

電着塗装の光劣化挙動研究

Research on Photo-degradation Behavior of E-coat

小島 圭介*
Keisuke KOJIMA

青木 孝昌*
Takamasa AOKI

小川 剛志*
Takeshi OGAWA

要 旨

ABSTRACT

自動車ボデーの塗装工程における製造エネルギーとCO₂排出低減に向け、従来の中塗り工程を廃止した塗装プロセスを開発した。中塗り廃止時の電着塗膜の光劣化挙動を、塗膜物性と化学組成から解析する手法を確立し、その結果、剥がれを引き起こす可能性の高い光線波長が550 nm以下であることが判った。この結果から、カラー発現を担う層(第2ベース)の下に、550 nm以下の光線を遮断する層(第1ベース)を設定し、乾燥工程なく塗り重ねることで、中塗り工程を廃止してもカラーバリエーションに制約を生じない塗装プロセスを設定することができた。

An automotive paint process that remove the primer process has been developed in order to reduce the energy consumption and CO₂ emissions. An analysis method of the photo-degradation of the E-coat when the primer is removed was established, based on the changes in physical properties and chemical structures. As a result, the range of wavelength that cause peeling potential is under 550 nm. Based on these results, a layer to shield under 550 nm of light (1 base) was applied before the color development layer (2 base) without the drying process, enabling elimination of the primer process without limitation to color development.

1. まえがき

近年、製造エネルギーコストとCO₂排出量の低減ニーズが高まる中、自動車ボデー塗装においても工程短縮化などの対応が図られている。従来は、電着塗装工程後に中塗り工程で塗装と焼付硬化をおこない、上塗り工程でカラーベースとクリアの塗装と焼付硬化をおこなう4コート3ベーク(4C3B)工程が主流だった。近年では中塗り工程を焼付の伴わない乾燥のみに短縮し、その上に上塗り塗装をおこなう4コート2ベーク(4C2B)工程が国内外で拡大しつつある⁽¹⁾。さらには中塗り工程自体を廃止し、電

着塗装工程後に上塗り塗装をおこなう3コート2ベーク(3C2B)工程が欧州メーカーを中心に2004年頃から適用され始めている(Fig. 1)。しかしながら中塗りを廃止することで、従来中塗りが担っていた耐光線透過機能も無くなってしまう。これにより、カラーごとに電着塗装への光線透過挙動が変化し、その結果電着塗装の光劣化によって上塗りが剥がれる可能性が高まることから、カラーバリエーションに制約が生じてしまう課題がある。そこで本研究では、光線透過に伴う電着塗装の光劣化挙動を解析した上で、中塗り工程の廃止とカラーバリエーションの両立可能な塗膜構成を設定した。その内容について報告する。

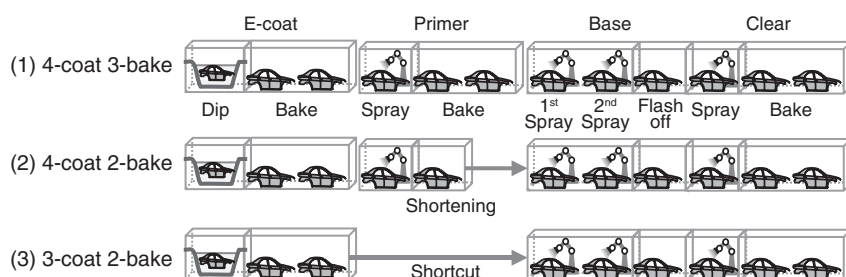


Fig. 1 Paint process of automobile

*四輪 R&D センター

Table 1 Function of each layer

Layer	Function
Clear	Appearance, Weather durability
Base	Coloring
Primer	Light interception, Chip resistance
E-coat	Corrosion control

2. 中塗り廃止による塗膜品質課題

Fig. 2 に塗膜構成図と Table 1 に各層の役割を示す。ボデー塗装は鋼板上に防錆を目的とした電着塗装をおこなった上に、耐光線透過や耐チップング性を目的とした中塗り、カラーを発現するベースと、平滑性や耐候性を担うクリア塗装から成り立っている。従って中塗り工程が廃止されると、従来中塗りが果たしていた機能が無くなってしまふ。カラーによって色相や明度などが異なり光線の吸収や透過の挙動が変化するため、中塗りの廃止により電着塗装への光線透過挙動が変動する。その結果を Fig. 3 に示す。光線透過挙動はベース中に含まれる顔料の光吸収特性に依存し、白は可視光線全波長域において光吸収特性が低く光線を透過しやすいのに対し、黒は全波長域において光吸

