

環境にやさしい接着剤

はじめに

化学物質を取り巻く環境に関する各国及び各業界の規制が世界的に行われる中、化学物質を扱うスリーボンドとして数多くの取り組みを行っています。

その中でも本稿では、環境負荷物質を中心とした内容について今までの取り組み、スリーボンドでの評価分析体制、今後の取り組み等を記載しています。

スリーボンドでは、“環境にやさしい”をキーワードに「ものづくり」を行い、各国及び各業界の規制に目を向け、グローバルに活動する企業としての考え方の一部をまとめました。

今後、皆様の企業活動において参考資料としてご活用頂ければと思います。

以下、ThreeBondをTBと略す

目

はじめに	1
1.背景	2
2.環境負荷物質	2
3.環境負荷物質規制	3
3-1 RoHS指令	3

次

3-2 REACH規制(SVHC)	4
3-3 欧州委員会決定2009/425/EC(スズ規制)	5
3-4 ハロゲン規制	5
3-5 VOC(揮発性有機化合物)削減	7
おわりに	8

1.背景

近年、世の中で環境問題への関心が高まっている中、ビジネスを行う上で環境保護は重要課題のひとつと考えられます。経済活動がグローバル化していく中で、諸外国の環境負荷物質規制の影響は日本の各企業に及んできています。

スリーボンドも例外ではなく、環境に配慮した製品の開発や環境負荷物質を含有しない商品開発を課題とし、日々取り組んでいます。

2.環境負荷物質

環境負荷物質とは、地球環境や人の健康に負荷を与える物質の総称です。現在、全世界で十数万種類の化学物質が工業的に製造・販売されており、その中には環境や健康に対する影響が懸念されるものがあります。

特に欧州(EU)では従来から環境問題やリサイクルに対する意識が高く、近年様々な環境関連基準が制定されています。

定され、EU内ののみならず日本を含む世界中にも影響を与えています。

環境負荷物質の規制に対して、特に電気電子関連産業、自動車関連産業の多くのメーカーは、EU規制値よりも厳しい基準を設けることや、材料・部品を供給しているメーカーに自社製品中の有害物質について非含有、あるいは規制値以下であることを証明・保証させるなどの対策を講じています。これらは「グリーン調達」「グリーン購入」「グリーンパートナー」などと言われています。スリーボンドにおいても環境負荷のより少ない製品づくりと原材料の調達に取り組み、“スリーボンドグリーン調達活動”として仕入先(サプライヤー)の協力を得ながら「スリーボンドグループ環境負荷物質管理基準」に基づき、環境関連物質の監視・調査・分析を実施しています(表-1)。

次の項では環境負荷物質に関する各種規制とその規制に対するスリーボンドにおける評価方法、及び取り組みについて紹介します。

表-1 環境負荷物質法規制／ユーザー・自主規制

	名称	対象品	要求概要	規制物質(スリーボンド監視物質)と閾値	評価方法	
環境 負荷 物質 法規制	ELV *1	自動車	・有害物質使用禁止 ・廃自動車回収 ・リサイクル	①鉛(Pb) ②水銀(Hg) ③六価クロム(Cr) ④カドミウム(Cd)	1000 ppm以下 100 ppm以下	XRF
	WEEE *2	電気電子機器	・使用済み商品の回収とリサイクル	RoHS指令で規制		
	RoHS *3	電気電子機器	・有害物質使用禁止	①鉛(Pb) ②水銀(Hg) ③六価クロム(Cr) ④ポリ臭化ビフェニル(PBB) ⑤ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE) ⑥カドミウム(Cd)	1000 ppm以下 100 ppm以下	XRF ICP-MS
	REACH *4 (SVHC:高懸念物質 46物質)	生産品・輸入品	・登録なき化学物質の上市(供給)禁止 ・閾値以上は情報提供	フタル酸ジブチル(DBP) フタル酸ジイソブチル(DIBP) フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(DEHP) フタル酸-n-ブチルベンジル(BBP)	0.1 wt%以下	GC-MS
	欧州委員会決定 2009/425/EC	生産品・輸入品	・有害物質使用禁止	ジブチルスズ化合物(DBT) ジ-n-オクチルスズ化合物(DOT)	0.1 wt%以下*6	GC-MS
ユーザー ・ 自主 規制	ハロゲン規制	生産品	ユーザー規制	塩素(Cl) 臭素(Br) 塩素(Cl)+臭素(Br)	0.09 wt%以下 0.09 wt%以下 0.15 wt%以下	イオンクロマトグラフ
	VOC *5削減自主規制	生産品	自主規制	有機溶剤 トルエン メタノール など	削減	GC

