

Pre - Irradiation systemの応用

はじめに

光硬化性樹脂は、

- ・速硬化
- ・一液型、無溶剤化が可能
- ・作業性良好

などの特長を有し、接着、シール、コーティングの分野で多く使用され、産業界に多大なる貢献をしています。しかし、ほとんどの光硬化性樹脂は、光を照射して得られた硬化物を塗料、印刷インク、接着剤、シール剤など、そのまま利用されているに過ぎませんでした。

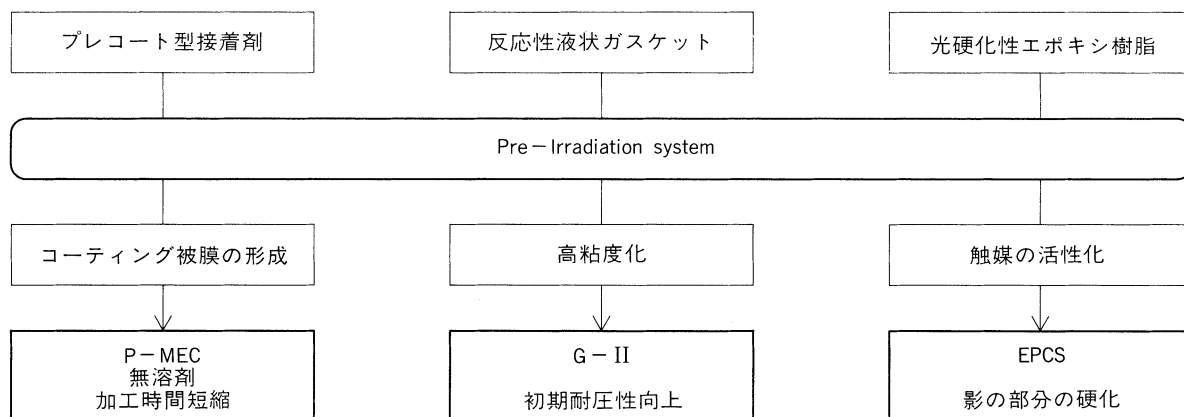
スリーボンドでは、従来の光硬化性樹脂のように光照射により直接硬化物を得ることを目的とせず、光を照射することにより樹脂に機能性を付与するという、Pre - Irradiation (前照射) systemという新しい概念を提案します。

本稿では、光を利用して無溶剤化を実現した P - MEC、光を照射することにより粘度を上昇させて初期シール性の優れたシール剤を得ることのできる G - II、光を照射した後に塗布し、触媒を活性化させて影になる部分の硬化を実現したEPCSの3点に絞り、このPre - Irradiation systemの応用について説明します。

目 次

はじめに

1 . バインダー光硬化型無溶剤MEC加工 (仮称 P - MEC)	2
2 . 光増粘性液状ガスケット (仮称 G - II).....	4
3 . 一液無溶剤室温速硬化システム (仮称EPCS).....	6
おわりに	7
ハイモールド (D方式) の基本特許の開放	8



1 . バインダー光硬化型無溶剤MEC加工(仮称P-MEC)

1 - 1 . 背景

マイクロカプセル化された高反応性固着剤をボルトに特殊加工して、ねじ自体にロック（固着）とシール（密封）機能を一体化させた加工技術、プレコートボルトMEC加工（MECとはマイクロカプセル化の意であるMICRO EN CAPSULATIONの略、以下MEC加工と略す）は、そのままの状態では反応を起こさず、ナットなどを締め付けるとマイクロカプセルが破壊して固着剤がにじみ出し、瞬時に重合反応が開始してねじのゆるみと洩れを防止します。

MEC加工はねじのゆるみ止め、洩れ止めとして、開発以来20年余りの実績の積み重ねにより、今では振動や衝撃の激しい自動車、車両、農機、建機など、また小型軽量化、精巧緻密化の要求される電子、電気、精機などを中心として、今や必要不可欠の封着（固着、密封）剤として役立っています。

