

中塗り工程レス塗装システムを可能とする 高平滑性電着塗料の研究

Study of High Smooth Electrodeposition Coating That Enables Primer Process-less Paint System

金子 勝 吉*

Katsuyoshi KANEKO

河 田 優 佐*

Yusuke KAWADA

廣 部 寿 和*

Toshikazu HIROBE

日 高 達 真*

Tatsumasa HIDAKA

要 旨

3コート2ベーク中塗り工程レス塗装システムを可能とする高平滑性電着塗料に関する研究をおこなった。本研究では、乾燥前の析出塗膜中に残存するガス痕の抑制を試みた。塗料中の中和酸濃度を低減させることによる発生水素ガス量抑制と、析出塗膜粘度を最適化することによる電着析出時のガス離脱性向上を検討した。この研究内容を採用することによって、3コート2ベーク中塗り工程レス塗装システムにおいても塗装外観を現行の4コート3ベーク塗装システム同等に確保できる電着塗膜の平滑性が達成可能となった。

ABSTRACT

A study was conducted on a high smooth electrodeposition coat that enables a 3-coat 2-bake primer process-less paint system. This study attempted to suppress the gas pinholes remaining in the deposition film before drying. The methods investigated were to suppress hydrogen gas generation by reducing the neutralizing acid concentration in the e-coat bath, and to enhance gas escape during electrodeposition by optimizing the deposition film viscosity. Application of these methods achieved a smoothness that enables a 3-coat 2-bake primer process-less paint system to secure a paint appearance equal to that provided by the current 4-coat 3-bake paint system.

1. ま え が き

自動車ボデー塗装の目的は、防錆品質と意匠性の確保である。一般的な自動車ボデー塗装としては、防錆機能を担う電着塗膜、下地粗さ隠蔽と耐チッピング性(耐石はね傷つき性)と電着塗膜への光線遮断を担う中塗り塗膜、ベースコート層とクリア層で構成され意匠性を発現する上塗り塗膜の4コート3ベーク(4C3B)塗装が採用されている。この塗膜構成を基に、高輝度シルバーメタリック塗装⁽¹⁾に代表される塗装の意匠性のみならず、塗膜表面の高鮮映性の研究も進んでいる。高鮮映性に関しては、1980年代以降、中塗りの2層化、高仕上がりベースコート材料開発、クリアコートの2層化など、塗膜表面の平滑性を向上させる目的で塗装材料の技術開発例が数多く報告されている^{(2),(3)}。また、下地鋼板表面の凹凸を制御した高鮮映性鋼板採用による、塗装外観の向上技術例も報告されており⁽⁴⁾、塗装外観に対する要求は現在も高い。

一方、地球温暖化防止が叫ばれる中、自動車生産過程で

発生するCO₂の削減も求められており、新たな生産技術開発が進んでいる。ボデー塗装に関しては、中塗り工程と上塗り工程を統合したショートプロセス塗装システムが近年導入され拡大展開されつつあるが、塗装外観(鮮映性)の低下が懸案となっている。その対策として、クリア塗料を高平滑タイプへ変更するのが一般的である。しかしながら、高平滑タイプ塗料の使用はコストアップの課題があった。

従来、塗装外観に影響する下地粗さ隠蔽は、電着塗膜と上塗り塗膜の間に存在する中塗り塗膜(25 μm から 35 μm)によって担われてきており、防錆品質の確保が目的で適用されている電着塗膜(15 μm から 20 μm)に対して、平滑性への要求は高くはなかった。しかしながら、3コート2ベーク(3C2B)中塗り工程レス塗装システムでは、中塗りによる下地粗さ隠蔽機能を電着塗膜と上塗り塗膜で担うこととなる(Fig. 1)。

本研究では、これまで防錆機能を主に担っており、塗装外観への寄与に対して注目されていなかった電着塗膜の平滑性について研究をおこなった。その結果、高平滑タイ

*四輪 R&D センター

プのクリア塗料を適用しなくても、塗装外観の商品性を確保できる電着塗膜の平滑性を達成したので、その内容について述べる。なお、本研究では、塗装外観が要求される外板部の電着塗膜厚さにおいて厳しい条件となる塗膜厚さ $15\ \mu\text{m}$ で検討をおこなった。