*1 End of Life Vehicles, 使用済自動車指令

*2 Waste Electrical And Electronic Equipment, 廃電気電子機器指令

*3 Restriction of Hazardous Substances, 特定有害物質使用制限指令

*4 Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, 化学物質の登録、評価、認可、及び制限

*5 Volatile Organic Compounds, 挥発性有機化合物

*6 スズ元素換算

3.環境負荷物質規制

3-1 RoHS指令

- **概要** 欧州(EU)における最近の環境負荷物質に関する規制として次の様なものが挙げられます。
 - ①自動車のリサイクル促進や自動車への有害物質の使用を禁止したELV指令(2003年7月)
 - ②電気・電子機器の回収・リサイクルを義務付けたWEEE指令(2005年8月)
 - ③電気・電子機器への有害物質の使用を禁止したRoHS指令(2006年7月)

これら指令で規制(有害)物質と閾値が指定されています(表-1参照)。特に電気電子産業からRoHS規制物質の非含有及び規制値以下であることを証明することが要求され、分析結果の提示が求められています。

■ **評価方法** スリーボンド製品のRoHS指令についての確認方法は大きく2つの方法に大別されます。ひとつは蛍光X線分析装置(XRF)^{*7}を用いてスクリーニング分析で確認する方法です(図-1)。XRFは試料形態に依らず簡易的に測定が可能なので、スリーボンドでは主に工場での製品検査に使用されています。

*7 X-ray Fluorescence Analysis



図-1 蛍光X線分析装置(XRF)

もうひとつは誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)^{*8}や原子吸光光度計(AA)^{*9}を用い精密分析を行う方法です(図-2,3)。試料を強酸中で加熱分解し試料中の鉛、水銀、カドミウム、クロム(総量)を元

*8 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer

*9 Atomic Absorption

素分析することによって精度良く定量することが可能です。なお6価クロムに関してはUV-VIS吸光光度計(ジフェニルカルバジド吸光光度法)にて確認が可能です。



図-2 誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)



図-3 原子吸光光度計(AA)

ポリ臭化ビフェニル(PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)は、ガスクロマト/質量分析計(GC-MS)によってそれぞれ物質の確認が可能ですが、臭素数によって検出下限値が異なるため実際には定量分析が困難です。スリーボンドでは他の臭素化合物の存在がないことを確認した上で、XRFあるいは自動試料燃焼装置とイオンクロマトグラフを組み合わせた装置(後述)にて総臭素量を定量し判断しています。

■ **取り組み** スリーボンドでは対象物質を使用禁止物質に指定し、使用原料についてはサプライヤーの協力の下RoHS対象6物質の使用及び含有の有無を確認しています。確認された原料は社内データベースに登録され、自社製品開発時の参照情報として利用しています。また、開発段階から商品化後においても、スリーボンド及び第三者機関による分析を適宜実施し、確認しています。

3-2 REACH規制（SVHC）

■概要 欧州(EU)では化学物質により引き起こされる危険から人の健康と環境を保護することを目的に、化学物質登録規制(REACH)の運用が2007年6月1日より開始されています。特に発ガン性、変異原性、生殖毒性物質など、環境や人への深刻な影響を及ぼす高懸念の有害性がある物質についてはSVHC(高懸念物質:Substance of very high concern)として2010年までに46物質が候補物質として特定されています。

そのSVHCの中でも、特にフタル酸エステル類は様々な樹脂製品に使用され、環境や健康に与える影響は大きいとされています。フタル酸エステル類の主な用途はプラスチックの可塑剤で、特に塩化ビニルに柔軟性を付与するために多く用いられています。接着剤・シール剤においても硬化物に柔軟性を付与する為に使用される場合があります。

■評価方法 フタル酸エステル類はダブルショットパイロライザーGC-MSを用いて分析が可能です(図-4)。

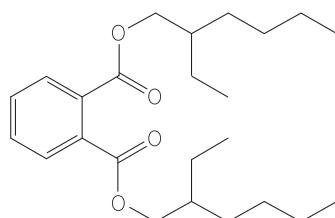
試料をパイロライザー内で150～300℃に昇温し、ガス化された試料をGC-MSに導入します。得られたマスクロマトグラムからフタル酸エステル類を定性します。標準試料として100～1000 ppmを準備し検量線法にて定量します。