MEC加工の原液の主な組成は、

- (1) マイクロカプセル
- (2) 触媒または硬化剤
- (3) バインダー
- (4) 有機溶剤

です。有機溶剤はバインダーの溶解や粘度調整として、主に塩素系溶剤、芳香族系溶剤を使用しています。しかしながら、近年の環境問題で塩素系溶剤の使用が控えられており、1,1,1 - トリクロロエタンは1995年末に全廃されます。また、トルエンやキシレンといった芳香族系溶剤も消防法、労働安全衛生法、悪臭防止法などにより規制がなされています。特に、1,1,1 - トリクロロエタンはオゾン層破壊物質に指定され、アメリカの大気清浄

法（クリーンエアアクト）によっても規制を受けます。

そこで、これらの問題解決の一つの手法としてPre - Irradiation systemの考えを導入し、有機溶剤を使用しない無溶剤型MEC、Photo - MEC（以下P - MECと略す）が生まれました。

1 - 2 . P - MECの概要

P - MECとは、従来の溶剤型バインダー成分の代わりに光の照射によって硬化する成分をバインダーとして使用するものです。このことによって乾燥時間の短縮、無溶剤化が可能となりました。

表1に示すように従来のMEC加工では、塗布後に溶剤の乾燥工程が必要であり、M10ボルトの場合には自然乾燥で2時間以上、強制乾燥50～60℃で30分という長い時間を要します。また、出荷、梱包まで静置するための広範囲のスペースを必要とします。

P - MECの場合、塗布 照射 完全被膜形成まで20～30秒と秒単位で加工でき、光照射後すぐに製品として出荷できるので、より狭いスペースでの加工ができるようになりました。

表1 加工時間比較（M10ボルト）

	従来のMEC	P-MEC
加工時間	自然乾燥 2～6時間 強制乾燥 50～60℃ × 30分	20～30秒

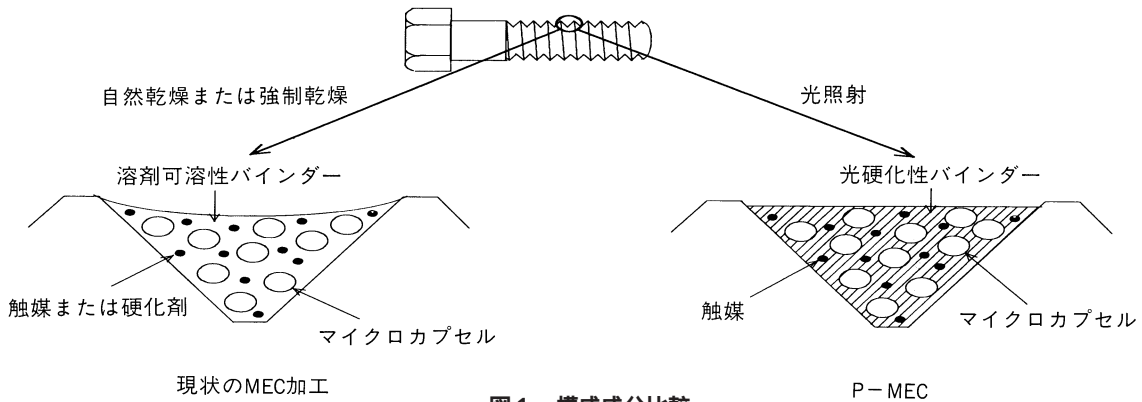


図1 構成成分比較

表2 戻しトルク比較

項目	単位・条件	測定値	
		TB2430	P-MEC
戻しトルク	N・m at25°C	37~54	51~61
	{kgf・cm}	{380~550}	{520~620}
	N・m at90°C	27~33	35~38
	{kgf・cm}	{280~340}	{360~390}

次に、エポキシ樹脂内包マイクロカプセルを使用した場合のP-MECの性能を表2に示します。比較として、従来のエポキシタイプであるスリーボンド2430(以下TB2430と略す)のトルク試験を同条件にて行った結果を記します。

試験結果から、現状のTB2430と同等以上の性能が得られることがわかります。

P-MECは環境問題に呼応し、今後のプレコートボルト界の主流になることを確信しております。しかし、まだ生まれたばかりの技術ですので、お客様のご意見、ご要望を取り入れながら早期実用化を目指し、お客様のニーズに応えていきたいと考えております。

(測定条件)

