

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/050722 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 127/18 (2006.01) *C09D 131/04* (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) *C09D 133/00* (2006.01)
C09D 109/02 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
C09D 123/08 (2006.01) *F16J 15/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075431
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 20 日(20.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-210315 2012 年 9 月 25 日(25.09.2012) JP
- (71) 出願人: N O K 株式会社(NOK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目 1 2
ー 1 5 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 東良 敏弘(HIGASHIRA Toshihiro); 〒
2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町四丁目 3 ー 1
N O K 株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 吉田 俊夫, 外(YOSHIDA Toshio et al.); 〒
1410021 東京都品川区上大崎一丁目 1 ー 4
エスティメゾン白金台 4 0 1 吉田特許事務所
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COATING AGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: コーティング剤組成物

(57) Abstract: This coating agent composition comprises (A) a polytetrafluoroethylene resin emulsion, (B) a urethane resin emulsion, and (C) a hydrogenated NBR emulsion, and preferably further contains (D) an acrylic resin emulsion and/or an ethylene-vinyl acetate copolymer resin emulsion. When using the coating agent composition as a surface coating agent for an ordinary vulcanized rubber molded product, a bleeding evaluation, a flexibility evaluation of the coating agent by means of a bending test, and an adhesion decrease evaluation of the rubber resulting from a bloom from the rubber are all satisfied practically without any loss in an adhesiveness evaluation of the rubber by means of an adhesion test.

(57) 要約: (A)ポリテトラフルオロエチレン樹脂エマルジョン、(B)ウレタン樹脂エマルジョンおよび(C)水素化 NBR エマルジョンを含有してなるコーティング剤組成物、好ましくはさらに(D)アクリル樹脂エマルジョンおよび/またはエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂エマルジョンを含有せしめたコーティング剤組成物。このコーティング剤組成物を一般の加硫ゴム成形品の表面コーティング剤として用いた場合に、粘着試験によるゴムとの接着性評価を殆ど損なうことなく、ブリーディング評価、屈曲試験によるコーティング剤の柔軟性評価および高温加湿試験によるゴムからのブルームによるゴムとの接着性低下評価のいずれの点をも満足させる。



WO 2014/050722 A1

明 細 書

発明の名称 : コーティング剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、コーティング剤組成物に関する。さらに詳しくは、加硫ゴム成形品の表面コーティング剤等として有効に用いられるコーティング剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 加硫ゴム成形品の表面コーティング剤として、樹脂の水性エマルジョンを用いたものが種々提案されている。

[0003] 特許文献1には、ポリオレフィンポリオール、ジイソシアネートおよびグリコールより得られるNCO末端ポリウレタンプレポリマーを水で鎖延長させると同時に、水中に分散させて得られるウレタン樹脂エマルジョンを主成分とする材料を、電子写真装置部材用コーティング剤として用いることが提案されている。

[0004] このウレタン樹脂エマルジョンよりなるコーティング剤を一般の加硫ゴム成形品の表面コーティング剤として用いた場合には、後記実施例記載の各種測定項目中、ブリーディング評価(70℃、30日間)、屈曲試験によるコーティング剤の柔軟性評価および粘着試験による加硫ゴムとの接着性評価はそれぞれ満足されるものの、高温加湿試験による加硫ゴムからのブルームによるゴムとの接着性評価では全く満足されない効果しか得られてはいない。

[0005] 特許文献2では、有機樹脂系の下塗り層の上に、(a)オルガノシラン、その加水分解物またはその縮合物、(b)シリル基含有ビニル系重合体またはシリル基および紫外線安全性基含有ビニル重合体ならびに(c)加水分解・縮合触媒となる有機金属化合物を含有し、特定の(b)成分/(a)成分重量比を有する上塗り用コーティング組成物が記載されている。

