

“バンパーパテ DS”の開発

Development of a Styrene-free Putty, “Bumper Putty DS”



関西ペイント販売(株)
自動車補修塗料本部
開発技術部
中澤亮介
Ryosuke
Nakazawa



CM研究所
第2研究部
高橋輝好
Terutaka
Takahashi

1. はじめに

自動車補修塗料は、塗膜の高耐久性と高作業性のニーズに対応して開発されてきた。しかし、近年環境意識の高まりから、法令（消防法、PRTR法等）への対応と、塗装業者、及び近隣住民への健康に配慮した、環境配慮型塗料の開発が望まれている。

弊社は、下塗りから上塗りまでのオールPRTR対応システムを構成するための環境配慮型塗料として、大幅な低VOC化を達成した水性プラサフ（プライマーサーフェーサー：下地塗料）として「水性ウレタンプラサフDS」¹⁾、トルエン・キシレンなどのPRTR対象物質を1%未満まで低減した溶剤系上塗り塗料「レタンPGハイブリッドエコ」²⁾を2005

年4月より市場へ提供している。

さらに今回、臭気や硬化特性の改良および環境配慮型への改良を目的として、スチレンモノマーを削除したスチレンフリー2液型パテ「バンパーパテDS」を開発したので以下に紹介する。

2. 開発背景

自動車の損傷部の補修は、一般にパテ～プライマーサーフェーサー（プラサフ）塗装の下地工程とベース・クリヤー塗装の上塗り工程に分けられる。パテの塗装工程を図1に示す。傷や凹部にパテを埋めて平滑にする工程で、ヘラにより損傷部（新車塗膜の欠損部）にパテを盛り付けてから研磨作業によりその部分を平滑化（面出し）する。

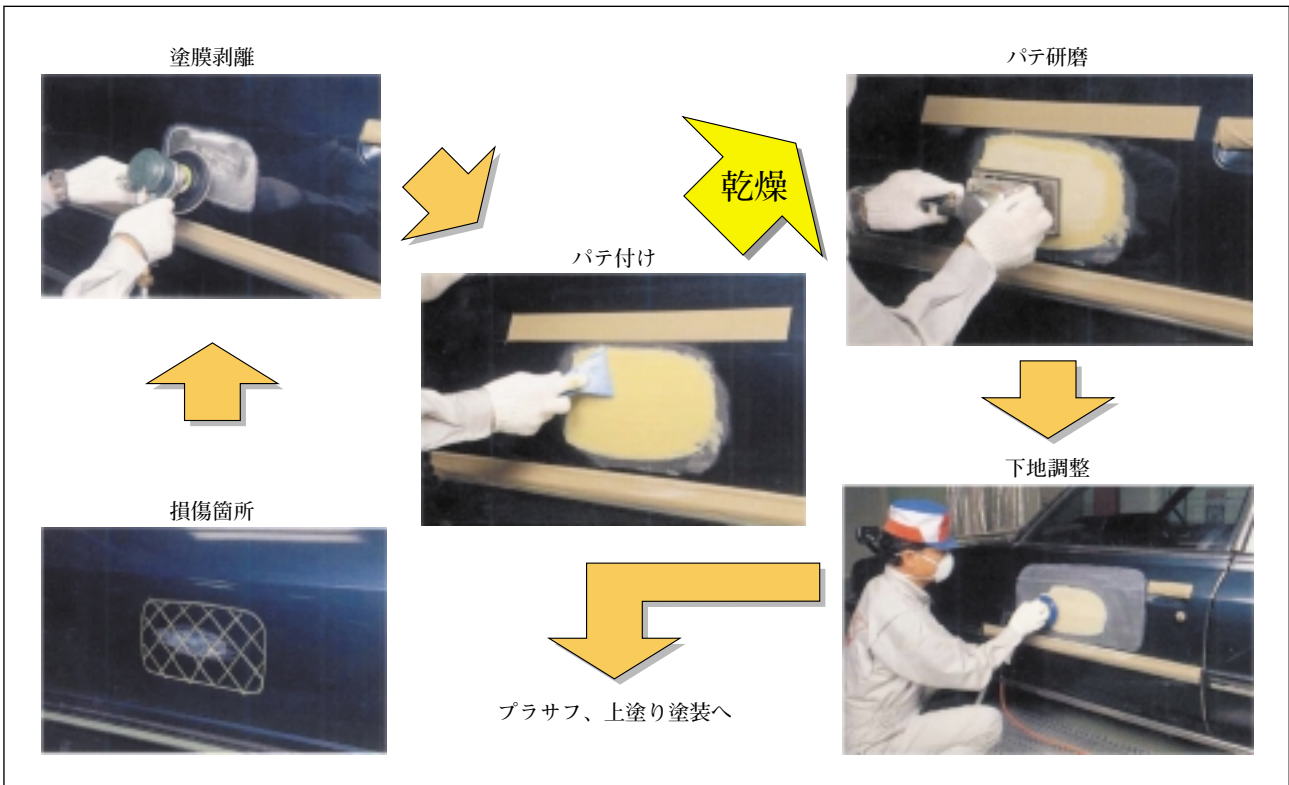
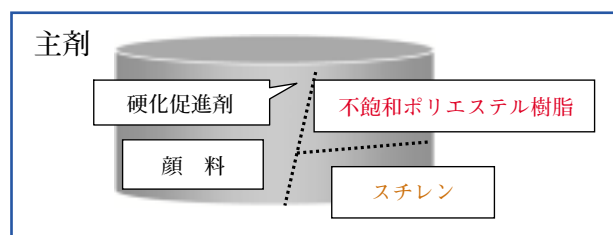