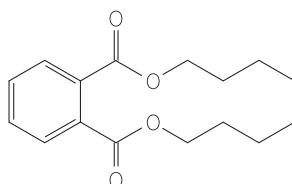
図-4 パイロライザー GC-MS

■取り組み 前述のように今では46物質まで増えているREACHのSVHCですが、2008年6月に初めて公開された15物質のときから指定されているものに、生殖毒性を有しているとされているフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(DEHP)とフタル酸ジブチル(DBP)

があります(図-5)。この2つのフタル酸エステル類はスリーボンドの禁止物質としても挙げられている為、現在全廃に向けて全力で開発を行っています。



フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(DEHP)



フタル酸ジブチル(DBP)

図-5 接着剤に使用されるフタル酸エステル類

以下にスリーボンドでの対策例を2点紹介します。

①嫌気性封着剤

嫌気性封着剤は低強度から高強度まで各種商品を取りそろえています。しかしながら、嫌気性封着剤はアクリル樹脂を主成分としている為、取り外しが可能な低強度の設計が困難です。そこで、低強度タイプの嫌気性封着剤の中には、破壊トルクを低く調整するため可塑剤のDEHPが添加されていました。脱DEHP開発の結果、DEHPを使用せずに低強度を実現することができるようになりました(表-2)。

表-2 フタル酸エステル類対策品評価比較

商品名	対策品 TB1342H	従来品 TB1342
主成分	(メタ)アクリレート樹脂	
トルク調整剤	非該当物質	DEHP
粘度	150 mPa·s	150 mPa·s
2h 破壊トルク	8.7 N·m	8.0 N·m
24h 破壊トルク	15.7 N·m	14.5 N·m

②シャーシ塗装剤

硬化物をやわらかくする用途で可塑剤が用いられる用途として、シャーシ塗装剤があります。従来からあるシャーシ塗装剤のひとつに、歴青質という天然アスファルトを主成分としているものがあります。この歴青質は

塗布することによって高光沢の塗膜となります。非常に固いもので、そのままでは塗膜が脆く、ボソボソしたものになってしまいます。これでは、被着体への追従性もなく、本来持つべき耐久塗膜性能も発揮できません。ここに可塑剤を添加することによって、塗膜をやわらかいものにすることができ、下地との密着性も向上します。従来はDEHPが添加されていましたが、現在は脱DEHP開発において、規制に該当しない可塑剤にて従来の塗装塗膜と同じ性能を出すことが可能となっています（表-3）。

表-3 DEHP対策品評価比較

商品名	対策品 TB6101B	従来品 TB6101
可塑剤	非該当物質	DEHP
屈曲性	はく離せず	はく離せず
衝撃性	割れなし	割れなし

3-3 欧州委員会決定2009/425/EC（スズ規制）

■概要 有機スズ化合物は、アルキル基やアリール基とスズが結合した化合物の総称で、生殖毒性が懸念されています。

欧洲委員会規則より2012年1月1日以後、ジブチルスズ(DBT) 化合物は一般公共に供給する混合物および成形品やその部品の中で、スズ換算0.1wt%を超えて使用及び加盟国で上市してはならないとされています。ただし、一液性湿気硬化型接着剤は2015年1月1日までは適用除外となっています。同様にジオクチルスズ(DOT) 化合物においても一般公共に供給される、あるいは一般公共により使用される皮膚と接触することを意図した成形品やその部品の中で、スズ換算にて0.1wt%を超えて使用及び加盟国で上市してはならないとされています。

■評価方法 スズの含有は0.01wt%以上であればXRFでスクリーニングを行うことによって定性分析が可能です。0.01wt%以下の濃度ではサンプルを前処理として酸分解を行いICP-MSでの分析となります。実際にはスズの安定性の問題から定量分析は非常に困難です。

■取り組み DBTは湿気硬化型接着剤の硬化触媒として少量配合されています。TB1530シリーズは一液湿気硬化型弹性接着剤として様々な用途で使用していただいているが、DBTを配合しているため、DBTを含有しない製品を開発しています（表-4）。

表-4 DBT対策品評価比較

試作品・商品名	対策品 15X-200	従来品 TB1530
主成分	シリル基含有特殊ポリマー	
外観	白色	白色
粘度	100 Pa·s	100 Pa·s
タックフリー	7 min	7 min
硬さ	A49	A44
引張強さ	5.6 MPa	5.9 MPa
伸び率	255 %	280 %

