

## MEKOフリータイプシリコーンFIPGの開発

### はじめに

シリコーンFIPGは、硬化後に柔軟性があり、耐熱性・耐薬品性にも優れることから、自動車のエンジンやミッションをはじめ、様々なシール・接着用途で使用されており、スリーボンドでもお客様のニーズに合わせた商品開発を進めています。

一方で、近年、各国において環境規制がより厳しくなっており、化学物質のリスクアセスメントの義務化など日本国内でも労働災害を未然に防ぐための法改正が施行されました。特に欧州圏は作業環境に対する意識が高く、世界に先駆けて環境規制や化学物質の登録・管理体制を確立しています。

現在、広く普及しているシリコーンFIPGは、硬化反応時にメチルエチルケトオキシム（以下MEKOと略します）を副生成物として放出しますが、MEKOは欧州で有害物質に指定されています（法規出典1・2・3）。本稿では、欧州圏における作業環境に配慮したMEKOフリーのシリコーンFIPGを紹介します。

目	次
はじめに.....	1
1.背景.....	2
2.FIPGについて.....	2
3.求められる特性.....	3
4.商品紹介.....	5
5.ThreeBond1227H各種評価.....	6
6.ThreeBond1217P各種評価.....	7
おわりに.....	8

## 1.背景

### 1-1 環境法規制

近年、化学物質を取り巻く環境は厳しくなっています。これは化学物質を適切に管理し、作業環境の改善と地球環境を保護するための世界的な取り組みとなっています。特に欧州圏は、世界に先駆けて化学物質の管理を進めており、各種環境規制・法規制を実施し、さらに随時改正することで世界の化学物質の環境基準をつくり出しています。自動車産業をはじめとした製造業も各国の環境法規制に対応しており、化学物質を取り扱う化学工業メーカーとしても、これらの規制に対応しながら商品開発を進めていく使命があります。

### 1-2 自動車産業界の取り組み

自動車産業をはじめとした製造業においては、CO<sub>2</sub>の排出量の削減対策や石油代替エネルギーへの転換のため、ハイブリッド自動車 (HV/PHV) ・電気自動車 (EV) ・燃料電池自動車 (FCV) 等の環境対応車種が順次市場投入されシェアを伸ばしております。併せて、車種の省燃費化競争が激化する等、環境への配慮がますます高まっています。

また、地球環境保全への対応は、完成車種 (製品) にとどまらず、製造ラインにおいても工数削減や作業工程の簡略化等の見直しが進められています。有機溶剤なども含めた環境規制物質の低減に注目が集まっています。

## 2.FIPGについて

### 2-1 FIPG

FIPGとは液状ガスケット (FIPG : Formed In Place Gasket) のことで、液状の材料をフランジ面に塗布・貼り合わせた後、硬化させて接着・シールする手法です。現在は、RTVシリコン系の材料がFIPGの主流で、その中でも硬化反応時にMEKOを放出する脱オキシムタイプが広く普及しています。

※RTV (Room Temperature Valcanizing)

### 2-2 FIPGのシール理論

固形ガスケットがフランジ面に対する反発力でシール性を確保するのに対して、FIPGは主にその密着性・接着性・粘弾性・凝集力により、オイルなどの媒体をシールします。FIPGがシール性能を十分に発揮するためには、これらの特性に優れていることがポイントとなります (図-2-1、図-2-2)。

