環境に優しい自動車塗装の最近の動向

上 田 彬 之*

Recent Advances in Environmentally Benign Automotive Coatings

Yoshiyuki UEDA*

Key Words : Automotive Coatings, Water-base Paint, Powder Paint, VOC, Lead-free

近年自動車の塗装は環境対策が大きな課題である。溶剤や重金属の規制対応で、化成処理から上塗までの技術は大幅に進歩した。アルミ用処理剤、鉛フリー電着、水性および粉体塗料の開発が進んだ。

1. はじめに

自動車を塗装する目的は、錆の発生を防止して車を長寿命化することと、美しい外観を維持することである。自動車ボディの塗装は、図1に示すような下塗、中塗、上塗の3層構造をとっている。

下塗の電着塗装は防錆を、中塗塗装は仕上がり外観に対する下地調整と、チッピング（石はね）などの傷に対する保護を目的としている。上塗塗装の機能は、長期間の美観や色彩の維持である。金属感のあるメタリック塗装は、着色を目的としたベースコートと、美観を維持するためのクリアーコートからなりたっている。

塗装前のボディ鋼板に、リン酸亜鉛を主成分とした化成処理がなされる。これは塗装の下地調整と防錆を目的としている。

これらの塗装は、自動車の耐久性を高め、資源の有効利用に大きく貢献している。一方、その特性を発揮するために塗料に使われる物質の中には、有害また危険なものも少なくない。最近では塗装に携わる人の安全性だけでなく、広く地球環境への関心が高まっている。

その中でも、有機溶剤の削減が大きな課題になっている。米国におけるVOC(Volatile Organic Compounds 揮発性有機化合物)規制は、まず1966年にRule 66が施行された。その後、EPA(環境保護庁)は大気浄化法(CAA)の制定と強化を行ってきた¹⁾。これらの規制に対応するため、近年ハイソリッド塗料、水性塗料、粉体塗料が急速に進歩してきた。また、鉛、クロム、ニッケルなどの重金属や、リン、チッソなどの富栄養化物質の規制対応も進んでいる。

図1 メタリック塗装塗膜の基本構成

2. 自動車ボディ用の化成処理

化成処理の目的は、鋼板に付着している油脂やゴミを除去し、リン酸亜鉛皮膜を形成させ、塗装下地としての防錆力、付着力を持たせることである。初期のスプレー方式から、ボディ内部や袋部などへの処理能力を上げるため、ディップ方式への転換が進められた。

処理剤は、主成分としてリン酸、第一リン酸亜鉛、フッ化物および酸化促進剤を含む。さらに耐食性および密着性向上剤としてのニッケル、マンガンなどの金属塩を含むpH 2.5~3.5の酸性水溶液である。

溶液中では金属がエッチングされ、局部カソード部で H^+ イオンの還元反応が起こる。第一リン酸亜鉛が加水分解して、難溶性の第三リン酸亜鉛が金属表面に皮膜として析出する。

皮膜は $2.0\sim 3.0g/m^2$ の均一で密な結晶で成り立っている。主成分はホパイト $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 、フォスフォフィライト $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ の他にMn、Niで変成された化合物である。

* 日本ペイント㈱ (〒572 大阪府寝屋川市池田中町19-17)
Nippon Paint Co., Ltd. (19-17, Ikedanaka-machi, Neyagawa-shi, Osaka 572)

表 1 化成処理における環境規制と対応

規制項目	規 制 動 向	対応テーマ
リン、チッソ規制	日 本；湖沼への流入規制 閉鎖性海域への流入規制	* P、N フリー脱脂剤 * 低 P 表面調整剤 * 低 P、N 化成剤
産業廃棄物規制	日 本；産業廃棄物処理法改正 米 国；資源保全再生法 スーパーファンド改正法 ドイツ；産業廃棄物賦課金法	* 低スラッジ化成剤 * リン酸塩スラッジ
ニッケル規制	日 本；水質環境基準（要監視項目） 米 国；飲料水基準 0.1mg/L ドイツ；排水規制 0.5mg/L	* Ni フリー化成剤

表 2 自動車車体の防錆基準

	カナダコード (81年モデル)	スカンジナビア コード	自動車メーカー 自主的目標
構 造 錆	6 年	6 年	—
孔あき錆	5 年	6 年	10年
外 観 錆	1.5年	3 年	5 年
エンジンルーム錆	—	—	2 年
アンダーフロア錆	—	—	1 年

一方ボディの材質も、一般の鋼板から防錆力向上のために亜鉛めっき鋼板、また車体の軽量化のためにアルミが採用されてきた。このため鉄、亜鉛、アルミに同時にリン酸亜鉛の化成皮膜を形成する処理剤が導入された。この同時化成処理剤では、リン酸亜鉛化成反応に対するアルミニウムイオンの妨害を除去する必要がある。これはフッ素化合物によりアルミニウムイオンを錯化、無害化し、さらに難溶性のフッ素化合物として系外に除去するシステムの採用により解決された²⁾。

