



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106029372 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(21)申请号 201580008781.1

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22)申请日 2015.02.20

代理人 王磊 段承恩

(30)优先权数据

2014-030800 2014.02.20 JP

(51)Int.Cl.

B32B 25/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.16

B32B 5/18(2006.01)

B32B 27/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/054771 2015.02.20

G08J 9/36(2006.01)

G09K 3/10(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/125917 JA 2015.08.27

(71)申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 金泽太 平池宏至

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

带有密合层的独立气泡发泡体止水片

(57)摘要

一种带有密合层的独立气泡发泡体止水片，是使密合层与独立气泡发泡体片密合而成的，所述密合层厚度为0.01~2.0mm，且包含丁基橡胶(a1)和乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)的合计含量为80质量%以上的橡胶成分(A)和石油树脂系增粘剂(B)，所述独立气泡发泡体片的独立气泡率为70%以上，前述乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)相对于前述丁基橡胶(a1)的质量比[(a2)/(a1)]是0/100~93/7，相对于前述橡胶成分(A)100质量份，石油树脂系增粘剂(B)的含量为0.5~20质量份，所述带有密合层的独立气泡发泡体止水片的压缩25%时的应力为10~800kPa。

1. 一种带有密合层的独立气泡发泡体止水片,是使密合层与独立气泡发泡体片密合而得的,所述密合层包含橡胶成分(A)和石油树脂系增粘剂(B),且厚度为0.01~2.0mm,所述橡胶成分(A)中丁基橡胶(a1)与乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)的合计含量为80质量%以上,所述独立气泡发泡体片的独立气泡率为70%以上,所述乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)相对于所述丁基橡胶(a1)的质量比即(a2)/(a1)为0/100~93/7,石油树脂系增粘剂(B)相对于100质量份所述橡胶成分(A)的含量为0.5~20质量份,所述独立气泡发泡体止水片的压缩25%时的应力为10~800kPa。

2. 根据权利要求1所述的带有密合层的独立气泡发泡体止水片,所述独立气泡发泡体片是使烯烃系树脂发泡而得的。

3. 根据权利要求1或2所述的带有密合层的独立气泡发泡体止水片,所述独立气泡发泡体片的表观密度为15~700kg/m³。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的带有密合层的独立气泡发泡体止水片,所述丁基橡胶(a1)在125℃时的门尼粘度ML(1+8)为20~60。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的带有密合层的独立气泡发泡体止水片,所述独立气泡发泡体片的厚度为0.05~15mm。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的带有密合层的独立气泡发泡体止水片,所述密合层的厚度为0.03~1.0mm。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的带有密合层的独立气泡发泡体止水片,所述质量比即(a2)/(a1)为1/99~90/10。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的带有密合层的独立气泡发泡体止水片,所述独立气泡发泡体片的独立气泡率为80~100%。

带有密合层的独立气泡发泡体止水片

技术领域

[0001] 本发明涉及作为止水密封材料使用的带有密合层的独立气泡发泡体止水片。

背景技术

[0002] 现在,在建筑、电子等各种领域中,为了填埋各种结构物的间隙来防止水的浸入,包含发泡体的止水密封材料被广泛使用。这样的止水密封材料以被压缩状态配置在被附着部分,利用其想要从该压缩状态进行形状恢复的排斥应力,以在被附着部分的界面无间隙地密合的方式构成。因此,如果止水密封材料的压缩柔软性低,则止水密封材料的排斥应力变得过强,被附着部分发生变形,止水下降,因此产生止水性不充分这样的问题。

[0003] 因此,考虑将压缩柔软性优异的连续气泡发泡体作为止水密封材料使用,但是由于连续气泡发泡体气泡间是连通的,因此存在水容易透过发泡体内、不能获得充分的止水性这样的问题。

[0004] 作为解决该问题的止水密封材料,例如,专利文献1、2中记载了使用具有独立气泡的橡胶系树脂独立气泡发泡体片的止水密封材料。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2007/072885号

[0008] 专利文献2:国际公开第2011/039877号

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 如专利文献1、2中记载的橡胶系树脂独立气泡发泡体片,由于在各种制品中使用,因此需要成型性优异。此外,需要对被附着部分牢固的密合性,另一方面,需要剥离性和再贴附性(以下称为“再利用性”)优异,以便在对制品安装该片时可以微调整安装位置。

[0011] 与以往的制品相比,虽然专利文献1、2中记载的橡胶系树脂独立气泡发泡体片具有成型性、再利用性、对被附着面的密合性以及止水性,但是期望进一步提高。

[0012] 本发明是鉴于上述以往的课题而成的,提供成型性和再利用性良好,并且与被附着面的密合力高、止水性优异的带有密合层的独立气泡发泡体止水片。

[0013] 用于解决课题的方法

[0014] 本发明的主旨在于,一种带有密合层的独立气泡发泡体止水片,是使密合层与独立气泡发泡体片密合而成的,所述密合层厚度为0.01~2.0mm,且包含丁基橡胶(a1)和乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)的合计含量为80质量%以上的橡胶成分(A)和石油树脂系增粘剂(B),所述独立气泡发泡体片的独立气泡率为70%以上,所述乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)相对于所述丁基橡胶(a1)的质量比[(a2)/(a1)]是0/100~93/7,相对于所述橡胶成分(A)100质量份,石油树脂系增粘剂(B)的含量是0.5~20质量份,所述带有密合层的独立气泡发泡体止水片的压缩25%时的应力是10~800kPa。