3-4 ハロゲン規制

■概要 近年、電気電子関連産業のお客様からスリーボンド製品へのハロゲンフリー対応が求められています。お客様によって、ハロゲンフリーの定義や閾値などが若干異なっていますが、電気電子業界でハロゲンフリーという場合の対象ハロゲンは、一般的には臭素と塩素の2種類の元素を指しています。ハロゲンフリーの定義は、ハロゲン量が閾値以下かつ意図的に使用していないことです。このハロゲンフリーには全世界で統一された試験方法及び規格が設定されていませんが、一般的には銅張積層板を対象とした規格(JPCA-ES01)の試験方法及び閾値を用いるケースが多く見られます。JPCA-ES01では閾値として以下の含有限界濃度が定められています。

塩素(Cl) 含有率:0.09wt% (900ppm) 以下

臭素(Br) 含有率:0.09wt% (900ppm) 以下

塩素(Cl) 及び臭素(Br) 含有率総量:0.15wt% (1500ppm) 以下

■評価方法 スリーボンドでは、JPCA「ハロゲンフリー銅張積層板試験方法」に基づく全ハロゲン量の分析を実施しています。

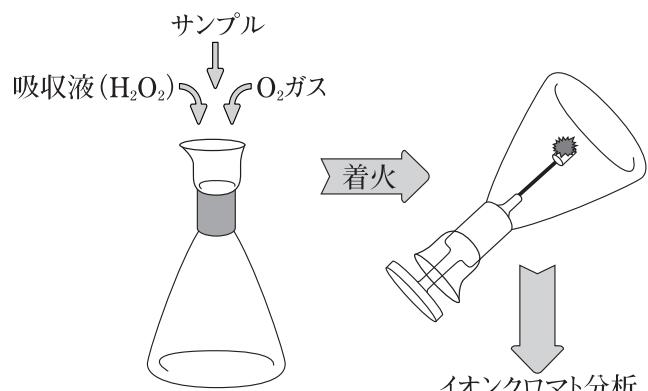


図-6 燃焼フラスコ法

この分析方法は燃焼フラスコ法(図-6)と呼ばれる

方法で試料を燃焼、ガス化し、それを吸収液に溶け込ませ、得られた吸収液をイオンクロマトグラフで測定する方法ですが、燃焼フラスコを用いた手法ではその操作にかなりの熟練が必要です。スリーボンドでは一連の作業を自動化した自動試料燃焼装置とイオンクロマトグラフ装置（図-7）を導入し、精度の良い分析でハロゲンフリーに対応しています。



図-7 自動燃焼装置-イオンクロマトグラフ

■取り組み

①Cl(塩素) 対策

電気・電子分野で使用されているスリーボンドの接着剤にとって大きな問題となっているのは塩素です。塩素は、従来のハロゲン対策をしていないエポキシ系接着剤と一部のアクリル系接着剤から検出されます。

エポキシ樹脂はそのモノマーの製造工程において、塩素化合物のエピクロルヒドリンを使用するためにエポキシモノマーに不純物として塩素が含まれています（図-8）。

分類	製造方法	エポキシモノマー構造
グリシジルエーテル型		
グリシジルエステル型		
グリシジルアミン型		

図-8 エポキシモノマーの製造方法

エポキシモノマー製造においてこの工程は必須であり、モノマーからの塩素量を減らす為には、モノマーを蒸留精製して塩素を含む不純物を除去したタイプのエ

ポキシを使用することになります。また、1液性エポキシ樹脂に使用されている粉体の潜在性硬化剤も、液状硬化剤とエポキシモノマーを反応させて製造せるものが多く、また構造内に塩素元素を含んでいるものもあり、その硬化剤の選定も重要な要素になります。

表-5 ハロゲン(Cl)対策品評価比較(TB2200シリーズ)

商品名	対策品 TB2217P	従来品 TB2217H
Cl量	<900 ppm	700~1100 ppm
Br量	ND※	ND
Cl + Br	<900 ppm	700~1100 ppm
ハロゲン保証	○	×
硬化条件	120°C×10分	120°C×10分
硬さ	D85	D89
引張せん断接着強さ	22.8 MPa	25.7 MPa
用途	HDD、SMT	SMT

