

脱 PVC マスチックシーラーの開発

Development of PVC-free Mastic Sealer

石 本 卓 士*
Takuji ISHIMOTO

川 下 廣 一*
Hiroichi KAWASHITA

奥 井 一 之*
Kazuyuki OKUI

要 旨

ABSTRACT

環境リサイクル対応材料として、PVC を含まないマスチックシーラーを開発した。PVC 樹脂の代替にあたり、可塑剤との適合性からコアシェル構造アクリル樹脂を適用した。PVC 樹脂からアクリル樹脂への等量での代替では十分な力学的特性が得られないため、合成ゴム成分の変更による強度向上を試みた。その結果、引き裂き強度の高い SBR 系合成ゴムを添加することにより、マスチックシーラーの高強度化ができる事がわかった。また、流動性、液汚染性の向上のために、炭酸カルシウム中の 42% を表面処理炭酸カルシウムへ変更、及び無機系加硫助剤の配合の検討をおこない、現行マスチックシーラーと同等性能が得られる事がわかった。将来、ボデー鋼板のアルミ化が進むなかで、マスチックシーラーにはアルミ材料に対する接着性が求められている。本開発にあたっては、プレス油への適応性に注目し、分子量 170 の希釈剤を用いることにより、アルミへの接着性を向上させることができた。これらの配合検討の結果、従来の PVC 系マスチックシーラーに対して約 30% の低コスト化を達成した、鉄／アルミ両用の低コストシーラーを開発することができた。

A PVC-free mastic sealer has been developed as a recyclable, environmental friendly material. Core-shell structure type acrylic resin was selected to replace PVC resin for its compatibility with the plasticizer in the formulation. The required mechanical properties could not be achieved by simple replacement of the PVC resin with the equivalent amount of acrylic resin. Therefore, we investigated a change in the synthetic rubber component of the sealer to increase strength. As a result, we found that the addition of an SBR rubber with high tearing strength provided the mastic sealer with high strength and high elasticity properties. The fluidity and contamination properties were improved by changing 42% of the calcium carbonate to a surface-treated calcium carbonate and using an inorganic vulcanization catalyst. This provided the PVC-free mastic sealer with the same performance properties as the conventional mastic sealer. Improving the adhesion to aluminum was required due to the increasing application of aluminum for automobile body panels. We focused on the adhesion performance of the sealer to the aluminum stamping oil in the development. Improved adhesion properties to the aluminum was achieved with a solvent that had a low molecular weight of 170. As a result of the formulation study, we achieved a PVC free mastic sealer of approximately 30% lower in cost than the conventional PVC sealer, which can be used on both aluminum and steel body panels.

1. まえがき

日本国内においては自動車リサイクル法が制定され、各自動車メーカーでも、環境負荷を低減する技術開発や、リサイクル時の負担の少ない材料を用いた自動車設計が要求されており、自動車リサイクルに対する取り組みがより一層必要となってきた⁽¹⁾。従来、自動車のリサイクルにおいては、廃車工程において可能な限りの部品を分解し、各部品のリユースや、金属・樹脂等の素材を再生することにより原材料に戻すマテリアルリサイクルが中心に展開されており⁽²⁾、

その実行率は 85%程度である。しかし、2015 年での EU/日本での規制であるリサイクル実行率を 95%まで上げていくためには、シュレッターダスト(以下 ASR)の焼却によるエネルギーリサイクルが必要となってくる。ASRには金属、樹脂、ゴム等が主成分として含まれ、ボデー用の接着剤、シーラー類もこの中に含まれる。ボデー用シーラーであるマスチックシーラーには、従来ポリ塩化ビニル(以下 PVC)が使われてきた。しかし、ASR を焼却する際に、ASR 中に含まれる PVC によるダイオキシンの発生や塩素ガスによる焼却設備の腐食が問題となる⁽³⁾。そこで、ASR 中の塩素濃

*栃木研究所

度をできる限り低減するために、PVCの削減が求められている。

マスチックシーラーには低強度タイプと高強度タイプがあり、部位によって外板剛性と外板ひずみの要件から使い分けられている。低強度タイプは NBR 系ゴム材のスポットシーラーで代替が可能である。しかし、高強度タイプは新たに開発が必要である。

