

低 VOC ダストシーラの開発

Development of Low Volatile Organic Compound Dust Sealing Material

鶴田 直樹*
Naoki TSURUTA

要 旨

自動車室内の空気質を改善するために、アセトアルデヒドとトルエンの揮発量が少ないダストシーラを開発した。このダストシーラは、従来の材料と比較して、アセトアルデヒド揮発量を90%以上、トルエン揮発量を45%以上削減することができた。

配合原料としては、ベース樹脂にアクリル樹脂とウレタン樹脂を使用し、また、トルエンを含まない希釈剤を使用した。一方、製造方法としては、ダストシーラ各原料の製造過程からトルエンを全廃し、原料中にトルエンが残留することを防ぎ、また、ダストシーラ製造工場内でのトルエン含有溶剤の使用を禁止し、工場内の空気中のトルエン濃度を一定の基準値以下で管理した。

ABSTRACT

A dust sealing material displaying low levels of volatilization of acetaldehyde and toluene has been developed in order to enhance the air quality of automobile cabins. Volatilization of acetaldehyde has been reduced by more than 90% and that of toluene by more than 45% in the developed dust sealing material, as compared to the former sealing material.

As component materials, an acrylic resin and a urethane resin have been used for the base resin of the sealing material, and a toluene-free diluent has been employed. From the perspective of the production method, the use of toluene has been discontinued in the production processes of all materials to help eliminate any residual toluene content. In addition, the use of solvents containing toluene has been discontinued in the factories where the dust sealing material is produced, and the level of toluene in the air in the factories has been controlled to a specified level or below.

1. はじめに

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トルエンなどの揮発性有機化合物(以下、VOCと記す)を自動車室内から削減して空気質を改善するために、2005年2月、日本自動車工業会より車室内 VOC 低減に対する自主取り組み⁽¹⁾が公表された。これは、厚生労働省より室内濃度に対する指針値が指定されている Table 1 に示す 13 物質に対し、各自動車メーカーは、2007年度発売の新型乗用車からその指針値を満足させ、その後も、さらに車室内 VOC の低減に努めるというものである。

自動車室内のVOCを低減する方法の一つに、室内部品からのVOC揮発量を削減することが挙げられる。そのためには、揮発量が多く、かつ、使用量の多い材料や、室内で共通して使われる部品について対応することが効果的であり、たとえば、キシレンとエチルベンゼンの揮発量を低減したドア

ホールシール用シーラ⁽²⁾などが開発され、使用されている。

室内で使われている約 80 の部品について、VOC 揮発量が多く、かつ、室内で共通して使われる部品を調べた。その結果、Table 2に示すように、ダストシーラからのアセトアルデヒドとトルエンの揮発量が、車種を問わず車室内VOCへの寄与率が高いとわかった。

ダストシーラは、鋼板同士の合わせ目から室内への水漏れを防ぐために、自動車製造時に塗装工程で塗布されるシーリング材であり、通常一つの自動車製造ラインで作られるすべての車両の室内に同一のダストシーラが塗布される。したがって、アセトアルデヒドとトルエンの揮発量が少ないダストシーラを開発することは、車室内 VOC の低減に有効な手段である。

本稿では、従来のダストシーラに対して、アセトアルデヒドとトルエンの揮発量を削減した低 VOC ダストシーラの技術内容について紹介する。

*四輪開発センター

Table 1 Materials selected for indoor density level reductions to comply with Ministry of Health, Labor and Welfare guidelines

No	Materials
1	Formaldehyde
2	Acetaldehyde
3	Toluene
4	Xylene
5	Ethylbenzene
6	Styrene
7	Tetradecane
8	Di-n-butyl phthalate
9	Di-2-ethylhexyl phthalate
10	Paradichlorobenzene
11	Chlorpyrifos
12	Diazinon
13	Fenobucarb

Table 2 Contribution rate of dust sealer to indoor VOC

Vehicle type	Acetaldehyde (%)	Toluene (%)
Sedan A	15	13
Sedan B	13	6
SUV A	23	6
SUV B	15	9

Table 3 Acetaldehyde volatilization and contribution rate of raw materials

Basic raw material	Concentration of acetaldehyde volatilization		Contribution rate of acetaldehyde volatilization %
	μg/ 1 g raw material	μg/ 1 g dust sealer	
PVC homopolymer	1	0.10	8.6
PVC/PVAc copolymer	10	1.00	85.9
Plasticizer	0.05	0.02	1.3
Filler	0.05	0.02	1.9
Diluent	1	0.02	1.7
Adhesive agent	0.3	0.01	0.5
Moisture absorption prevention agent	0.01	0.00	0.0
Total		1.16	100

Table 4 Alternative resin from PVC/PVAc copolymer

Resin		PVC homopolymer	Acrylic resin	Urethane resin	Epoxy resin
Material properties	Tensile strength	Good	Poor	Good	Excellent
	Elongation	Good	Good	Excellent	Fail
Workability	Applicability	Good	Good	Fail *2	Fail
	Storage stability	Good	Good *3	Good	Poor
Environment		Fail *1	Good	Good	Good
Cost		Low	Middle	High	High

*1 Increased chlorine density in automobile shredder residue.

