金型の汚染と洗浄に関する最近の動向

山口 幸一

Recent Trends for Mold Staining and Washing of Stained Mold

Koichi YAMAGUCHI (Kansai Rubber Technical Training Course, 50-9 Aramoto-kita, Higashiosaka, Osaka 577-0011, Japan)

Rubber molds are widely used in the rubber industries, and the mold staining has been an important subject for a long time. This review describes the identification of the causes of mold staining, improvement of mold staining, mold releasing agent, and the washing methods of stained mold. Especially, improvements of anti-staining has been introduced by means of techniques related to rubber, various compounding ingredients, such as new material in place of zinc oxide, mold materials and the surface treatment of mold, such as coating of ceramics, nano-composite, fluoro resin and modification by ion. It has been confirmed that the suitable surface of stainless mold is obtained with increased flatness and larger contact angle of water. Various washing methods are introduced.

Key Words : Mold Staining, Surface Treatment, Contact Angle, , Mold Releasing Agent, Stainless Mold

1. はじめに

ゴム工業において、加硫・成形工程での金型汚染や型離れ不良は古くからの課題であるが、ナノテクノロジー、高度分析機器による分析評価、シミュレーションなどの先端ゴム関連技術が発展する中で、その対策は立ち遅れている。

金型汚染が発生すると次のような問題が生じる。

- ・ゴム用金型の汚れ(耐金型汚染性)
- ・ゴム加硫物の不良
- ・ゴム加硫物の金型からの型離れ(離型性)不良
- ・加硫, 成形工程の自動化への障害
- ・汚染されたゴム用金型の洗浄が不可欠
- ・ゴム用金型の交換などによる加硫, 成形工程の時間ロス
- ・洗浄するために複数のゴム用金型が必要, コスト高

その対策のために, 汚染原因・要因の解明, 金型汚染メカニズムの解明, それに伴う防止技術, 洗浄技術などがあり, 金型汚染や型離れによる不良を起こさないゴム材料, 各種配合剤, 金型, 金型表面処理技術などの開発, および環境を考慮した仕上がりが良好で, 傷の付かない金型洗浄技術の開発が求められている。

金型汚染の原因(表1)¹⁾, それに伴う汚染防止技術については報告されており, とくに金型汚染防止技術は表2²⁾に示すようにゴム・配合剤, 素練りから混練, 加硫までの加工, 離型剤, 金型の設計・表面処理に関する方法がある。

また, 汚染された金型は洗浄されて使用されている。

ここでは, 最近の金型汚れ防止として金型表面処理, 離型剤, および洗浄技術に関する技術動向を紹介する。

2. 金型汚染の原因と防止

2.1 ゴム, 配合剤

ゴムの加硫・成形は150～210℃で行われており, 温度

表1 金型汚染の原因

・ゴム(分子量, 触媒など)	・加硫系
・各種配合剤	・高温時でのゴムの機械的強度
・加硫条件(温度, 時間)	・接着剤
・発泡剤	・防着剤
・水の水質(離型剤用, 洗浄水)	・離型剤
・金型表面の粗さ	・金型の材質, めっき材
・金型の設計	・金型の表面処理
・金型の温度	・金型の大きさ
・作業環境	・混練の加工手順, 温度, 湿度, 時間
・金型洗浄(洗浄度)	・その他(練り生地の放置状態, 金型の放置・管理状態)

山口 幸一；(株)日本ゴム協会関西支部関西ゴム技術研修所所長(自宅) (〒663-8113 西宮市甲子園口3-9-2)。昭和46年大阪市立大学大学院博士課程修了, 工学博士。同年, 兵庫県立工業試験場入所。平成16年退職, (財)ひょうご科学技術協会をへて, 平成19年現職に至る。専門は, ゴム材料, 金型, 接着技術。日本ゴム協会元会長, 現在評議員。

表2 金型汚染防止技術

・ゴムの改善	・加硫剤，促進剤などの加硫系の改善
・配合剤，充てん剤の改善	・ブルーム，ブリード防止剤の添加
・加硫条件と管理	・高温時のゴムの機械的強度の改善
・ブレンドによる改善	・接着剤の種類，塗布方法，塗布量
・防着剤の改善	・外部塗布形離型剤の選択，塗布方法
・水質の改良と除去	・内部充てん形離型剤の配合
・加工場所の環境	・加硫，成形機器の選定
・加硫，成形工程の連続性	・混練機器，工程の改善
・金型素材	・金型の設計(流れ，バリ)
・金型の表面処理(イオン注入)	・金型の被覆処理(めっき，セラミックス，フッ素樹脂)
・金型の表面処理，被覆処理の適正化	
・金型の洗浄方法と管理	

