

平成 2 5 年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

「加硫接着工程で VOC を排出しない新規接着剤
フィルムおよび新規接着工法の開発」

研究開発成果等報告書

平成 2 6 年 3 月

委託者：九州経済産業局

委託先：財団法人福岡県産業・科学技術振興財団

目 次

第 1 章 研究開発の概要

- 1－1 研究開発の背景・研究目的及び目標 . . . 1
- 1－2 研究体制 . . . 3
- 1－3 成果概要 . . . 8
- 1－4 当該プロジェクト連絡窓口 . . . 10

第 2 章 加硫接着剤フィルムの開発

- 2－1 フィルム化可能な接着剤の開発 . . . 11
- 2－2 接着剤フィルムの開発 . . . 13

第 3 章 離型フィルムの開発

- 3－1 離型フィルムの開発 . . . 15
- 3－2 離型フィルムの離型性評価 . . . 17

第 4 章 新接着工法の開発

- 4－1 接着剤フィルム製造技術の開発 . . . 19
- 4－2 複雑形状（3次元形状）に対応できる真空ラミネート成形技術の開発 . . . 21

第 5 章 新接着工法による防振ゴムの開発

- 5－1 材料試験による防振ゴム性能の評価 . . . 30
- 5－2 防振ゴム製造と性能・コストの評価 . . . 36

- 最終章 全体総括 . . . 38

第 1 章 研究開発の概要

中島ゴム工業株式会社	代表取締役社長	中島幹雄
	開発部 部長	江口力人
福岡県工業技術センター	化学繊維研究所 化学課	浦川稔寛
		木村太郎
		内山直行
		井手誠二
	繊維技術課	大崎徹朗
久留米高等工業専門学校	生物応用化学科 准教授	渡邊勝宏

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

金属とゴムとの積層加硫接着では、金属表面にスプレー等で加硫接着剤を塗布して接着処理を行うが、接着剤の溶剤に揮発性有機化合物（VOC）を含んでいるためVOC削減対策が急務となっている。

本研究では、VOC削減に対応するため、加硫接着剤を予め薄膜化してポリエステル等に挟み、両面テープのように接着面に熱転写（ラミネート処理）できる新規接着剤フィルムおよび本フィルムを用いた接着工法の開発を行う。

1-1-1 研究開発の背景

金属とゴムとの積層加硫接着工程ではVOC削減と接着コストの低減が問題となっているが、従来の液体の接着剤を希釈などして塗布する方法は、スプレー法やどぶ漬法などいずれもそれらの問題を解決するものではない。VOC削減は、ゼロエミッションといった環境問題への取り組みからも必須とされており、また、最近ではジクロロプロパンとジクロロメタンといったVOCを使用する印刷業の従事者に胆管がん発症者が多いことが問題となるなど作業者保護の観点からもVOC削減あるいは廃止が急務となっている。さらに、改正大気汚染防止法の厳格な執行が企業のVOC無害化設備への設備投資負担を大きくすることで関係企業の製品コストの上昇となり、国際競争力の低下ひいては企業業績への悪影響が懸念される。

このため、これらの問題をすべて解決する新規接着剤フィルムおよび本フィルムを用いた新規接着工法を実現する。

1-1-2 研究目的及び目標

この3年間の研究目的及び目標は表 1-1 のとおりである。

表 1-1

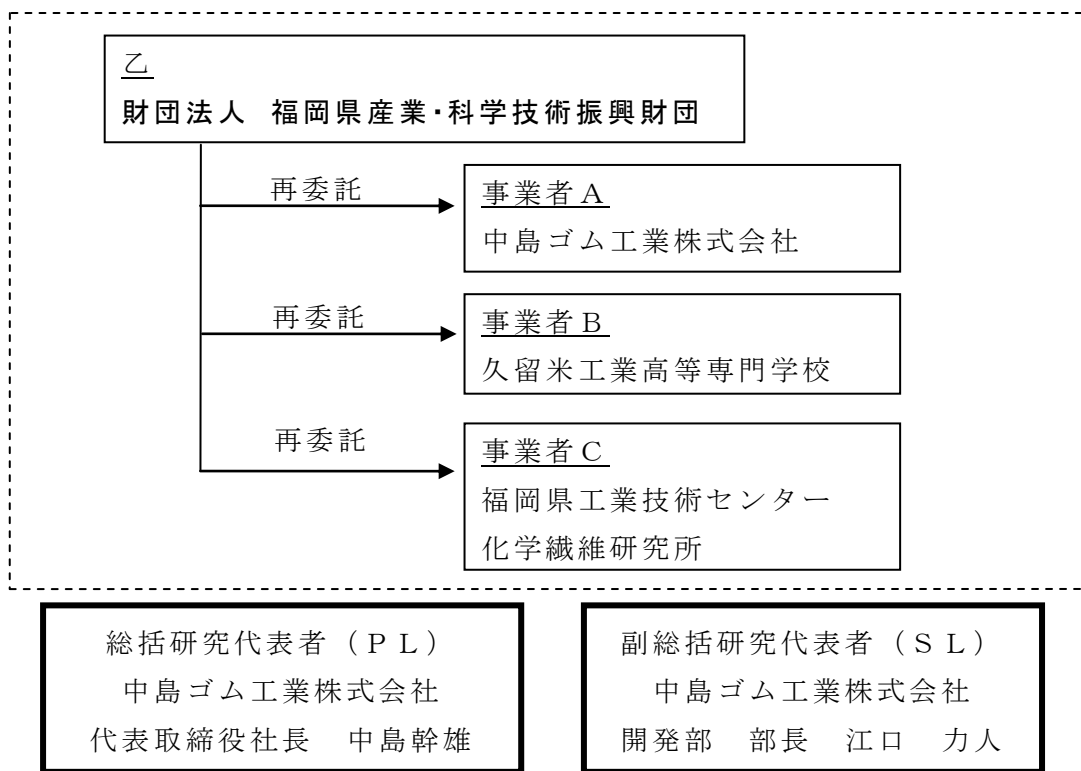
3年間の計画及び目標と達成状況

テーマ		目標	23年度	24年度	25年度
①加硫接着剤フィルムの開発					
①-1	フィルム化可能な接着剤の開発	・接着剤フィルム合成条件の確立 ・接着強度15MPa以上 ・加硫接着工程でのVOC発生が現行比1%以下	年度目標達成・完了		
①-2	接着剤フィルムの開発	・接着剤フィルム化条件確立 ・ひびわれ・傷のない外観でフィルム化 ・フィルムの厚み公差 1/10以下 ・フィルム強度 1MPa以上	年度目標達成・完了		
②離型フィルムの開発					
②-1	離型フィルムの開発	・接着剤フィルムとの剥離応力 100Pa以下 ・剥離後に目視による接着剤付着(残滓)なし。	年度目標達成・完了		
②-2	離形フィルムの離型性評価	・25℃、60%で90日間保存後の剥離応力の増減10%以内 ・90℃×10分の加熱で熱変性なし。 ・製造コスト 20円/㎡以下			
③新接着工法の開発					
③-1	接着剤フィルムの製造技術の開発	・接着剤フィルム化条件確立 ・接着剤フィルム製造コスト¥117/㎡以下 ・接着剤フィルム製造速度 100cm ² /min ・ひびわれ・傷のない外観でフィルム化 ・フィルムの厚み公差 1/10以下 ・フィルム強度 1MPa以上	年度目標達成・完了		
③-2	複雑形状(3次元形状)に対応できる真空ラミネート成形技術の開発	・接着剤フィルムを用いて実車評価可能な防振ゴムを試作 ・試作防振ゴムの性能が現行製造法によるものより優れること。 ・新工法によるものが現行法に比べて接着工程で10%以上のコストダウン ・接着剤フィルムの熱転写条件における接着剤粘弾性の変化と接着力の相関関係を解明	年度目標達成・完了		
④新接着工法による防振ゴムの開発					
④-1	材料試験による防振ゴム性能の評価	・接着破壊強さ15 Mpa以上	年度目標達成・完了		
④-2	防振ゴム製造と性能コストの評価	・実車用金属芯を用いた防振ゴムを製造 ・BSエラストックの製品規格をクリアする。 ・防振ゴム全製造コストが現行工法比30%削減			

1-2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

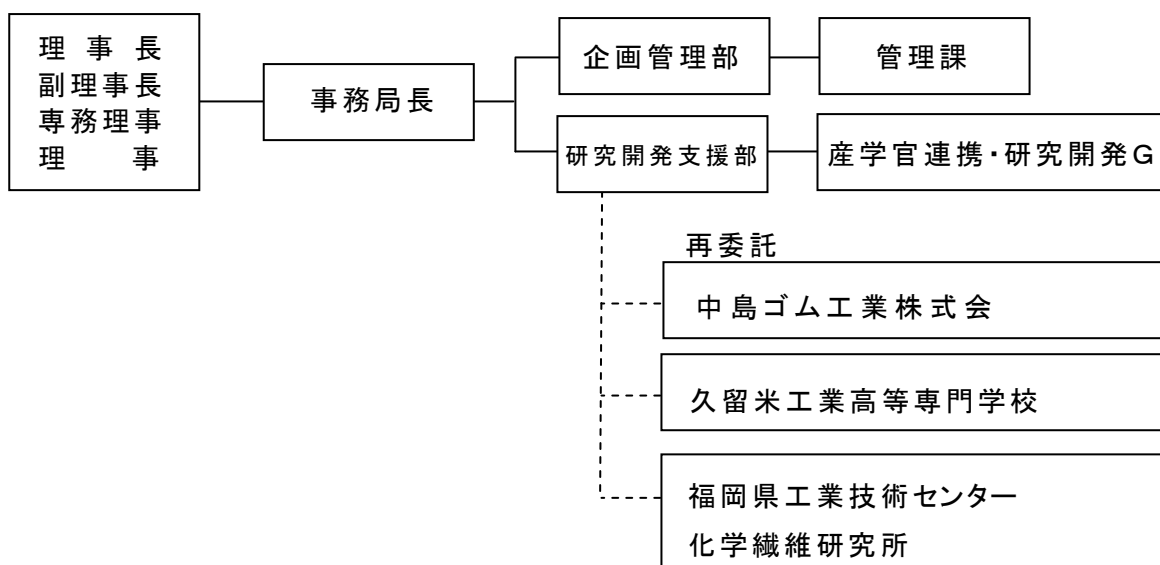
1) 研究組織(全体)



2) 管理体制

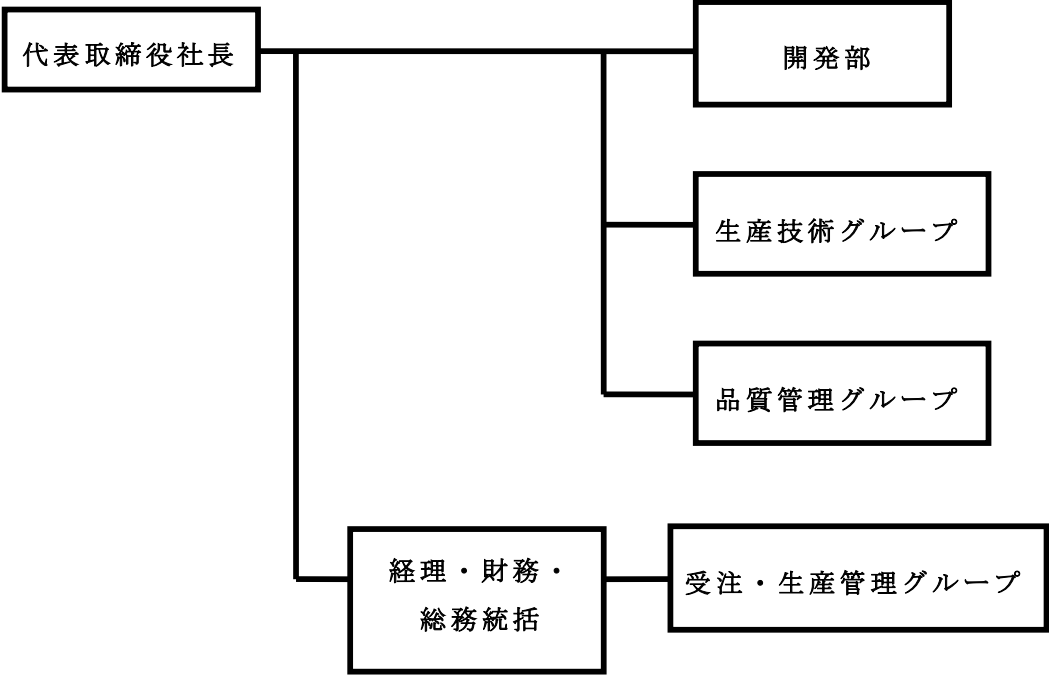
①事業管理者

[財団法人福岡県産業・科学技術振興財団]