Clear	30 μm
Base	12 μm
Primer	30 μm
E-coat	20 μm
Steel	

Fig. 2 Standard layer structure of body paint

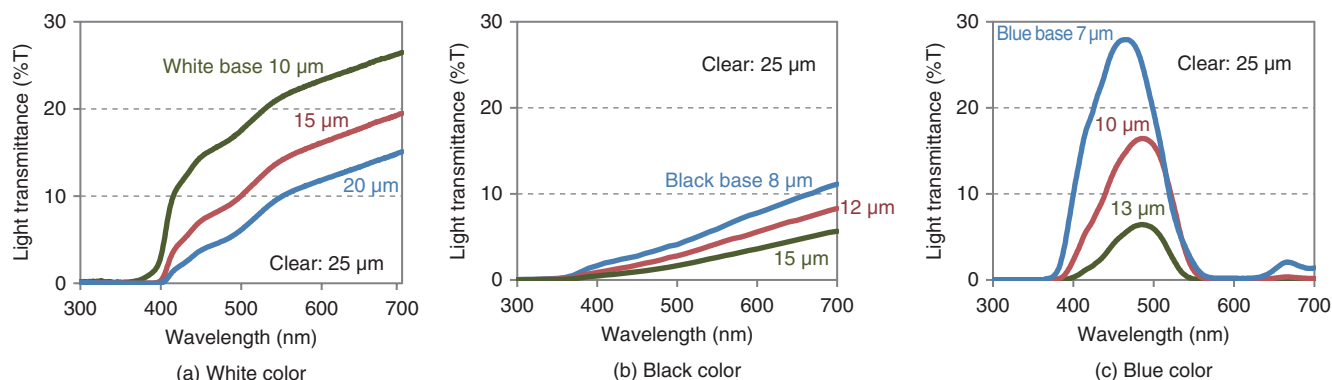


Fig. 3 Light transmittance of base and clear

収特性が高く、ほとんど光を透過しない。有彩色である青は可視光線の中でも比較的長波長の光線は吸収するが、短波長については吸収できず電着塗装へ透過しやすい。また光線透過は膜厚にも影響され、薄膜では光線を遮断し切れず透過してしまう。このことから、中塗り廃止による電着塗装への光線透過性は、カラーを発現するベースの顔料種と膜厚に依存する。電着塗装材料は耐候性において光劣化しやすい特徴がある⁽²⁾ため、電着への光線透過を安定して遮断するにはベースの明度や彩度を制限する必要がある。具体的にいうと、一般的なホワイトパールは明度 L^* 値が 90 前後であるため、安定的にベースだけで光線遮断するには、より光線を吸収しやすい黒顔料等を配合して明度 L^* 値を 75 から 80 程度に低下させる必要がある。また明度を高く維持するにはベースをより厚く塗装する必要があるが、厚膜塗装をすると塗装から乾燥時においてワキやタレといった塗装外観品質の低下が発生しやすくなってしまふ。以上のことから、まず電着塗装の光劣化挙動を把握した上で、カラーバリエーションを成立するための手法の設定に繋げることとした。

3. 電着塗装の光劣化解析

3.1. 光劣化の現状把握

電着塗料は一般的にビスフェノール基を有するエポキシ樹脂を主成分とする塗装材料である。電着塗料の樹脂成分は Table 2⁽³⁾ に示すような化学結合を有しており、それらの結合解離エネルギーはいずれも紫外線の放射エネルギーに相当することから、紫外線に対して劣化しやすいと考えられている。波長が 300 nm から 800 nm の光線を照射することでエポキシ樹脂の表層が光劣化するとの報告⁽⁴⁾があるが、実際にどの波長が劣化に影響するかはまだ判っていない。