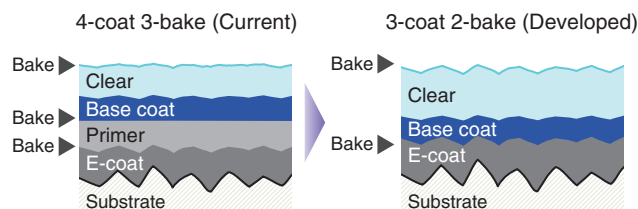


Fig. 1 Body paint structure

2. 高平滑性塗膜析出手法の検討

電着塗膜は大きく分けて、塗料樹脂成分と顔料成分で構成される。塗料樹脂成分の新規開発は、電着塗膜の最も重要な機能である防錆性能とつき廻り性能へ影響することから、樹脂成分変更を伴わない平滑化手法を検討した。

手法は次の二つが考えられる。一つ目は、塗膜を構成する塗料樹脂成分の割合を高めることである。乾燥時の塗膜熱流動を阻害する顔料成分が少なくなるため、流動性が向上し、平滑な表面を形成しやすくなる。一方、熱流動性の向上は溶融粘度の低下を招き、乾燥時に発生する収縮応力によって、被塗装物の末端部分の塗膜被覆が不足し、錆が発生しやすくなる (Fig. 2)。

二つ目は、ハジキ防止剤と呼ばれる表面調整剤の低減である。電着塗装がおこなわれるボデーには、前工程で除去しきれなかった油脂類あるいは作業工程にて使われているさまざまな油脂類が付着する可能性があり、品質維持の目的から熱流動性を抑制する性質のものが適用されている。この表面調整剤はハジキ誘発物質によって発生するクレータ状の塗膜欠陥の拡大を抑制するよう、塗膜の流動性を抑えている。これは高平滑化と相反する性質である。また、この表面調整剤の低減は、耐ハジキ性の低下だけでなく、化成シーラ、アンダボデーコートとの密着性低下を引き起こす可能性がある。

以上の二つの手法は、前述のような懸案が伴う。

電着液温の上昇、および溶剤添加が電着塗膜の高平滑化に有効であることは認識されていたが、その詳しいメカニズムは論じられてこなかった。電着液温の上昇は、塗膜析出過程での挙動が塗膜粘度に影響されることを意味する。溶剤添加は、析出塗膜へ移行する溶剤量の増加を伴うことから、同じく塗膜析出過程での挙動が塗膜粘度に影響されることを意味する。電着析出過程では、鉄素地上で水素ガ

スが発生し、それが塗膜中を通過し離脱する。筆者らは、この電着液温の上昇と溶剤添加による高平滑化が、電着塗膜析出時に発生する水素ガスの挙動に起因するものと推定した。但し、水素ガス自体が塗膜平滑性に影響するとは考えられないため、ガスが離脱した塗膜、すなわち水素ガスが抜けたことで塗膜中に残存するガス痕に着目して研究をおこなった。

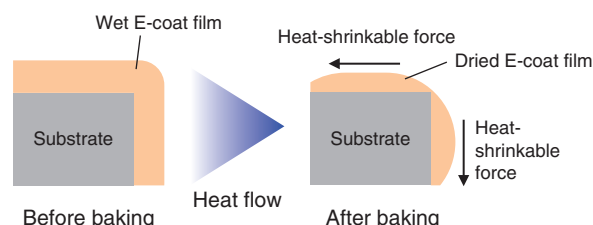
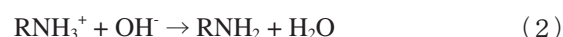


Fig. 2 Edge-covering property

3. 水素ガス痕の低減

電着塗料の化学反応と析出メカニズムの化学式を式 (1)、式 (2) に示す。



負に帯電した鉄素地上の表面で式 (1) に示す水の電気分解が起こる。その結果 OH 基が鉄素地表面上に発生する。OH 基は塗料粒子を浮遊させていた酸と中和するため、式 (2) のとおり塗料粒子は電荷を失い鉄素地表面に析出する (Fig. 3) ^{(5), (6)}。この電着析出過程で鉄素地上に発生する水素ガスは、電着塗装中に塗膜から断続的に離脱するが、その抜けた跡は塗膜中にガス痕として存在する。このガス痕は、乾燥時の熱流動工程においても修復しきれず、塗膜表面に凹凸を残している。そこで、この水素ガス痕の低減には、以下の二つの手法が考えられる。一つ目は、塗膜の析出効率を高め、発生するガスそのものの量を低減すること、二つ目は、水素ガスの離脱性を向上させることである。以上二つの手法により、塗膜中に残存するガス痕が低減されるため、乾燥後の塗膜平滑性向上が期待できる (Fig. 4)。

