

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7664842号
(P7664842)

(45)発行日 令和7年4月18日(2025.4.18)

(24)登録日 令和7年4月10日(2025.4.10)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 8 L 21/00 (2006.01) C 0 8 L 21/00
 C 0 8 F 220/24 (2006.01) C 0 8 F 220/24
 C 0 8 L 33/16 (2006.01) C 0 8 L 33/16

請求項の数 2 (全12頁)

(21)出願番号	特願2021-550349(P2021-550349)	(73)特許権者	502145313 ユニマテック株式会社 東京都港区芝大門1-12-15
(86)(22)出願日	令和2年7月7日(2020.7.7)	(74)代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ インハルト
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/026579	(72)発明者	金海 吉山 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内
(87)国際公開番号	WO2021/065137	(72)発明者	宮田 桃香 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内
(87)国際公開日	令和3年4月8日(2021.4.8)	(72)発明者	吉田 保 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内
審査請求日	令和4年2月24日(2022.2.24)		
審判番号	不服2023-9822(P2023-9822/J1)		
審判請求日	令和5年6月13日(2023.6.13)		
(31)優先権主張番号	特願2019-182877(P2019-182877)		
(32)優先日	令和1年10月3日(2019.10.3)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非粘着性組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゴム成分または樹脂と、
前記ゴム成分または樹脂100質量部に対して0.05~10質量部の含フッ素共重合体含有し、

前記含フッ素共重合体は、

単量体(a)である、 $C_n F_{2n+1} (CH_2CF_2)_a (CF_2CF_2)_b (CH_2CH_2)_c OCOCR^1 = CH_2$ (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 n は1~6の整数、 a は1~4の整数、 b は1~3の整数、 c は1~3の整数を表す)で表されるフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体と、

単量体(b)である、 $R^2 OCOCR^1 = CH_2$ (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 はアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはアラキル基を表す)で表される(メタ)アクリル酸エステル、フマル酸のモノアルキルエステルもしくはジアルキルエステル、またはマレイン酸のモノアルキルエステルもしくはジアルキルエステルと

の共重合体であり、

前記含フッ素共重合体の重量平均分子量は、3000~10000であり、
前記ゴム成分または樹脂は、フッ素ゴムまたはフッ素樹脂である、非粘着性組成物。

【請求項2】

前記ゴム成分または樹脂は、フッ素ゴムである、請求項1に記載の非粘着性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非粘着性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、パーフルオロアルキル基を有する重合体は優れた特性を有することから、様々な用途への活用が有望視されている。

【0003】

特許文献1（国際公開第2004/035708号）は、ポリフルオロアルキル基を有し、単量体のホモポリマのポリフルオロアルキル基に由来する微結晶の融点が存在しないか、または55以下であり、かつホモポリマのガラス転移点が存在し、該ガラス転移点が20以上である、ポリフルオロアルキル基を有する単量体（a）の重合単位、および他の単量体の重合単位を含む共重合体を必須成分とする撥水撥油剤組成物を開示する。

10

【0004】

特許文献2（国際公開第2009/034773号）は、（a）フルオロアルキルアルコールアクリル酸誘導体または対応するメタクリル酸誘導体と、（b）アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、フマル酸またはマレイン酸のモノアルキルエステルまたはジアルキルエステル、あるいはビニルエステルとの含フッ素共重合体を開示する。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開第2004/035708号

【文献】国際公開第2009/034773号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

パーフルオロアルキル基を有する重合体の中でも、パーフルオロアルキル基を構成する炭素原子数が6以下のものは生体蓄積性が低いことから、様々な技術分野でその有用性が注目されている。炭素原子数が6以下のパーフルオロアルキル基を有する重合体と、他の成分とを含有する組成物の開発が検討されていた。

30

【0007】

そこで、本発明者らは、炭素原子数が6以下のパーフルオロアルキル基を有する特定の構造の共重合体と、ゴム成分または樹脂とを含有する組成物とすることで、優れた離型性、撥水撥油性を有することを発見して本発明に至ったものである。すなわち、本発明は、優れた離型性、撥水撥油性を有する非粘着性組成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の要旨構成は、以下のとおりである。