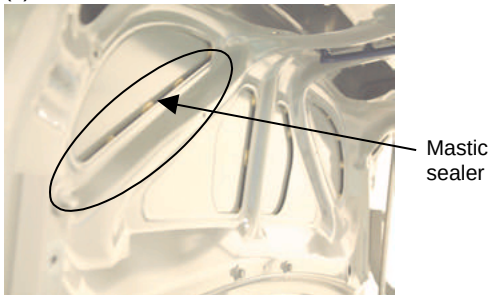
2. 開発のねらい

マスチックシーラーは主にドア、トランク、フード、ルーフ等のスキン材とスチフナの間に塗布され、化成区のオープンで焼き付けることにより硬化し、スキンとスチフナの干渉の防止、スキンパネルの外板剛性(面剛性)の確保のために適用されている。高強度タイプのマスチックシーラーは特に外板剛性が必要とされる場合に用いられている(Fig. 1)。従来の高強度タイプマスチックシーラーのせん断強度はおよそ0.7・0.8MPa程度であり、その強度をPVC成分により発現している。脱PVC材の開発にあたり、マスチックシーラーの高強度化にポイントを置き、せん断強

(a) Applied parts



(b) Trunk



(c) Door

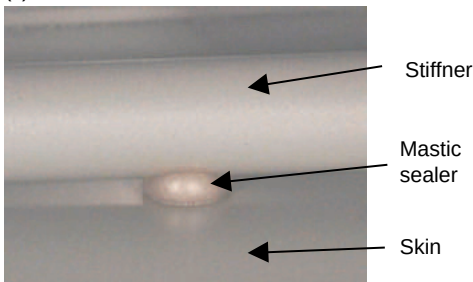


Fig. 1 Examples of application of mastic sealer

Table 1 Main ingredients of mastic sealer

Main ingredients	Form	Role
Rubber	SBR/NBR	Elongation; Modulus
Vulcanization aid	Organic	Vulcanization for rubber
Resin	PVC	Strength
Filler	CaCo3	Workability
Plasticizer	DINP	PVC plasticizer; Viscosity adjustment
Solvent	High molecular weight	Viscosity adjustment

度の目標値を 0.8MPa とした。

また、軽量化のためにフードなどにアルミ部品の適用が広がっている。アルミは難接着性のため、従来の廉価な鉄用マスチックシーラーが適用できなかった。そこで脱PVCマスチックシーラーの開発においては低コストでアルミへの接着性を確保した鉄/アルミ両用シーラーとすることを目標とした。

PVC樹脂は低コストであり、強度、接着性等の物性に優れている。PVC樹脂の代替をおこなうにあたり、これらの物性を維持するために、樹脂以外の成分も同時に変更し、現行PVC材料同等性能で同等以下のコストを目標とした。

高強度、高弾性脱PVCマスチックシーラーの開発にあたり、下記の点にポイントをおいた。

- (1) 脱PVC化高強度配合技術
- (2) アルミへの適合性
- (3) 低コスト化

3. 材料配合

3.1. PVCの置換と高物性化

Table 1に現行のマスチックシーラーの主成分とその役割を示す。

従来、マスチックシーラー用可塑性材としてジ・イソノニルフタレート(以下DINP)が使われている。DINPは汎用可塑性材であり配合量も多く、低コストであることから、開発シーラーにおいても、可塑性材はDINPを用いる事とした。

マスチックシーラーの脱PVC化にあたり、マスチックシーラーの性能要件を満たすように以下の配合検討をおこなった。

3.1.1. PVC代替樹脂の選定

樹脂選定にあたり、アクリル樹脂を選定した。アクリル樹脂は、汎用可塑性剤であるDINPとの親和性が良好であるため、PVC樹脂の代替樹脂としては適当である。高強度タイプのマスチックシーラー中のPVC樹脂配合量はおよそ10%であるため、アクリル樹脂配合量を等量での代替を試みた。Fig. 2に、汎用的なアクリル樹脂であるポリブチルメタクリレート(以下PBUtMA)を、PVCの代替として等量添加