まず最初に自動車ボデー塗装において、電着塗装の光劣化がどのような影響を及ぼすのか検討をおこなった。電着塗装に光線が透過するパネルを作成し屋外で曝露し

た結果, Fig. 4 に示すような塗装の剥がれが発生した. この剥がれた部位近傍の電子顕微鏡 (SEM) による形状観察と元素分析結果を Fig. 5 に示す. 剥がれ部位 α , β の元素分析の結果, いずれも電着塗装に配合されている酸化チタンに由来する元素が検出されたことから, 上塗りの剥がれは電着塗装の表層部位が凝集破壊することで発生していることが判った. これは電着塗装が光線によって劣化したと考え, 劣化の状況を解析するため剥がれ部位とテストをしていない電着塗装品 (初期品) の化学組成変化をフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) で分析した. 得られた各 FT-IR 結果の違いから化学組成の変化を検証するために初期品と剥がれ部位の差スペクトルを検証した. その結果を Fig. 6 に示す. 差スペクトルの基準ピークは, 1510 cm^{-1} のビスフェノール樹脂に由来する芳香環の吸収帯とした. 剥がれ部位は初期品と比較してエステルやウレタン, エポキシに帰属可能な吸収帯の減少が確認され, また劣化生成物に由来する, 3400 cm^{-1} をピークとする水酸基や, 1661 cm^{-1} をピークとする不飽和結合の増加が見られた. これらのことから, 電着塗装が光による劣化で化学組成が変化し, その結果, 凝集破壊で剥がれが生じたと

Table 2 Bond-dissociation energy

Bond of E-coat	Bond-dissociation energy (kcal/mol)	Corresponding light wavelength (nm)
C-H	106	270
C-C	83	345
Ph-C	101	283
C=C	146	196
C-O	76	376
C=O	174	164
C-N	73	392
N-H	93	308
O-H	111	258