[1] ゴム成分または樹脂と、

40

前記ゴム成分または樹脂100質量部に対して0.05～10質量部の含フッ素共重合体を含有し、

前記含フッ素共重合体は、

$C_n F_{2n+1} (CH_2 CF_2)_a (CF_2 CF_2)_b (CH_2 CH_2)_c OCO CR^1 = CH_2$ （式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 n は1～6の整数、 a は1～4の整数、 b は1～3の整数、 c は1～3の整数を表す）で表されるフルオロアルキルアルコール（メタ）アクリル酸誘導体と、

$R^2 OCO CR^1 = CH_2$ （式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 はアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す）で表される（メタ）アクリル酸エステル、フマル酸のモノアルキルエステルもしくはジアル

50

キルエステル、またはマレイン酸のモノアルキルエステルもしくはジアルキルエステルとの共重合体である、非粘着性組成物。

[2] 前記含フッ素共重合体の重量平均分子量は、2000～50000である、上記[1]に記載の非粘着性組成物。

【発明の効果】

【0009】

優れた離型性、撥水撥油性を有する非粘着性組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

(非粘着性組成物)

本発明の非粘着性組成物は、ゴム成分または樹脂と、ゴム成分または樹脂100質量部に対して0.05～10質量部の含フッ素共重合体を含有する。この含フッ素共重合体は、下記単量体(a)と(b)の共重合体である。

(a) $C_n F_{2n+1} (CH_2CF_2)_a (CF_2CF_2)_b (CH_2CH_2)_c OCOCR^1 = CH_2$ (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 n は1～6の整数、 a は1～4の整数、 b は1～3の整数、 c は1～3の整数を表す)で表されるフルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体、

(b) $R^2 OCOCR^1 = CH_2$ (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 はアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す)で表される(メタ)アクリル酸エステル、フマル酸のモノアルキルエステルもしくはジアルキルエステル、またはマレイン酸のモノアルキルエステルもしくはジアルキルエステル。

なお、単量体(a)である「フルオロアルキルアルコール(メタ)アクリル酸誘導体」とは、フルオロアルキルアルコールアクリル酸誘導体またはフルオロアルキルアルコールメタクリル酸誘導体を表す。また、単量体(b)である「(メタ)アクリル酸エステル」とは、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを表す。

【0011】

本発明の非粘着性組成物は、含フッ素共重合体中に炭素原子数が6以下のパーフルオロアルキル基 $C_n F_{2n+1}$ (n は1～6の整数)と、ゴム成分または樹脂とを含有する。炭素原子数が6以下のパーフルオロアルキル基は生体蓄積性が低いため、人体への安全性を高めることができる。また、含フッ素共重合体は炭化水素部分を含むためゴム成分および樹脂との相容性に優れ、ゴム成分または樹脂100質量部に対して0.05～10質量部、含有する場合であっても、該ゴム成分または樹脂中に均一に分散または溶解することができる。従って、例えば、本発明のゴム成分と含フッ素共重合体を含む非粘着性組成物を金型内に充填後、加硫して成形する場合には、該成形時に非粘着性組成物の表面に含フッ素共重合体が滲み出て低エネルギー表面を構成する。同様に、本発明の樹脂と含フッ素共重合体を含む非粘着性組成物を金型内に充填後、架橋、重合などを行い成形する場合には、該成形時に非粘着性組成物の表面に含フッ素共重合体が生体蓄積性が低いため、人体への安全性を高めることができる。また、得られた成形物もその表面が他の材料との密着性が低いため、非粘着性、撥水性、撥油性等の特性を有することができる。従って、これらの特性を要求される物に、該成形物を用いることができる。より具体的には本発明の非粘着性組成物の成形物は、フッ素ゴム、天然ゴム、EPDMゴム、アクリルゴム等のゴム製品、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂等の樹脂製品、防水シーリング材(変性シリコーン)、不織布の非粘着性及び撥水撥油性、汚れ防止性付与、成形時の内部離型剤等の用途に用いることができる。

【0012】

本発明の非粘着性組成物を構成するゴム成分としては、フッ素ゴム、天然ゴム、EPDMゴム、ウレタンゴム、アクリルゴム、ヒドリンゴム等を挙げることができる。フッ素ゴムとしては特に限定されないが、フッ化ビニリデン系フッ素ゴム(FKM)、テトラフル