表3 ゴム配合剤一覧

配 合 剤	配 合 目 的	種 類
加 硫 剤	架橋	ジエン系ゴム：硫黄，有機硫黄化合物，有機過酸化物，アルキルフェノール樹脂 EPM，シリコーンゴムなど：有機過酸化物 CR，CHR，フッ素ゴム，アクリルゴムなど：ポリアミン，金属酸化物
加硫促進剤	架橋反応促進	硫黄加硫：アミン類，チウラム類，チアゾール類
加硫促進助剤	促進剤の活性化	硫黄加硫：金属酸化物と脂肪酸
スコーチ防止剤	早期加硫防止	芳香族有機酸，ニトロソ化合物
補 強 剤	強さなどの向上	カーボンブラック 超微粉シリカ(ホワイต์カーボン) 樹脂類
充 て ん 材	体積増加，経済性	炭酸カルシウム，クレー，その他
軟化剤，可塑剤	軟化，耐寒性付与，経済性	バインタール，石油系油，DOP，DHP (NDR)
粘 着 剤	粘着性付与	アルキルフェノール樹脂，石油樹脂，ロジン
し ゃ く 解 剤	素練り(分子量低下)	ペンタクロロチオフェノールの Zn 塩など
老 化 防 止 剤	酸素，オゾン，金属イオンなどによる劣化の防止	芳香族アミン類，フェノール類
着 色 剤	着色	顔料，染料
硬 化 剤	硬さ上昇	フェノール樹脂，ハイスチレン樹脂など
発 泡 剤	発泡体製造	ジニトロソペンタメチレンテトラミンなど
分 散 剤	配合剤の分散	脂肪酸
離 型 剤	金型からの離型性改善	内部充てんタイプ
接 着 増 進 剤	接着力の強化，耐腐食性の改善	有機コバルト塩，Hisile-Resorcinol-Hexa methylenetetramine (HRH)

が高いほど汚染が発生し易く，180℃以上で汚染が激しくなる．さらに，射出成形では射出圧力が高くなるほど汚染し易くなることが知られている³⁾．また，ゴムの構造，特性と金型汚染原因，改善には次の関係がある．

- ・ゴムの化学構造
 - ：金型表面と密着し易いほど汚染し易い
- ・ゴム分子中のハロゲン
 - ：含まれるほど汚染し易い
- ・ゴム分子中の二重結合
 - ：含まれるほど熱劣化し，汚染し易い
- ・ゴムに含まれる成分(低分子量化合物，乳化剤など)
 - ：含まれるほど汚染し易い
- ・ゴムの分子量
 - ：大きいほど汚染しにくい
- ・ゴムの加硫挙動
 - ：シャープな加硫(加硫が始まると一気に進む)ほど汚染が改善
- ・ゴムのムーニー粘度

- ：大きいほど離型性がよい
- ・ゴムのブレンド
 - ：特定の高分子材料のブレンドで汚染が改善

生産性向上に適応した高品質アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)が開発されており⁴⁾，非常に優れた物性バランスで，従来のNBRに比べて加硫速度が速く，シャープであることから，金型汚染も従来よりは改善される．また，クロロプレンゴム(CR)に塩素化ポリエチレン(CM)をブレンドすることでCRの金型汚染が改善されている⁵⁾．とくに，CMを未加硫で混入することが望ましく，ロール粘着性も改善される．これは未加硫CMの吸油性で汚れを吸収することによると考えられる．

ゴムには加硫剤，加硫促進剤，充てん剤，老化防止剤，可塑剤など表3に示す各種配合剤を配合しており，加硫・成形してゴム製品を生み出している．一般に，金型汚染の堆積物は，硫黄，酸化亜鉛，加硫促進剤，加硫促進助剤，老化防止剤などに起因する 경우가多く，金型の曇り現象は，

可塑剤、軟化剤、ワックス、白色充てん剤などに起因する場合が多い。これらゴム配合剤による金型汚染について、配合剤自体が金型表面に出て汚染の原因となる場合と、加硫反応などによって配合物から生成したものが原因となっている場合とがある。とくに、配合剤は保管時の吸湿、凝集などによって分散不良を起こすことが知られており、保管時に吸湿、凝集した配合剤の分散不良が汚染の原因となり、またゴムとの相溶性が悪く、ブリード、ブルームするものが汚染を起しやすい。加硫促進剤、可塑剤、酸化亜鉛などが原因となるものが報告されている。

この配合剤による金型汚染の改善には、次のような方法がある。

- ・シャープな加硫系
- ・金型汚染を起こさないあるいは少ない配合剤
- ・ゴムに対する相溶性のよい配合剤
- ・ゴムへの分散性を高める(配合剤の保管、混練技術)⁶⁾
- ・ブルーム抑制剤の配合⁷⁾

加硫速度が遅くなれば未加硫状態のゴムが金型へ粘着し易いことから、金型を汚染する傾向が出てくる。加硫速度が速すぎると過加硫となり伸びの低下が生じ、型離れが悪

くなるが、加硫速度が速く、シャープであればブルーミング、ブリードを抑えることができる。このことから金型汚染防止には図1⁸⁾に示すようにスルフェンアミド酸による加硫のようにシャープな加硫系が好ましい。

