



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119907739 A

(43) 申请公布日 2025.04.29

(21) 申请号 202380067839.4

(22) 申请日 2023.03.17

(30) 优先权数据

2022-150403 2022.09.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/010640 2023.03.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/062659 JA 2024.03.28

(71) 申请人 尤希路化学工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 铃木干典 伊泽圭司 石川真

高木宏和

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 陈建全

(51) Int.Cl.

B29C 33/64 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

脱模剂兼润滑剂组合物、覆膜的成型方法及干性覆膜

(57) 摘要

提供一种脱模剂兼润滑剂组合物,其润滑性及脱模性优异,并且耐热性高,防止被加工材料与模具的咬粘,并且即使反复成型,被加工材料与模具的脱模性也良好。脱模剂兼润滑剂组合物的特征在于,含有以由 $\text{RSiO}_{3/2}$ (R表示有机官能团) 表示的T单元为主要结构单元的有机硅树脂、液状1,2-聚丁二烯和溶剂。

1. 一种脱模剂兼润滑剂组合物,其特征在于,含有以由 $\text{RSiO}_{3/2}$ (R表示有机官能团)表示的T单元为主要结构单元的有机硅树脂、液状1,2-聚丁二烯和溶剂。

2. 根据权利要求1所述的脱模剂兼润滑剂组合物,其还含有干性油。

3. 根据权利要求2所述的脱模剂兼润滑剂组合物,其中,相对于干性油及所述液状1,2-聚丁二烯的合计量,所述干性油的含量为20重量%以下。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的脱模剂兼润滑剂组合物,其还含有自由基聚合引发剂。

5. 根据权利要求1所述的脱模剂兼润滑剂组合物,其中,被加工材料为塑料、玻璃、合成纤维、木材、橡胶、石材、水泥、混凝土、陶瓷或它们中的2种以上的复合材料。

6. 根据权利要求1所述的脱模剂兼润滑剂组合物,其中,被加工材料为纤维增强塑料。

7. 一种覆膜成型方法,其特征在于,其具备:

工序1,将含有以由 $\text{RSiO}_{3/2}$ (R表示有机官能团)表示的T单元为主要结构单元的有机硅树脂、液状1,2-聚丁二烯和溶剂的脱模剂兼润滑剂组合物涂布于模具,形成涂布膜;和

工序2,将所述涂布膜在 $100 \sim 400^\circ\text{C}$ 下加热固化3~60分钟,在所述模具的表面形成干性覆膜。

8. 一种干性覆膜,其为由含有以由 $\text{RSiO}_{3/2}$ (R表示有机官能团)表示的T单元为主要结构单元的有机硅树脂、液状1,2-聚丁二烯和溶剂的脱模剂兼润滑剂组合物形成的。

脱模剂兼润滑剂组合物、覆膜的成型方法及干性覆膜

技术领域

[0001] 本发明涉及适合于纤维增强塑料 (FRP) 等的成型加工的脱模剂兼润滑剂组合物。

背景技术

[0002] 在成型加工中,为了防止被加工材料固结于工具、模具,会使用脱模剂。作为以往使用的脱模剂,有在溶剂中单独或组合硅油、全氟聚醚及氟树脂(聚四氟乙烯)粉末而使其溶解或分散于溶剂中的脱模剂、在这些化合物中添加表面活性剂而在水中乳化或分散的脱模剂。

[0003] 另一方面,在纤维增强塑料 (FRP) 等的成型加工中,从提高耐热性、机械强度的观点出发,作为基体树脂,使用聚苯硫醚、聚醚醚酮、脂肪族聚酰胺以及聚酰胺酰亚胺等所谓超级工程塑料,存在压缩成型或者注塑成型时的温度高温化的倾向。另外,在纤维增强塑料 (FRP) 的成型加工中,以往主要使用热固化性树脂,但从用途扩大至要求量产性的汽车的方面出发,开始使用热塑性树脂,推进成型加工的高速化(专利文献1)。另外,从量产性的观点出发,期望即使反复进行成型,涂布覆膜也不会劣化、破损的脱模剂。从这样的背景出发,在以往的脱模剂中,发生因耐热性不足、成型加工的高速化而导致的覆膜破损,发生被加工材料固结于工具、模具的问题。

[0004] 作为耐热性优异且具有反复的成型加工性的脱模剂兼润滑剂,有包含苯乙烯-二烯嵌段共聚物、功能性有机硅、溶剂以及根据情况的催化剂及交联剂中的一者或两者而成的脱模剂组合物(专利文献2)。在专利文献2中,为了提高形成覆膜的耐性、提高反复的成型加工性,进行功能性有机硅的应用、利用催化剂、交联剂的交联反应的促进。然而,专利文献2的脱模剂组合物在仅使用一次时,虽然耐热性、润滑性及脱模性得到改善,但对于反复的成型加工性的提高并不充分。另外,功能性有机硅的应用、利用催化剂、交联剂的交联反应有助于由脱模剂组合物形成的形成覆膜的固化,但与反复成型中要求的脱模剂覆膜向工具、模具的密合性提高并非同义,反复成型存在极限。在氨基改性有机硅、封端型多异氰酸酯和多元醇溶解或分散于液体中的模具用烧结型脱模剂中,能够在短时间且低至150°C以下的烧结温度下形成脱模性和密合性优异的覆膜(专利文献3)。然而,由于覆膜具有耐热性低的氨基甲酸酯键,因此在反复成型中耐热性存在问题。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2014-70080号公报

