



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1806023 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200480016540.3

C09D 183/06 (2006.01)

(22) 申请日 2004.06.04

C09D 5/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

169102/2003 2003.06.13 JP

(56) 对比文件

JP 6025604 A, 1994.02.01, 全文.

JP 9165548 A, 1997.06.24, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.12.13

JP 2002188057 A, 2002.07.05, 全文.

JP 2001207106 A, 2001.07.31, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2004/007821 2004.06.04

审查员 张丽

(87) PCT申请的公布数据

W02004/111144 JA 2004.12.23

(73) 专利权人 GE 东芝树脂株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 大和俊夫 下津弘义

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孙秀武 李连涛

(51) Int. Cl.

C09D 183/05 (2006.01)

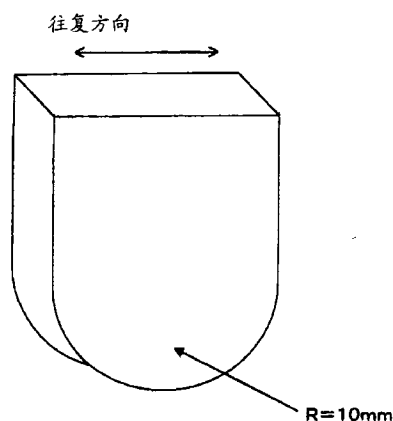
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

涂布剂组合物

(57) 摘要

本发明的涂布剂组合物,在分别含有(A)在25℃下的粘度为50~10,000,000mPa·s且两端用羟基封闭的聚二有机基硅氧烷、(B)在1分子中至少有3个与硅原子结合的氢原子的聚有机基氢硅氧烷、(C)固化催化剂、及(D)氯化聚烯烃和/或丙烯酸改性聚烯烃的乳液中混合分散(E)含有硬度小于90的橡胶状弹性体的球状微粒而成。得到了均匀涂布性、非胶粘性、防水性及润滑性良好且对橡胶、塑料基材的附着性优异的涂布剂组合物。



1. 一种涂布剂组合物,其特征在于,在含有:

(A) 在 25℃下的粘度为 50 ~ 10,000,000mPa·s 且两末端用羟基封闭的聚二有机基硅氧烷、

(B) 在 1 分子中至少有 3 个与硅原子结合的氢原子的聚有机基氢硅氧烷、

(C) 固化催化剂、和

(D) 氯化聚烯烃和 / 或丙烯酸改性聚烯烃的水系乳液中,

混合分散 (E) 含有硬度为 60 ~ 80 的橡胶状弹性体而成的球状微粒,该弹性体选自交联氨基酯系聚合物、交联聚甲基丙烯酸甲酯系聚合物、交联聚丙烯酸酯系聚合物、交联聚甲基丙烯酸丁酯系聚合物。

2. 根据权利要求 1 所述的涂布剂组合物,其特征在于,相对于上述 (A) 成分聚二有机基硅氧烷 100 重量份,作为上述 (D) 成分的氯化聚烯烃和丙烯酸改性聚烯烃的总含量是 5 ~ 150 重量份。

3. 根据权利要求 1 所述的涂布剂组合物,其特征在于,相对于上述 (A) 成分聚二有机基硅氧烷 100 重量份,上述 (E) 橡胶状弹性体的球状微粒的含量是 10 ~ 150 重量份。

4. 根据权利要求 1 所述的涂布剂组合物,其特征在于,还含有烷基氧化胺和 / 或非水溶性含氨基的聚有机硅氧烷。

5. 根据权利要求 1 所述的涂布剂组合物,其特征在于,涂布于由发泡或不发泡的乙烯-丙烯-二烯三元共聚物构成的成型体上。

涂布剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及涂布剂组合物,特别涉及通过在橡胶、塑料等基材表面涂布而能够形成具有非胶粘性、防水性及润滑性且粘接性和耐磨性优异的被膜的涂布剂组合物。

背景技术

[0002] 一直以来作为汽车用压缝条而使用的乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)橡胶、各种橡胶制品,为了对表面赋予非胶粘性、防水性、耐磨性、润滑性等,涂布含有聚有机硅氧烷组合物的涂布剂。

[0003] 作为这样的涂布剂,例如已知在末端有羟基的聚二有机基硅氧烷中加入了具有与硅原子结合的氢原子的聚有机硅氧烷和/或有机烷氧基硅烷和固化催化剂的组合物等。

[0004] 可是,这些涂布剂组合物由于通常含有有机溶剂,因此不仅有安全・卫生上的问题或起因于可燃性大的使用上的问题,还有对自然环境恶化造成的影响大的问题。因此,近年来进行着不使用有机溶剂的水系乳液型涂布剂的开发。