- ・ボルト M10×P1.5
- ・P-MEC加工：ボルトにP-MEC原液塗布後、積算光量6,000mJ/cm²の光照射を行う
- ・測定方法：各加工ボルトに平ワッシャーを2枚掛け、ナットに29.4N・m {300kgf・cm}で締め付け、室温にて48時間放置後の戻しトルクを測定する
また耐熱性試験として、完全硬化させたボルトの90度の戻しトルクの測定を行う

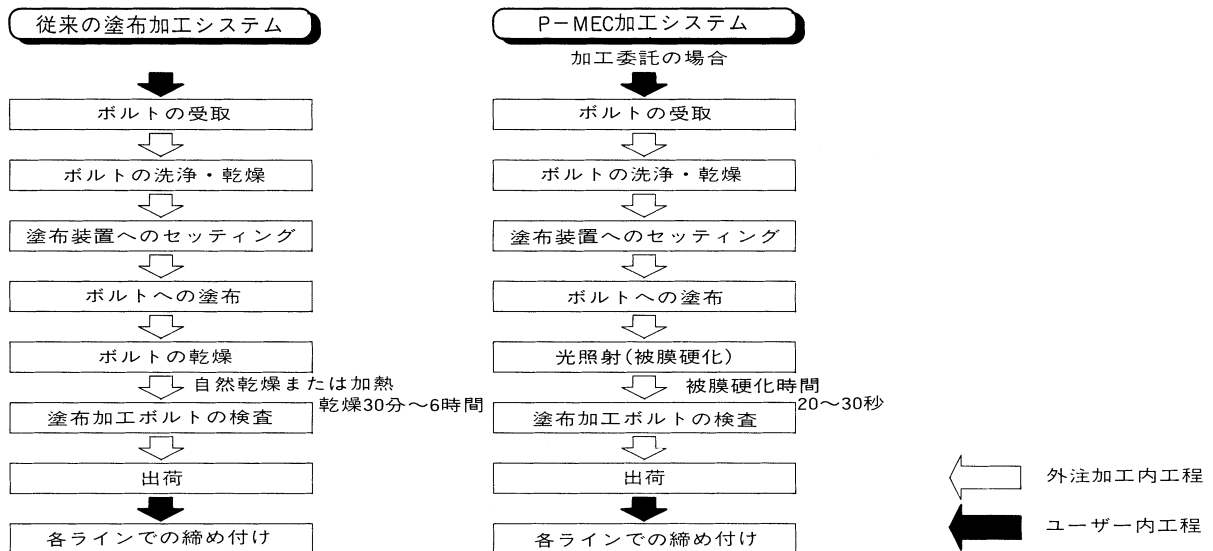


図2 加工システム概要比較

2 . 光増粘性液状ガスケット (仮称 G - II)

2 - 1 . 背景

液状ガスケットにはシリコン系、アクリル酸エステル系、合成ゴム系などがあり、これらは多くの分野で利用されています。この液状ガスケットは、アスベストなどの固形ガスケットでは不可能であった接着シールを行い、ガスケットのへたりによる洩れがなく、しかも現場で塗布および組み付けが可能で、更には管理が容易であるといった点から、固形ガスケットに代わり広く普及してきました。特に自動車産業ではOLGS (On Line Gasket System) として、一液RTVシリコンがオイルパンをはじめギヤボックス、ウォーターポンプのシールなどに数多く使用されております。

一液RTVシリコンは耐熱性、耐薬品性、弾性に優れており、振動や熱の加わるエンジン回りには最適な材料です。しかし、一液RTVシリコンは大気中の湿気により架橋反応するため、完全硬化するのに時間がかかる (標準硬化条件: 25℃ × 55%RH × 1週間) という欠点があります。このため、組み付け直後に圧力がかかる場合 (初期耐圧性) の使用には限界がありました。これまで初期耐圧性を必要とする場合には、シリコンの初期粘度を高くしたり、硬化速度を著しく速くするなどの対策がとられてきました。初期粘度の高いシリコンの製造は高負荷を要するために難しく、またラインで使用される場合には吐出ポンプの大型化が必要になるためラインスピードの低下を余儀なくされます。またシリコンの硬化速度を著しく速くした場合、保存性が著しく低下したり、塗布から組み付けまでに表面硬化して十分な接着力が得られず、シール性の低下という問題がありました。