[0008] 专利文献2:日本特表2009-519849号公报

[0009] 专利文献3:日本专利第6869480号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 本发明的目的在于提供一种脱模剂兼润滑剂组合物,其润滑性及脱模性优异,并

且耐热性高,防止被加工材料与模具的咬粘,并且即使反复成型,被加工材料与模具的脱模性也良好。

[0012] 用于解决问题的手段

[0013] 本发明中,发现含有熔点高、固化时成为硬的树脂状的特定的有机硅树脂和液状1,2-聚丁二烯的润滑剂通过分子内及分子间的自由基聚合反应形成网眼结构,脱模剂覆膜的密合力提高,作为脱模剂兼润滑剂组合物发挥功能,从而完成了本发明。

[0014] 本发明的脱模剂兼润滑剂组合物的特征在于,含有以由 $\text{RSiO}_{3/2}$ (R表示有机官能团)表示的T单元为主要结构单元的有机硅树脂、液状1,2-聚丁二烯和溶剂。

[0015] 本发明的成型方法的特征在于具备:工序1,将含有以由 $\text{RSiO}_{3/2}$ (R表示有机官能团)表示的T单元为主要结构单元的有机硅树脂、液状1,2-聚丁二烯和溶剂的脱模剂兼润滑剂组合物涂布于模具,形成涂布膜;和工序2,将所述涂布膜在 $100 \sim 400^\circ\text{C}$ 下加热固化 $3 \sim 60$ 分钟,在所述模具的表面形成干性覆膜。

[0016] 本发明的干性覆膜的特征在于,其为由含有以由 $\text{RSiO}_{3/2}$ (R表示有机官能团)表示的T单元为主要结构单元的有机硅树脂、液状1,2-聚丁二烯和溶剂的脱模剂兼润滑剂组合物形成的。

[0017] 上述脱模剂兼润滑剂组合物优选还含有干性油。

[0018] 相对于干性油及液状1,2-聚丁二烯的合计量,上述干性油的含量优选为20重量%以下。

[0019] 上述脱模剂兼润滑剂组合物优选还含有自由基聚合引发剂。

[0020] 被加工材料对塑料、玻璃、合成纤维、木材、橡胶、石材、水泥、混凝土、陶瓷或它们中的2种以上的复合材料发挥效果。

[0021] 被加工材料对纤维增强塑料特别发挥效果。

[0022] 发明效果

[0023] 本发明的脱模剂兼润滑剂组合物含有以T单元为主要结构单元的有机硅树脂和液状1,2-聚丁二烯的润滑剂通过分子内及分子间的自由基聚合反应形成网眼结构,具有高密合力。因此,使用这样的脱模剂兼润滑剂组合物在铸模内形成的干性覆膜的耐热性、强度高,即使在反复成型中也不易劣化、破损。

[0024] 另外,即使将本发明的脱模剂兼润滑剂组合物用于被加工材料的成型加工,也不会发生有毒气体。

[0025] 根据本发明,所形成的干性覆膜的耐热性、强度高,即使在反复成型中也不易劣化,因此能够成型各种被加工材料,能够提供适合于以塑料、玻璃、合成纤维、木材、橡胶、石材、水泥、混凝土、陶瓷或它们中的2种以上的复合材料、尤其是纤维增强塑料作为被加工材料的成型加工的脱模剂兼润滑剂组合物。

附图说明

[0026] 图1是表示通过往复滑动摩擦试验评价脱模剂兼润滑剂组合物的覆膜强度的方法的图。

[0027] 图2是表示通过压制试验,目视确认试验材料相对于反复成型时的试验板的转移,评价形成覆膜的耐热性的方法的图。

具体实施方式

[0028] 以下,对本发明的脱模剂兼润滑剂组合物进行详细说明。

[0029] 本发明的脱模剂兼润滑剂组合物含有以由 $\text{RSiO}_{3/2}$ (R表示有机官能团)表示的T单元为主要结构单元的有机硅树脂、液状1,2-聚丁二烯和溶剂。

[0030] 有机硅树脂是在硅上结合了有机官能团的物质,作为基础的硅具有4个键合点。有机硅的骨架结构根据与硅键合的氧的数量(4-有机官能团R的数量),分为M单元(1官能; $\text{RR}'\text{R}''\text{SiO}_{1/2}$)、D单元(2官能; $\text{RR}'\text{SiO}_{2/2}$)、T单元(3官能; $\text{RSiO}_{3/2}$)及Q单元(4官能; $\text{SiO}_{4/2}$)这4个基本单元。R为有机官能团,R'及R''为包含氢原子的有机官能团。

[0031] 有机硅树脂具有组合了上述4个基本单元的结构。其分子结构为直链状、环状、支链状或三维网状,T单元形成由支链或缠绕形成的三维网状结构。需要说明的是,包含Q单元的有机硅树脂包含支链状结构,由M单元、D单元构成的有机硅树脂成为直链状。