水素化NBR(HNBR)の過酸化物加硫の成形工程では、金型汚染による金型離型性の悪化が原因で、離型時のクラック、汚れの製品への転写などの不良が多発している。この改善として、ムーニー粘度が57.5~150(100℃)好ましくは130~150の範囲のHNBRを使用し、ステアリン酸亜鉛、ラウリル酸亜鉛などの脂肪酸金属塩を2種類以上、または脂肪酸金属塩とその他の加工助剤、滑剤を2種類以上で1~5部、有機過酸化物を3~10部配合することで達成される⁹⁾。これによって金型汚染が目立つまでのショット数が20~50から200~500になる。

酸化亜鉛は金型汚れの要因の一つであることは古くから知られており、ゴム配合物中の酸化亜鉛の量を減らすことは金型汚染の減少に有効であるとされている¹⁰⁾。配合されている酸化亜鉛が加硫時に硫黄と反応して硫黄錯体を形成するとされており¹¹⁾、その反応は酸化亜鉛表面から起きることが明らかにされている(図2)¹²⁾。また、ゴム中に硫化亜鉛の微結晶が存在することが見出されている。さらに、金型汚染した金型表面に生じた汚染物に硫化亜鉛が存在することが明らかにされている。これらのことから硫化亜鉛が汚染の発生に関与していることが示唆される。従って、金型汚染を防止するためには酸化亜鉛の配合量を減らすことが考えられる。しかし、酸化亜鉛は加硫助剤、酸化防止機能もあると言われ、現実の問題として配合から酸化亜鉛を減らすことは困難である。最近、酸化亜鉛を使用しなくても配合したと同等の物性が得られる酸化亜鉛に代わるジアミンとステアリン酸の反応物(MFA)を使用した配合系(表4)¹³⁾が発表され、この技術を活用した汚染防止が注目される。

図1 各種加硫系での加硫曲線

図2 酸化亜鉛表面の吸着した硫黄 (FE-TEMマッピング像)

表4 酸化亜鉛およびMFAによるスチレン・ブタジエンゴム加硫物の物性

	ZnO/TBBS	MFA/TBBS	MFA	ZnO/MFA	ZnO/MFA
H_S ShoreA	67	63	62	62	60
M_{25} (MPa)	1.2	1	1.1	1	1
M_{50} (MPa)	1.8	1.4	1.6	1.5	1.4
M_{100} (MPa)	3.4	2.4	3	2.6	2.4
M_{300} (MPa)	17.7	13.7	15.4	14.1	12.3
T_B (MPa)	21.3	22.3	23.2	23.3	15.8
E_B (%)	345	428	413	440	357
T_R (N/mm)	37	39	40	39	42
CS 72h/23℃ (%)	6	4	8	8	10
CS 72h/100℃ (%)	35	27	37	33	39
老化試験後 72h/100℃					
M_{25} (MPa)	1.7	1.3	1.5	1.5	1.4
M_{50} (MPa)	2.8	2.2	2.6	2.4	2.1
M_{100} (MPa)	6.2	4.8	6	5	4.3
M_{200} (MPa)	15.9	14.3	—	13.9	—
T_B (MPa)	16.6	15.6	11.5	16.4	10.2
E_B (%)	203	212	155	229	185

2.2 金型素材，金型表面処理

金属素材について，通常，S55Cなどの材料を切削加工し，そのまま金型として使用するか，金型表面の仕上げ加工後硬質クロムめっき，セラミックス被膜処理，フッ素樹脂被覆などの表面処理(表5)¹⁴⁾を施した金型が使用されている．しかし，これらの金型でも金型表面に汚染物が堆積するなど金型汚染が起こり，型離れの不良になり，洗浄が必要になっている．

新しい金型素材として，析出硬化系ステンレス鋼としてマルテンサイト，オーステナイトまたはオーステナイト・フェライト組織のいずれかの組織に銅元素またはアルミニウム元素を添加した材料が報告されている¹⁵⁾．金型素材に使用するとゴム製品の製造時における金型汚染の発生を低減し，金型洗浄を大幅に改良することができる¹⁵⁾．ブチルゴムの圧縮成形，射出成形で，これまでの金型では80回程度で洗浄が必要であるが，これは1,000回成形でも金型汚染が認められず，この間金型洗浄が不要であった．

金型の表面処理には各種金型表面処理(表6)¹⁶⁾があり，

表5 現在施されているゴム用金型の表面処理

金型の金属材料の表面処理	採用企業(%)
硬質クロムめっき処理	34
研磨，鏡面仕上げ	18
ブラスト処理	15
窒化処理	8
フッ素樹脂コート	7
各種めっき処理(電気，無電解など)	6
セラミックコート	4
(SiC, SiN, TiN, TiC, CrN, DLC, アルミナなど)	
複合めっき処理	3
アルマイト処理(アルミニウム合金)	2
フッ素樹脂(埋め込み)処理	1
その他(焼き入れ，黒皮のまま)	1