そこで、これらの問題解決手法としてPre - Irradiation systemの考えを導入し、一液RTVシリコンと光硬化性樹脂による複合材料G - IIが生まれました。

2 - 2 . G - IIの概要

G - IIは、樹脂をワークに塗布してから光を照射することにより急激に増粘させ、組み付け直後の高い初期耐圧性と接着性を有する液状ガスケットです。

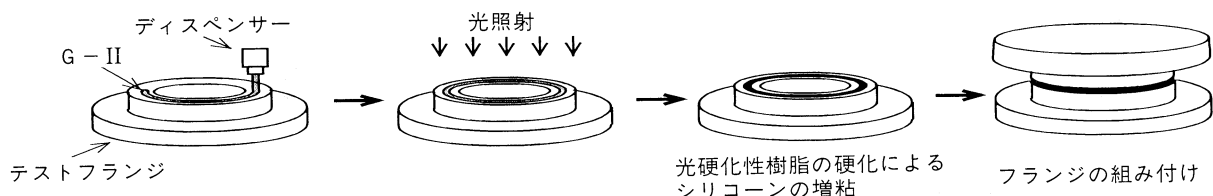


図3 工程簡易図

G - IIは次のような特長があります。

- ・樹脂粘度 (初期粘度) が低いために、作業性がよい
- ・光を照射することで、高い初期耐圧性が得られる
- ・ギャップの大きい部位への対応が可能である
- ・接着性がよい

このような特長を持つことにより、今まで対応できなかった部位への使用を可能にするとともに、初期 (未硬化時) 洩れの低減による生産性アップを実現することが可能となりました。

G - IIの主成分は従来品同様に縮合型シリコンが用いられ、それに光硬化性成分を配合しました。塗布後に光照射工程を通すことでシリコン成分内にある光硬化性樹脂が架橋反応を起こします。図4のように硬化物が点在して充填剤のような作用をもち、増粘という現象を起こします。主成分であるシリコンは、従来品同様の湿気による硬化反応です。

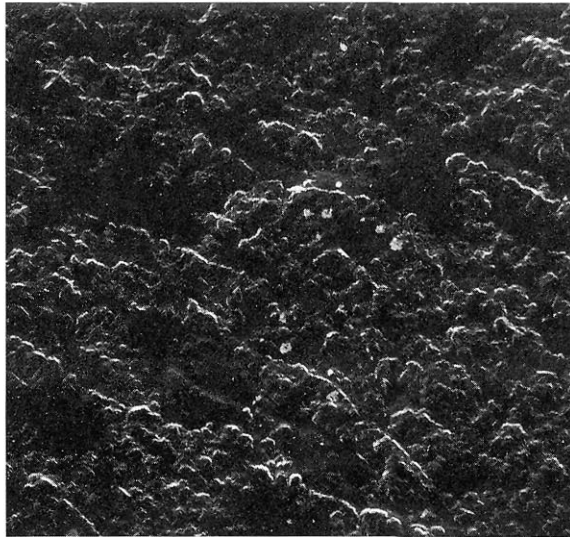
G - IIのポイントはPre - Irradiationによって増粘させるところにあり、硬化物にならないことにあります。これにより、従来のOLGS同様、接着シールすることが可能となりました。