[0006] また、特許文献3には、アクリル樹脂エマルジョンA液と水分散性ポリイソシアネートを必須成分とするB液との組合せからなり、A液は水酸基含有重合

性単量体とシクロアルキル基含有重合性単量体との共重合体を含有し、A液水酸基に対するB液イソシアネート基の当量比を特定した、耐候性および耐溶剤性などにすぐれた水系コーティング組成物が記載されている。

[0007] しかしながら、特許文献2～3のコーティング剤組成物を一般の加硫成形品の表面コーティング剤として用いた場合には、粘着試験による加硫ゴムとの接着性評価の点ではすぐれているものの、前記他の3つの評価、すなわちブリーディング評価、屈曲試験によるコーティング剤の柔軟性評価および高温加湿試験による加硫ゴムからのブルームによるゴムとの接着性低下評価のいずれの点においても劣った結果しか示さないことが確認された。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2002-188051号公報

特許文献2：特開2003-26997号公報

特許文献3：特開2003-73611号公報

特許文献4：特開平2-178305号公報

特許文献5：特開平8-100085号公報

特許文献6：特許第3032210号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、コーティング剤組成物を一般の加硫ゴム成形品の表面コーティング剤として用いた場合に、粘着試験による加硫ゴムとの接着性評価を殆ど損なうことなく、ブリーディング評価、屈曲試験によるコーティング剤の柔軟性評価および高温加湿試験による加硫ゴムからのブルームによるゴムとの接着性低下評価のいずれの点をも満足させるコーティング剤組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] かかる本発明の目的は、(A)ポリテトラフルオロエチレン樹脂エマルジョン

、(B)ウレタン樹脂エマルジョンおよび(C)水素化NBRエマルジョンを含有してなるコーティング剤組成物、好ましくはさらに(D)アクリル樹脂エマルジョンおよび／またはエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂エマルジョンを含有せしめたコーティング剤組成物によって達成される。

発明の効果

[0011] 本発明に係るコーティング剤組成物は、それを一般の加硫ゴム成形品の表面コーティング剤として用いた場合、粘着試験による加硫ゴムとの接着性評価を実質的に損なうことなく、ブリーディング評価、屈曲試験によるコーティング剤の柔軟性評価および高温加湿試験による加硫ゴムからのブルームによるゴムとの接着性評価のいずれの点をも満足させるという効果を奏する。

[0012] かかる効果を奏する本発明のコーティング剤組成物は、一般の加硫ゴム成形品、例えばOリング、オイルシール、ガスケット、ダイアフラム、バルブ等のシール部品だけではなく、複写機用のゴムロール、ゴムベルト、工業用のゴムホース、ゴムベルト、ワイパ、自動車用ウェザーストリップ、ガラスラン等のゴム部品に適用され、それらの粘着防止、低摩擦化、摩耗防止などに有効に作用する。

発明を実施するための形態

[0013] (A)成分のポリテトラフルオロエチレン樹脂〔PTFE〕エマルジョンを形成するPTFEとしては、テトラフルオロエチレン〔TFE〕の単独重合体のみならず、TFEと少量(数モル%以下)のパーフルオロアルキルビニルエーテル、ヘキサフルオロプロピレン、エチレン等との共重合体であって、数平均分子量 M_n (J. of Applied Polymer Science 第17巻、第3253～7頁、1973 記載の方法で測定)が好ましくは $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ 、より好ましくは $2 \times 10^5 \sim 8 \times 10^6$ のものが用いられる。 M_n がこれ未満のものをを用いると、耐摩耗性、耐衝撃性、非粘着性が悪化する傾向がみられ、一方これ以上のものをを用いると、コーティング剤の柔軟性(屈曲性)やウレタンバインダーとの接着性を悪化させる傾向がみられる。

[0014] また、その平均粒子径(光散乱法により測定)は、約200～500nm、好ましく

は約200～400nmのPTFEが用いられる。平均粒子径が200nm未満では粒子同士が凝集し易くなって塗布面にザラツキが発生し、一方、500nmを超えると、粒子が沈降し易くなり、水性エマルジョンの安定性が低下するようになる。PTFEは、一般に乳化重合法により得られ、得られた水性分散液に、必要に応じて安定化のために必要な界面活性剤を加え、濃縮・安定化させたものが用いられる。