表6 各種金型表面処理技術

(1) セラミックコーティング処理	・物理蒸着処理(PVD法)(100～500℃) ・化学蒸着処理(CVD法)(800～1100℃) プラズマ蒸着法(90～700℃) ・ゾル-ゲル法 ・その他
(2) ポリマーコーティング処理	・フッ素樹脂処理 ・離型剤処理 ・その他
(3) めっき処理	・電気めっき ・無電解めっき ・無電解複合めっき ・その他
(4) 化学処理	・窒化(イオン，軟，ガス窒化など) ・侵蝕
(5) 表面焼入れ処理	
(6) 機械的処理(ブラスト処理など)	
(7) プラズマ処理	
(8) イオンビーム照射処理(イオン注入)	
(9) 溶射処理	
(10) 硬質アルマイト処理	
(11) 熱処理(アルミナ化)	

セラミックス被覆，フッ素樹脂被覆，めっき，窒化，イオン注入などの表面処理が実施されている．

鋼鉄，銅，真鍮などの金属表面(アルミニウムと炭化タングステンを除く)に対し電気化学的に厚さ8～15μmでコーティングする金属表面処理法(Vickersil)が開発されている¹⁷⁾．このコーティングのモルホロジーはち密なジュール構造であり，従来の硬質クロムめっきと比べ，耐腐蝕性・耐摩耗性に優れ，硬度は2倍以上あり，溶融樹脂・ゴムと付着しにくく，金型汚染が少ないため，成形品の生産性が向上する．エチレンアクリルゴム製Oリングの金型への付着やフルオロシリコンゴム製シールの成形への有効性が実証されている．

タイヤトレッド成形用のアルミニウム製金型について，ナノコンポジットによる接着性のない金型コーティング法(Kraiburgナノコンポジットコーティング法)が開発されている¹⁸⁾．金型表面をシランカップリング剤で前処理した後，ゾル-ゲル法によりナノコンポジットのコーティング層(厚さ2～4μm)を形成する．その表面はフッ素化ナノ粒子により接触角が大きく(表7)，はっ水性となっている．この結果，各種ゴムの加硫・成形で優れた耐金型汚染性，離型性を示し(表8)，成形品の不良率はほぼ0%に低下し，離型剤の使用は少なくて済み，金型洗浄サイクル時間は最大3倍まで延びる．これらの効果はタイヤや産業用ゴム部品の金型にも当てはまる．金型表面の接触角が大き

表7 ナノコンポジットコーティング膜の表面特性

	ナノコンポジット	PTFE	シリコン
表面張力(mN/m)	18-22	17-22	17-22
接触角(水)(deg)	103-107	109-113	111-113
接触角(ヘキサン)(deg)	55-58	56-60	51-54
膜厚(μm)	2-4	>20	>20
マイクロスクラッチ試験			
引っ掻き強度(MPa)	181-184	80-103	50-53
最大侵入深さ(μm)	20-25	26-31	52-62
表面粗さ(Ra)(μm)	2.9±0.2	1.3±0.2	0.3±0.2

表8 ナノコンポジットコーティング膜の各種ゴム加硫・成形での評価

ゴム	製品	成形方法	評価	
Q	リング	圧縮	離型性が良い	効果有り
CR	ジャバラ製品	圧縮	金型が錆びない	効果有り
EPDM	ベタルゴム	圧縮	離型性が良い	効果有り
SBR	リング	射出	極めて離型性が良い	効果有り
NBR	履物底	圧縮	離型が悪く，擦り取る	効果無し
EPDM	車体製品	射出		効果有り
EPDM	創造製品	射出	2倍改善	効果有り
EPDM	創造製品	射出	変更，改善が必要	効果無し
EPDM	印刷部品	圧縮	僅かな汚れ	効果有り
NR		圧縮	ブラシで取り除く	効果無し

Q：シリコンゴム，CR：クロロプレンゴム
EPDM：エチレン・プロピレンゴム
SBR：スチレン・ブタジエンゴム，
NBR：アクリロニトリル・ブタジエンゴム
NR：天然ゴム

くなり、疎水性になり、かつ硬くすることで効果が表れていると考えられる。

ゴム用金型の表面処理として、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)、炭化クロム(CrC)¹⁹⁾、および窒化クロム(CrN)¹⁹⁾のコーティングが優れていることが報告されている。CrCは化学気相成長法(CVD法)で金型表面に成膜され、離型性が極めて高く、耐食性に優れ、耐酸化性も750℃までと優れた性能を有するコーティング膜である。フッ素ゴムの加硫・成形において、硬質クロムめっきでは毎回離型剤の塗布が必要であるが、CrCコーティングでは36回まで離型剤を塗布することなく連続加硫・成形可能である。また、CrNは物理気相成長法(PVD法)で金型表面に成膜され、離型性が極めて良く、耐食性に優れ、耐酸化性も750℃まで使用可能な優れた性能を有するコーティング膜である。