※ND:検出限界以下

嫌気性封着剤・紫外線硬化性樹脂の原料であるアクリルモノマーにも塩素を含んでいるものがあります。一般的にエポキシアクリレートと呼ばれるモノマーで、このモノマーはエポキシモノマーからつくられる為、エポキシモノマーに起因する塩素が存在します（図-9）。

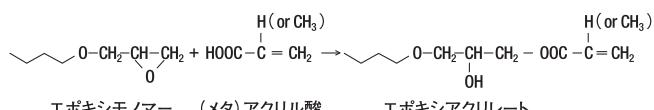


図-9 エポキシアクリレートの製造方法

特に電気・電子分野に用いられるアクリル系の接着剤はその多彩な要求事項を満たすために、多品種のモノマーを組み合わせてその特性を出すことが多く、エポキシアクリレートも配合される場合があります（表-6）。

表-6 ハロゲン(Cl)対策品評価比較(TB1300シリーズ)

商品名	対策品 TB1354	従来品 TB1353
Cl量	<900 ppm	700~1000 ppm
Br量	ND	ND
Cl + Br	<900 ppm	700~1000 ppm
ハロゲン保証	○	×
粘度	1000 mPa·s	650 mPa·s
セットタイム	2分	1.5分
2h強度	36 MPa	26 MPa
用途	HDDモータースリーブの固定	

②Br(臭素) 対策

着火または発火による火災などの危険性を小さくするため、自動車部品や建築材料および電化製品などは、難燃性の材料が使用されることが多くなっています。

従来、有機材料を難燃化するには、臭素系や塩素系のハロゲン系難燃剤が広く使用されてきました。しかし燃焼時に有毒物質を発生することがあるため、RoHS指令をはじめとして使用が規制されるようになっています。

スリーボンドではハロゲン系難燃剤を使用せずに難燃性規格UL94 V-0認定の接着剤を開発し、TB1537シリーズを発売しています(表-7)。

表-7 TB1537シリーズの特長

商品名	TB1537	TB1537B	TB1537D	
硬化形態	一液性湿気硬化			
主成分	シリル基含有特殊ポリマー			
外観	白色	黒色	灰色	
粘度	55 Pa·s			
硬さ	A72	A74	A71	
引張強さ	5.0 MPa	3.9 MPa	4.3 MPa	
硬化収縮率	2.0 %	2.2 %	2.3 %	
体積抵抗率	$1.9 \times 10^{10} \Omega \cdot m$	$2 \times 10^{10} \Omega \cdot m$	$2.7 \times 10^{10} \Omega \cdot m$	
引張 せん断 接着 強さ	アルミ ステン レス ガラス エポキシ	4.3 MPa 3.5 MPa 4.7 MPa	4.3 MPa 3.3 MPa 4.5 MPa	4.3 MPa 3.5 MPa 4.7 MPa
難燃性	UL94 V-0 認定品 UL File No.E148575			

3-5 VOC(揮発性有機化合物)削減

■概要 VOC(Volatile Organic Compounds)とは、揮発性を有し、大気中で気体状となる有機化合物の総称です。トルエン、キシレン、酢酸エチルなど多種多様な物質が含まれ、塗料、接着剤、溶剤及びインク等に多く使われています。

VOCは、光化学オキシダント^{*10}や呼吸器に悪影響を及ぼす浮遊粒子状物質(SPM)^{*11}の原因物質といわれています。

このVOCの排出を抑制するため、2004年5月に大気汚染防止法の改正が、2005年5月、6月に大気汚染防止法施行令(政令)、大気汚染防止法施行規則(省令)が改正され、2006年4月よりVOCの排出規制が始まっています。

*10 光化学スモッグの原因物質、窒素酸化物と炭化水素とが光化学反応を起こし生じる、オゾンやバーオキシアシルナイトレートなどの酸化性物質の総称(Ox)

*11 Suspended Particulate Matter

■取り組み 従来から接着剤やコーティング剤には、有機溶剤(VOC)が揮発することによって固化するタイプのものが多く使用されています。そのVOCを削減するために、水を分散媒として使用した水系材料や無溶剤型(反応系)材料への代替が進められていますが、性能や価格の面で代替できない用途もあり、まだ多くのVOCが使用されているのが実情です。ここではスリーボンドで開発を進めている水系材料について紹介します。