図1 パテ塗装工程

自動車補修用パテは、作業性・価格の点からスチレン含有不飽和ポリエステルパテが主流となっている。一般的なスチレン含有不飽和ポリエステルパテの組成を図2に示す。



重量混合比（主剤）100：1～3（硬化剤）



図2 スチレン含有不飽和ポリエステルパテの組成

不飽和ポリエステルパテは主剤と、硬化剤である過酸化合物を使用直前に混合する2液型の常温乾燥型塗料である。

スチレン含有不飽和ポリエステルパテは、良好な乾燥性を与えると共に、研磨作業性も良好であるが、一方では、硬化後の体積収縮により、軟質な部材に適用すると、部材が変形するトラブルとなり、また、スチレンモノマーは独特の臭気

があるため塗装作業者に不快感を与える等の問題がある。スチレンモノマーは以下に示す対象法令物質の扱いとなっている。

- ① シックハウス症候群対象物質
- ② P R T R届出対象物質
- ③ 悪臭防止法対象物質

*厚生労働省では、スチレンモノマーの室内空気濃度指針値を0.22mg/m³（0.05ppm）以下と定めている。

スチレンモノマーを削除することで、これらの規制の対象外とすることができる。こうした動きは、既にFRPライニング材や木工用コーティング材などの市場に於いても同様である。このスチレンモノマーを削除するには、不飽和ポリエステル樹脂との反応性、硬化性に優れたモノマーの選択や、長期にわたる貯蔵安定性を確保するための技術開発が必要であった。これらの技術課題に対し独自に開発した種々の技術の特許化し、スチレンフリー2液型不飽和ポリエステルパテ「バンパーパテDS」の上市が可能となった。その技術内容を報告する。

3. 機能目標

3.1 パテに求められる機能

自動車の損傷部の補修工程を図3に示す¹⁾。標準的な工程としては、パテ～プラサフ～上塗りの工程に分けられ、この中でパテに求められる機能を以下にまとめた。

補修部			自動車ボデー上の損傷部～補修部の処理（研磨）	
パテ工程	塗布		損傷部にヘラを使って2液型ポリエステルパテを塗布	パテによりボデーのひずみを取り、元の形状に修復する
	研磨		パテの乾燥後にサンドペーパーを使って研磨	サンドペーパーは、比較的粗い番手（#120～#180）を使用する
プラサフ工程	塗装		エアースプレーガンにより2液型ウレタンプラサフを塗装	プラサフ膜厚 50μm以上 乾燥条件 60℃、20～40分
	研磨		乾燥後にサンドペーパーを使って研磨	サンドペーパー（#600～#800）を使用して表面を平滑に仕上げる
工上塗り			エアースプレーガンにより上塗り塗料を塗装	補修作業の完了

図3 自動車損傷部の補修塗装工程

新技術

①乾燥性

パテ工程を効率良く行なうためには、短時間で研磨可能な乾燥塗膜が得られることが必要となる。常温乾燥及び低温時での加熱乾燥で、従来のスチレン含有不飽和ポリエステルパテと同等以上の乾燥性であることを目標とした。

