

## オールゲシステム用新材料

### はじめに

スリーボンドは創業以来、産業界の洩れを止めるという使命のもとに液状ガスケットを始めとする各種シール剤を開発し、そのオンライン化が日本国内で普及しはじめてから20年が経過しようとしています。この間、輸送機器関連のエンジン、ミッション、デフ等へはシリコン材料の展開が著しく、コストダウンや組立作業の合理化で大いに貢献してきました。

今回はスリーボンドのオールゲシステム（On Line Gasket System）用新材料として、二液性フッ素系液状ガスケットと嫌気性硬化型液状ガスケットを紹介し、技術的観点から説明します。

### 目 次

#### はじめに

- |                          |   |
|--------------------------|---|
| I . 二液性フッ素系液状ガスケット ..... | 2 |
| II . 嫌気性硬化型液状ガスケット ..... | 6 |

1. 二液性フッ素系液状ガスケット  
スリーボンド1119

1. 開発の背景

現在、フッ素ゴムは、その優れた耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性など多くの特性を持つため広い分野で、重要な工業材料として活用されています。

現状、国内のフッ素ゴムの需要量は、1600~1700 tといわれていますが、そのうちの約60%が自動車用途に利用され、これは今日の自動車を取りまく課題「安全、環境、省エネルギー、快適性」などによくマッチしていることを意味しています。自動車用途を大別すると燃料系統とエンジン・潤滑系統などに分けられ、応用例としては、エンジン周辺のシール目的、燃料系統ホース、ダイヤフラム、その他エンジンマウントの防振などが挙げられます。しかしながら、その優れた特性のため、使用される条件はますます厳しくなり、とくに自動車市場における要求は厳しく、一層のコストダウンとともに諸規制に十分対応できる高機能、高品質のグレードの開発が望まれ、各フッ素ゴムメーカーはその対応のために新しいグレード開発に取り組んでいます。

そこで、スリーボンドとしてはその期待に応えるために、今までのOリング、シート、ホース等の成形加工品とは違う全く新しい室温硬化タイプの二液性フッ素系液状ガスケットの開発を行いました。

2. 製品概要

従来、一液RTVシリコンゴムは、ポリマー末端の加水分解性基 ( Si - OR ) が大気中からの湿気と反応してシラノール基 ( Si - OH ) となり、これが他の加水分解性基と縮合反応し、表面から硬化が開始します。ここで、主ポリマー部分をパーフルオロポリエーテルに置き換えても、図 - 1 に示すようにRTVシリコンと同様な反応機構によって表面から硬化が開始します。しかしながら、表 - 1 に示されるように硬化膜の透湿性を測定すると、パーフルオロポリエーテルはシリコンに比べ透湿性が非常に低いため、内部に湿気を取り入れることができず、実用上、薄膜程度でしか硬化することができませんでした。

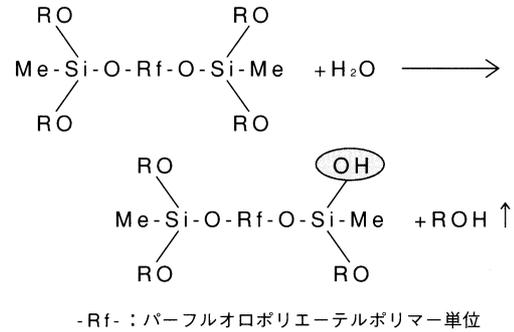


図-1. 一液RTVフッ素ゴムの反応機構

表-1. 透湿性の問題

|              | 透湿性 (1mm厚) g/m <sup>2</sup> · 24h | 深部硬化 |
|--------------|-----------------------------------|------|
| シリコン         | 100                               | ○    |
| パーフルオロポリエーテル | 4                                 | ×    |

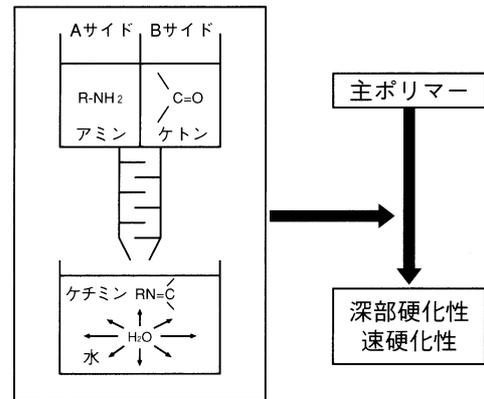


図-2. 深部硬化性の改良

そこで、今回の二液性フッ素系液状ガスケットは、表-1に示すようなフッ素ゴムの透湿性の問題を克服するために、二液混合と同時に内部より水を生成する反応メカニズム ( 図 2 ) を取り入れ、一液RTVの表面からの硬化に加えて、均一な深部硬化を可能にしました。

以上より、スリーボンド1119は、室温硬化タイプの二液性フッ素系液状ガスケットで、A剤、B剤を1:1配合で混合することで、短時間でフッ素ゴムを得ることを可能にしました。