①水性プレコートボルト

プレコートボルトとは、反応性樹脂をマイクロカプセル化したものや特殊配合された合成樹脂を、ビス、ボルト、プラグ等のねじ部に予め塗布加工してねじ自体にシール、ロック、アジャスト、潤滑等の機能を付与させる機能部品です。

プレコートボルトの原液をボルト等に塗布加工する工程において、原液には一般に希釈溶媒として有機溶剤が使用されています。この溶剤が乾燥工程で大気中に放出されてしまうのが実情です。

スリーボンドでは水性の原液を開発し、水性プレコートボルトとして発売し、従来の溶剤タイプの代替を進めています。直接VOCが削減されるのはスリーボンドグループのプレコートボルト加工工場ですが、大気汚染防止法 第17条の15では「(略) 製品の購入に当たって揮発性有機化合物の使用量の少ない製品を選択すること等により揮発性有機化合物の排出又は飛散の抑制を促進するよう努めなければならない。」とされています。水性プレコートボルトの詳細につきましては、テクニカルニュースNo.64で紹介しています。

②水性防湿コート剤

現在、各種電気製品や自動車などの輸送機械には電子基板が搭載されていますが、使用される環境によっては、基板を湿気や水などから保護する必要があります。従来から基板コート剤にはVOCを発生する溶剤揮散タイプの材料が使用されています。スリーボンドではこれに替わる材料として水性防湿コート剤を開発しました(表-8)。

表-8 VOC対策品評価比較

試作品名	15X-168-1	15X-168-2
主成分	水性エマルジョン	
外観	黒色	無色透明
加熱残分	42 %	
pH	8.1	
表面抵抗	$1.0 \times 10^{11} \Omega$	
付着性試験 (碁盤目法)	銅板 剥がれ無 ガラスエポキシ 剥がれ無	

③高はく離接着性水性粘着剤

試作品15X-195は、VOCを含まず常温硬化可能で、従来の水性粘着剤と比較して常温～高温の幅広い領域ではく離接着性に優れています。また、スプレー塗布も可能な低粘度タイプなので様々な接着用途にご使用いただけるものと考えています（表-9）。

表-9 VOC対策品評価結果

試作品名	15X-195	
主成分	水性エマルジョン	
外観	白色	
粘度	150 mPa·s	
加熱残分	54 %	
pH	8.4	
180°はく離接着強さ (AI/AI)	25°C	3.3 kN/m
	80°C	0.9 kN/m
	100°C	0.7 kN/m

④水性シャーシー塗装剤

スリーボンドでは、自動車のアンダーボディーの防錆目的で塗装されるシャーシー塗装剤を上市しています。シャーシー塗装剤には溶剤系と水系があり、水系への代替が進められています。しかし、水系塗装剤にも凍結温度の調整を目的として、メタノールを少量配合して

いました。メタノール配合量は有機溶剤中毒予防規則における有機溶剤に該当しない量に抑えている為作業環境への影響は小さいですが、VOC削減という観点からはメタノールを配合しないものが望まれています。また、GHS^{*12}が導入されたことによって、メタノールを基準値以上含有する製品はラベルへのGHS表示が義務づけられたことも脱メタノールを推進する一因となりました。

脱メタノール品も、従来品と同等の特性が得られます（表-10）。

表-10 メタノール対策品評価比較

商品名	対策品 TB6161	従来品 TB6161
外観(原液)	黒色	黒色
粘度	190 mPa·s	200 mPa·s
加熱残分	28 %	24 %
指触乾燥時間	30 min	30 min
耐屈曲性	3 mm合格	3 mm合格
塩水噴霧試験	錆幅 2 mm以下	錆幅 2 mm以下

*12 The Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, 化学品の分類および表示に関する世界調和システム

おわりに

中国やインドのような新興国の経済が成長していく中、今後EUだけではなくアジア圏においても、独自の環境関連法規制の設定により対象環境負荷物質はさらに増え、規制が厳しくなっていくことが予想されます。

スリーボンドとしても、さらなるグローバルな環境を配慮した企業となるため、今後も化学物質や自社製品に関する世界環境関連法規制の動向を監視し、情報収集網を強化しながら、商品開発や商品の流通経路の確保に取り組んで参ります。

スリーボンドは、お客様や世界にやさしい環境づくりのための商品提供に挑戦し続けて参ります。

株式会社スリーボンド 研究開発本部

技術部 岡村 明彦
石坂 敦志
中島 邦昭
市川 直人
楠山 亜紀

