



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 B29C 33/62	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/19918 (43) 国際公開日 1993年10月14日 (14.10.1993)
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/00366 (22) 国際出願日 1993年3月26日 (26. 03. 93) (30) 優先権データ 特願平4/73791 1992年3月30日 (30. 03. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山名雅之 (YAMANA, Masayuki) [JP/JP] 田窪征司 (TAKUBO, Seiji) [JP/JP] 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 ツイン21 MIDタワー内 Osaka, (JP)		(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許), JP, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), PT (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : MOLD RELEASE COMPOSITION (54) 発明の名称 離型剤組成物 (57) Abstract A mold release composition which comprises 10-95 wt.% of a copolymer of a C ₁ -C ₂₀ polyfluoroalkyl ester of acrylic or methacrylic acid with a vinylic compound having a C ₈ -C ₃₀ alkyl group and 90-5 wt.% of a silicone. It has a sufficient ability to effect mold release, little transfers to the surface of a molding, and does not adversely affect the fabricability of the surface of a molding.		

(57) 要約

A) ポリフルオロアルキル基の炭素数が1~20のポリフルオロアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと炭素数8~30のアルキル基を有するビニル化合物との共重合体10~95重量%、及びB) シリコーン90~5重量%からなる離型剤組成物は、十分な離型性を有すると共に、成形体表面への転移が少なく、成形体表面への二次加工性に悪影響を及ぼさない。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MW	マラウイ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	NL	オランダ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BE	ベルギー	GN	ギニア	NZ	ニュージーランド
BF	ブルキナファソ	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	PT	ポルトガル
BJ	ベナン	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
BR	ブラジル	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CA	カナダ	JP	日本	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SK	スロヴァキア共和国
CH	スイス	KZ	カザフスタン	SN	セネガル
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソヴィエト連邦
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TD	チャード
CS	チェコスロヴァキア	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
CZ	チェッコ共和国	MC	モナコ	UA	ウクライナ
DE	ドイツ	MG	マダガスカル	US	米国
DK	デンマーク	ML	マリ	VN	ベトナム
FI	フィンランド	MN	モンゴル		
ES	スペイン	MR	モーリタニア		

明 細 書

離型剤組成物

産業上の利用分野

本発明は、離型剤組成物に関し、更に詳しくは合成樹脂や合成ゴムなどの成形体を成形する際に使用するのに好適な金型成形用の離型剤組成物に関する。

従来の技術

アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂などの合成樹脂の成形体や合成ゴムの成形体を成形する際、成形金型から成形体の離型を容易にすることを目的として、成形金型の内表面に離型剤が塗布される。

このような場合に使用される離型剤としては、たとえばパラフィンワックス、高級脂肪酸のエステルワックス、ポリエチレンワックス等のワックス系離型剤が知られている。これらのワックス系離型剤は、安価に入手でき、得られる成形体の表面状態も良好であるため、従来から広く使用されている。

しかし、ワックス系離型剤は離型力に劣るため、特にエポキシ樹脂やウレタン樹脂などの接着力の強い材料を使用して成形体を成形する場合には、成形金型に厚く塗布しないと十分な離型効果が得られず、このため成形工程の回数を重ねるにつれて成形金型内を汚染するという問題を有する。この問題は、成形体の寸法精度にも悪影響を及ぼす。

また、ワックス系離型剤は成形金型に対する密着力にも劣るため、容易に成形体表面に転移し、離型効果の持続性に劣るという問題も有する。この問題は、成形工程毎に離型剤を形成しなければならないという問題にも通じる。

さらに、ワックス系離型剤は成形体を成形金型から離型する際、大量に成形体表面に転移してしまうので、成形体表面への二次加工性(印刷、塗装)に劣るという問題を有する。

これらの問題点を解決するものとして、フッ素系離型剤[(メタ)アクリル酸のポリフルオロアルキルエステルと置換されたビニル化合物との共重合体]が知られている(特開昭59-101319号公報及び特開昭60-255404号公報参照)。

このフッ素系離型剤は、離型力に優れるため、薄く形成するだけで十分な離型効果を得られる。また、成形金型に対する密着力についても、前記ワックス系離型剤と比較して優れているため、離型効果の持続性にも優れる。

