

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4058620号  
(P4058620)

(45) 発行日 平成20年3月12日(2008.3.12)

(24) 登録日 平成19年12月28日(2007.12.28)

(51) Int. Cl.		F I
<b>C 1 O M 173/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O M 173/02
C 1 O M 107/50	(2006.01)	C 1 O M 107/50
C 1 O M 129/40	(2006.01)	C 1 O M 129/40
C 1 O M 145/36	(2006.01)	C 1 O M 145/36
C 1 O N 10/02	(2006.01)	C 1 O N 10:02

請求項の数 1 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-252557 (P2002-252557)
(22) 出願日	平成14年8月30日(2002.8.30)
(65) 公開番号	特開2004-91566 (P2004-91566A)
(43) 公開日	平成16年3月25日(2004.3.25)
審査請求日	平成16年10月26日(2004.10.26)

(73) 特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司
(74) 代理人	100114513 弁理士 重松 沙織
(74) 代理人	100120721 弁理士 小林 克成
(72) 発明者	田部井 栄一 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子 材料技術研究所内

審査官 坂井 哲也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイカスト用水性離型剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 熱により架橋皮膜を形成するオルガノ変性シリコンとして、オルガノ変性基の炭素数が6～18であり、オルガノ変性基の含有率がケイ素原子に結合する全有機基の25～50モル%であり、かつ、25における動粘度が200～5,000mm<sup>2</sup>/sであるアルキル変性シリコン、アルキル・アラルキル共変性シリコン又はアルキル・エステル共変性シリコン、(B) ペイントブル性耐熱シリコンとして、25における動粘度が200～5,000mm<sup>2</sup>/sであるメチルフェニルシリコン、(C) 高級脂肪酸のアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の高級脂肪酸塩及び(D) 非イオン性界面活性剤を含むことを特徴とするダイカスト用水性離型剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ダイカスト用金型に対して好適に適用されて、潤滑性、離型性を与えるダイカスト用水性離型剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

水溶性のダイカスト用離型剤の代表的な成分として、シリコンオイルがあり、中でも、アルキル変性シリコン、アルキル・アラルキル共変性シリコン及びアルキル・エステル共変性シリコン等のアルキル変性シリコンが実際の作業で多用されている。これら

のアルキル変性シリコーンは、アルキル基が潤滑性を有し、また金型上で加熱されてゲル化し、強固な離型皮膜を形成するので、優れた離型性が得られるものである。しかしながら、より高温の条件下においては十分な潤滑性を欠いてしまう。

【0003】

即ち、アルキル変性シリコーン、アルキル・アラルキル共変性シリコーン、アルキル・エステル共変性シリコーンは、低温域では優れた離型性を発揮するものの、金型が300以上の高温になると分解してしまうため、十分な離型性を得ることができないという欠点を有しており、高温時における離型性の改良が課題となっていた。

【0004】

そこで最近では、アルキル変性シリコーンと熱安定性に優れるジメチルシリコーンとを併用する離型剤組成物が提案されている（特許文献1参照）が、これはジメチルシリコーン含有するため、ペイントブル性に劣るといった問題があった。

【0005】

【特許文献1】

特開2001-259787号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、低温金型のみならず、高温金型においても優れた潤滑性や離型性を発揮し、かつ、ペイントブル性にも優れたダイカスト用水性離型剤組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、従来より多用されてきたアルキル変性シリコーン、アルキル・アラルキル共変性シリコーンあるいはアルキル・エステル共変性シリコーン等のオルガノ変性シリコーンと、メチルフェニルシリコーン等の耐熱性に優れたペイントブルシリコーンと、高級脂肪酸塩とを有効成分として併用することにより、低温金型のみならず、高温金型においても優れた潤滑性、離型性を発揮し、かつ、ペイントブル性にも優れたダイカスト用水性離型剤組成物が得られることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0008】

従って、本発明は、(A)熱により架橋皮膜を形成するオルガノ変性シリコーンとして、オルガノ変性基の炭素数が6~18であり、オルガノ変性基の含有率がケイ素原子に結合する全有機基の25~50モル%であり、かつ、25における動粘度が200~5,000mm<sup>2</sup>/sであるアルキル変性シリコーン、アルキル・アラルキル共変性シリコーン又はアルキル・エステル共変性シリコーン、(B)ペイントブル性耐熱シリコーンとして、25における動粘度が200~5,000mm<sup>2</sup>/sであるメチルフェニルシリコーン、(C)高級脂肪酸のアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の高級脂肪酸塩及び(D)非イオン性界面活性剤を含むことを特徴とするダイカスト用水性離型剤組成物を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を更に詳しく説明する。