②作業性

パテ工程では、自動車の損傷部にヘラでパテ付けを行い、サンドペーパーで研磨して平滑化を行なうため、ヘラでの付けやすさと、より短時間での研磨作業により平滑な表面が形成できる研磨容易性が必要となる。

③塗膜品質

下地～上塗りまでのシステム塗膜の塗膜品質（素材適応性・耐候性）については、従来品と同等の性能を目標とした。

4. 開発経過

今回の開発では、スチレンモノマー以外の反応性モノマーを使用し、従来のスチレン系パテと同等の乾燥性を付与することが最大の課題であった。また、環境に配慮し、低皮膚刺激性、低臭気、低揮発性の高沸点反応性モノマーを使用した。更に、不飽和ポリエステルに特殊な官能基を導入し、硬化性と乾燥塗膜表面の不粘着性を付与した。また、パテ、プラサフといった下地塗料は研磨作業を経て上塗り塗装を行なうことから、研磨性が良好になるよう体質顔料を多く含んだ組成とした。³⁾

4.1 スチレン含有パテからのスチレンモノマーの揮発

実際にスチレン含有パテの塗膜表面から、どの様にスチレンモノマーが揮発するかを測定を行なった。図4にスチレン含有パテの室温放置における塗膜の経時での重量変化を示した。スチレンモノマー残存率は経時で減少しており、含有されていたスチレンモノマーの約1/3が未反応で揮発していることが判った。また、図5には、パテ塗膜の表面から深さ方向のスチレンモノマー含有率を示したが、表層から約200 μ mの深さまでスチレン量が減少していることが判

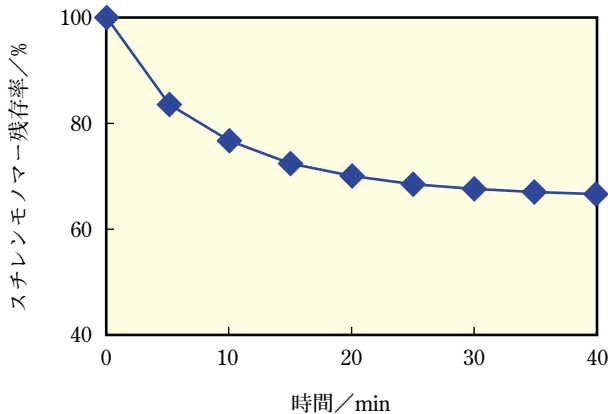


図4 塗膜中のスチレンモノマー残存率の経時変化

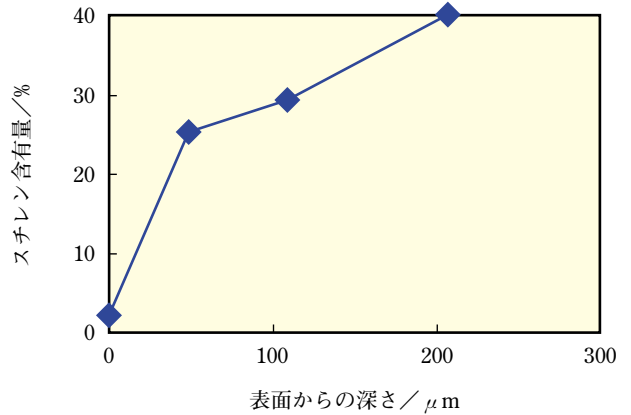


図5 塗膜中のスチレン含有量

た。この様に、スチレンモノマーの沸点（145.1 $^{\circ}$ C）は水よりも高いが、その揮発性は溶剤のキシレンと同等であり、パテの表面から揮散している。そのため、揮発したスチレンモノマーは、その独特の臭気、作業及び周囲の環境に不快感を与えている。また、塗膜としては、表面に近い程揮発量は多く、体積収縮が大きくなっていると思われる。

4.2 表面乾燥性の付与

4.2.1 反応性モノマーの選定

スチレンモノマー以外の反応性モノマーを選定するための重要なポイントは、

- ① 人体に悪影響が少なく環境に配慮していること
- ② 乾燥性に優れていること（高い反応性）

が挙げられる。そこで、低皮膚刺激性のメタクリレート系及びアクリレート系モノマーについて、その乾燥性をスチレンモノマーとの比較で調べた。その結果を図6に示す。低皮膚刺激性モノマーの中で最も乾燥性が良好なメタクリレート系モノマーAを選定した。