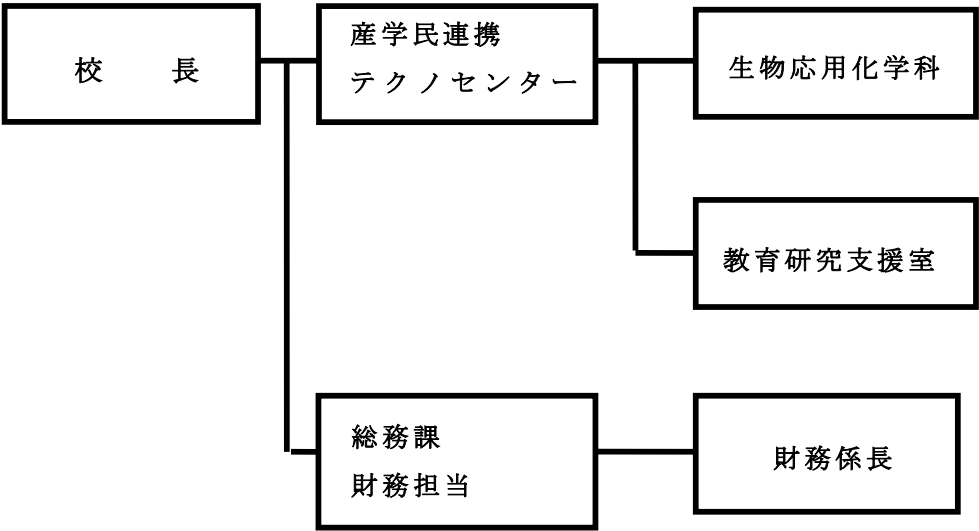


②再委託先

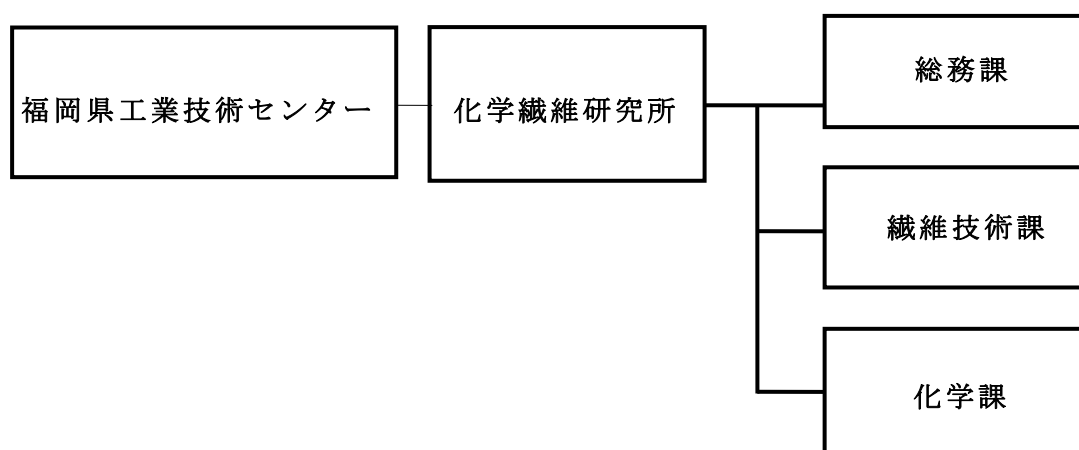
中島ゴム工業株式会社



久留米工業高等専門学校



福岡県工業技術センター 化学繊維研究所



(2) 管理員及び研究員

【事業管理者】財団法人福岡県産業・科学技術振興財団

①管理員

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
中村 裕章	研究開発支援部兼有機光エレクトロニクス部長	⑤
小金丸 正明	研究開発支援部 主幹	⑤
前田 弘幸	研究開発支援部 事務主査	⑤
堂ノ脇 靖巳	研究開発支援部 副主幹	⑤
熊野 聡子	研究開発支援部 主事	⑤
生野 真貴子	研究開発支援部 主事	⑤
小村 和彦	企画管理部 管理課長	⑤
平田 学	企画管理部 事務主査	⑤
青木 純子	企画管理部 事務主査	⑤

【再委託先】※研究員のみ

中島ゴム工業株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
江口 力人	開発部 部長	①-1、①-2、②-2、③-1、③-2、④-2
高田 芳邦	開発部 研究員	①-1、①-2、②-2、③-1、③-2、④-2
小野 俊英	開発部 担当部長	①-1、①-2、②-2、③-1、③-2、④-2

島 徳次郎	開発部 研究開発顧問	①-1、①-2、②-2、③-1、③-2、④-2
牛島 健介	生産技術グループ長	①-1、①-2、②-2、③-1、③-2、④-2
中村 憲一	開発部 研究員	①-1、①-2、②-2、③-1、③-2、④-2
吉住 武美	開発部 研究員	①-1、①-2、②-2、③-1、③-2、④-2

久留米工業高等専門学校

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
渡邊 勝宏	生物応用化学科 准教授	②-2
権藤 豊彦	教育研究支援室 技術職員	②-2

福岡県工業技術センター化学繊維研究所

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
大崎 徹郎	繊維技術課 課長	①-1、①-2、④-1
井手 誠二	化学課 課長	①-1、①-2、④-1
木村 太郎	化学課 専門研究員	①-1、①-2、④-1
浦川 稔寛	化学課 研究員	①-1、①-2、④-1
内山 直行	化学課 研究員	①-1、①-2、④-1

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

財団法人 福岡県産業・科学技術振興財団

(経理担当者)企画管理部 管理課長

小村 和彦

(業務管理者)研究開発支援部兼有機光エレクトロニクス部 部長 中村 裕章

(再委託先)

中島ゴム工業株式会社

(経理担当者)総務部 総務部長

中島 寿恵

(業務管理者)代表取締役社長

中島 幹雄

久留米工業高等専門学校

(経理担当者)総務課 課長

三原 和宏

(業務管理者)産学民連携テクノセンター長

藤田 雅俊

福岡県工業技術センター 化学繊維研究所

(経理担当者)総務課 課長

中原 貞典

(業務管理者)センター所長

神谷 昌秀

(4) 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

推進委員会委員

(外部推進委員)

氏 名	所属・役職	備 考
飯泉 信吾	株式会社ブリヂストンエラストック 取締役	アドバイザー
藤崎 崇芳	株式会社久留米リサーチパーク マイスター	アドバイザー
水谷 良三	小西化工株式会社 代表取締役社長	アドバイザー

(内部推進委員)

氏 名	所属・役職	備 考
中島 幹雄	中島ゴム工業株式会社 代表取締役社長	委 委
江口 力人	中島ゴム工業株式会社 開発部 部長	
高田 芳邦	中島ゴム工業株式会社 開発部 研究員	
吉住 武美	中島ゴム工業株式会社 開発部 研究員	
島 徳次郎	中島ゴム工業株式会社 開発部 研究開発顧問	
牛島 健介	中島ゴム工業株式会社 生産技術グループ長	
中村 憲一	中島ゴム工業株式会社 開発部 研究員	
渡邊 勝宏	生物応用化学科 准教授	
権藤 豊彦	教育研究支援室 技術職員	
大崎 徹郎	福岡県工業技術センター 化学繊維研究所 繊維技術課 課長	
井手 誠二	福岡県工業技術センター 化学繊維研究所 化学課 課長	委 委
内山 直行	福岡県工業技術センター 化学繊維研究所 化学課 研究員	
木村 太郎	福岡県工業技術センター 化学繊維研究所 化学課 専門研究員	
浦川 稔寛	福岡県工業技術センター 化学繊維研究所 化学課 研究員	
中村 裕章	財団法人福岡県産業・科学技術振興財団 研究開発支援部兼 有機光エレクトロニクス部 部長	
太田 嘉孝	財団法人福岡県産業・科学技術振興財団 産学コーディネータ	

1-3 成果概要

1-3-1 研究項目「1. 接着剤フィルムの開発」

開発した11種類の接着剤配合において、加硫接着剤の代表的な架橋系である「硫黄架橋系」、「金属酸化物架橋系」そして「アミン架橋系」の各接着剤をスロットダイコータテスト機で離型フィルムに塗布する際、塗布ヘッドへの接着剤の供給圧はエア圧力と離型フィルムの送り速度によって制御される。そこで、エア圧と離型フィルムの送り速度をある範囲で変化させてみた。その結果、エア圧と膜厚みとの間にはある一定の線形関係あることが分かった。また、膜厚みは離型フィルムの幅方向と長手方向で目標膜厚みに対してフィルムの厚み公差1/10以下の範囲で入っており、ほぼ同様の精度を実現できている。また、離型フィルムの送り速度は、接着剤フィルム膜厚みと、幅方向、長手方向で同じ水準の膜厚み精度で塗布可能であり、フィルム外観も問題なかった。1MPa以上の接着フィルム強度についても目標を達成できた。

次に、接着剤フィルムを金属板に転写し、ゴムへ加硫接着を行い、接着力評価をJIS規格を用いて行った。熱転写の際に、接着剤フィルムを金属小片とともに温熱プレス機の上に置き熱と圧力を加える。この時の熱転写の温度を90℃～140℃まで変化させ、処理時間を30秒～10分まで変化させて熱転写を行い、更にそれらの条件で製作した熱転写サンプルを金型にゴムコンパウンドと一緒に入れてJIS規格を用いて接着力を評価した。その結果、熱転写温度は110℃～130℃の間、そして処理時間としては3分～5分が最適ということが分かった。なお、この最適な条件で熱転写された接着剤フィルムは最大20.8MPaの剥離強度となり、従来工法によるものよりも39%接着力が向上したことを示している。

以上の結果から、当初掲げた目標値を問題なく達成し、最終的に公差、接着強度の目標値も達成できた。

1-3-2 研究項目「2. 離型フィルムの開発」

開発した接着剤フィルム用離型フィルムに更なる離型性と低コスト化を実現する無延伸ポリエステルフィルム（以下、無延伸PETと略す）の研究開発を行った。更なる離型性の向上のためには、アルキド樹脂を1～2μmの厚みでPET表面に塗布することで、離型性を大幅に向上させ、かつ接着剤成分への移行もないことが分かった。更に低コスト化のために、再生品を混ぜた無延伸PETフィルムを離型フィルムとして使用し、接着剤フィルムの製作と熱転写試作を行った。再生品の重量ベースでの混練比率を10%、20%、30%としたが、いずれも塗布や熱転写には影響がないことが分かり、無延伸PETフィルムのコストとして¥20/m²が可能となった。また、この低コスト化した無延伸PETフィルムは接着剤との剥離応力が100Pa以下で、剥離後の目視による接着剤の付着もなく、温度25℃、湿度60% 90日間保存後の剥離応力の低下はないこと、90℃×10分の加熱で熱変性がないことも分かった。

1-3-3 研究項目「新接着工法の開発」

接着剤フィルム製造技術の開発については、1-3-1に同じである。

自動車用防振ゴムに用いられる接着（熱転写）対象となる金属は 3 次元形状がほとんどである。3 次元形状の金属体に接着剤フィルムを熱転写できるかどうか、当研究開発プロジェクトの成否の大きな部分を占める。本研究で明らかになったのは 3 次元真空ラミネータ試作機の試作実験において、テーブル温度 50℃、80℃、110℃の 3 温度域、フィルム加熱温度 50℃、80℃、110℃の 3 温度域、上ヒーター再加熱時間 30 秒、60 秒、90 秒の 3 パターンおよび圧空時間 50 秒、100 秒、150 秒の 3 パターンで様々な 3 次元金属体に対して熱転写試験を行い、それら形状に応じた様々な条件が最適であることが分かった。しかし、内径寸法（D）と長さ寸法（L）の比が 1 より大きいパイプ形状や起伏が激しい 3 次元形状への熱転写試作は非常に難しく、解決すべき課題となっていた。そこで、複雑 3 次元金属体への転写法として、接着剤フィルムをカットして、それを覆う形で無延伸 P E T を置いて真空ラミネートを行う方法を考案して試作を行った。この方法により、ほとんど全ての金属に接着剤フィルムの転写が可能となり、また、接着剤フィルムを大きく（20%以上）変形させる必要がないので安価な延伸処理済み P E T を離型フィルムとして使用できるメリットがある。また、接着剤フィルムの変形量が少ないために接着剤の膜厚みも均一であり、接着性能がより安定していることが分かった。

次に接着剤フィルムの熱転写条件における接着剤フィルムの粘弾性の変化と接着力の相関関係の解明を行った。振り子型物性試験機を用いて接着剤フィルムの接着剤成分の熱による粘弾性の変化を追うことで最適な転写条件とひいては接着力との下記のような相関関係を明らかにした。

1. 対数減衰率のピーク温度は、接着フィルムの膜厚が増加しても変わらない。
そのピーク温度を参考に狙いの転写温度を設定することができた。
2. 膜厚を増やすと、対数減衰率の数値が増加する傾向にあり、接着剤の被膜が柔らかくなる傾向が確認され、転写条件に最適な膜厚を設定できた。

