

短時間焼付に向けたウレタンクリアの硬化挙動の研究

Study of Curing Behavior of Urethane Clear for Short Baking

橋 本 孝 則*

Takanori HASHIMOTO

要 旨

ABSTRACT

塗装工程における CO₂ 排出削減のための焼付時間短縮に向けて、クリア塗膜の研ぎ補修に必要な硬化挙動について検討した。また、クリア塗膜からベース塗膜へのイソシアネートの移行を可能とする硬化挙動についても検討した。

その結果、焼付終了時のクリア塗膜の貯蔵弾性率を高めることで研ぎ補修性が改善することがわかった。また、貯蔵弾性率が上昇するまでの時間とベース塗膜へのイソシアネート移行量との間に相関性があることがわかった。これらの結果から短時間焼付時に必要な硬化挙動と樹脂設計の方向性を見出した。

Curing behavior required for polishing repair of the clearcoat has been studied with the aim of shortening the baking time for reducing CO₂ emissions in the coating process. The authors also studied curing behavior that enables the transition of Isocyanate to the basecoat from the clearcoat.

As a result, it was found that polishing reparability is enhanced by increasing the storage modulus of the clearcoat at the end of baking. Furthermore, it was found that there is a correlation between the time until the storage modulus rises and transition amount of isocyanate to the basecoat. The curing behavior required for a shorter baking time and directivity in resin design were determined from these results.

1. ま え が き

Honda では自動車塗装における環境負荷物質使用量の削減を目的として、揮発性有機化合物削減や脱塩素化などの開発をおこなってきた⁽¹⁾。近年では、気候変動の原因とされている温室効果ガスの排出削減が強く求められる中、自動車生産工程で排出される CO₂ の削減が重要な課題となっている。

自動車メーカー各社のボデー塗装工程においては、CO₂ 削減に向け工程を短縮した3コート2ベークの塗装システムが開発されてきた⁽²⁾⁻⁽¹⁰⁾。一方、バンパ塗装においては、ボデーに先駆けて3コート1ベークの塗装システムが導入されているが、さらなる CO₂ 削減が求められている。

バンパ塗装焼付工程において発生する CO₂ の削減のためには焼付時間の短縮化が有効である。焼付工程では、クリア塗膜の架橋形成や塗膜間の硬化成分の移行の制御に

より機械的強度や化学的耐久性などの塗膜性能を付与することが重要である。従来の焼付後塗膜の架橋形成を解析する手法では、焼付工程での硬化挙動を定性的に把握することにとどまり、塗膜性能との定量的解析はできていなかった。そこで焼付工程における硬化挙動を定量的に解析し塗膜性能との関係性を明確化することで、最適な硬化挙動を設定でき、さらなる焼付短縮化が図れると考えた。

本稿では、焼付時間の短縮化を図る上で必要なクリア塗料の焼付工程における硬化挙動と塗膜性能との関係について解析した内容について述べる。

2. 短時間焼付の課題

バンパを含む樹脂部品に使用されるクリア塗料は、水酸基含有アクリルと硬化成分のヘキサメチレンジイソシアネートの3量体(イソシアヌレートトリマー体)からなる

*四輪 R&D センター

2液型ウレタン塗料である。この塗料は、塗布工程においては取り扱いが容易な低粘度の液体である一方、焼付工程で架橋反応により三次元網目構造を形成し、強靱な被膜となる熱硬化性樹脂材料である。焼付時間の短縮化のためには、アクリル樹脂とイソシアネートの架橋反応を促進させた上で、焼付後の研ぎ補修性やユーザ使用環境における塗装密着性を満足させることが重要である。

また、パンパの塗膜構成としては、Fig. 1に示すようにベース塗膜の上にクリア塗料が塗り重ねられる複層膜となっており、クリア塗料の塗着後にクリア塗膜からベース塗膜へイソシアネートが移行することで、焼付時にベース塗膜において架橋反応が起こり、塗膜強度等が向上し塗膜密着性が発現するというメカニズムとなっている。