しかし、前記のフッ素系離型剤であっても成形体表面に転移することを完全には避け得ず、これが成形体表面に転移してしまうと、成形体表面への二次加工性(印刷、塗装)に悪影響を及ぼす。これは、成形体表面に転移したフッ素系離型剤が、印刷・塗装する際のインキ・塗料に対しても離型性を発揮するためである。

特公平3-8245号公報には、パーフルオロアルキル基含有ビニル単量体とリン酸含有ビニル単量体と炭化水素系ビニル単量体とを重合して得られる共重合体からなる離型剤が開示されている。しかし、この離型剤においては、リン酸が大量に配合されているため、成形加工時に反応を伴う樹脂やゴム、特にウレタン樹脂では硬化反応の阻害が生じ、これに起因する成形体表面の外観不良が生じる。また、離型剤と成形体との反応により金型汚染という問題が生じる。

特公昭59-32514号公報には、ポリフルオロアルキル基含有共重合体にシリコン樹脂を配合してなる離型剤も知られている。しかし、シ

リコーンが大量に配合されているため、成形体表面にべたつきが生じ、二次加工性に劣る。また、シリコーンが作業環境の汚染の原因になる。シリコーン系離型剤には、成形体表面に転移した場合、成形体表面がべたついたり、成形体表面への二次加工性に劣るという問題点を有する。

発明の要旨

本発明の目的は、前記問題点を解決し、成形体表面への二次加工性が良好であり、離型性が優れている離型剤を提供することにある。

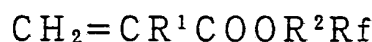
本発明の要旨は、A) ポリフルオロアルキル基の炭素数が1～20のポリフルオロアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと炭素数8～30のアルキル基を有するビニル化合物との共重合体10～95重量%、及びB) シリコーン90～5重量%からなる離型剤組成物に存する。

発明の詳細な説明

本発明の離型剤組成物は、成形金型の内表面に塗布した際、両成分が相溶しないため、A成分を主とする層とB成分を主とする層とに分かれ、主にA成分が成形金型との密着機能を果たし、主にB成分が成形体との離型効果を果たす。また、A成分中に共重合されている炭素数8～30のアルキル基を有するビニル化合物が、その長鎖のアルキル基によりB成分をつなぎとめておく効果も果たす。つまり、成形金型側にA成分を主とする層が形成され、成形体側にB成分を主とする層が形成され、成形体の離型に際しては、成形体表面にA成分を主とする層は転移せず、B成分を主とする層が破壊されるため、容易に離型される。しかも、この場合、B成分を主とする層が破壊されて転移する量は、前記シリコーン系離型剤を単独で使用した場合に転移する量と比較して少量であるので、成形品表面がべたついたり、成形体表面への二次加工性に悪影響を及ぼさない。

本発明において好ましく使用されるポリフルオロアルキルアクリル酸エ

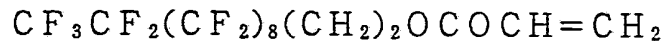
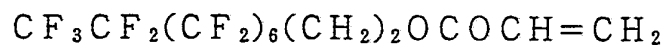
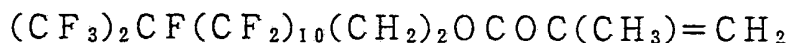
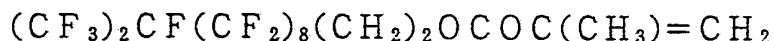
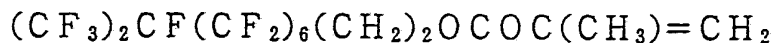
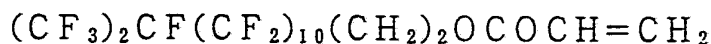
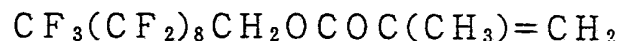
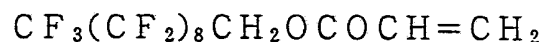
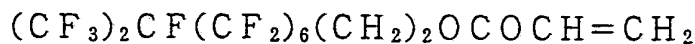
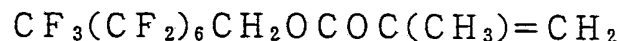
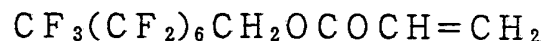
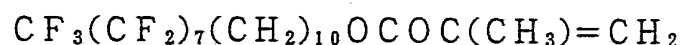
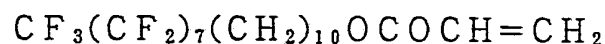
ステル又はメタクリル酸エステルの例は、一般式：