以上の検討を行い、当初掲げた各種目標値を問題なく達成し、最終的にコスト、接着強度の目標値も達成できた。

1-3-4 研究項目「3. 新接着工法による防振ゴムの開発」

J I S に規定されている方法にて試験を行った結果、接着剤フィルムによる接着力は従来工法によるものを上回り 15MPa 以上であった。また、免震ゴムに用いられる加硫接着に「せん断」に抗する接着力が必要となるが、この点においても接着剤フィルムによる接着には全く問題が無かった。

また、自動車の量産車で用いられる防振ゴム（ブッシュ）のゴム・金属材料と成形金型を用いて評価サンプルを用いて実車の評価基準で評価を行ったところ、すべての規格で現行品を大きく上回る評価となった。また、製造コストにおいても現行比 30%以上のコスト削減が可能となることが分かった。

1－4 当該プロジェクト連絡窓口

財団法人 福岡県産業・科学技術振興財団 研究開発支援部

TEL：092－832－1301

FAX：092－832－1309

Mail：ken@ist.or.jp

第2章 加硫接着剤フィルムの開発

中島ゴム工業株式会社

代表取締役社長

中島幹雄

開発部 部長

江口力人

福岡県工業技術センター

化学繊維研究所 化学課

浦川稔寛

木村太郎

内山直行

井手誠二

繊維技術課

大崎徹朗

2-1 フィルム化可能な接着剤の開発

2-1-1 序論

ゴムと金属の接着剤は、低分子（分子量数百程度）の接着成分をバインダーとなるエラストマーと混合したものであり、性状は低粘度の液体でフィルム化することはできないので、接着成分が流動しない程度に架橋させることが必要である。その方法として、接着剤配合に架橋触媒などを加えて、接着成分の架橋反応を進めると共に、共存するエラストマーとの間で相互侵入高分子網目構造（I P N構造：異種の架橋高分子網目が相互に侵入し合った構造）を形成させることで実現する。

具体的には、接着剤の配合の組み合わせで温度・時間・攪拌速度等の合成条件を変えてI P N構造を形成するのに最適な条件を見出す研究開発を実施した。その後、得られたI P N構造を加えた1 1種類の接着剤フィルムの加硫接着工程でのV O C発生濃度を1%（1,000 P P M）以下に抑えた製造技術の検討を行った。本事業で開発した1 1種類の接着剤フィルム配合のV O Cレベルは従来工程の2%～3%（2,000～3,000 P P M）より非常に低いものであるが、更に改良を行った。手法としては接着剤配合材の相溶性を高めることで、それぞれの分子が物理的に混ざり合うのに必要とされるV O C量を低減させ、接着剤フィルムに含まれる量を削減したことで加硫接着工程におけるV O C発生量を0.9%（900 P P M）までに抑えることに成功した。また、その接着剤をスロットダイコータテスト機によって離型フィルム上に塗布を行い、接着剤フィルムの試作を行った。その塗膜の膜厚み精度をフィルム幅方向と長手方向で目標としたフィルムの厚み公差1/10以下に収まるように、さらに接着剤フィルムと離型フィルムとの剥離応力100Pa以下を実現することに成功した。

2-1-2 実施内容

加硫接着剤の配合において、固形分は重量比で約25%であり、残りはエチルメチルケトンやトルエンなどの揮発性溶剤（V O C）である。接着剤材料を粉碎・攪拌装置に投入し、攪拌速度と処理回数（パス回数）を変化させながら粒度分布、V O C値を評価し、

それらサンプルの接着試験を行った。また、接着剤配合の固形分（25％）から溶媒（V O C）量を削減して接着剤フィルムを製作できなくなる水準まで増粘し、粘度、フィルム化の成膜性を評価した。

一方、粉碎分散前の接着剤と粉碎分散後の接着剤の外観観察を行い、比較した。出来上がったサンプルは、J I S－K－6854に従って金属の試験片とゴムを上記A～KのV O C低減した接着剤フィルムサンプルを用いて加硫接着させて接着力の評価も行った。A～Kの接着剤固形分を25％から増粘していくと、70％まで増粘出来て、この水準でも問題のない接着剤フィルムが出来た。（表 2-1）

表2-1

接着剤	接着剤フィルム外観			
	固形分25% の時の粘度 (mPa・s/25℃)	固形分50% の時の粘度 (mPa・s/25℃)	固形分65% の時の粘度 (mPa・s/25℃)	固形70%の 時の粘度 (mPa・s/25℃)
A	良	良	良	良
B	良	良	良	良
C	良	良	良	良
D	良	良	良	良
E	良	良	良	良
F	良	良	良	良
G	良	良	良	良
H	良	良	良	良
I	良	良	良	良
J	良	良	良	良
K	良	良	良	良

2－1－3 課題と対策

I P N構造を有する接着剤フィルムの開発は成功した。

2－1－4 まとめ

これまでに開発した11種類の加硫接着剤配合において、その加硫接着工程でのV O Cの発生量を1％以下に抑えるには、接着剤フィルムに用いる材料を配合分散する際に、より細かく（3 μ m以下）、そしてより分散度を上げることで接着剤材料の1つの分子に必要とされるV O C量を減らすことができると考え、粉碎分散実験を繰り返した。この結果、11種類すべての配合において剥離強度18.6MPa、V O Cレベル0.9を達成した。これは、V O C目標レベルを0.1％も上回り、かつ、剥離強度も従来工法によるものより24％向上した。したがって、接着剤フィルムのベース配合において十分に低V O Cを実現できた。

2-2 接着剤フィルムの開発

2-2-1 序論

開発された接着剤フィルム用配合は、スロットダイコータテスト機によって離型フィルム上に塗布を行い、接着剤フィルムを製造した。接着剤フィルムの厚み精度は加硫接着の接着力に大きな影響を与える。したがって、当テーマでは精度良く接着剤フィルムを製造する条件の確立を目標とする。具体的には、3種類の加硫架橋系（硫黄架橋、パーオキサイド架橋、アミン架橋）の加硫接着剤において、1) 塗膜の膜厚み精度をフィルム幅方向と長手方向で目標厚みの $\pm 1/10$ に収まるように、そして2) 接着剤フィルムそのものの剥離応力が100Pa以下を実現することを目標として開発に取り組み、目標を達成した。

2-2-2 実施内容

スロットダイコータテスト機(写真)は、ヘッドへ接着剤を供給して離型フィルムへ塗布する構造になっているが、塗布する接着剤量の調整はヘッドへ接着剤を押し出すエア圧力である。また、離型フィルムは送りローラーと巻き取りローラーによって巻き取られ塗布されたフィルムが乾燥炉へ入っていく仕組みになっており、この離型フィルムの送り速度も塗膜の膜厚み精度に大きく影響を与える。そこで、実験方法としては、3種類の加硫架橋系接着剤をそのエア圧力と離型フィルムの送り速度を変化させて幅方向は25cm（機械で塗布可能な最大幅）を1cm毎の厚みを、長手方向は58cmを4cm毎の塗膜厚みを測定した。この結果、膜厚みのバラつき（標準偏差）は1.075以内であり、目標としたフィルムの厚み公差 $1/10$ 以下に対してバラつきが7.2%となり、目標値を達成できた。



写真：スロットダイコーターテスト機

引張試験機（島津製オートグラフ）で測定を行ったところ、試作した接着剤フィルム強度は目標値1MPa以上あり、接着剤フィルムの離型フィルムからの剥離応力については、表2-2のような結果となり、目標とされる100Pa程度の剥離応力を実現した。

表2-2							
接着剤フィルム離型性(剥離応力)データ						【単位;Pa】	
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	平均	
A	100.5	100.7	100.8	100.8	100.1	100.58	
B	100	101.1	100.6	101	100.8	100.7	
C	100.8	100.2	100.4	101	100.9	100.66	
D	100.7	100.9	100	100.5	100.6	100.54	
E	101.1	100.1	100.2	101	100.4	100.56	
F	101	100.9	100.1	100.6	100.3	100.58	
G	100.1	100.4	100.5	100.9	101.1	100.6	
H	101.1	101	100.3	101.1	100.7	100.84	
I	100.6	100.9	100.1	100.4	100.4	100.48	
J	101	100.1	100.8	100.6	100.9	100.68	
K	101	100	100.7	100.3	100.8	100.56	

2-2-3 課題と対策

接着剤フィルムの開発の課題としてはエアー圧と離型フィルムの送り速度を如何に調整するかであり、更に生産性（コスト）の観点からも速度向上が求められる場合の接着剤成分の膜厚み精度を如何に維持するかが課題となる。その対策としては、エアー圧と離型フィルム送り速度のより高速での試作実験によるデータ解析が必要となる。

2-2-4 まとめ

当初掲げた目標値を問題なく達成し、最終的に公差、接着強度の目標値も達成できた。

特に、3種類の加硫架橋系接着剤をスロットダイコータテスト機で離型フィルムに塗布する際、塗布ヘッドへの接着剤の供給圧はエアー圧力と離型フィルムの送り速度によって制御されるので、エアー圧と離型フィルムの送り速度を変化させた試験の結果、エアー圧と膜厚みとの間には、ある一定の相関関係があることが分かった。また、接着フィルムの膜厚みは離型フィルムの幅方向と長手方向が目標としたフィルムの厚み公差1/10以下の範囲で入っており、ほぼ同様の精度を実現できている。さらに、接着剤フィルム強度1MPa以上の目標値を達成でき、更に離型フィルムとの剥離応力は100Pa程度であることが分かった。

第3章 離型フィルムの開発

中島ゴム工業株式会社

代表取締役社長

中島幹雄

開発部 部長

江口力人

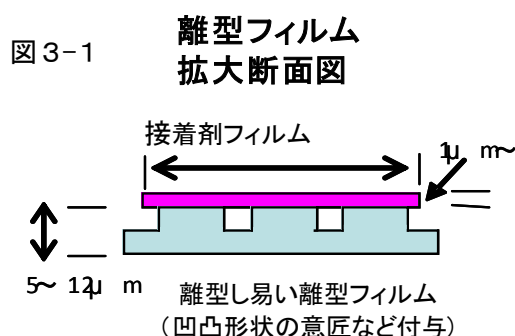
久留米高等工業専門学校 生物応用化学科 准教授 渡邊勝宏

3-1 離型フィルムの開発

3-1-1 序論

接着剤フィルムの離型フィルムに必要とされる機能としては、接着剤の塗膜をその表面に形成しやすいことと、接着剤の機能等に影響を与えないこと、そして金属へ熱転写（ラミネート処理）を行った後、離型フィルム上に接着剤の残滓が残らないことが要求される。また、目標として3次元形状の金属体への熱転写処理があり、その目標達成のためには離型フィルムに皺などがよることなく接着剤を綺麗に転写できる柔軟性が求められる。

また、更に今後の事業化のためには、コストが安いこと、そして再生（再利用）可能なことも必要となる。そこで、今般の研究では、図3-1の離型フィルムの概念を実現するべく、上述の機能を満たす離型フィルム材質の選定を行い、表面処理法の検討を行った。



3-1-2 実施内容

離型フィルムとして使用可能と考えられる10種類のポリマーの試験片に下記実験を行った。

- ①接着剤を筆にて塗布したときの塗布し易さ
- ②熱転写後の離型性
- ③MEK、キシレン、トルエン、メチルイソブチルケトン(MIBK) に浸漬した時の膨潤から耐溶剤性を検証
- ④耐熱性、再利用性、コストを検証（カタログデータより）
- ⑤試験治具を用いて屈曲性をテスト
- ⑥再生可能性
- ⑦コスト面

上記 7 点の実験結果を表 3-1 に示す。

表3-1

離型フィルム候補材料の検討

要求機能 樹脂	接着剤の 塗布性	離型性	耐溶剤性				耐熱性 (融点 °C)	屈曲 性	再生 可能 性	コスト
			MEK	キシレン	トルエン	MIBK				
□ ポリエステル	○	○	△	△	△	△	260～265	△	○	○
塩化ビニル	○	△	×	×	×	×	87～212	○	△	○
ポリビニルアルコール	○	△	×	△	×	×	150～230	△	△	○
ポリスチレン	○	△	△	×	×	×	100～200	△	△	○
ポリエチレン	○	△	○	×	×	×	110～141	△	△	○
ABS	○	△	○	×	×	×	80～255	△	○	○
ポリプロピレン	○	△	△	△	△	△	168～186	△	△	○
ポリアミド	△	○	○	○	○	○	220～350	×	△	×
フッ素樹脂	×	◎	◎	◎	◎	◎	220～350	×	△	×
ポリブチレンテレフタレート	○	◎	△	△	△	△	260	○	△	△
●無機薬品に対する抵抗性は、試料の外観の変化・液の汚染の程度・および物性の変化を重視して決めた。 ◎=優：全く、あるいはほとんど影響がない。 ○=良：若干の影響はあるが、条件により十分使用に耐える。 △=可：なるべく使わない方がよい。 ×=不可：激しい影響があるため、使用に適さない。 ●有機の油・溶剤に対する抵抗性は、試料を室温で48時間浸漬して重量変化率を測定し、下記に従って分類した。 ◎:重量変化率10%以下 / ○:重量変化率11～30% / △:重量変化率31～100% / ×:重量変化率101%以上										