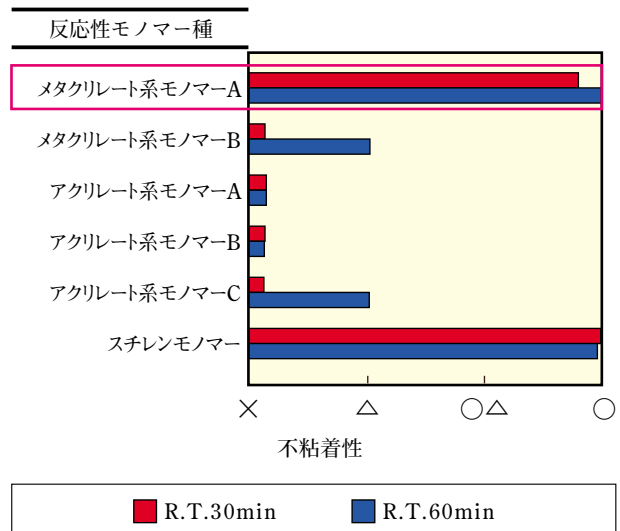


図6 反応性モノマー種と不粘着性

4.2.2 不飽和ポリエステル種の選定

一般的に不飽和ポリエステル樹脂は、主鎖にエステル結合と不飽和結合を有し、硬化剤を混合すると、この硬化剤の分解によって生じたラジカルによって、反応性モノマーと不飽和結合が重合して高分子量化～3次元化する。パテの乾燥性を向上させるため、基体樹脂である不飽和ポリエステルに、空気乾燥性に有効である特殊な官能基を導入した。図7に、この特殊官能基を導入した不飽和ポリエステル樹脂を用いたパテA～Bとスチレン系パテとの比較を行なった。官能基を増量することにより硬化性と不粘着性が大幅に向上していることが分かった。今回は乾燥性が良好な不飽和ポリエステルBを選定し、メタクリレート系モノマーAとの組合せにより、従来のスチレン含有不飽和ポリエステルパテと同等の乾燥性が得られた。

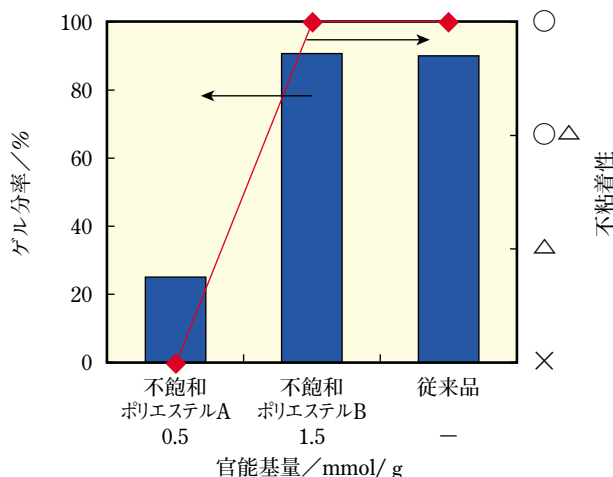


図7 不飽和ポリエステル中の特殊官能基量と硬化性・不粘着性

5. 開発品の特長と性能

5.1 開発品の特長

5.1.1 ノンセッティングでの加熱乾燥が可能

従来のスチレン含有不飽和ポリエステルパテは、硬化後の内部応力が高く、特に軟質なバンパー素材においては「素材の変形」に繋がることもあった。さらに冬季の低温条件ではジェットヒーターや赤外線ヒーターによって硬化～乾燥を早める方法が採られるが、スチレンモノマーの揮散速度が速く、揮散量も増加するため、さらに変形しやすくなる。図8に従来品と本開発品の加熱乾燥時の内部応力とパテを塗装した塗板の反りの程度を示したが、開発品は高沸点の反応性モノマーを用いており、モノマーの揮散も殆ど無く、内部応力は低く（塗板の反りが殆どない）、ノンセッティングでの加熱乾燥が可能となった。