### 3. 特徴

耐薬品性に優れています。

耐熱性に優れています。

低温特性に優れています。

不燃性、はっ水性、はっ油性、低透湿性を有しています。

室温にて短時間でゴム弾性状に硬化します。

以下に、スリーボンド1119の性状(表-2)、硬化物の特性(表-3)、耐薬品性(表-4)、耐熱性(表-5)、耐Fuel C性(表-6)、耐エンジンオイル性(表-7)、低温特性(表-8)を示します。

表-2. 性状

| スリーボンド1119 |            |          | 測定値        |            |
|------------|------------|----------|------------|------------|
| 項目         | 試験方法       | 単位       | A 剤        | B 剤        |
| 外 観        | 3TS-201-02 | —        | 黒色ペースト状    | 白色ペースト状    |
| 粘 度        | 3TS-210-03 | Pa・s {P} | 150 {1500} | 260 {2600} |
| 比 重        | 3TS-213-02 | —        | 1.76       | 1.80       |
| 可使時間       | —          | 分        | 10         |            |
| 混合粘度       | ※ 1        | Pa・s {P} | 190 {1900} |            |

※ 1 : 容量100mlのポリカップ中に専用のディスペンディングシステムにて混合させたスリーボンド1119を満たし、直ちに3TS-210-03にて測定を開始し10分後の粘度を混合粘度とする。

表-3. 硬化物の特性

| 項目           | 試験方法       | 単位                         | 測定値              |
|--------------|------------|----------------------------|------------------|
| 硬度 (JIS-A)   | 3TS-215-01 | —                          | 39               |
| 伸び率          | 3TS-320-01 | %                          | 97               |
| 引張強度         | 3TS-320-01 | MPa {kgf/cm <sup>2</sup> } | 1.03 {10.5}      |
| せん断接着力 Fe/Fe | 3TS-301-23 | MPa {kgf/cm <sup>2</sup> } | 0.54 {5.5} CF100 |
| せん断接着力 Al/Al | 3TS-301-23 | MPa {kgf/cm <sup>2</sup> } | 0.59 {6.0} CF100 |

硬化条件：25℃×7日間

C F : 凝集率

表-4. 耐薬品性

| 試験項目      | 試験方法       | 浸漬温度   | 単位  | 特性値 |
|-----------|------------|--------|-----|-----|
| ガソリン (無鉛) | JIS K 6820 | 45~50℃ | wt% | - 3 |
| 軽油        | JIS K 6820 | 45~50℃ | wt% | - 2 |
| 30%硫酸     | JIS K 6820 | 25℃    | wt% | - 2 |
| 10%塩酸     | JIS K 6820 | 25℃    | wt% | - 2 |
| 10%カセイソーダ | JIS K 6820 | 25℃    | wt% | - 2 |
| トルエン      | JIS K 6820 | 25℃    | wt% | - 2 |
| メチルエチルケトン | JIS K 6820 | 25℃    | wt% | - 2 |
| メタノール     | JIS K 6820 | 25℃    | wt% | - 2 |

24時間浸漬

表 - 5 . 耐熱性

| 項 目          | 単 位                        | 120°C×240h       | 120°C×500h        |
|--------------|----------------------------|------------------|-------------------|
| 硬度 (JIS-A)   | —                          | 57               | 60                |
| 伸び率          | %                          | 70               | 61                |
| 引張強度         | MPa {kgf/cm <sup>2</sup> } | 2.53 {25.8}      | 2.52 {25.7}       |
| せん断接着力 Fe/Fe | MPa {kgf/cm <sup>2</sup> } | 1.38 {14.1} CF50 | 1.61 {16.4} CF100 |
| せん断接着力 Al/Al | MPa {kgf/cm <sup>2</sup> } | 1.57 {16.0} CF50 | 1.73 {17.7} CF100 |

表 - 6 . 耐Fuel C性

| 項 目          | 単 位                        | 25°C×240h   | 25°C×500h   |
|--------------|----------------------------|-------------|-------------|
| 硬度 (JIS-A)   | —                          | 39          | 42          |
| 伸び率          | %                          | 86          | 87          |
| 引張強度         | MPa {kgf/cm <sup>2</sup> } | 1.14 {11.6} | 1.41 {14.4} |
| せん断接着力 Fe/Fe | MPa {kgf/cm <sup>2</sup> } | 0.50 {5.1}  | 0.35 {3.6}  |
| せん断接着力 Al/Al | MPa {kgf/cm <sup>2</sup> } | 0.62 {6.3}  | 0.53 {5.4}  |

表 - 7 . 耐エンジンオイル性

| 項 目          | 単 位                        | 150°C×240h  | 150°C×500h  |
|--------------|----------------------------|-------------|-------------|
| 硬度 (JIS-A)   | —                          | 51          | 52          |
| 伸び率          | %                          | 85          | 84          |
| 引張強度         | MPa {kgf/cm <sup>2</sup> } | 2.74 {28.0} | 2.47 {25.2} |
| せん断接着力 Fe/Fe | MPa {kgf/cm <sup>2</sup> } | 0.92 {9.4}  | 0.81 {8.3}  |
| せん断接着力 Al/Al | MPa {kgf/cm <sup>2</sup> } | 0.84 {8.6}  | 0.98 {10.0} |