3.1. 析出効率の向上

水素ガス量は式 (1) に示すとおり、流れた電気量によって決まる。つまり、少ない電気量で塗膜を析出した方が発生水素ガスも抑えられる。この指標として、析出効率 (単位クーロン量あたりの析出可能な塗膜質量) が挙げられる。この析出効率を向上させる手法は、中和酸濃度 (MEQ) の低減と塗料中固形分濃度 (NV) の上昇である。今回は、MEQ の低減を試みた。電着塗料は、正に帯電した塗料粒子

を酸で中和し、塗料中に安定的に分散させている (Fig. 5)。この酸は水の電気分解で発生した OH 基によって中和される。塗料粒子を安定に分散させるために設計した高 MEQ 設計では、多くの OH 基が酸の中和に消費され、結果的に発生する水素ガス量が多くなってしまふ。したがって、塗料粒子を中和する必要十分な低 MEQ 設計にできれば、より少ない電流量で塗膜が析出し、発生するガス量を抑えることで残存するガス痕も少なくなり、平滑性が向上すると考えた。今回、高 MEQ 設計と低 MEQ 設計の析出塗膜を比較した結果、予想どおり、低 MEQ 設計のほうが、析出塗膜中に残存する水素ガス痕が低減でき、析出塗膜の表面粗さも低減し、乾燥後の塗膜平滑性も向上した (Fig. 6)。MEQ の低減は、浴安定性 (分散性) を低下させるが、高解離型の新たな中和酸を採用することで、この課題を解決した。

3.2. 水素ガスの離脱性向上

析出塗膜中のガス離脱性を向上させるため、塗膜粘度を下げるのが有効であると考えた。塗膜の粘度は温度に依存する。したがって、電着槽内の温度範囲で粘度を低減することが重要である。

まずは、析出塗膜の損失弾性率と析出塗膜の表面粗さとの関係を検証した (Fig. 7)。損失弾性率は析出塗膜粘性の指標であり、ガス離脱性を代用評価できる。損失弾性率の

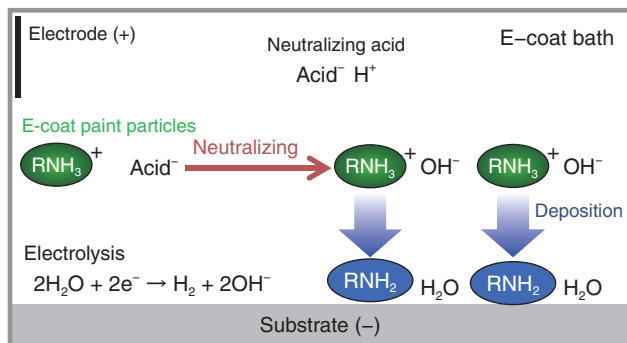


Fig. 3 Schematic image of E-coat

低下に伴い析出塗膜表面粗さが低くなることが確認された。つまり、ガス離脱性の向上が表面凹凸を低減できることが証明された。また、損失弾性率 約 0.10 MPa 以下は、析出塗膜表面粗さがほぼ一定値となっている。これは、この電着塗膜材料において最適値が存在することを意味する。電着槽温度範囲内 (26℃ から 30℃) で、この最適損失弾性率になるように溶剂量を調整した結果、全温度範囲内で安定した析出塗膜表面粗さが得られた (Fig. 8)。今回の溶剂量調整はごく微小であり、乾燥時の最低溶融粘度への

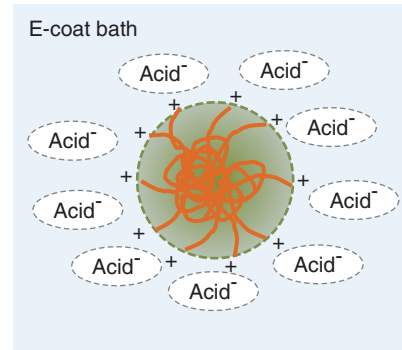


Fig. 5 Function of neutralizing acid

MEQ	High	Low
Beginning of deposition		
End of deposition		
Deposition film Ra	3.70	3.42
E-coat Ra (Dry)	0.17	0.15