したシーラーの粘度変化率を示す。粘度変化率は、初期の粘度に対する貯蔵放置後(40℃, 168 時間)の粘度の増加率である。この結果より、単純な P BuMA への変更をおこなうと、貯蔵安定性が悪くなる事がわかる。そこで、DINP との安定性に優れたポリメチルメタクリレート(PMMA)をシェルとして外郭に用い、汎用アクリル樹脂である P BuMA をコアとし、コアシェル構造のアクリル樹脂の配合を検討した。Fig. 2 に示すように目標の貯蔵安定性を確保できた。これら結果から、樹脂配合としてはコアシェル構造のアクリル樹脂を用いる事とした。

コアシェル構造アクリル樹脂を PVC 樹脂と等量添加した時のせん断強度を Fig. 3 に示す。コアシェル構造アクリル樹脂への等量での代替をおこなった場合、せん断強度が低下してしまう事がわかる。そこで、コアシェル構造アクリル樹脂の添加量はPVC樹脂と等量の配合量とし、強度を他の配合で調整する事とした。

3.1.2. 合成ゴムの配合

ゴム成分での力学的特性の向上を試みた。

ゴム成分としては、従来 NBR/SBR 系合成ゴムコンパウンドが使われてきた。NBR は極性が高いため、極性の高い PVC 樹脂との組合せに適していたが、極性の低いアクリル樹脂と同時に用いると相分離が起こってしまい、Fig. 3 で示

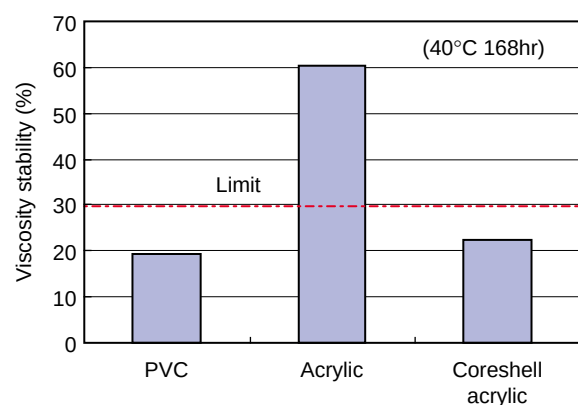


Fig. 2 Influence of different resins on viscosity stability

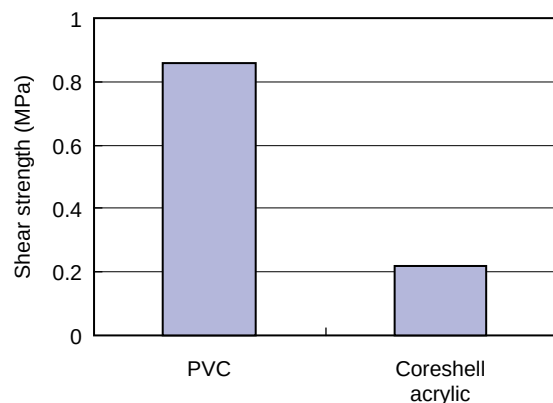


Fig. 3 Influence of different resins on share strength

Table 2 Properties of rubber compound

Grade (strength)	Low	Middle	High
Tearing strength (kN/m)	45	65	75
Hardness (JISA)	65	80	90

すように強度低下が起こってしまう。そこで極性の低いゴムコンパウンドである SBR 系合成ゴムコンパウンドを用いた。SBR 系合成ゴムコンパウンドには強度、硬さ等の力学的特性の違うグレードがあり、合成ゴムコンパウンドの強度グレードを変化させた時にマスチックシーラーのせん断強度がどのように変化するかを調べた。Table 2 に今回検討した合成ゴムコンパウンドの引き裂き強度と硬さを示す。

Fig. 4 に、合成ゴムコンパウンドの引き裂き強度とマスチックシーラーに配合した場合のせん断強度の関係を示す。

SBR 系合成ゴムコンパウンドの引き裂き強度とマスチックシーラーのせん断強度には相関があり、引き裂き強度 75kN/m 以上の SBR 系合成ゴムコンパウンドを配合することにより、目標値のせん断強度が得られることがわかった。また、ゴム配合量も減少させる事が可能となった。SBR 系合成ゴムコンパウンドは低コストなため、せん断強度等の力学的特性を廉価に向上させることができる。

これらの結果より、可塑剤を DINP、PVC 代替樹脂としてコアシェル構造のアクリル樹脂、ゴム成分として高強度タイプの SBR 合成ゴムコンパウンドの配合を選定した。