[0005] 但是,将有机溶剂稀释型的涂布剂直接应用于水系的场合,不能充分得到被膜的耐久性、粘接性(附着性)等。另外,由于硅烷成分与水反应,因此有水系化困难等的问题。

[0006] 另一方面,作为乳液型的硅氧烷(聚有机硅氧烷)系涂布剂,公开了组合了各种硅氧烷化合物的组合物(例如参照日本特开平8-245882号公报)。

[0007] 可是,在该涂布剂中,被膜的粘接性和耐磨性不充分,特别是对于不发泡的橡胶材料或接近于不发泡的橡胶材料,不能充分得到粘接性或被膜强度。另外,还有乳液的保存稳定性或各成分配合后的可使用时间不足的问题。

[0008] 另外,为了改善被膜的粘接性、耐磨性,公开了在脱醇缩合型的硅氧烷系乳液中配合了具有马来酸酐基的氯化聚烯烃的涂布剂(例如参照日本特开2001-207106公报)。

[0009] 可是,在专利文献2所记载的涂布剂中,主成分硅氧烷是脱醇缩合型,并不满足被膜的粘接性、耐磨性。

[0010] 而且,还公开了在脱氢缩合型的硅氧烷乳液中配合了特定的提高粘接的成分(氨基硅烷化合物、环氧硅烷化合物、羧酸等)的涂布剂(例如参照日本特开2002-188057公报)。

[0011] 可是,即使对于该涂布剂,均匀涂布性、非胶粘性、防水性、润滑性、与基材的粘接性等也未必充分,要求进一步的改善。

[0012] 而且,近年来,公开了如下脱醇缩合型涂布剂,该涂布剂分别含有:作为交联剂成分的有机三烷氧基硅烷、作为粘接性提高成分的含有酰胺基和羧基的有机三烷氧基硅烷、含有环氧基的三烷氧基硅烷(例如参照日本特开2003-155411公报)。

[0013] 可是,对于该涂布剂,被膜的粘接性和耐磨性也不足够,而且由于配合在催化剂存在下水解性的硅烷,因此配合方法、配合后的可使用时间存在问题。

[0014] 另外,近年来,作为对涂布剂的要求,还有如下要求:施用了涂层的成型体在水润湿的状态下与玻璃等摩擦时,不产生摩擦声即所谓的鸣叫声、或涂布面不因与金属涂布面

摩擦而产生损伤等等。

[0015] 专利文献 1 : 日本特开平 8-245882 号公报

[0016] 专利文献 2 : 日本特开 2001-207106 公报

[0017] 专利文献 3 : 日本特开 2002-188057 公报

[0018] 专利文献 4 : 日本特开 2003-155411 公报

发明内容

[0019] 本发明的目的在于提供保存稳定性、均匀涂布性、非胶粘性、防水性、可使用时间和润滑性优异、特别是对基材的粘接性、耐磨性显著改善的涂布剂作为基材表面的处理剂, 例如作为用于基材 EPDM 等的片材、模成型体的水系涂布剂。

[0020] 本发明还提供近年来被重视的对金属涂布面的不良影响被改善、而且即使在水润湿状态下也不因与玻璃摩擦而产生鸣叫声的水系涂布剂。

[0021] 本发明人为达到上述目的而刻苦研讨, 结果发现, 通过在包含特定的硅氧烷聚合物、和氯化聚烯烃和 / 或丙烯酸改性聚烯烃的乳液中通过配合具有橡胶状弹性的球状微粒, 可以得到具有优异特性的水系涂布剂, 从而完成了本发明。

[0022] 即, 本发明的涂布剂组合物, 其特征在于, 在含有 (A) 在 25℃ 下的粘度为 50 ~ 10,000,000mPa · s 且两末端用羟基封闭的聚二有机基硅氧烷、(B) 在 1 分子中至少有 3 个与硅原子结合的氢原子的聚有机基氢硅氧烷、(C) 固化催化剂、和 (D) 氯化聚烯烃和 / 或丙烯酸改性聚烯烃的乳液中混合分散 (E) 含有硬度小于 90 的橡胶状弹性体的球状微粒而成。