エンジンオイル：5W-30SHグレード

表 - 8 . 耐低温特性

| 項 目          | 単 位                        | -30°C×240h  | -30°C×500h  |
|--------------|----------------------------|-------------|-------------|
| 硬度 (JIS-A)   | —                          | 42          | 40          |
| 伸び率          | %                          | 90          | 108         |
| 引張強度         | MPa {kgf/cm <sup>2</sup> } | 1.13 {11.5} | 1.28 {13.1} |
| せん断接着力 Fe/Fe | MPa {kgf/cm <sup>2</sup> } | 0.74 {7.5}  | 0.69 {7.0}  |
| せん断接着力 Al/Al | MPa {kgf/cm <sup>2</sup> } | 0.76 {7.8}  | 0.76 {7.8}  |

#### 4. 主な用途

自動車市場においては、エンジン周辺部のシール剤として、特に、潤滑装置ではオイルポンプ、オイルフィルターなど、燃料装置ではフューエルタンク、フューエルパイプ、フューエルポンプ、フューエルフィルター、チャコール・キャニスタなど、燃料噴射装置では各種センサー類など、また、吸気装置ではインテークマニホールド、サージタンクなどのシール剤としての応用が考えられます。

化学工業においては、化学薬品用のポンプ、配管などのシール剤として、耐薬品性を要するタンクなどのライニング、コーティング剤としての応用が考えられます。

OA機器においては、複写機などの耐熱ゴムを必要とする部品などへの応用が考えられます。

その他、エネルギー産業、原子力産業、宇宙・航空産業などへの応用も考えられます。

#### 5. 開発のポイント

現在上市されているパーフルオロエラストマーはテトラフルオロエチレン(TFE)とパーフルオロメチルビニルエーテル $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ (-MVE)をメインモノマーとし、架橋部位を持った特殊なモノマーを第三成分として少量加えた共重合体です。これらのTFE/-MVEに基づいたパーフルオロエラストマーは、主鎖が完全にフッ素化されているため耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性に優れています。しかしながら、主鎖が比較的剛直で加工が困難であり、架橋処理も容易ではなく、ポリマー自体が非常に高価であるなどの理由から、市場にでているものはほとんどが成形加工品です。

今回のスリーボンド1119は、柔軟性に優れるパーフルオロポリエーテルポリマーを主鎖として導入することにより、「フッ素ゴムの液状化」という従来にない新しい製品の開発に成功しました。すなわち、両末端官能性パーフルオロエラストマーを合成し、一液RTVシリコーンの架橋技術を取り入れることにより常温硬化を可能にし、さらに前述の透湿性の問題を克服することによって、厚膜硬化が可能になりました。

#### 6. 今後の展開について

スリーボンド1119のゴム物性にはまだ改良の余地があります。また架橋基に一液RTVシリコーンの架橋技術を取り入れているため、実際のパーフルオロエラストマー自身が持つ耐熱性を発揮していません。これらは高分子物理化学の知見を持ってすれば、この改良は達成できるはずですが、しかし、現実の化学はこのようなアプローチを簡単には許してくれず、これをどう実現するかが、今後の最大の課題です。

いうまでもなく、原料出発物質であるパーフルオロエーテル類がより安価に合成でき、かつ、成形、キュアがより容易にできるようになれば、おそらく他のエラストマー分野にくい込み、現在よりはるかに大きな市場になることが予想されます。現実には宇宙産業、半導体産業の進歩とともに、より一層過酷な状況下での高性能が要求され、現在のところパーフルオロエラストマー以外に対応できるエラストマーは見つかっていません。したがって、明るい将来が予想されるとともに、より一層高性能なパーフルオロエラストマーの開発が期待されます。

参考文献：フッ素樹脂ハンドブック 日刊工業出版プロダクション

## II. 嫌気性硬化型液状ガスケット

はじめに

嫌気性硬化型液状ガスケットは、商品化されてすでに30数年が経過しました。嫌気性硬化型液状ガスケットの特長は塗布後オープン状態では硬化せず、それが一旦締結部や嵌合部などの金属の隙間において薄膜状態で空気が遮断されると急速に重合硬化するという点にあります。その特長により作業性が向上でき、現場成形ガスケット（F I P G : Formed In Place Gasket）として自動車・建設機械産業などを中心に普及発展してきました。

本稿では、この特異な性質を持つ嫌気性硬化型液状ガスケットの新商品を紹介し、技術的観点から説明します。

### 1. 背景

この種の嫌気硬化性組成物はアクリレート及び/またはメタクリレートを主成分とするラジカル重合性単量体と重合開始剤、硬化促進剤、重合抑制剤等からなることはよく知られています。