[0015] 发明的效果

[0016] 根据本发明,能够提供成型性和再利用性良好,并且与被附着面的密合力高、止水性优异的带有密合层的独立气泡发泡体止水片。

具体实施方式

[0017] 本发明的带有密合层的独立气泡发泡体止水片是使密合层与独立气泡发泡体片密合而成的,所述密合层厚度为0.01~2.0mm,且包含丁基橡胶(a1)和乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)的合计含量为80质量%以上的橡胶成分(A)和石油树脂系增粘剂(B),所述独立气泡发泡体片的独立气泡率为70%以上,所述乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)相对于所述丁基橡胶(a1)的质量比 $[(a2)/(a1)]$ 是0/100~93/7,相对于所述橡胶成分(A)100质量份,石油树脂系增粘剂(B)的含量是0.5~20质量份,所述带有密合层的独立气泡发泡体止水片的压缩25%时的应力是10~800kPa。

[0018] [密合层]

[0019] 本发明中使用的密合层包含丁基橡胶(a1)和乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)的合计含量为80质量%以上的橡胶成分(A)以及石油树脂系增粘剂(B),且厚度为0.01~2.0mm。在本发明中,由于密合层中使用前述橡胶成分(A)和石油树脂系增粘剂(B),因此能够提供再利用性和止水性优异的带有密合层的独立气泡发泡体片。

[0020] <橡胶成分(A)>

[0021] 本发明中的橡胶成分(A)中,丁基橡胶(a1)和乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)的合计含量为80质量%以上。如果丁基橡胶(a1)和乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)的合计含量小于80质量%,则止水性降低。

[0022] 从提高再利用性和止水性的观点出发,橡胶成分(A)中所包含的丁基橡胶(a1)和乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)的合计含量是80质量%以上,优选为85质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,更进一步优选为100质量%。

[0023] 对于橡胶成分(A),前述乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)相对于前述丁基橡胶(a1)的质量比 $[(a2)/(a1)]$ 是0/100~93/7。如果质量比 $[(a2)/(a1)]$ 在前述范围内,则成型性、再利用性和止水性提高。

[0024] 在本发明中,从成型性、再利用性和止水性的观点出发,质量比 $[(a2)/(a1)]$ 优选为1/99~90/10,更优选为1/99~85/15,进一步优选为1/99~80/20,更进一步优选为1/99~75/25,更进一步优选为2/98~70/30,更进一步优选为3/97~50/50,更进一步优选为5/95~30/70。

[0025] (丁基橡胶(a1))

[0026] 作为本发明中的丁基橡胶,除了丁基橡胶(IIR)以外,还可以使用卤化了的丁基橡胶。作为卤化了的丁基橡胶,可举出氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶等。其中,从挤出时的混炼性的提高和片成型后的柔软性的观点出发,优选使用丁基橡胶(IIR)。

[0027] 丁基橡胶在125℃时的门尼粘度ML(1+8)优选为20~60,更优选为25~55,进一步优选为25~40。如果门尼粘度在前述范围内,则凝集力提高,因此成型体的强度提高,且可以使混炼时的混炼装置承担的负荷降低,因此成型性提高。

[0028] (乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2))

[0029] 作为乙烯-丙烯-二烯橡胶,是向作为乙烯与丙烯的共聚物的乙丙橡胶(EPM)中导入少量第3成分,使主链中具有双键而得的。作为前述第3成分,可举出亚乙基降冰片烯(ENB)、1,4-己二烯(1,4-HD)和二环戊二烯(DCP)等。

[0030] 从挤出混炼时的产热防止和伸长率等机械特性的提高的观点出发,乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)中的二烯含量优选为1~15质量%,更优选为2~12质量%,进一步优选为3~10质量%。

[0031] 乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)在125℃时的门尼粘度ML(1+4)优选为15~70,更优选为15~60,进一步优选为20~50,更进一步优选为24~30。对于乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)在125℃时的门尼粘度,如果为前述下限值以上,则凝集力变高,因此成型体的强度提高;如果为前述上限值以下,则混炼时混炼装置承担的负荷降低,因此成型性提高。

[0032] 作为乙烯-丙烯-二烯橡胶的市售品,可以示例出EP21、EP22和EP33(JSR株式会社制)、エスプレン567(住友化学工业株式会社制)以及EPT3045(三井石油化学工业株式会社制)等。

[0033] 橡胶成分(A)可以含有除丁基橡胶(a1)和乙烯-丙烯-二烯橡胶(a2)以外的橡胶。作为其他橡胶,只要是在室温(25℃)下具有橡胶弹性(rubberelasticity)的橡胶,就无特别限制,可举出例如,氯丁橡胶(CR)、异戊二烯橡胶(IR)、天然橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)、聚氨酯橡胶、氟橡胶、丙烯酸类橡胶以及硅橡胶等。这些橡胶可以单独使用。也可以组合2种以上使用。