この塗膜に、80℃20分の焼付をおこなうことで研ぎ補修性や塗膜密着性などの塗膜性能を満足する塗膜が得られる。

焼付時間短縮化の方法としては、ジブチルスズジラウレート (DBTDL) などの硬化促進触媒をクリア塗料に添加し反応を促進することが一般的であり⁽¹¹⁾、これによりクリア塗膜の架橋反応を促進させることで、焼付時の研ぎ補修性が良化することがわかっている。一方で、クリア塗膜の架橋反応促進により、ベース塗膜へのイソシアネートの移行量が減少し、密着性が低下する懸案が生じる。そのため、焼付工程での硬化挙動と塗膜性能との関係性を明確にし、最適な硬化挙動を設定することが課題となる。

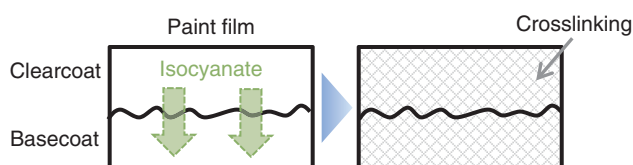


Fig. 1 Film structure of automotive bumper paint

3. 硬化挙動把握の考え方

焼付工程における架橋反応は、典型的な2分子反応ではなく、Fig. 2に示すように反応すべき官能基があらかじめ対をなしており、これらが確率過程として接続するものと推定される。特定の官能基同士が対をなすのは網目構造が運動を制限するためであると考えられている⁽¹²⁾。

Fig. 2のような特定の官能基同士 (AB) が反応し結合する反応において、反応後生成物 AB の生成速度は $k(AB)$ (k : 反応速度定数)で表される。 (AB) の消失が時間 t に比例し、 (AB) が全て反応した後の生成物を $AB(\infty)$ 、一次反応の開始時間を td とすると、式(1)のような一次反応速度式が導出される。

$$AB = AB(\infty)\{1 - \exp[-k(t - td)]\} \quad (1)$$

焼付工程での硬化挙動の把握のためには、硬化中の架橋密度変化の測定が必要である。架橋密度は硬化中の塗膜状態がほとんどの場合にゴム弾性領域にあるため、貯蔵弾性率として反映される⁽¹³⁾。そのため、硬化中の貯蔵弾性率変化の測定により、焼付工程での硬化挙動を把握できる。

焼付工程での貯蔵弾性率変化を追跡するため、Fig. 3に示すような振り子式粘弾性測定装置 (株式会社エー・アンド・デイ製 RPT-3000W) を使用した。この装置はナイフエッジを支点とした振子を塗膜と接触した状態で自由振動させ、その周期から塗膜の貯蔵粘弾性変化を算出する。素地と刃先面の間に Fig. 3のような状態でクリア塗膜が介在すると、その力学的性質の変化により振子の振動周期が変化する。振子の振動周期から、式(2)として相対貯蔵弾性 $E'r$ を求めることができる⁽¹⁴⁾。

$$E'r = (1/T^2 - 1/T_0^2)/(1/T_1^2 - 1/T_0^2) \quad (2)$$

T_0 : Swing cycle without coating film

T_1 : Swing cycle at reference point

T : Swing cycle with coating film

式(1)は $E'r$ の変化に当てはめて考えると、ゲル化反応が終結する時刻以降、式(3)に示す一次反応速度式に相当

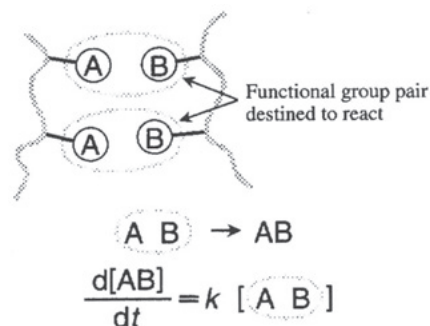


Fig. 2 Hypothetical 1st order reaction. Concentration of reaction product $[AB]$ increases in exponential function.