[0015] PTFEは粒子状であり、その非粘着特性、低摩擦特性のため、またPTFEの分子量が大きく、粒子が小さいため、加硫ゴム表面でのブルームの遮蔽やブルームの形成を遅らせることができるので、PTFEエマルジョンは、低摩擦性、シール相手材への粘着の低減、加硫ゴム表面にみられるブルームの抑制などを達成せしめる。

[0016] このようなPTFEおよびそのエマルジョンの性状を考慮し、PTFEは全固形分中約20～80重量%、好ましくは約30～70重量%を占めるような割合で用いられる。PTFE固形分の割合がこれよりも低い場合には、摩擦係数が高くなって粘着し易くなり、また加硫ゴムからのブルームを遮蔽することができなくなる。一方、これよりもPTFE固形分の割合が高い場合には、ゴムとの接着性や柔軟性が悪化するばかりではなく、塗布表面にPTFEの凝集塊が発生して表面粗さが大きくなり、シール部品の場合にはシール性が低下する。また、その凝集塊が脱落し、不純物となる。

[0017] 実際には、PTFEエマルジョンとしては市販品、例えばダイキン製品ポリフロンディスパーションD-1 E、旭硝子製品フルオンPTFE AD911E等をそのままあるいは適度に希釈して用いることができる。

[0018] (B)成分のウレタン樹脂エマルジョンとしては、2個以上の活性水素原子を有する化合物と有機ポリイソシアネートとの反応により得られるウレタンプレポリマーを水に分散させた一液性のエマルジョン、例えば特許文献1記載のものが用いられる。

[0019] 上述の2個以上の活性水素原子を有する化合物は、分子末端または分子内に2個以上のヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基またはメルカプト基等

を有するポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテルエステル、ポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリブタジエン、ポリシロキサン等であり、好ましくは、分子末端に2個以上のヒドロキシル基を有するポリエーテルまたはポリエステルである。また、2個以上の活性水素原子を有する化合物には、必要に応じて鎖延長剤を配合してもよい。

[0020] 分子内に水酸基を2個以上有するポリエステルポリオールのご具体例としては、アジピン酸、セバシン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フマル酸、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸等のジカルボン酸類とエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール(1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール)、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,9-ノナンジオール、3-メチル-1,5-ペンタジオール、トリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等のポリオール化合物とから得られるポリエステルポリオール類；ポリカプロラクトンポリオール、ポリ β -メチル- δ -バレロラクトン等のポリラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

[0021] また、有機ポリイソシアネートとしては、従来より慣用されている鎖状あるいは脂環式の脂肪族または芳香族の有機ポリイソシアネートを使用でき、例えば1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシル-2,4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキシル-2,6-ジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネート)メチルシクロヘキサン、トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート類等の脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、

ソシアネート、2,4-トルイレンジイソシアネート、2,6-トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、1,5'-ナフテンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；リジンエステルトリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-イソシアネート-4,4'-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート、トリメチロールプロパンとトルイレンジイソシアネートとのアダクト体、トリメチロールプロパンと1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートとのアダクト体等のトリイソシアネート類などが、好ましくはトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の有機ポリイソシアネートまたはこれらの混合物が挙げられる。

[0022] これらの各モノマーは、例えばアセトン、メチルエチルケトン等の親水性の揮発性溶剤の存在下で反応させてポリウレタン樹脂を合成し、次いでアセトン法、プレポリマーミキシング法、ケチミン法、ホットメルトディスパージョン法等の公知の方法でウレタン樹脂エマルジョンに転化することができる。

[0023] この際、必要に応じて、リン酸、ベンゾイルクロライド等の反応制御剤、ジブチルスズジラウレート、スタナスオクトエート、トリエチルアミン等の反応触媒、さらにはイソシアネート基と反応しない有機溶媒を反応に際しまたは反応終了後に添加してもよい。上記有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、トルエン、キシレン等が挙げられる。さらに上記付加反応法では、必要であれば、反