次にG - IIの性状及び物性を現行品の中で高粘度品にあたるスリーボンド1217 (以下TB1217と略す) と比較します。

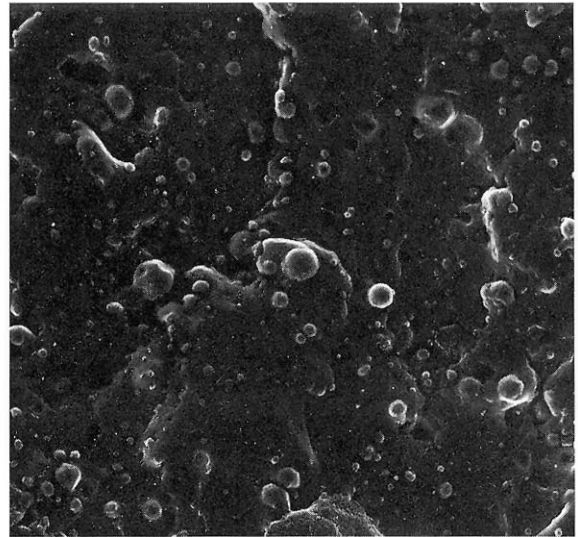
表3 G - IIとTB1217の性状および物性比較

項目	単位・条件	測定値	
		G - II	TB1217
外 観	目 視	淡白色ペースト	灰色ペースト
比 重	at 25°C	1.05	1.40
粘 度 SOD粘度計	Pa・s at 25°C {P}	25 {250}	180 {1800}
* 硬 さ	JIS-A	59	57
* 伸 び	%	300	240
*引 張 力 強 さ	MPa {kgf/cm ² }	6.0 {61}	2.3 {23}
*剪断接着強さ Fe/Fe	MPa {kgf/cm ² }	2.16 {22}	1.67 {17}
*剪断接着強さ Al/Al	MPa {kgf/cm ² }	1.47 {15}	1.77 {18}
* 耐 圧 性	MPa {kgf/cm ² }	>2.0 {>20}	>2.0 {>20}

*G - IIの硬化物性能は3000mJ/cm²を標準照射量として増粘させたものを用いる (最終硬化時間、25°C × 55%RH × 1週間)



光照射前



光照射後

図4 G-II硬化物の顕微鏡写真

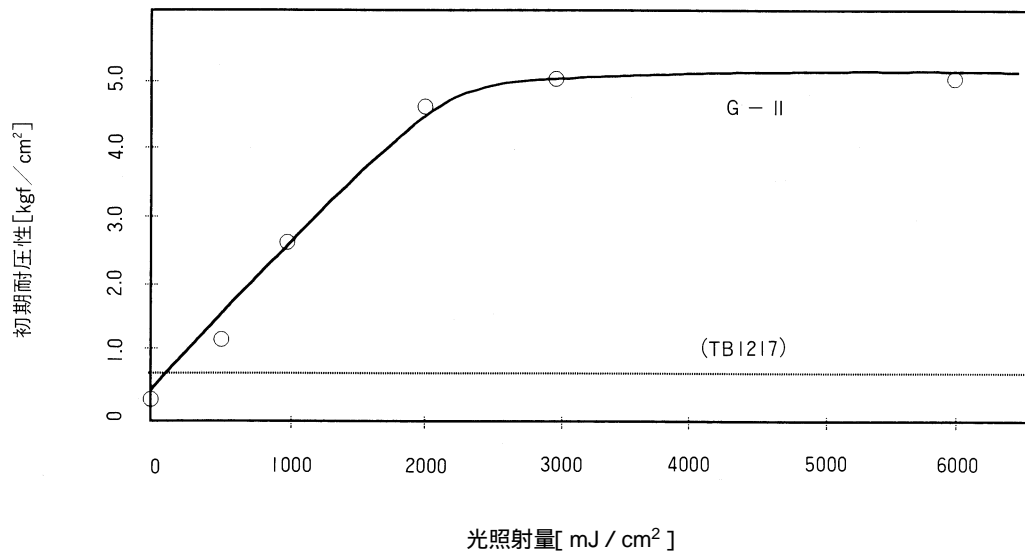


図5 G-IIとTB1217の初期耐圧比較

これより、G-IIの粘度はTB1217の約1/7でかなり低いことがわかります。これらを光照射することにより初期耐圧性がどのように変化するかを図5に示します。光照射することでG-IIは耐圧性が急激に上がり、3000mJ/cm²あたりでは、0.5MPa {5.0kgf/cm²}の値を示します。一方、TB1217の初期耐圧性は0.06MPa {0.6kgf/cm²}であることから、G-IIが初期耐圧性にどれだけ優れているかがわかります。

また、接着性においても従来品同様に優れています。

これは光を照射することで硬化物になるのではなく、増粘させることによって接着性を確保しているためです。

G-IIは一液RTVシリコーンに光硬化機能を利用した増粘機構を取り入れることにより、高い初期耐圧性の実現を可能にしました。今後、実際のラインに合った光照射システムの開発やワークによる実機試験に重点をおき、早期実現化を目指します。