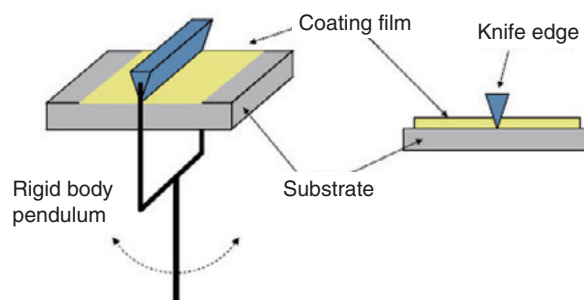


Fig. 3 Rheological measurement apparatus

する実験式に従うと考えられる。

$$E'r = E'r(\infty)\{1 - \exp[-k(t - td)]\} \quad (3)$$

t : time [min]
 $E'r(\infty), k, td$: constant

硬化過程において、 $E'r$ の変化が一次反応式に従う範囲では $E'r$ が架橋密度に比例することが確認されている⁽¹⁵⁾。

本検討ではバンパ塗膜においても、 $E'r$ を用いることで塗膜の硬化挙動を追跡できるかを確認するため、一次反応式との相関性の検証をおこなう。また、硬化挙動と塗膜性能の関係を明確化し、短時間焼付に向けた硬化挙動コンセプトを構築することを目指す。

4. 実験方法

4.1. 試料の作成方法

硬化挙動測定用の試料は、厚さ 0.5 mm のステンレス基材に焼付後の膜厚が 30 μm になるようにクリア塗料を塗布して作成した。焼付温度は、25℃ から 80℃ まで 15 分で昇温した後、80℃ または 90℃ 10 分、または 20 分で維持される昇温カーブに設定した。

研ぎ補修性および塗膜密着性確認用の試料は、ポリプロピレン素材にプライマ塗料、ブラック色のベース塗料を塗り重ねた上に、調合したクリア塗料を塗布した後、80℃ 10 分または 20 分の焼付けをおこない作成した。

イソシアネート移行量検証用の試料は、ポリプロピレン素材に、ブラック色のベース塗料、調合したクリア塗料を塗り重ね、80℃ 10 分または 20 分の焼付けをおこなった後、ポリプロピレン素材から塗膜を剥がして塗膜フィルムを単離した。

4.2. 研ぎ補修性の試験方法

研ぎ補修性は、4.1. 節で作成した試料を用いて焼付取り出し 10 分後におこなった。粗さ 2500 番の研ぎ紙を用いて 600 g の荷重を加え 15 秒間研ぎ、Fig. 4 に示すような白ボケなどの発生がなく研ぎ補修が可能かを確認した。

4.3. 塗膜密着性の試験方法

塗膜密着性は、テストピースを 40℃ の水に規定時間浸漬した後、取り出し後に基盤目試験法 (JIS K5600)⁽¹⁶⁾ をおこない、塗膜の膨れ、剥がれ等の発生がないかを確認した。

4.4. イソシアネート移行量の検証方法

塗膜フィルムのベース塗膜の裏面をフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, Thermo SCIENTIFIC 製 Nicolet iS10) で測定し、Fig. 5 に示すようなチャートからイソシアネート由来ヌレート環 (1690 cm^{-1}) とエステル (1730 cm^{-1}) のピーク強度比の測定をおこなった。ベース塗料へのイソシ

アネート配合量に対するヌレート環／エステルピーク強度比 (1690 cm^{-1} /1730 cm^{-1}) の検量線を用いて、式 (4) よりベースコート樹脂成分 1 cm^3 中に含まれるイソシアネート量を算出した。

$$\text{Transition amount of isocyanate (cm}^3\text{/Resin cm}^3\text{)} = \frac{\text{Isocyanate transferred (cm}^3\text{)}}{\text{Resin component added with transferred isocyanate (cm}^3\text{)}} \quad (4)$$