自動車・建設機械産業において、嫌気性硬化型液状ガスケットが普及した理由としては下記のようなことが挙げられます。

固形ガスケットのヘタリ等の影響によるボルトの緩みがない。

設計上ギャップを設ける必要がない。

高い接着力による接合部の剛性向上が図れる。

組み付け後のはみ出し部分がオイルに分散する。

表面仕上げによる接着・シール性への影響が少ない。

組み付けるまで硬化しない。

耐薬品性に優れる。

オイルに対し起泡性がない。

現在、国内においてはF I P GとしてR T Vシリコーンが主流を占めています。これは 耐熱、低温特性が良い プレス鋼板（例えばエンジンオイルパン、A Tオイルパン等）のようなフランジではクリアランスが大きく嫌気性硬化型液状ガスケットは硬化しづらいが、R T Vシリコーンは湿気硬化するためクリアランスが大きくても硬化する モーノポンプによる効率の良い塗布技術が確立されていることが挙げられます。

一方、嫌気性硬化型液状ガスケットが使用されている部位の多くは、溝のない平面フランジで剛性があるアルミダイキャスト材で均一な接触面が確保でき、クリアランスや反りのない接合面に使用されています。しかし、最近では軽量化に伴い材料面が軽量化されるようになり、嫌気性硬化型液状ガスケットもR T Vシリコーンのように接合部の動きに追従できるような柔軟性が必要になってきました。そこで、今までの嫌気性硬化型液状ガスケットの特長に柔軟性を付与し、短所であった耐熱性、ディスペンサー塗布技術を改良した商品を上市することになりました。

## 2. スリーボンド1131F、1133B

### 2-1 概要

金属フランジ専用の嫌気性硬化型液状ガスケットとしてスリーボンド1131F、1133Bを開発しました。スリーボンド1131Fは、R T Vシリコーンのような柔軟性と、接合部剛性アップに寄与する接着性を両立させたタイプです。スリーボンド1133Bは柔軟性と高い接着性、耐熱性を兼ね備えたタイプです。また、専用のビード塗布システムと対応し、塗布技術を大幅に改良いたしました。

### 2-2 性状と特性

#### スリーボンド1131F

|           |                                  |
|-----------|----------------------------------|
| 外観        | 青色ペースト状                          |
| 粘度        | 50 Pa・s {500P}                   |
| チクソ比      | 3.1                              |
| 比重        | 1.12                             |
| セットタイム    | 5min                             |
| 剪断接着力(AL) | 3.9 MPa {40kgf/cm <sup>2</sup> } |
| 伸び        | 150%                             |
| 引張強さ      | 5.3 MPa {54kgf/cm <sup>2</sup> } |

#### スリーボンド1133B

|           |                                    |
|-----------|------------------------------------|
| 外観        | 青色ペースト状                            |
| 粘度        | 100 Pa・s {1000P}                   |
| チクソ比      | 2.9                                |
| 比重        | 1.12                               |
| セットタイム    | 5min                               |
| 剪断接着力(AL) | 6.1 MPa {62kgf/cm <sup>2</sup> }   |
| 伸び        | 100%                               |
| 引張強さ      | 18.6 MPa {190kgf/cm <sup>2</sup> } |

2-3 スリーボンド1131F、1133Bの特長

- 1) 柔軟性：ベースポリマー（オリゴマー）の主鎖にウレタン変性ポリエステルとウレタン変性ポリエーテルの混合系を採用することで今までにない柔軟性と強靭性を持った組成物となっています。
- 2) 耐薬品性：硬化物は分子量が大きくなるためエンジンオイル、ATF、ギヤオイル等に対し優れた耐性を有しています。
- 3) 硬化速度：従来は低温（5℃）雰囲気下ではセットするのに長時間を要していましたが、新たな硬化触媒添加によりセット時間が大幅に向上されています。
- 4) 接着力：スリーボンド1131Fは柔軟性を重視していますので接着力を中程度に設定し、スリーボンド1133Bは柔軟性を若干抑え、接着力を重視いたしました。
- 5) 低起泡性：ベースポリマーがウレタン変性アクリレートですので、オイル中に分散しても起泡しません
- 6) オイル分散性：ベースポリマーがウレタン変性アクリレートであり、各種オイルに対し相溶性が良く、未硬化物はオイルに分散します。
- 7) メンテナンス性：ベースポリマーがウレタン変性アクリレートであるためフランジ面上に付着しているものは弊社製ガスケットリムーバー「PANDO 391D」をスプレーすることで膨潤しますので、スクレーパー等で簡単に除去できます。

2-4 特性

温度と硬化速度（図1）

嫌気性硬化型液状ガスケットは5℃以上あれば1時間程度で実用強度（最終強度の50%）に達します。

クリアランスと硬化速度（図2）

嫌気性硬化型液状ガスケットはラジカル重合における酸素の重合禁止作用があるため、クリアランスが大きくなるにつれて硬化性が低下します。クリアランスが0.1mm以下であれば実用上問題ありません。