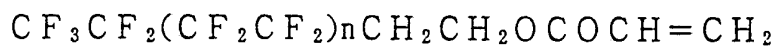
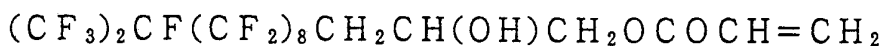
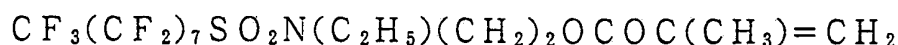
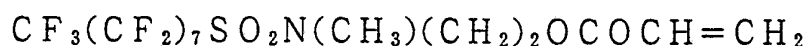
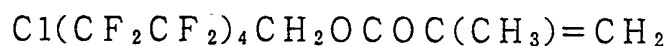
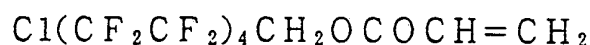
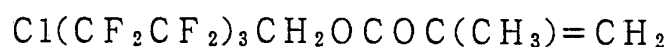
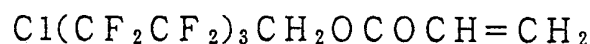
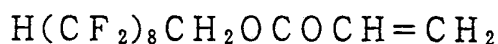
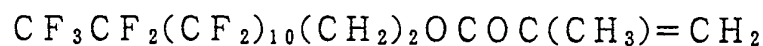
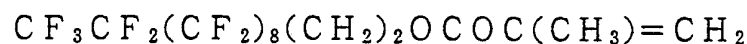
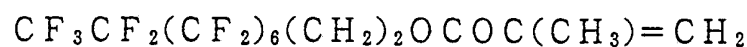
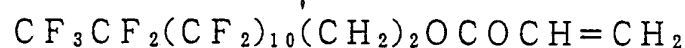


[式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は1～10個の炭素原子を持つ直鎖状または分枝状のアルキレン基、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^3)\text{R}^4-$ 基、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^5)\text{CH}_2-$ 基(但し、 R^3 は1～10個の炭素原子を持つアルキル基、 R^4 は1～10個の炭素原子を持つ直鎖状または分枝状のアルキレン基、 R^5 は水素原子または1～10個の炭素原子をもつアシル基である。)、 Rf は、1～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分枝状のポリフルオロアルキル基を表す。]

で示される化合物である。

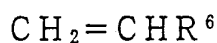
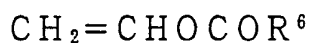
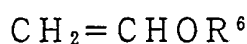
このような化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。





($n = 3 \sim 5$ の化合物の混合物)

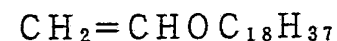
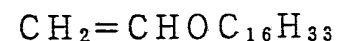
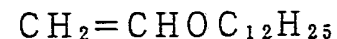
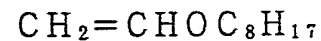
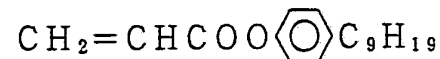
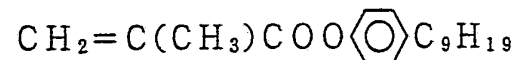
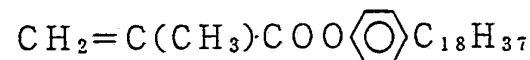
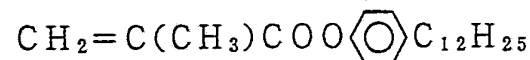
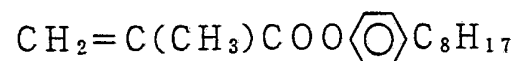
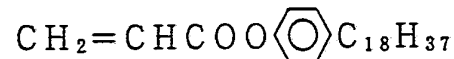
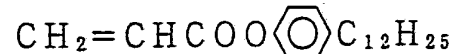
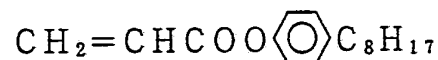
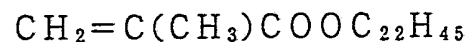
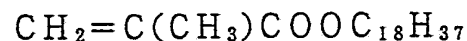
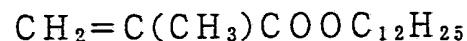
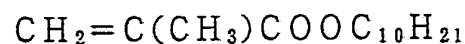
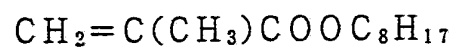
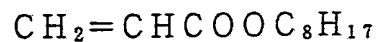
また、炭素数 8 ～ 30 のアルキル基を有するビニル化合物として好ましい化合物の例は、一般式：