[0023] 在该涂布剂组合物中, (E) 成分可以是含有硬度为 60 ~ 80 的橡胶状弹性体的球状微粒。另外, 相对于 (A) 成分聚二有机基硅氧烷 100 重量份, (D) 成分氯化聚烯烃和丙烯酸改性聚烯烃的含量的合计可以是 5 ~ 150 重量份。另外, 相对于 (A) 成分聚二有机基硅氧烷 100 重量份, (E) 成分橡胶状弹性体的球状微粒的含量可以是 10 ~ 150 重量份。另外, 还能够进一步含有烷基氧化胺和 / 或非水溶性含氨基聚有机硅氧烷。

[0024] 进而, 该涂布剂组合物能够涂布在由发泡或不发泡的 EPDM 构成的成型体上。

[0025] 根据本发明的涂布剂组合物, 对于由橡胶、塑料构成的基材、特别是由发泡或不发泡的 EPDM 橡胶构成的基材, 能够形成粘接性极优异且具有良好的润滑性、非胶粘性、防水性等的被膜。另外, 该被膜摩擦系数低, 耐磨性优异。

[0026] 因此, 本发明的涂布剂组合物可以很好地作为使用以 EPDM 为首的各种橡胶的用途的汽车用压缝条、打印机刮板 (プリンターブレード)、防振橡胶、建材用衬垫等橡胶部件的表面处理剂使用。

附图说明

[0027] 图 1 是表示在本发明的实施例中用于耐磨性试验的摩擦部件 (摩耗子) 的立体图。

具体实施方式

[0028] 下面说明本发明的优选的实施方式。本发明并不限于以下的实施方式。

[0029] 本发明的涂布剂组合物的实施方式如下构成: 在分别含有 (A) 具有 50 ~

10,000,000mPa·s 的粘度(25℃)的两末端羟基封闭的聚二有机基硅氧烷、(B)在1分子中至少有3个与硅原子结合的氢原子的聚有机基氢硅氧烷、(C)固化催化剂、和(D)氯化聚烯烃和/或丙烯酸改性聚烯烃的乳液中混合分散(E)含有硬度小于90的橡胶状弹性体的球状微粒。

[0030] 以下详细说明该实施方式。

[0031] 本发明中使用的(A)成分的两末端羟基封闭的聚二有机基硅氧烷在分子的两末端分别具有与硅原子结合的羟基,由于其反应性而与固化反应相关。

[0032] 作为与该聚二有机基硅氧烷中的硅原子结合的有机基团,例举出甲基、乙基、丙基、丁基、己基等烷基;乙烯基、丙烯基等链烯基;苯基等芳基;苯乙基等芳烷基;以及这些烃基的一部分氢原子被卤原子、腈基等取代的基团。从兼顾合成的容易度和固化后的被膜的物理性质出发,优选是甲基。

[0033] 这种两末端羟基封闭的聚二有机基硅氧烷的粘度,在25℃下为50~10,000,000mPa·s,优选是1,000~2,000,000mPa·s。当粘度小于50mPa·s时,固化后的被膜变脆,相反,当粘度超过10,000,000mPa·s时,难以得到稳定的乳液。

[0034] 作为(A)成分使用的聚二有机基硅氧烷,如果是在25℃下的粘度为上述范围内的,则可以单独使用1种,也可以混合2种以上使用。而且,优选是直链状的聚硅氧烷,但也可以部分地具有支链结构或网状结构。另外,在(A)成分聚二有机基硅氧烷的粘度为100,000mPa·s以上的场合,为了得到稳定的乳液,优选通过公知的乳液聚合来制造。

[0035] 本发明中使用的(B)成分聚有机基氢硅氧烷至少有3个与硅原子结合的氢原子,与(A)成分两末端羟基封闭的聚二有机基硅氧烷发生脱氢缩合反应,形成网状结构。

[0036] 在该(B)聚有机基氢硅氧烷中,作为与分子中的硅原子结合的有机基团,例举出和与上述(A)成分的硅原子结合的有机基团同样的基团。这样的聚有机基氢硅氧烷的硅氧烷链可以是直链状、支链状及环状的任1种。

[0037] 相对于上述的(A)成分聚二有机基硅氧烷100重量份,(B)成分的配合量优选为0.5~20重量份。(B)成分的配合量小于0.5重量份时,固化速度过慢,难以形成连续的被膜,相反,当超过20重量份时,固化的被膜变脆,不优选。