3 . 一液無溶剤室温速硬化システム(仮称EPCS)

3 - 1 . 背景

光硬化性樹脂の最大の欠点は、光の届かない部分、つまり光未照射部分が硬化しないことです。このため、光硬化性樹脂は多くのメリットがあるにもかかわらず、不透明部分や影のある部品にはそのままでは使用できません。実際の部品にはこのような部分がきわめて多く、光硬化性樹脂の用途が限られてしまっています。

そこで、光未照射部分を硬化させるために、いわゆるデュアル硬化性について、

- (1) 加熱硬化性の付与
- (2) 嫌気硬化性の付与
- (3) プライマー硬化性の付与
- (4) 湿気硬化性の付与
- (5) 2 液硬化性

などの対策がされています。

しかし上記手法は全てラジカル重合系アクリル樹脂に限られており、またラジカル重合では酸素阻害を受けやすく、硬化収縮が大きかったり、アウトガス発生などの問題を抱えています。カチオン重合系エポキシ樹脂はそのような問題はないのですが、光未照射部を硬化させるためには上記手法の適用ができません。

光カチオン重合性樹脂において、光照射を中止しても反応が進むダークキュアという現象はよく知られています。このダークキュアが不透明部分の接着、未照射部分のポッティングなどに対する可能性も既に報告されています。一方、このダークキュアを利用して光硬化性樹脂を吐出しながら光を照射し、液状のまま被充填物に注型、そのまま硬化するといった塗布方法及び光照射装置についても検討されています。

しかしながら前述のダークキュアの実験では、基材に樹脂を薄く塗布して光を照射した後、他の基材を貼り合わせることを前提としており、光硬化性樹脂を吐出しながら光を照射する装置には適用できませんでした。

そこで、これらの問題解決手法としてPre - Irradiation systemの考えを導入し、あらかじめエネルギー（光）を照射して未硬化のまま被着体に塗布、注型後に硬化する樹脂及びシステムEnergy Precharge Curing System（以下EPCSと略す）が生まれました。

3 - 2 . EPCSの概要

EPCSとはエネルギー源として光を使用し、カチオン重合のダークキュアを利用して、光の照射できない部分でも硬化できるエポキシ樹脂の一液無溶剤室温速硬化システムです。

エポキシ（カチオン重合）系光硬化性樹脂の特長は、

- ・耐熱性、耐薬品性に優れる
- ・皮膚刺激性、臭気が少ない
- ・酸素による硬化阻害がない
- ・硬化収縮が小さい

などがあり、今後光硬化性樹脂において需要が広がることが期待されています。

図6にEPCSの概念図を示します。吐出装置から出る光硬化性エポキシ樹脂が透明な管を通過するときに光を照射してワーク内に注入し、その後樹脂がそのまま硬化するというシステムです。これは、硬化速度の速いアクリル（ラジカル重合）系光硬化性樹脂には適用できません。

試験においては、図7のような試験装置を用いました。ポリプロピレン製ディスポーザブルミキサーに光硬化性エポキシ樹脂を流しながら、ミキサーの側面から光を照射しました。光の照射は200Wスポットタイプ照射装置より3分岐光ファイバーを用いて3方向から距離20mmで行いました。樹脂の評価は、図7の装置で樹脂に光を照射しながら計量カップに30秒間吐出し、樹脂量を測定して樹脂の吐出速度としました。樹脂を吐出し始めた時間を起点に樹脂全体がゲル化した時間を測定し、さらに室温に1日放置後の硬化物硬度を測定しました。この試験では、樹脂の吐出速度が通常の光照射量に相当し、吐出速度が遅い程長時間照射、つまり照射量が多いということです。吐出速度0mg/sは通常の光照射方法（コンペアー式、スポット照射装置などで硬化させる方法）で行ったものになります。結果を図8に示します。

図8において、吐出速度が40mg/sの場合には樹脂を吐出した直後にゲル化し、室温1日放置後の樹脂硬度は通常方法で硬化した場合と同じで87（JIS - D）でした。同様に100mg/sで吐出した場合には約15分で樹脂はゲル化し、1日放置後の樹脂硬度は87（JIS - D）でした。さらに吐出速度を大きくする（照射量を減らす）と樹脂のゲル化時間は長くなり、吐出速度が150mg/sを越えると樹脂は完全硬化しなくなってしまいました。逆に吐出速度を40mg/s未満にすると樹脂はミキサー内で硬化し、