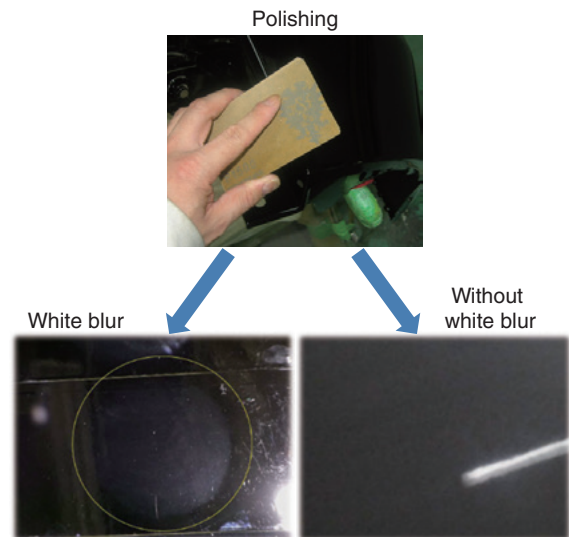


Fig. 4 Schematic diagram of repairability test

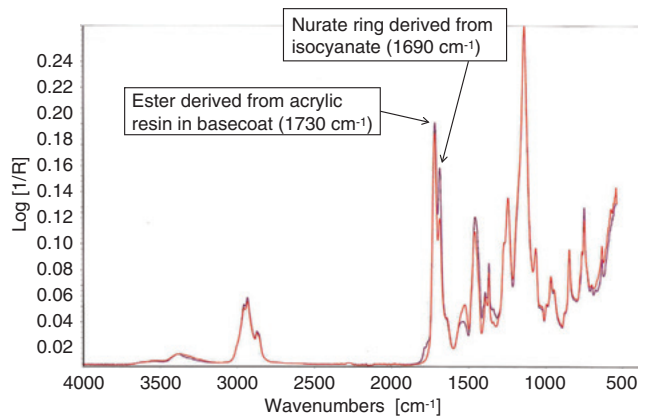


Fig. 5 FT-IR chart of basecoat film

5. 硬化挙動の実験と検証および考察

5.1. 硬化過程における $E'r$ の変化挙動と一次反応速度式の関係

バンパに使用される水酸基含有アクリル樹脂と、イソシアネートからなるウレタン結合を形成する 80℃ 焼付タイプのクリア塗料を用いて、焼付工程における $E'r$ の変化挙

動と一次反応速度式(3)の関係について検証した結果を Fig. 6 に示す。

$E'r$ は焼付時間 25 分から 60 分で一次反応速度式(3)に対して重相関係数 0.999 で近似する結果となった。このことから、今回使用した 80℃ 焼付タイプのクリアにおいても $E'r$ は焼付工程の貯蔵弾性率の変化を示しており、 $E'r$ を用いることで、硬化挙動の追跡が可能なが確認された。

5.2. 触媒増量が研ぎ補修性と塗膜密着性へ与える影響の結果

従来クリア塗料および触媒量を従来比 2 倍量に変動させたクリア塗料のモデル塗料で研ぎ補修性と塗膜密着性を検証した結果を Table 1 に示す。従来のクリア塗料で単純に焼付時間を短縮した場合、クリア塗膜の架橋反応が十分に進行しないため、研ぎ補修性および塗膜密着性共に不良となる。これに対して、クリア塗料への触媒添加量を過度に増やすと、架橋反応は現行同等に進行し研ぎ補修性は改善するが、密着性は不良となることがわかった。

この時のイソシアネート移行量の結果を Fig. 7 に示す。触媒量を従来比 2 倍にすることで、ベース塗膜裏面へのイソシアネートの移行量が減少していることが確認できた。

クリア塗料の触媒量の増加によりクリア塗膜の架橋反応が促進され、予想した通り研ぎ補修性が改善した一方で、クリア塗膜中での架橋反応促進により、ベース塗膜へイソシアネートの移行が抑制され塗膜はがれに至ったと考えられる。

これらのことから、研ぎ補修性を満足するために必要なクリア塗膜の焼付終了時の硬化挙動を明らかにすると共に、ベース塗膜へのイソシアネート移行に求められる焼付工程の硬化挙動を明らかにすることが重要と考えた。