[0038] 本发明中使用的(C)成分固化催化剂是促进(A)成分两末端羟基封闭的聚二有机基硅氧烷的羟基、与(B)成分聚有机基氢硅氧烷的Si-H键之间的脱氢缩合反应的催化剂。作为这样的固化催化剂,列举出金属脂肪酸盐、胺类、氢氧化季铵类等。也可以并用这些固化催化剂。

[0039] 作为金属脂肪酸盐,例举出如二乙酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二油酸二丁基锡、二硬脂酸二丁基锡、乙酸三丁基锡、辛酸三丁基锡、月桂酸三丁基锡、二乙酸二辛基锡、二月桂酸二辛基锡、二油酸二乙基锡、二油酸单甲基锡那样具有直接与金属原子结合的烃基的金属脂肪酸盐;和如辛酸锌、辛酸铁、辛酸锡那样不具有直接与金属原子结合的烃基的金属脂肪酸盐。

[0040] 作为胺类,例举出单甲基胺、二甲基胺、单乙基胺、二乙基胺、乙二胺、六亚甲基四胺等有机胺; α -氨基丙基乙氧基硅烷等具有氨基的硅烷化合物、它们的盐。作为氢氧化季铵类,例举出氢氧化四甲铵、氢氧化二甲基苄基铵及它们的盐。

[0041] 相对于上述的(A)聚二有机基硅氧烷100重量份,这些(C)固化催化剂的配合量

优选为 0.1 ~ 10 重量份的范围。(C) 固化催化剂的配合量小于 0.1 重量份时,固化速度过慢,难以形成连续的被膜,相反,当超过 10 重量份时,组合物的稳定性变差,不优选。

[0042] 在制造含有以上的(A)成分、(B)成分及(C)成分的乳液时,既可以混合采用适当的乳化剂将各成分单独乳化了的物质,或者也可以混合了 2 种或 3 种成分后进行乳化。另外,作为乳液可以适宜使用通过已有的机械乳化或乳化聚合而制造的乳液。

[0043] (D) 成分是本发明的特征性成分之一,对由本发明的涂布剂组合物得到的被膜赋予对于橡胶基材等的优异的粘接性和耐磨性。另外,各成分配合后的稳定性也优异,能够得到长的可使用时间。

[0044] (D) 成分包含氯化聚烯烃和丙烯酸改性聚烯烃的至少一方。作为氯化聚烯烃和丙烯酸改性聚烯烃,优选配合乳液的形态的。

[0045] 关于氯化聚烯烃的乳液,氯含量或基础聚烯烃的分子量等没有特别限制,但从容易得到的方面考虑,作为反应基团优选使用具有马来酸酐基的改性氯化聚丙烯、即马来酸酐改性氯化聚丙烯的乳液。特别优选使用将分子量为 10,000 ~ 200,000、氯含量为 5 ~ 35 重量%、马来酸酐基含量为 0.1 ~ 30 重量%的马来酸酐改性氯化聚烯烃乳化了的物质。

[0046] 另外,关于丙烯酸改性聚烯烃的乳液,丙烯酸的改性率(含量)或基础聚烯烃的分子量等没有特别限制,但从容易得到的方面考虑,作为反应基团优选使用具有马来酸酐基的丙烯酸改性聚烯烃、即马来酸酐·丙烯酸改性聚烯烃的乳液。特别优选使用将分子量为 10,000 ~ 200,000、丙烯基含量为 5 ~ 35 重量%、马来酸酐基含量为 0.1 ~ 30 重量%的马来酸酐·丙烯酸改性聚烯烃乳化了的物质。

[0047] 按氯化聚烯烃和丙烯酸改性聚烯烃的总量计,相对于上述(A)聚二有机基硅氧烷 100 重量份,(D) 成分的含量定为 5 ~ 150 重量份,更优选为 50 ~ 100 重量份。将(D) 成分的含量的总量限定在上述范围是因为:在小于 5 重量份时,不能充分达到作为配合的目的的提高与橡胶基材的粘接性及耐磨性,另一方面,即使配合超过 150 重量份,与橡胶基材的粘接性及耐磨性提高的效果也饱和,反而使耐候性等其他特性降低。

[0048] 作为(E) 成分的含有橡胶状弹性体的球状微粒也是本发明的特征性成分之一,该橡胶状弹性体的球状微粒降低由本发明的涂布剂组合物得到的被膜的摩擦系数,赋予良好的润滑性,同时赋予优异的耐磨性。另外,施用了涂层的成型体能够防止摩擦水润湿状态的玻璃表面时产生鸣叫声,而且还能够满足不会因摩擦而损伤金属涂布面的要求。