接着剤フィルムに対して離型性を有し、また耐熱性など必要とされる機能を有すると考えられるポリエステルフィルムなどの各種フィルム上にスロットダイコーターテスト機を用いて接着剤フィルムを塗布し、塗布し易さを検証した。

- 1) 出来上がった接着フィルムを金属に加圧加熱ラミネーターを用いて熱転写を行い、離型フィルムとしての評価を行うことで、接着剤フィルム用離型フィルムの候補材料となるフィルムの選定を行った。
- 2) 離型フィルムの表面にブラストで $5 \mu\text{m} \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲で表面粗度を変えるマット処理を行った。

離型フィルム用材質としては、接着剤の塗布性、離型性、耐溶剤性、耐熱性、屈曲性、再生可能性、コスト面からの検討（表 3-1）に加えて、実際の熱転写性試験結果（表 3-2）から平面金属体用にポリエステル（PET）そして3次元金属体用にポリブチレンテレフタレートが有力であることが分かった。

表3-2

離型フィルム候補材のコータ処理性

要求機能 樹脂	接着剤の塗布性	熱転写
□ ポリエステル	○	○
塩化ビニル	○	△
ポリビニルアルコール	○	△
ポリスチレン	○	△
ポリエチレン	○	△
ABS	○	△
ポリプロピレン	○	△
ポリアミド	△	○
フッ素樹脂	×	◎
ポリブチレンテレフタレート	○	◎

○:接着剤の弾きがなく滑らかに塗布できる。
△:接着剤の弾きはないが表面に薄く斑が出来る。
× :接着剤が弾いて塗布できない。

3 - 2 離型フィルムの離型性評価

3 - 2 - 1 序論

本事業で開発した接着剤フィルムを離型フィルムに塗工し、接着部品の金具へ転写するために、離型性の良好なフィルムの開発を検討する。

3 - 2 - 2 実施内容

各種フィルムの中でゴムの成型温度での耐熱性があり、相手金属への転写が容易な離型フィルムの評価を行った。フッ素樹脂フィルム、PP フィルム、TPX フィルム、PET フィルムを中心に検討を行った。フッ素樹脂は軟化点が高いため真空成型時のフィルム成型できず不適と判断した。PP や TPX などのオレフィン系のフィルムは、接着剤に含まれる有機溶剤のキシレンやトルエンで膨潤し、シワが発生する。また乾燥温度を 100℃ 以上にすると、フィルムが軟化し、塗工機の張力で伸びてしまうため、これらも不適と判断した。

パイプ形状での内筒への伸展においては、延伸 PET では、平面の転写は可能であるが、円筒形状では適応しない。

以上の離型フィルムの検討結果から、PET 系フィルムが最適と判断された。

そこで、ポリエステル系の 3 種のフィルムについて各種表面処理による離型性の評価を行った。前述の離型性能の検討結果から、特殊ポリエステルフィルムに特定のマット処理を行ったものは、平面、3 次元形状金属体に対して離型性の課題を解決できた。更に、特定なオレフィン系の表面処理（離型滑材）を特殊ポリエステルフィルムに塗布することにより更なる離型性の改善が可能になった。他方、接着剤フィルムの接着剤成分には粘着性が高いものがあり、その離型フィルムの表面処理としては特定のマット処理では不十分であった。そこで、更なる離型性の向上のためには滑材が有効であることが分かった。特に、その滑材は熱転写時の温度により架橋する性質があり、接着剤成分への移行がないためシ

リコンやフッ素を主成分とする一般の離型剤より接着性能への悪影響は無い。

なお、事業化のためにはキャリアである離型フィルムの低コスト化は必須である。

特に、今までの検討の中で問題となるのは下記 2 つの問題がある。

- 1) 接着剤フィルムに必要で最適な仕様を有するポリエステルフィルムは調達困難で高価である。
- 2) 無延伸タイプのポリエステル (PET) フィルムのため表面処理や塗布が難しい。

この問題の解決法としては、まずは再生 PET を混練したフィルムを用いることを検討した。

接着剤フィルムの長期保存性については試験の結果、25℃、湿度 60%、90 日間での耐久性、90℃×10 分の加熱で熱変性がない等目標値を達成できた。

3-2-3 課題と対策

今後の課題としては更なるコスト削減と離型性能の向上を検討する必要がある。

3-2-4 まとめ

3次元形状への熱転写を検討した場合には、離型性と離型フィルムの伸びが重要であり、その 2 点で評価を行った。この結果、滑材で表面処理を行った延伸 PET フィルムが非常に有力であることが分かった。また、接着剤フィルムは実用的な水準 (25℃、湿度 60%、保管期間 90 日間後) 長期保管後も剥離応力は不変であること、90℃×10 分の加熱で熱変性しないことも明らかとなり、更に目標とした 100Pa 以下の剥離応力も達成できた。また、コストについても目標値である製造コスト 20 円/m²を達成した。

第4章 新接着工法の開発

中島ゴム工業株式会社

代表取締役社長

中島幹雄

開発部 部長

江口力人

4-1 接着剤フィルム製造技術の開発

4-1-1 序論

本事業では、接着剤フィルムを製造するにあたり、フィルム加工工程でのスロットダイコーターテスト機の製造条件の最適化と加工限界における精度確認を行う。目標としては1)フィルム製造速度 $100\text{cm}^2/\text{min}$ 以上、2)厚み公差 $\pm 1/10$ 、3)接着剤フィルムコスト $\yen 117/\text{m}^2$ 以下を可能にする接着剤フィルム製造条件の確立とした。

4-1-2 実施内容

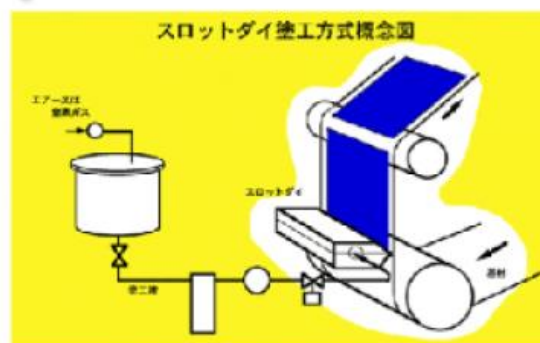
スロットダイコート加工方法について

(1) スロットダイの基本原理

図4-1



塗工試験用
コーター



スロット
ダイ原理

スロットダイコーターとは、図 4-1 のポンチ絵に示すとおりである。タンクの中の接着剤はダイまで完全密閉なので、タンクから供給される接着剤は 100%塗液として供給されるため、溶剤（VOC）の飛散が全くない。そのため、作業員への健康障害がなく、大気飛散による塗液のロスがなく、接着剤の供給液の粘度変化もない。したがって、塗工厚みは、塗液の供給量とフィルム基材の送り速度によって決まる。塗液の供給量は、塗液タンク内のエアーストックの調整とエアーストックバルブの調整で決まる。フィルム基材の送り速度は、ライ

ン速度と同じで、直接影響する因子である。また、スロットダイコート方式は密閉構造のため、異物混入のリスクも排除出来て信頼性が向上する。塗工デザインもベタ塗り以外にストライプ塗工や、パターン塗工も自由である。比較的、中、高粘度の塗液に適しており、厚膜から薄膜まで幅広く対応できる。

(2) 供給エア圧と厚み精度の関係調査

ある一定の塗工速度において、供給エア圧を変化させ塗工膜厚の変化を塗工幅方向で調査した。目標の厚みの $15\ \mu\text{m}$ を塗工するためには、供給エア圧の最適値があることが明らかとなった。また、有効塗工幅の 20cm において、ほぼ厚み精度 $\pm 1.5\ \mu\text{m}$ 以内に抑えることが出来、目標としたフィルムの厚み公差 $1/10$ 以下の値を達成することが出来た。

フィルム長さ 55m について長さ方向の厚みバラツキについて調査を実施した。ばらつき幅は、目標厚み $15\ \mu\text{m}$ に対して、 1.028 から 1.045 のバラツキ幅で平均ばらつき幅は、 1.04 ミクロンであった。

(3) スロットダイコーター塗工検討のまとめ

スロットダイコーターテスト機の塗布速度をある範囲で変化し、目標膜厚みに対して $\pm 1/10$ での接着剤フィルムの膜厚みを実現することができた。

- 1) 接着剤フィルム膜厚み $15\mu\text{m}$ の場合は最適なエア圧を見出し、バラつき $1.035 \sim 1.040\ \mu\text{m}$ を実現した（目標としたフィルム厚み公差 $1/10$ 以下）。
- 2) 1) の場合の塗布速度は目標速度を上回った。

4-1-3 課題と対策

接着剤フィルムの開発の課題としてはエア圧と離型フィルムの送り速度を如何に調整するかということであり、更に生産性（コスト）の観点から速度向上が求められた場合、接着剤成分の膜厚み精度を如何に維持するかが課題となる。その対策としては、エア圧と離型フィルム送り速度のより高速での試作実験によるデータ解析が必要となってくる。

4-1-4 まとめ

- 1) 接着フィルムの膜厚み精度・塗布速度条件については、目標を達成できた。

フィルム塗工速度が最適な条件下では、目標厚みである $15\ \mu\text{m}$ をバラツキ幅 $\pm 1.5\ \mu\text{m}$ で塗工することが出来た。

- 2) コストについて、乾燥皮膜接着剤膜の面積 $1\ \text{m}^2$ を $15\ \mu\text{m}$ の膜厚みで塗布するのに必要な接着剤量は、固形分 25% として、液で 18g 必要である。

接着剤の購入単価を $\yen 2,000/\text{kg}$ （少量購入価格）とする。 18g の接着剤のコストは、下塗り、上塗りの2回塗布なので、下記の計算により、 72 円となる。

$$18\text{g} \times \yen 2,000 \div 1,000 \times 2 \text{（上塗、下塗）} = \yen 72 / 1\ \text{m}^2 \cdots \cdots \text{A}$$

$1\ \text{m}^2$ の接着剤を塗工するために必要な離型フィルムは、購入単価 $20\text{円}/\text{m}^2$ として計算する。

離型フィルム：¥20/m²（今後の研究によって変動）・・・B

製造コストとしては、労賃＋減価償却＋その他を考慮して、¥300,000/8h とすると 1 分当たり ¥625 となる。1 分で塗布できる面積を将来的に中量産機で見積もり 100 m²/min と見積もる。1 m²あたりの労務費関係は、6.25 円となる。

$$¥625/1 \text{ 分} \div 100 \text{ m}^2 = ¥6.25 \dots\dots\dots C$$

総コストは、A+B+C=¥98.25 となり、目標コストの 117 円/m²を下回る数値が試算できた。

以上のコスト計算を用い、従来法の全体コストと経理比率から新接着工法の製造コスト削減効果を検討したところ(図 5-8 参照)、従来より 10%以上削減できることが示された。

4-2 複雑形状（3次元形状）に対応できる真空ラミネート成形技術の開発

4-2-1 序論

本事業では、3次元形状金属体への接着剤フィルムの応用と実車評価用防振ゴムの試作と接着剤フィルムの熱転写条件における接着剤粘弾性の変化と接着力の相関関係の解明を行う。

4-2-2 実施内容

自動車用防振ゴムに用いられる接着部品は、ブッシュ(図 4-2)などを代表に、3次元形状がほとんどである。これらの 3次元構造のブッシュなどは、高さと外径が各種あり、それぞれの自動車の足回り部位にて寸法が決められている。ブッシュの外筒の内面には接着剤が塗工される。現状の塗工方法は、スプレーガンの先端を細いパイプ状にして、先端に数箇所のノズルの穴をあけて、噴霧塗布している。自動塗装が多く、パイプを回転させながら、前後に動かして接着剤塗装を実施している。内筒の外周部分には、接着剤が塗装される。この場合は、内筒を回転させて、通常のスプレーにして塗装するのが一般的であるが、塗装効率化をめざして、ロールコーティングをしている工程もある。

これらの、接着剤塗装は、下塗り接着剤と、上塗り接着剤の 2 度塗り工程が必要であり、それぞれの工程の後で、50℃から 80℃程度で、約 10 分から 20 分の乾燥工程が必要である。このような、接着剤塗装加工工程を行っている自動車部品の製造会社は、日本全国に数十社から数百社あり、接着剤の有機溶剤の飛散による、作業者の影響や、相当量の VOC が大気へ放出されている。