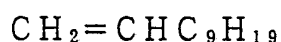
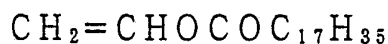
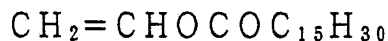
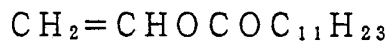
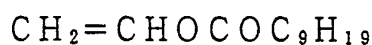
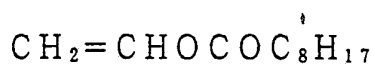


[式中、 R^1 は前記と同意義。 R^6 は、炭素数 8 ～ 30 のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、又はヒドロキシル基もしくはカルボキシル基で置換された、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基を表す。]

で示される。

このような化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。





共重合体中のポリフルオロアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの割合は、好ましくは20重量%～85重量%、より好ましくは30重量%～70重量%である。これが20重量%未満であると十分な効果が得られず、型汚れが多くなる。又、85重量%を越えると離型性が悪くなる。

また、ポリフルオロアルキル基の炭素数は、1～20、好ましくは5～20、より好ましくは8～20であり、これより長いと経済的に不適當である。

また、アルキル基を有するビニル化合物のアルキル基の炭素数は、8～30、好ましくは14～30であり、8より少ないと、十分な離型性が得られず、また、共重合体がシリコーンをつなぎとめておく効果が弱くなり、成形体へのシリコーンの転移が多くなるために二次加工性が悪くなる。30より多いと、入手困難となり、工業的に不適當である。

これら共重合体は、ポリフルオロアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと炭素数8～30のアルキル基を有するビニル化合物の他に、塗膜の造膜性や耐久性を向上させる目的で他のビニル化合物、例えばブチルメタクリレート、エチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシメタクリレート、スチレン、シクロヘキシルメタクリレートなどを共重合させてもよい。但しこれら他のビニル化合物の割合

は、共重合体中の10重量%以下が好ましい。これより多いと離型性に悪影響を与える。

本発明における共重合体を得るためには、種々の重合反応の方式や条件を任意に選択することができ、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、放射線重合など各種の重合方式のいずれも採用することができる。

本発明において使用することができるシリコーンは、例えば、ジメチルポリシロキサンオイル、アルキルメチルポリシロキサンオイル、 SiO_2 と $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ よりなるシリコーンレジンなどである。

本発明における離型剤組成物において、共重合体とシリコーンの成分比率は、共重合体が10～95重量%、シリコーンが90～5重量%であり、好ましくは共重合体が10～90重量%、シリコーンが90～10重量%であり、より好ましくは共重合体が20～70重量%、シリコーンが80～30重量%が良い。前記した特公昭59-32514号公報においては、離型剤組成物中のポリフルオロアルキル基含有重合体の量を多くすると、離型性に悪影響が出てくるため、その量は全体の0.1～10重量%に限られている。しかし、本発明は、ポリフルオロアルキル基含有共重合体に炭素数8～30のアルキル基を有するビニル化合物を含有しているため、離型性に悪影響を及ぼすことはなく、むしろ10重量%以上含有させることにより、相対的にシリコーンの量を少なくすることができ、成形体表面のべたつきや二次加工性に好影響を及ぼす。

本発明の離型剤組成物を成形金型に塗布する際は、ハケぬり、浸漬塗布、スプレー塗布などあらゆる塗布方法が可能である。これら成形金型に塗布する際には、本発明の離型剤組成物は、水又は有機溶剤に溶解もしくは分散した状態が好ましい。塗布後は乾燥するだけでよい。または、液化石油ガス、1,1,1,2-テトラフルオロエタンなどの噴射剤を用いてエアゾ

ール型として使用してもかまわない。

本発明の離型剤組成物は、種々有機溶剤に対する溶解性が良く、特に、共重合体が炭素数8～30のアルキル基を有するビニル化合物を15重量%以上含有しているものを用いた場合には、従来はフッ素系、塩素系、フッ化炭化水素系の有機溶剤にのみ溶解していたものが、エステル系、石油系などの有機溶剤にも溶解するようになり、溶剤の選択範囲が広がるという特徴をも有している。水又は有機溶剤中における離型剤組成物の濃度は、0.001～20重量%が一般的であるが、好ましくは、0.01～3重量%が良い。

