

水系離型剤の開発

Development of Aqueous Mold-Releasing Agent

松永洋子 宮崎 匠

研究開発カンパニー 研究開発センター パインケミカル開発室 新規開発課

Yoko Matsunaga Takumi Miyazaki New Development Section, Pine Chemicals Development, R&D Center, R&D Company



松永洋子

宮崎 匠

1 はじめに

我々の身の回りにある家電製品や自動車等を構成する部品、またプラスチックのボトルやトレーといった日用品の多くは、金属やプラスチック、ゴム等からなる液状の原料を製品の外形をかたどった金型に流し込み、金型内で材料を固め、金型から取り出すという金型成型技術を利用して作られている。

このような成型加工では、金型から成型物を容易に外れるようにし、さらに成型物の表面を滑らかに美しく仕上げるための薬剤として“離型剤”が使われており、金型に塗布して使う“外部離型剤”と、原料に混ぜて使う“内部離型剤”がある^{1),2)}。

今回開発した離型剤は外部離型剤であり、図1に示すようにキャスト工法によるフィルムの製造工程において事前に金属ベルト上に塗布する形で使われることを想定している。

外部離型剤はワックス系、シリコン系、フッ素系が一般的であるが、表1に示すように各離型剤に長所がある一方でそれぞれ課題も有している³⁾。

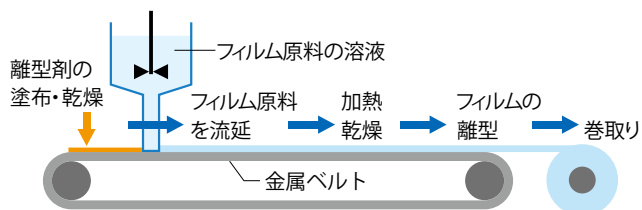


図1 キャスト工法によるフィルム製造工程の模式図

表1 一般的な離型剤の特長と課題

種類	ワックス系	シリコン系	フッ素系
特長	安価	安価で離型性が良い	高価だがシリコン系よりも離型性が良い
課題	成型物への移行が多く、後工程（接着や塗装等）を阻害する 成型物の洗浄が必要となることがある		安定性が高く、分解されにくいため環境や人への残留が問題視されている

また離型剤は離型成分を水や有機溶剤中に乳化、懸濁、溶解、混合して調製されたものが一般的だが²⁾、有機溶剤を使ったものは環境や安全への対策が必要となる。

こうした背景のもと、当社がこれまで培ってきた水系化技術や、モノとモノとの界面を制御する技術を活用して、

これら一般的な離型剤の課題の解決を目指した水系離型剤の開発に着手した。

本稿では、離型剤の設計コンセプトならびに開発に向けた検討の結果と考察を報告する。

2 離型剤の設計コンセプト

フィルムの製造工程で使用する離型剤に対してのユーザーの要求性能と、それらに対応した離型剤の設計コンセプトを以下にまとめる。

(1) 水系品でフッ素系・シリコン系化合物を使わない

上記のようにキャスト工法による製造において、離型剤は金属ベルトに塗布した後に加熱乾燥され、その上にフィルム原料の溶液が流延される。このとき離型剤が水系品であれば、有機溶剤を使った離型剤に比して安全性が高く、また揮発性有機物質（VOC）への対策が不要となる。

また表1に記載したようにフッ素系化合物は安定性が高く、分解されにくいため環境や人への残留が問題視されている。シリコン系化合物についてはフィルムに移行すると、後工程のフィルム原料の流延やフィルムの加工（接着等）を阻害する問題が起こる。

このような理由から、水系品でフッ素系・シリコン系化合物を使用しない設計が求められた。そのため、本開発においては離型剤の主成分となる樹脂を水中に分散させ、かつ樹脂中に炭素数12以上の長鎖アルキル基を組み込むことで離型性を発現する設計とした（図2）。