応に際しまたは反応終了後に酸化防止剤、紫外線吸収剤等の安定剤を添加することもできる。

[0024] 水中に分散する方法についても特に限定はされず、従来より公知の方法により行うことができる。例えば、ホモミキサー、ディスパー等の高速分散機によって機械的なせん断力を付与しつつ、有機相に水を添加しながら分散させる方法、水相中に有機相を添加する方法等を採用することができる。このような機械的分散法を適用することにより、分散のバラツキを解消させることができる。

[0025] 水中に分散させる際には、バッチ式で行ってもよく、ロータ・ステータ式、ラインミル式、スタティックミキサ式、振動式、超音波式、高圧式等の連続式で行ってもよい。また、バッチ式あるいは連続式の分散方法の何れにおいても、2種以上の設備を接続して分散を行ってもよい。また、分散装置としては、被分散物を水中に分散するための分散部を1個有するものが用いられるが、分散部を2個以上有するものであってもよい。

[0026] ウレタン樹脂エマルジョンの添加は、滑り性や粘着性の点での難点はみられるものの、ウレタン樹脂の粘着力により、加硫ゴムとの接着性や柔軟性を増加させる。

[0027] そのため、エマルジョンの形で用いられるウレタン樹脂は、全固形分中約10～50重量%好ましくは約15～40重量%の割合で用いられる。これよりも多い割合でウレタン樹脂が用いられると、摩擦係数が高くなり、また粘着し易くなる。一方、これよりも少ない割合でウレタン樹脂が用いられると、加硫ゴムとの接着性や柔軟性が低下するようになる。

[0028] 実際には、ウレタン樹脂エマルジョンとしては、市販品、例えば宇部興産製品UW-1005E、三洋化成製品ユーコートUWS-145等をそのままあるいは適度に希釈して用いることができる。

[0029] また、(C)成分の水素化NBRエマルジョンとしては、例えばNBRの水性エマルジョンをエマルジョン状態を保持しながら、Pd化合物水素化触媒の存在下でガス状または溶存水素と接触させ、C=C 結合の50～99.95%水素化させる方法

(特許文献4～5)などによって得られるエマルジョンが用いられる。

[0030] 水素化NBRエマルジョンは、摩擦係数を増大させ、シール相手材への粘着性を増大せしめるなどの要素も認められるが、ウレタン樹脂の耐水性、柔軟性、加硫ゴムとの接着性などをそれぞれ向上させる。

[0031] そのため、エマルジョンの形で用いられる水素化NBRは、全固形分中約3～50重量%、好ましくは約5～40重量%の割合で用いられる。水素化NBRがこれよりも少ない割合で用いられると、加硫ゴム成形品との接着性、柔軟性、耐水性などが悪化する傾向がみられ、一方これよりも多い割合で用いられると、摩擦係数が高く、粘着し易くなるばかりではなく、塗布時に基材同士が接触した場合に粘着し易くなる。

[0032] 水素化しないNBRエマルジョンを用いた場合には、耐水性は向上するが、水素化NBRエマルジョンを用いた場合と比較して粘着性が高くなり、また被膜強度が不足するため、粘着時に被膜の剥離が生ずるようになる。

[0033] 水素化NBRエマルジョンとしては、実際には市販品、例えば日本ゼオン製品ZLxB、ZLxA等をそのままあるいは適度に希釈して用いることができる。

[0034] 以上の(A)成分 PTFEエマルジョン、(B)成分 ウレタン樹脂エマルジョンおよび(C)成分 水素化NBRエマルジョンに加えて、(D)成分としてアクリル樹脂エマルジョンおよびエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂[EVA]エマルジョンの少くとも一方、好ましくはこれら両者をさらに追加して用いた場合には、高温加湿試験による加硫ゴムからのブルームによるゴムとの接着性評価をさらに一段と改善することができる。