5.3. 研ぎ補修性と焼付終了時の $E'r$ の検証結果

従来クリア塗料および触媒量を従来比 2 倍量に増やした

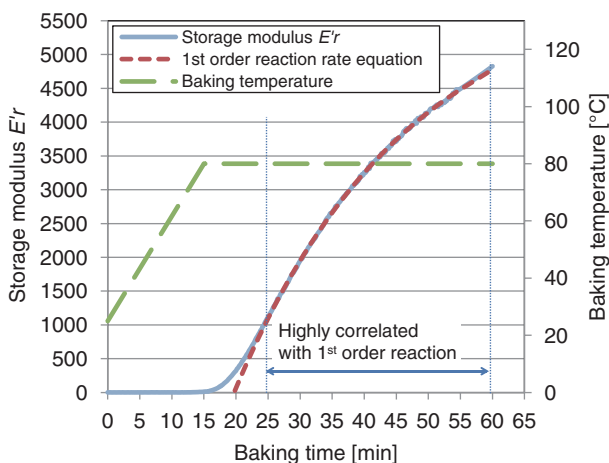


Fig. 6 Storage modulus behavior and 1st order reaction rate equation in baking process

Table 1 Result of spot repair and adhesion property

	Baking condition	Polish	Adhesion	Test number
Current clearcoat	Standard 80°C 20 min	Good	Good	(1)
	Shortened 80°C 10 min	Poor	Poor	—
Current clearcoat with double catalyst		Good	Poor	(2)

クリア塗料を用いて、研ぎ補修性と焼付経過時の $E'r$ との関係を検証した結果を Fig. 8 に示す。

焼付終了時の $E'r$ は、一定焼付条件で焼付を終了した直後の値とした。

いずれの塗料においても、 $E'r$ 2500 以上で研ぎ補修性が満足することがわかった。焼付時間の延長に伴って、水酸

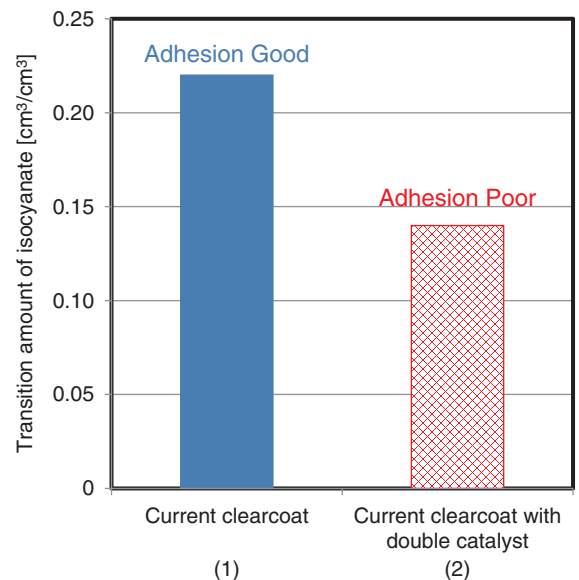


Fig. 7 Transition amount of isocyanate at increasing amount of catalyst

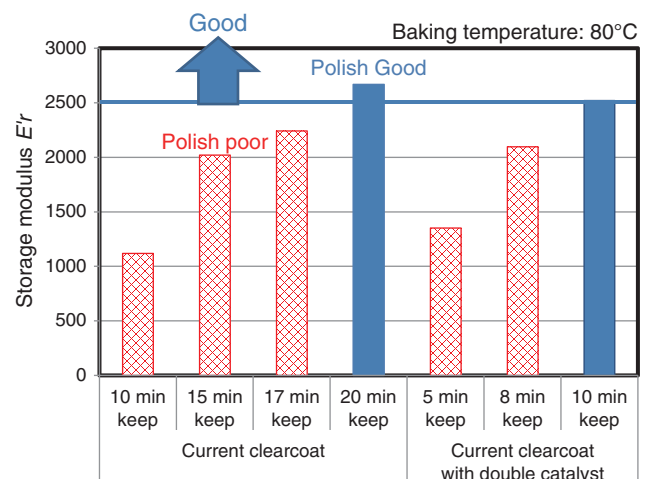


Fig. 8 Relationship between sharpness and storage modulus

基含有アクリル樹脂とイソシアネートの各官能基が十分な架橋を形成し塗膜の貯蔵弾性率が向上して研ぎ補修性の良好なクリア塗膜が形成されたと考えられる。塗料樹脂特性としては一般的に、分子量、ガラス転移温度や官能基量が高めることにより、焼付終了時の見かけの架橋密度を高められると考えられる。