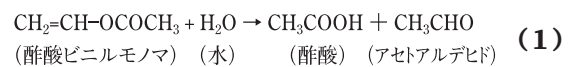
*2 Difficult to lower viscosity due to plasticizer mixing.

*3 Use of acrylic resin core shell structure.

2. アセトアルデヒドの削減

ダストシーラからのアセトアルデヒド発生原因を特定するために、Table 3 に示すように、ダストシーラ各原料1g中のアセトアルデヒド揮発量を測定した。ついで、この測定結果と各原料の配合比より、ダストシーラのアセトアルデヒド揮発量に及ぼす各原料の寄与率を計算した。その結果、塩化ビニルと酢酸ビニルからなるコポリマ(以下、塩ビ酢ビコポリマと記す)による寄与率が最も高く、これがアセトアルデヒド発生の主原因と特定した。

塩ビ酢ビコポリマは、製造過程で原料に酢酸ビニルモノマを使うが、この一部が式(1)のように加水分解し、不純物として残留したと考えられる。



次に、ダストシーラからアセトアルデヒドを削減するために、塩ビ酢ビコポリマを他の樹脂に代替する方法を検討した。ダストシーラは、ホワイトボデーの電着塗装後に塗布され、中塗り塗装用と上塗り塗装用の二つの炉で硬化されるので、代替樹脂は加熱により硬化する樹脂でなければならない。

代表的な加熱により硬化する樹脂の特性を Table 4 に示す。このうち、塩ビ酢ビコポリマを塩ビホモポリマに代替する方法が、安価で材料物性も良い。しかしながら、2005年

Table 5 Toluene volatilization and contribution rate of raw materials

Basic raw material	Concentration of toluene volatilization		Contribution rate of toluene volatilization %
	$\mu\text{g}/1\text{ g raw material}$	$\mu\text{g}/1\text{ g dust sealer}$	
PVC homopolymer	0.5	0.05	0.1
PVC/PVAc copolymer	1.5	0.15	0.4
Plasticizer	0.5	0.15	0.4
Filler	0.0	0.00	0.0
Diluent	2000	40.00	98.6
Adhesive agent	10	0.20	0.5
Moisture absorption prevention agent	0.0	0.00	0.0
Total		40.55	100

1月から施行された使用済自動車の再資源化等に関する法律において、シュレッターダストのリサイクル率を2015年までに 70%以上に引き上げることが義務付けられており⁽³⁾、塩ビホモポリマの配合量を従来のダストシーラ以上に増量することは、リサイクルの観点から好ましくない。

また、ウレタン樹脂やエポキシ樹脂は、作業性や経済性からみて、代替の可能性は低い。

一方、アクリル樹脂は、塩ビホモポリマと比較して引張り強度がやや低いものの、この点を改善すれば代替樹脂として使える可能性がある。そこで、アクリル樹脂に引張り強度と伸びに優れたウレタン樹脂と硬化剤を配合し、ダストシーラとしての引張り強度への影響を調べた。結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より、ウレタン樹脂と硬化剤の反応比率が等量となる配合比にした上で、アクリル樹脂に対するウレタン樹脂の配合量を多くすることで、ダストシーラの引張り強度を向上させることができた。

よって、塩ビ酢ビポリマの代替樹脂として、アクリル樹脂とウレタン樹脂を併用すると同時に、シュレッターダストのリサイクルを容易にするために、従来のダストシー

ラに配合されている塩ビホモポリマの使用もやめ、開発材は、塩ビを含まない配合とした。

3. トルエンの削減

アセトアルデヒドの場合と同様にダストシーラ各原料1g中のトルエン揮発量を測定し、この結果と各原料の配合比より、ダストシーラのトルエン含有量に及ぼす各原料の寄与率を計算した。結果を Table 5 に示す。希釈剤による寄与率が最も高く、トルエン発生の主要原因であると特定した。希釈剤はトルエンを含む数種類の有機溶剤の混合物であり、開発材ではトルエンを含まない希釈剤を使用した。

次に、寄与率は低いものの、密着付与剤の中にもトルエンが多く含まれていたので原因を調査した結果、密着付与剤の合成時に溶媒としてトルエンが使われているとわかり、これが不純物として残留していたと考えられる。よって、開発材では、各原料の製造過程においても、トルエンを使わないようにした。