## 【用途例】 ◆オイルパン・チェーンケース等の接着シール

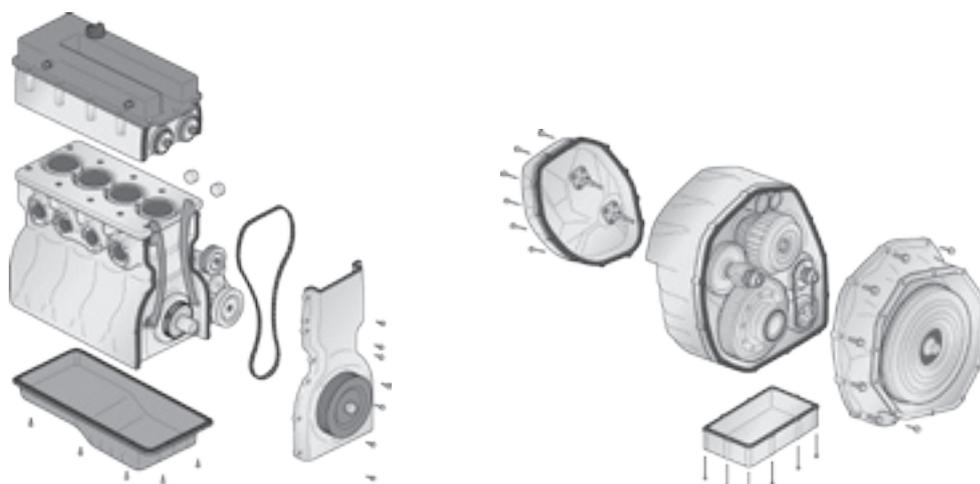


図-1 FIPGの使用部位

## 固形ガスケット

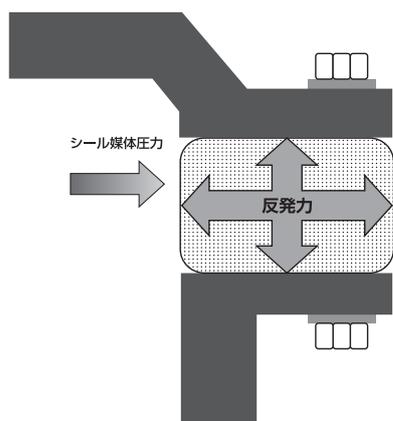


図-2-1 固形ガスケットのシール理論

## 液状ガスケット(FIPG)

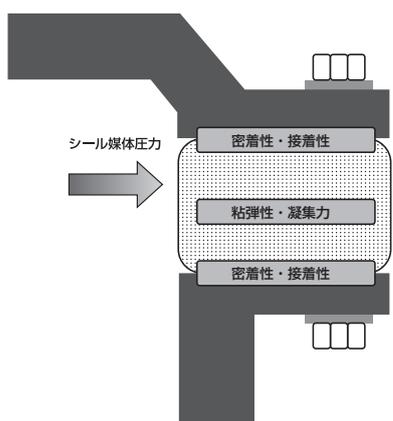
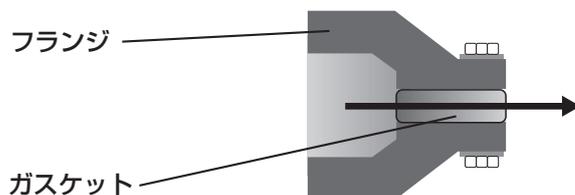


図-2-2 液状ガスケット(FIPG)のシール理論

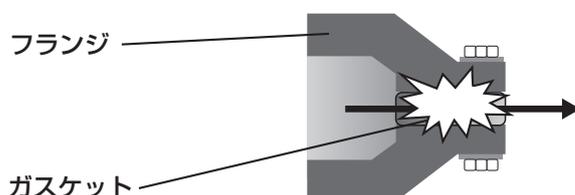
## 浸透(層内)漏洩

ガスケットの内部を透過してリーク  
→ガスケットの耐薬品性不足が主な原因



## 破壊(バースト)漏洩

ガスケット自体が破壊され破壊面からリーク  
→ガスケットの追従性・フランジの振動が主な原因



## 接面漏洩

ガスケットとフランジ界面からリーク  
→密着性や接着性の不足が主な原因  
※各部材に対する接着性が重要

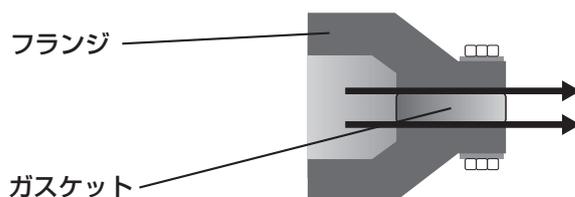


図-3 もれの種類について

## 2-3 「もれ」の種類について

主に「もれ」の現象はガスケットの内部を媒体が透過してもれてしまう「浸透(層内)漏洩」、ガスケットそのものが破壊されてしまう「破壊(バースト)漏洩」、そしてガスケットとフランジ界面からもれてしまう「接面漏洩」の3種類に分けられます(図-3)。

それぞれもれの要因は異なりますが、もれの防止には「シール媒体に対する耐久性」「フランジ面の振動や口開き等に対する追従性」「フランジ面に対する接着性」がFIPGにおいて非常に重要となります。