自動車ボディの化成処理は、湯洗 → 脱脂 → 水洗 → 表面調整 → 化成 → 水洗 → 純水洗の各工程から成り立っている。化成処理の環境規制と、その対策を表 1 に示す。このうち湖沼や閉鎖性海域への流入規制の対象となる P、N フリー脱脂剤は、すでに市場に展開され始めている。

また化成処理の後に、クロムリンスをするケースがある。国内ではごく一部のラインのみであるが（近々廃止の予定）、米国では多くのラインで実施されている。しかしこれもクロムの規制により減少しつつある。

3. カチオン電着塗装

自動車の寿命を長くすることは、環境対策として大切なことである。国内では今年 4 月より、廃車のスクラップ処理後のシュレッダーダストの廃棄方法がより厳しくなった。普通の中地埋立処分（安定型処理）から、地下水との遮断と排水処理施設を備えた処理場への管理型処理に変わる³⁾。

表 2 に自動車車体の防錆基準を示す。対策として亜鉛

めっき鋼板の採用、化成処理のディップ化および電着塗料のアニオン型からカチオン型への切り替えがなされた。特にカチオン型電着塗料は 1977 年の採用から、世界の自動車ボディタンクで急速に広まった。

代表的な電着塗料は主体樹脂としてアミノ変性エポキシ樹脂、硬化剤としてブロックイソシアナート、硬化触媒、防錆顔料や着色顔料、有機溶剤、水などから成り立っている。塗料は樹脂と顔料の固形分が約 20% で、大部分は水であり、溶剤は 1 ～ 4 % 程度である。

電着塗料中に浸せきされたボディを陰極として、対極との間に 200 ～ 400 ボルトの直流電流を流すことにより、均一に塗装される。電着塗装は ① 自動化、省人化、② 均一塗装、③ 高塗着効率、④ 非危険物、⑤ セミクローズシステムなどの多くの長所をもち、環境対策塗料の代表である。環境保護からみたカチオン電着塗料のまとめを表 3 に示す。主要なものは溶剤量と重金属の削減である。

電着塗料の VOC 規制値は 160g/L である。初期の塗料は 300g/L 以上もあったが、最近では 100g/L 以下まで低減されている。最終目標として、ゼロ VOC が望まれる。溶剤にはセロソルブが多く使われてきた。しかし国内では、労働安全衛生法の改正により作業環境基準が強化された。メチセロ、エチセロは 5 ppm 以下となったため、セロソルブフリー化が進みつつある。

重金属では鉛がクローズアップされている。鉛の人体への影響は大きく、特に児童や妊婦に対して注意が必要である。塗膜中の鉛に関して、米国で 1991 年に LERA

表 3 環境保護からみたカチオン電着塗料 (CED)

ニ ー ズ	CEDの動向	備 考
重金属の削減	Pb フリーCEDの開発 Sn 量の低減	塗料、塗膜中の Pb 規制
溶剤量の削減 溶剤種の規制	低溶剤 CEDの開発 低フット溶剤の削減 エチセロ、ブチセロフリー	VOC、排水規制 消防法 労安法
CO ₂ 発生量の削減 (省エネルギー)	低温、短時間焼付型の開発	地球環境対応
臭気の低減 煙発生量の削減	焼付揮散物の低減	悪臭防止法 作業環境、地域環境対応

法 (Lead Exposure Reduction Act) が提案された。塗料への規制値は0.06%以下(乾燥塗膜)で、成立1年後は製造、輸入できず、成立2年後には販売できない。自動車用電着塗料には特例があり、最初の5年間は1.9%以下に、その3年のちに修正実施となっている。現行の電着塗料の鉛含有量は大半は1%強であり、特例の基準値は満たしている⁴⁾。94年に法案が上院を通過したが、その後廃案となり、現在規制のトーンは低い。ただしミネソタ州では、1997年よりほぼ上記規制内容の州法が施行される。

欧州ではドイツが先行しているが、現在のところ含有量の規制の提案はない。しかし排水賦課金法があり、鉛も対象とされ賦課金も年々引き上げられる。廃棄物賦課金法も導入が予定されており、有害物質の廃棄にますますコストがかかる状況である。国内では、規制は現在のところ特にない。しかし廃車のシュレッダーダストに含まれる鉛対策が課題となっている。

カチオン電着塗料における鉛の主な機能は、①塗膜焼付け時の硬化触媒、②腐食環境下での耐食性向上、③電着装置の弱酸性条件下での鉄配管腐食抑制などである。鉛フリー塗料を設計するための手法としては①硬化触媒として有機スズの利用、②耐食性向上のために高防錆樹脂の設計や無公害防錆顔料の適用、③装置の防食のためにインヒビターの利用や塗料の高pH設計などが考えられている。