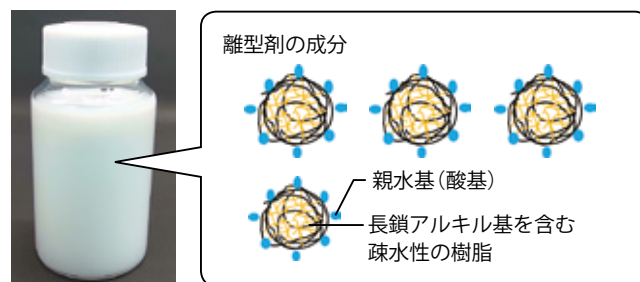


図2 離型剤の外観と成分（樹脂）の模式図

(2) フィルムに離型剤が移行しない

シリコン系化合物を使わずに長鎖アルキル系の組成としても、フィルムへの移行が多いと後工程での問題が懸念

あった(図5)。このことから、試作品中の樹脂は図2のように粒子状で水中に分散していることが示唆された。

表2 試作品のガラス転移温度とClogP(Poly) の計算値

	試作品A	試作品B	試作品C	試作品D
ガラス転移温度(°C)	105	-1	35	94
ClogP(Poly)	2.91	4.05	4.95	4.43

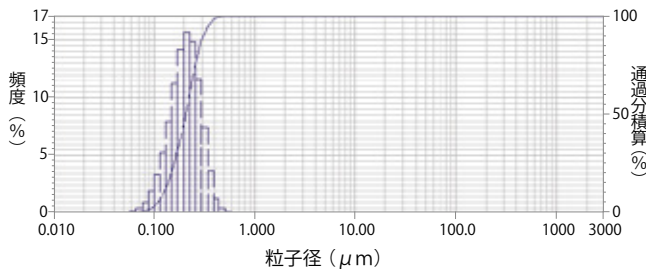
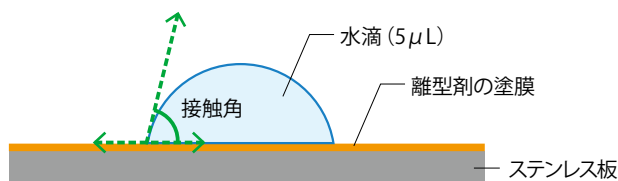


図5 試作品の粒度分布

3-2 塗膜の撥水と耐水性

[評価方法]

- ・ 離型剤の塗布・乾燥：離型剤を有効成分の濃度が5%になるように蒸留水で希釈した後、市販のステンレス板(SUS304冷間圧延)にパーコートNo3で塗布し、80°Cの乾燥機内で5分間加熱した。塗布量は約0.5g/m²とした。
- ・ 撥水と耐水性：離型剤の塗膜と5μL蒸留水との接触角を接触角計で測定した(図6)。



* 接触角の値が大きいほど撥水性が高い

図6 蒸留水との接触角の測定方法

[結果と考察]

図7に接触角の値を示す。蒸留水と接触した直後(1秒後)においては、いずれの試作品の接触角も95度以上となり、高い撥水性を確認した。このことから、試作品の塗膜は図3のように長鎖アルキル基の部位が表面側に配向していることが示唆された。

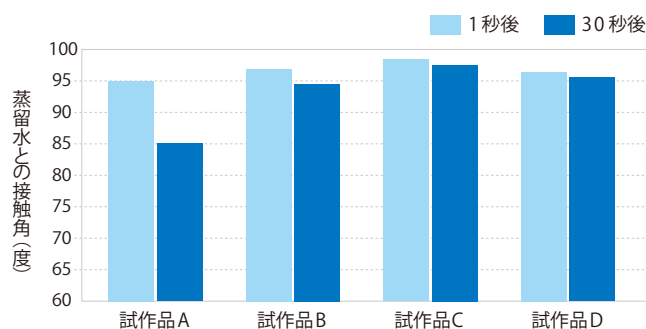


図7 試作品の塗膜と蒸留水との接触角

また接触角を経時で確認したところ、ClogP(Poly)が2.91の試作品A(他の試作品に比べて親水基が多い)は30秒間で10度低下し、耐水性が不良であった。一方でClogP(Poly)が4.0以上の試作品B~Dでは低下がほとんど見られず、耐水性が高かった。