無機フィラーを含む液状フッ素ゴムの射出成形において、ゲートにDLCにより表面処理することで、金型ゲートの摩耗が少なくなることにより金型耐久性が増し、離型性も向上する²⁰⁾。これで、製品の品質が向上し、金型交換頻度が減少することからコストダウンが可能となる。

これまで行われた表面処理で金型汚染に対する評価は長所、短所があるが、その中でも金型汚染防止、離型性の改善には次の表面処理が有効である。

- (1) セラミック処理(CrN被覆、ナノコンポジット被覆など)¹⁹⁾
- (2) イオン注入(硬質クロムめっき面への窒素、フッ素イオン注入など)²¹⁾

問題点：装置が高価である

- (3) フッ素樹脂処理(フッ素樹脂被覆、フッ素樹脂の埋め込み処理など)²²⁾

問題点：耐久性、再コーティング性

これら金型の表面処理において、表面の特性と汚染性との関係は、水に対する接触角、表面硬度と汚染度との関係²³⁾から接触角が大きくなるほど、表面が硬くなるほど汚染が少なくなる。また、水に対する接触角、平滑さとの関係²³⁾から接触角が大きく、表面が平滑になるほど汚染が少なくなることが明らかにされている。これらの関係から、金型汚染が起こりにくい、起こらない金型表面としては、接触角が大きいほど、すなわちはっ水性になるほど、表面がより平滑であるほど、また表面硬度が硬いほど摩擦係数が小さく滑り易くなるほど金型汚染が少なくなり、離型性が改善されることが推察された。具体的な表面処理には、CrN被覆、イオン注入による改質、ナノコンポジット被覆、耐久性を改善したフッ素樹脂被覆が適している。

セラミックス被覆、フッ素樹脂被覆した金型は修理、再被覆する場合にそれが可能であるかが使用する上で問題であり、とくにフッ素樹脂被覆は耐金型汚染性、離型性に優

れているが、耐久性とともに再被覆が問題になっているとも言われている。

2.3 離型剤

従来、金型汚染や型離れを改善するためには離型剤を使用することで対応してきたが、外部塗布形離型剤を使用した場合、その離型剤が汚れの原因の一つになってきた。このため、メーカーでは離型剤の改良がなされている。また、内部充てん形離型剤を使用する方法は離型性の改善には効果があるが、成形後に塗料塗布、接着工程があれば使用することができないなどの問題がある。

外部塗布形離型剤は、コンベンショナルタイプ(自己犠牲型)とセミパーマネントタイプ(半永久型)があり、汚染原因とならないのは後者である。半永久金型離型剤は低VOCの溶剤を用いた溶剤型とVOCを含まない水系型があり、それらは金型表面の微細なき裂を埋めることで表面を滑らかにして摩擦係数を低下させ、小さな表面エネルギーで金型の汚染物を蓄積しない特徴がある。最新の半永久金型離型剤は130℃以上では30秒以下で硬化し、通常の工業的生産では50サイクルまでであったが、80-100サイクルまで金型離型性を維持することによって生産性が向上したと報告されている²⁴⁾。

離型剤のメーカーは数多くあり、これら離型剤から最適な離型剤を選定するためには実際に使用してみて判断することが必要である。とくに、外部塗布形離型剤の選定について、ゴム配合物はゴム種が同じであっても配合が異なり、配合物の組成は全て異なるものと考えられることから、実際に使用するゴム配合物で離型剤を検証する必要がある。また、選定されたとしても、金型表面への離型剤の均一な塗布が金型汚染に大きく影響し、金型表面での不均一な塗膜では塗膜のない所、厚くなっているところは汚染物の付着、離型剤の熱劣化が起こり、金型汚染につながるものである。離型剤を表面に均一に塗布することが必要である。

離型剤の開発が行われており、ジメチルシリコンオイルとペイントブル性シリコンオイルを混合してなる離型剤²⁵⁾、シリコンオイル含有離型剤を用いて加熱加圧成形した成成品²⁶⁾、シリコン系ゴム成形用金型離型剤およびこれを用いたシリコン系ゴム成形体の成形方法²⁷⁾、ゴ

図3 離型フィルムによる離型

ルフボールの製造方法²⁸⁾，ゴム用離型剤およびゴム成形方法²⁹⁾，粘性物質付着防止剤および金型成形品離型剤³⁰⁾などの例がある。

離型フィルムを使用する例があり，高負荷伝動ベルトに用いるセンターベルトの製造方法において，凹凸形状を有する金型上にポリオレフィンからなる離型フィルムを配置して(図3)，カバー帆布，ゴムシートの順で積層して加熱加圧することによって加硫して，その後脱型する³¹⁾。

2.4 その他

防着剤の乾燥が不十分であれば水分が残ることになり，それが金型汚染の原因になっていることから，防着剤塗布後の乾燥を充分に行うことが必要である。

間接加硫接着での金型汚染防止は使用する接着剤の塗布量とともに使用する接着剤の接着強度にも依存し，接着強度の測定方法およびどの程度の強度であれば汚染を起こさないかが明らかにされている³²⁾。また，発泡剤による金型汚染防止については加硫速度と発泡速度との関連，ゴムとの相溶性が良好であることとその分散を良くすることが必要である。