10

20

30

40

50

オロエチレン - プロピレン系フッ素ゴム (F E P M)、テトラフルオロエチレン - パーフルオロビニルエーテル系フッ素ゴム (F F K M) 等を挙げることができる。ゴム成分は未架橋または架橋後のゴム成分の何れであってもよいが、架橋後のゴム成分であることが好ましい。架橋後のゴム成分は、一次架橋または二次架橋の何れの架橋後のゴム成分であってもよい。なお、フッ素ゴムは、単量体 (b) を含有しない点で、本発明の含フッ素共重合体とは区別される。また、本発明の非粘着性組成物を構成する樹脂としては、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂等を挙げることができる。なお、フッ素樹脂は単量体 (b) を含有しない点で、本発明の含フッ素共重合体とは区別される。

【 0 0 1 3 】

本発明の非粘着性組成物中の含フッ素共重合体の含量はゴム成分または樹脂 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 5 ~ 1 0 質量部であるが、0 . 0 5 ~ 5 . 0 質量部であることが好ましく、0 . 0 5 ~ 2 . 0 質量部であることがより好ましく、0 . 0 5 ~ 1 . 0 質量部であることがさらに好ましい。含フッ素共重合体の含量が上記範囲内であることによって、表面を非粘着性に改質することができる。含フッ素共重合体の重量平均分子量は、2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 であることが好ましく、2 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 であることがより好ましく、3 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 であることがさらに好ましい。含フッ素共重合体の重量平均分子量が上記範囲内であることによって、非粘着性の含フッ素共重合体がゴム成分または樹脂の表面へ移行することができる。なお、含フッ素共重合体の重量平均分子量 M w は、ゲル浸透クロマトグラフィー (G e l P e r m e a t i o n C h r o m a t o g r a p h y : G P C) により測定することができる。

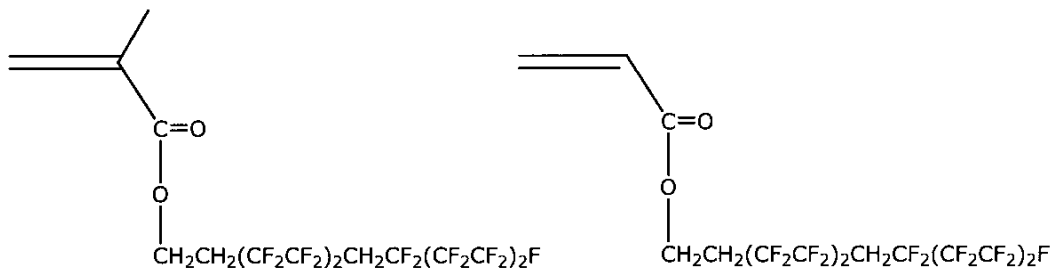
【 0 0 1 4 】

含フッ素共重合体を構成する上記単量体 (a) と (b) のモル比は特に限定されないが、単量体 (a) : (b) (モル比) は、1 0 : 1 ~ 1 : 1 0 0 が好ましく、5 : 1 ~ 1 : 5 0 がより好ましく、2 : 1 ~ 1 : 4 0 がさらに好ましい。単量体 (a) と (b) のモル比が上記範囲内であることによって、非粘着性の含フッ素共重合体が様々なゴム成分または樹脂の表面へ移行することができる。

【 0 0 1 5 】

単量体 (a) 中の n、a、b、および c としては、n = 2 ~ 4 が好ましく、4 がより好ましく、a = 1 ~ 2 が好ましく、2 がより好ましく、b = 1 ~ 2 が好ましく、c = 1 ~ 2 が好ましい。単量体 (a) としては具体的に、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 9, 9, 1 0, 1 0, 1 1, 1 1, 1 2, 1 2, 1 2 - ノナデカフルオロドデシルアクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 9, 9, 1 0, 1 0, 1 1, 1 1, 1 2, 1 2, 1 2 - ノナデカフルオロドデシルメタクリレート、下記の構造式の単量体を挙げることができる。

