法を考えた。これにより、樹脂成分量を一定に確保しながら粒子成分を減らすことができるため、相転移粘度の抑制が期待できる。

以上より、低塗着固形分領域での高粘度化と高塗着固形分領域での低粘度化手法は、ともに樹脂成分中の疎水樹脂成分量を低減し、親水性樹脂成分量を増やす方法で一致している。

## 5. 樹脂配合比率による粘度挙動の確認結果

現行水性中塗り塗料の樹脂は、ポリエステル樹脂とメラミン樹脂の二種類で構成されており、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂共に親水、疎水性の2タイプを選択することができる。それぞれの樹脂について親水、疎水性成分のサンプルを Table 1 で示す配合比率で作成し、固形分を変化させて粘度測定をおこなった。

### 5.1. ポリエステル樹脂の親水、疎水性成分比率

ポリエステル樹脂の親水、疎水性成分比率を 75:25 から 100:0 まで変化させたサンプル 1 からサンプル 4 を用いて粘度測定をおこなった結果を Fig. 8 に示す。

低固形分領域では、ポリエステル樹脂の親水性成分比率が高くなると粘度の上昇が見られた。しかし、親水性成分を 100% (サンプル 4) にすると粘度の上昇が得られなかった。低固形分状態では、塗料中で粒子となっている疎水性成分の相互作用が小さいが、線状に広がって存在する親水性成分の比率を増やすことにより、相互作用が強くなり粘度上昇していることがわかる。また、親水性成分のみの場合では、疎水性成分の粒子による強い相互作用が得られず、親水性成分では相互作用が弱いいため、粘度上昇が生じにくい。これらのことから、低固形分領域では、疎水性成分と親水性成分を混在させ、親水性成分比率を高めることで、樹脂間の相互作用が増えて粘度を上昇できることがわかった。

高固形分領域では、親水性成分比率を増やすことで粘度の低下が認められるが、粘度上昇を完全には抑制できていない。親水性成分比率を高くすることで粒子成分の密度が減少するが、粒子成分が残っているため粘度上昇を開始

Table 1 Resin formulation of test sample

| Resin<br>Sample | Polyester   |             | Melamine    |             |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                 | Hydrophilic | Hydrophobic | Hydrophilic | Hydrophobic |
| Sample-1        | 75          | 25          | —           | —           |
| Sample-2        | 82.5        | 17.5        | —           | —           |
| Sample-3        | 90          | 10          | —           | —           |
| Sample-4        | 100         | 0           | —           | —           |
| Sample-5        | 56.2        | 18.8        | 7.5         | 17.5        |
| Sample-6        | 56.2        | 18.8        | 12.5        | 12.5        |
| Sample-7        | 56.2        | 18.8        | 16.5        | 8.5         |

するポイントが高固形分側にシフトし、粘度の上昇が遅くなっただけと考えられる。

### 5.2. メラミン樹脂の親水性、疎水性成分比率

メラミン樹脂の親水性、疎水性成分比率を 30:70 から 66:34 まで変化させたサンプル 5 からサンプル 7 で粘度測定をおこなった結果を Fig. 9 に示す。

低固形分領域では、親水性成分比率を高くすることで粘度が上昇するが、ポリエステル樹脂の場合と比べ粘度上昇効果は小さい。メラミン樹脂の化学的構造がポリエステル樹脂に比べて小さく塗料中に広がっていないことから、距離が離れている粒子間に相互作用を及ぼしにくいいため、粘度上昇効果が小さいと考えられる。