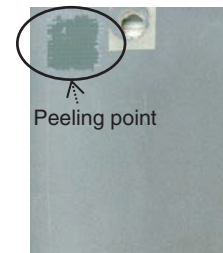


Fig. 4 Peeling of top coat after exposure test

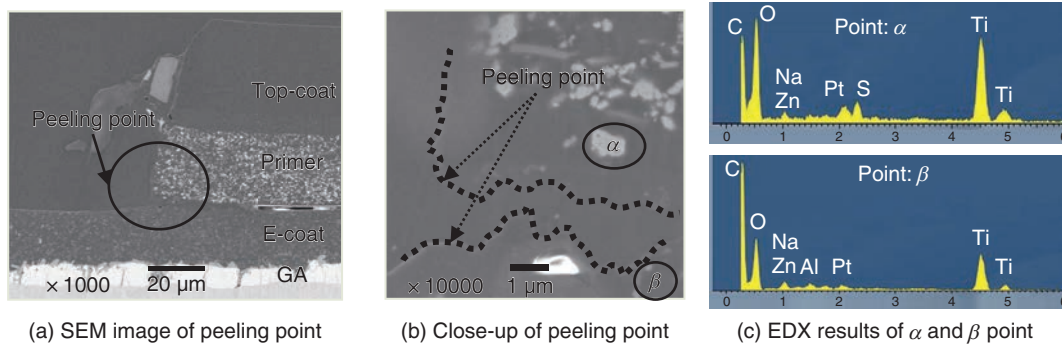


Fig. 5 Results of SEM-EDX

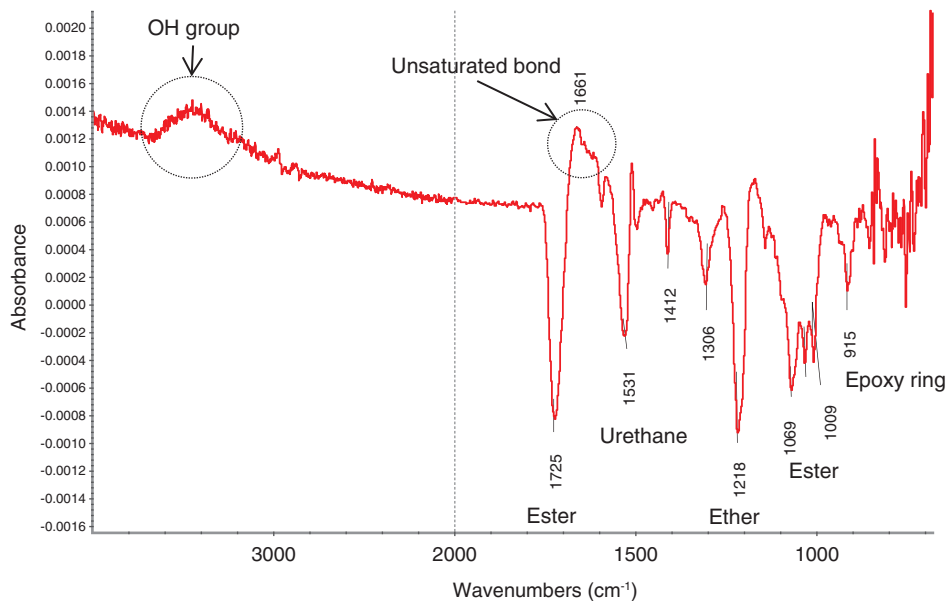


Fig. 6 Differential FT-IR spectrum of E-coat between initial sample and peeling point

考えられる。次に電着塗装を劣化させる光波長について検討した。

3.2. 光波長解析手法

電着塗装の光波長と劣化の関係を検証するため、分光老化試験機で 10 nm ごとに分光された光を電着塗装に照射した。3.1. 節の Fig. 5(a)にあるように、剥がれは電着塗装の表層の凝集破壊であるため、劣化が電着塗装表層で進行していると考えられ、各光波長照射部位の表層から深さ 2 μm の破断強度を表面界面物性解析装置 (SAICAS) で測定し、光照射に伴う物理的な挙動の変化を確認した。さらに劣化の裏付けとして各光波長照射部の化学組成変化を FT-IR で分析した。これにより、光波長に対する劣化挙動を、物理および化学の双方から解析することができた。本解析には、標準的な焼付条件である 170°C 30 分で焼付硬化したパネルを用いた。また自動車の電着塗装ラインの変動要素として、焼付条件と鉄イオンの混入が挙げられるが、塗膜の架橋密度や物理特性などが最も変動する上限焼付条件を想定し、220°C 15 分で焼付硬化したパネルも併せて使用した。

3.3. 物理的解析結果

劣化度合いは、未照射部の破断強度を 100 とし、照射後の破断強度を百分率で表した。従ってその数値が 100 より低下しているのであれば、光劣化により電着塗装材料の破断強度が低下していることを指している。その結果を Fig. 7 に示す。標準焼付条件で作成したパネルを分光老化試験機で 20 時間照射したところ、400 nm 以下の光線で破断強度の低下が確認された。これに対して、220°C 焼付

のパネルも同条件で検証をおこなったところ、破断強度の低下が 440 nm 以下で確認され、さらに照射時間を 132 時間から 950 時間まで延長して照射したところ、450 nm 以下の波長域で破断強度の低下が確認された。一方、450 nm 以上の波長域については、照射時間に影響なく破断強度の低下は確認されなかった。この理由を解明するため、220°C で焼付した電着塗膜の FT-IR スペクトルを測った結果 (Fig. 8)、過酸化合物に起因するピークが検出された。過酸化合物の結合解離エネルギーが 447 nm の放射エネルギーに相当すること⁽⁵⁾から、過酸化合物結合の解離により有機ラジカルが発生し、それがきっかけとなって劣化反応が進行して 450 nm 以下の照射部位の破断強度が低下したと考えられる。