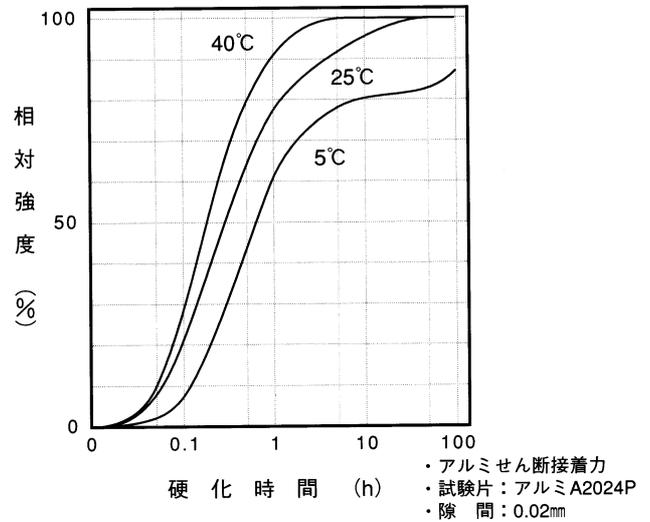


図1. 温度と硬化速度の関係

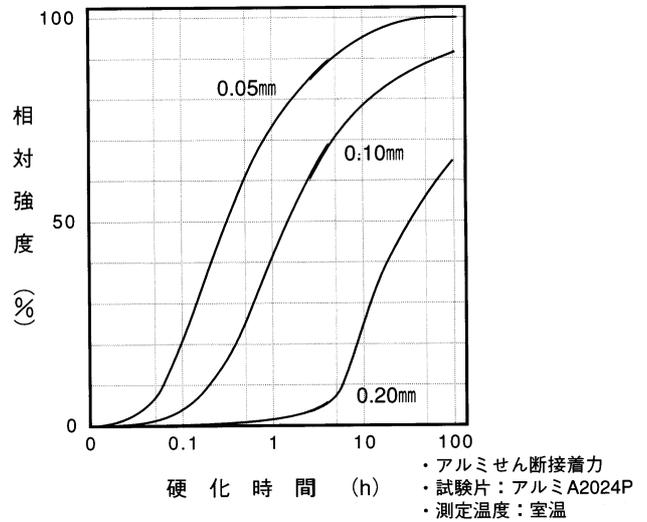


図2. 隙間と硬化速度の関係

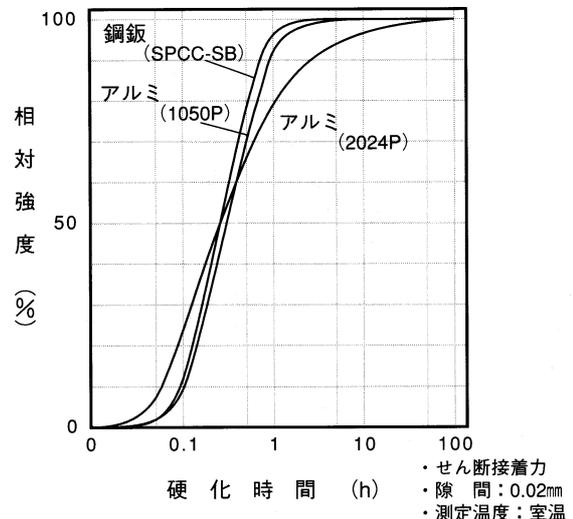


図3. 材質と硬化速度の関係

### 材質と硬化速度 (図3)

嫌気性硬化型液状ガスケットは金属表面の材質の影響を受け、硬化性が変わります。一般的なアルミダイキャスト (ADC) 成分中には銅成分を含んでいるため活性が高い材料になります。そこで基本物性試験においてはアルミダイキャスト成分に近いアルミ試験片A2024Pを使用いたしました。

表1. 各材質の成分比率

| 材質     | Cu       | Si       | Fe    | Al     |
|--------|----------|----------|-------|--------|
| ADC    | 4.0~10.0 | 9.6~12.0 | 1.0以下 | 残部     |
| A2024P | 3.8~5.0  | 0.5以下    | 0.5以下 | 残部     |
| A1050P | 0.05以下   | 0.25以下   | 0.4以下 | 99.5以上 |

(wt%)

### 面粗度と接着力 (図4)

仕上げ精度による接着力への影響はあまりありません。

( 、 、 、 とともにスリーボンド1131F、1133Bは同様な傾向にあります。)

### 熱時強度 (図5)

熱時は硬化物が軟化するため、樹脂強度が下がります。そのため接着力も低くなる傾向にありますが、スリーボンド1133Bは120℃以上でも十分な接着力を有しています。

以下に各種の信頼性試験結果を示します。

スリーボンド1131F、1133Bの耐ATF性 (図6、7)

スリーボンド1131F、1133Bの熱エージング後のせん断接着性 (図8、9)

冷熱サイクル後のせん断接着性 (図10)