また，加硫・成形工程での加硫装置，とくに圧縮プレス加硫ではプレス板が水平であることが必要で，ゴム試料にかかる荷重が異なると加硫が不均一になり，金型汚染を引き起こすことになる。昔のゴム技術者は常に水準器を携帯していたことを聞いているが，注意することが大切である。

3. 金 型 洗 浄

金型汚染した金型は洗浄する必要があるが，図4¹⁶⁾に示すように金型を取り外して洗浄する方法あるいは金型を装着したまま洗浄する方法で行われている。とくに前者の方法はアルカリと酸洗浄が主体であったが，最近では環境問題からプラズマ洗浄法，レーザー照射洗浄法，ドライアイス粒子噴射洗浄法が開発され，使用されている。これらの方法は長所と短所があり，単に洗浄できるかどうかだけで

はなく，使用されたゴム種，配合，金型の汚れ具合などによって使い分けされている。これらの洗浄方法について，上嶋によってベンチテスト評価(洗浄品質の確保，高い洗浄生産性，金型へのダメージレス)が行われているが³³⁾，全ての項目を満足するものは見出されていないことが報告されている。今後，金型の表面を傷めることなく，後処理の必要なウエットよりもドライな環境下での洗浄法の確立が必要と考えられる。

タイヤ用金型の洗浄は，ショットブラスト法，液体洗浄法，レーザー照射洗浄法，プラズマ洗浄法，超臨界水洗浄法，ドライアイス粒子噴霧洗浄法，超臨界二酸化炭素洗浄法，高密度プラズマ洗浄法，酸化チタン水溶液洗浄法，酸化剤を用いる高温洗浄法などがある。

レーザー照射洗浄法は，YAGレーザーを使用した処理であり，金型に与えるダメージがない反面，レーザー照射の死角となる部分の汚れが取れない。この改善として，金型に付着した有機物に対して吸収率が大きく，また金型表面に凹凸形状などのパターン溝に的確に照射することが可能な短パルスCO₂レーザーを使用した洗浄システムがある³⁴⁾。

ドライアイス粒子噴霧洗浄法は，ブラストガンのノズルから発射されるペレット状のドライアスを圧縮空気により金型表面に噴き付け，洗浄対象物にクラックが生じ，汚染物と金型との間にドライアイスが入り，気化する力を利用してはく離する³⁵⁾。

超臨界水洗浄法は高温(400℃)，高圧(40 MPa)の処理であり，スリットベント内の洗浄効果も高いが，臨界水を金型と接触させると，金型表面を腐食させることなどの問題がある。超臨界二酸化炭素洗浄法³⁶⁾は洗浄効果が認められ，臨界点に近い条件では，洗浄時間に差があるものの，いずれの条件でも洗浄効果が認められる。また，臨界水と同等程度の洗浄力(洗浄効果)を得るには圧力が20 MPa，温度も80℃で十分であり，超臨界二酸化炭素洗浄法が有効である。

この他に，酸化チタンの光触媒反応を利用した酸化チタン水溶液洗浄法³⁷⁾，過酸化水素，オゾン，次亜塩素酸，硝酸，硫酸から選ばれる酸化剤を0.3～2.0質量%含む水性洗浄液³⁸⁾，強アルカリ系金型洗浄剤が開発されている³⁹⁾。さらに，有機ホウ素高分子化合物を主成分とし，アミノ基含有化合物と溶媒を配合した新しいタイプの洗浄剤が開発されている⁴⁰⁾。

モールドクリーニンググラバーは保管中スコーチを起こし保管安定性に課題があるものがあるが，スコーチを起こす成分をマイクロカプセル化することで，洗浄成分によるスコーチを防止でき，保管時のブリードも防止できる。室温に放置した後複雑な形状の金型に適用しても離型性を損なわれることがない。未加硫ゴムにマイクロカプセル化した

図4 汚染した金型の各種洗浄方法

アミン化合物を洗浄成分として添加したものが開発されている⁴¹⁾。また、ジエン系ゴムを20wt%以上含有するゴム成分100部とRO-A-H(Rは炭素数1～24の脂肪族炭化水素基, Aは炭素数3以上のオキシアルキレン基を5%以上含むオキシアルキレン鎖)で表せる非イオン系界面活性剤を0.5～30wt%, アミノアルコールを2～50部配合したものの⁴²⁾があり, 特定構造の非イオン系界面活性剤を配合することで洗浄性能を向上している。

金型洗浄は汚染物を取り除くことであり, 少しでも残留することで金型汚染の種になるため, 洗浄を完璧に行う必要がある。金属表面, 例えばステンレス鋼の表面洗浄をメチルエチルケトンで行った場合とさらにアルカリで洗浄(脱脂)を行った場合とでは, 洗浄表面はXPS分析結果および接触角が異なり, 洗浄方法の違いにより異なることが明らかにされている⁴³⁾。従って, 金型の汚れ(汚染物)によって洗浄効果が異なることが考えられ, 金型に応じた洗浄方法を確立することが必要である。そのためには, 洗浄後の評価(洗浄度)を非接触リアルタイム表面洗浄度検査装置や光沢計などで数値化することが必要である。また, 洗浄に使用する水に注意する必要がある, 洗浄後, 水蒸気あるいはイオン交換水で洗浄しなければならない。