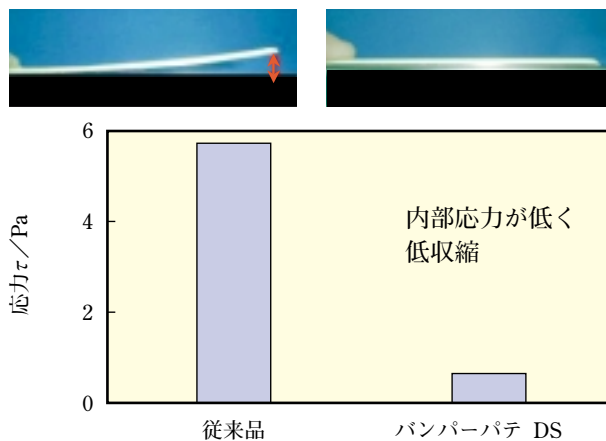


図8 従来品と開発品の内部応力と塗板の反り比較

5.1.2 安全で快適な作業環境へ

開発品と従来のスチレン含有不飽和ポリエステルパテの空气中ガス濃度測定結果を写真1に示す。測定は北川式ガス検知管を用いて行った。従来品が200ppmのスチレンモノマーによるガス量となっているのに対し、開発品では全く検出されなかった。

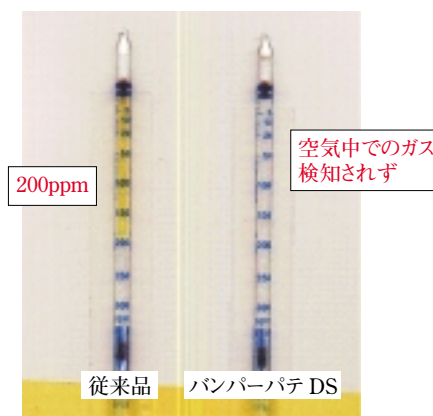


写真1 北川式ガス検知管による測定結果

5.2 開発品の性能

5.2.1 樹脂部品適性

従来品と本開発品の各種樹脂素材への適性を表1に示す。開発品は、従来のスチレン系パテよりも可とう性が向上しており、更に硬化後の収縮もほとんど無い。耐屈曲性試験では、従来のスチレン系パテが、素地～パテ間で剥離している部分があるのに対し、開発品には剥離がなく良好であった。更に、PP、FRP、ABSといった各種素材に対しても良好な付着性を示した。

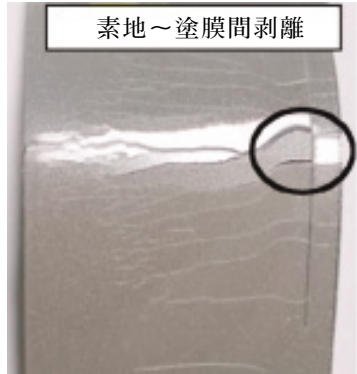
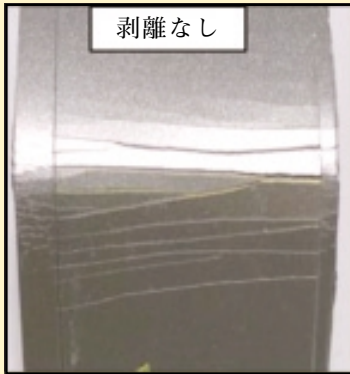
5.2.2 作業性

自補修用パテの作業性に求められるものとしては以下の

- 2点である。
- ① ヘラ付け作業性 (ヘラで容易にパテ付けができること)
 - ② 研磨性 (サンドペーパーで容易に研磨～平滑化ができること)
- ①のヘラ付け作業性は、厚付け用パテ～仕上げ用パテによって厚盛り性と伸び性が異なっている。今回の開発品は