[0032] 本发明中,其中,使用以在硅上带有一个有机官能团的T单元为主要结构单元的有机硅树脂(以下也称为“T型有机硅树脂”)。

[0033] 在T型有机硅树脂中,R为碳原子数1~10的未取代或取代的烃基。烃基具有链状烃基和环状烃基,链状烃基为烷基及烯基等,环状烃基为苯基等。其中,优选不具有不饱和键的烷基,具体而言甲基等。需要说明的是,在不损害本发明的效果的范围内,上述烃基的氢原子的一部分可以被硝基、磺基或氨基取代。

[0034] T型有机硅树脂可举出由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 单元、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ 单元形成的共聚物、由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 单元和 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ 单元形成的共聚物、由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 单元、 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ 单元和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元形成的共聚物等。

[0035] 作为市售品,有X-48-1030、X-40-2756及X-48-5030(表2中,有机硅树脂A~C均为信越化学工业株式会社制)等。

[0036] 液状1,2-聚丁二烯是具有乙烯基型双键的聚丁二烯。液状1,2-聚丁二烯优选仅由具有乙烯基型双键的单体单元组成。液状1,2-聚丁二烯在侧链具有大量双键,因此自由基的发生量多,有机硅树脂与1,2-聚丁二烯进行聚合反应,由此能够形成网眼结构。

[0037] 本说明书中所说的液状1,2-聚丁二烯中,除了1,2-聚丁二烯以外,还包含1,2-聚丁二烯二醇、末端具有氢(-H)或羟基(-OH)的物质。

[0038] 液状1,2-聚丁二烯的数均分子量(Mn)通常为500~10万,优选为500~1万,更优选为500~5000,特别优选为500~3000。

[0039] 作为市售品,有B-1000(末端结构H、数均分子量(Mn)1200、粘度(45°C)1000mPa·s)、B-3000(末端结构H、数均分子量(Mn)3200、粘度(45°C)21000mPa·s)及G-3000(末端结构OH、数均分子量(Mn)3000、粘度(45°C)31000mPa·s)等(表2中,聚丁二烯A~C均为日本曹达株式会社制)。

[0040] 在上述脱模剂兼润滑剂组合物中,作为T型有机硅树脂及液状1,2-聚丁二烯的含有比,相对于T型有机硅树脂5重量份,液状1,2-聚丁二烯通常为0.2~2重量份,优选为0.3~1重量份。

[0041] 使上述T型有机硅树脂及液状1,2-聚丁二烯溶解的溶剂只要是这些化合物能溶解的溶剂,就没有限制,例如可以直接使用丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMAC)、异己烷、二丙二醇二甲醚、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷及2,3-二甲基丁烷、甲苯、二甲苯、乙酸乙

酯、乙酸丁酯、甲乙酮、甲基异丁基酮、溶剂石脑油等市售的溶剂。溶剂的稀释量根据膜厚(干性覆膜的厚度)、涂布方法而适当确定。需要说明的是,膜厚通常为1~10 μm ,优选为2~5 μm 。

[0042] 在上述脱模剂兼润滑剂组合物中,通过T型有机硅树脂与液状1,2-聚丁二烯反应,具体而言进行自由基聚合反应,能够在分子间及分子内形成牢固的网眼结构,提高脱模剂覆膜的密合力。

[0043] 上述脱模剂兼润滑剂组合物优选除了含有T型有机硅树脂及液状1,2-聚丁二烯以外,还含有干性油。

[0044] 干性油是碘值(IV)130以上,是通过吸入空气中的氧进行反应而形成覆膜并固化的油。碘值是能够附加于油脂100g的碘的g数,该值大表示不饱和脂肪酸的含量多。

[0045] 干性油例如为亚麻籽油(IV170~204)及桐油(IV155~175)。干性油能够在比液状1,2-聚丁二烯低的温度下发生自由基。该干性油促进液状1,2-聚丁二烯的自由基发生,因此即使在更低温度下也能够形成干性覆膜。

[0046] 相对于干性油及液状1,2-聚丁二烯的合计量,干性油的含量优选为20重量%以下,更优选为5~20重量%。通过以上述量含有干性油,上述脱模剂兼润滑剂组合物具备优异的耐热性、润滑性及脱模性,该干性覆膜即使反复成型,也不易发生劣化、破损。如果相对于干性油及液状1,2-聚丁二烯的合计量的干性油的含量过多,则有时无法得到所需的覆膜强度。

[0047] 上述脱模剂兼润滑剂组合物优选还含有自由基聚合引发剂。自由基聚合引发剂可以使用光聚合引发剂及热聚合引发剂中的任一种。

[0048] 光聚合引发剂为二苯甲酮系化合物、苯乙酮系化合物、酰基氧化膦系化合物、二茂钛系化合物、肟酯系化合物、苯偶姻醚系化合物、苯偶酰及噻吨酮等。具体例有二苯甲酮、苜基二甲基缩酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、3,3-二甲基-4-甲氧基-二苯甲酮、对二甲基氨基苯甲酸异戊酯、对二甲基氨基苯甲酸乙酯、对甲氧基二苯甲酮、1-羟基环己基苯基酮、甲基苯基乙醛酸酯、乙基苯基乙醛酸酯、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮及苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦等。

[0049] 热聚合引发剂为偶氮化合物及有机过氧化物等。

[0050] 偶氮化合物可列举:偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(异丁腈)、2,2'-偶氮双-2-甲基丁腈、1,1'-偶氮双(1-环己烷甲腈)、2,2'-偶氮双(甲基异丁酸酯)及2,2'-偶氮双(2-脘基丙烷)二盐酸盐等。