【 化 1 】



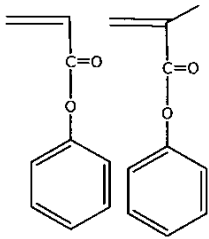
【 0 0 1 6 】

含フッ素共重合体中の上記単量体 (b) 中の R² はアルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはアラルキル基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、n - ヘキシル、2 - エチルヘキシル、n - オクチル、ラウリル、ステアリル等のアルキル基、メトキシメチル、2 - メトキシエチル、2

- エトキシエチル、2 - ブトキシエチル、3 - エトキシプロピル等のアルコキシアルキル基、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、フェニル等のアリール基、ベンジル等のアラルキル基等を挙げることができる。フマル酸のモノアルキルエステルもしくはジアルキルエステルとしては例えば、フマル酸のモノメチル、ジメチル、モノエチル、ジエチル、モノプロピル、ジプロピル、モノブチル、ジブチル、モノ2 - エチルヘキシル、ジ2 - エチルヘキシル、モノオクチル、ジオクチル等のモノアルキルエステルまたはジアルキルエステル等を挙げることができる。マレイン酸のモノアルキルエステルもしくはジアルキルエステルとしては例えば、マレイン酸のモノメチル、ジメチル、モノエチル、ジエチル、モノプロピル、ジプロピル、モノブチル、ジブチル、モノ2 - エチルヘキシル、ジ2 - エチルヘキシル、モノオクチル、ジオクチル等のモノアルキルエステルまたはジアルキルエステル等を挙げることができる。単量体 (b) としては具体的に、2 - エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、セチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、セチルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベヘニルアクリレート、酢酸ビニル、カプリル酸ビニル等のビニルエステルおよび下記式で表される構造式の単量体を挙げることができる。

10

【化 2】



20

【0017】

ゴム成分はゴム以外の添加剤として、架橋剤、架橋促進剤、受酸剤、充填剤等を含有することができる。樹脂は、重合開始剤、充填剤等を含有することができる。

【0018】

上記単量体 (a) は、フルオロアルキルアルコールをアクリル酸またはメタクリル酸とエステル化反応させることにより製造することができる。また、フルオロアルキルアルコールは、これに対応するフルオロアルキルアイオダイドから製造することができる。フルオロアルキルアルコールは、フルオロアルキルアイオダイドをまず N - メチルホルムアミド $\text{HCONH}(\text{CH}_3)$ と反応させ、フルオロアルキルアルコールとそのギ酸エステルとの混合物とした後、酸触媒の存在下でそれを加水分解反応することにより製造することができる。

30

【0019】

本発明の含フッ素共重合体は例えば、以下のようにして調製することができる。すなわち、下記の溶媒：1, 4 - ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロ - 3, 3 - ジクロロプロパン、1, 1, 2, 2, 3 - ペンタフルオロ - 1, 3 - ジクロロプロパン、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - デカフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン等の含フッ素有機溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルエステル、酢酸プロピオン酸メチル等のエステル系の溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、2 - ヘキサノン等のケトン系の溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン等の溶媒中で、単量体 (a) と (b) の重合反応を行う。

40

【0020】

含フッ素共重合体の重合反応を行うに際しては、単量体 (a) と (b) の総量 100 質量部に対して好ましくは 0.1 ~ 4 質量部、より好ましくは 1 ~ 2 質量部の重合開始剤を

50

用いることができる。重合開始剤としては、ジアシルパーオキシド、パーオキシカーボネート、パーオキシエステル等を用いることができる。より具体的には重合開始剤として、イソブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、コハク酸パーオキシド、ビス(ヘプタフルオロブチリル)パーオキシド、ペンタフルオロブチロイルパーオキシド、ビス(4-第三ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、無機過酸化物、または、これらのレドックス系を用いることができる。また、必要に応じて重合反応の途中で重合開始剤を添加してもよい。

【0021】

含フッ素共重合体の重量平均分子量を調節するために、必要に応じて連鎖移動剤を用いることもできる。連鎖移動剤としては例えば、n-ドデシルメルカプタン、ジメチルエーテル、メチル第三ブチルエーテル、C1~C6のアルカン類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、シクロヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、メタン、酢酸エチル、マロン酸エチル、アセトン等を挙げるることができる。