[0049] 构成球状微粒的橡胶状弹性体的种类没有特别限制,但使用依据 JIS K 6253 测定的硬度(橡胶硬度)的值小于 90、更优选在 60 ~ 80 的范围的弹性材料。在使用其硬度为 90 以上的硬质或半硬质材料的微粒时,不能充分得到上述的抑制在水润湿状态下的鸣叫声和防止金属涂布面损伤的效果。

[0050] 作为(E) 成分橡胶状弹性体的球状微粒,从得到及合成的容易度考虑,优选使用交联氨基酯系、交联聚甲基丙烯酸甲酯系、交联聚丙烯酸酯系、交联聚甲基丙烯酸丁酯系、硅氧烷系等的聚合物。另外,这种球状微粒的平均粒径优选是 0.1 ~ 100 μm ,更优选是 1 ~ 20 μm 。当平均粒径小于 0.1 μm 时,被膜的润滑性变差,相反,当平均粒径超过 100 μm 时,耐磨性变差,故不优选。

[0051] 相对于上述的(A)聚二有机基硅氧烷 100 重量份,(E) 橡胶状弹性体的球状微粒的配合量定为 10 ~ 150 重量份,更优选为 30 ~ 75 重量份。将(E) 成分的配合量限定在上

述范围是因为：当其配合量小于 10 重量份时，被膜的润滑性差，相反当超过 150 重量份时，涂布性恶化，另外，因为粒子的凝聚而使被膜产生不光滑的触感，不优选。

[0052] 在本发明的实施方式中，为了提高对于橡胶等基材表面的润湿性，防止涂布时的聚集或迸开，可在相对于乳液的固形分比 0.5 ~ 10 重量%的范围添加氧化烷基胺。作为烷基氧化胺，能够举出二甲基烷基氧化胺。作为烷基例举出月桂基、肉豆蔻基、椰油等的天然油脂改性基等。

[0053] 另外，在实施方式的涂布剂组合物中，为了进一步提高粘接性，还可以添加含有非水溶性含氨基的聚有机硅氧烷的乳液。非水溶性含氨基的聚有机硅氧烷的添加量从涂布效率和涂布性方面考虑，定为乳液组合物的固形分的 3 ~ 50 重量%，希望用水调整使得达到该范围的成分浓度。

[0054] 作为非水溶性含氨基的聚硅氧烷，举出用通式： $[R^1_a Si(OR^2)_b O_{(4-a-b)/2}]_n$ （其中， R^1 表示从氢原子及 1 价的取代或未取代的烃基中选择的至少 2 种，1 分子中的全部 R^1 之中的至少 2 个是采用通过 1 个以上的碳原子与硅原子结合的取代或未取代的氨基取代的 1 价的烃基； R^2 表示从氢原子及 1 价的取代或未取代的烃基中选择的至少 1 种；a 和 b 是满足 $1 \leq a \leq 2.5$ 、 $1 \leq a+b \leq 2.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 的关系的数；n 表示 4 ~ 5,000 的数）表示的聚有机硅氧烷。

[0055] 在该含氨基的聚硅氧烷中，作为通过至少 1 个的碳原子与硅原子结合的取代或未取代的氨基，例举出氨基甲基、 β -氨基乙基、 γ -氨基丙基、 δ -氨基丁基、 γ -(甲基氨基)丙基、 γ -(乙基氨基)丙基、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基、N-(β -二甲基氨基乙基)- γ -氨基丙基等。作为这些含氨基的烃基以外的 R^1 ，例举出氢原子、甲基、乙基、丙基、丁基、己基等烷基；乙烯基、丙烯基等链烯基；苯基等芳基；苄基等芳烷基；以及这些烃基的一部分氢原子被卤原子、腈基等取代的基团。从合成的容易度和处理的容易度考虑，在这些基团之中，优选为氢原子、甲基、乙烯基、苯基，特别优选为甲基。

[0056] 作为 R^2 ，例举出氢原子、甲基、乙基、丙基、丁基等。从合成的容易度和处理的容易度考虑，在这些基团之中优选为氢原子、甲基、乙基。

[0057] 在表示非水溶性含氨基的聚硅氧烷的通式（平均组成式）中，a 和 b 分别是满足上述关系的数，当 a 及 (a+b) 小于 1 或者超过 2.5 时，没有提高对于基材的粘接性。b 表示与硅原子结合的羟基或烷氧基的数，为 0.5 以下即可。当超过 0.5 时，涂布剂的保存稳定性变差。