[0051] 有机过氧化物可列举:过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化氢异丙苯、过氧化氢二异丙苯、过氧化氢对薄荷烷、二叔丁基过氧化物等。

[0052] 自由基聚合引发剂的含量没有特别限制,相对于脱模剂兼润滑剂组合物的总重量,大致为0.01~0.5重量%,优选为0.01~0.1重量%。为该范围时,脱模剂兼润滑剂组合物的固化速度和覆膜的强度均优异。若自由基聚合引发剂的含量过少,则无法发挥降低覆膜形成温度的效果、缩短反应时间所需的充分的效果,即使过多也无法促进反应,因此成本优势消失。

[0053] 本发明的脱模剂兼润滑剂组合物涂布于模具的必要部,使其加热固化而形成干性

覆膜,用于将塑料、玻璃、合成纤维、木材、橡胶、石材、水泥、混凝土、陶瓷或它们中的2种以上的复合材料作为被加工材料(对象材料)的成型加工。上述脱模剂兼润滑剂组合物尤其适合用于在塑料中添加碳纤维、玻璃纤维等纤维而提高强度的复合材料、所谓的纤维增强塑料(FRP)的成型加工。

[0054] 上述干性覆膜的成型方法具有:将上述脱模剂兼润滑剂组合物涂布于模具,形成涂布膜的工序1;和将上述涂布膜在100~400℃下加热固化3~60分钟,在上述模具的表面形成干性覆膜的工序2。

[0055] 纤维增强塑料(FRP)的成型加工的代表例为RTM(Resin Transfer Moulding(树脂传递模塑))。RTM是在将上述碳纤维、玻璃纤维等FRP的基材设置于模具内后,注入树脂并使其固化的成型法,由赋形工序1和成型工序2构成。在工序1中,将碳纤维、玻璃纤维等织物裁断成规定形状,对准位置及方向地配置,将赋形为产品形状的预成型体配置在由模腔(阴模)及芯(阳模)构成的模具内。接着,在模具的模腔及芯的表面涂布脱模剂兼润滑剂组合物,用干燥炉或明火加热固化,在模具内形成干性覆膜。工序2中,一边将树脂和固化剂混合一边以较高的压力向模具内注入,使树脂在预成型体的纤维间流动,一边向模具内填充树脂一边进行加热,使其固化,得到成型品。

[0056] 需要说明的是,在纤维增强塑料的成型加工中,除了RTM以外,还有高压釜成型、压制成型、片缠绕成型、长丝缠绕成型、连续拉拔(Pultrusion)成型及注塑成型,在任意的成型法中都适合使用本发明的脱模剂兼润滑剂组合物。

[0057] 实施例

[0058] 以下,基于实施例及比较例更具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例等的限制。

[0059] [脱模剂兼润滑剂组合物的评价]

[0060] (1) 覆膜强度

[0061] 通过表1所示的往复滑动摩擦试验,评价由作为试样的脱模剂兼润滑剂组合物形成的形成覆膜的强度。

[0062] 如图1所示,在SPCC-SB钢板上以厚度成为3~4μm的方式涂布试样并干燥。对于需要加热处理的试样,使用硅铝电炉在规定条件下进行加热。在常温下冷却后,如图1所示,以规定载荷按压钢球,以规定的速度滑动。将直至发生形成覆膜的膜断裂,摩擦系数上升及发生粘滑声的滑动次数作为覆膜强度进行评价。

[0063] [表1]

[0064]

试验机	附着滑动试验机
试验板	SPCC-SB
试验钢球	SUI-J, 3/16英寸
负荷载荷	39.2N
滑动速度	4mm/s
滑动距离	10mm
评价项目	滑动次数

[0065] 关于覆膜强度的评价,将滑动次数为40次以上设为A,将30~39次设为B,将小于30次设为C。

[0066] (2) 耐热性

[0067] 通过图2所示的压制试验,目视确认试验材料相对于反复成型时的试验板的转移的有无,评价基于脱模剂兼润滑剂组合物的形成覆膜的耐热性。

[0068] 热压加热至300℃。在SKD-61试验板上以厚度成为3~4μm的方式涂布试样并干燥。对于需要加热处理的试样,使用硅铝电炉在规定条件下进行加热。将两试验板加热至400℃,在一个试验板上放置试验材料,用两试验板夹持试验材料,以厚度为2mm至1mm的方式进行压制,保持1分钟。试验材料使用热塑性CFRP(PAN系碳纤维+PEEK)。然后,释放压力,在室温下放置冷却,通过目视和指触确认有无形成覆膜从试验材料剥离,反复试验直至观察到剥离,评价耐热性。

[0069] 关于耐热性的评价,将成型次数为8次记作A、将4~7次记作B、将3次以下记作C。

[0070] (3) 转印性

[0071] 在实机中加工后残留脱模剂兼润滑剂组合物的情况下,特别是在有机硅树脂残留或转印于成型物的情况下,在下一工序中成为成型物的涂装不良、粘接不良的主要原因。因此,对于耐热性评价试验后的试验材料表面残留的硅量,使用荧光X射线分析显微镜(XGT-7200、株式会社堀场制作所制)测定硅的峰强度(cps/mA),评价转印性。