吐出できなくなりました。よって、この樹脂及び装置では吐出速度40～150mg/sが使用可能な条件です。つまりこの条件を満たすことにより、EPCSによって光の届かない部分でも硬化することが可能となりました。

EPCSは光硬化性樹脂の欠点を解消し、光硬化性樹脂

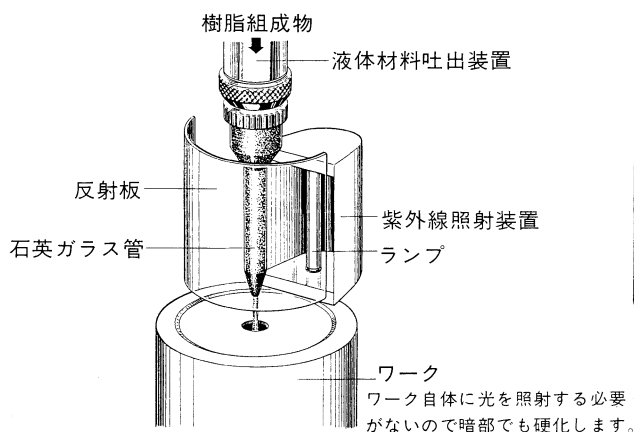


図6 EPCS概念図

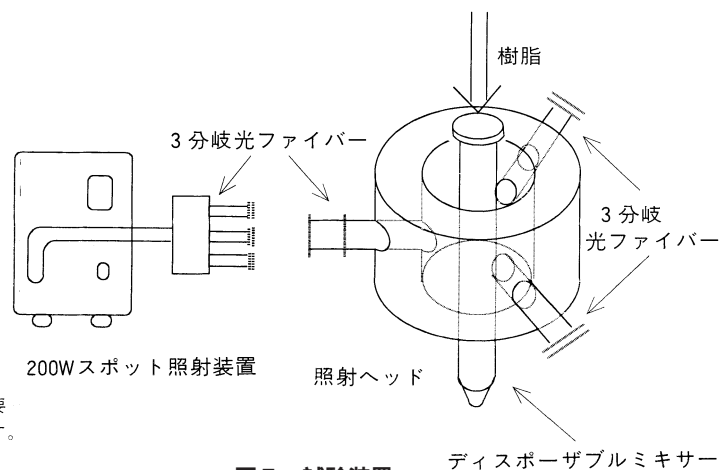


図7 試験装置

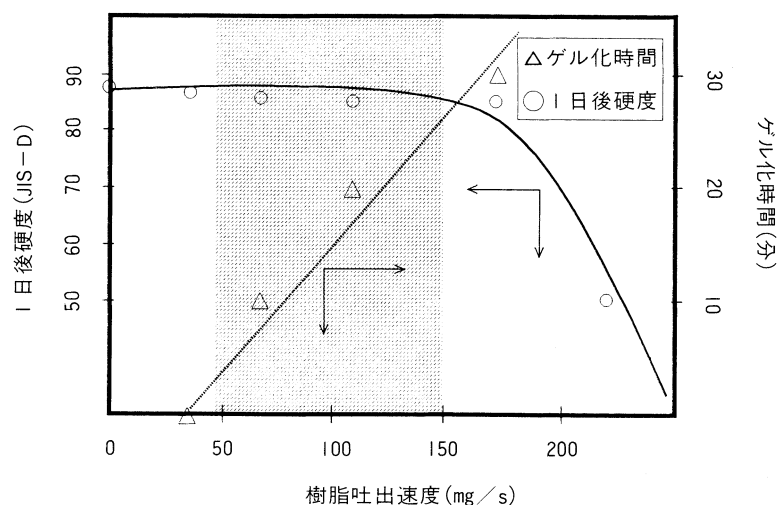


図8 吐出速度 - 硬度 - ゲル化時間

おわりに

スリーボンドの提唱するPre-Irradiation systemの概念をご理解いただけただけでしょうか。今回は3点のみの紹介となりましたが、その他への応用展開も可能であると考えています。