Fig. 6 Cross-sectional view of wet film on high and low MEQ

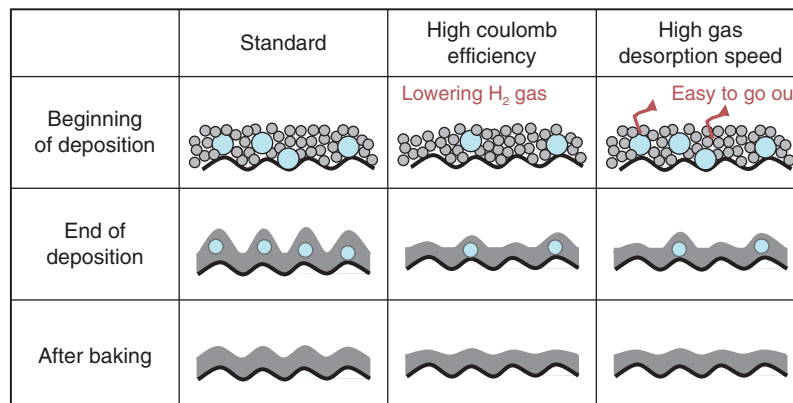


Fig. 4 Schematic image of E-coat

影響もなかったことから、溶剤調整による平滑性向上効果は熱流動時の溶融粘度を低減させたために得られたわけではなく、塗膜析出時のガス離脱性を向上させ、ガス痕を低減させたことに起因することを確認した。

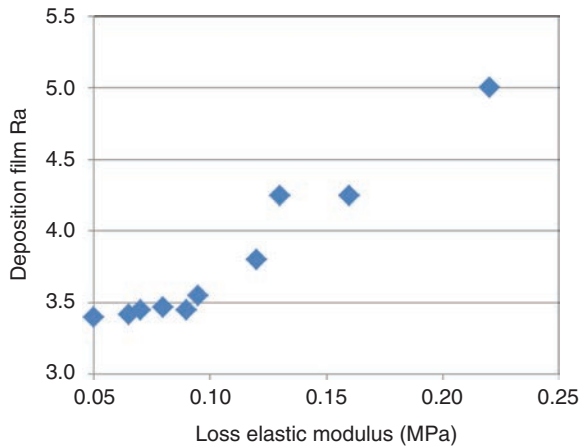


Fig. 7 Relationship between loss elastic modulus and deposition film Ra

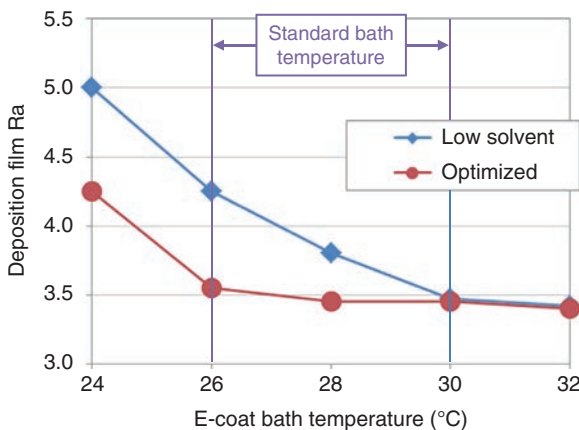


Fig. 8 E-coat bath temperature and deposition film Ra

4. 目標設定

次に、3C2B 中塗り工程レス塗装システムにおいて、電着塗膜が担うべき下地粗さ隠蔽機能の目標値を定めるために、塗装外観と電着塗膜平滑性の関係を検証した。電着塗膜の平滑性の指標としてはRa(算術平均粗さ)を用い、カットオフ 0.8 mm, 2.5 mm, 0.8 mm から 8.0 mm の三つの領域と塗装外観指標との相関性を検証した。塗膜の断面曲線から所定の波長より長いうねりの成分をカットオフしたものを粗さ曲線といい、この波長をカットオフ値と呼ぶ。その結果、塗装外観指標と表面粗さ(カットオフ 2.5)が高い相関性を示した (Fig. 9)。以上より、塗装外観目標を達成できる塗膜平滑性を、現行 $Ra \leq 0.30$ (カットオフ 2.5) に対して、 $Ra \leq 0.25$ (カットオフ 2.5) と設定した (Fig. 10)。