近年鉛フリー電着塗料の開発が進められ、基本的設計は完了している。国内での導入は2～3年以上先の見通しだが、欧州では既に十数ラインで使用されている。また米国でも、新設ラインでは導入が進む模様である。

4. 中塗、上塗塗料

4. 1 VOC規制とその対策

揮発性有機化合物 (VOC) はオキシダント発生の要因とされ、光化学スモッグの原因物質のひとつと考えられている。排出削減目標の国際的な合意は、2000年までに1988年をベースとして、その30%削減レベルとなった。これに対応する規制実施が、欧米では現実となって

図2 自動車1台当たりの各塗料のVOC比率

きているが、経済成長を考慮すると既存施設にとっても相当に厳しいものがある。しかし従来の『やや拙速な』厳しい抑制対策の強行は影をひそめ、実現性が期待できる規制の日程と工夫が採り入れられて来つつある¹⁾。米国のVOC規制の代表例は、EPAのClean Air Act 1990である。これに基づいて自動車塗装ラインのVOC基準が、各塗装工程毎にこまかく決められている。ドイツではTA-Luft (大気清浄法) が1975年に制定され、その後強化され適用されている。日本は地方自治体条例で規制されているが、欧米より非常に緩やかである。

小型乗用車1台当たりの使用塗料から揮発する塗料別溶剤量比率を図2に示す⁵⁾。メタリックベースからのVOC比率が62%と圧倒的に高い。これは溶剤量を多くして塗膜中のアルミ片を適正に配向させ、良好なメタリック感を出すためである。

VOCを低減する手法は、①有機溶剤を削減して塗膜成分比率を増加する方法と、②有機溶剤の代わりに水を溶剤として使用する方法のふたつの方向がある。具体的には前者はハイソリッド塗料、無溶剤塗料および粉体塗料など、また後者は水性塗料として実用化されている。

4. 2 ハイソリッド上塗塗料

ハイソリッド塗料は、従来の塗料製造設備や塗装設備を、大幅に変更することなく使用できるという利点をもっている。米国では、1980年代以降VOC規制に対応する

図3 酸性雨による塗膜損傷発生モデル

ため、中塗および上塗塗料のハイソリッド化が急速に進んだ。

ハイソリッド塗料は、樹脂自体の分子量を小さくかつ分布を制御することにより、粘度を押さえて溶剤の使用量を少なくしている。溶剤が少なく低粘度であるため、スプレーによる塗布 → 塗着 → セッティング → 焼付けの各段階での粘度の制御が特に重要である。このレオロジーコントロールは、塗料中にマイクロジェル (MG) を添加することにより達成されている。

近年、自動車の塗装に対して、酸性雨による雨じみ性および洗車機による傷つき性が大きな問題となっている。酸性雨による雨じみは、図3に示すように塗装面に付着した酸性雨 → 太陽熱による濃縮 → pH上昇と塗膜の軟化 → 塗膜の損傷のメカニズムで発生する⁶⁾。

従来の上塗クリアーコートは、アクリル樹脂を主骨格に、メラミン樹脂を硬化剤として成り立っている。この塗膜中のメラミンによる架橋部分が、酸性雨の濃縮された強酸により加水分解して、塗膜の損傷が起こる。これに対し、酸性下での加水分解に極めて強い、酸-エポキシ硬化によるエステル結合の架橋構造をもつ新規架橋塗料が開発され実用化されている⁶⁾。

4.3 水性塗料

欧米では溶剤型の上塗メタリックベースコートから水性型への変換が進んでいる。これは、ベースコートからの溶剤排出量比率が、塗装の全工程の約60%を占めているからである。図4に各種ベースコートの代表的組成を示す。水性型の溶剤含有量がいかに少ないかが分かる。メタリックベースコートの塗料設計では、金属調の輝きを出すために、十分量の溶剤量によりアルミ片を水平に配向させる必要がある。従ってVOC対策としては、溶剤を水に置き換えた水性塗料が最適と考えられている。

水性ベースコートの実用化は、ヨーロッパではすでに定着している。ドイツにつづいてイタリアで進み、また英国でも1992年に導入されている。米国ではGMが1986年より採用を始め、その後進展中である。水性のトップ

図4 各種メタリックベースの代表的組成 (重量%)

クリアーは実用化の動きはあるが、耐酸性の付与が課題である。ヨーロッパでは中塗も水性型が拡大中である。また米国でも最近一部で検討の動きがある。

ドイツオペル社のアイゼンナッハ工場では、1992年より中塗、メタリックベース、クリアーがすべて水性塗料でスタートした。これによりVOCの排出量は30g/m²以下となり、基準値の50%以下となる⁵⁾。