(A)熱により架橋皮膜を形成するオルガノ変性シリコーン

本発明に使用されるオルガノ変性シリコーンは、熱により架橋皮膜を形成するものであれば、特に限定されるものではないが、アルキル変性シリコーン、アルキル・アラルキル共変性シリコーン及びアルキル・エステル共変性シリコーンから選ばれるものであることが好ましい。これらは、アルキル基が潤滑性を有し、また金型上で加熱されてゲル化し、強固な離型皮膜を形成するので優れた離型性を与えることができる。

【0010】

オルガノ変性シリコーンのオルガノ変性基としては、炭素数6~18、特に8~14のア

10

20

30

40

50

ルキル基、アラルキル基又はエステル結合含有基であることが好ましい。ここで、炭素数 6 ~ 18 のアルキル基としては、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等が、アラルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。また、エステル結合含有基としては、 $-RCOOR'$  又は  $-ROOCR'$  で示される基が例示される。ここで、R は二価炭化水素基であり、具体的には、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基等が挙げられ、また R' は水素原子又は一価炭化水素基であり、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基や、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基などが挙げられる。

## 【0011】

10

本発明のオルガノ変性シリコーンは、オルガノ変性基の含有率がケイ素原子に結合する全有機基中、25 ~ 50 モル%、特に 30 ~ 50 モル%であることが好ましい。オルガノ変性基の含有率が少なすぎるとペイントブル性に劣る場合があり、多すぎるとコストが高くなる場合がある。

## 【0012】

なお、ケイ素原子に結合する他の有機基としては、メチル基、エチル基等の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ビニル基、アリル基等の炭素数 2 ~ 4 のアルケニル基やフェニル基等を挙げることができるが、メチル基、フェニル基が好ましい。

## 【0013】

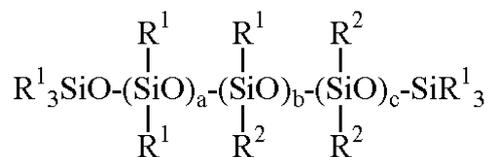
また、本発明においては、オルガノ変性シリコーンの 25 における動粘度が、200 ~ 5,000  $\text{mm}^2/\text{s}$ 、特に 500 ~ 4,000  $\text{mm}^2/\text{s}$  であることが好ましい。動粘度が小さすぎると金型への付着性が劣る場合があり、大きすぎるとベタツキやノズルのつまりの原因となる場合がある。

20

## 【0014】

上記オルガノ変性シリコーンとしては、特に下記式で示されるものが好ましい。

## 【化1】



30

## 【0015】

上記式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアルケニル基又はフェニル基を示す。 $\text{R}^2$  は上記オルガノ変性基である。なお、 $\text{R}^1$  は互いに同じでも異なってもよく、 $\text{R}^2$  も互いに同じでも異なってもよい。b は 1 以上の整数、a, c は 0 又は 1 以上の整数であり、 $(b + 2c) / \{2(a + b + c) + 6\}$  が 0.25 ~ 0.50、特に 0.30 ~ 0.50 であることが好ましい。また、 $a + b + c$  は 25 におけるオルガノ変性シリコーンの粘度を 200 ~ 5,000  $\text{mm}^2/\text{s}$  とする数である。

## 【0016】

オルガノ変性シリコーンの含有量は、有効成分中、5 ~ 95 重量%、特に 30 ~ 80 重量%であることが好ましい。少なすぎると皮膜形成性に劣る場合があり、多すぎると高温離型性に悪影響を与えるおそれがある。

40

## 【0017】

## (B) ペイントブル性耐熱シリコーン

本発明に用いられるペイントブル性耐熱シリコーンは、高温での潤滑性を与えるものであれば、特に限定されるものではないが、メチルフェニルシリコーンであることが好ましい。

## 【0018】

メチルフェニルシリコーン中のフェニル基の含有率は、ケイ素原子に結合した全有機基中、10 ~ 50 モル%、特に 20 ~ 50 モル%であることが好ましい。フェニル基含有量が

50

少なすぎると、ペイントブル性に劣るおそれがあり、また、多すぎると、高粘度となり、ベタツキやノズルのつまりの原因となるおそれがある。

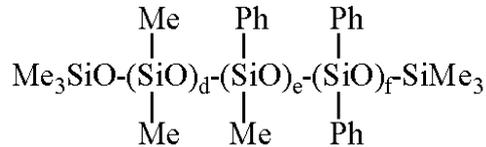
【0019】

また、メチルフェニルシリコーンは、25における動粘度が200～5,000mm<sup>2</sup>/s、特に200～1,000mm<sup>2</sup>/sであるものが好ましい。動粘度が200mm<sup>2</sup>/sよりも低いと十分な金型付着性が得られない場合があり、一方、5,000mm<sup>2</sup>/sを超えると金型に過剰に堆積するおそれがある。