[0034] <石油树脂系增粘剂(B)>

[0035] 在本发明中,为了提高带有密合层的独立气泡发泡体止水片与被附着面的密合性,使用石油树脂系增粘剂(B)。另外,所谓本发明中的石油树脂系增粘剂(B),是指使包含通过石脑油等的热分解而获得的不饱和烃的馏分进行阳离子聚合而得的增粘剂。

[0036] 以往,经常对橡胶成型体配合增粘剂,但是通过通常使用的增粘剂,难以使再利用性、与被附着面的密合性以及止水性总体提高到高的水准。然而,本发明人等进行了深入研究,结果发现,在使用前述石油树脂系的增粘剂的情况下,可获得特异的效果,即,可获得再利用性良好、且与被附着面的密合力高、而且止水性也优异的密合层,从而完成了本发明。

[0037] 在本发明中,如果使用石油树脂系增粘剂(B),则带有密合层的独立气泡发泡体止水片与被附着面的密合性提高的理由尚不明确,但是认为是因为石油树脂系增粘剂对橡胶成分的分散性良好。

[0038] 作为石油树脂系增粘剂(B),可举出C5系石油树脂增粘剂、C9系石油树脂增粘剂、C5-C9共聚系石油树脂增粘剂、苯并呋喃树脂增粘剂、苯并呋喃-茚系树脂增粘剂、纯单体树脂增粘剂、二环戊二烯系石油树脂增粘剂和包含它们的氯化物的增粘剂。

[0039] 其中,从提高带有密合层的独立气泡发泡体止水片与被附着面的密合性的观点和与橡胶成分(A)的相容性的观点出发,优选C5系石油树脂增粘剂、C9系石油树脂增粘剂、C5-C9共聚系石油树脂增粘剂,更优选C5系石油树脂增粘剂。

[0040] 从通过提高密合性来确保止水性的观点以及维持适度的柔软性、提高对水压的性能的观点出发,相对于橡胶成分(A)100质量份,石油树脂系增粘剂(B)的含量为0.5~20质量份,优选为1.5~15质量份,更优选为3~12质量份,进一步优选为3.5~9质量份。关于相对于橡胶成分(A)100质量份的石油树脂系增粘剂(B)的含量,如果小于前述下限值,则止水

性能降低;如果超过前述上限值,则挤出成型性降低。

[0041] <密合层中使用的添加剂>

[0042] 密合层可以包含添加剂。作为添加剂,可举出例如,阻燃剂、抗氧化剂、填充剂、颜料、着色剂、防霉剂、发泡助剂、润滑剂、钝化剂和阻燃助剂等。

[0043] 作为阻燃剂,可举出例如,氢氧化铝、氢氧化镁等金属氢氧化物,除此以外可举出十溴二苯基醚等溴系阻燃剂、多磷酸铵等磷系阻燃剂等。

[0044] 作为抗氧化剂,可举出例如,酚系抗氧化剂、硫系抗氧化剂等。

[0045] 作为填充剂,可举出例如,滑石粉、碳酸钙、膨润土、炭黑、热解法二氧化硅、硅酸铝、乙炔黑、铝粉等。这些添加剂可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0046] <密合层的厚度>

[0047] 密合层的厚度是0.01~2.0mm,优选为0.03~1.0mm,更优选为0.05~0.3mm。如果厚度在前述范围内,则密合性能被发挥、不容易发生翘曲,因此优选。另外,本说明书中的“翘曲”是指,将本发明的独立气泡发泡体止水片切成500mm×500mm,放置在平坦的台上,所切得的独立气泡发泡体止水片的一部分距台面翘离15mm以上、脱离的状态。

[0048] <密合层的制造方法>

[0049] 对密合层的制造方法不特别限制,可以通过将橡胶成分(A)、石油树脂系增粘剂(B)和添加剂在挤出机中进行熔融混炼,然后进行挤出成型、压延成型、吹塑成型、或者将树脂溶解为溶液状,然后使其蒸发而仅提取树脂的溶液浇铸成型而获得。作为前述成型方法,从生产性等观点出发,优选挤出成型。

[0050] [独立气泡发泡体片]

[0051] 关于本发明中使用的独立气泡发泡体片,只要独立气泡率为70%以上就无特别限制,从止水性的观点出发,优选使烯烃系树脂、橡胶系树脂发泡而得的发泡体片,更优选使烯烃系树脂发泡而得的发泡体片。

[0052] 具体而言,优选通过下述方法而制造的独立气泡发泡体片:将烯烃系树脂、橡胶系树脂和发泡剂混炼而获得发泡性树脂组合物,通过将该发泡性树脂组合物成型为片状来准备发泡性树脂片,接着通过电离放射线等进行交联,然后通过利用加热炉使其发泡。

[0053] <烯烃系树脂>

[0054] 作为成为独立气泡发泡体片的原料的烯烃系树脂,优选选自例如,聚乙烯系树脂、聚丙烯系树脂、丙烯-乙烯嵌段共聚物、以乙烯为主成分的乙烯- α -烯烃共聚物、聚丙烯系树脂、以丙烯为主成分的丙烯- α -烯烃共聚物、以丙烯为主成分的乙烯-丙烯-丁烯三元共聚物、聚丁烯和聚甲基戊烯中的1种以上。