一方、ダストシーラの製造工場では、製造装置や配管等

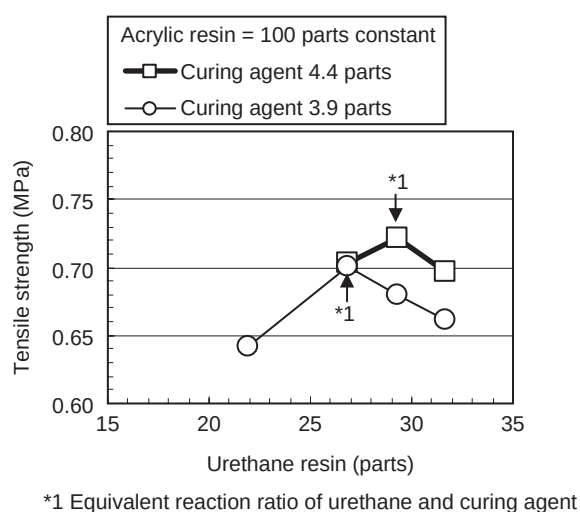


Fig. 1 Compound ratio and tensile strength of acrylic resin, urethane, and curing agent

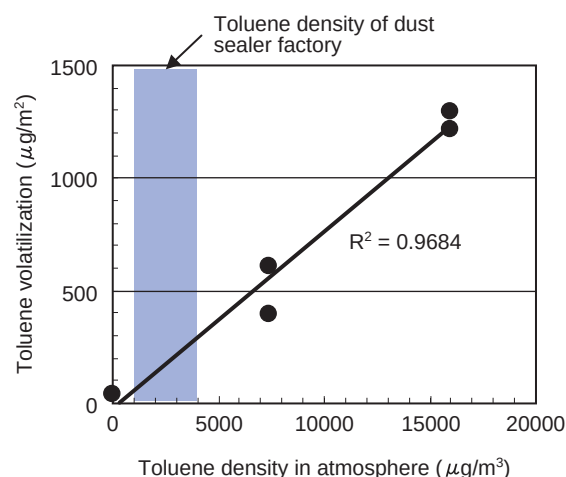


Fig. 2 Influence of toluene density in atmosphere on toluene volatilization

Table 6 Acetaldehyde and toluene volatilization of raw materials

Basic raw material	Concentration of acetaldehyde volatilization		Concentration of toluene volatilization	
	$\mu\text{g}/1\text{g}$ raw material	$\mu\text{g}/1\text{g}$ dust sealer	$\mu\text{g}/1\text{g}$ raw material	$\mu\text{g}/1\text{g}$ dust sealer
Acrylic resin	0.1	0.02	2.5	0.38
Urethane resin and curing agent	0.1	0.01	3.5	0.21
Plasticizer	0.2	0.07	1.5	0.45
Filler	0.0	0.00	0.0	0.01
Diluent	0.0	0.00	0.1	0.00
Moisture absorption prevention agent	0.0	0.00	0.0	0.00
Total		0.10	Total	1.05

の洗浄にトルエン含有溶剤を使用していることが多く、工場内の空気中のトルエン濃度は1000 - 4000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。そこで、ダストシーラ製造中に、空気中のトルエンがダストシーラに移行するかどうか確認した。Fig. 2に示すように、空気中のトルエン濃度とダストシーラからのトルエン揮発量には相関性があると判明した。よって、開発材では、ダストシーラ製造工場内でのトルエン含有溶剤の使用を禁止し、工場内のトルエン濃度を一定の基準値以下で管理した。

4. 開発材の性能

開発したダストシーラの各原料 1 g 中のアセトアルデヒド揮発量とトルエン揮発量を測定した結果を Table 6 に示

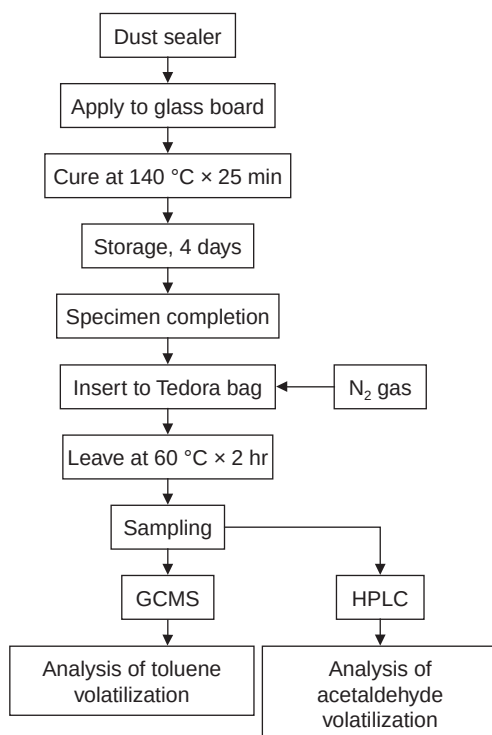


Fig. 3 Measurement method of volatilization

す。この測定結果と各原料の配合比より、ダストシーラ1g中のアセトアルデヒド含有量を計算し、0.10 $\mu\text{g}/\text{g}$ という結果を得た。同様にトルエン含有量については、1.05 $\mu\text{g}/\text{g}$ という値を得た。