[0072] 关于转印性,将硅强度[cps/mA]小于50设为A,将50以上且小于150设为B,将150以上设为C。

[0073] 需要说明的是,不含硅的比较例不进行转印性的评价。

[0074] [脱模剂兼润滑剂组合物的制备]

[0075] 实施例1~18及试验例1~2通过表2~3制备试样,比较例1~11通过表4~5所示的配混比制备试样。

[0076] [实施例1]

[0077] 将X-48-1030(T型有机硅树脂、信越化学工业株式会社制)10重量份、B-1000(液状1,2-聚丁二烯、日本曹达株式会社制)0.25重量份及丙二醇单甲醚乙酸酯89.75重量份混合,制备脱模剂兼润滑剂组合物。

[0078] 将上述脱模剂兼润滑剂组合物涂布于模具,在200℃下加热20分钟,形成干性覆膜,评价覆膜强度、耐热性及转印性。

[0079] 脱模剂兼润滑剂组合物的各成分的配混量及评价结果如表2所示。

[0080] [实施例2~8]

[0081] 以表2、表3所示的种类及量混合T型有机硅树脂、液状1,2-聚丁二烯、溶剂、其他各成分,与实施例1同样地制备脱模剂兼润滑剂组合物。

[0082] 在与实施例1同样的条件下形成脱模剂兼润滑剂组合物的干性覆膜,评价覆膜强度、耐热性及转印性。

[0083] 实施例6中,X-48-5030(T型有机硅树脂、信越化学工业株式会社制)推荐UV照射,因此进行UV照射。将脱模剂兼润滑剂组合物涂布于模具,在200℃下加热20分钟,同时使用黑光灯(MidBeam2.0),进行UV照射[累积光量2824(mJ/cm²)],形成干性覆膜。

[0084] [实施例9~11]

[0085] 以表2~3所示的量混合X-48-1030(T型有机硅树脂、信越化学工业株式会社制)、B-1000(液状1,2-聚丁二烯、日本曹达株式会社制)、亚麻籽油及丙二醇单甲醚乙酸酯,制备

脱模剂兼润滑剂组合物。

[0086] 将上述脱模剂兼润滑剂组合物涂布于模具,在实施例9中在150℃下加热20分钟,在实施例10中在100℃下加热60分钟,在实施例11中在180℃下加热20分钟,形成干性覆膜,评价覆膜强度、耐热性及转印性。

[0087] 将脱模剂兼润滑剂组合物的各成分的配混量及评价结果示于表2或表3。

[0088] [实施例12]

[0089] 将X-48-1030(信越化学工业株式会社制造)10重量份、B-1000(液状1,2-聚丁二烯、日本曹达株式会社制造)0.7重量份、亚麻籽油0.3重量份及丙二醇单甲醚乙酸酯89重量份混合,制备脱模剂兼润滑剂组合物。

[0090] 将上述脱模剂兼润滑剂组合物涂布于模具,在150℃下加热20分钟,形成干性覆膜,评价覆膜强度、耐热性及转印性。

[0091] 脱模剂兼润滑剂组合物的各成分的配混量及评价结果如表3所示。

[0092] [实施例13]

[0093] 将X-48-1030(T型有机硅树脂、信越化学工业株式会社制)10重量份、B-1000(液状1,2-聚丁二烯、日本曹达株式会社制)1重量份、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯(东京化成工业株式会社制)0.05重量份及丙二醇单甲醚乙酸酯88.95重量份混合,制备脱模剂兼润滑剂组合物。

[0094] 将上述脱模剂兼润滑剂组合物涂布于模具,在200℃下加热5分钟,形成干性覆膜,评价覆膜强度、耐热性及转印性。

[0095] 脱模剂兼润滑剂组合物的各成分的配混量及评价结果如表3所示。

[0096] [实施例14~16]

[0097] 除了将实施例13中自由基聚合引发剂及丙二醇单甲醚乙酸酯变更为表3所示的种类及量以外,与实施例13同样地制备脱模剂兼润滑剂组合物。

[0098] 将上述脱模剂兼润滑剂组合物涂布于模具,在实施例14中在300℃下加热5分钟,在实施例15中在400℃下加热3分钟,在实施例16中在150℃下加热10分钟,形成干性覆膜,评价覆膜强度、耐热性及转印性。

[0099] 需要说明的是,实施例16在加热的同时,使用黑光灯(MidBeam2.0),UV照射累积光量9414(mJ/cm²)。

[0100] 脱模剂兼润滑剂组合物的各成分的配混量及评价结果如表3所示。

[0101] [实施例17]

[0102] 将X-48-1030(T型有机硅树脂、信越化学工业株式会社制)10重量份、B-1000(液状1,2-聚丁二烯、日本曹达株式会社制)0.9重量份、亚麻籽油0.1重量份、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(东京化成工业株式会社制)0.05重量份及丙二醇单甲醚乙酸酯88.95重量份混合,制备脱模剂兼润滑剂组合物。

[0103] 将上述脱模剂兼润滑剂组合物涂布于模具,在150℃下加热5分钟,同时使用黑光灯(MidBeam2.0),进行UV照射(累积光量4707(mJ/cm²))而形成干性覆膜,评价覆膜强度、耐热性及转印性。

[0104] 脱模剂兼润滑剂组合物的各成分的配混量及评价结果如表3所示。

[0105] [实施例18]

