自己修復機能を持つ自動車用塗装“スクラッチシールド”の開発

中 筋 英 樹^a

^a 日産自動車(株) 車両要素技術開発本部 (〒 243-0192 神奈川県厚木市岡津古久 560-2)

Development of Body Paint “Scratch Shield” which has Self-healing Function

Hideki NAKASUJI^a

^a Nissan Motor Co., Ltd. Body Engineering Development Department(560-2, Okatsukoku, Atsugi-shi, Kanagawa 243-0192)

Keywords : Self-healing, Scratch, Clearcoat

1. はじめに

自動車の塗装は、世界中の非常に苛酷な環境下で使用されてもその外観を長期にわたって維持するために、複数のそれぞれ異なる機能を持った塗膜層で構成されている。車体を錆から守る電着塗装、チッピング性能(石はねによる塗装剥がれ)向上、平滑性を出すための中塗り塗装、魅力的な色を演出するベースコート、これらの層を保護するクリアーコート、で構成されるのが一般的な自動車の塗膜構成である。スクラッチシールドはこの中のクリアーコートに分類される。クリアーコートは自動車塗装の最外層で、紫外線、熱、水による劣化、酸性雨、鳥糞、樹液、等の降下物による劣化、洗車、石はねなど機械的な入力による劣化、などさまざまな負荷から自動車を守るもっとも重要な塗装膜である。このクリアーコートとしては、最も一般的なものとして“1液型アクリル-メラミン塗料”があり、1990年代半ばより北米における酸性雨対策として採用された“1液型アクリル酸-エポキシ塗料”，さらに樹脂部品などの塗装として採用されている“2液型アクリル-ウレタン塗料”，などがこれまで広く採用されている。

今回、我々はこのような自動車の外的負荷の中で、特に傷について着目し、“傷が付きにくく、ある程度の擦り傷であれば時間の経過とともに復元する”ことを目標に開発、市場投入した革新的な技術である“スクラッチシールド”について解説する。

2. 塗膜設計

2.1 目標値の設定

お客様のニーズを調査した結果、自動車の塗装に対する要求として例えば汚れが付きにくい、新車時の輝きを維持する、といったものの中で最もニーズが高いのが、傷がつかないことであった。さらに調査の結果、その傷の過半数は自動洗車機などによる細かいすり傷であることがわかった。そこで、具体的な開発目標として“3年間は自動洗車機で傷ゼロ”を設定して開発に取り組んだ。

2.2 目標達成へのアプローチ

塗膜の耐傷付き性を向上させる手法としては、ハードコートに代表されるような硬質化、ウレタン塗料に代表される軟質化、の2つの手法が考えられる。塗膜の硬質化で対応した場合、耐傷付き性は向上できても、塗膜内部応力の増大、クリヤー以外の塗膜との線膨張係数の違いにより、塗膜の割れ、剥がれが発生するという問題があり、これを解決するのは非常に困難である。一方、塗膜の軟質化で対応した場合、耐候性、耐汚染性が低下するという問題がある。今回の高い耐傷付き性の目標値を達成するためには、硬質化での対応では限界があり、軟質化の方向で検討することとした。但し、前述したように単純に軟質化した場合、耐候性、耐汚染性が自動車用塗膜としての性能を満足できなくなるため、これらを満足しつつ耐傷付き性を上げる開発に着手した。

2.3 塗膜設計のパラメータ選定と設計思想

まず、自動車塗装に発生する傷を調査、分析した結果、図1に示されるように2つの傷に分類できることがわかった。すなわち、塗膜が破断し削れてしまっている“破断傷”，破断はしていないが塗膜が永久変形してしまった“凹み傷”である。塗膜の破断強度を超える負荷が加わった場合に“破断

図1 自動車塗膜面の傷のSEM写真

傷”が、破断には至らないが弾性限界を超える負荷が加わった場合に“凹み傷”が生じると仮定し、破断強度、伸び、弾性限界、を塗膜の耐傷付き性を向上させるのに必要なパラメータとして検討を開始した。また、塗膜への傷負荷の入力に対してこれらをいかに塗膜全体に拡散、吸収して負荷そのものを下げるかが重要と考え、これを表わす塗膜のパラメータとして動的粘弾性を検討した。

①塗膜の引っ張り特性

種々のクリアーコートの引っ張り特性(破断強度、伸び、弾性限界)と耐傷付き性の関係を調べた結果、やはりこれらには相関があることがわかったので、以下のとおり物性を上げること検討。

破断傷：塗膜の破断強度、破断伸びをアップさせる。

凹み傷：塗膜の破断伸び、弾性限界をアップさせる。

②塗膜の動的粘弾性

塗膜に加わる負荷を塗膜全体に拡散、吸収できれば塗膜に傷はつきにくいという考えのもと、力学的エネルギーの拡散(吸収能力)を示す特性として動的粘弾性($\tan\delta_{\max}$)を選定、動的粘弾性と耐傷付き性の関係を調べた。結果、動的粘弾性が高いほど、耐傷付き性が良いということがわかったため、動的粘弾性をより高くすることを検討。

ここで、 $\tan\delta_{\max} = E' \text{ (動的ヤング率)} / E'' \text{ (動的損失)}$ の最大値、で表される特性値であり、この数値が高いほど、吸収能が高いといえる。