3.4. 化学的解析結果

450 nm 以上の光線照射に対し電着塗装の破断強度の低下は確認されなかったが、電着塗装の化学的な組成変化が

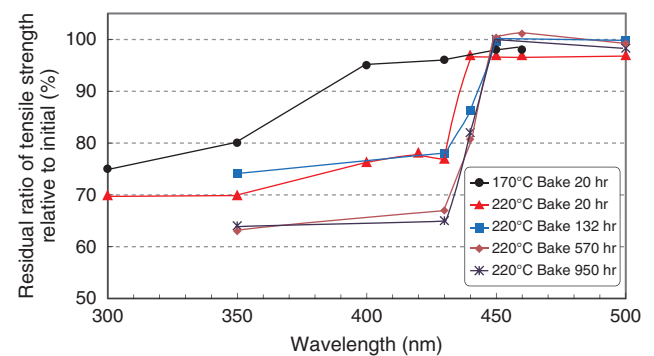


Fig. 7 Results of E-coat photo-degradation

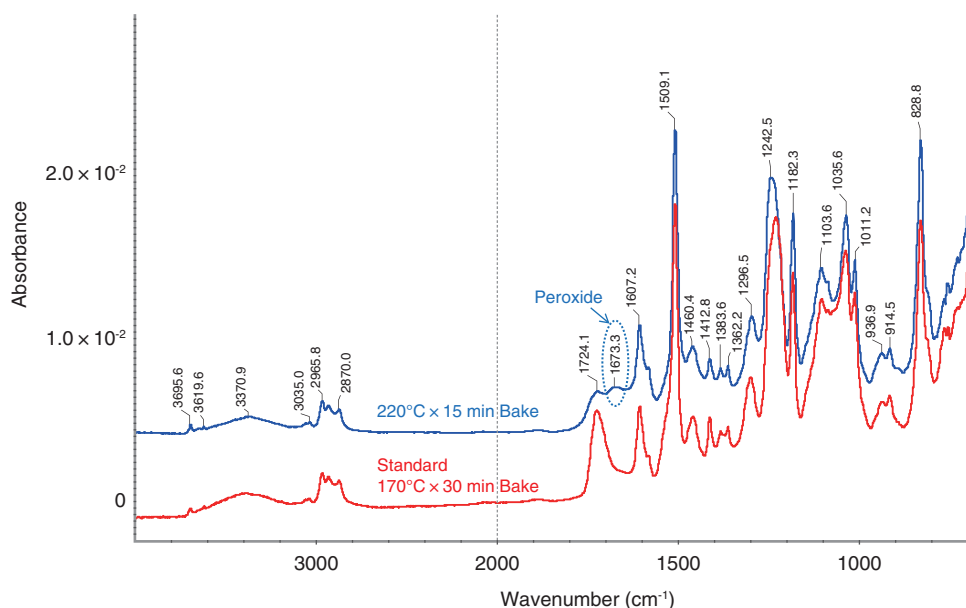


Fig. 8 FT-IR spectrum of E-coat baked at 220°C

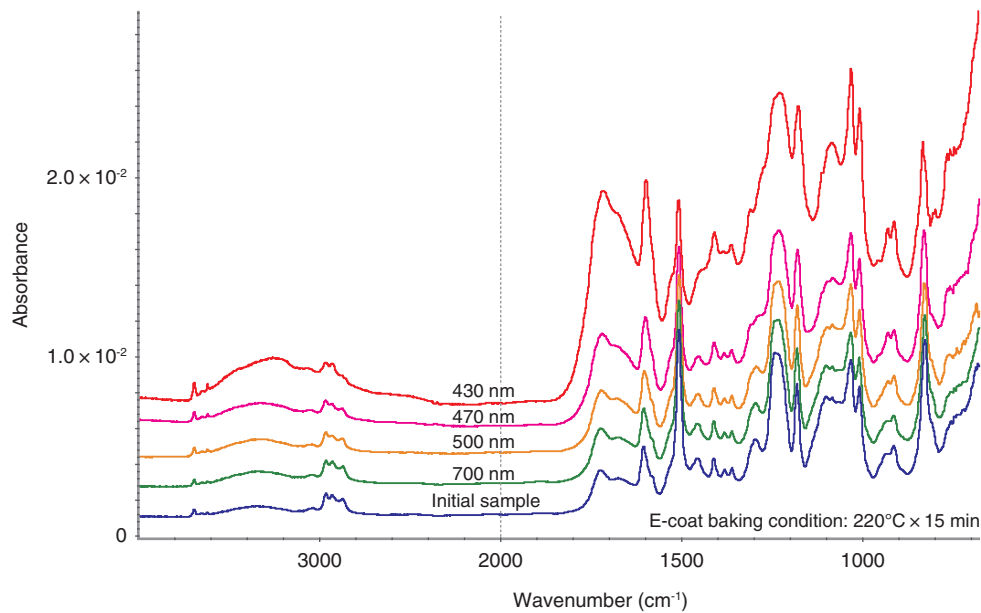


Fig. 9 FT-IR spectrum of E-coat photo-degradation (Irradiation time 950 hr)