[0106] 在实施例2中,使用异己烷代替丙二醇单甲醚乙酸酯,除此以外,与实施例2同样地制备脱模剂兼润滑剂组合物。

[0107] 在与实施例1同样的条件下形成脱模剂兼润滑剂组合物的干性覆膜,评价覆膜强度、耐热性及转印性。将结果示于表3。

[0108] 脱模剂兼润滑剂组合物的各成分的配混量及评价结果如表2~3所示。

[0109] 实施例1~18的脱模剂兼润滑剂组合物的覆膜强度、转印性及耐热性均发挥了充分的性能。

[0110]

[表 2]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
溶剂	89.75	89.5	89	88	94.5	94.5	89	89	89	89
丙二醇单甲醚乙酸酯										
异己烷										
乙酸正丁酯										
溶剂石脑油										
有机硅树脂 A	10	10	10	10			10	10	10	10
有机硅树脂 B					5					
有机硅树脂 C						5				
有机硅树脂 D										
有机硅树脂 E										
聚丁二烯 A	0.25	0.5	1	2	0.5	0.5			0.9	0.8
聚丁二烯 B							1			
聚丁二烯 C								1		
聚丁二烯 D									0.1	0.2
亚麻籽油										
自由基聚合引发剂 A										
自由基聚合引发剂 B										
自由基聚合引发剂 C										
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
覆膜形成条件 (°C*分钟)	200*20	200*20	200*20	200*20	200*20	200*20	200*20	200*20	150*20	100*60
覆膜强度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐热性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
转印性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0111]

[表 3]

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 1	实施例 2
溶剂	丙二醇单甲醚乙酸酯	89	88.95	88.98	88.95	88.95	88.95		89.5	89.5
	异己烷							89.5		
	乙酸正丁酯									
	溶剂石脑油									
	有机硅树脂 A	10	10	10	10	10	10	10	10	10
有机硅树脂	有机硅树脂 B									
	有机硅树脂 C									
	有机硅树脂 D									
	有机硅树脂 E									
	聚丁二烯 A	0.95	0.7	1	1	1	1	0.9	0.5	0.5
聚丁二烯	聚丁二烯 B									
	聚丁二烯 C									
	聚丁二烯 D									
	亚麻籽油	0.05	0.3				0.1			
自由基聚合引发剂	自由基聚合引发剂 A			0.05	0.02					
	自由基聚合引发剂 B					0.05				
	自由基聚合引发剂 C									
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
覆膜形成条件 (°C*分钟)	180*20	150*20	200*5	300*5	400*3	150*10	150*5	200*20	200*20	200*20
覆膜强度	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
耐热性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
转印性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0112] [对反复的成型加工的耐性评价试验]

[0113] 作为试验材料,使用混凝土或通用聚苯乙烯 (GPPS),评价实施例2的脱模剂兼润滑

剂组合物对反复成型的耐性。

[0114] (试验例1)

[0115] 在S55C(碳钢)制的模板上涂布实施例2的脱模剂兼润滑剂组合物并干燥,在200°C下加热处理20分钟。

[0116] 在该模板中,以5mm厚度流入预先混合了HOME水泥砂(日文:ホームジャリコン)(鹿岛混凝土运送株式会社)和水的物质,在70°C下干燥24小时。放置冷却后,从模板上拆下混凝土,目视确认脱模剂兼润滑剂组合物向混凝土的转移状态,评价覆膜耐用度(反复成型)。

[0117] 实施例2的脱模剂兼润滑剂组合物耐受8次的使用,对于反复的成型加工具有充分的耐性。

[0118] (试验例2)

[0119] 与试验例1同样,在S55C制的模板中涂布实施例2的脱模剂兼润滑剂组合物并干燥,在200°C下加热处理20分钟。

[0120] 将预先将通用聚苯乙烯(GPPS)(PS Japan株式会社制)在200°C的温度下熔融而成的物质以2mm的厚度流入该模板,在室温下放置冷却24小时。放置冷却后,从模板中取出树脂成型物,目视确认脱模剂兼润滑剂组合物向树脂成型物的转移状态,评价覆膜耐用度(反复成型)。

[0121] 实施例2的脱模剂兼润滑剂组合物耐受8次的使用,对于反复的成型加工具有充分的耐性。

[0122] [比较例1]

[0123] 将X-48-1030(信越化学工业株式会社制)10重量份及丙二醇单甲醚乙酸酯90重量份混合,制备脱模剂组合物。

[0124] 将上述脱模剂组合物涂布于模具,在200°C下加热20分钟,形成覆膜,评价覆膜强度、耐热性及转印性。

[0125] 在未添加液状1,2-聚丁二烯的比较例1的脱模剂组合物中,覆膜不形成网眼结构,未维持充分的覆膜强度。

[0126] [比较例2及3]

[0127] 以表4所示的种类或量混合有机硅树脂、聚丁二烯及丙二醇单甲醚乙酸酯而制备脱模剂组合物。

[0128] 与比较例1同样地形成覆膜,评价覆膜强度、耐热性及转印性。

[0129] 在使用MQ型有机硅树脂而不是T型有机硅树脂的比较例2中,未表现出效果。

[0130] 在使用1,4-聚丁二烯代替液状1,2-聚丁二烯的比较例3中,自由基聚合反应不进行,覆膜的固化不充分,因此覆膜强度及耐热性为B。

[0131] [比较例4]