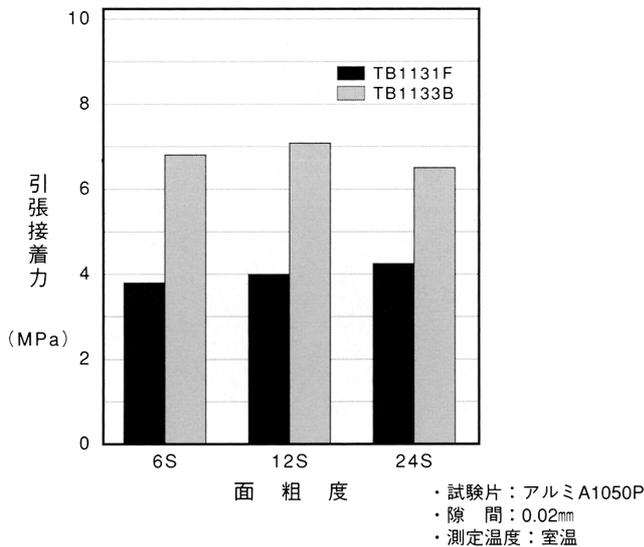


図4. 面粗度と引張接着力

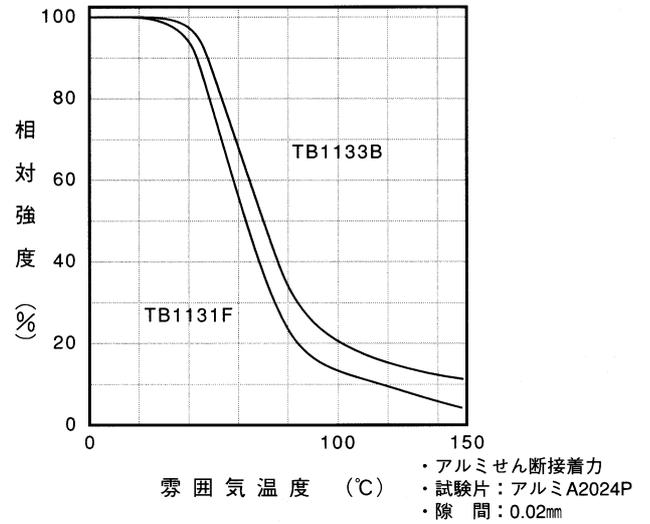


図5. 熱時せん断接着力

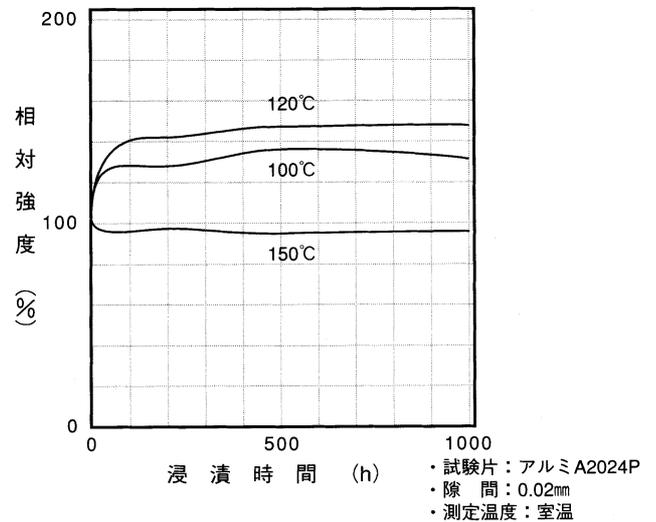


図6. TB1131F ATF浸漬後のせん断接着力

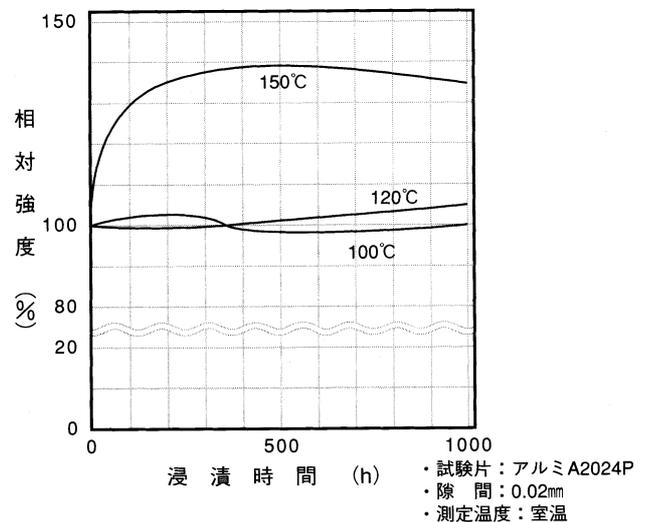


図7. TB1133B ATF浸漬後のせん断接着力

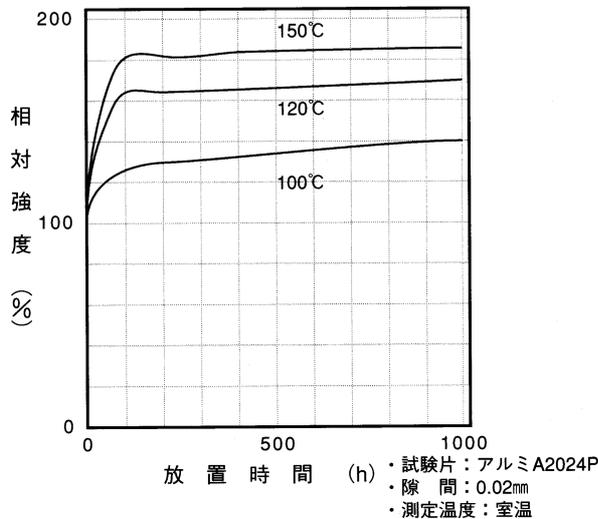


図8. TB1131F  
熱エージング後のせん断接着力

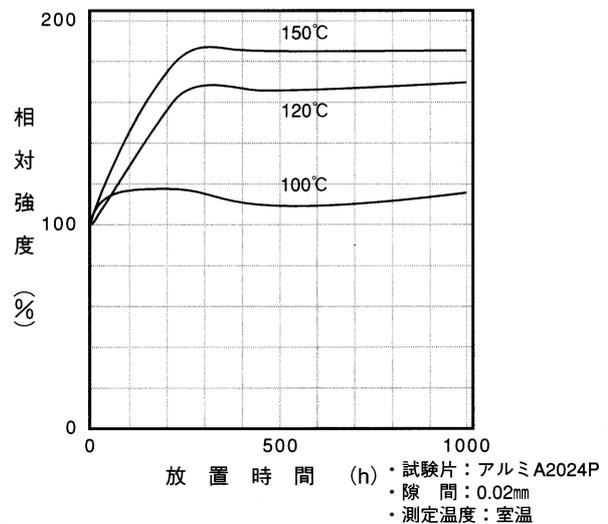


図9. TB1133B  
熱エージング後のせん断接着力

### 3. 嫌気性硬化型液状ガスケット ビード塗布システム

#### 3-1 概要

当ビード塗布システムはフランジ面上に嫌気性硬化型液状ガスケットを細く、ビード状に塗布する精密塗布装置です。

#### 3-2 特長

ビードが切れません。

材料中の気泡を抜きながら塗布できる構造になっています。

万一切れても検知装置がチェックします。

従来の画像処理とはひと味違う方式で確実にチェックします。

#### 3-3 機構

気泡除去 (写真1) (図11)

先端方向 (ノズル方向) に近づくにつれてピッチが減るように作られたスクリーにより、材料は移送されながらネジ溝の容積変化で圧縮されます。気泡は圧力の低い方へと逃げるため、スクリーの後方から大気へ放出されます。この働きで材料中の気泡を分離し、ノズル先端から吐出される際に気泡によるビード切れはありません。