生じていないか FT-IR で分析した。220℃ で焼付けたパネルを分光老化試験機で 950 時間照射したものの、各照射波長部位の測定結果を Fig. 9 に示す。ビスフェノール樹脂に由来する芳香環のピーク 1510 cm^{-1} が、450 nm 以上の照射波長において減少傾向にある。このことから、450 nm 以上の波長には破断強度の変化を示すものはないものの、電着塗装最表層のビスフェノール樹脂鎖が切断され減少している。さらにビスフェノール樹脂の減少度合いを詳細に検証するため、未照射部のビスフェノール樹脂に由来する芳香環のピーク 1510 cm^{-1} と芳香環に由来するピーク 1610 cm^{-1} の面積比を求め、それを基準として、各照射時間の照射波長における 1510 cm^{-1} と 1610 cm^{-1} の面積比を比較分析した。その結果を Fig. 10 に示す。縦軸の面積比 1 から減じることは、ビスフェノール樹脂の芳香環が減少していることを指している。それが起きる光波長域は、550 nm 以下であることが確認された。

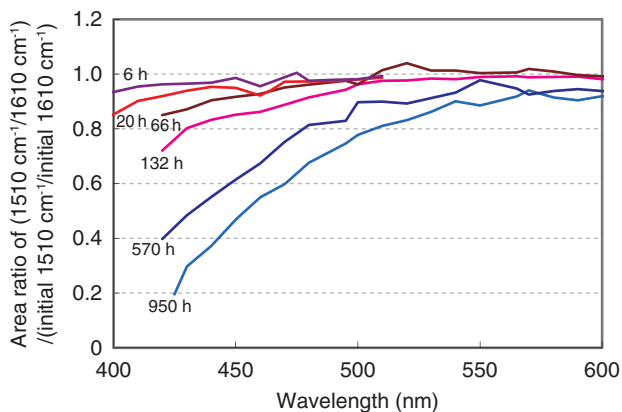


Fig. 10 Area ratio of before and after irradiation

4. 考察

4.1. 光劣化メカニズムの考察

電着塗装の光劣化は当初紫外線による影響と推測していたが、Fig. 9, Fig. 10 の結果より 450 nm から 550 nm の可視光線の放射エネルギーにおいても樹脂の結合が切断され解離しているのが確認された。その要因として、まず電着塗装に含まれる顔料成分の白着色顔料や防錆顔料が挙げられるが、いずれも白色粉末であるため 550 nm 以下の光線は反射してしまう⁽⁶⁾。また黒顔料としてカーボンブラックが含まれているが、化学的に安定した構造を有している⁽⁷⁾ため、劣化の起点となる要因とは考えにくい。そこで光照射前後の FT-IR スペクトルを検証したところ Fig. 11 に示すように、光照射後劣化に伴う過酸化物質やカルボニルの発生と共に、 1400 cm^{-1} 近傍に NO_x に由来するピークが僅かに生じていることから、 NO_x 成分が光劣化に影響していると考えた。 NO_x は容易にラジカルを形成することから⁽⁸⁾、450 nm から 550 nm の可視光線でも NO_x から生じるラジカルによってビスフェノール樹脂結合の切断が引き起こされた可能性が高いと考える。この NO_x 成分は、電着塗装の塗装から焼付硬化過程において不純物として塗膜中に僅かに混入したものと考える。

4.2. 剥がれに影響する光波長の範囲

4.1. 節の検討結果から、450 nm 以下の光波長で電着塗装の破断強度が低下するほどの劣化が生じ、450 nm から 550 nm の光波長では破断強度の低下はないものの、ビスフェノール樹脂の切断が確認された。劣化の形態は異なるものの、Fig. 9 に示すように、例えば 430 nm と 500 nm の光照射部のピークが酷似していることから、ビスフェノール