スリーボンドは今後も新技術や新用途の研究開発に努め、お客様のニーズにあった技術および商品の開発に全力を注いでいきたいと思っております。

<参考文献>

- 特開昭63-248825 (1988)
- 特開平4-19179 (1992)
- 特開平5-17723 (1993)
- 特開平5-125284 (1993)
- PAT.No.1742120 (JPN.)
- 「J.Radiat.Curing / Radiat.Curing Spring」
Wu.K. and Weigl S. (1991)
- 「テクニカルニュース No.41」 スリーボンド (1993)

株式会社スリーボンド 研究所
佐藤 直毅

ハイモールド(D方式)の基本特許の開放

ハイモールド(D方式)とは、スリーボンドテクニカルニュースNo.24でご紹介しました、弾性シール材のガasket部を一体化(ハイブリッド化)したプラスチック複合成型部品を製造するシステムです。

当ハイモールド(D方式)の基本特許が1993年4月8日付けで登録になりました。

登録番号：1748590

公告番号：特公平4-38567

出願日：1983年9月1日

スリーボンドでは当該特許が産業界において広く利用できると考え、当社の弾性シール材を使用する場合は無償開放、他のシール材を使用する場合は有償開放することに致しました。

当該特許の実施許諾を希望される方は、下記連絡先にお問い合わせください。

担当部署：特許課

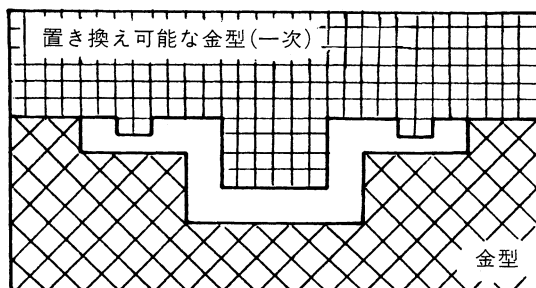
担当者：田村、森村

電話番号：0426-61-1333(代)

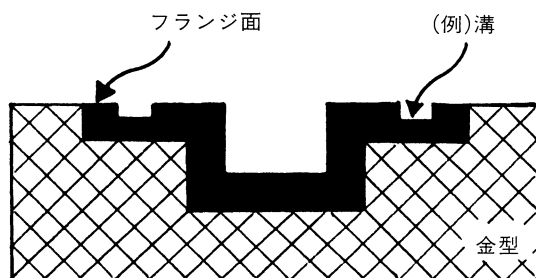
F A X：0426-69-0934

特許権の権利概要

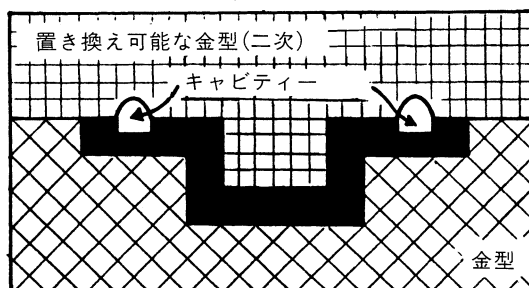
(1) 置き換え可能な一体の金型を(一次、二次成形用の金型)もつ成形機により、



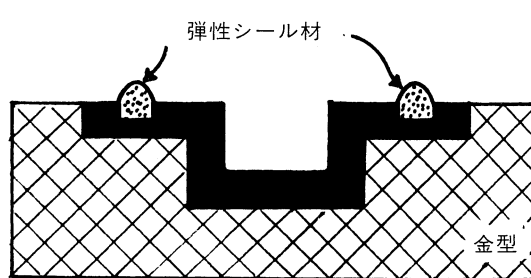
(2) フランジ面に孔、溝、凹凸などをもつプラスチック部品を形成し、



(3) 前記プラスチック部品を金型から抜かず他方の金型をかぶせて二次成形用のキャビティーをつくり、



(4) 前記キャビティーに弾性シール材を二次成形する。



ThreeBond
TECHNICAL NEWS

技術と友情で世界をむすぶ

株式会社スリーボンド

本社 〒193 東京都八王子市狭間町1456 電話 0426(61)1333代

●スリーボンド・テクニカルニュース編集委員会