【0022】

含フッ素共重合体を得るための共重合反応は好ましくは0~100、より好ましくは5~60、更に好ましくは40~50の温度で行うことができる。典型的には重合反応の終了後に、固形分濃度5~50質量%の共重合体溶液が得られ、この共重合体溶液から溶媒を除去することにより含フッ素共重合体を得ることができる。共重合体溶液を蒸発乾固する方法、共重合体溶液に無機塩等の凝集剤を添加して含フッ素共重合体を凝集させる方法などにより、共重合体溶液から含フッ素共重合体は分離され、溶媒等で洗浄する方法により精製される。

【0023】

(非粘着性組成物の製造方法)

本発明の非粘着性組成物は、上記のようにして調製した含フッ素共重合体を、ゴム成分または樹脂と混合することにより得ることができる。なお、ゴム成分または樹脂の原料を、含フッ素共重合体と混合した後、加硫、加熱などの処理を行うことにより、本発明の非粘着性組成物を得てもよい。

【0024】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の概念および請求の範囲に含まれるあらゆる態様を含み、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

【実施例】

【0025】

次に、本発明の効果をさらに明確にするために、実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0026】

<含フッ素共重合体の調製>

以下のようにして、含フッ素共重合体を調製した。

【0027】

(含フッ素共重合体1)

D T F A C - 1 0 3 (3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 9 , 9 , 1 0 , 1 0 , 1 1 , 1 1 , 1 2 , 1 2 , 1 2 - ノナデカフルオロドデシルアクリレート; 単量体 (a)) 1 . 7 g、S t A c (ステアリルアクリレート; 単量体 (b)) 3 2 . 9 g、M E K (メチルエチルケトン; 溶媒) 4 6 . 8 g、A I B N (アゾビスイソブチロニトリル; 重合開始剤) 1 . 5 g、N D M C (n - ドデシルメルカプタン; 連鎖移動剤) 1 . 7 g を、コンデンサおよび温度計を備えた容量 2 0 0 m l のガラス製反応器に仕込み、攪拌しながら 6 8 で 1 6 時間、D T F A C - 1 0 3 と S t A c の重合反応を行い、固形分濃度 4 0 . 5 質量% の共重合体溶液 8 1 . 5 g を得た。得られた共重合体溶液をメタノール中で再

10

20

30

40

50

沈を行い、120 のオープン中で溶媒を除去することで、DTFAC-103とStAcを単量体とする含フッ素共重合体1を得た。得られた含フッ素共重合体1について、GPCにより重量平均分子量Mwを測定したところ、8200であった。原料の配合量、共重合体溶液の回収量、共重合体溶液の固形分濃度、および含フッ素共重合体1の重量平均分子量を表1に示す。

【0028】

(含フッ素共重合体2~7)

原料の配合量・種類を表1の通りに変更した以外は、含フッ素共重合体1と同様にして含フッ素共重合体2~7を調製した。含フッ素共重合体2~7を調製した際の共重合体溶液の回収量、共重合体溶液の固形分濃度、および含フッ素共重合体2~7の重量平均分子量を表1に示す。

10

【0029】

20

30

40

50

【表 1】

	単量体(a)		単量体(b)		溶媒		重合開始剤		連鎖移動剤		共重合体溶液の回収量(g)	共重合体溶液の固形分濃度(質量%)	含フッ素共重合体の重量平均分子量(-)
	種類	仕込み量(g)	種類	仕込み量(g)	種類	仕込み量(g)	種類	仕込み量(g)	種類	仕込み量(g)			
含フッ素共重合体1	DTFAC-103	1.7	StAc	32.9	MEK	46.8	AIBN	1.5	NDMC	1.7	81.5	40.5	8200
含フッ素共重合体2	DTFAC-103	3.5	StAc	31.1	MEK	62.2	AIBN	1.5	NDMC	1.7	98.7	34.1	5200
含フッ素共重合体3	DTFAC-103	6.9	StAc	27.7	MEK	62.2	AIBN	1.5	NDMC	1.7	98.3	34	5000
含フッ素共重合体4	DTFAC-103	10.4	StAc	24.2	MEK	62.2	AIBN	1.5	NDMC	1.7	96.6	34.8	5600
含フッ素共重合体5	DTFAC-103	16	StAc	24	MEK	56.8	AIBN	1.5	NDMC	1.7	96	40.6	6400
含フッ素共重合体6	DTFAC-103	2	StAc	38	MEK	56.8	AIBN	1.5	NDMC	1.7	97.6	40	6000
含フッ素共重合体7	DTFAC-103	16	StAc	24	MEK	63	AIBN	1.5	NDMC	3.4	97	40.2	3300