離型剤中の樹脂を水中に分散させるために親水基は必須であるが、親水基が多くなるほど塗膜の耐水性が低下する。耐水性が不良であった試作品Aについては、この塗膜の上にフィルム原料の水溶液を流延した際に塗膜が溶け出し、フィルムに移行した可能性が考えられる。水中への樹脂の分散性と塗膜の撥水・耐水性を両立できる領域での設計が必要なが分かった。

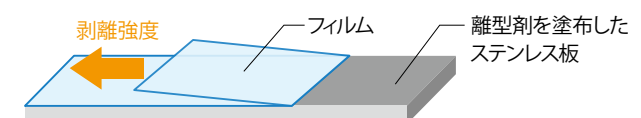
3-3 フィルムの離型性

[評価方法]

- ・ フィルムの成形：上記の離型剤塗膜の上に、10%濃度のポリビニルアルコール(PVA)水溶液をアプリケーションで塗布後、100°Cの乾燥器内で5分間加熱した。乾燥後のPVAフィルムの膜厚は20μmとした。
- ・ フィルムの離型性：乾燥後のPVAフィルムの剥離強度を測定した。剥離角度は180度、速度は10mm/分とした(図8)。

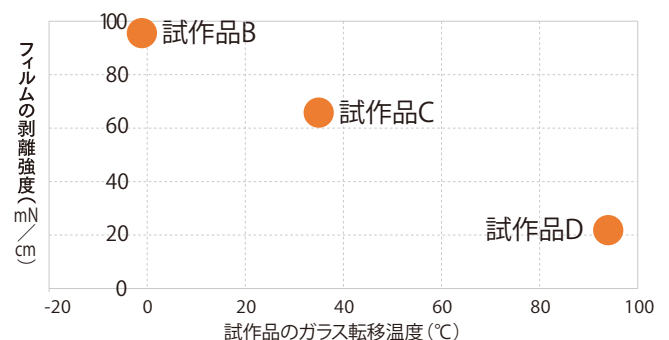
[結果と考察]

図9にガラス転移温度と剥離強度の関係を示す。樹脂のガラス転移温度が高い方が剥離強度は低くなる傾向にあった。ガラス転移温度が低いと樹脂に粘着性が出てしまい、フィルムの離型を阻害するためと考えられる。



ステンレス板と平行の向きにフィルムを剥離して強度を測定(剥離角度：180度、剥離速度：10mm/分)

図8 フィルムの剥離強度の測定方法



* 離型剤無しでは、フィルムの張り付きが強く離型できなかった

図9 試作品のガラス転移温度とフィルムの剥離強度

3-4 フィルムへの移行性

[評価方法]

- ・ フィルムへの移行性：上記のように離型したPVAフィルムについて、離型剤との接触面を赤外分光光度計で分析

し、離型剤に由来する吸収の有無を確認した。

【結果と考察】

図10にフィルムの原料ならびに試作品を用いたフィルムの赤外吸収チャートを示す。上記の撥水・耐水性の評価で耐水性が不良であった試作品Aでは、離型剤に由来する吸収(2851cm⁻¹)が見られた。一方で試作品B~Dでは離型剤に由来する吸収が見られず、フィルムへの移行は認められなかった。