図 4-2 ブッシュ

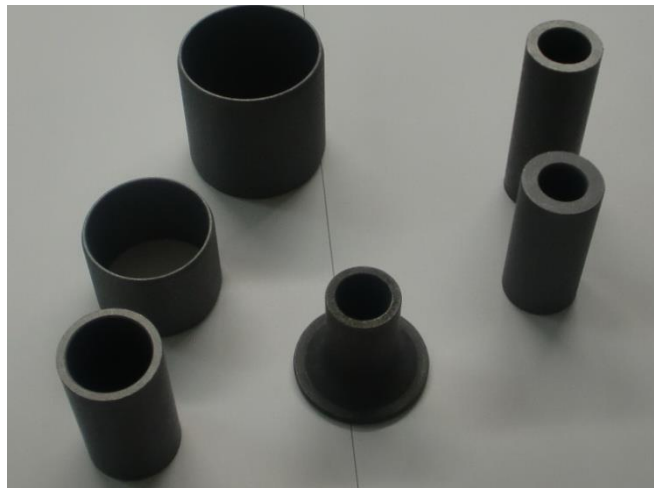
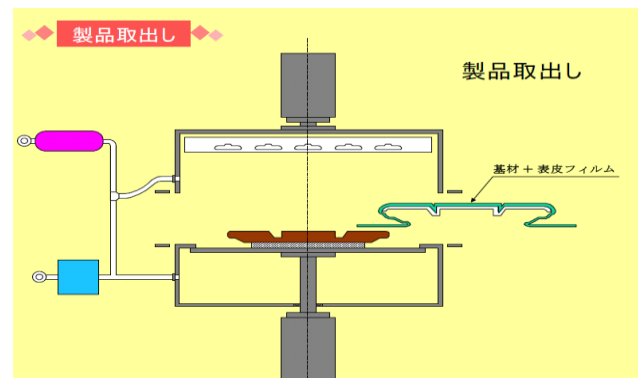
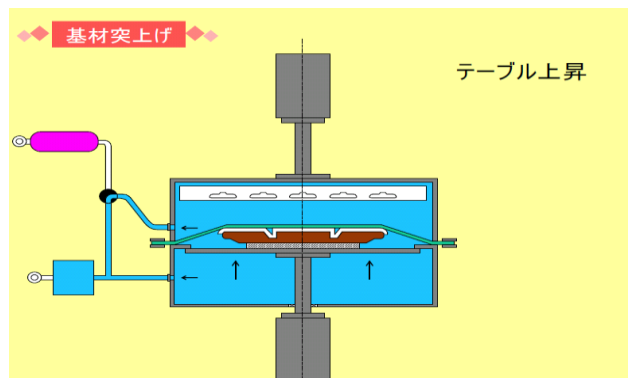
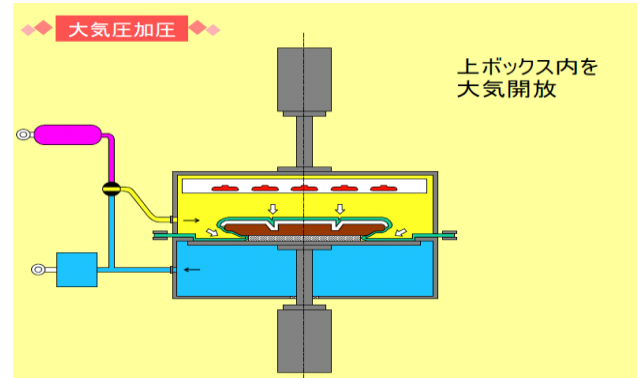
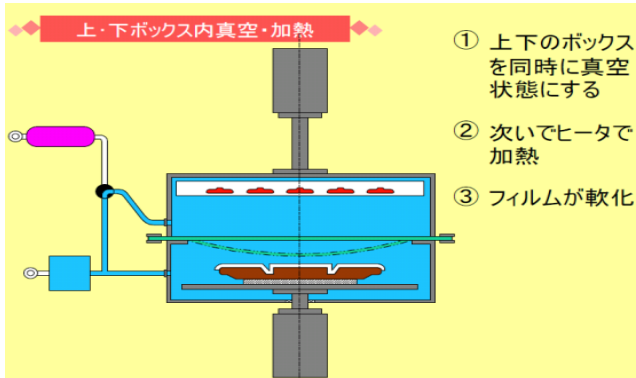
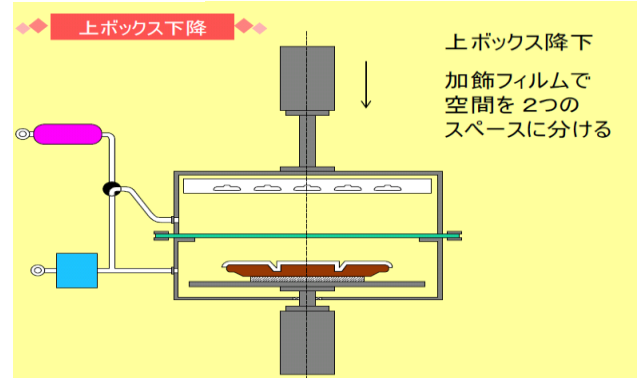
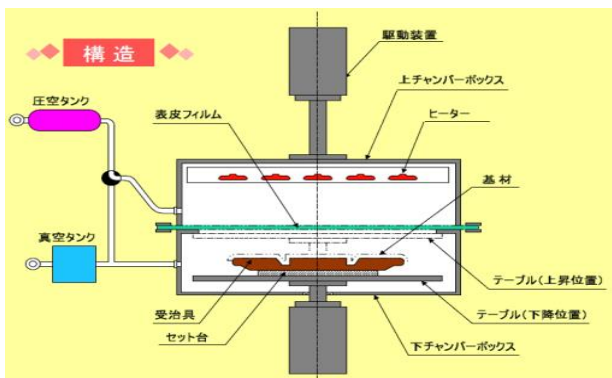


図 4-3 真空ラミネート法

PCT/JP2013/007008



（１）真空成型法の原理

図 4-3 に示すように真空チャンバーの中に接着フィルムを転写したい金属基材を設置する。次に、中央に接着剤フィルムを置き、真空漏れがないように周囲を密閉する。下のチャンバー室と上のチャンバー室を同時に真空にする。次に、上チャンバーの上部にある赤外線ヒーターで接着剤フィルムを加熱する。接着剤フィルムが軟化する温度で、金属基材を上昇させ、接着剤フィルムに接触させる。そのときに、上チャンバー室を真空状態から大気圧に戻す。さらに、上チャンバー室に、エア圧で加圧する。この場合、3 気圧まで加圧する。このときに、軟化した接着剤フィルムは、金属基材に密着する。金属基材に密着した接着剤フィルムを、金属基材と一緒に真空成形機から取り出し、室温に戻す。室温に戻ったら、フィルムをはがし、接着剤膜が金属基材に転写していることを確認する。図 4-4 に導入した真空成型ラミネータの外観写真を示すが、この真空成型法は以下の利点が考えられる。

- 1) 通常の真空成形機と違い、金型に穴をあけない。
- 2) 円筒形などへの全円周のラミネートが可能
- 3) 円筒形内径側へのラミネートが可能

図 4-4 真空成型ラミネータ外観



(2) 新真空成型ラミネート法

これまでの真空成型ラミネート方式の限界としては、内径 (D) と長さ (L) 寸法の比が 1 より大きいものや複雑な形状のものについては接着剤フィルムを大きく変形させる必要があり、非常に困難である。そこで、このような 3 次元形状に対しては、接着剤フィルムに加工を行い、真空ラミネートを行う。これにより、接着剤フィルムに掛かる 1 cm^2 当たりの圧力を高めることで転写を強固にスムーズに行うことができ、大きな変形をしないために接着剤の膜厚みも均一である。また、キャリアとなる離型フィルムも大きな変形を必要としないタイプにすることでフィルムの調達が容易となり、コスト削減につながると考えられる。

(3) 接着フィルムの粘弾性特性と熱転写条件との関係

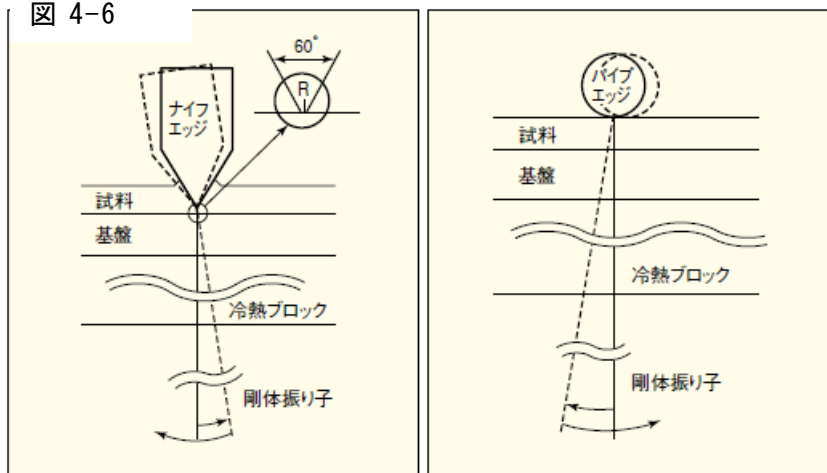
剛体振り子試験機の外観（装置写真）を図 4-5 に、原理概要を図 4-6 に示す。



図 4-5 装置写真

下図 4-6 のとおり、フィルムの表面にナイフエッジもしくはパイプエッジの振り子を置き、各温度雰囲気での振り子の自由減衰と周期を測定して、フィルムの粘弾性特性を測定する装置である。

図 4-6

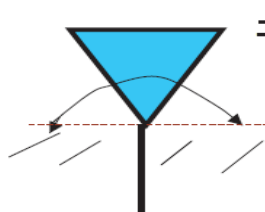


原理について、まとめた概要図（図 4-7～4-11）を以下に示す。

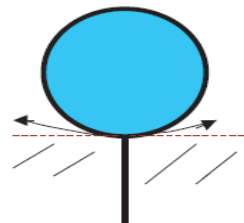
図 4-7

何をする装置？ 振り子って何？

- 簡単には、
 1. 振り子の自由減衰振動で試料の物性や粘性情報を評価できる装置。
 2. 振り子は、その支点部で2種類のエッジを使い分けて振らせます。



エッジタイプ

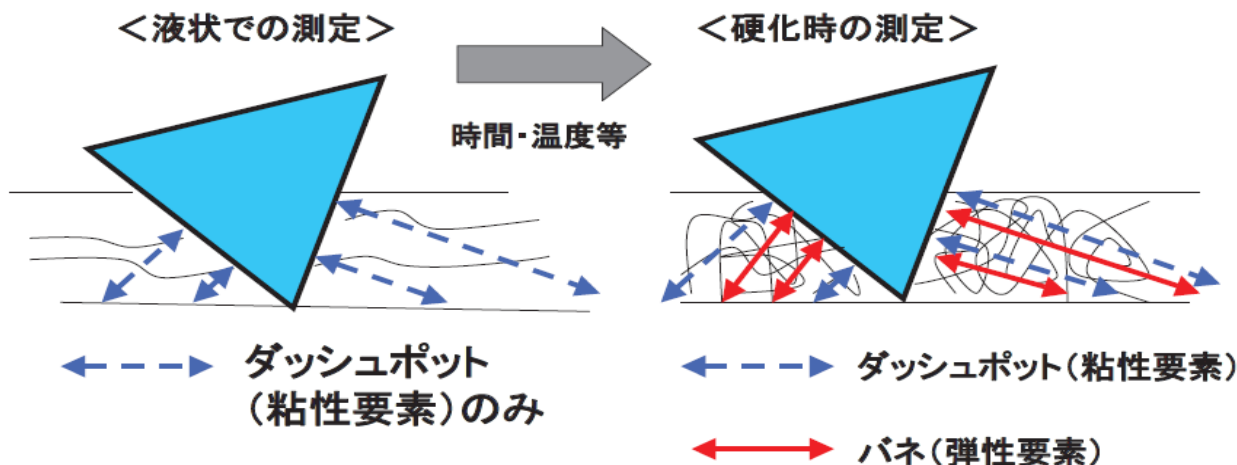


丸棒タイプ

図 4-8

エッジタイプの振子で何を測定し何が分かるのか？

- ・ 振れの対数減衰率(Δ)と周期(T)を測定する事で



硬化する過程と、どの程度橋架けしたかが評価できる。

自由振りの減衰の速度を対数減衰率 ($\tan \delta$ に相当する) として図 4-9 に示した式にて各測定点毎に算出する。試料温度を昇温させながら、対数減衰率をグラフにプロットすると接着剤フィルム毎に固有のピーク温度が確認できる。この対数減衰率のピーク温度は、接着剤フィルムのガラス転移点に相当するもので、接着剤がガラス状領域からゴム状領域に変化する温度と判断される。接着剤フィルムがゴム状の領域になると、粘性が発生し、このガラス状領域を超えると、金属面への転写が可能になると考えられる。