4. お わ り に

耐金型汚染性, 離型性などを改善するためには, ゴムからの物質や離型剤などの, 金型表面に付着している物質をできるだけ少なくすることと, 金型表面にそれらの物質が反応しないで, 滑り易くすることが必要である。とくに, 金型表面はより平滑, はっ水性にすることが重要である。ここではゴム自体, 各種配合剤, ゴム用金型の表面処理技術, および離型剤の最近の動向, さらに金型洗浄技術について紹介した。これら数多くの技術でも現時点では金型汚染の問題を解消できず, また新規洗浄装置, 金型洗浄剤などは金型に影響せず, コスト的にも満足できるレベルの洗浄技術には到達していないのが現状である。これら技術を技術開発するためにはユーザと金型, 処理メーカー, 洗浄機のメーカーなどの綿密な連携が必要である。

今後, 高精度なゴム製品の成形に対応できる耐金型汚染, 離型性, 金型表面処理, 金型表面の性状(平滑さ, 接触角など)に関する技術が求められ, ナノコンポジットコーティング法の開発, ナノオーダーの加工技術などミクロンからナノへのナノテクノロジーなど最新技術が必要となると予測される。また, 地球環境保全に対応した金型材料, 金型表面処理技術などの開発が期待される。さらに, 近年プラスチック, ガラス, セラミックス表面に耐汚染性(汚れにくい, 汚れが落ち易い)を付与するため親水化, はっ水化がフッ素系, シリコン系処理など行われており, その技術の活用が期待される。

References

- 1) Yamaguchi, K.: "Gomu · Elastomer You Kanagata Gijyutsu Q&A", Kougyo Chosakai, Tokyo, p.160 (2006)
- 2) Yamaguchi, K.: *ibid.*, p.166 (2006)
- 3) Yamaguchi, K.: *ibid.*, p.162 (2006)
- 4) Yoshimura, T.; Nagamori, H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **78**, 51 (2005)
- 5) Terada, K.; Omiya, H.; Tsujimura K.; Misumi, Y.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2005-60546 (2005)
- 6) Mizumoto, K.: "Gomu · Elastomer You Kanagata Gijyutsu", Kougyo Chosakai, Tokyo, p.239 (2004)
- 7) Hara, J.: *Polymer Digest*, **46** (4), 57 (1994); *Sumitomo Kagaku*, **1994** (2), 20 (1994)
- 8) Nishizawa, H.: "Gomu · Elastomer You Kanagata Gijyutsu", Kougyo Chosakai, Tokyo, p.85 (2004)
- 9) Kadota, T.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2003-226780 (2003)
- 10) Van Baarle, B.: *Rubber World*, **231** (3), 25 (2004)
- 11) Nordsiek, K. H.; Wolpers, J.: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **47**, 319 (1994)
- 12) Dohi, H.: *Nippon Secchaku Gakkaishi*, **42**, 533 (2006)
- 13) Heideman, G.; Noordermeer, J. W. M.; Datta, R. N.: *Rubber Chem. Technol.*, **79**, 561 (2006)
- 14) Yamaguchi, K.: "Gomu · Elastomer You Kanagata Gijyutsu Q&A", Kougyo Chosakai, Tokyo, p.98 (2006)
- 15) Kubota, R.; Sudou, M.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2006-347098 (2006)
- 16) Yamaguchi, K.: *Nippon Gomu Kyokai*, 142nd Gomu Gijyutsu Symposium Text, p.62 (2007)
- 17) King, D.; Kammerer, K.; Lefebvre, L.; Renggli, E.: *Rubber World*, **233** (3), 16 (2005)
- 18) Holocher-Ertl, M.; Passler, T.: *Gummi Fasern Kunstst.*, **59**, 91 (2006)
- 19) Toyo Eitekk: Gijyutsu Shiryou (2007)
- 20) Osawa, Y.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2000-313034 (2000)
- 21) Yamaguchi, K.: "Gomu · Elastomer You Kanagata Gijyutsu", Kougyo Chosakai, Tokyo, p.187 (2004)
- 22) Nippon Puroton : Gijyutsu Shiryou (1995)
- 23) Yamaguchi, K.: "Gomu · Elastomer You Kanagata Gijyutsu Q&A", Kougyo Chosakai, Tokyo, p.174 (2006)
- 24) Menting, K.; Hensel, M.: Paper presented at the 170th Meeting Rubber Div. Am. Chem. Soc. (2006)
- 25) Watanabe, T.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2003-48218 (2003)
- 26) Yamakawa, K.; Watanabe, J.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2002-154121 (2002)
- 27) Nobutani, N.; Hanchi, H.; Yamakawa, N.; Kusama, M.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2004-82433 (2004)
- 28) Moriyama, K.; Sasaki, T.; Iwami, S.; Kikuchi, M.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2004-290315 (2004)
- 29) Kawasaki, H.; Iwasaki, S.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2006-224426 (2006)
- 30) Satou, N.; Satou, T.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2003-221587 (2003)
- 31) Itoh, T.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2004-106545 (2004)
- 32) Sugiura, T.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2002-243629 (2002)
- 33) Kamishima, K.: *Nippon Gomu Kyokai*, 142nd Gomu Gijyutsu Symposium Text, p.1 (2007)
- 34) Kokufuda, K.; Mitsui, S.; Sakakida, M.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2008-62633 (2008)
- 35) Gurin Tekku Japan : Gijyutsu Shiryou (2008)
- 36) Sugata, M.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2005-161150 (2005)
- 37) Sugata, M.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2005-178025 (2005)
- 38) Nagase, K.; Sarumaru, S.; Nakai, M.; Masudo, K.; Watanabe, K.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2006-62253 (2006)