[0055] 作为聚乙烯系树脂,可举出例如,低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、直链状低密度聚乙烯、以乙烯为主成分的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、以乙烯为主成分的乙烯-丙烯酸乙酯共聚物等。

[0056] 作为构成乙烯- α -烯烃共聚物的 α -烯烃,可举出例如,丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯等。

[0057] 作为构成丙烯- α -烯烃共聚物的 α -烯烃,可举出例如,乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯等。这些烯烃系树脂可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0058] 其中,从提高止水性的观点出发,优选低密度聚乙烯、高密度聚乙烯,优选将低密度聚乙烯和高密度聚乙烯混合来使用。

[0059] <橡胶系树脂>

[0060] 作为橡胶系树脂,从提高止水性的观点出发,优选丙烯腈-丁二烯橡胶。作为丙烯腈-丁二烯橡胶,丙烯腈成分的含量优选为30~50质量%,更优选为35~50质量%,进一步优选为40~45质量%。如果丙烯腈成分的含量在前述范围内,则止水性提高。另外,在使用多种丙烯腈-丁二烯橡胶的情况下,将其重量平均值作为丙烯腈成分的含量。

[0061] 作为构成橡胶系树脂的除了丙烯腈-丁二烯橡胶以外的橡胶,只要是在室温(25℃)下具有橡胶弹性(rubber elasticity)的橡胶就无特别限制,可举出例如,氯丁橡胶(CR)、异戊二烯橡胶(IR)、丁基橡胶(IIR)、天然橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、聚氨酯橡胶、氟橡胶、丙烯酸类橡胶和硅橡胶等。这些橡胶可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0062] <发泡剂>

[0063] 作为发泡剂,优选通过热进行分解而产生气体的热分解型发泡剂。作为热分解型发泡剂,可举出例如,偶氮二甲酰胺、苯磺酰肼、二亚硝基五亚甲基四胺、甲苯磺酰肼、4,4-氧基双(苯磺酰肼)等。这些发泡剂可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0064] 相对于橡胶系树脂100质量份,热分解型发泡剂的配合量优选为1~30质量份,更优选为3~25质量份,进一步优选为5~20质量份。如果热分解型发泡剂的配合量过少,则有时发泡倍率不提高而表观密度变高,反弹力变高。此外,如果热分解型发泡剂的配合量过多,则由于表观密度的降低压缩永久应变变大,交联发泡橡胶的形状恢复性降低,结果经过长时间后有时不能维持止水性。

[0065] <独立气泡发泡体片中使用的添加剂>

[0066] 独立气泡发泡体片可以包含添加剂。作为添加剂,可举出例如,阻燃剂、抗氧化剂、填充剂、颜料、着色剂、防霉剂、发泡助剂、润滑剂、钝化剂和阻燃助剂等。

[0067] 作为阻燃剂,例如,除了氢氧化铝、氢氧化镁等金属氢氧化物以外,可举出十溴二苯基醚等溴系阻燃剂、多磷酸铵等磷系阻燃剂等。

[0068] 作为抗氧化剂,可举出例如,酚系抗氧化剂、硫系抗氧化剂等。

[0069] 作为填充剂,可举出例如,滑石粉、碳酸钙、膨润土、炭黑、热解法二氧化硅、硅酸铝、乙炔黑、铝粉等。这些添加剂可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0070] <独立气泡发泡体片的厚度>

[0071] 关于独立气泡发泡体片的厚度,根据使用用途进行适当选择而不特别限定,但是优选为0.05~15mm,更优选为0.1~10mm,进一步优选为1~8mm。如果厚度在前述范围内,则不容易发生翘曲,因此优选。

[0072] <独立气泡发泡体片的表观密度>

[0073] 从提高独立气泡发泡体片的柔软性的观点出发,独立气泡发泡体片的表观密度优选为15~700kg/m³,更优选为17~600kg/m³,进一步优选为20~500kg/m³。如果表观密度在前述范围内,则反弹力不会过高,因此施工性变好。另外,即使在独立气泡发泡体片的表观密度高的情况下,也可以通过降低压缩率进行施工来使用。

[0074] <独立气泡发泡体片的独立气泡率>

[0075] 本发明中使用的独立气泡发泡体片的独立气泡率为70%以上,气泡的一部分中可以包含连续气泡。从止水性的观点出发,独立气泡发泡体片的独立气泡率优选为70~100%,更优选为80~100%,进一步优选为83~100%。

[0076] 另外,本发明中的独立气泡率是指根据下述要领而测定的独立气泡率。

[0077] 首先,从独立气泡发泡体片切出一边为5cm的平面正形状且一定厚度的试验片。然后,测定试验片的厚度来算出试验片的表观体积 V_1 ,并且测定试验片的重量 W_1 。

[0078] 接下来,基于下述式来算出气泡所占的体积 V_2 。另外,使构成试验片的树脂的密度为 $\rho\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0079] 气泡所占的体积 $V_2 = V_1 - W_1/\rho$

[0080] 粘接,将试验片在23℃的蒸馏水中沉到距水面100mm的深度,以3分钟的时间对试验片施加15kPa的压力。然后,将试验片从水中取出,除去试验片的表面附着的水分,测定试验片的重量 W_2 ,基于下述式来算出连续气泡率 F_1 和独立气泡率 F_2 。