[0058] 再有，从为容易合成及固化前的组合物的粘度不给操作带来障碍的范围，以及固化后的被膜的粘接性的观点出发，这种非水溶性含氨基的聚硅氧烷的聚合度 n 定为 4 ~ 5,000、优选 4 ~ 1,000 的范围。当聚合度低于 4 时，粘接性不能充分提高，相反，当聚合度高于 5,000 时，不仅难合成，而且粘度上升，处理也变得不便。

[0059] 该非水溶性含氨基的聚硅氧烷中氨基的量，只要是成为非水溶性的量即可，可使用作为氨基当量为 100 ~ 15,000 (g/mol)、优选 150 ~ 1,000 (g/mol) 的。氨基当量超过 15,000 (g/mol) 的、或者小于 100 (g/mol) 的，得不到提高粘接性的效果。

[0060] 在涂布本发明实施方式的涂布剂组合物时，在由纸、橡胶、塑料、金属等构成的基材的表面采用浸涂、喷涂、刷涂、刮涂、辊涂等方法进行。接着，在室温放置几小时，或者根据基材的耐热性的程度进行适当地加热，使涂膜固化。加热条件优选为：在基材为纸的场合，

在 120 ~ 180℃ 的温度下 10 ~ 30 秒钟 ; 在基材为橡胶的场合, 在 80 ~ 180℃ 的温度下 1 ~ 5 分钟 ; 在基材为塑料的场合, 在 70 ~ 150℃ 的温度下 30 秒 ~ 2 分钟。

[0061] 另外, 为了提高被膜与基材的粘接性, 也可以将各种硅烷偶联剂的单体或混合物直接或使之部分缩合添加到实施方式的涂布剂组合物中。

[0062] 而且, 在实施方式中, 在不改变本发明的主旨的范围能够分别添加如下物质 : 为了提高耐候性, 添加无机系、有机系的紫外线吸收剂 ; 为了进一步提高润滑性, 添加高粘度的聚二甲基硅氧烷 ; 为了提高消光性和润滑性, 添加由聚烷基倍半硅氧烷、聚乙烯之类的聚烯烃、聚碳酸酯树脂等组成的平均粒径为 0.01 ~ 100 μm 的有机填料或无机填料 ; 为了着色添加无机颜料等。另外, 根据需要还可以适当配合增粘剂、消泡剂、防腐剂。

[0063] 本发明实施方式的涂布剂组合物据此处理各种基材的表面时, 与过去的采用硅氧烷组合物的处理相比, 得到均匀涂布性优异、对于基材粘接性和耐磨性优异的固化被膜。并且, 对于用过去的非胶粘性被膜形成用硅氧烷组合物不能得到具有足够粘接性的被膜的橡胶、塑料基材, 特别是对于由发泡或不发泡的 EPDM 橡胶构成的基材, 能够形成具有优异的粘接性和耐磨性的被膜。

[0064] 另外, 根据本发明实施方式的涂布剂组合物, 由于在常温或比较低的温度下形成固化被膜, 因此对于耐热性低的基材或大型、难以加热处理的基材也能够处理, 形成对其他物质的非胶粘性良好、具有防水性且具有优异的耐磨性的固化被膜。而且, 各成分的乳液分别具有优异的保存稳定性, 另外, 配合各成分的乳液后的稳定性优异, 可使用时间长。

[0065] 因此, 本发明的涂布剂组合物能够很好地作为使用 EPDM 橡胶等用途的汽车用压缝条、打印机刮板、防振橡胶、建材用衬垫等橡胶部件的表面处理剂使用。而且, 本发明的涂布剂组合物可用于对以橡胶、塑料为首的各种基材以非胶粘性的方式赋予防水性的情况。

[0066] 实施例

[0067] 以下举出实施例具体说明本发明, 但本发明并不被实施例限定。实施例中粘度等的物理性质值全部表示在 25℃、相对湿度 50% 条件下的值, 表 1 中“份”表示“重量份”。

[0068] 实施例 1 ~ 5、比较例 1 ~ 6

[0069] 将表 1 所示的各成分按该表所示的组成从上面开始顺序配合, 制备涂布剂组合物。

[0070] 表 1 中, 聚二甲基硅氧烷乳液是以 50 重量%的比例含有粘度 1,400,000mPa·s 的末端羟基封闭的聚二甲基硅氧烷的乳化聚合乳液, 甲基氢硅氧烷乳液是以 30 重量%的比例含有平均式 : $(\text{CH}_2)_3\text{SiO}(\text{CH}_3\text{HSiO})_{50}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 表示的聚甲基氢硅氧烷的机械乳化乳液。