## 3. 求められる特性

### 3-1 欧州圏におけるMEKOの位置付け

欧州圏は世界に先駆けて化学物質の管理基準から環境法規制の施行を行っており、管理・基準が非常に厳しい地域です。この欧州圏ではMEKOが発がん性区分2に指定されております(法規出典3)。MEKOは世界で一般的に広く用いられているFIPG(脱MEKOタイプ)の縮合反応ガス成分として、硬化時に空气中に放出されます。

このように欧州圏の基準に合わせ縮合ガスとしてMEKOが発生しないタイプのFIPGが強く求められています。

### 3-2 オイルに対する耐久性

シリコンFIPGは、主にエンジンやトランスミッション等のオイルをシールする目的で使用されます。そのため、高温条件下(120℃以上)でオイルに浸漬された際に、強度や弾性が大きく低下しないことはもちろんのこと、シール剤としての役割を考えると部材に対する接着性(密着性)の保持が非常に重要となります。

### 3-3 高伸張性

FIPGは、常に振動や衝撃にさらされる自動車部品(エンジンやトランスミッション)に使用されるため、接着性に加え、その部材の振動や口開き(変位)に対応できる追従性が求められます。接着性が十分でも追従性が不足すると、FIPG自体の破断によりオイルリークの原因となってしまいます。

### 3-4 油分等汚れが付着した部材への接着性

エンジンブロック、ミッションケースをはじめとする部品は、一般的に鉄やアルミダイカストを鋳造・切削加工して作られます。その際に使用される切削油が、洗浄後もフランジ面に一定濃度残ります。また、エンジン製造工場内では様々な工業設備が稼働していますが、それらの設備に使用されている潤滑油等が飛散してオイルミスト(オイルが微粒子化して空気中に浮遊している状態)が発生し、接着面に付着してしまう等、汚れが残った状態になっています。これらはFIPGの接着性に対して負に関与し、結果として漏れを招く恐れがあります。

現在は接着面に付着したオイルを除去する目的で有機溶媒を使用した脱脂洗浄工程が取り入れられていますが、環境対応に伴い同工程が削減された場合、今までは除去されていた油分や汚れが接着面に残ることになります。

接着面に油分や汚れが介在することで、接着性の大幅な低下を招くだけでなく、それらを起因としたオイルしみなど市場不具合につながる恐れがあることは一般的に知られています。そのため、FIPGにもそうしたリスクに対して接着ロバスト性の向上が強く求められています(接着性の判断基準については図-4)。