発明の好ましい態様

以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

実施例1

共重合体

(1) $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 70wt%

($n=3, 4, 5$ の化合物の重量比5:3:1の混合物)

(2) $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 30wt%

上記組成の共重合体3重量部、シリコーンa 0.5重量部、シリコーンb 0.5重量部、イソオクタン96重量部よりなる離型剤組成物を離型テストに供したところ、第3表に示すような結果が得られた。さらに、成形体表面への二次加工性を評価するため、成形体の塗装テストを行った。それらの結果を第3表に示す。

実施例2～15

第1表に示す離型剤組成物を離型テスト及び塗装テストに供した。その結果を第3表に示す。

比較例1～14

第2表に示す離型剤組成物を離型テスト及び塗装テストに供した。その結果を第3表に示す。

[離型テスト]

(1) 6 cm ϕ $\times$ 1 cmのアルミ製金型に離型剤をハケ塗りした。

(2) 下記組成のウレタンを、ミキサーで充分攪拌した後、(1)の金型に流し込んだ。

(3) 室温で10分間硬化させた後、予め成形体中に立てておいたピンを引っ張ることにより離型性を判定した。

1…殆ど力を加えなくても離型する。

2…少し力を加えると離型する。

3…かなり力を加えないと離型しない。

4…離型しない。

[塗装テスト (碁盤目テスト)]

塗装テストを、J I S D-0202に準じて行った。

(1) 離型テストで離型した成形体に、下記プライマー塗料をハケで塗装した。

(2) 80℃ $\times$ 10分で乾燥した後、碁盤目テストを行った。

(3) 更にこの上に下記上塗り塗料をハケで塗装した。

(4) 100℃ $\times$ 40分で乾燥した後碁盤目テストを行った。

ウレタン組成

ヒドロキシル価28.1のポリエーテルポリオール 100重量部

エチレングリコール 19重量部

トリクロロフロロメタン 5重量部

アミン系触媒 0.9重量部

ジブチル錫ジラウレート 0.025重量部

ジフェニルメタンジイソシアネート	104重量部
塗料(大日本塗料(株)製)	
プライマー プラニットL#75	100重量部
プラニットL#75シンナー	100重量部
上塗り プラニットS	100重量部
プラニットシンナー#10	100重量部

第1表

	共重合体組成		シリコーン		乳化剤		溶剤	
	重量部	重量%	重量部	重量%	重量部	重量%	重量部	重量%
実施例1	$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 70重量% ($n=3, 4, 5$ の化合物の重量比5:3:1の混合物) $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 30重量%	3	シリコーンa シリコーンb	0.5 0.5	—	—	イソオクタン	96
実施例2	$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 30重量% $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 70重量%	2	シリコーンa	2	—	—	デカン	96
実施例3	$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}$ $(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 50重量% $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 50重量%	3.5	シリコーンc	0.5	—	—	酢酸ブチル	96
実施例4	$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCII}_3)\text{CH}_2\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 80重量% $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 20重量%	0.5	シリコーンd	3.5	—	—	トリクロロトリ フルオロエタン	96
実施例5	$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}$ $(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 85重量% $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 15重量%	3	シリコーンb	1	—	—	トリクロロトリ フルオロエタン	96
実施例6	$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}$ $(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 80重量% $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 20重量%	1	シリコーンd	3	—	—	トリクロロトリ フルオロエタン	96
実施例7	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 50重量% $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 50重量%	3	シリコーンb	1	—	—	石油 エーテル	96
実施例8	$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 30重量% $\text{C}_{8}\text{H}_{17}\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 70重量%	3	シリコーンb	1	—	—	トリクロロトリ フルオロエタン	96
実施例9	$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_1\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 30重量% $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 70重量%	3	シリコーンb	1	—	—	キシレン	96
実施例10	実施例1と同じ	0.5	シリコーンb	0.1	—	—	イソオクタン	99.4

第1表(つづき)