[0081] 连续气泡率 $F_1(\%) = 100 \times (W_2 - W_1)/V_2$

[0082] 独立气泡率 $F_2(\%) = 100 - F_1$

[0083] <独立气泡发泡体片的制造方法>

[0084] 对本发明中使用的独立气泡发泡体片的制造方法无特别限制,但是优选通过下述方法来制造:通过将橡胶系树脂、增粘树脂、添加剂和发泡剂混炼而获得发泡性树脂组合物,通过将该发泡性树脂组合物成型为片状来准备发泡性树脂片,接着通过电离放射线等进行交联,然后通过加热炉使其发泡。

[0085] (发泡性树脂片的制造方法)

[0086] 作为发泡性树脂片的制造方法,可举出例如,使用班伯里密炼机、加压捏合机等混炼机对发泡性树脂组合物进行混炼,然后通过挤出机、压延机、传送带浇注等连续地挤出来制造发泡性树脂片的方法。

[0087] (发泡性树脂片的交联方法)

[0088] 接下来,作为发泡性树脂片的交联方法,可举出利用电离性放射线进行的交联、利用硫或硫化合物进行的交联、利用有机过氧化物进行的交联等。

[0089] 在利用电离性放射线进行交联的情况下,作为电离性放射线,可举出例如,光、 γ 射线、电子射线等。电离性放射线的照射量优选为0.5~15Mrad、更优选为0.7~10Mrad。

[0090] 在利用电离性放射线进行交联的情况下,可以获得具有直径小且均匀的气泡的独立气泡发泡体片。这样具有直径小且均匀的气泡的独立气泡发泡体片表面平滑,对被附着面的接触面积变大,密合性提高,因此止水性优异。

[0091] 在利用有机过氧化物进行交联的情况下,作为有机过氧化物,可举出例如,二异丙苯过氧化氢、2,4-二氯过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、枯基过氧化氢、叔丁基过氧化氢、1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基己烷、4,4-二(叔丁基过氧基)戊酸正丁酯、 α, α' -双(叔丁基过氧化异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)3-乙炔、叔丁基过氧化异丙基苯等。

[0092] 相对于橡胶系树脂100质量份,有机过氧化物的配合量优选为0.05~10质量份、更优选为0.1~7质量份。

[0093] (发泡性树脂片的发泡方法)

[0094] 作为使发泡性树脂片发泡的方法,可举出烘箱那样的间歇方式;将发泡性树脂片制成长条的片状,连续地通过加热炉内的连续发泡方式。

[0095] 使发泡性树脂片发泡时的温度根据所使用的发泡剂的种类而有所不同,但是优选为200~300℃,更优选为220~280℃。

[0096] [带有密合层的独立气泡发泡体止水片的压缩25%时的应力]

[0097] 本发明的带有密合层的独立气泡发泡体止水片的压缩25%时的应力为10~800kPa,优选为20~700kPa,更优选为25~500kPa。如果带有密合层的独立气泡发泡体止水片的压缩25%时的应力在所述范围内,则加工性变好,组装性提高。另外,压缩25%时的应力可以根据实施例所述的方法进行测定。

[0098] [带有密合层的独立气泡发泡体止水片的制造方法]

[0099] 对本发明的带有密合层的独立气泡发泡体止水片的制造方法无特别限制,可以通过将利用前述方法制造的独立气泡发泡体片与利用前述方法制造的密合层进行层压来制造。

[0100] 具体而言,通过对单螺杆或二螺杆的挤出机连续地供给前述密合层的各材料,在混炼部以树脂的熔点以上的温度进行混炼,然后使熔融树脂的树脂压为80~250kg/cm²、夹紧压为0.1~10.0kg/cm²、夹紧辊温度为10~50℃,使其贴合于独立气泡发泡体片的方法(挤出成型)而获得。

[0101] 实施例

[0102] 通过实施例进一步详细地说明本发明,但本发明不受这些例子任何限定。

[0103] 以下的实施例和比较例中使用的材料如下。

[0104] • 丁基橡胶(IIR)

[0105] 丁基橡胶(1):JSR株式会社制“BUTYL065”

[0106] 门尼粘度ML(1+8)125℃=32

[0107] 丁基橡胶(2):JSR株式会社制“BUTYL268”

[0108] 门尼粘度ML(1+8)125℃=51

[0109] • 乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)

[0110] 乙烯-丙烯-二烯橡胶(1):JSR株式会社制“EP21”

[0111] 门尼粘度ML(1+4)125℃=26

[0112] 乙烯-丙烯-二烯橡胶(2):JSR株式会社制“EP25”

[0113] 门尼粘度ML(1+4)125℃=63

[0114] 乙烯-丙烯-二烯橡胶(3):JSR株式会社制“EP24”

[0115] 门尼粘度ML(1+4)125℃=42

[0116] • 丙烯腈·丁二烯橡胶(NBR)

[0117] 日本ゼオン株式会社制“Nipol DL101L”

[0118] 丙烯腈成分的含量:42.5质量%

[0119] • 液状丙烯腈·丁二烯(液状NBR)

[0120] 日本ゼオン株式会社制“Nipol 1312”

[0121] • 低密度聚乙烯(LDPE)