[0132] 将B-1000(液状1,2-聚丁二烯、日本曹达株式会社制)0.5重量份、TSF4421(改性硅油、Momentive Performance Materials Japan制)5重量份及异己烷94.5重量份混合,制备脱模剂组合物。

[0133] 与比较例1同样地形成覆膜,评价覆膜强度、耐热性及转印性。

[0134] 在使用改性硅油代替有机硅树脂的比较例4中,由于油状膜,脱模剂转印到试验材料上,并且耐热性差。

- [0135] [比较例5]
- [0136] 将VISPAC 1210 (聚异丁烯, 综研株式会社制) 5.0重量份、石蜡系矿物油 (动粘度 $46\text{mm}^2/\text{s}$, 40°C) 5.0重量份、溶剂石脑油80.0重量份、X-48-1030 (T型有机硅树脂, 信越化学工业株式会社制) 10重量份混合, 制备脱模剂组合物。
- [0137] 与比较例1同样地形成覆膜, 评价覆膜强度、耐热性及转印性。
- [0138] 在使用同样作为热塑性高分子的聚异丁烯代替液状1,2-聚丁二烯的比较例5中, 成型覆膜的固化未被促进, 因此耐热性差, 另外转印性也差。
- [0139] [比较例6及7]
- [0140] 将表5所示的成分混合, 制备脱模剂组合物。
- [0141] 将得到的脱模剂组合物在表5所示的条件下形成覆膜, 评价覆膜强度、耐热性及转印性。
- [0142] 专利文献1 (日本特开2014-70080号公报) 的组成无法耐受反复的成型, 耐热性差。
- [0143] [比较例8]
- [0144] 将G-1651EU (苯乙烯-二烯嵌段共聚物, Kraton Corporation制造) 2.45重量份、DOWSIL RSN-6018 Resin Intermediate (Dow Toray Co., Ltd. 制造) 1.0重量份、SILQUEST A-1122 SILANE (硅烷偶联剂, 日硝产业株式会社制造) 0.5重量份、原钛酸四丁酯 (东京化成工业株式会社制造) 0.4重量份、乙酸正丁酯81.45重量份及溶剂石脑油14.2重量份混合, 制备脱模剂组合物。
- [0145] 将得到的脱模剂组合物在表5所示的条件下形成覆膜, 评价覆膜强度、耐热性及转印性。
- [0146] 专利文献2 (日本特表2009-519849号公报) 的组成的转印性及耐热性差。
- [0147] [比较例9~11]
- [0148] 在比较例9中, 使用DRYFILM RA (PTFE+替代氟利昂HFC、美国杜邦公司制), 在比较例10中, 使用Chemlease AF-7EZ (氟+有机硅、Chemturn Japan株式会社), 在比较例11中, 使用Chemlease HT-S (氟+有机硅、Chemturn Japan株式会社) 在表5所示的条件下形成覆膜, 评价覆膜强度、耐热性及转印性。
- [0149] 比较例9~11的市售的脱模剂组合物无法反复成型。与此相对, 本发明的脱模剂兼润滑剂组合物具有优异的反复成型性。
- [0150] 将脱模剂组合物的各成分的配混量及评价结果示于表4~5。
- [0151] [表4]

[0152]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
溶剂	丙二醇单甲醚乙酸酯	90	94.5	89.5		
	异己烷				94.5	
	乙酸正丁酯					
	溶剂石脑油					80
有机硅树脂	有机硅树脂 A	10		10		10
	有机硅树脂 B					
	有机硅树脂 C					
	有机硅树脂 D		5			
	有机硅树脂 E					
聚丁二烯	聚丁二烯 A		0.5		0.5	
	聚丁二烯 B					
	聚丁二烯 C					
	聚丁二烯 D			0.5		
干性油	亚麻籽油					
自由基聚合引发剂	自由基聚合引发剂 A					
	自由基聚合引发剂 B					
	自由基聚合引发剂 C					
其它	硅油 A				5	
	硅油 B					
	聚异丁烯					5
	矿物油 A					5
	矿物油 B					
	苯乙烯-二烯嵌段共聚物					
	硅烷偶联剂					
	原钛酸四丁酯					
市售品	DRYFILM RA					
	Chemlease AF-7EZ					
	Chemlease HT-S					
合计		100	100	100	100	100
覆膜形成条件 (°C*分钟)		200*20	200*20	200*20	200*20	200*20
覆膜强度		C	A	B	A	A
耐热性		B	B	B	C	C
转印性		A	C	A	B	C

[0153] [表5]

[0154]

		比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11
溶剂	丙二醇单甲醚乙酸酯						
	异己烷						
	乙酸正丁酯			81.45			
	溶剂石脑油			14.2			
有机硅树脂	有机硅树脂 A						
	有机硅树脂 B						
	有机硅树脂 C						
	有机硅树脂 D						
	有机硅树脂 E			1			
聚丁二烯	聚丁二烯 A						
	聚丁二烯 B						
	聚丁二烯 C						
	聚丁二烯 D						
干性油	亚麻籽油						
自由基聚合引发剂	自由基聚合引发剂 A						
	自由基聚合引发剂 B						
	自由基聚合引发剂 C						
其它	硅油 A						
	硅油 B		100				
	聚异丁烯						
	矿物油 A						
	矿物油 B	100					
	苯乙烯-二烯嵌段共聚物			2.45			
	硅烷偶联剂			0.5			
	原钛酸四丁酯			0.4			
市售品	DRYFILM RA				100		
	Chemlease AF-7EZ					100	
	Chemlease HT-S						100
合计	100	100	100	100	100	100	
覆膜形成条件 (°C*分钟)	-	-	-	-	200*20	200*20	
覆膜强度	A	A	A	C	C	C	
耐热性	C	C	B	C	C	C	
转印性	-	C	B	-	C	C	