[0035] (D)成分のアクリル樹脂エマルジョンを形成するアクリル樹脂としては、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルの単独重合体または共重合体であって、その単独重合体のガラス転移温度が -20°C 以下のものが用いられ、例えばガラス転移温度が -30°C 以下のものは、特許文献6に記載されている。ガラス転移温度が低い程、粘着がなくなり、硬くなって低摩擦となる。一方、ガラス転移温度がこれよりも高いものを用いると、逆に粘着があり、強度が下がり、摩擦係数が高くなる。好ましくは、メタクリル酸のアルキルエ

ステルの重合体がいられる。(メタ)アクリル酸エステルのアルキル基としては、 $C_2 \sim C_{16}$ 、好ましくは $C_2 \sim C_{12}$ の直鎖もしくは分岐アルキル基が挙げられる。

[0036] エマルジョンの形で用いられるアクリル樹脂は、全固形分中0~50重量%、好ましくは約5~30重量%の割合で用いられる。アクリル樹脂エマルジョンの添加は、摩擦係数を低下させ、シール相手材に粘着し難くなるが、アクリル樹脂がこれ以上の割合で用いられると、加硫ゴムとの接着性や柔軟性が低下するようになる。

[0037] 実際には、アクリル樹脂エマルジョンとしては、市販品、例えば日本カーバイト製品ニカゾールFX-329、RX-66E等をそのままあるいは適度に希釈して用いることができる。

[0038] また、エマルジョンの形で用いられるEVAは、全固形分中0~50重量%、好ましくは約5~40重量%の割合で用いられる。EVAエマルジョンの添加は、加硫ゴムとの接着性を向上させ、また柔軟性を向上させる。ただし、これ以上の割合でEVAが用いられると、摩擦係数を増大させ、シール相手材への粘着を増大させ、また塗布時に基材同士が接触した場合に粘着し易くなる。

[0039] 実際には、EVAエマルジョンとしては、市販品、例えば日本カーバイト製品ニカゾールME-702XT、電気化学工業製品デンカEVAテックス80等をそのままあるいは適度に希釈して用いることができる。

[0040] コーティング剤組成物の調製は、以上の各エマルジョンを混合することにより行われるが、好ましくは次の順番で各配合成分を容器中に投入し、固形分濃度約5~50重量%、好ましくは約10~40重量%のコーティング剤として調製される。

- (i) エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂〔EVA〕エマルジョン
- (ii) 水
- (iii) 水素化NBRエマルジョン、アクリル樹脂エマルジョン
- (iv) ウレタン樹脂エマルジョン
- (v) PTFEエマルジョン

[0041] 加硫ゴム成形品へのコーティング剤組成物のコーティングは、スプレー法、ディッピング法等一般に用いられているコーティング方法によって行われる。コーティングされる加硫ゴム成形品のゴムの種類は特に限定されず、例えばNBR、水素化NBR、アクリルゴム、フッ素ゴム等の加硫成形品に適用可能である。

実施例

[0042] 次に、実施例について本発明を説明する。

[0043] 実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 5

(1) ロータやプロペラ等の攪拌装置を備えた容器中に、

- (i) エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂〔EVA〕エマルジョン
- (ii) 水
- (iii) 水素化NBRエマルジョン、アクリル樹脂エマルジョン
- (iv) ウレタン樹脂エマルジョン
- (v) PTFEエマルジョン