[0122] 日本聚乙烯株式会社制“ノバテックLE520H”

- [0123] • 高密度聚乙烯(HDPE)
- [0124] 株式会社プライムポリマー制“ハイゼックス2100JP”
- [0125] • 石油树脂系增粘剂
- [0126] 石油树脂系增粘剂(1):日本ゼオン株式会社制“QuintoneR-100”
- [0127] 石油树脂系增粘剂(2):日本ゼオン株式会社制“QuintoneA-100”
- [0128] 石油树脂系增粘剂(3):日本ゼオン株式会社制“QuintoneG-115” • 松香二醇系增粘剂
- [0129] 荒川化学工业株式会社制“パインクリスタルD-6011”
- [0130] • 萘烯酚系增粘剂
- [0131] ヤスハラケミカル株式会社“YSポリスターT80”
- [0132] • ADCA(1)(偶氮二甲酰胺)
- [0133] 大塚化学株式会社制“ユニホームSO-G3IST”
- [0134] • ADCA(2)(偶氮二甲酰胺)
- [0135] 大塚化学株式会社制“SO-L”
- [0136] • 酚系抗氧化剂(1)
- [0137] 株式会社ADEKA制“アデカスタブAO-60P”
- [0138] • 酚系抗氧化剂(2)
- [0139] 株式会社ADEKA制“アデカスタブAO-50”
- [0140] • 硫系抗氧化剂
- [0141] 大内新兴化学工业株式会社制“ノクラック400S”
- [0142] • 润滑剂
- [0143] 堺化学工业株式会社制“KP720B”
- [0144] • 钝化剂
- [0145] 株式会社ADEKA制“アデカスタブCDA-1”
- [0146] • 氧化钛
- [0147] 堺化学工业株式会社制“SR-1”
- [0148] • 炭黑
- [0149] 旭カーボン株式会社制“#60”
- [0150] 实施例1
- [0151] <独立气泡发泡体片的制造>
- [0152] 将在低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的混合品(质量比[低密度聚乙烯/高密度聚乙烯]=70/30)100质量份中配合了ADCA(1)14质量份、酚系抗氧化剂(1)0.5质量份、硫系抗氧化剂0.2质量份、润滑剂1质量份、钝化剂0.5质量份、氧化钛1质量份而得的混合物连续地投入到挤出机中,通过利用挤出机进行熔融混炼并挤出,获得未交联・未发泡的片。
- [0153] 通过对所得的片照射剂量7.4Mrad、加速电压560kV的电子射线,获得交联・未发泡的片。
- [0154] 通过将所得的交联・未发泡体片在发泡炉中加热至240℃,使ADCA(偶氮二甲酰胺)分解发泡,获得了表观密度35kg/m³(表观密度依照JIS K 7222进行了测定)、平均厚度5.0mm、宽度方向的厚度的偏差为平均厚度的±20%以内的独立气泡发泡体片。另外,关于

前述厚度的偏差,通过与后述的密合层的挤出成型性评价同样的方法进行测定。

[0155] <带有密合层的独立气泡发泡体止水片的制造>

[0156] 通过将配合了丁基橡胶100质量份、酚系抗氧化剂(2)0.7质量份、硫系抗氧化剂0.3质量份、炭黑3质量份、石油树脂系增粘剂(1)5质量份而得的混合物连续地投入到挤出机,利用挤出机进行熔融混炼,使熔融树脂的树脂压为 $250\text{kg}/\text{cm}^2$ 、夹紧压为 $0.1\text{kg}/\text{cm}^2$ 、夹紧辊温度为 50°C ,使其贴合于独立气泡发泡体片的方法(挤出成型)来获得带有密合层的独立气泡发泡体止水片。另外,密合层的厚度为 0.15mm 。

[0157] 实施例2~18,比较例1~5、7、8

[0158] 除了表1、2记载的配合以外,通过与实施例1同样的方法获得带有密合层的独立气泡发泡体止水片。

[0159] 比较例6

[0160] 通过配合丙烯腈丁二烯橡胶95质量份和液状丙烯腈丁二烯橡胶5质量份、ADCA(2)16质量份、酚系抗氧化剂(2)1质量份、硫系抗氧化剂1质量份、炭黑1质量份、松香二醇系增粘剂5质量份,利用挤出机进行熔融混炼并挤出,获得未交联·未发泡的片。

[0161] 通过对所得的片照射剂量 1.2Mrad 、加速电压 500kV 的电子射线,获得交联·未发泡的片。

[0162] 通过将上述交联·未发泡体片在发泡炉中加热至 240°C ,使ADCA(2)分解发泡,从而获得表观密度 $35\text{kg}/\text{m}^3$ 、厚度 3.0mm 的独立气泡发泡橡胶片。

[0163] [评价]

[0164] 对于通过前述实施例和比较例制造的带有密合层的独立气泡发泡体止水片、和通过比较例5制造的独立气泡发泡橡胶片,进行了后述的剥离密合力评价、耐水压评价、压缩25%时的硬度评价、与独立气泡发泡体片的粘接性评价、再利用性评价以及挤出成型性评价。将结果示于表1、2。另外,由于比较例3未能成型独立气泡发泡体止水片,因此未进行除了密合层的挤出成型性评价以外的评价。此外,由于比较例6虽然能够成型独立气泡发泡体止水片,但是由于密合层与独立气泡发泡体片没有充分地粘接,因此未进行除了密合层与独立气泡发泡体片的密合性评价和密合层的挤出成型性评价以外的评价。