[0155] 表2~5中, 实施例1~18、试验例1~2及比较例1~11中使用的材料如下所示。

[0156] 有机硅树脂A:X-48-1030(信越化学工业株式会社制, 有效成分: 约50%)

[0157] 有机硅树脂B:X-40-2756(信越化学工业株式会社制), 有效成分: 100%)

[0158] 有机硅树脂C:X-48-5030(信越化学工业株式会社制), 有效成分: 100%)

[0159] 有机硅树脂D:WACHER 1038(旭化成Wacker Silicone株式会社制)

[0160] 有机硅树脂E:DOWSIL RSN-6018(Resin Intermediate、Dow Toray Co.,Ltd.制)

[0161] 聚丁二烯A:B-1000(液状1,2-聚丁二烯, 日本曹达株式会社制, 浓度: 98%以上, $M_w = 1200$, 粘度 $1000\text{mPa} \cdot \text{s}$, 45°C)

[0162] 聚丁二烯B:B-3000(液状1,2-聚丁二烯, 日本曹达株式会社制, 浓度: 98%以上, M_w

=3200,粘度21000mPa·s,45°C)

[0163] 聚丁二烯C:G-3000(液状1,2-聚丁二烯,日本曹达株式会社制,浓度:98%以上,Mw=3000,粘度31000mPa·s,45°C)

[0164] 聚丁二烯D:POLYVEST 130(1,4-聚丁二烯,EVONIK JAPAN CO.,LTD.制,粘度3000mPa·s,20°C)

[0165] 自由基聚合引发剂A:2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯(东京化成工业株式会社制)

[0166] 自由基聚合引发剂B:二叔丁基过氧化物(东京化成工业株式会社制)

[0167] 自由基聚合引发剂C:苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(东京化成工业株式会社制)

[0168] 硅油A:TSF4421(改性硅油,Momentive Performance Materials Japan制)

[0169] 硅油B:XIAMETER SH203(烷基改性硅油,Dow Toray Co.,Ltd.制造)

[0170] 聚异丁烯:VISPAC 1210(粘合性提高剂、综研株式会社制)

[0171] 矿物油A:石蜡系矿物油,相当于ISO VG46

[0172] 矿物油B:石蜡系矿物油,相当于ISO VG460

[0173] 苯乙烯-二烯嵌段共聚物;(G-1651EU,Kraton Corporation制造)

[0174] 硅烷偶联剂:SILQUEST A-1122SILANE(日硝产业株式会社制)

[0175] 原钛酸四丁酯:东京化成工业株式会社制

[0176] DRYFILM RA(PTFE+替代氟利昂HFC、美国杜邦公司制)

[0177] Chemlease AF-7EZ(氟+有机硅、Chemturn Japan株式会社)

[0178] Chemlease HT-S(氟+有机硅、Chemturn Japan株式会社)

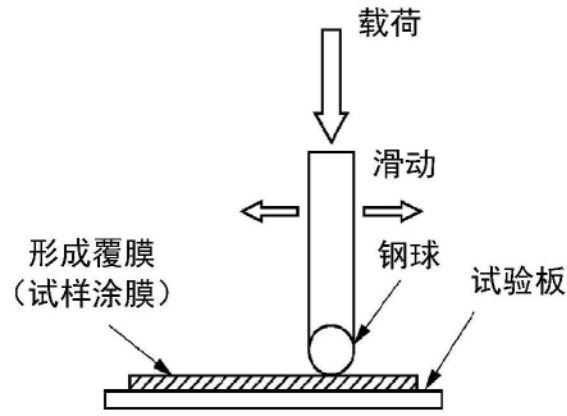


图1

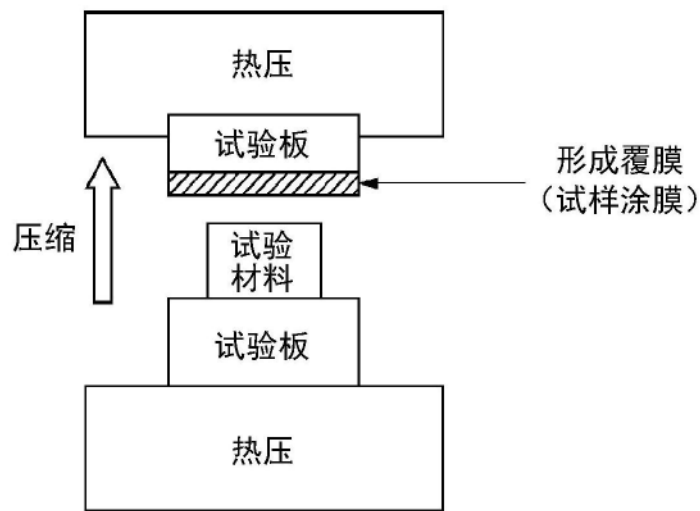


图2