の順番で各配合成分を投入し、均一になる迄攪拌し、固形分濃度30重量%のコーティング剤を調製した。

ここでは、次のよう市販品が各配合成分として用いられた。

PTFEエマルジョン：ダイキン製品ポリフロンディスパージョンD-1 E

固形分濃度61重量%、Mn6,000,000、平均粒子径220
nm

ウレタン樹脂エマルジョン：宇部興産製品 UW-1005E

固形分濃度27.4重量%

水素化NBRエマルジョン：日本ゼオン製品ZLxB

固形分濃度40.5重量%

アクリル樹脂エマルジョン：日本カーバイド製品ニカゾールFX-329

固形分濃度45重量%

エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂エマルジョン

〔EVAエマルジョン〕：日本カーバイド製品ニカゾールME-702XT

固形分濃度56重量%

NBRエマルジョン：日本ゼオン製品Nipol 1562

固形分濃度41重量%

[0044]	(2) NBR(JSR製品JSR N220S)	100重量部
	カーボンプラック(新日化カーボン製品HTC#S・S)	40 //
	亜鉛華3号(正同化学工業製品)	5 //
	ステアリン酸(ミヨシ油脂製品)	2 //
	老化防止剤(精工化学製品サントイトR)	3 //
	老化防止剤(大内新興化学工業製品6C)	2 //
	可塑剤(ADEKA製品RS-107)	15 //
	硫黄(細井化学製品)	1.2 //
	加硫促進剤(大内新興化学工業製品ノクセラーTT)	2 //
	加硫促進剤(大内新興化学工業製品ノクセラーCZ)	2.5 //

以上の各成分をロールを用いて混練した後、180℃、6分間のプレス加硫を行い、厚さ2mmのシートおよびOリングを加硫成形した。

- [0045] (3) プレス加硫物の表面をキムワイプに付けたメチルエチルケトンで拭き取り、そこにコーティング剤を塗布厚5~10 μ mでスプレーコーティングした後、140℃で30分間の加熱処理を行った。コーティング処理された加硫物について、次の各項目の測定が行われた。

動摩擦係数：ASTM D-1894(-11e1)、JIS K7125(1999年)、JIS P8147

(2010年)、ISO 8295(1995年)準拠

新東化学製表面性試験機ヘイドン・トライボギア使用

コーティングしたゴムシート表面の動摩擦係数を次の試験条件下で測定

相手材：直径10mmのSUS304鋼球

移動速度：50mm/分

荷重：0.49N

振幅：50mm

屈曲試験：JIS K5600-5-1(1999年)、ISO 1519(1973年)準拠

コーティング処理したゴムシートを直径6mmのマンドレルに屈曲させ、屈曲した状態でゴバン目試験と同様のテープ剥離を行い、次の評価基準に従って、コーティング剤が剥離したか否か、換言すればコーティング剤の柔軟性を評価した

○：屈曲部の剥がれやテープへの転写なし

×：屈曲部の剥がれやテープへの転写あり

粘着試験：コーティング処理したゴムシートを直径13mmの円板状に打ち抜き、室温条件下に1週間放置した後、相手材SUS430、圧縮率33.3%でコーティング層同士が対向するように挟み込み、100℃で60分間加熱した後室温条件下に1時間放置してから、圧縮型から解放し、コーティング剤がSUS430に粘着することによるコーティング剤の金属への転写の有無を次の評価基準に従い、金属との粘着試験として評価した

○：SUS430に対してコーティング剤の転写がない

△：SUS430に対してコーティング剤が一部転写

×：離型後コーティング剤がSUS430に圧縮面全面が転写

注) 加硫ゴムとコーティング剤との接着が弱い場合、加硫ゴムからのブルームにより接着性が低下した場合、コーティング剤が粘着する場合などには、相手材金属側にコーティング剤が転写する

高温加湿試験：ASTM D395に対応するJIS K6262(2006年)準拠した加硫ゴムとの粘着試験および耐水試験

加硫成形したOリング(内径34.7mm、太さ3.5mm)に、上記と同様にしてコーティングを施し、Oリング2個を重ねて、圧縮率20%、温度60℃、湿度90%RH、時間70時

間の条件下で圧縮し、圧縮試験後に0リング間のコーティング剤の剥がれ状態を、次の基準によって評価した

○：コーティング剤の剥がれがない

△：0リング圧縮面のコーティング剤に一部の剥がれが発生

×：0リング圧縮面のコーティング剤のほぼ全面に剥がれが発生

注) 0リング同士の圧縮面端部に水が存在したり、0リング同士の粘着、ウレタン樹脂の加水分解、ウレタン樹脂と加硫ゴムとの接着性の低下などにより剥がれが発生する

ブリーディング評価：シートについて70℃、30日間の加熱試験を行い、コーティング表面に加硫ゴムからのブルーム成分が析出しているかどうかを目視によって観察し、次の基準によって評価した