図 4-9

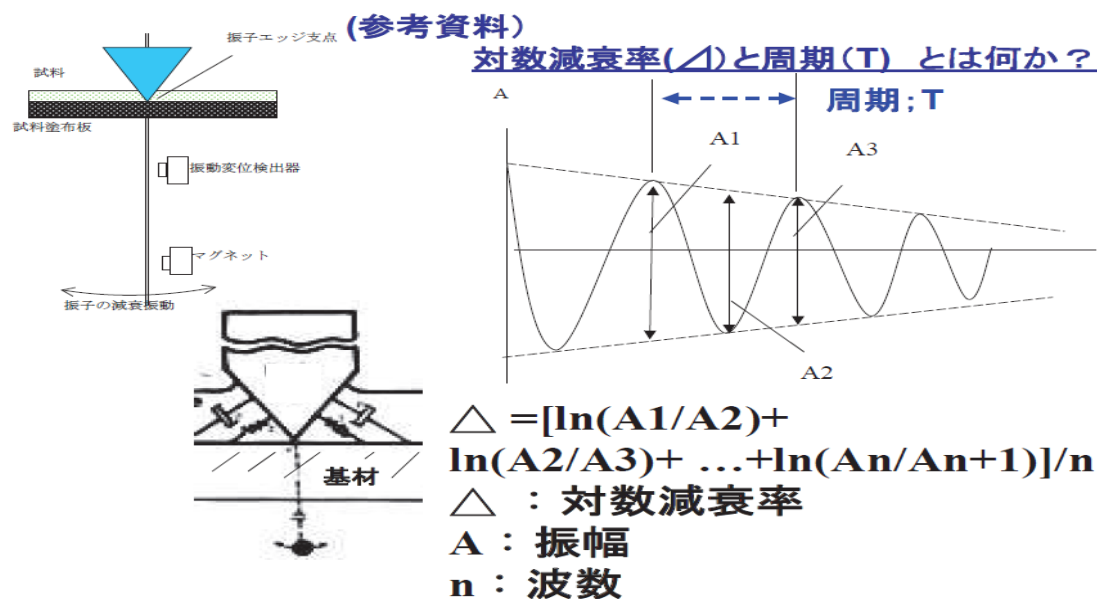


図 4-10

丸棒タイプの振り子で何を測定し何が分かるのか？



横軸に温度をパラメーターとして、

A、完成膜上で丸棒を振らせ、対数減衰率を測定する事で、動的粘弾性装置で温度分散測定した場合の、Tan δ に相当するカーブが評価でき、膜の T_g 点も分かります。

横軸に温度や時間をパラメーターとして、

B、粘性ある素材上で丸棒を振らせ対数減衰率を測定する事で、粘性とその感温性評価もできます。

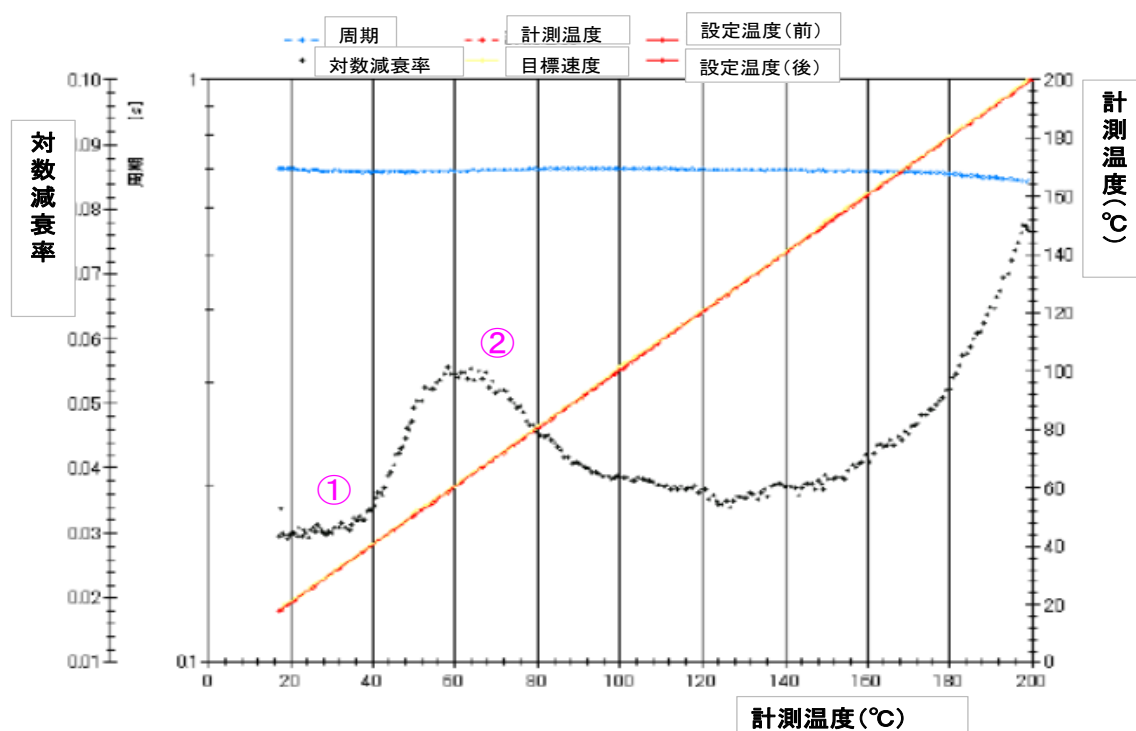


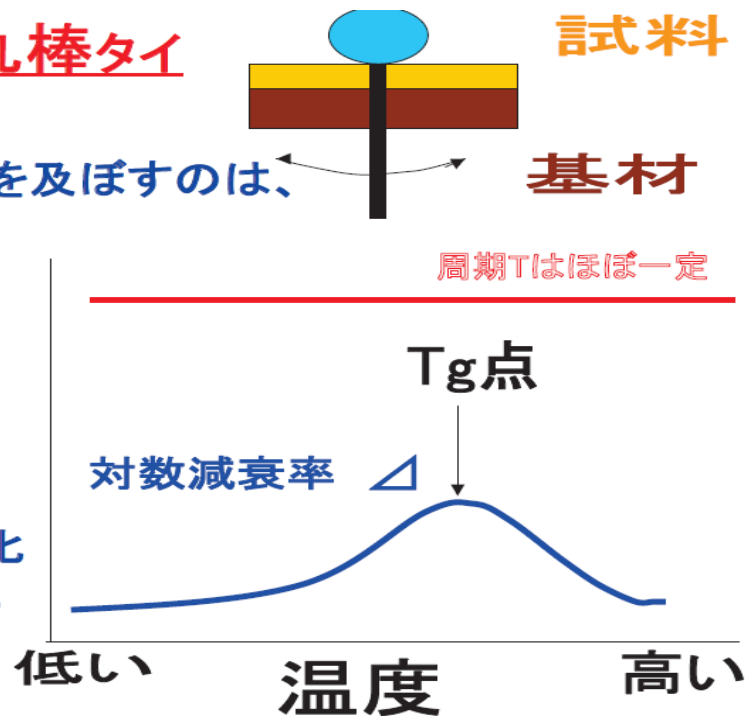
図 4-11

A.完成膜上での丸棒タイプ測定原理

振子の振れに影響を及ぼすのは、

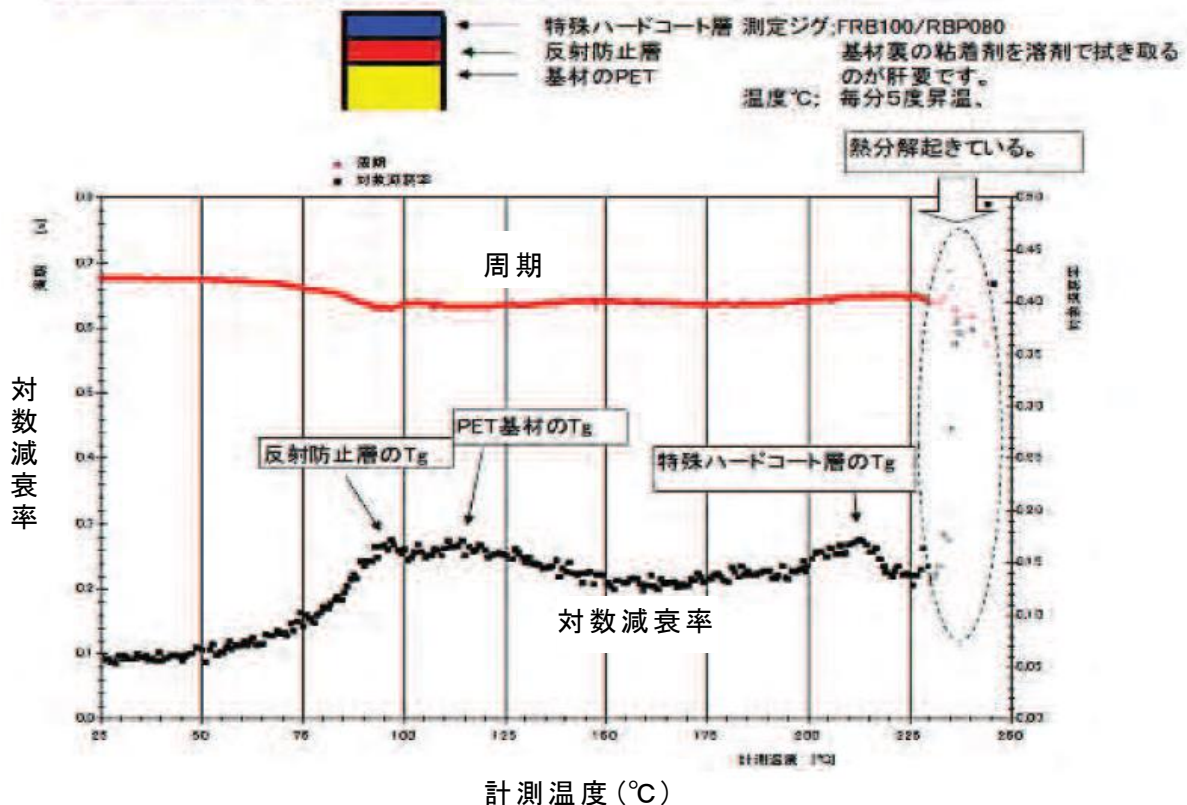
- 1、 空気抵抗、
 - 2、 ころがり摩擦、
- です。

ころがり摩擦の原因は内部摩擦として対数減衰率で表され、その変化はTan δ に相当します。



(A.丸棒タイプ測定例)完成膜上の測定(物性モード)

スマートフォン用 画面保護フィルムのTg(ガラス転移点)測定



この剛体振り子試験機を使用し、接着剤フィルムの厚みの違いについて、加熱温度による粘弾性の特性変化等の情報を調査し、最適なフィルム厚を決定した。

4－2－3 課題と対策

3次元形状も金属体への転写には、接着剤の種類と形状によってまだ解決すべき多くの課題がある。そこで、更に多くの試作実験を繰り返して転写条件を検討していく必要がある。

4－2－4 まとめ

真空成型ラミネート法の問題点としては 1) 接着剤の種類（特に低粘度のもの）によっては金属の芯との密着が良くないことや 2) L/D比が 1.0 より大きく、接着剤フィルム（離型フィルム）の大きな変形が必要なものは部分的な剥がれが起き易いことがあり、これらの問題の解決方法としては、接着剤フィルムの接着剤層厚みを $20\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ とすることで転写性を向上させ、加えて接着剤フィルムに特殊な加工を施してからラミネートを行うことが有効である。また、接着剤フィルムの粘弾性特性が剛体振り子試験機にて解析することが出来て、熱転写条件への条件推定に活用できることが分かった。