3.1.3. 化成ライン液汚染性

SBR 系合成ゴムコンパウンドは、焼付け時にゴムを十分に架橋させる事により高強度を得るため、加硫助剤を増量させる必要があった。加硫助剤を増量する事により、前処理工程でのアルカリ脱脂液の汚染が生じた。

塗装ラインでの前処理工程では、焼付け硬化前のマスチックシーラーが前処理液中を流動するため、抽出物による液汚染性の配慮が必要である。前処理のなかでも、特にア

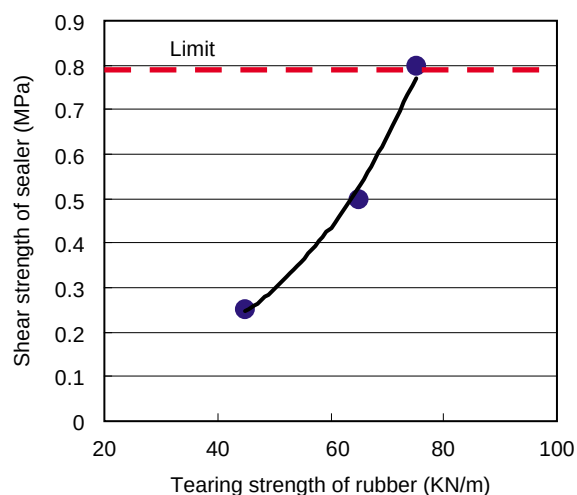


Fig. 4 Relationship of tearing strength of rubber compound and strength of sealer

ルカリ脱脂液については、液汚染性に敏感であり、配合によっては液が黄変する問題があった。そこで各配合成分を45℃の脱脂液に2分間浸漬し、その液変化を調べた。Fig. 5に加硫助剤をアルカリ脱脂液に浸漬した場合の色変化とその加硫助剤を配合したマスチックシーラーをアルカリ脱脂液に浸漬した結果を示す。従来から一般的に使われている加硫助剤は有機系の加硫助剤が用いられていた。加硫助剤成分のみの浸漬テストにより、有機系の加硫助剤がアルカリ脱脂液に溶出し、黄変している事がわかった。そこで、アルカリ脱脂液に溶解してしまう有機系の加硫助剤から、より化学的に安定な無機系の加硫助剤に変更することにより、脱脂液の黄変をなくす配合を見出した。

3.1.4. 表面処理炭酸カルシウムの配合

高強度合成ゴムコンパウンドを用いることにより、合成ゴムコンパウンドの配合量を減少させても十分な強度が得られた。しかし、コンパウンド量の低下によりシーラー全体での液体成分の配合量が増加した。このため、焼付け時に雰囲気温度が高くなると流動性(垂れ性)が大きくなることがわかった。シーラー全体の液体成分の割合が多くなり、温度上昇による粘度の低下に敏感になったため、垂れが発生したと考えられる。そこで粘度調整の目的に配合している炭酸カルシウムの変更による改良を試みた。炭酸カルシウムはマスチックシーラーペースト中に固形分として粒子状態で配合される。液体成分の中に固形分を添加する事により、シーラーとしての粘度を高粘度化することができる。炭酸カルシウムの表面状態、すなわち粒径や表面官能基を変化させることによりシーラー内部での分子間力を上げ、より高粘度化できる事が知られている。本開発においては、従来の炭酸カルシウムの一部を有機酸で表面処理した炭酸カルシウムに置換することにより液体成分との分子間力を向上し高温での粘度を上げることで、シーラーとしての流動性の改良をおこなった。

	Conventional	Newly developed
Vulcanization aid only	Organic vulcanization aid 	Inorganic vulcanization aid 
Mastic sealer	Mastic sealer with organic vulcanization aid 	Mastic sealer with inorganic vulcanization aid 

Fig. 5 Pretreatment test

流動性の評価は ASTM D2202 に従い、その結果を Fig. 6 に示す。

高強度合成ゴムコンパウンドを表面処理していない従来の炭酸カルシウムとの組み合わせで使用すると8 mmの垂れを生じる。全炭酸カルシウム中の表面処理炭酸カルシウムの割合を42%に増やすことにより垂れ量を0 mmにすることができ、従来のマスチックシーラーと同等の作業性が得られることがわかった。