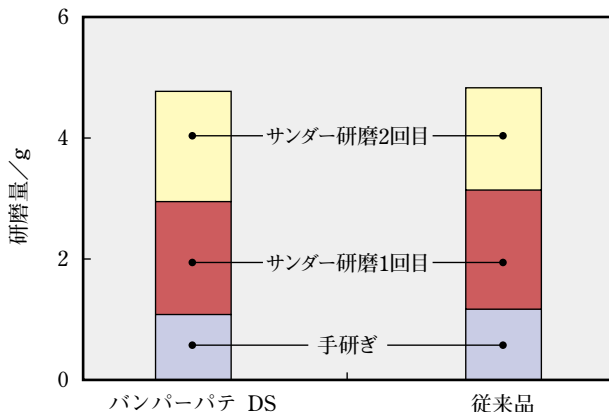
新技術

表1 樹脂部品素材への付着性

			バンパーパテDS	従来スチレン系パテ
密着性	付着性(基盤目試験) *専用プライマー塗装	*PP	○	○
		*FRP	○	○
		ABS	○	○
	耐水付着性(40℃×10日)		○	○
耐屈曲性(20℃) 素材:PP				
<実験方法> 塗膜を外側にして試験板を鉄棒の周りに1秒で180℃折り曲げた時の塗膜状態				

バンパー用途であり、比較的薄付けであるため、従来の仕上げ用パテのように良好な伸び性が得られるよう粘弾性特性を付与し、仕上げ用と同等以上の性能を得た。

②の研磨性は特に重要であり、平滑化のための研磨作業時間に大きく影響を与え、削れ難ければ長時間を要することになる。図9に従来品と開発品の研磨性の比較を示した。開発品は、従来品と同等であることから研磨作業は容易に行なえることが判った。また、従来のスチレン系パテでは、加熱乾燥時にある程度硬化するまでの放置時間(セッティング)が必要であったが、これが不要であるため下地作業工程の効率化が図れた。(表2)



<実験方法>
 ①試験板にパテを塗布
 ②P240~P400でベース作り→初期重量測定
 ③P180で10ストローク研磨(手研ぎファイル+重り=2kg)→残重量測定
 ④P120で10秒研磨(ダブルアクションサンダー+重り=1kg)×2回→残重量測定

図9 開発品と従来品の研磨量比較

5.3 環境規制対応と各種性能

開発品と従来のスチレン含有パテとの比較を表3に示す。開発品は、スチレンモノマーを含有していないため、PRT法・悪臭防止法等の法令の適用外となる。一方、乾燥性・作業性・塗膜性能は従来のスチレン系パテと同等であると共に、

- ①臭いが殆ど無い。
- ②硬化後の収縮が殆ど無く、ノンセッティングでの加熱乾燥が可能

等の特徴を有する、スチレン系パテではできなかった機能を兼ねそなえた新規なパテを開発することができた。

6. おわりに

今回開発した「バンパーパテDS」は、2005年4月より環境配慮型塗料として発売しており、好評を得ている。ポリエステルパテ市場は、その用途、作業性によって幅広い製品がある。今回開発したスチレンモノマーフリー化技術から得られた成果は“低収縮で乾燥性に優れる”であり、この技術を応用し、さらに、顧客の方々に満足されるパテの品揃えを充実させていきたい。今後も、高品質と高作業性及び環境へ配慮した塗料材質へのニーズがますます強くなることが考えられ、これらの要求に対応できる製品開発に努めていく所存である。

参考文献

- 1) 西澤安明、中村皇紀：塗料の研究、142、27 (2004)
- 2) 樋口和信：塗料の研究、143、56 (2005)
- 3) 富田真司、柳口剛男：塗料の研究、135、61 (2000)

表2 開発品と従来品の下地作業時間

		バンパーパテDS	従来品
プライマー	塗 装	15分	15分
パ テ	塗 装	3分	3分
	セッティング	0分	10分
	乾 燥	60℃×10分	60℃×10分
	面 出 し	5分	5分
ブラサフ	塗 装	5分	5分
	セッティング	10分	10分
	乾 燥	60℃×40分	60℃×40分
	研 磨	2分	2分
総 合 時 間		90分	100分

表3 環境規制対応と各種性能

		バンパーパテDS	従来スチレン系パテ	
法規制区分	PRTR対象物質	対象外	対象	
	悪臭防止法対象物質	対象外	対象	
	消 防 法	主 剤	非危険物 登録No.290-478-0200-003	第2類引火性固体
		硬化剤	第5類第2種自己反応性物質	第5類第2種自己反応性物質
乾 燥 時 間	常温乾燥 (20℃)	30分以上	30分以上	
	加熱乾燥 (60℃)	10分 (セッティング不要)	10分 (セッティング必要)	
作 業 性	研磨作業性 (P240)	○	○	
	ヘラ付け作業性	○	○	
塗 膜 特 性	硬化後の収縮	ほとんど無い	大きい	

新技術