

塗膜の硬化速度解析 —水性ベース塗料中のアミンがクリア塗料の硬化に及ぼす影響—

森 寛爾^{*†}

^{*} 豊田中央研究所 愛知県長久手市横道41-1 (〒480-1192)

[†] Corresponding Author, E-mail: kmori@mosk.tytlabs.co.jp

(2016年11月21日受付, 2017年1月23日受理)

要 旨

溶剤型クリアを水性ベース上に積層して一括焼付けすると、ベース層に含有されるアミンが焼付け中に移動してクリア層の硬化速度に影響するか調べた。硬化速度は、ナイフエッジを支点とし、試料膜と接した状態で振動する剛体振り子の運動から粘弾性を測定する振り子式粘弾性測定装置で評価した。測定原理に基づいて各層の寄与を見積もった結果、上記装置の測定結果は実質的にクリア層のみの硬化挙動をあらわすことがわかった。積層系で硬化速度定数を測定した結果、クリア塗料が酸エポキシ架橋の場合には硬化促進、メラミン架橋の場合には硬化阻害の影響があり、イソシアネート架橋の場合には影響が認められなかった。これらは各クリア塗料にアミンを添加した場合と定性的に同じ結果であった。上記の手法で積層系での硬化速度を定量的に評価できることが明らかになった。

キーワード：水性塗料、積層系、アミン、硬化速度、粘弾性測定

1. 緒 言

加熱硬化型塗料は焼付けによって架橋を生成し、機械強度と化学的耐久性を具えた塗膜を形成する。これらの実用上の性能は架橋密度に大きく依存するので、塗料の設計において塗料組成とともに焼付け条件を適切に選ぶことが重要である。塗膜の架橋密度は、一般に焼付け温度が硬化中の塗膜のゴム弾性領域であるので、その貯蔵弾性率に反映される。このことを利用して、焼付け中の塗膜の貯蔵弾性率を測定することにより、架橋の進展を調べる手法の一つが振り子式粘弾性測定装置である。この手法は塗膜表面からの溶媒や反応生成物の揮散を妨げず、また硬化過程の弾性率変化を実時間で観測できる点で有用である¹⁾。

振り子式粘弾性測定装置を用いて一定温度での塗膜の貯蔵弾性率変化を調べると、塗料の樹脂種や架橋の化学反応種によらず、ほとんどの場合に後述する指数関数型の実験式で表現できることがわかった。これは、架橋反応が実質的に一次反応式に従うことを意味し、その時定数（硬化速度定数）によって硬化速度を定量的に評価、議論できることを示している。この硬化速度定数による方法は、焼付け時間を水準振りした多数の塗膜について特性を測定して硬化性を評価する方法と比較して、硬化速度に敏感で定量的な指標を1回の測定で得られる点で有利である。

本手法の適用例として、既報²⁾ではブロックイソシアネートを硬化剤とした系において硬化触媒の添加量を一定量以上増しても硬化速度には上限があり、その原因がブロック剤の拡散挙動によることを明らかにした。その結果、硬化速度を調節するための方策として触媒添加量とブロック剤の解離温度の選択

だけでは所期の結果が得られない場合のあることがわかった。

本報では、これまで単層膜を前提としていた上記手法を複数の塗膜が積層された場合に適用した。自動車塗装では焼付け工程は設備費、維持費とも高額であるため、仕上げまでの焼付け回数を減らす努力がなされている。上塗り塗膜は、着色を担うベース塗膜と下層保護や美観付与を担うクリア塗膜とからなる場合が多いが、これらは通常積層後に一括焼付けされ、2コート1ベーク(2C1B)と呼ばれる。近年はさらに中塗り塗膜もこれらと一括で焼付けられる工法(3コート1ベーク)が広まっている。本報で取り上げた積層系は水性ベース塗料と溶剤型トップクリア塗料の2C1B系である。ベース塗料は揮発性有機化合物(VOC)による環境負荷を低減するため水性塗料への置き換えが進んでおり、トップクリアは仕上がりや耐久性などの機能・性能を満足するため従来の溶剤型塗料が用いられることが多い。塗装の手順は、まず水性ベース塗料を塗装した後、予備乾燥によって水分を揮発させ、溶剤型クリア塗料を塗装して一括焼付けを施して完了となる。

水性塗料は主成分樹脂や粘性制御剤に含まれる酸性基をアミン類で中和することによって分散安定性や粘性を制御する構成であるものが多い。水性ベース塗料に含まれるアミン類は予備乾燥後も一部は塗膜内に残存し、クリア塗料塗装後の焼付け工程でクリア塗膜層を通過して揮散すると考えられる。このとき、クリア塗膜内での架橋反応速度がアミンによって影響されると、期待どおりの仕上がりや塗膜性能が得られない可能性がある^{3,4)}。以下では振り子式粘弾性測定装置の原理に基づいて積層系での適用性を示し、これを用いて下層であるベース塗膜から上層のクリア塗膜に移動するアミンがクリア塗膜の硬化速度に及ぼす影響を実際の積層系で明らかにした結果を報告する。