【0020】

このメチルフェニルシリコーンとしては、下記式のものが好ましい。

【化2】



【0021】

上記式中、Meはメチル基、Phはフェニル基を示し、d、fは1以上の整数、eは0又は1以上の整数であり、 $(e + 2f) / \{2(d + e + f) + 6\}$ が0.10～0.50、特に0.20～0.50であることが好ましい。d + e + fはこのメチルフェニルシリコーンの25における粘度を200～5,000mm<sup>2</sup>/sとする数である。

【0022】

(B)成分の含有量は、有効成分中、10～90重量%、特に15～80重量%であることが好ましい。少なすぎると高温離型性に劣る場合があり、多すぎると皮膜形成性に悪影響を与えるおそれがある。

【0023】

(C)高級脂肪酸塩

本発明に使用される高級脂肪酸塩は、高温での熱安定性を付与するものである。このような高級脂肪酸塩としては、高級脂肪酸のアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種以上の高級脂肪酸塩であることが好ましく、具体的には、カルシウムステアレート、亜鉛ステアレート、バリウムステアレート、オレイン酸ナトリウム等が好適に使用できる。

【0024】

(C)成分の含有量は、有効成分中、0.01～10重量%、特に0.1～5重量%であることが好ましい。少なすぎると高温離型性に劣る場合があり、多すぎるとエマルジョン安定性に悪影響を与えるおそれがある。

【0025】

(D)界面活性剤

本発明に用いられる界面活性剤は、(A)、(B)及び(C)成分を安定に乳化させる乳化剤であり、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルやそのエステル化物などの非イオン性界面活性剤であることが好ましい。

【0026】

また、必要に応じて、アルキルサルフェートなどの陰イオン性界面活性剤、又はテトラアルキルアンモニウム塩などの陽イオン性界面活性剤等を併用することができる。

【0027】

(D)成分の含有量は、被乳化物に対し、2～50重量%、特に5～25重量%使用することが好ましい。2重量%より少ないと、有効成分と水が分離するおそれがあり、また、50重量%よりも多いと、耐熱性が劣るおそれがある。

【0028】

(その他の成分)

本発明においては、上記成分以外にその他の成分として、本発明の効果を損なわない量的

10

20

30

40

50

範囲で、鉱物油、油脂、合成エステル油、油性剤、合成ワックス、防腐剤、防錆剤等を配合してもよい。

【0029】

(離型剤組成物の調製)

本発明の離型剤組成物は、例えば、オルガノ変性シリコーン、耐熱シリコーン、高級脂肪酸塩の混合物、界面活性剤及び水を予備混合した後、ホモジナイザー、コロイドミル、プラネタリーミキサー等の乳化装置を用いて、水中油滴型のエマルジョンを生成し、更に水を加えることにより、調製することができる。

【0030】

本発明の離型剤組成物をダイカスト金型に使用する場合は、約10～200倍に希釈したものをスプレー塗布して行うのがよい。

【0031】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において部及び%はそれぞれ重量部と重量%を示し、また、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

【0032】

[実施例1～4、比較例1,2]

〔離型剤組成物の調製〕

オルガノ変性シリコーンとしては、下記に示す成分を使用した。

【0033】

アルキル変性シリコーン：



(但し、R = -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>、n = 40)

(25における動粘度：950 mm<sup>2</sup>/s)

【0034】

アルキル・アラルキル共変性シリコーン：



(但し、R = -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>、R' = -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-Ph、n = 30、m = 10)

(25における動粘度：1,100 mm<sup>2</sup>/s)

【0035】

アルキル・エステル共変性シリコーン：

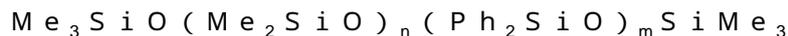


(但し、R = -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>、R' = -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-COOC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>、n = 30、m = 10)

(25における動粘度：1,000 mm<sup>2</sup>/s)

【0036】

メチルフェニルシリコーンは、下記式で示されるものを使用した。



(但し、n = 8、m = 3)

(25における動粘度：600 mm<sup>2</sup>/s)