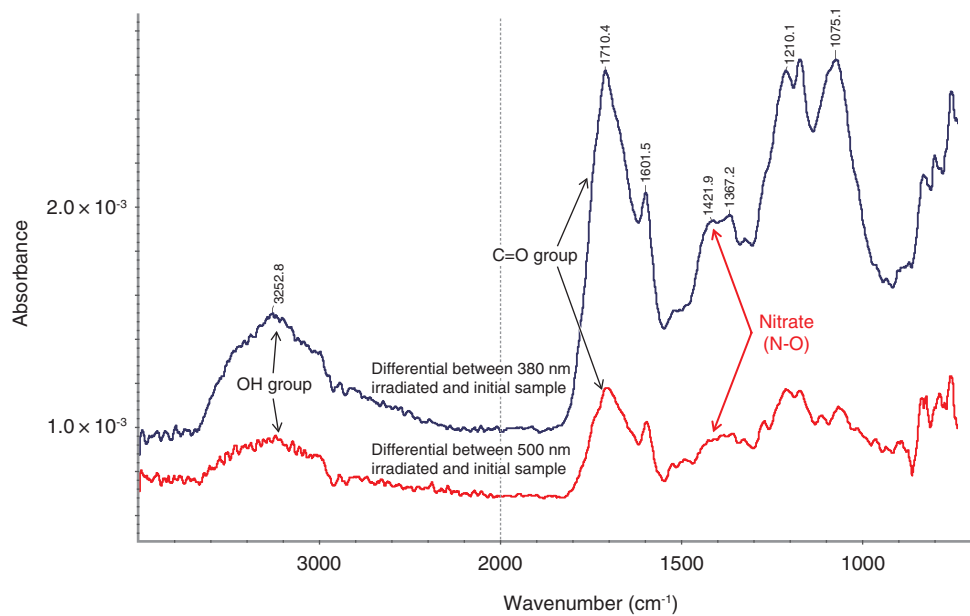


Fig. 11 Differential FT-IR spectrum of E-coat

ル樹脂切断の進行度合いが異なるだけと考えられる。ビスフェノール樹脂は電着塗装の主成分であるので、劣化による減少を防ぐ必要がある。また光劣化の主要因と考えられるラジカルを発生させないためにも、550 nm 以下の光線を遮断して上塗りの剥がれを防止する必要があると考えた。

5. 光劣化対策

5.1. 塗膜構成の検討

以上の解析結果から、光線を遮断する層（第1ベース）をカラー発現層（第2ベース）の下に設定した。第1ベースを設計する際は、550 nm 以下の光線が一定の膜厚管理で安定的に遮断できることが重要であるので、紫外線領域から可視光線域まで幅広い光吸収特性を持ち、一定の膜厚で光線が遮断できる設計とした。これにより、第1ベース塗装後乾燥や焼付硬化することなく第2ベースを塗装することで中塗り工程を廃止することができる。その結果、光線遮

断とカラーバリエーションの両立が可能となる。その塗膜構成を Fig. 12 に示す。一例として、無彩色を第1ベースに設定した場合の光線透過率を示す (Fig. 13)。