第5章 新接着工法による防振ゴムの開発

中島ゴム工業株式会社

代表取締役社長

中島幹雄

開発部 部長

江口力人

福岡県工業技術センター

化学繊維研究所 化学課

浦川稔寛

木村太郎

内山直行

井手誠二

繊維技術課

大崎徹朗

5-1 材料試験による防振ゴム性能の評価（研究項目④-1）

5-1-1 序論

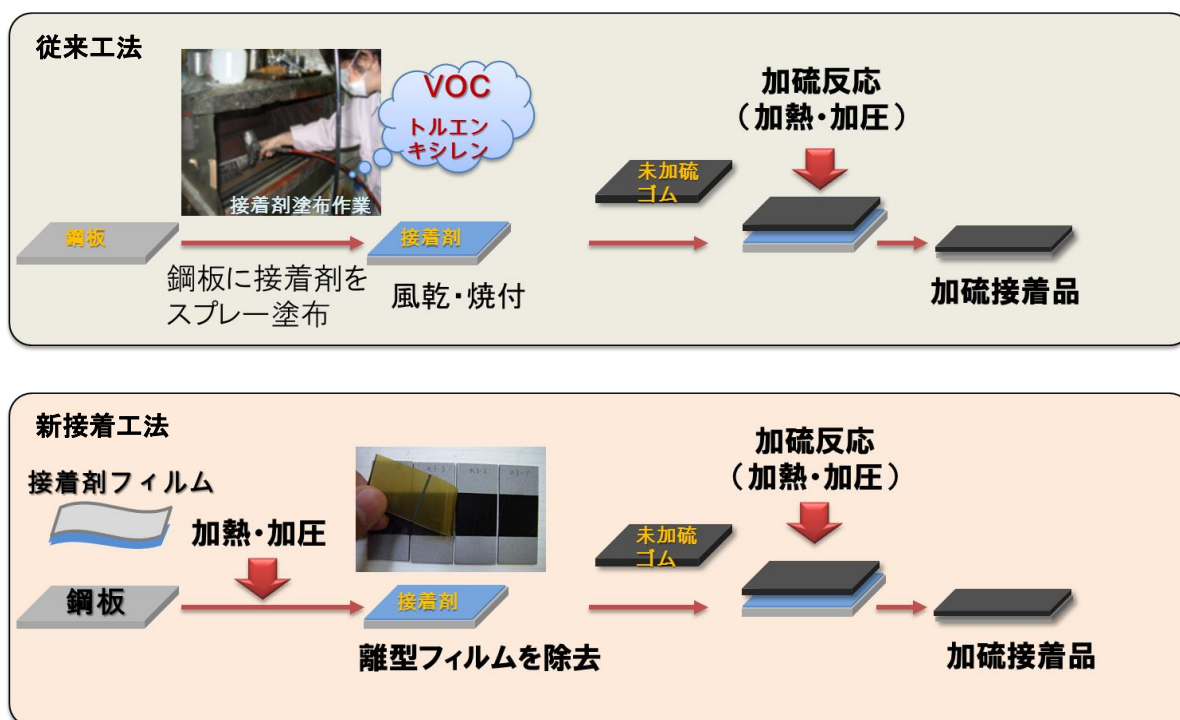


図 5-1 加硫接着における従来工法（上）と新接着工法（下）

本事業では新たに開発検討を行った「新規接着剤フィルム」を用い、従来の加硫接着工法の問題点である揮発性有機化合物（VOC）排出を大幅に抑制可能な新接着工法の確立を目的として、防振ゴム製造をターゲットとした課題解決を目指している（図 5-1）。

防振ゴムは一般的にゴムおよび金属等の異種材料同士を接着剤を介して加硫接着反応により強固に接着させた複合製品である。また、この加硫接着操作を繰返してゴム－金属の積層構造とすることで高い剛性と振動減衰性を兼ね備えた製品

も製造されている。

防振ゴム製造諸条件において、ゴム-金属間の加硫接着工程は、製品の品質管理や長期安定性において重要な位置を占めているが、現状方法は接着剤塗布工程について問題点も指摘されている。はじめに、接着剤塗布工程の多くはスプレー塗布法で行われるのが一般的である。作業は自動化設備が導入されている場合もあるが、少量多品種の製品に個別に対応する場合、煩雑かつ非効率で危険も伴う作業員による塗布作業が必要となる。特に接着剤膜厚の違いによる品質や接着性能のばらつきを抑えるため、ムラの無い均一な接着剤塗布を行う必要があるため、作業員には熟練した技術が要求される。したがって、技術レベルの高い熟練工の確保が課題であるが、団塊世代の大量退職と期間雇用従業員増加等の社会背景もあり、技能の高い人員確保は困難な状況となっているため、より簡便な接着技術が求められている。

一方、接着剤塗布工程においては VOC の大気中への放出も大きな問題となっている。多くの一般的な加硫接着剤は、それを溶解・分散するために溶剤が用いられており、接着剤塗布作業および作業後の乾燥工程において、作業現場内に大量の VOC が放出されており、作業環境上の改善が望まれている。また、放出された VOC は局所排気設備を通じて大気中に放出されているため、地球環境の観点から非常に環境負荷が高い工法であり、環境問題に繋がる事も課題となっている。

そのため、VOC 排出問題に対して、2004 年に大気汚染防止法改正が行われ排出量削減目標が設定された。この目標値を達成するため、産業界では接着剤使用量の削減や工程見直し、VOC の無害化処理設備の導入等の対策を重ねて排出量削減の目標値は達成された。しかしながら、近年の大気汚染物質に対する環境負荷軽減への社会的機運の高まりから、更なる排出抑制を図るための業界団体向け自主行動指針を厳格化する動きもある。したがって、前回の対策で既に相当量の VOC 排出削減を行っているにも関わらず、なお一層の削減が必要とされることが予想されるため新たな対策を急ぐ必要があるが、特に小規模施設では、VOC 無害化処理設備等の導入にはコストも多額であることから対策がやや遅れているのが実状である。

そこで、加硫接着技術における従来工法の対する上記の問題の解決を図るため、我々は開発した新規接着剤フィルムを用いた新接着工法の開発を本事業において検討している。本章では、新接着工法の適用により得られたゴム-金属の接着材料について試験評価を行ったので、得られた成果について以下に報告する。

5-1-2 実施内容

(1) 新規接着剤フィルムの調製

接着剤フィルムの調製は、厚さ約 100 μ m の離型フィルム上へ、上塗り接着剤、および下塗り接着剤を順次塗工して調製した。接着剤フィルムの調製は、中島ゴム工業においてスロットダイコーターテスト機を用いて行った。

(2) はく離強度評価試料の調製

評価用鋼板は幅：25mm±0.1mm および長さ：60mm±1mm、厚さ：1.5mm±0.1mm の JIS K6256-2 に規定される鋼板を使用した。新接着工法による加硫接着強度評価用試料の調製は、新規接着剤フィルムを幅 25mm の短冊状に調製し、鋼板のほぼ中央に幅 25mm および長さ 25mm となるようにセットし、加圧加熱処理をする事で鋼板上へ接着剤フィルムを加工した。また、対照試料として用いる従来工法試料の調製は、鋼板中央部 25mm×25mm 以外の部分をマスキング後、鋼板上に下塗り接着剤をスプレー塗布して乾燥させた後、上塗り接着剤を同様にスプレー塗布・乾燥させた後、マスキング部分を除去することで評価試料を得た。

未加硫ゴムとの加硫接着は、接着剤フィルムおよびスプレー塗布方法で調製した各々の接着剤処理鋼板と未加硫ゴムを加硫反応させて評価試料を得た。

接着剤フィルムによる加硫接着による試料調製の様子を図 5-2 に示す。

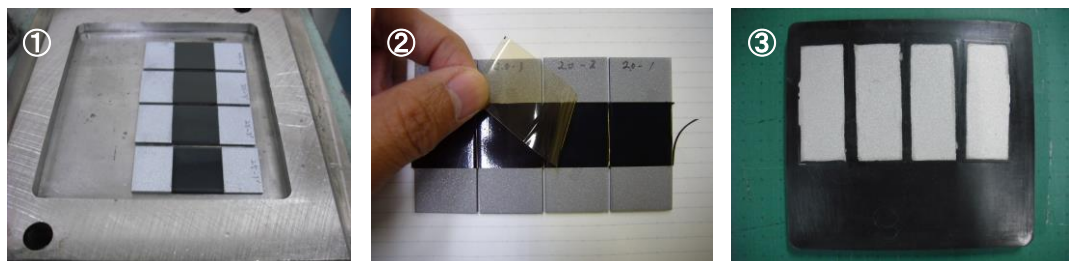


図 5-2 接着剤フィルムによる加硫接着

- ① 接着剤フィルムと鋼板を加圧・加熱処理による接着剤層の形成
- ② 離型フィルムの除去（金属表面にゴム接着剤層が露出）
- ③ 鋼板の金属界面に形成させたゴム接着剤層とゴムの加硫接着

(3) 加硫接着強度評価

加硫接着試験片の接着強度評価は JIS K6256-2 に規定される引張試験「90° はく離強さ」により行った。評価機器は、株式会社エー・アンド・デイ製 引張試験機 TENSILON RTC-1350A 型を使用した（図 5-3）。



図 5-3 90° はく離強度評価の様子

(4) 新規接着剤フィルムを用いて接着したゴム-鋼板の断面観察

試験片は、はく離強度試験用試料と同様の方法で調製した試料を断面方向に切断し、ゴム-接着剤-鋼板の接着界面を露出させて調製した。接着層断面観察は、株式会社日立ハイテクノロジーズ製 S-4800 型 走査型電子顕微鏡を用いて行った。また、この接着断面領域における硫黄元素の濃度分布は、株式会社島津製作所製 EPMA-1600 型 X 線マイクロアナライザーにより行った。

5-1-3 実験結果

(1) 接着剤フィルムとスプレー塗布の加硫接着強度

新規接着剤フィルムの加硫接着強度を従来方法であるスプレー塗布品と比較する実験を行った。接着剤転写後の評価鋼板の外観を図 5-4 に示す。

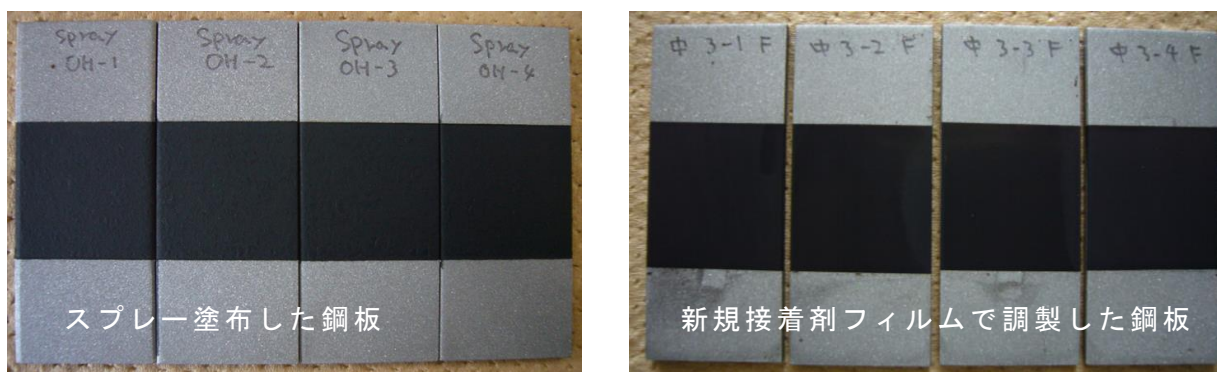
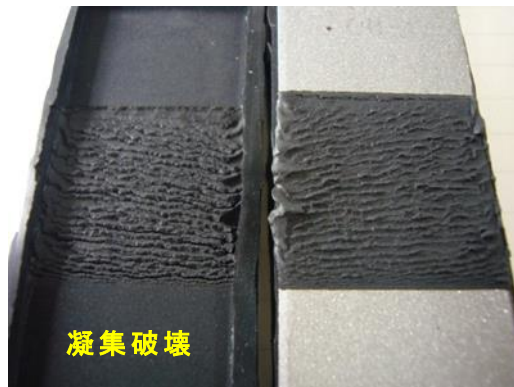


図 5-4 接着剤を加工した評価用鋼板

新規接着剤フィルムを用いて接着剤を転写した鋼板は離型フィルムを除去しても、鋼板からの接着剤剥がれ等の不具合は起こらなかった。転写において加熱加圧処理を行うため、鋼板と接着剤が反応して強固に接着しているものと考えられる。

続いて、各々の鋼板を未加硫ゴムとの加硫接着を行い、はく離強度試験用試料を調製した。調製した試料のはく離強度評価結果を図 5-5 に示す。

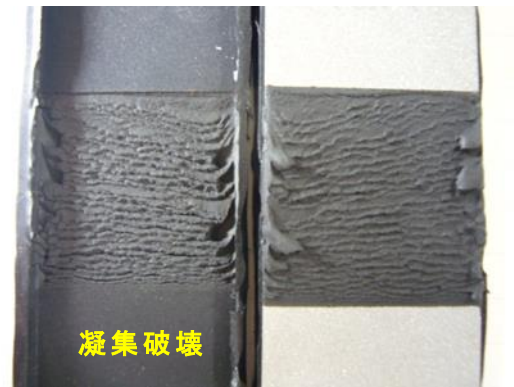
スプレー塗布調製試料



はく離強度

18.8 MPa

新規接着剤フィルム調製試料



19.7 MPa

図 5-5 はく離強度評価結果

評価の結果、新規接着剤フィルムを用いて調製した加硫接着試料の破壊界面は、従来工法であるスプレー塗布試料と同様、接着剤層から層間とはく離する事なく、ゴム部分の凝集破壊を呈した。また、はく離強度についても従来法と同等の強度を示し、新規接着剤フィルムを用いる加硫接着技術は従来のスプレー塗布法と同様に高い接着機能を有している事が確認された。