○：表面への固形物の析出が判断できない

×：表面への固形物の析出が判断できる

0リングの搬送特性評価：加硫成形した0リング(内径7.8mm、太さ1.9mm；呼び番号ASTM D2240およびD1414に対応するJIS B2401-4種D P8)に上記と同様にし、コーティングを施し、パーツフィーダによる0リングの搬送特性を、次の基準によって評価した

○：0リング同士が重なった状態での搬送は起こらず、コーティング処理をせずにシリコンオイルを塗布したものよりも搬送速度が速い

△：コーティング処理をせずにシリコンオイルを塗布したものよりも搬送速度は速いが、Oリング同士が2個以上重なった状態で搬送しているOリングが存在する

×：コーティング処理をせずにシリコンオイルを塗布したものと同等またはそれよりも遅い

注) コーティングしない加硫ゴムにシリコンオイルを塗布して搬送すると、シリコンオイルのベトツキで搬送が遅くなり、またブロッキングしたOリングはパーツフィーダ上に残る
粘着せず、動摩擦係数が低い程、搬送速度は速くなる

Oリングのリーク試験：加硫成形したOリング(内径119.6mm、太さ7mm；呼び番号P120)に、上記と同様にコーティングを施し、Oリングを5%圧縮し、ヘリウムリークディテクタを用いて、Heガス投入3分後の漏れ量を測定し、次の基準によって評価した

○：漏れが少ない

×：漏れが多い

[0046] (4) 以上の各実施例および比較例で得られた測定・評価結果は、用いられたコーティング剤各成分量(単位：重量部、カッコ内の数値は全固形分中の当該成分の重量百分率)と共に、次に表1(実施例)および表2(比較例)に示される。

表 1 (実施例)

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
〔コーティング剤成分〕					
PTFEエマルジョン	98.3 (60%)	108.2 (66%)	108.2 (66%)	98.4 (60%)	65.6 (40%)
ウレタン樹脂エマルジョン	87.6 (24%)	73.0 (20%)	73.0 (20%)	69.3 (19%)	109.5 (30%)
水素化NBRエマルジョン	39.5 (16%)	17.3 (7%)	17.1 (7%)	17.3 (7%)	29.6 (12%)
アクリル樹脂エマルジョン	—	15.6 (7%)	—	15.5 (7%)	40.0 (18%)
EVAエマルジョン	—	—	12.5 (7%)	12.5 (7%)	—
蒸留水	101.1	119.3	119.6	117.5	88.6
〔測定・評価結果〕					
動摩擦係数	0.5	0.3	0.3	0.3	0.5
屈曲試験	○	○	○	○	○
粘着試験	△	○	△	○	△
高温加湿試験	△	△	○	○	○
ブリーディング評価	○	○	○	○	○
0リング搬送特性評価	△	○	○	○	○
0リングリーク試験	○	○	○	○	○

表 2 (比較例)

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
〔コーティング剤成分〕					
PTFEエマルジョン	108.2 (60%)	108.2 (66%)	—	—	98.3 (60%)
ウレタン樹脂エマルジョン	—	146.0 (40%)	273.7 (75%)	182.5 (50%)	87.6 (24%)
水素化NBRエマルジョン	—	—	61.7 (25%)	—	39.5 (16%)
NBRエマルジョン	—	—	—	—	39.5 (16%)
アクリル樹脂エマルジョン	37.8 (17%)	—	—	111.1 (50%)	—
EVAエマルジョン	30.3 (17%)	—	—	—	—
蒸留水	150.4	99.1	—	39.7	101.1
〔測定・評価結果〕					
動摩擦係数	0.5	0.4	1.0	0.5	0.7
屈曲試験	○	○	○	×	○
粘着試験	×	△	×	△	×
高温加湿試験	×	×	×	×	×
ブリーディング評価	○	○	×	×	○
0リング搬送特性評価	○	○	×	○	○
0リングリーク試験	○	○	○	○	○