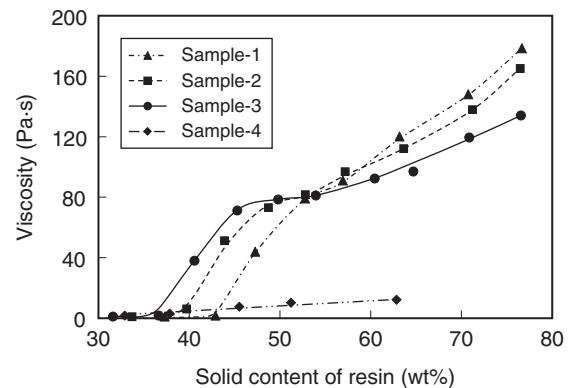


Fig. 8 Resin viscosity when polyester ratio changed

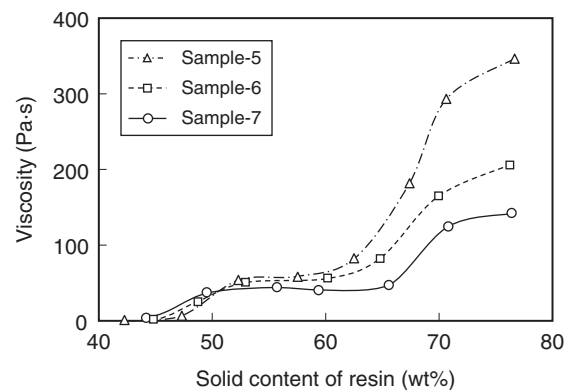


Fig. 9 Resin viscosity when melamine ratio changed

高固形分領域では、親水性成分を増やすことにより顕著に粘度上昇が抑制され、特に親水性、疎水性成分比率が66:34のサンプル7では、固形分65%まで粘度上昇が見られない。メラミン樹脂の疎水性成分は水に安定して分散せずにポリエステル樹脂の疎水性成分である粒子中に取り込まれているため、粒子密度に影響を与えない。しかし、親水性成分は水中に安定して存在できるため、水相を増やし粒子密度を低減する効果がある。また、メラミン樹脂の親水性成分の粘度が2.1 Pa・sと低粘度であるため、水相の粘度が引き下げられたことで粘度上昇が抑制されたと考えられる。

以上より、低固形分領域ではポリエステル樹脂の親水性成分比率を増やすことでポリエステル樹脂間相互作用が増加することにより塗料粘度が上昇した。また、高固形分領域ではメラミン樹脂の親水性成分比率を増やすことで粒子密度の低下と水相粘度低下により塗料粘度が低下することが確認できた。親水性樹脂成分比率を調整することで、低固形分、高固形分領域それぞれについて粘度調整が可能であることがわかった。

## 6. 開発材料

樹脂粘度を確認した結果より、ポリエステル樹脂の親水、疎水性成分の比率を90:10、また、メラミン樹脂の親水、疎水性成分の比率を66:34として、水性中塗り塗料の配合をおこなった。

開発した水性中塗り塗料の塗着固形分と粘度の関係をFig. 10に示す。このグラフでは、開発塗料を実線で、現行塗料を破線で示している。また、耐たれ性と塗装外観を確保するための目標上下限粘度領域を図中の斜線領域で示している。開発塗料は現行塗料と比較して、低塗着固形分領域で高粘度化、高塗着固形分領域で低粘度化できていることがわかる。また、現行塗料は上下限粘度を達成する固形分が57%から65%と狭い塗着固形分範囲であるが、開発塗料は55%(ボデー温度18℃)から、76%(ボデー温度38℃)までの広い範囲で達成している。

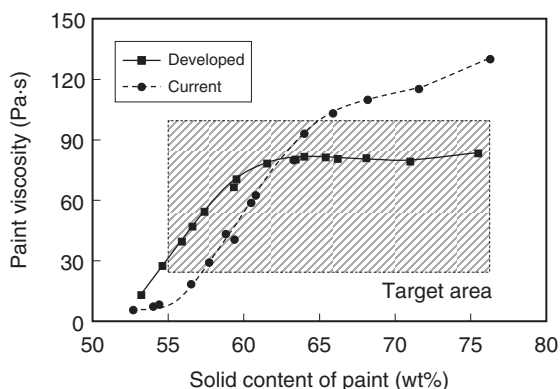


Fig. 10 Developed paint viscosity versus solid content

テストブースにて実ラインを想定した塗装条件で開発塗料と現行塗料を用いて耐たれ性と塗装外観の比較検証をおこなった。耐たれ性は、 $\phi$  10穴あきパネルに中塗り膜厚を傾斜して塗装し、穴の下に生じるたれの長さが5 mmまでを合格とし、このときの膜厚をたれ限界膜厚として評価した。また、塗装外観は、上塗り塗装をおこなった後にWavescan (BYK) 外観測定装置を用いて、パラメータとしてLW (波長1.2 mm から12 mm) で評価した。

被塗物温度を変動させ耐たれ性を確認した結果をFig. 11に示す。18℃において、現行塗料は限界膜厚が26  $\mu$ mとなり塗装が困難であるが、開発塗料は45  $\mu$ mと良好な塗装作業性を有している。低温側の塗装可能な温度は、現行で23℃であるのに対して、開発塗料は18℃でも塗装可能である。