(2) 新規接着剤フィルムを用いて接着したゴム-鋼板の断面構造と硫黄元素分布

新規接着剤フィルムを介してゴムと鋼板を接着した加硫接着試料の接着層断面を切出し、走査型電子顕微鏡 (SEM) により接着箇所の微細構造について直接的に観察を行った (図 5-6)。

走査型電子顕微鏡による観察の結果、接着剤成分である上塗り剤 (接着剤層 1) および下塗り剤 (接着剤層 2) がゴム-鋼板界面双方へ接着されている状態を確認できた。特に鋼板界面のブラスト処理による凹凸部分へ接着剤成分が浸透している様子が明瞭に観察でき、フィルム状の接着剤成分においても投錨効果を発現し、この様な接着形態がはく離強度の強化に寄与しているものと考えられる。

次に、同試料断面部分を接着層断面領域における硫黄元素の濃度分布測定を X 線マイクロアナライザー (EPMA) により行った。試料断面の硫黄分布測定結果を図 5-7 に示す。

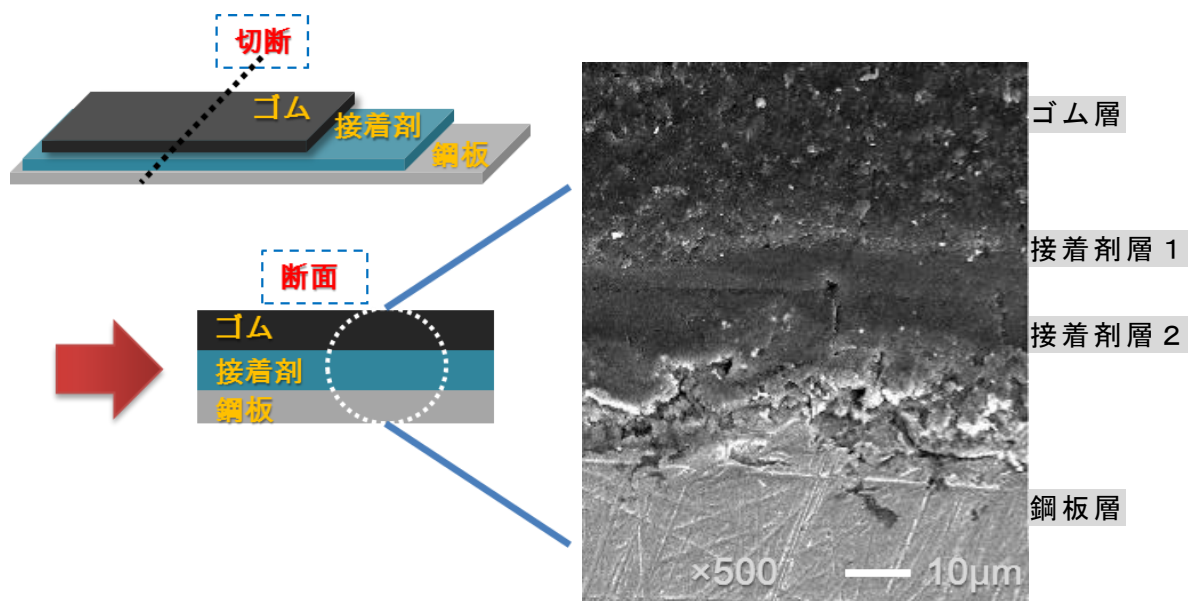


図 5-6 ゴム-接着剤-鋼板間の接着断面（×400 倍）

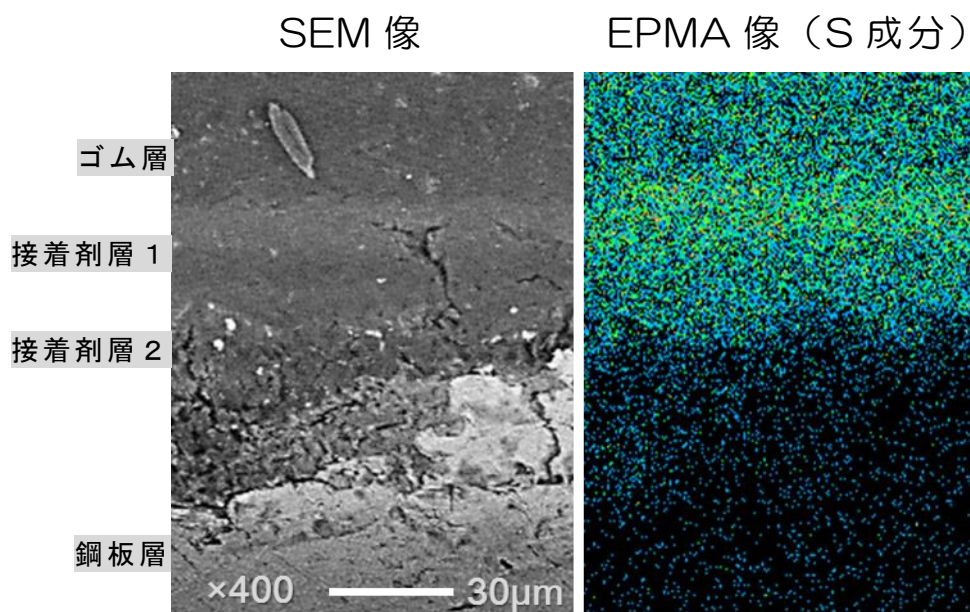


図 5-7 ゴム-接着剤-鋼板間の接着断面の S 濃度分布

測定の結果、上塗り剤の接着剤層 1 とゴムの境界部分に特に硫黄濃度が高くなる領域が見られ、接着断面において硫黄元素の濃度分布に偏りが生じている事が明らかとなった。一方、加硫接着反応においては、未加硫ゴムに含まれる硫黄成分が加硫反応中に接着剤層への移動する現象が見られることが報告されており、

今回の実験結果もその現象を支持するものと考えられる。したがって、本事業において開発した新規な接着剤フィルムを用いるゴム-金属間の加硫接着においては、はく離応力の発現だけでなく、ゴム-接着剤間の反応場においても、これまで常法とされてきた接着工法と変わらない反応形態により接着が行われており、接着性能が従来法と同様に担保できる事が明らかとなった。

5-1-4 まとめ

新規接着剤フィルムの接着性能について、加硫接着試料のはく離強度評価を既存のスプレー方法と比較して行った。その結果、新規接着剤フィルムを用いて調製した加硫接着物は、従来方法と同様の接着強度を示した。また、はく離状態はゴム部の凝集破壊を示し、接着剤層からの剥がれは発生しなかった。

新規接着剤フィルムを用いた加硫接着断面の観察から、接着剤がゴム-鋼板界面双方へ接着された状態を確認した。併せて、接着面の硫黄濃度分布を確認したところ、ゴム部の接着界面付近に硫黄濃度の偏在化が確認され、加硫接着が進行している事が確認された。

5-2 防振ゴム製造と性能・コストの評価（研究項目④-2）

5-2-1 開発目的と目標

接着剤フィルムを自動車防振ゴムが量産に用いられているゴム材料と金属を用いて防振ゴムを製作し、実車規格で評価を行い、現行工法以上の性能を発揮できることをデータによって明らかにする。目標としては、1) 接着強度と防振特性が従来工法以上、2) 防振ゴムの製造コストを現行工法比で30%以上削減することである。

5-2-2 評価の方法

評価の方法としては、代表的な自動車メーカーの評価基準を用いて専門評価機関において評価を行った。コストについては、大手自動車用防振ゴムの実際のコストをベースに試算を行う。

5-2-3 課題と対策

量産車用防振ゴムの評価規格は、防振ゴムメーカーにとって最高機密に属するものであり、それらの企業との守秘契約を交わした上での評価となり、弊社1社での対応では限界がある。今後は、代表的な防振ゴムメーカー3社とアライアンスを組みながらより深く研究開発を行っていく必要がある。

5-2-4 まとめ

- 1) 接着剤フィルムを用いた自動車用防振ゴムはその実車基準の評価において現行工法を上回る性能を達成している。

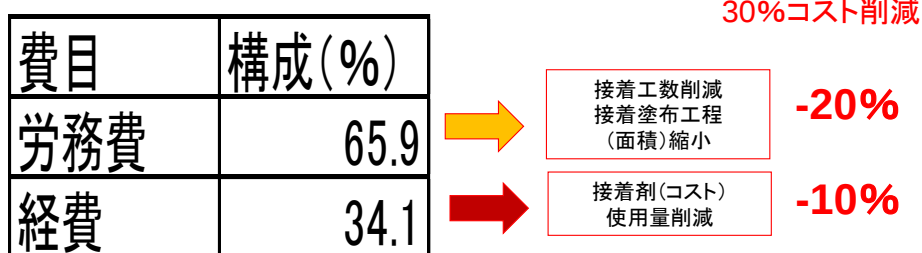
- 2) 接着剤フィルムを用いた自動車用防振ゴムの製造コストは現行工法に比して 30% の原価低減を実現している（図 5-8 を参照）。

図 5-8

接着剤フィルムと自動車防振ゴムコスト

防振ゴム製造工程コスト

・材料費と管販費を除いたコスト内訳



※代表的な3社のデータの平均値から推計

最終章 全体総括

全体総括

当事業は3年間にわたり計画どおり全ての目標を達成することが出来た。当事業には2つの超えるべき大きなブレークスルーがあった。1つは、化学合成によってフィルム化可能な加硫接着剤を作り出すことと、2つ目は出来た接着剤フィルムを如何に3次元形状の複雑な金属に転写するかということであった。特に事業化を見据えた場合、下表に示すように3次元形状に対応できる真空ラミネート成形技術の開発と防振ゴム製造と性能コストの評価が重要なテーマであったことが分かる。当事業において、画期的な真空ラミネート技術が開発できたことは事業の成功に非常に大きな意義があった。

事業テーマ間の技術的相互関連性				◎: 関連が非常に大きい ○: 関連が大きい		
	①-2	②-2	③-1	③-2	④-1	④-2
①-2 接着剤フィルムの開発 (中島ゴム工業㈱ 化学繊維研究所)			◎			
②-2 離型フィルムの評価 (中島ゴム工業㈱ 久留米高専)	○		○	◎		
③-1 接着剤フィルム製造技術の開発 (中島ゴム工業㈱)	○					
③-2 複雑形状(3次元形状)に対応できる 真空ラミネート成形技術の開発 (中島ゴム工業㈱)		◎	◎		◎	◎
④-1 材料試験による防振ゴム性能の評価 (中島ゴム工業㈱ 久留米高専)	○		○	◎		◎
④-2 防振ゴム製造と性能・コストの評価 (中島ゴム工業㈱ 久留米高専)	◎	◎	◎	◎	◎	

また、その技術を完成させるのに重要だったのが、離型フィルムの開発である。数多くある樹脂フィルムの中から試作・実験により、ポリエステルフィルムを選定し、しかも3次元形状に応用するために大きな熱変形ができる延伸処理をしていないフィルムを選んだ。更に、その表面にマット処理とアルキド樹脂のコーティング

を行うことで、3次元金属体への熱転写を可能にした。

今後の予定

今後は、この事業で開発された接着剤フィルムを早期に事業化すべく、以下の表の観点から、各サブテーマの継続研究を続けていく。

研究テーマと事業化の関係

◎: 関連が非常に大きい
○: 関連が大きい

実施内容	コスト	性能 (防振特性、 耐久性)	応用可能 分野	ハンドリング	エコ性
①-2 接着剤フィルムの開発 (中島ゴム工業㈱ 化学繊維研究所)	◎	○	○		
②-2 離型フィルムの評価 (中島ゴム工業㈱ 久留米高専)	◎		◎	◎	○
③-1 接着剤フィルム製造技術の開発 (中島ゴム工業㈱)	◎	○	○		
③-2 複雑形状(3次元形状)に対応できる 真空ラミネート成形技術の開発 (中島ゴム工業㈱)	◎	◎	◎	◎	
④-1 材料試験による防振ゴム性能の評価 (中島ゴム工業㈱ 久留米高専)		◎	◎		
④-2 防振ゴム製造と性能・コストの評価 (中島ゴム工業㈱ 久留米高専)	◎	◎	◎	◎	◎

平成 2 5 年度 戦略的基盤技術高度化支援事業
加硫接着工程で V O C を排出しない新規接着剤フィルムおよび
新規接着工法の開発

研究開発成果等報告書

平成 2 6 年 3 月

委託者 九州経済産業局
〒812-8546 福岡県福岡市博多区博多駅東2-11-1

委託先 財団法人 福岡県産業・科学技術振興財団
〒814-0001 福岡県福岡市早良区百道浜3-8-33
TEL 092-832-1301 FAX 092-832-1309