また、開発材と従来材について、Fig. 3 に示す手順で試験片を作成し、アセトアルデヒドとトルエンの揮発量を測定した結果を Fig. 4 に示す。開発材は、従来材に比べアセトアルデヒド揮発量を90%以上、トルエン揮発量を45%以上削減していることが確認された。

次に、ダストシーラとしての機能を確認するために、JASO M323-86車体用シーラ剤の試験方法に準じ、開発材と従来材の材料物性を比較した。結果を Table 7 に示す。開発材は、従来材と同等の材料物性を示し、ダストシーラとして使用可能であることが確認できた。

開発した低 VOC ダストシーラにより、車室内 VOC は、日本自動車工業会の自主取り組み⁽¹⁾を満足し、開発材が車室内 VOC の低減に大きく寄与していることが確認できた。

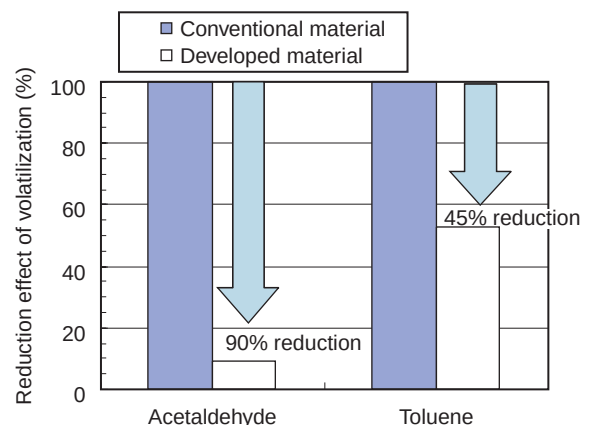


Fig. 4 Reduction effect of acetaldehyde and toluene

Table 7 Material performance

No	Confirmation item	Developed material	Conventional material
1	Tensile strength	1.3 MPa	1.3 MPa
2	Elongation	290%	150%
3	Shearing adhesion strength	1.4 MPa	1.3 MPa
4	Hardness	74	82
5	Water resistance	1.2 MPa	1.2 MPa
6	Low temperature resistance	Acceptable	Acceptable
7	High temperature adhesion strength	0.60 MPa	0.40 MPa
8	Vibration resistance	Acceptable	Acceptable
9	Watertightness	No water leakage	No water leakage
10	Viscosity	100 Pa·s	90 Pa·s
11	Storage stability	107 Pa·s	97 Pa·s
12	Fluidity	0 mm	0 mm
13	Self-leveling characteristics	No color transparency	No color transparency
14	Coating pollution	Acceptable	Acceptable

5. まとめ

アセトアルデヒドとトルエンの揮発量が少ない低 VOC ダストシーラの開発において留意した点は、下記 4 点である。

- (1) アセトアルデヒドの発生を抑え、シュレッダーダストのリサイクルを容易にするために、ベース樹脂を塩ビ酢ビポリマと塩ビホモポリマからアクリル樹脂に変更することで塩ビを全廃するとともに、ウレタン樹脂を併用することで引張り強度を従来材同等レベルに高めた。
- (2) トルエンを含まない希釈剤を使用した。
- (3) ダストシーラの原料製造過程でトルエンを使用すると、原料中に不純物としてトルエンが残留するため、各原料の製造過程からトルエンを全廃した。
- (4) ダストシーラ製造工場内の空気中のトルエンがダストシーラに移行するため、製造工場内でのトルエン含有溶剤の使用を中止し、工場内の空気中のトルエン濃度を一定の基準値以下で管理した。

参考文献

- (1) 車室内 VOC(揮発性有機化合物)低減に対する自主取り組み, JAMA レポート, No.98(2005)
- (2) 長谷川清, 谷口正将: 低 VOC ドアホールシール用シーラ材の開発, Honda R&D Technical Review, Vol.18, No.1, p.172-176
- (3) リサイクルの促進と廃棄物の低減をめざして, 日本の自動車工業 2006, 社団法人日本自動車工業会, p.34-35 (2006)

■著 者■



鶴田 直 樹