この結果より、表面処理炭酸カルシウムを42%添加した充填剤の配合を決定した。

3.2. 接着性

上記により決定した仕様で配合したマスチックシーラーの鋼板への接着性を確認した。Fig. 7にせん断試験結果を示す。SPCC材、GA材ともに凝集破壊となり十分な接着性が得られた。

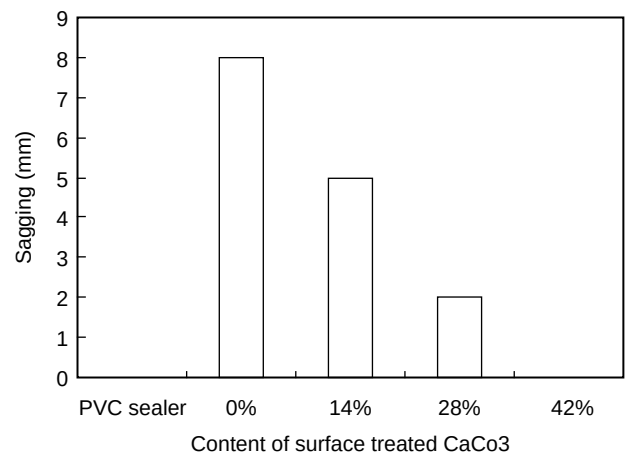


Fig. 6 Influence of surface treatment CaCO₃

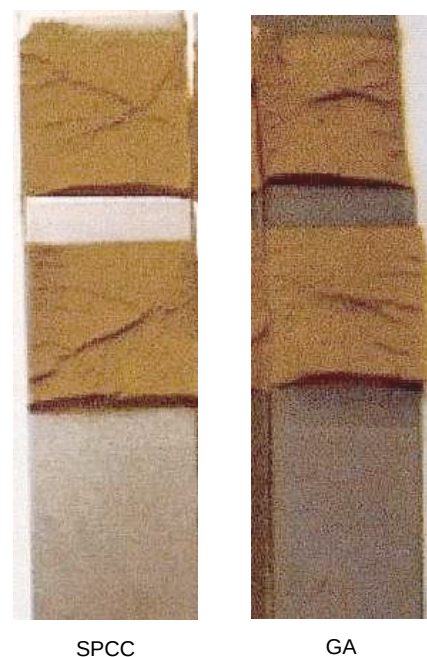
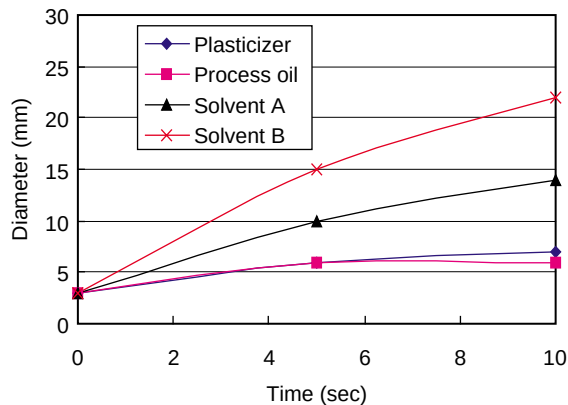


Fig. 7 Shear strength test for steel

4. アルミへの適合性

溶接区で用いられるシーラー類は、油面上で用いられる。従来マスチックシーラーは鋼板表面のプレス油を吸収して内部に取り込む事により、シーラー内の接着成分が素材表面と接触し、十分な接着性が得られるように設計されている。アルミ素地は鋼板とは異なるプレス油が用いられるため、鋼板用で開発されたマスチックシーラーでは、プレス油の吸油が十分におこなわれないため、接着性が得られない。そこで、脱PVCマスチックシーラーの開発においては、アルミ表面に塗布されているプレス油の吸油による接着性の



		Plasticizer	Process oil	Solvent	
Drop diameter (mm)	5sec	6	6	A	B
	10sec	7	6	14	22
Molecular weight		400	500	250	170
Adhesion to Al		No good	No good	No good	OK