[0165] <剥离密合力评价>

[0166] • 评价方法

[0167] 将通过实施例和比较例获得的各带有密合层的独立气泡发泡体止水片和独立气泡发泡橡胶片切成宽度 25mm 、长度 300mm ,贴附于丙烯酸树脂板,然后利用 10mm 厚度的涂装钢板将其压缩50%,在 23°C 下放置1小时。1小时后释放压缩,测定 180° 方向的剥离粘附力。

[0168] • 评价基准

[0169] 在本试验中,优选测定值为 $2.0\text{N}/25\text{mm}$ 以上,从再利用性的观点出发,更优选为 $2.0\sim 22.0\text{N}/25\text{mm}$ 。

[0170] <利用环状止水试验的耐水压评价>

[0171] • 评价方法

[0172] 对通过实施例和比较例获得的各带有密合层的独立气泡发泡体止水片和独立气泡发泡橡胶片的与密合层相反侧那面粘贴双面胶(积水化学工业株式会社制“#5782”),加工成内径 40mm 、外径 60mm (密封宽度 10mm)的环状,利用2张厚度为 10mm 丙烯酸树脂板,其中

一个丙烯酸树脂板的中央具有直径10mm的贯通孔,将其压缩25%,在23℃下放置1小时。

[0173] 1小时后,以保持压缩率的状态从贯通孔向环状密封材料的内侧充满蒸馏水,对环状密封材料的内侧施加水压来判断漏水的有无。

[0174] 关于水压,在5kPa维持5分钟之后,每次增加压力5kPa,在各压力条件下维持5分钟,一直增加压力直至环状密封材料的内侧的水漏水为止,从而求出压力的最大值。另外,将200kPa作为测定的上限。

[0175] • 评价基准

[0176] 在本试验中,优选测定值为10kPa以上,更优选为30kPa。

[0177] <长期止水性评价>

[0178] • 评价方法

[0179] 对通过实施例和比较例获得的各带有密合层的独立气泡发泡体止水片和独立气泡发泡橡胶片的与密合层相反侧那面粘贴双面胶(积水化学工业株式会社制“#5782”),加工成内径40mm、外径60mm(密封布10mm)的环状,制成试验片。对与密合层相反侧那面粘贴双面胶(积水化学工业株式会社制“#5782”),贴附到10mm厚度的丙烯酸树脂板。接着,对试验片的密合层那面粘接外径50mm、壁厚1.0mm、长度70mm、切面的厚度精度为1/100mm的铝管,向铝管的管内加水,使水压为550Pa。接着,在铝管的上部贴附前述双面胶,贴附10mm厚度的丙烯酸树脂板,压缩至试验片的厚度成为50%,放置500小时。500小时后,逐渐减少试验片的压缩量,释放试验片的压缩直到铝管内的水通过试验片漏水,算出漏水时的试验片的厚度与压缩时的试验片的厚度的差。

[0180] • 评价基准

[0181] 在本试验中,优选前述差为0.05mm以上,更优选前述差为0.1mm以上。

[0182] <压缩25%时的应力评价>

[0183] • 测定方法

[0184] 将通过实施例和比较例获得的带有密合层的独立气泡发泡体止水片切断为长度30mm、宽度30mm而得到试样,将试样层叠,制成厚度25mm的长方体。用比试样面积大的板夹着试样,在23℃的温度下、以10mm/min的速度压缩试样,测定变为18.75mm(压缩原来厚度的25%)时的应力(应变)。

[0185] <密合层与独立气泡发泡体片的粘接性评价>

[0186] • 评价方法

[0187] 对通过实施例和比较例获得的带有密合层的独立气泡发泡体止水片的密合层与独立气泡发泡体片,依照JIS K 6767-1995的拉伸强度试验B法进行试验。

[0188] 具体而言,使试验片为长度50mm、宽度50mm、厚度10mm的长方体,在中央部分测定试验片的厚度之后,将试验片夹在夹具之间,用相同的双面胶(积水化学工业株式会社制“#5782”)将带有密合层的独立气泡发泡体止水片的两面贴合在夹具上。在贴合结束之后以拉伸速度10mm/min进行拉伸试验。

[0189] • 基准

[0190] G:1kgf/cm²以上的情况(粘接性良好)

[0191] B:小于1kgf/cm²的情况(粘接性不足)

[0192] <再利用性评价>

[0193] • 评价方法

[0194] 将通过实施例和比较例获得的各带有密合层的独立气泡发泡体止水片和独立气泡发泡橡胶片切成宽度25mm、长度300mm,贴附到丙烯酸树脂板,然后利用10mm厚度的涂装钢板将其压缩50%,在23℃下放置1小时。1小时后,释放压缩,进行180°方向的剥离粘附力的测定。进行本测定5次,按照下述基准进行评价。