[0071] 氯化聚烯烃乳液 -1 是以 30 重量%的比例含有 : 马来酸酐含量 1.6 重量%、氯含量 17 重量%、分子量约 60,000 的马来酸酐改性氯化聚丙烯的乳液 ; 氯化聚烯烃乳液 -2 是以 30 重量%的比例含有 : 马来酸酐含量 1.5 重量%、氯含量 15 重量%、分子量约 100,000 的马来酸酐改性氯化聚丙烯的乳液。

[0072] 丙烯酸改性聚烯烃乳液是以 30 重量%的比例含有 : 马来酸酐含量 1.6 重量%、丙烯酸含量 3 重量%、分子量约 68,000 的马来酸酐·丙烯酸改性聚烯烃 (丙烯 97.5 摩尔% - 乙烯 2.5 摩尔%的乙烯 - 丙烯共聚物) 的乳液。

[0073] 非水溶性含氨基的聚硅氧烷是以 30 重量%的比例含有平均式 : $\{\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\}\text{SiO}[\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_{15}\text{OH}]_3$ 表示的含氨基的聚硅氧烷的乳化聚合乳液, 水溶

性氨基硅氧烷用平均式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\{\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\}\text{CH}_3\text{SiO}]_{100}(\text{CH}_3)_3$ 表示。

[0074] 弹性球状微粒-1 是依据 JIS K 6253 以杜罗回跳式硬度计类型 A 型测定的硬度（以下仅表示为 JIS 硬度）为 75 的二甲基硅氧烷交联弹性体的粉末（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ），弹性球状微粒-2 是 JIS 硬度为 74 的交联氨酯软粉末（平均粒径 $6\mu\text{m}$ ），弹性球状微粒-3 是 JIS 硬度为 78 的交联聚丙烯酸酯的粉末（平均粒径 $15\mu\text{m}$ ）。

[0075] 非弹性球状微粒均是上述的 JIS 硬度为 90 以上的硬质树脂的粉末，非弹性球状微粒-1 是聚甲基倍半硅氧烷粉末（平均粒径 $6\mu\text{m}$ ），非弹性球状微粒-2 是交联氨酯硬粉末（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ），非弹性球状微粒-3 是尼龙粉末（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）。

[0076] 然后，将所得到的涂布剂组合物使用喷枪涂布在发泡 EPDM 橡胶片材表面。然后，从涂膜挥发散出水后，在 150°C 的烘箱中加热干燥 10 分钟，得到厚度 $10\mu\text{m}$ 的固化被膜。

[0077] 关于这样表面处理的发泡 EPDM 橡胶片材，分别研究了固化被膜的粘接性、耐溶剂性、摩擦系数、耐磨性及鸣叫声。另外，研究了涂布剂组合物的可使用时间。表 1 表示出结果。

[0078] 被膜的粘接性、耐溶剂性、摩擦系数、耐磨性、鸣叫声及可使用时间分别用以下所示的方法进行考察。

[0079] [粘接性]

[0080] 在被膜表面以 1mm 间隔划出纵横各 11 条平行线，交叉切割出 100 个网格，使其上面附着胶带。然后剥离胶带，测定未剥离的网格数。作为胶带使用：在聚酯带上将硅氧烷粘合剂 YR3340（GE 东芝硅树脂（株）制）涂布成 $40\mu\text{m}$ 厚之后，在恒温高湿室放置 48 小时的胶带。

[0081] [耐溶剂性]

[0082] 用含浸了己烷的擦拭纸将被膜表面往复摩擦 30 次，考查了摩擦后的被膜状态。

[0083] [摩擦系数]

[0084] 在被膜表面放置宽 10mm、长 100mm 的玻璃板，施加 200g 载荷，以 $900\text{mm}/\text{min}$ 的速度移动玻璃板。从所得到的拉伸应力求出动摩擦系数。最大静摩擦系数是玻璃板开始移动时的值。

[0085] [耐磨性]

[0086] 使用厚度 2mm、宽 20mm、接触面被曲面加工的图 1 所示的玻璃板作为摩擦部件，将该摩擦部件以 400g 的载荷按压在被膜表面，以 60 次/min 的速度在 15cm 的距离中进行往复的磨损性试验。耐磨性采用发泡 EPDM 橡胶片材表面因摩擦而磨破时的往复次数来评价。