Fig. 8 Wettability test



A5000 series A6000 series

Fig. 9 Shear strength test for Al

Table 3 Ingredients

	PVC	PVC-free
Rubber	SBR/NBR	High strength SBR
Resin	PVC	Acrylic
Filler	CaCo3	Surface treated CaCo3
Plasticizer	DINP	DINP
Vulcanization aid	Organic	Inorganic
Solvent	High molecular weight	Low molecular weight

Table 4 Properties

	Conventional	Newly developed
Hardness	27	27
Shear strength (MPa)	0.69	0.8
Elongation (%)	210	160
Density	1.41	1.4
Stability (40°C, 168hr)	○	○
Workability (170°C cure)	○	○
Adhesiveness (Fe)	○	○
Adhesiveness (Al)	×	○

向上を狙いとした。まず、マスチックシーラーの液体配合成分のプレス油との濡れ性を向上する事により、シーラーへの吸収量を多くする検討をおこなった。マスチックシーラーに従来から配合されている一般的な液体成分である可塑材、プロセスオイル、希釈剤の濡れ性を調べた。測定方法は、プレス油を塗布したアルミ板上に各種配合液成分を滴下し、5秒後、10秒後の広がり測定した。結果を Fig. 8 に示す。

分子量の高い可塑材やプロセスオイルに比較して希釈剤の濡れ性が良く、更に分子量の低い希釈剤の濡れ性が良い事がわかる。この結果から、プレス油との濡れ性の良い分子量の低い希釈剤を用いる事により、シーラー内部へのプレス油の吸収量を増加させ、アルミ接着性能を向上できることを示している。そこで、分子量 170 の希釈剤を用いたマスチックシーラーのせん断試験結果を Fig. 9 に示す。各種アルミ素材に対して凝集破壊となった。分子量 170 の希釈剤を用いる事により、アルミ材への密着性を確保する事ができた。

5. 配合仕様

5.1. 配合仕様

これらの配合検討結果より以下の仕様を決定した。これらの配合とする事により、従来の PVC 系マスチックシーラーに対して 30%のコストダウンを達成できた。

5.2. 物性値

開発材のシーラーの諸性能を Table 4 に示す。この結果から、脱PVCマスチックシーラーとして、従来材と同等性能の材料が開発できたことがわかる。

6. まとめ

アクリル樹脂をベースとして、次の配合変更をおこない低コストで高強度な脱PVCマスチックシーラーを開発する事ができた。本開発により以下の結果を得た。

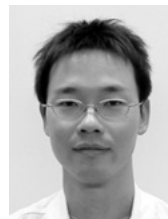
- (1) 高強度マスチックシーラーの脱PVC化には、コアシェル構造のアクリル樹脂が適している事がわかった。
- (2) 引き裂き強度の高いSBR合成ゴムコンパウンドを配合する事により、低コストでシーラー強度を向上する事ができた。
- (3) 脱脂液汚染性に対しては配合物中で加硫助剤が最も影響が大きく、加硫助剤を有機系から無機系に変更する事で液汚染性を改善できる事がわかった。
- (4) 充填剤の炭酸カルシウム中の42%を表面処理炭酸カルシウムに変更することにより系内の分子間力を上げることが可能であり、流動性を改善する事ができた。
- (5) アルミ用プレス油に対する親和性のよい分子量 170 の希釈剤を選択することにより、アルミ材への接着性を確保できた。

本開発の鉄／アルミ両用高強度脱PVCマスチックシーラーは、環境対応、脱PVC化材料技術として他社に先駆け、2003年発売のS2000より量産適用する事ができた。

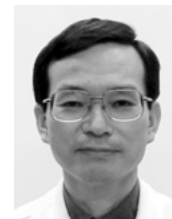
参考文献

- (1) 細田衛士：使用済み自動車のリサイクルの諸問題と法整備に向けての課題，廃棄物学会誌，Vol.12, No.5, p.292-302(2001)
- (2) 和田安彦，三浦浩之，中野加都子：リサイクル効果の定量化とその自動車バンパへの適用，廃棄物学会論文誌，Vol.7, No.2, p.49-57(1996)
- (3) 石橋憲明，岡島重信，葭原福全，西脇一字，平岡正勝：廃棄物焼却非ガス冷却過程におけるダイオキシン類の生成，廃棄物学会論文誌，Vol.14, No.1, p.17-26(2003)

■ 著 者 ■



石本卓士



川下廣一



奥井一之