【0037】

界面活性剤は、炭素数10の直鎖高級アルコールのエチレンオキサイド10モル付加物と3モル付加物を併用して使用した。

【0038】

表1に示すように、有効成分(オルガノ変性シリコーン/メチルフェニルシリコーン/油脂(菜種油)/高級脂肪酸塩の混合物)100部、界面活性剤10部、水100部を予備混合したのち、ホモミキサーにて攪拌し、残りの水を加えて、合計500部とし、離型剤組成物を調製した。

【0039】

10

20

30

40

50

【表 1】

成分 (重量部)	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
アルキル変性シリコン	50	0	0	50	50	0
アルキル・アラルキル共変性シリコン	0	50	0	0	0	50
アルキル・エステル共変性シリコン	0	0	50	0	0	0
メチルフェニルシリコン	48	48	48	28	0	20
菜種油	0	0	0	20	48	30
ステアリン酸カルシウム	2	2	2	0	2	0
オレイン酸ナトリウム	0	0	0	2	0	0
界面活性剤	10	10	10	10	10	10
水	400	400	400	400	400	400
全組成物量	500	500	500	500	500	500

10

## 【0040】

次に、本発明の離型剤組成物の性能を明らかにするために、以下の性能試験を行った。これらの結果を表2に示す。

20

## 【0041】

希釈安定性試験：

エマルジョンを水で2%に希釈し、この希釈液100gを200mlガラスビーカーに入れ、25℃で24時間放置後の表面状態を目視観察し、下記評価基準で評価した。

○：均一                    △：クリーミング                    ×：オイル浮き、分離

## 【0042】

堆積試験：

鋼板上にエマルジョンを0.1g落下させ、乾燥後、450℃で1時間処理して外観を観察した。また、これをウエスで拭き取り、固着物を下記評価基準で評価した。

○：ほとんど無し                    △：一部に固着物があり                    ×：全体に固着物がある

30

## 【0043】

スプレー試験：

20倍希釈したエマルジョン10mlを250℃に加熱した鋼板に10cmの距離からスプレー塗布し、広がり的大小さを測定し、これから拡散性を比較した。また、皮膜の状態を観察し、均一性を評価した。ペイントブル性は250℃/10分間処理した皮膜に対する油性ペンのインクのはじき性から下記評価基準で比較した。

○：はじきなし                    △：一部にはじきがあり                    ×：全体にはじきがある

更に、離型剤有効成分の付着量を測定した。

## 【0044】

摩擦係数：

加熱した鋼板に20倍希釈したエマルジョン10mlを10cmの距離からスプレー塗布し、加熱下で表面摩擦抵抗を測定した。

40

## 【0045】

## 【表 2】

評価結果		実施例				比較例	
試験内容		1	2	3	4	1	2
希釈安定性試験	分離	○	○	○	○	○	○
堆積試験	外観	黒～茶色	黒～茶色	黒～茶色	黒～茶色	黒～茶色	黒～茶色
	固着物	○	○	○	○	○	○
スプレー試験	拡散性 (mm <sup>2</sup> )	85×65	85×65	85×65	85×65	85×65	85×65
	均一性	均一	均一	均一	均一	均一	均一
	ペイントブル性	○	○	○	○	○	○
	付着量(mg)	3.6	3.5	3.3	3.1	2.1	2.6
摩擦係数	250℃	0.14	0.15	0.19	0.15	0.15	0.14
	300℃	0.06	0.08	0.10	0.11	0.20	0.22
	350℃	0.06	0.09	0.11	0.10	0.36	0.38

10

## 【 0 0 4 6 】

## 【 発明の効果 】

本発明のダイカスト用水性離型剤組成物は、低温金型のみならず、高温金型においても優れた潤滑性や離型性を発揮し、ペイントブル性に優れ、また金型汚れ防止性にも優れたものであり、ダイカスト製品の生産性向上に大きく寄与する。

20

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
C 1 0 N	10/04 (2006.01)	C 1 0 N 10:04
C 1 0 N	20/02 (2006.01)	C 1 0 N 20:02
C 1 0 N	30/06 (2006.01)	C 1 0 N 30:06
C 1 0 N	40/36 (2006.01)	C 1 0 N 40:36

(56) 参考文献 特開 2 0 0 1 - 3 5 4 9 8 9 ( J P , A )  
特開昭 6 3 - 0 9 7 6 9 5 ( J P , A )  
特開昭 5 1 - 0 2 2 7 5 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 2 5 9 7 8 7 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 0 6 2 3 8 0 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 6 7 1 5 1 ( J P , A )  
特開昭 6 1 - 0 2 7 1 4 1 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 2 3 8 6 4 3 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B22C 3/00  
B22D 27/18  
C10M 129/40  
C10M 155/02  
C10N 40/36