[0087] [鸣叫声]

[0088] 在宽 100mm、长 100mm 的玻璃板上均匀扩展 0.5mL 的水，考查将被膜表面与玻璃板擦划时产生的声音。未产生声音的定为良好。

[0089] [可使用时间]

[0090] 考查涂布剂组合物制备后，在室温（ 25°C ）下直到液体中生成凝胶为止的时间。

[0091]

表1

		实施例					比较例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
组成 (份)	聚二甲基硅氧烷乳液	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	甲基氢硅氧烷乳液	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	氯化聚烯烃乳液-1	20		20	20				20	20	20
	氯化聚烯烃乳液-2		20								
	丙烯酸改性聚烯烃乳液					20					20
	二月桂酸二丁基锡	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	30%二甲基硅氧烷化胺水溶液	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	非水溶性含氨基的聚硅氧烷	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	弹性球状微粒-1	5	5			5					
	弹性球状微粒-2			5			5				
	弹性球状微粒-3				5						
	水溶性氨基硅氧烷						1.5	1.5			
	γ-氨基丙基三乙氧基硅烷						1.5	1.5			
	乙酸						1.5	1.5			
物理 性质	环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷						1.5	1.5			
	非弹性球状微粒-1							5	5		5
	非弹性球状微粒-2									5	
	非弹性球状微粒-3										
	水	40	40	40	40	40	54	54	40	40	40
	粘接性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	耐磨性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	摩擦系数	0.30	0.31	0.25	0.18	0.33	0.27	0.15	0.15	0.10	0.19
	耐磨性 (摩擦次数)	15000	14000	6000	7000	10000	3000	2000	3000	3000	3000
	鸣叫声	良好	良好	良好	良好	良好	良好	产生鸣叫	产生鸣叫	产生鸣叫	产生鸣叫
	可使用时间 (小时)	72h以上	72h以上	72h以上	72h以上	72h以上	8h	8h	72h以上	72h以上	72h以上

[0092] 产业实用性

[0093] 如上说明,根据本发明的涂布剂组合物,对于由橡胶、塑料构成的基材、特别是由发泡或不发泡的EPDM橡胶构成的基材,能够形成粘接性极为优异且具有良好的润滑性、非胶粘性、防水性等的固化被膜。另外,该被膜摩擦系数低,耐磨性优异。

[0094] 因此,本发明的涂布剂组合物适于用作汽车用压缝条、打印机刮板、防振橡胶、建材用衬垫等橡胶部件的表面处理剂。

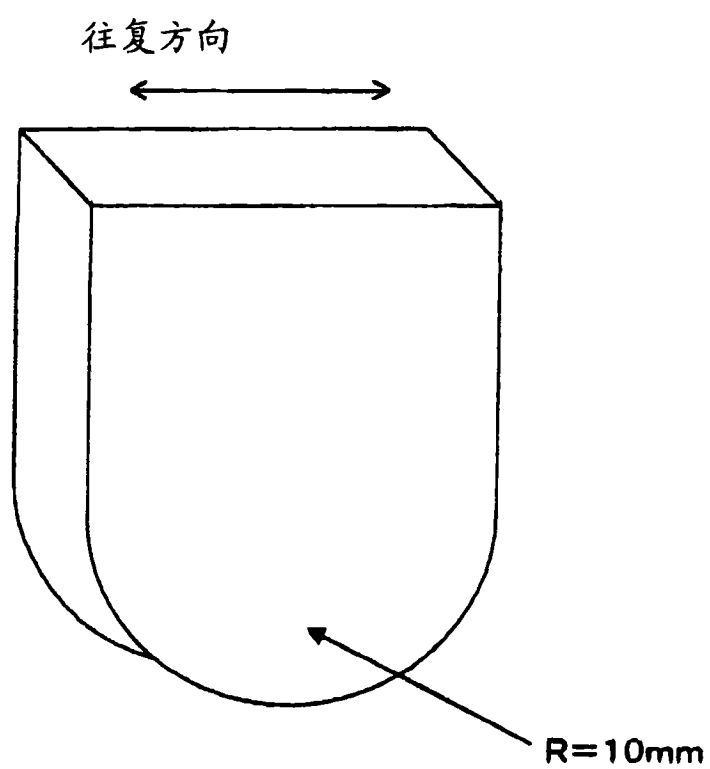


图 1