5.4. イソシアネート移行量と $E'r$ 上昇開始時間の検証結果

硬化触媒量を 0.5 倍から 2 倍に変化させたクリア塗料のモデル塗料を作成し、ベース塗膜へのイソシアネート移行量と $E'r$ 上昇開始時間および塗装密着性との関係を検証した結果を Fig. 9 に示す。 $E'r$ 上昇開始時間は、測定ノイズの影響を排除し上昇開始する時間を明確化するため焼付開始から $E'r$ が 5 に達するまでの時間とした。

$E'r$ が上昇するまでの時間を遅らせることで、ベース塗料へのイソシアネートの移行量が増加し、密着性が改善することがわかった。

また、90℃ 焼付では 80℃ 焼付に比べ、 $E'r$ が上昇するまでの時間が早まると同時に、イソシアネート移行量は増加することがわかった。焼付温度が高いほど溶剤揮発が促進され $E'r$ が上昇するまでの時間が早まったのとともに、塗膜温度の上昇による塗膜溶融粘度の低下がベース層へのイソシアネートの移行を促進したものと考えられる。焼付温度を 90℃ に上昇させることは本来の目的に反して排出 CO_2 の増大につながるため、対策としては選択できないが、異なる温度でも同様の傾向があることが明らかになった。塗料樹脂特性としては一般的に、分子量、ガラス転移温度や官能基量を下げることにより、焼付初期の硬化の立ち上がりを遅延できると考えられる。

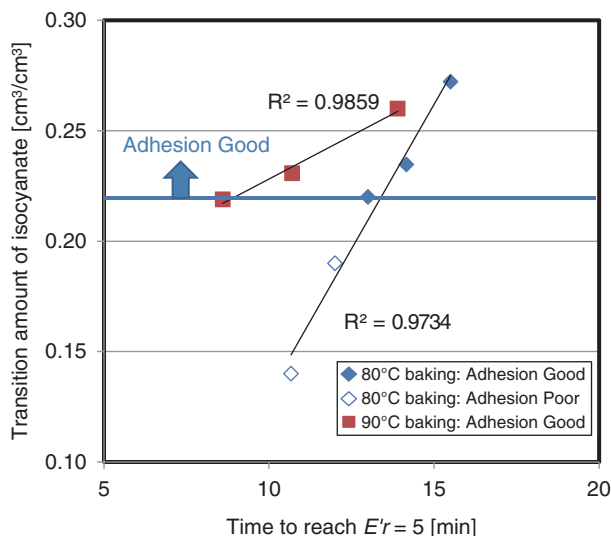


Fig. 9 Relationship between time to reach $E'r = 5$ and transition amount of isocyanate

5.5. 焼付工程短縮に向けた考察

以上の結果から、焼付工程の短縮のコンセプトを Fig. 10 に示す。研ぎ補修性を満足するためには、焼付による架橋反応により貯蔵弾性率の向上を図り焼付終了時の $E'r$ を高めることが必要であると考えた。一方、塗膜密着性を満足するためには、必要なイソシアネート移行を維持するため、 $E'r$ が上昇を開始するまでの時間を遅延する必要があると考えた。塗料樹脂特性としては、分子量、ガラス転移温度や官能基量の設計により、硬化速度の遅い樹脂と速い樹脂を組み合わせることで焼付初期と後期の硬化特性に変化をつけることで達成が可能であると考えられる。