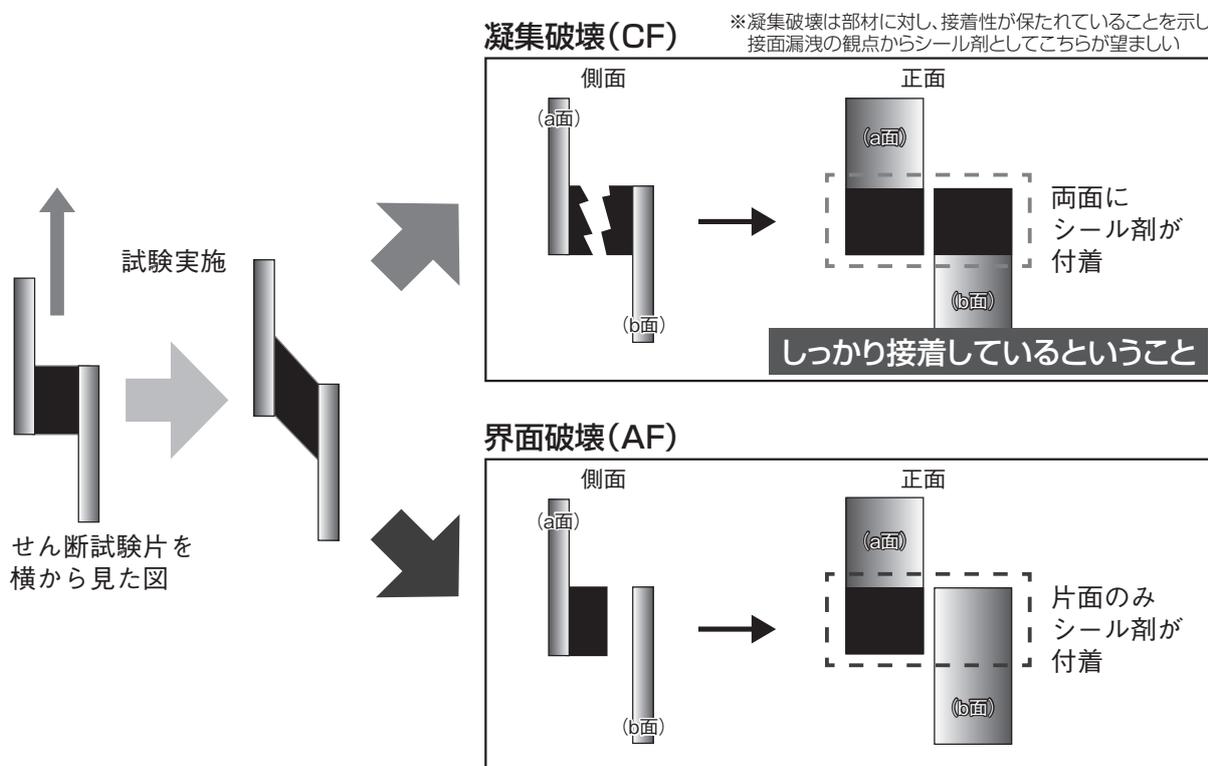


図-4 凝集破壊と界面破壊

## 4.商品紹介

これらの課題を克服した新しい商品として ThreeBond 1227 H、ThreeBond 1217 P（以下 TB1227H、TB1217Pと略す）の特長、物性について紹介します（表-1、表-2）。

### 4-1 TB1227H(脱アルコールタイプ)

縮合ガスとしてアルコールガスを放出するタイプのFIPGで、欧州圏で発がん性物質に区分されるMEKOを発生させません。これまでの脱アルコールタイプのデメリットであった硬化性の遅さを改善しています。従来のFIPGと比べ耐油性と油面接着性に優れ、脱脂工程のバラつきやオイル汚れ等での従来のFIPGでは十分な接着性が得られない部分のシール・接着用途に適しています。

### 4-2 TB1217P(脱MIBKOタイプ)

縮合ガスとしてMIBKO(メチルイソブチルケトオキシム)を放出するタイプのFIPGで、欧州圏で発がん性物質に区分されるMEKOを発生させません。脱アルコールタイプのFIPGよりも硬化性に優れ、従来の脱MEKOタイプのFIPGと同等の硬化速度を発揮します。また、優れた油面接着性を有しており、脱脂工程のバラつきやオイル汚れ等での従来のFIPGでは十分な接着性が得られない部分のシール・接着用途に適しています。

※すべての油種に対して効果があるわけではありません。脱脂洗浄後の使用を前提とし、対応できる油種や濃度については確認が必要です。

表-1 性状

性状	単位	従来品A	TB1227H	従来品B	TB1217P	試験方法	備考
硬化形態	—	脱アルコール	脱アルコール	脱MEKO	脱MIBKO	—	—
外観	—	黒色	黒色	灰色	黒色	3TS-2100-002	—
粘度	Pa·s	200	230	330	260	3TS-2F30-001	SOD
比重	—	1.47	1.39	1.36	1.36	3TS-2500-002	—
指触乾燥時間	min	90	10	5	6	3TS-3130-003	—
厚膜硬化性	mm	1.7	2.3	3.0	2.9	3TS-3160-005	1日

※試験環境:23°C, 50%RH

表-2 硬化物特性

性状	単位	従来品A	TB1227H	従来品B	TB1217P	試験方法	備考
硬さ	—	A30	A58	A51	A57	3TS-2B00-004	—
伸び率	%	420	280	470	430	3TS-4190-005	—
引張強さ	MPa	2.1	2.3	2.6	2.4	3TS-4190-005	—
引張せん断接着強さ	MPa	1.7	1.8	2.6	1.9	3TS-4100-023	Al/Al

