



●フッ素系離型剤 REPELFINE® の開発

東ソー・ファインケム株式会社 研究開発部 機能性材料グループ 白井 智大
東ソー株式会社 ポリマー事業部 企画管理室 石川 真一

1. はじめに

離型剤は、金型から樹脂等の成形品を容易に剥離するために用いられる材料である。中でも、成形前の金型にあらかじめ塗布して用いる外部離型剤は、さまざまな樹脂製品の成形に用いられている。製品の生産性を向上させる観点から、離型剤の高機能化ニーズが高まっており、高い剥離性だけでなく、1回の塗布で繰り返し剥離ができる反復離型性、成形品への離型剤成分の転写が少ない低移行性等が求められている^[1]。

外部離型剤は有効成分の違いにより、ワックス系、シリコン系、フッ素系等の種類に大別される。ワックス系及びシリコン系の離型剤は、金型と成形品の間に形成された油脂の層が破壊される層間剥離によって剥離を行うものであり、有効成分が成形品に多く移行する上、反復離型性にも限界がある（図1 a）。一方、フッ素系離型剤は、油脂等よりもさらに付着性の低いフッ素系材料の特徴を活かして、少量の有効成分で高い剥離性能を発揮する。とくに、金型表面に含フッ素化合物の薄膜を形成させるものは、金型と成形品の境界で剥離する界面剥離の寄与が大きく、移行性が低いという特長がある（図1 b）。このため、高剥離性、寸法安定性、成形品の2次加工性等が要求される成形プロセスにおいては、フッ素系離型剤が好適に用いられている。しかし、多くはシリコン等の補助剤が添加されているため、層間剥離の要素が含まれる点で改善の余地がある。離型剤のさらなる高機能化ニーズを満たすためには、有効成分を適切に設計し、界面剥離の寄与を高めることが重要となる。

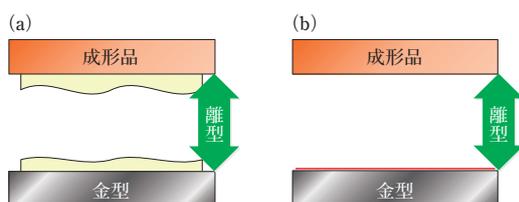


図1 離型剤の種類と剥離のメカニズム；
(a) 層間剥離，(b) 界面剥離

従来、高い剥離性と薄膜形成能を示すフッ素系離型剤の有効成分としては、炭素数が7以上のパーフルオロアルキル基を有する化合物が用いられてきたが、生物濃縮性等の環境に対する悪影響が懸念され、近年では実質的に製造が禁止されている^[2]。このため、炭素数が6以下のパーフルオロアルキル基を有する化合物への代替が進んでいるが、剥離性等の機能が低下するという課題があった。当社では、独自技術を駆使して炭素数が6以下のパーフルオロアルキル基から構成される新規な含フッ素化合物を合成し、これを有効成分とする離型剤 REPELFINE® を開発した。本技術の開発目的は、離型剤の高機能化と環境負荷の低減を同時に達成することであり、より高いレベルの工業化及び持続可能な生産消費形態の確保に貢献することを目指す。

2. フッ素系離型剤 REPELFINE® の特長

[1] 含フッ素化合物（有効成分）の基本性能評価

(1) 有効成分の特長と性能評価

当社のフッ素系離型剤 REPELFINE® の有効成分である含フッ素化合物（FPR-01）は、剥離性を示すフッ素化炭化水素基（Rf 基）と結合性基から構成されており、塗布により金型と化学結合して、高剥離性と反復離型性を示す分子レベル（厚さ nm スケール）の離型膜を形成する（図2）。このような極薄の離型膜によって、界面剥離のメカニズムで成形品の離型が行われる。ここで、離型膜が形成された金型表面の付着性（剥離性）は表面自由エネルギーの大小により議論できる^[3]。Rf 基として従来用いられてきた C₈F₁₇ 基を有する化合物

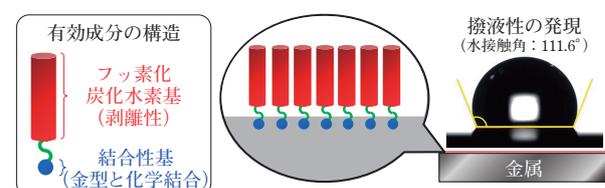


図2 REPELFINE® 有効成分の特徴

物 (C8) と、環境対応のため代替剤として用いられている C_6F_{13} 基を有する化合物 (C6) を比較例として、離型膜の性能を表面自由エネルギー解析により評価した。

(2) 評価方法

30 mm × 15 mm × 2 mm のステンレス鋼板に対して、5%水酸化ナトリウム/エタノール水溶液による脱脂洗浄、純水による洗浄、乾燥を順次行った後、各種含フッ素化合物の2-プロパノール溶液に1時間浸漬し、2-プロパノールで洗浄して乾燥することにより、離型膜が形成された試験片を作製した。協和界面科学製接触角計 DMS-401 を用いて純水及びジヨードメタン (液滴量各 2 μ L) の接触角を測定し、Owens-Wendt 法により試験片の表面自由エネルギーを算出した。

(3) 結果

ステンレス鋼板に形成させた離型膜の性能評価結果を表1に示す。FPR-01 は、C8 及び C6 よりも表面自由エネルギーが低い離型膜を形成し、より付着性の低い表面を形成できることがわかる。この結果から、開発した FPR-01 が炭素数 6 以下のパーフルオロアルキ