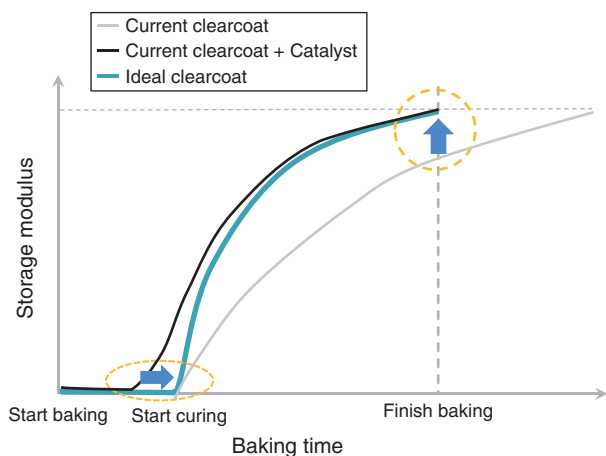


Fig. 10 Concept of storage modulus for short baking clearcoat

6. 結論

焼付工程短縮のために求められるクリア塗装の焼付時の硬化挙動について、焼付後の研ぎ補修性と塗膜密着性との関係性に着目し検討した。本研究を通じて以下の知見が得られた。

- (1) 80℃ 焼付タイプのクリア塗膜においても、焼付工程における $E'r$ は一次反応速度式に対して重相関係数 0.999 で近似し、硬化挙動の追跡が可能であることが確認された。
- (2) 研ぎ補修性を満足するためには、焼付終了時の $E'r$ を高めることが必要である。
- (3) 塗膜密着性を満足するためには、 $E'r$ が上昇するまでの時間を遅延し、ベース塗膜への硬化剤の移行量を増加させることが必要である。

参考文献

- (1) 橋本孝則, 小川剛志: パンパ用脱塩素系水性プライマ

- の開発, Honda R&D Technical Review, Vol.20, No.2, p.56-60
- (2) 重永勉, 山根貴和, 神田輝夫, 亀迫裕介, 小笠原敏文, 掛正喜:環境にやさしい新塗装技術の開発, マツダ技報, No.21, p.205-210, (2003)
- (3) 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)
- (4) 木内純二, 秋山一成, 伊藤英樹, 有安浩治:「低炭素社会を実現する技術」水性 3Wet 塗装の実用化, 三菱自動車テクニカルレビュー, No.21, p.52-54, (2009)
- (5) 橋本堅, 亀迫祐介, 松田隆臣, 世良和也, 和泉昭雄, 大谷崇:アクアテック塗装工程短縮技術の開発, マツダ技報, No.28, p.65-69, (2010)
- (6) Kasari, A.: Future strategy for top coat system and product in Asia, Strategies in Car Body Painting 2012 – Automotive Circle International, (2012)
- (7) Bielak, J.: Sustainable OEM coating system entering the 21st century, Strategies in Car Body Painting 2012 – Automotive Circle International, (2012)
- (8) Kojima, K.: Development of primer process-less paint system: SURCAR, (2013)
- (9) Draber, R.: New paint process in Valladolid plant: SURCAR, (2013)
- (10) 小島圭介:中塗り工程レス塗装システムの開発, 日本塗装技術協会, 平成 25 年度第 3 回講演会講演予稿集, p. 20-22, (2013)
- (11) 江口芳雄:塗料における硬化反応論, TECHNO-COSMOS, p.57-64, Vol.2, (1992)
- (12) 森寛爾:粘弾性測定による塗膜硬化解析, 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol.29, No.2, p.55-62, (1994)
- (13) 上田隆宣, 井賀充香:塗料成膜過程および多層塗膜の薄膜レオロジー, 日本レオロジー学会誌, Vol.39, p.37-42, (2011)
- (14) 牛尾清治:剛体振子の自由減衰振動による塗膜形成過程の粘弾性測定, 色材, Vol.51, No.7, p.403-409, (1978)
- (15) 森寛爾:塗膜の硬化過程における架橋密度の追跡手法 - 貯蔵弾性率と架橋密度の比例性 -, 色材, Vol.86, No.4, p.123-127, (2013)
- (16) JIS K5600:2014, 塗料一般試験法

■ 著 者 ■



橋本 孝則