- 39) Miki, S.; Kumagai, S.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 1999-90938 (1999)
40) Satou, N.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2003-291152 (2003)
41) Nishi, Y.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2002-137232 (2002)
42) Kitahara, K.; Yanagisawa, K.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2001-293730 (2001)
43) Hirahara, H.: "Syuuki Gomu Gijyutsu Kousyuukai", Nippon Gomu Kyokai Kansai-shibu, p.43 (2008)

日本語表記参考文献

- 1) 山口幸一：ゴム・エラストマー用金型技術 Q & A, 工業調査会, 東京, p.160 (2006)
2) 山口幸一：ゴム・エラストマー用金型技術 Q & A, 工業調査会, 東京, p.166 (2006)
3) 山口幸一：ゴム・エラストマー用金型技術 Q & A, 工業調査会, 東京, p.162 (2006)
4) 吉村 務, 永森弘康：日本ゴム協会誌, **78**, 51 (2005)
5) 寺田健志, 大宮浩, 辻村和也, 三隅好三：特開 2005-60546 (2005)
6) 水本清文：ゴム・エラストマー用金型技術, 工業調査会, 東京, p.239 (2004)
7) 原寿三男：ポリマーダイジェスト, **46**(4), 57(1994); 住友化学, 1994(2), 20 (1994)
8) 西澤仁：ゴム・エラストマー用金型技術, 工業調査会, 東京, p.85 (2004)
9) 角田友和：特開 2003-226780 (2003)
12) 土肥英彦：日本接着学会誌, **42**, 533 (2006)
14) 山口幸一：ゴム・エラストマー用金型技術 Q & A, 工業調査会, 東京, p.98 (2006)
15) 久保田朗仁, 須藤盛皓：特開 2006-347098 (2006)
16) 山口幸一：第 139 回ゴム技術シンポジウム テキスト, p.62

- (2007)
19) トーヨーエイテック(株)：技術資料 (2007)
20) 大澤康久：特開 2000-313034 (2000)
21) 山口幸一：ゴム・エラストマー用金型技術, 工業調査会, 東京, p.187 (2004)
22) 株日本プロトン：技術資料 (1995)
23) 山口幸一：ゴム・エラストマー用金型技術 Q & A, 工業調査会, 東京, p.174 (2006)
25) 渡辺孝之：特開 2003-48218 (2003)
26) 山川賀津人, 渡邊次郎：特開 2002-154121 (2002)
27) 延谷典行, 畔地秀一, 山川直樹, 草間誠：特開 2004-82433 (2004)
28) 森山圭治, 佐々木隆, 岩見聡, 菊池正明：特開 2004-290315 (2004)
29) 川崎弘志, 岩崎進：特開 2006-224426 (2006)
30) 佐藤成勝, 佐藤常介：特開 2003-221587 (2003)
31) 伊東武彦：特開 2004-106545 (2004)
32) 杉浦隆典：特開 2002-243629 (2002)
33) 上嶋桂二：第 139 回ゴム技術シンポジウム テキスト, p.1 (2007)
34) 国府田京司, 三井悟, 榊田正之：特開 2008-62633 (2008)
35) 株グリーンテックジャパン：技術資料 (2008)
36) 姿通博：特開 2005-161150 (2005)
37) 姿通博：特開 2005-178025 (2005)
38) 長瀬佳之, 猿丸正悟, 中井美行, 増田薫, 渡辺克充：特開 2006-62253 (2006)
39) 三木茂機, 熊谷定蔵：特開平 11-90938 (1999)
40) 佐藤成勝：特開 2003-291152 (2003)
41) 西 裕一：特開 2002-137232 (2002)
42) 北原宏太, 柳澤和宏：特開 2001-293730 (2001)
43) 平原英俊：秋季ゴム技術講習会, 日本ゴム協会関西支部, p.43, (2008)

*

*

*

*

*