2. 4 塗料システム選定と塗料試作

次に前節で決めた塗膜パラメータをアップさせる塗料の特性を検討。破断強度、破断伸び、弾性限界、動的粘弾性をアップさせるために必要な塗料の特性としては、架橋密度アップ、架橋構造均一化、主剤への新規樹脂の導入、側鎖長アップ、硬化剤への新規樹脂導入が必要であると考えた。まず、現在一般的に使っているアクリル-メラミン塗料であるが、メラミン樹脂の自己縮合による架橋の不均一化、ソフトセグメントの導入が困難であるという問題があった。次に、アクリル酸-エポキシ塗料は、新規ソフトセグメントを導入するには合成上の問題があり、また1液型アクリル-ウレタン塗料はブロッカ剤不乖離の問題があった。よって、最終的に今回の設

計思想を満足できる可能性があるシステムとして2液型アクリルウレタンを選定した。

次にこの2液型アクリルウレタンをベースにしたスクラッチシールドの具体的な試作であるが、以下ステップにより行った。

①塗膜に柔軟性を持たせるために、主剤の側鎖にソフトセグメント樹脂を導入。

②主剤の側鎖と硬化剤を増やすことにより、3次元網目構造を均一かつ緻密化。

③硬化剤は全量ソフトセグメント含有のみの配合。

図2はスクラッチシールドの構造を従来の塗料と比較した図であるが、従来の一般的な2液型アクリルウレタンに対して、上記対応により柔軟、かつ強靱な塗膜をつくることができた。

3. 効果

3. 1 台上実験による効果確認

①外観チェックによる確認

実際の自動洗車機を模擬したラボでの耐洗車機試験の結果を図3に示す。従来の塗装が多数の擦り傷で艶を消失してしまうような過酷な負荷に対して、スクラッチシールドは傷がほとんど目立たないレベルを維持できていることがわかる。今回、塗膜の傷付き性に関しては、塗膜に傷が付くと塗装面が白っぽくなり明度が上昇することから、初期との明度差を傷付き性を表す特性値として決めた。また、この指標については目

図3 ラボでの耐洗車傷付き性試験結果

図2 スクラッチシールドと従来のアクリルウレタンの比較

洗車機試験直後の顕微鏡画像(x100)

80℃5分加熱後の顕微鏡画像(x100)

図4 塗装面の傷の顕微鏡観察結果

図5 温度、時間経過と傷の関係

視評価と非常に相関が高いことについても確認している。

②傷の復元性の確認

次にスクラッチシールドの傷復元性について確認した。実車にスクラッチシールドを塗装し、洗車機にかけ塗膜に傷をつけた後、時間の経過とともに傷が復元することが確認できた。さらに図4は、傷が付いた直後及び加熱後の塗膜表面を顕微鏡観察したものである。この結果から、通常の塗装は熱をかけても傷が復元しないが、スクラッチシールドは傷が復元していることが確認できる。さらに図5は温度、時間とスクラッチシールドの傷の復元性を示したものである。20～40℃の常温域においては50分間放置すれば傷が復元、80℃の高温で加熱すれば数分で傷が復元することが確認できた。

3.2 塗膜物性との関係

設計思想として検討した、①塗膜引っ張り特性の向上、②動的粘弾性の向上、が耐傷付き性にどのように効果があったかを検証した。

①塗膜引っ張り特性

図6は、各種塗膜の伸びと耐傷付き性の関係を示したものである。ここで、塗膜の伸びについては、実際の洗車機が高速で回転していることに対して、引っ張り試験は低速で測定されるため、低温の塗膜伸びがより相関が高いと考え、低温

図6 塗膜の伸びと傷付き性の関係

図7 塗膜の動的粘弾性と傷付き性の関係

(-20℃)での塗膜伸びを特性値として採用した。この結果から、低温(-20℃)での塗膜伸びと耐傷付き性については、非常に高い相関関係があることがわかる。スクラッチシールドは-20℃の低温においても従来の塗装と比べても非常に高い伸びを有しており、これがスクラッチシールドの耐傷付き性が優れる一番の要因である。

また、スクラッチシールドは従来塗装に対して弾性限界を大きく向上させているため、これにより弾性限界以下の傷については塗膜に熱が加わることで元の状態に回復させることができる。

②動的粘弾性

次に、塗膜の動的粘弾性と耐傷付き性の関係を図7に示す。

図7に示されるように、動的粘弾性($\tan\delta_{\max}$)が大きいほど、耐傷付き性が良いことがわかる。スクラッチシールドは2. 4. 項で述べたような塗料構成を持っているため柔軟かつ強靱な塗膜となることで動的粘弾性が大きくなり、これが耐傷付き性が優れる要因の一つであると考えられる。

4. ま と め

お客様の最大の関心事である洗車機傷に対して、“市場3

年間傷ゼロ”という高い目標を設定、開発に取り組んできた。この目標を達成するために、2液型アクリル-ウレタン塗料を基本骨格として柔軟かつ強靱な塗膜を設計コンセプトとして塗料開発を完了、スクラッチシールドという塗装が開発できた。現在、このスクラッチシールドは、最近発売された新型スカイラインをはじめさまざまな車種でグローバルに販売されている。

(Received August 19, 2014)

~~~~~