ル基から構成されるにもかかわらず、従来の含フッ素化合物よりも優れた剥離性を発現することが確認できた。

[2] 製品情報

(1) 基本物性

製品の基本物性を表2に示す。FPR-01 を共通の有効成分として、溶剤の違いにより2種類のグレードを製品化した。いずれも溶剤と含フッ素化合物のみからなり、シリコン等の補助剤は全く含まれない。REPELFINE[®] は2-プロパノール (イソプロピルアルコール) を溶剤とし、塗布後常温で乾燥できる速乾性タイプである。REPELFINE[®]-NF は、アルコール類と水の混合溶剤を用いた非引火性タイプであり、消防法上の危険物に該当しないため安全性が高く、保管数量や保管場所等の制限を受けないといった特長がある。

(2) 安全性

有効成分である FPR-01 の安全性試験結果を表3に示す。濃縮度予備試験において高濃縮性でないことが示されたほか、急性毒性等にも問題がなく、高い安全性を有していることが確認できた。

[3] 離型性試験

(1) 木質ボード離型性試験

REPELFINE[®] の離型性試験として、ポリウレタン系接着剤を使用した木質ボードのラボプレス成形試験を実施した。ポリウレタンは極めて付着性の高い熱硬

表1 有効成分の基本性能評価結果

| 化合物 | 接触角 [deg] | | 表面自由エネルギー [mN/m] |
|--------|-----------|--------------------------------|---------------------|
| | Water | CH ₂ I ₂ | |
| FPR-01 | 111.6 | 95.2 | 10.9 |
| C8 | 112.4 | 92.3 | 11.9 |
| C6 | 103.6 | 91.1 | 13.7 |

表2 製品の基本物性及び荷姿

| 製品名 | REPELFINE [®] (速乾性タイプ) | REPELFINE [®] -NF (非引火性タイプ) |
|-------|------------------------------------|---|
| 溶剤 | 2-プロパノール | アルコール類、水 |
| 外観 | 無色透明液体 | 無色透明液体 |
| 引火点 | 12°C | なし |
| 危険物分類 | 第4類アルコール類 | 非該当 |
| 沸点 | 82°C | 100~190°C |
| 比重 | 0.786 | 0.949 |

荷姿*



ボトル (1L)
ケミカルドラム (18L)

ボトル (1L)
ケミカルドラム (18L)

*エアゾール試作品サンプル提供可能

表3 FPR-01 安全性試験結果

| 試験項目 | 試験結果 | 判定 |
|--------------|------------|---------|
| 生物濃縮係数 | ~250L/kg | 高濃縮性でない |
| Ames 試験 | 陰性 | 変異原性なし |
| LD50 (ラット経口) | >2000mg/kg | 低毒性 |
| 引火点 | なし | 不燃性 |

表4 木質ボード離型性試験結果
(東ソー株式会社 ウレタン研究所 参考データ)

| 離型剤 | 初期剥離荷重 | 連続離型係数 |
|-----------|--------|--------|
| REPELFINE | <1N | 110 |
| 既存ワックス系 | 20N | 2 |
| 既存フッ素系 | 16N | 1 |

表5 離型性試験結果 (代表例)

| 樹脂 | 結果 | |
|---------|------------|-----------------|
| | 改善点 (既存剤比) | 備考 |
| ポリアリレート | 反復離型性 | 連続成形時間 8h→24h |
| ポリサルフォン | 反復離型性 | 1回の塗布で1日連続成形可能 |
| ゴム (CR) | 2次加工性 | 後工程 (塗装) への影響なし |

化性樹脂の一つであり、これを木質基材と複合化させた木質ボードの成形においては、高い剥離性を有する離型剤が必須である。REPELFINE® を 10 g/m² の割合で塗布したステンレス鋼板をプレス板として用い、180℃で熱圧成形した後、成形体からステンレス鋼板を剥離する際の荷重をプッシュプルゲージにより測定した。また、比較例として既存のワックス系及びフッ素系離型剤を塗布し、同様の試験を実施した。結果を表4に示す。

REPELFINE® は既存の離型剤よりも 10 N 以上低い荷重で剥離でき、1回の塗布で 100 回以上繰り返し離型できた。剥離荷重の低さは有効成分の優れた剥離性を反映している。また、既存剤では離型によって有効成分が金型表面から取り除かれるため、1回の塗布で1回～数回しか離型ができない。これに対して、REPELFINE® は有効成分が金型に化学結合しているため、極めて優れた反復離型性が達成できるものと考えられる。

(2) その他樹脂製品の成形

その他、熱可塑性樹脂製品の射出成形や、ゴム製品の成形等にも適用可能であることを確認している。代表的な離型性試験結果を表5に示す。

3. まとめ

高い性能と環境負荷の低減を同時に達成するフッ素系離型剤 REPELFINE® を開発した。有効成分の FPR-01 は従来の含フッ素化合物よりも高い剥離性を発現し、生物濃縮性の懸念もなく安全性が高いことを確認した。この新規な有効成分を用いて、油脂やシリコン等を含まず、ほぼ完全な界面剥離を達成する離型剤の開発に成功した。実際に、さまざまな樹脂製品の離

型テストにおいて、既存の離型剤よりも優れた剥離性、反復離型性、2次加工性等を示すことが明らかとなった。今後、溶剤を水に置き換える水性化や、塗布を簡便にするためのエアゾール化などを継続して検討し、より顧客が取り扱いやすい形態の製品を開発していく予定である。本技術により、樹脂製品の生産性向上及び有害廃棄物の低減が可能となり、工業開発の持続可能な発展に貢献できるものと考えている。

4. 文献

- [1] 東レリサーチセンター, 離型性向上技術 (2017)
- [2] European Chemicals Agency, Substances restricted under REACH (2020)
- [3] 三刀基郷, 接着の基礎と理論 (2012)