	共 重 合 体		シリコーン	乳 化 剤		溶 剤	
	共 重 合 体 組 成	重量部		重量部	重量部	重量部	重量部
実施例11	$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCII}=\text{CH}_2$	50重量%	シリコーンb	—		トリクロトリ	86
	$(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCII}=\text{CH}_2$	5重量%				フルオロエタン	
	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OCOCII}=\text{CH}_2$	45重量%				イソアロピル	
						アルコール	10

第1表 (つづき)

	共 重 合 体		シリコーン	乳 化 剤		溶 剤	
	共 重 合 体 組 成	重量部		重量部	重量部	重量部	重量部
実施例12	実施例1と同じ	3	シリコーンa シリコーンb	0.5 0.5	$C_{8}H_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(OC_2H_4)_{20}OH$	0.2	水
実施例13	実施例2と同じ	2	シリコーンa	2	$C_{8}H_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(OC_2H_4)_{20}OH$	0.2	水
実施例14	実施例1と同じ	3	シリコーンa シリコーンb	0.5 0.5	$C_{7}H_{15}CO_2NH_4$	0.03	水
実施例15	実施例2と同じ	2	シリコーンa	2	$C_{7}H_{15}CO_2NH_4$	0.03	水

第2表

	共 重 合 体		シリコーン		乳化剤		溶剤	
	共 重 合 体 組 成	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
比較例 1	$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ ($n=3, 4, 5$ の化合物の重量比5:3:1の混合物)	4	—		—		トリクロトリ フルオロタン	96
比較例 2	同 上 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCOCII}=\text{CH}_2$	4	—		—		トリクロトリ フルオロタン	96
比較例 3	実施例 1 と同じ	3.9	シリコーンb	0.1	—		イソオタン	96
比較例 4	実施例 1 と同じ	0.2	シリコーンb	3.8	—		イソオタン	96
比較例 5	$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 10wt% ($n=3, 4, 5$ の化合物の重量比5:3:1の混合物) $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 90wt%	3.0	シリコーンb	1.0	—		イソオタン	96
比較例 6	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 70wt% $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 30wt%	3	シリコーンb	1.0	—		トリクロトリ フルオロタン	96
比較例 7	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 98wt% $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 2wt%	2.0	シリコーンb	2.0	—		トリクロトリ フルオロタン	96
比較例 8	$\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCII}=\text{CH}_2$ 50wt%  50wt%	3.0	シリコーンb	1.0	—		トリクロトリ フルオロタン	96

第2表(つづき)

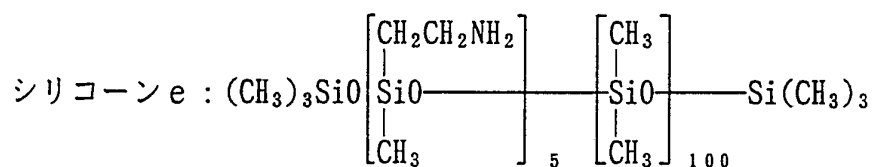
	共 重 合 体		シリコーン		乳 化 剤		溶 剤	
	共 重 合 体 組 成	重量部	種類	重量部	重量部	種類	重量部	
比較例9	$C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2OCOCII=CH_2$ $(HO)_2P(O)OCH_2CH_2OCOCII=CH_2$ $C_{18}H_{37}OCOC(CHI_3)=CHI_2$	4 50wt% 30wt% 20wt%	—		—	トリクロトリ フルオロエタン イソプロピル アルコール	86 10	
比較例10	比較例9と同じ	2	シリコーンb	2	—	トリクロトリ フルオロエタン イソプロピル アルコール	91 5	
比較例11	$C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2OCOCII=CH_2$ $(HO)_2P(O)OCH_2CH_2OCOCII=CH_2$ $C_{18}H_{37}OCOC(CHI_3)=CHI_2$	2 65wt% 15wt% 20wt%	シリコーンa	2	—	トリクロトリ フルオロエタン イソプロピル アルコール	86 10	
比較例12	$(CF_3)_2CF(CF_2)_6(CH_2)_3OCOCII=CH_2$ $C_2H_5OCOCII=CHI_2$ $CHI_3COCII_2C(CHI_3)NOCOCII=CHI_2$	0.4 73wt% 25wt% 2wt%	シリコーンa シリコーンe	1.6 2	—	塩化 メチレン	96	
比較例13	比較例1と同じ	4	—		$C_8F_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(OC_2H_4)_2OH$	水	95.8	
比較例14	比較例2と同じ	4	—		$C_7F_{15}CO_2NH_4$	水	95.97	