[0195] • 基准

[0196] G:5次中独立气泡发泡体片都没有凝集破坏的情况

[0197] B:独立气泡发泡体片以5次中1次的比例发生凝集破坏的情况

[0198] <成型性(翘曲)的评价>

[0199] 将通过实施例和比较例获得的各带有密合层的独立气泡发泡体止水片切成500mm×500mm,放置在平坦的台上,目视确认切得的独立气泡发泡体止水片的一部分是否发生从台面翘离15mm以上、而浮起,由此进行评价。

[0200] • 基准

[0201] G:无翘曲的情况

[0202] B:有翘曲的情况

[0203] <密合层的挤出成型性评价>

[0204] • 评价方法

[0205] 按照表1、2所述的密合层的配合,使用班伯里密炼机进行混炼,然后通过80kg/hr的条件利用挤出机成型挤出片,关于所得的挤出片的厚度,测定了平均厚度。接着,在挤出片的宽度方向以10cm的间隔测定10点,针对各点算出其与平均厚度的差的绝对值。关于该绝对值为平均厚度的20%以上的测定值的个数,按照下述基准来评价凹凸。

[0206] • 基准

[0207] G:成为平均厚度的20%以上的前述绝对值为0个的情况

[0208] B:成为平均厚度的20%以上的前述绝对值为1个以上的情况

[0209] [表1]

[0210]

表 1

		实施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
密封层 (质量份)	(a1) 成分	100.0	95.0	90.0	70.0	50.0	30.0	10.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	丁基橡胶 (1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	丁基橡胶 (2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(a2) 成分	—	5.0	10.0	30.0	50.0	70.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
	乙烯-丙烯-二烯橡胶 (1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	乙烯-丙烯-二烯橡胶 (2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(B) 成分	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	石油树脂系增粘树脂 (1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	石油树脂系增粘树脂 (2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	石油树脂系增粘树脂 (3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	丙烯酸-丁二烯橡胶	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	丙烯酸内烯酯-丁二烯橡胶	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	脲系抗氧化剂 (2)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
硫系抗氧化剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
炭黑	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
松香-二酚基增粘剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
萘磺酸系增粘剂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
独立气泡发泡体片的厚度 (mm)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
独立气泡发泡体片的表现密度 (kg/m ³)	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	
独立气泡发泡体片的独立气流量 (%)	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	
密封层的厚度 (mm)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
剥离剥离力 (N/25mm)	24.0	22.0	19.4	15.2	8.2	4.3	2.4	17.5	3.7	2.2	4.2	4.5	4.4	
环状止水试验的耐水压 (kPa)	200	200	200	200	160	100	30	200	70	15	100	110	110	
长期止水性 (mm)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.12	0.24	0.12	0.12	0.24	0.24	0.24	
压缩 15% 时的应力 (kPa)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
密封层与独立气泡发泡体片的粘接性	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	
再利用性	B	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	
成型性 (细曲)	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	
密封层的粘出成型性	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	

[0211] [表2]

[0212]

表 2	变流例	比较例													
		14	15	16	17	18	1	2	3	4	5	6*	7	8	
成分	(a1) 丁基橡胶 (1)	30.0	30.0	-	30.0	30.0	30.0	5.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	-	
	丁基橡胶 (2)	-	-	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	(a2) 成分	乙烯-丙烯-二烯橡胶 (1)	70.0	70.0	70.0	-	-	95.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	
		乙烯-丙烯-二烯橡胶 (2)	-	-	-	70.0	-	-	-	-	-	-	-	-	
		乙烯-丙烯-二烯橡胶 (3)	-	-	-	-	70.0	-	-	-	-	-	-	-	
	密合层 (质量份)	石油树脂系增粘树脂 (1)	-	-	5.0	5.0	5.0	5.0	-	-	-	0.4	5.0	-	5.0
		石油树脂系增粘树脂 (2)	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		石油树脂系增粘树脂 (3)	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		丙烯酸-丁二烯橡胶	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95	
		液状丙烯酸-丁二烯橡胶	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	
脲基抗氧化剂 (2)		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1	0.7	
硫系抗氧化剂		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1	0.3	
炭黑		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	1	3.0	
松香二酚系增粘剂		-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	5	
萘酚系增粘剂		-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	
评价	独立气泡发泡体片的厚度 (mm)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.5	5.0	
	独立气泡发泡体片的表现密度 (kg/m ³)	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	
	独立气泡发泡体片的独立气泡率 (%)	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	69	92	
	密合层的厚度 (mm)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
	剥离密合力 (N/25mm)	2.0	7.6	4.1	3.9	4.2	1.3	0.9	-	0.5	2.2	1.5	3.7	2.0	
	环状止水试验的耐水圧 (%Pa)	20	180	100	100	100	7	5	-	5	5	-	0	10	
	长期止水性 (mm)	0.12	0.24	0.24	0.24	0.24	0	0	-	0	0	-	0	0	
	压溃1%时的应力 (kPa)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	37	35	
	密合层与独立气泡发泡体片的粘接性	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	B	G
	得用性	B	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	B	G
成型性 (翘曲)	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	B	G	
密合层的析出成裂性	G	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	G	G	

*1: 进一步配合16质量份ADCA(2)。

[0213] 如表1、2的结果表明,可知本发明的带有密合层的独立气泡发泡体止水片对被附着面的密合力高、止水性优异。