※硬化条件:23°C, 50%RH×168h

※Al:アルミニウム

## 5.ThreeBond1227H各種評価

### 5-1 耐薬品性

標準条件 (23°C, 50%RH×168h) で硬化させた試験片を120°Cのエンジンオイル及び冷却液に4日間浸漬させ、物性の変化を確認しました。

従来のFIPGと比較し、良好な特性を維持しています (図-5-1)。

特に耐エンジンオイル性に優れ、長期間の浸漬試験後も良好な接着性を保持しています (図-5-2)。

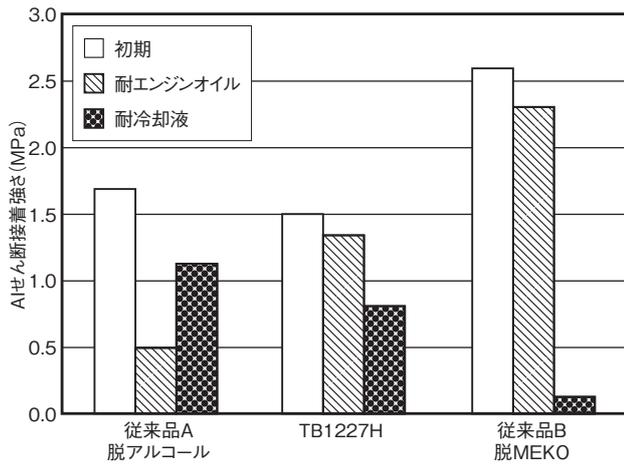


図-5-1 TB1227Hの耐薬品性試験結果 (AI/AI)

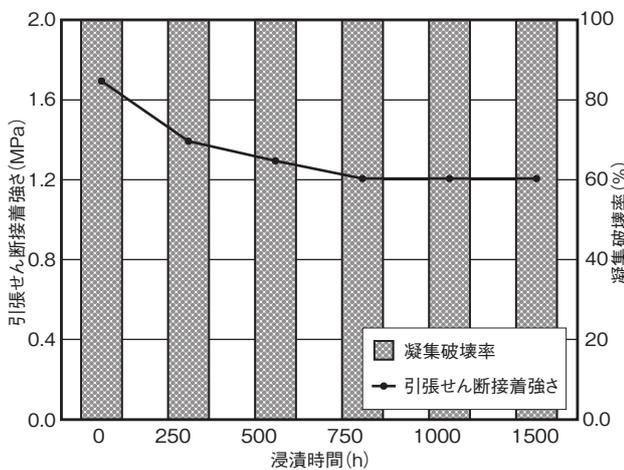


図-5-2 TB1227Hの長期耐エンジンオイル性試験結果 (AI/AI)

### 5-2 油面接着性

油分等の汚れが付着した部材に対する接着性の確認方法として、エンジンオイルを溶剤にて規定濃度に希釈し、アルミニウム板に付着させたものを試験片として用いて、引張せん断接着強さを確認しました。

### ■引張従来FIPG

引張せん断接着強さは著しい低下はないものの、凝集破壊の状態は徐々に下がり、5%付近でほとんど界面破壊 (AF) となってしまいます (図-6-1、図-6-2)。

### ■TB1227H

油面濃度10%まで、引張せん断接着強さ、凝集破壊率ともほぼ低下がなく、高い接着ロバスト性を維持しています (図-6-1、図-6-2)。

上記の試験結果から、TB1227Hは従来FIPGと比較して優れた油面接着性を有していることが見て取れます。

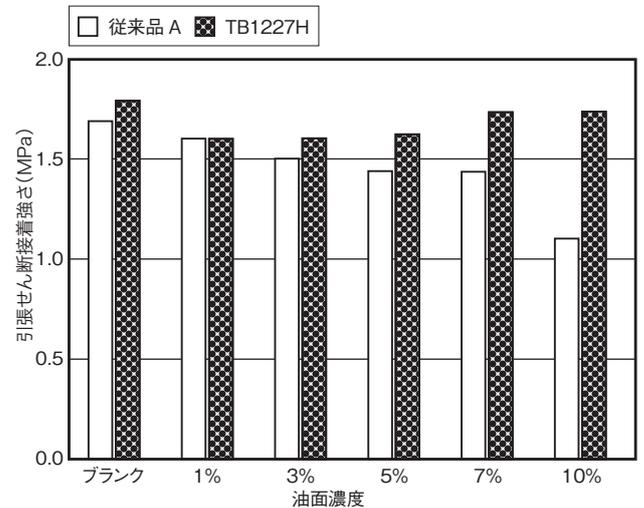


図-6-1 油面接着試験比較結果 (AI/AI)