塗料の廃棄物を系外に全く出さない方式を理想と考えると、リサイクル塗装システムが最適である⁷⁾。図5にこのシステムの概略図を示す。このシステムでは、安全性の面から溶剤系では不可能である。またリサイクル中にゴミや色が混じると外観品質の点から使えなくなるため、上塗への適用は困難である。中塗への適用には致命的な問題がないため、今後大きな発展が期待される。

上塗塗料に水性型を適用した場合、性能面ではすでに溶剤系に匹敵するまでになっている。課題は塗装作業性である。水の蒸発が温度、湿度により大きく影響される。特に高湿度条件下で、水の蒸発が溶剤型に比べてわずかなであることが問題となる。すなわち塗装時の粘性制御が実用化のポイントである。この課題をアミド基含有アクリル樹脂を主成分にして、ウレタンエマルジョン微粒子を組み合わせることで解決したと報告されている⁸⁾。

図5 水性塗料のリサイクル塗装システム

図6 複合化粉体塗料のモデル

硬化形式は、現在のところすべてメラミン架橋である。

4.4 粉体塗料

米国ピックスリーはEPAによる1997年からのVOCの規制強化に対応して、1993年にLow Emission Paint Consortium (LEPC)を設立した。LEPCが考えている低VOCの塗装系は、防錆鋼板→化成処理→鉛フリーカチオン電着→ポリエステル系粉体中塗→水性ベースコート→アクリル系粉体クリアーコートである。

粉体の中塗への適用は進んでいる。ポリエステル/ブロックイソシアネート系のウレタン硬化系ですでに実用レベルに入っている。従ってLEPCの最終ターゲットは、トップコートの粉体クリアーの実用化に絞られている。1996年2月には粉体クリアーのボディトライアルがスタートする⁹⁾。

粉体クリアーを設計する上での技術課題は、高外観のための塗膜フロー性向上と耐ブロッキング性（粒子同士の融着）の両立である。塗膜フロー性については、粉体の粒径を従来の30~40 μm から一挙に10 μm にすることにより、溶剤型と同等の外観が得られるまでになった。

また微粒化してもブロッキングを起こさないで、ハンドリングや塗着効率の低下しない方法も確立された。高 T_g の超微粒子を主体の粉体粒子に多数付着させる方法により解決された¹⁰⁾。この複合化粉体塗料のモデルを図6に示す。この手法により、外観と耐ブロッキング性の両立とともに、耐汚染性が大幅に向上することが確認されている。これは母体粒子の表面に超微粒子をコーティングする複合化により、焼付け後の硬化塗膜の表面改質がなされたと推定されている。

粉体クリアーの樹脂組成は、耐酸性雨や耐擦り傷性のため、酸/エポキシなどのメラミン以外の硬化系を有するアクリル樹脂で設計される。一方粉体塗料は、塗料製造設備および塗装設備が大掛かりになる。またそれらの設備性能が塗料および塗膜の品質を大きく左右する。今後塗料の進歩とともに、設備面の進歩も期待される。

5. まとめ

将来の自動車塗装の方向は、品質の向上は当然のことながら、環境対策と経済性の向上が大きなウェイトを占める。2000年以降を見通しても、日米欧において要求される塗膜品質は現在と大きく変わらない。しかし、地域による環境規制の相違によって、塗料性状は異なってくるであろう。

例えば現行塗装系の、電着→溶剤型中塗→溶剤型ベースコート→溶剤型トップコートのVOCは76g/m²である。電着→水性中塗→水性ベースコート→粉体トップコートとすると、VOCは20g/m²となる。これはドイツ大気浄化法(TA-Luft 1995)の35g/m²を大きくクリアーする¹¹⁾。

低VOCの方向は自動車メーカーにとっては必ずコストアップになる。米国では最近規制の動きが若干トーンダウンしてきている。本格的な採用はもう少し先になるかも知れない。

(1996-3-5 受理)

文 献

- 1) 田辺幸男; 塗装技術, 6, 63 (1995)
- 2) 安原清忠; TECHNO-COSMOS, 1, 61 (1992)
- 3) FOURIN自動車調査月報, 126, 1 (1996)
- 4) 柳原徹雄; 工業塗装, 133, 17 (1995)
- 5) 福井 稔; 工業技術会講習会『塗装系有機溶剤対策の現状と実際』1993, 2, 16~17
- 6) 新藤憲司, 奥出芳隆; TECHNO-COSMOS, 1, 72 (1992)
- 7) 上野山一夫; 塗装工学, 31, 69 (1996)
- 8) 桑島輝昭; TECHNO-COSMOS, 6, 42 (1994)
- 9) 日本塗料新聞; 1995, 12, 13
- 10) 上野太三郎; TECHNO-COSMOS, 33, 3 (1994)
- 11) Polymers Paint Colour Journal, (11), 17, (1995)