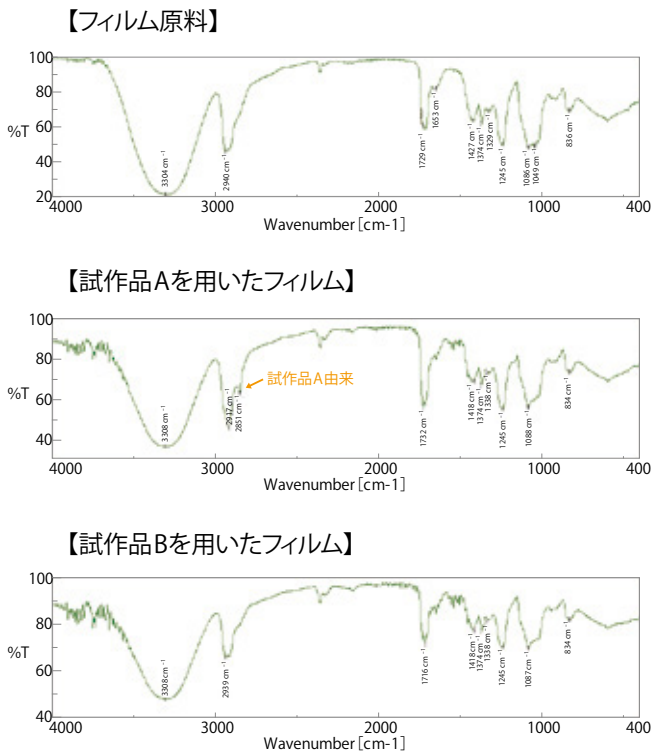


図10 フィルム原料ならびにフィルムの赤外吸収チャート

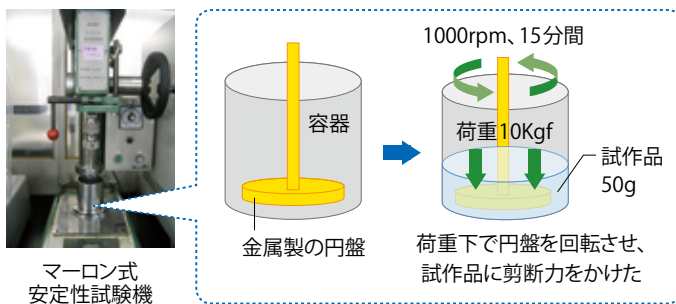


図11 機械的な安定性の評価方法

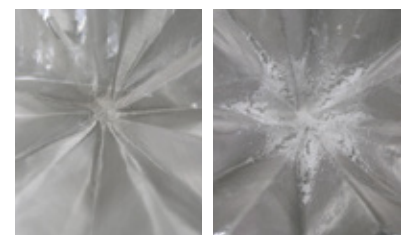


図12 剪断力をかけた試作品ならびにワックス乳化物を濾過した金網の写真

3-5 機械的な剪断力に対する安定性

【評価方法】

・機械的な安定性：マーロン式安定性試験機を用いて試作品に機械的な剪断力をかけた後、金網で濾過して凝集物の有無を確認した(図11)。

【結果と考察】

図12に剪断力をかけた試作品を濾過した金網の写真を示す。試作品A~Dはいずれも凝集物が生じなかった。一方で、比較として評価したエマルジョン型の離型剤(脂肪系ワックスを界面活性剤で水中に乳化・分散したもの)では凝集物が生じており、本開発の自己分散型は機械安定性に優れることを確認できた。

4

まとめ/開発品の性能

以上の検討結果を基に設計した開発品の恒数と性能を表3にまとめる。本稿では、ステンレス板を基材とした評価結果を報告したが、他材質の基材への適用に向けて鋭意研究中である。

5

おわりに

揮発性有機物質への規制や環境問題などの点から、水系離型剤への要望は増えるものと考えられる。今後は、本稿で述べたフィルム製造用離型剤の機能を発展させて、他のさまざまな金型成型物用の離型剤として応用展開を目指したいと考える。

表3 開発品の恒数と性能

	恒数 (代表値)			引火点 (セタ密閉式)	性能評価の結果 (本稿の評価条件に準じて実施)		
	有効成分 (%)	pH	B型粘度 (mPa·s, 25°C)		フィルムの離型性	フィルムへ移行	機械的な安定性
開発品	20.3	9.5	113	なし	良好 (剥離強度:40mN/cm未満)	なし	良好

<参考文献>

- 1) ポリマーダイジェスト 2002年12月号「離型剤の最近の動向」ARアキハリサーチ、秋葉光雄
- 2) 「離型性の向上技術—離型剤、金型表面処理、メカニズム解析—」東レリサーチセンター
- 3) ポリマーダイジェスト 2002年12月号「ワックス系離型剤“ダイフリー”の特長と最近の動向」ダイキン工業(株) 中前靖史