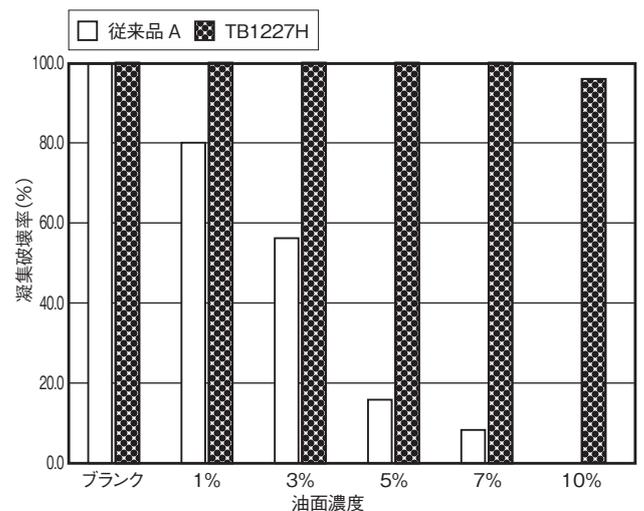


図-6-2 従来品 (脱アルコールタイプ) の油面接着性試験結果 (AI/AI)

## 6.ThreeBond1217P各種評価

### 6-1 油面接着性

エンジンオイルを溶剤にて規定濃度に希釈し、アルミニウム板に付着させたものを試験片として用いて、引張せん断接着強さを確認しました。

#### ■従来FIPG

油面濃度1%付近から引張せん断接着強さ、凝集破壊率ともに下がり始め、5%付近でほとんど界面破壊(AF)になっています(図-7-1、図-7-2)。

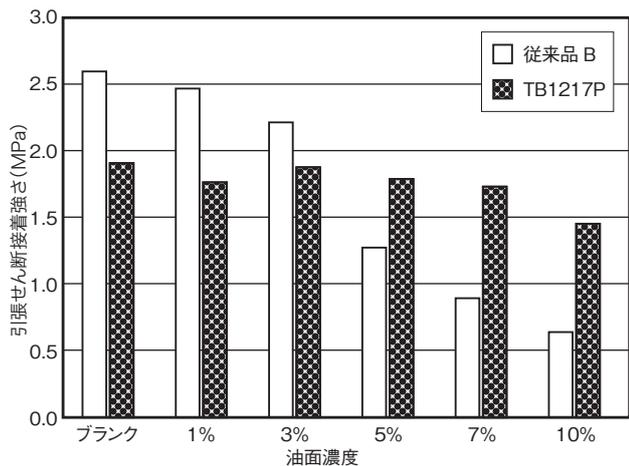


図-7-1 TB1217Pの油面接着性評価結果 (AI/AI)