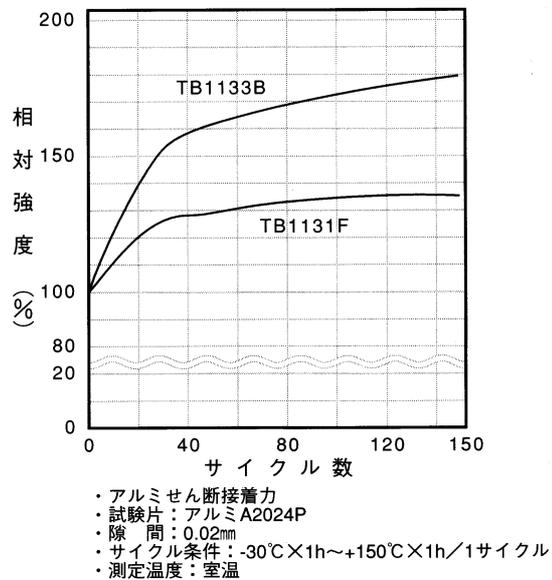


図10. 冷熱サイクル後のせん断接着力

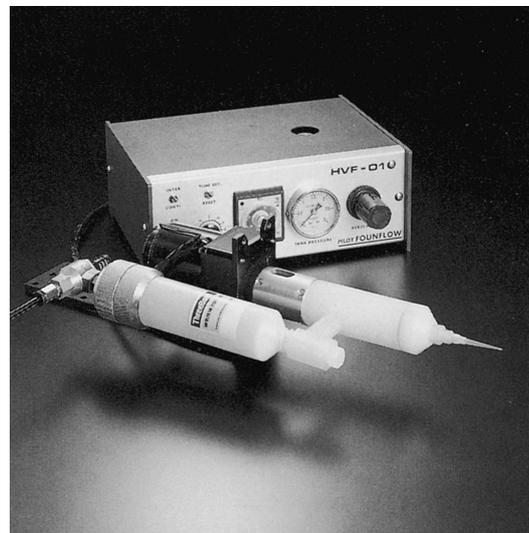


写真1

スクリーポンプおよびカートリッジユニット

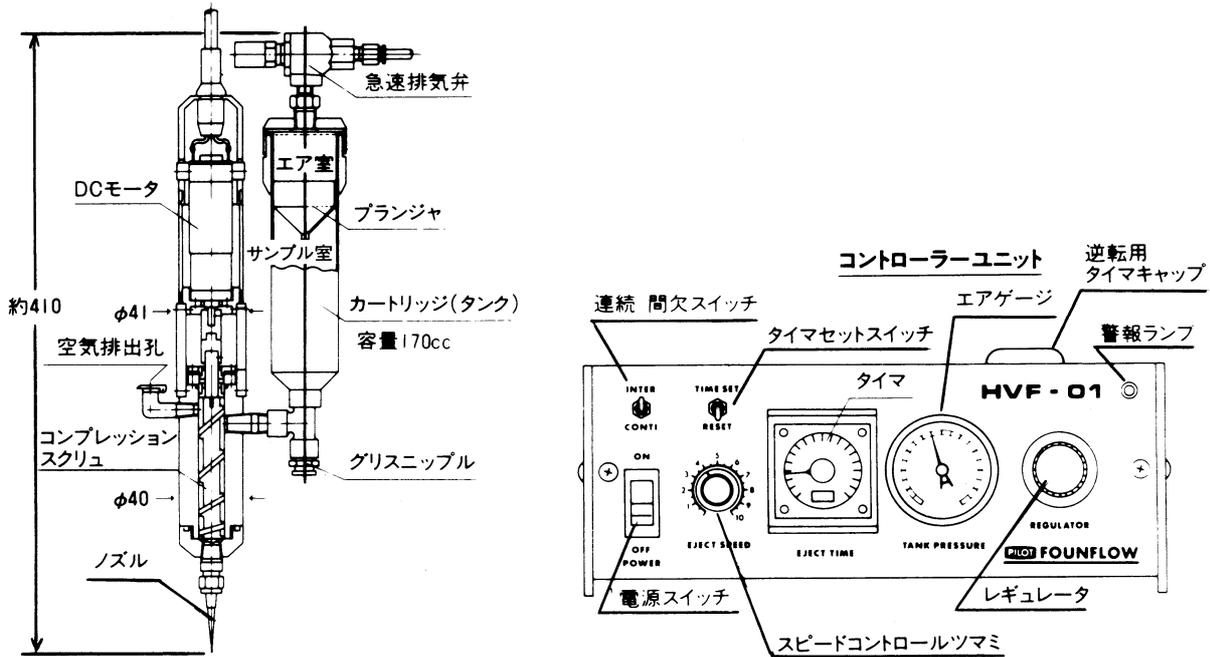


図11 . 嫌気性硬化型液状ガスケット精密塗布システム

塗布検知 (写真2)

CCDカメラを使用した画像処理方法によって、塗布されたビードの切れ、幅、ズレを検知しますが、周囲の明るさの変化や乱反射による影響を受けにくい「濃淡画像処理方式」を採用して正確にチェックします。また、切れ幅やズレ量、最小ビード幅などの条件をきめ細かく設定でき、しかもティーチング作業がほとんど自動的に行えます。

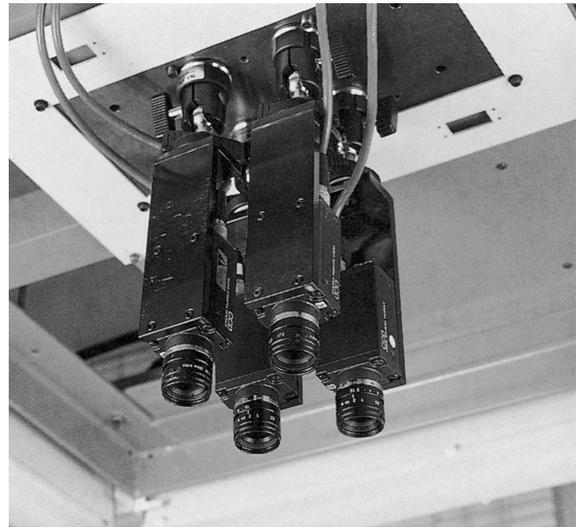


写真2

3-4 装置

上記の特色ある機構と従来からOLGS (On Line Gasket System) で培ってきた塗布技術 (ロボット含む) を組み合わせることで、嫌気性硬化型液状ガスケットの精密ビード塗布ができます。また、お客様のご要望に合わせた塗布システムをご提供いたしております。システムのお問い合わせはスリーボンドエンジニアリング(株)までご連絡ください。

開発部 輸送事業開発課 細木 智  
尾内 広行

**ThreeBond**  
**TECHNICAL NEWS**

企画 株式会社 URC 編集室  
編集 東京都港区南青山5-12-3-903  
電話 03(3407)0333  
発行 株式会社 スリーボンド  
東京都八王子市狭間町1456  
電話 0426(61)1333(代)