なお、表 1 に記載の各記号は以下の物質を表す。

DTFAC-103 : 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12 - ノナデカフルオロドデシルアクリレート (単量体 (a))、

DTFAC-103 : 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12 - ノナデカフルオロドデシルメタクリレート (単量体 (a))、

StAc : ステアリルアクリレート (単量体 (b))、

MEK : メチルエチルケトン (溶媒)、

10

20

30

40

50

AIBN：アゾビスイソブチロニトリル（重合開始剤）、

NDMC：n - ドデシルメルカプタン（連鎖移動剤）。

【0030】

（実施例1～7および比較例1～2）

下記表2に示す配合量で各材料をオープンロールで混練して混練物を得た。得られた混練物について、ムーニー粘度測定を行い、ISO 289に準拠して125におけるスコーチタイム（t5）を測定した。次いで、180、10分間のプレス加硫（一次加硫）を行った後、230、22時間のオープン加硫（二次加硫）を行った。このようにして得られた各架橋成形品について、ASTM D395、Method Bに準拠してP-24 Oリングにより200、70時間における圧縮永久歪みを測定した。また、ISO 37およびISO 7619-1 Type 1Aに準拠して硬度、破断強度、破断伸びを測定した。加硫条件および上記の測定結果を表2に示す。

10

【0031】

また、上記のようにして各例の混練物を得た後、以下のようにして離型性の評価試験を行った。離型評価機のOリング金型内に上記混練物を入れた後、205で3分間、一次加硫を行った。一次加硫後の架橋成形物を金型から取り出す際の架橋成形物の離型性を下記の基準に従って目視で評価した。

○：金型内への架橋成形物の粘着や、架橋成形物の破損がなく、金型から架橋成形物を円滑に離型できた。

△：金型内への架橋成形物の多少の付着が認められるが、架橋成形物の金型からの離型は可能であった。

20

×：金型からの架橋成形物の離型時に、架橋成形物の破損が著しく、架橋成形物の離型が困難であった。

離型性の評価結果を下記表2に示す。

【0032】

30

40

50

【 表 2 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
フッ素ゴム共重合体(FKM)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MTカーボンブラック	25	25	25	25	25	25	25	25	25
ビスフェノールAF	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
水酸化カルシウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
酸化マグネシウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ベンジルトリアフェニルホスホニウムクロライド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
含フッ素共重合体1	1								
含フッ素共重合体2		1							
含フッ素共重合体3			1						
含フッ素共重合体4				1					
含フッ素共重合体5					1				
含フッ素共重合体6						1			
含フッ素共重合体7							1		
フッ素系加工助剤FPA-1(ソルベイ社製)									1
加硫条件									
加硫前の組成物のムーニー粘度測定:スコッチタイム(t5)(分)	26.9	26.4	26.0	29.4	27.5	26.5	26.7	25.8	24.7
一次加硫条件(加硫温度(°C):加硫時間(分))	180:10	180:10	180:10	180:10	180:10	180:10	180:10	180:10	180:10
二次加硫条件(加硫温度(°C):加硫時間(分))	230:22	230:22	230:22	230:22	230:22	230:22	230:22	230:22	230:22
ゴム物性									
圧縮永久歪み(%)	20	19	19	19	20	20	20	16	19
硬度(Shore A)	70	70	71	71	69	69	69	70	70
破断強度(MPa)	16.7	16.4	16.3	15.4	15.8	15.4	15.1	17.4	16.0
破断伸び(%)	210	220	210	200	210	220	230	220	210
離型性	○	○	○	○	○	○	○	x	△