5.2. 耐候性の確認結果

設計された本塗膜構成を用いて、屋外にて曝露耐候試験をおこない、塗膜剥がれがないことが確認された (Fig. 14)。

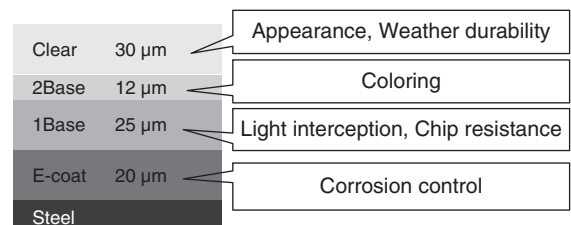


Fig. 12 Standard layer structure of 3C2B paint system of Honda

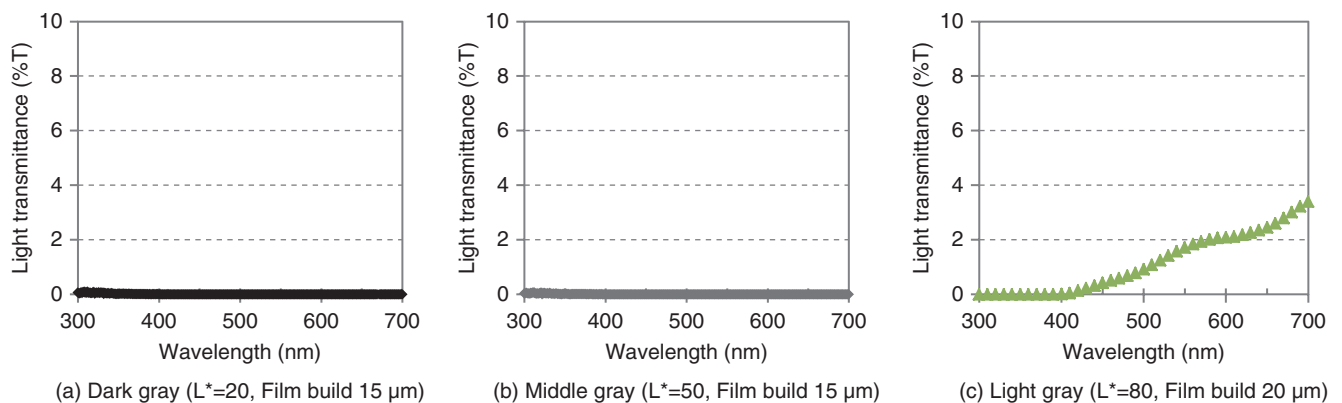


Fig. 13 Light transmittance of 1BC

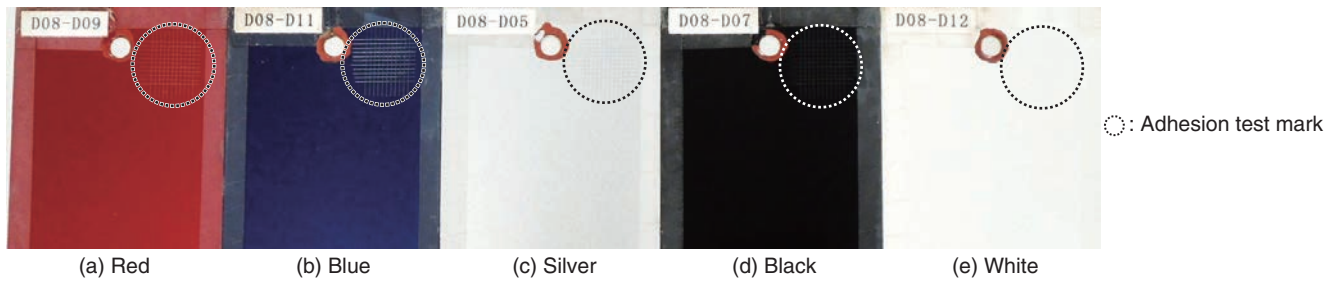


Fig. 14 Result of exposure test

6. まとめ

電着塗装の光劣化挙動を解析し、その対応を検討した。
以下にその結果を述べる。

- (1) 450 nm 以下の光線照射により電着塗装の破断強度の低下が確認された。
- (2) 550 nm 以下の光線照射で電着塗装の樹脂成分であるビスフェノール樹脂の切断が確認された。

以上の結果から、カラー発現層（第2ベース）の下に、550 nm 以下の光線を安定に遮断できる層（第1ベース）を設定し、乾燥工程等なしで塗り重ねることにより、中塗り工程の廃止とカラーバリエーションを両立することができた。これにより従来の塗装プロセスと比較して、工程短縮および CO₂ 排出量低減をすることができた。

参考文献

- (1) 門脇康二郎, 遠藤貢, 平松靖博: 環境対応自動車用水性塗料の開発—水性 3WET について—, 塗料の研究, No.144, p.50-54(2005)
- (2) 村本 壽一: 層分離による機能性電着塗料と応用, TECHNO.COSMOS, Vol.17, p.2-7(2004)
- (3) フォックス・ホワイトセル: 有機化学 I, 丸善出版, 356p.(1999)
- (4) Monney, L., Belali, R., Vebrel, J., Dubois, C., Chambaudet, A.: Photochemical degradation study of an epoxy material by IR-ATR spectroscopy, Polymer Degradation and Stability, Vol.62, No.2, p.353-359(1998)
- (5) Atlas Material Testing Technology LLC: Atlas Weathering Testing Guidebook, p.14(2003)
- (6) Guo, B., Liu, Z., Hong, L., Jiang, H., Yan Lee J.: Photocatalytic effect of the sol-gel derived nanoporous TiO₂ transparent thin films, Thin Solid Films, Vol.479, p.310-315(2005)
- (7) 持田 勲: 炭素材の化学と工学, 朝倉書店, 248 p.(1990)
- (8) 鈴木仁美: 窒素酸化物の事典, 丸善出版, 484 p.(2008)

■ 著 者 ■



小島 圭介



青木 孝昌



小川 剛志