次に、被塗物温度を変動させて塗装外観を確認した結果をFig. 12に示す。現行塗料は28℃以上で粘度が高くなることで平滑化が不足し塗装外観が急速に低下している。これに対して、開発塗料は塗着固形分が高くなっても粘度の上昇が小さいことから、塗装外観の変動が小さく、38℃でも良好な塗装外観が得られた。高温側の塗装可能な温度を塗装外観で比較すると、現行塗料が28℃以下であるのに対して、開発塗料は38℃でも塗装可能である。

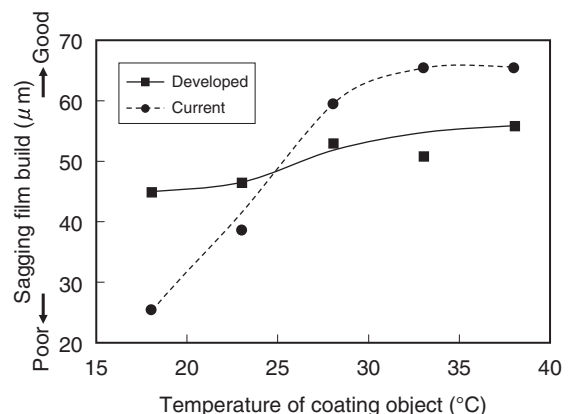


Fig. 11 Sagging film build versus temperature of coating object

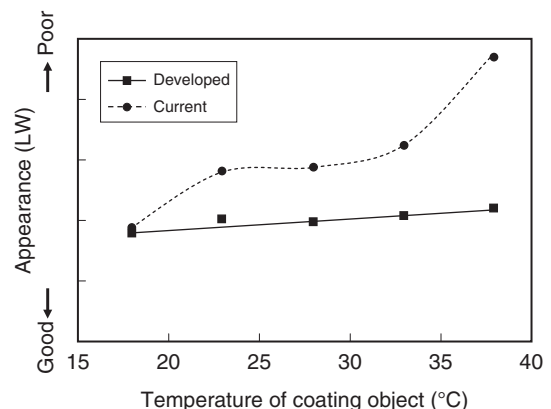


Fig. 12 Appearance versus temperature of coating object

以上より、現行塗料では作業性と塗装外観を確保するために狭い温度範囲で管理する必要があったが、開発塗料では溶剤中塗り塗料と同じ温度範囲で塗装可能であることが確認できた。さらに、溶剤中塗り塗料では希釈溶剤調整の管理が必要であったが、開発塗料は無調整で対応可能である。また、開発塗料を用いて実ラインで塗装作業性、塗装外観を確認した結果、テストブースと同様に良好な結果が得られている。

## 7. まとめ

水性中塗り塗装の塗装作業性、塗装外観を広い温度範囲で確保するため、ポリエステル樹脂とメラミン樹脂の親水性成分と疎水性分の比率に着目して、材料開発をおこなった。

- (1) 塗料中のポリエステル樹脂の親水性成分比率を増やすことにより、低塗着固形分での樹脂間相互作用を増やし粘度を上昇させ、低温での耐たれ性の向上を図った。
- (2) 塗料中のメラミン樹脂の親水性成分比率を増やすことにより、高塗着固形分領域で相転移を緩和し粘度を低減させ、高温での塗装外観向上を図った。

その結果、従来 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ の温度幅の塗装条件を $\pm 10^{\circ}\text{C}$ まで拡大することができた。これにより、被塗物温度を一定にするためのエネルギー消費量と温度変動による工程管理が低減できた。また、本技術は水性中塗り塗料だけでなく水性塗料に広く適用可能であるため、水性塗料化されているベースコートへの本技術の適用拡大により塗装工程からのさらなるエネルギー消費低減が可能と考える。

## 参考文献

- (1) 松原出: 水性化に伴う自動車塗装ブースの $\text{CO}_2$ 削減技術, 塗装工学, Vol.47, No.1, p.20-29(2007)
- (2) 檜原篤尚, 五十浩史: 水性塗料の仕上がり肌及びタレ性を制御する空調条件と塗装システムの研究, 塗料の研究, No.151, p.9-16(2009)
- (3) 喜田益夫: 自動車用水性中塗り塗料の設計技術, TECHNO-COSMOS, Vol.19, p.31-36(2006)
- (4) 名倉修: 3.1 水性塗料用基体樹脂の設計, 水性コーティング材料の開発と応用, CMC, p.183-186(2004)
- (5) Otsubo, Y.: The Present Status and Prospect of Suspension Rheology, Journal of the Society of Rheology Japan, Vol.31, No.1, p.15-22(2003)

■ 著 者 ■



居 原 理