10

20

30

40

【 0 0 3 3 】

表 2 の結果から、本発明の非粘着性組成物では優れた離型性を有することが分かる。一方、比較例 1 の組成物は、本発明の含フッ素共重合体を含有しないため、離型性が「 x 」であった。また、比較例 2 の組成物は、本発明の含フッ素共重合体とは化学構造が異なるフッ素系加工助剤を含有するため、離型性が「 △ 」であった。

【 0 0 3 4 】

(実施例 8)

8 0 に加熱されたポリウレタンプレポリマー(コロネート(登録商標) C - 4 0 9 0 (商品名);日本ポリウレタン工業株式会社製)1 0 0 質量部、加熱溶融されたメチレ

50

ンビス - o - クロロアニリン硬化剤（イハラキュアミンMT（商品名）；クミアイ化学工業株式会社製）12.8質量部、上記で調製した含フッ素共重合体1の1.0質量部を、気泡を巻き込まないようにしながら攪拌混合して混合物を得た。次いで、該混合物をアルミニウム製金型（直径45mm、深さ50mm）内に注入した。金型の空間部中央に、硬化した成形品を取出すためのフックを立てておき、120で1時間、該混合物を加熱硬化させた後、フックを引張って得られた成形品を金型から取出した。この際の離型荷重は15Nであった。

【0035】

実施例8と同様にして各材料を攪拌混合することにより得た混合物を、ステンレス鋼板（2×5cm）に塗布した後、120で1時間、該混合物を加熱硬化させた。得られた試験片について、撥水撥油性能の一つの指標である静的接触角及び動的接触角の測定（セシルドロップ法による）を、水およびヘキサデカンについて実施した。撥水性および撥油性の測定結果を以下に示す。

撥水性：水の静的接触角112°、水の転落角（動的接触角）4°

撥油性：ヘキサデカンの静的接触角：40°、ヘキサデカンの転落角（動的接触角）2°。

【0036】

（比較例3）

80に加熱されたポリウレタンプレポリマー（コロネート（登録商標）C-4090（商品名）；日本ポリウレタン工業株式会社製）100質量部、加熱溶解されたメチレンビス - o - クロロアニリン硬化剤（イハラキュアミンMT（商品名）；クミアイ化学工業株式会社製）12.8質量部を、気泡を巻き込まないようにしながら攪拌混合して混合物を得た。該混合物をアルミニウム製金型（直径45mm、深さ50mm）内に注入した。金型の空間部中央に、硬化した成形品を取出すためのフックを立てておき、120で1時間、該混合物を加熱硬化させた後、フックを引張って得られた成形品を金型から取出した。この際の離型荷重は100N以上であり、金型から成形品を取り出すことができなかった。

【0037】

実施例8と同様にして、比較例3の混合物をステンレス鋼板（2×5cm）に塗布した後、120で1時間、該混合物を加熱硬化させた。得られた試験片について、撥水撥油性能の一つの指標である静的接触角及び動的接触角の測定（セシルドロップ法による）を、水およびヘキサデカンについて実施した。撥水性および撥油性の測定結果を以下に示す。

撥水性：水の静的接触角69°、水の転落角（動的接触角）54°

撥油性：ヘキサデカンの静的接触角：8°、ヘキサデカンの転落角（動的接触角）：試験片の表面にヘキサデカンが付着し測定できず。

【0038】

上記実施例8および比較例3から、本発明の非粘着性組成物では離型荷重が低く、離型性が優れることが分かる。また、比較例3と比べて実施例8では、水の静的接触角が大きく、水の動的接触角が小さく、ヘキサデカンの静的接触角が大きく、動的接触角測定時にヘキサデカンの試験片への付着も見られなかった。従って、本発明の非粘着性組成物の成形品は、撥水撥油性に優れることが分かる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

合議体

審判長 藤原 浩子

審判官 加藤 幹

審判官 北澤 健一

(56)参考文献 国際公開第2009/034773(WO, A1)

大歳幸男, フッ素系樹脂表面改質剤<サーフロン>の特性と応用, プラスチックスエージ, 30巻, 10月号, 通巻360号, 1984年, 117-119頁

高野聖史・橋本豊, フッ素系表面改質剤によるポリマー表面改質, 日本接着学会誌, Vol. 36, No. 3, 2000年, 120-125頁

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08L

C08F