注) シリコーン a : $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ と SiO_2 からなり、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ と SiO_2 との比がモル比にして 2 : 1 であり、分子量約 1000 であるシリコーン樹脂

シリコーン b : $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ で示され、動粘度が 350 cSt であるシリコーンオイル

シリコーン c : $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ と SiO_2 からなり、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ と SiO_2 との比がモル比にして 3 : 2 であり、分子量約 2000 であるシリコーン樹脂

シリコーン d : $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ で示され、動粘度が 1000 cSt であるシリコーンオイル



第3表

	離型テスト	塗装テスト(基盤目テスト)	
	離型性	プライマー	上塗り
実施例 1	1	100/100	100/100
2	1	100/100	100/100
3	1	100/100	100/100
4	1	90/100	90/100
5	1	100/100	100/100
6	1	90/100	90/100
7	1	100/100	100/100
8	1	100/100	100/100
9	1	100/100	100/100
10	2	100/100	100/100
11	2	100/100	100/100
12	1	100/100	100/100
13	1	100/100	100/100
14	1	100/100	100/100
15	1	100/100	100/100
比較例 1	1	50/100	50/100
2	1	50/100	50/100
3	1	50/100	50/100
4	2	0/100	0/100
5	3	100/100	100/100
6	2	50/100	50/100
7	1	50/100	50/100
8	3	50/100	50/100
9	3	50/100	50/100
10	3	80/100	80/100
11	3	80/100	80/100
12	2	0/100	0/100
13	1	50/100	50/100
14	1	50/100	50/100

注) 塗装テスト:

データの左側の数値は、素地に達する1mmの基盤目100個
(10×10)中、完全にはがれないで残った基盤目の数。

請求の範囲

1. A) ポリフルオロアルキル基の炭素数が1～20のポリフルオロアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと炭素数8～30のアルキル基を有するビニル化合物との共重合体10～95重量%、及び

B) シリコン90～5重量%

からなる離型剤組成物。

2. 共重合体とシリコンとの組成が、共重合体が20～70重量%、シリコンが80～30重量%である請求項1記載の離型剤組成物。

3. 共重合体の組成が、ポリフルオロアルキル基の炭素数が1～20のポリフルオロアルキルアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが20～85重量%、炭素数8～30のアルキル基を有するビニル化合物が80～15重量%である請求項1または2記載の離型剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ B29C33/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ B29C33/56-B29C33/64, C08L, C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, A, 62-275713 (Daikin Industries, Ltd.), November 30, 1987 (30. 11. 87), Example, claim & EP, A, 239108 & US, A, 5079299	1-3
A	JP, A, 60-255404 (Asahi Glass Co., Ltd.), December 17, 1985 (17. 12. 85), (Family: none)	1-3
A	JP, B2, 59-32514 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), August 9, 1984 (09. 08. 84), (Family: none)	1-3
A	JP, A, 59-101319 (Asahi Glass Co., Ltd.), June 11, 1984 (11. 06. 84), (Family: none)	1-3
A	JP, A, 59-102991 (Asahi Glass Co., Ltd.), June 14, 1984 (14. 06. 84), (Family: none)	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 14, 1993 (14. 06. 93)

Date of mailing of the international search report

July 6, 1993 (06. 07. 93)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B29C33/62

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B29C33/56-B29C33/64, C08L, C10M

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1993年

日本国公開実用新案公報 1971-1993年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, A, 62-275713 (ダイキン工業株式会社), 30.11月. 1987 (30.11.87), 特許請求の範囲, 実施例 & EP, A, 239108 & US, A, 5079299	1-3
A	JP, A, 60-255404 (旭硝子株式会社), 17.12月. 1985 (17.12.85), (ファミリーなし)	1-3
A	JP, B2, 59-32514 (信越化学工業株式会社),	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.06.93

国際調査報告の発送日

06.07.93

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

滝口尚良

4 F

8927

電話番号 03-3581-1101 内線

3430

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	9. 8月. 1984 (09. 08. 84), (ファミリーなし) JP, A, 59-101319 (旭硝子株式会社), 11. 6月. 1984 (11. 06. 84), (ファミリーなし)	1-3
A	JP, A, 59-102991 (旭硝子株式会社), 14. 6月. 1984 (14. 06. 84), (ファミリーなし)	1-3