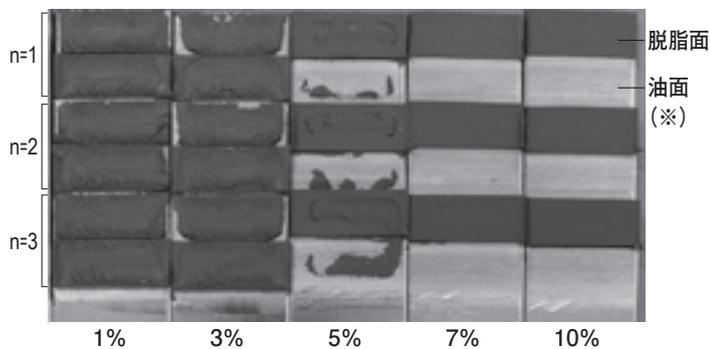


図-7-2 従来FIPGの凝集破壊率状態

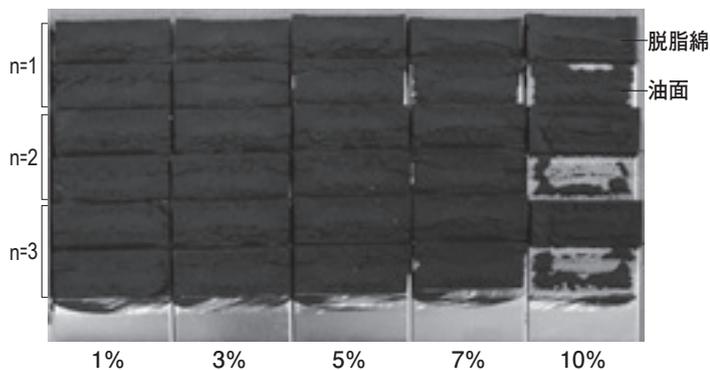


図-7-3 TB1217Pの凝集破壊率状態

※P4 図4を参照

#### ■TB1217P

油面7%付近まで、引張せん断接着強さ、凝集破壊率ともに低下は見られず、接着性を維持しています(図-7-1、図-7-3)。

左記の試験結果から、TB1217Pは従来FIPGと比較して優れた油面接着性を有していることが見てとれます。

### 6-2 長期耐久性

標準条件(23°C, 50%RH×168h)で硬化させた試験片を150°Cのエンジンオイルに長期間浸漬させ、物性の変化を確認しました。

長時間の浸漬条件においても従来FIPGと比較し同等以上のせん断接着強さを維持しています(図-8-1)。

また、150°Cの耐熱性試験も実施し、長期間高温に放置された場合の物性変化も確認しました。エンジンオイルの浸漬試験と同様に、従来FIPGと比較して同等以上のせん断接着強さを維持しています(図-8-2)。

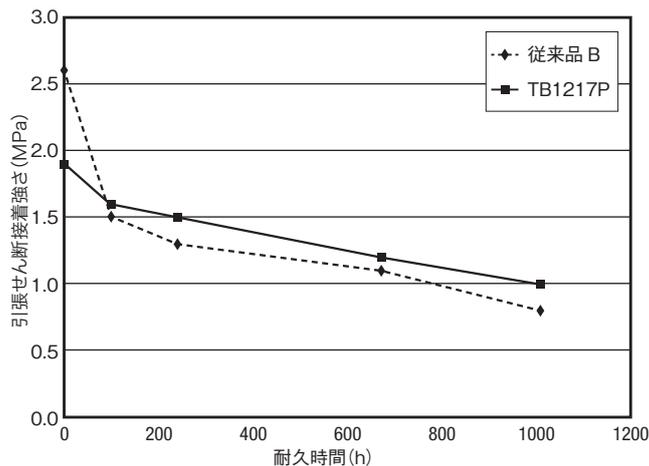


図-8-1 TB1217Pの長期耐エンジンオイル性試験結果

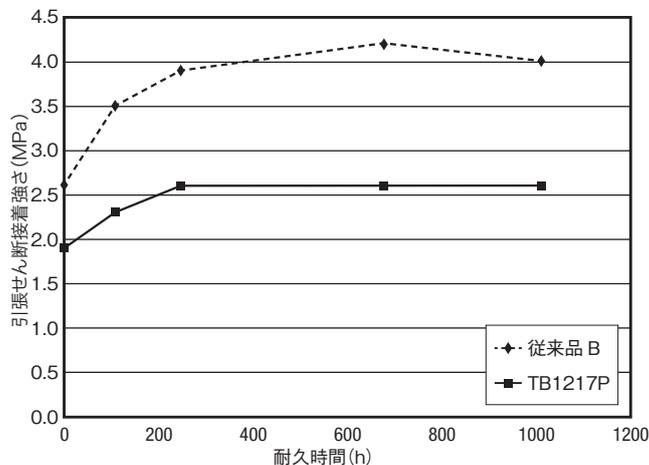


図-8-2 TB1217Pの長期耐熱性試験結果

## おわりに

今回は欧州圏での化学物質管理基準に対応し、油面接着性にも優れる脱MEKOフリータイプのTB1227H、TB1217Pをご紹介しました。これらの製品は、工場での工程削減・有機溶剤等の使用量低減に貢献でき、地球環境保全の一助となる製品です。スリーボンドでは、今後もお客様のニーズに対応した製品開発を進めると共に、作業環境にも配慮した製品の開発を継続して取り組んでまいります。

<法規出典>

- 1) Dangerous Substances Directive" / Substance Directive 67/548/EEC
- 2) Dangerous Products Directive" / Preparation Directive 1999/45/EC
- 3) Classification Labelling and Packaging of substances and mixtures" / Regulation (EU) 1272/2008

株式会社スリーボンド 研究開発部

開発一部

輸送開発課 井上 正雄

小山 昭広



企画 株式会社 URC 編集室  
編集 東京都渋谷区恵比寿1-18-15  
スリーボンドビル2F  
電話 03(5447)5333  
発行 株式会社スリーボンド  
東京都八王子市南大沢4-3-3  
電話 042(670)5333 代