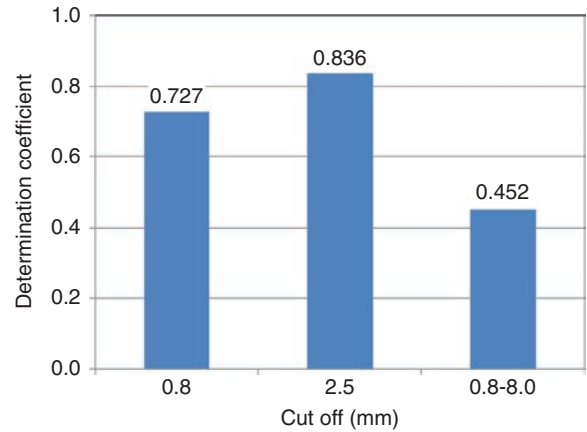


Fig. 9 Determination coefficient with paint appearance index and cut off values

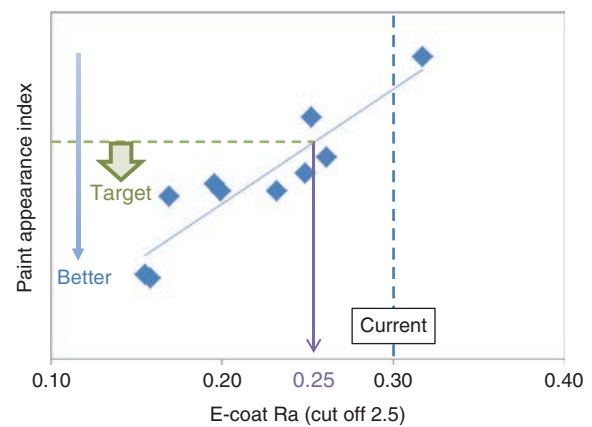


Fig. 10 Paint appearance and E-coat Ra

5. 効果検証

本研究で検討した手法を採用した電着塗料を使い、表面粗さの異なる鉄素地鋼板にて、効果を検証した (Fig. 11)。鉄素地鋼板の表面粗さ管理幅内にて、従来材よりも良好、かつ目標値 $Ra \leq 0.25$ (カットオフ 2.5) を満足する平滑性を確保できている。

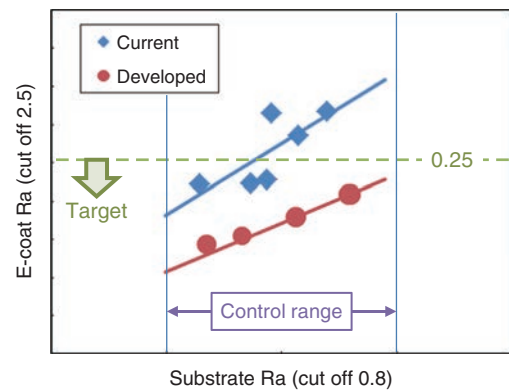


Fig. 11 E-coat Ra and substrate Ra

6. まとめ

電着塗料の高平滑化に関して、析出塗膜中のガス痕を低減する以下の手法を採用することで、3C2B 中塗り工程レス塗装システムに対応できる平滑性が達成可能となった。

- (1) 塗料中の MEQ を低減させ、発生する水素ガス量自体を低減させた。
- (2) 析出塗膜粘度を最適化し、析出塗膜中のガス離脱性を向上させることにより、ガス痕を低減させた。

本研究にて得られた高平滑化に関する知見と高つき廻り性能を併せて開発した電着塗料は、電着塗膜の平滑性が要求される 3C2B 中塗り工程レス塗装システムを採用するラインのみならず、弊社ボデー塗装ラインへの展開を順次推進中である。

参考文献

- (1) 小川剛志, 居原理, 能見恵美, 倉田祐介: 高輝度シルバーマタリック塗装の開発, Honda R&D Technical Review, Vol.18, No.1, p.166-171
- (2) 浅輪達治, 山中雅彦, 鶴沼秋男: 積層構成としての高鮮映性塗装, 日本複合材料学会誌, Vol.14, No.5, p.181-187(1988)
- (3) 森淳哉, 久保田寛, 重永勉, 山根貴和, 神田輝夫, 大関武, 常岡辰夫: 高仕上がりベース塗料の開発, マツダ技報, No.25, p.185-189(2007)
- (4) 古川九州男, 角山浩三, 今中誠, 岸田朗, 山田恭裕, 恒川裕志: 高鮮映性鋼板レーザーミラーの開発, 川崎製鉄技報, Vol.20, No.3, p.203-209(1988)
- (5) 林宏和: カチオン電着塗装について, 色材協会誌, Vol.84, No.8, p.283-287(2011)
- (6) 重永勉, 山田光夫: 環境にやさしい高付き回り電着塗料の開発, マツダ技報, No.24, p.200-204(2006)

■ 著 者 ■



金子勝吉



廣部寿和



河田優佐



日高達真