請求の範囲

- [請求項1] (A)ポリテトラフルオロエチレン樹脂エマルジョン、(B)ウレタン樹脂エマルジョンおよび(C)水素化NBRエマルジョンを含有してなるコーティング剤組成物。
- [請求項2] さらに、(D)アクリル樹脂エマルジョンおよび／またはエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂エマルジョンを含有せしめた請求項1記載のコーティング剤組成物。
- [請求項3] 樹脂固形分として、(A)成分20～80重量%、(B)成分10～50重量%、(C)成分3～50重量%および(D)成分0～50重量%の割合で含有してなる請求項1または2記載のコーティング剤組成物。
- [請求項4] 樹脂固形分として、(A)成分30～70重量%、(B)成分15～40重量%、(C)成分5～40重量%および(D)成分5～30重量%の割合で含有してなる請求項1または2記載のコーティング剤組成物。
- [請求項5] 数平均分子量 M_n が $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ で、平均粒子径が200～500nmのポリテトラフルオロエチレン樹脂粒子が(A)成分エマルジョン形成に用いられた請求項1または2記載のコーティング剤組成物。
- [請求項6] 加硫ゴム成形品の表面コーティング剤として用いられる請求項1または2記載のコーティング剤組成物。
- [請求項7] NBR、水素化NBR、アクリルゴムまたはフッ素ゴムの加硫ゴム成形品の表面コーティング剤として用いられる請求項6記載のコーティング剤組成物。
- [請求項8] 請求項6記載のコーティング剤組成物で表面をコーティングした加硫ゴム成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D127/18(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D109/02(2006.01)i,
C09D123/08(2006.01)i, C09D131/04(2006.01)i, C09D133/00(2006.01)i,
C09D175/04(2006.01)i, F16J15/10(2006.01)n

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)

C09D127/18, C09D5/02, C09D109/02, C09D123/08, C09D131/04, C09D133/00,
C09D175/04, F16J15/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y	JP 2006-511674 A (BATE, Thomas, J.), 06 April 2006 (06.04.2006), claims; paragraphs [0006], [0013], [0015], [0023] & US 2004/0167263 A1 & US 2005/0233152 A1 & WO 2004/050774 A2 & CA 2508484 A1	1-8
Y	JP 08-048934 A (Akros Co., Ltd.), 20 February 1996 (20.02.1996), claims; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 2008-281023 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 20 November 2008 (20.11.2008), claims; paragraph [0015]; examples (Family: none)	1-8

☒ 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 application or patent 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
20 November, 2013 (20.11.13)

Date of mailing of the international search report
03 December, 2013 (03.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075431

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-190412 A (Daikin Industries, Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), claims; examples (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D127/18(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D109/02(2006.01)i, C09D123/08(2006.01)i, C09D131/04(2006.01)i, C09D133/00(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i, F16J15/10(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C09D127/18, C09D5/02, C09D109/02, C09D123/08, C09D131/04, C09D133/00, C09D175/04, F16J15/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（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 請求項の番号
Y	JP 2006-511674 A（ベイト・トーマス・ジェイムズ）2006.04.06, 特許請求の範囲、【0006】、【0013】、【0015】、【0023】 等 & US 2004/0167263 A1 & US 2005/0233152 A1 & WO 2004/050774 A2 & CA 2508484 A1	1-8
Y	JP 08-048934 A（アクロス株式会社）1996.02.20, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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

2 0 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 3 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

井上 恵理

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

4 7 6 7

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 請求項の番号
Y	JP 2008-281023 A (三菱電線工業株式会社) 2008. 11. 20, 特許請求の範囲、【0 0 1 5】、実施例等 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2011-190412 A (ダイキン工業株式会社) 2011. 09. 29, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-8