



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 91109056.8

〔51〕 Int.Cl⁵
C08L 23/16

〔43〕 公开日 1992年4月1日

〔22〕申请日 91.9.14

〔30〕优先权

〔32〕90.9.14 〔33〕JP 〔31〕244243/90

〔71〕申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

〔72〕发明人 青嶋正志 重松广信
佐佐龙生

〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨丽琴 田舍人

C08J 3/24

说明书页数: 12 附图页数: 1

〔54〕发明名称 防水橡胶片

〔57〕摘要

本发明提供一种可热熔粘合的防水片,包括乙烯- α -烯烃橡胶层,它具有较高的交联速率并随后变成交联层,这是第一层,还包括具有低交联速率,并随后变成部分交联层的第二层乙烯- α -烯烃橡胶层。两层的交联都是在复合和一体化之后进行的。该片具有优良的可热熔粘合性和高温下的粘合强度。

权 利 要 求 书

1. 一种可热熔粘合的防水片，包括乙烯- α -烯烴橡胶层，它具有较高的交联速率并随后变成交联层、这是第一层，还包括具有低交联速率、并随后变成部分交联层的第二层乙烯- α -烯烴橡胶层，两层的交联都是在复合和一体化之后进行的。

2. 如权利要求 1 的可热熔粘合的防水片，其中所述的第二层由包含 70-95 重量% 乙烯的乙烯- α -烯烴橡胶构成。

3. 如权利要求 1 的可热熔粘合的防水片，其中所述的第一层和第二层的乙烯- α -烯烴橡胶包含不相同的非共轭二烯。

4. 如权利要求 1 的可热熔粘合的防水片，其中所述的第一层由包含亚乙基降冰片烯作为第三成分的乙烯- α -烯烴橡胶构成，所述的第二层由包含二聚环戊二烯作为第三成分的乙烯- α -烯烴橡胶构成。

5. 如权利要求 1 的可热熔粘合的防水片，其中所述乙烯- α -烯烴橡胶是乙丙橡胶。

防水橡胶片

本发明涉及防水橡胶片，更具体地说，本发明涉及乙烯- α -烯烃橡胶片，它可用于建筑物防水或用于水库、灌溉渠等的水密封。

由于乙烯- α -烯烃橡胶具有很好的耐热性、耐老化性、耐臭氧性、耐寒性和耐化学品性，它被广泛地用于防水领域，例如：建筑物屋顶的防水，河流、池塘、灌溉渠的水密封，或用来防止工业废水放出的有害物质对地下水的污染。

在防水片领域，需要复杂的粘接技术。由于乙烯- α -烯烃橡胶是非极性橡胶，其粘接比其它橡胶的粘接更难以进行。所述其它橡胶的例子有：天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯等。

由于粘接剂通常是有机溶剂型，因此，存在各种问题，它易燃，对使用者健康有害或者应用后粘接力受环境影响极大（例如，气候、天气、温度、存放时间等），在这种情况下，可熔融胶合防水片引起了人们的注意。

作为熔融胶合防水片，聚氯乙烯片和热塑弹性体片是公知的。加热使片熔化，将其接触粘接在底材上，再冷却固化。对于橡胶片，由于橡胶是交联的，无法使片熔化和变形，从而橡胶片的熔融胶合被认为是很难的。

为了熔融胶合交联的橡胶片，将一个热塑性树脂层作为熔融胶合层夹在交联的橡胶片之间。但是，树脂柔韧性差，还有随季节温度的变化而伸缩的缺点。此外，在实际生产过程中将热塑性树脂作为熔融胶合层与交联的橡胶片复合起来是一个大问题。因此，通常不使用熔融胶合防水交联橡胶片。

日本专利公开第 99416 / 1987 公开了防水片的生产方法，即，将未交联片熔融胶合在底材上，然后在室温下使片交联，但是，由于熔融胶合在防水施工现场进行，未交联片制造至防水施工这一不定期间内难以防止片的交联，而且在室温下交联速率很慢，施工时片的强度弱，从而产生破损，由塑性变形引起的波痕，尺寸改变，或形变，还可能在贮存过程中互相粘连，这都是实用中存在的大问题。

本发明的目的是提供一种防水片，该片具有热熔粘合性和高温下优良的粘合强度，并且本身具有优良的物理性能。

本发明提供的可热熔粘合的防水片包括乙烯- α -烯烃橡胶层，它具有较高的交联速度并随后变成交联层，这是第一层，还包括具有低交联速率，并随后变成部分交联层的第二层乙烯- α -烯烃橡胶层。两层的交联都是在复合和一体化之后进行的。

至今，由交联层和非交联层构成的复合防水片是公知的，但是，本发明的防水片与已知的复合防水片相比具有完全不同的结构。即，常规的非交联层仅起粘合层的作用，而本发明中第二层被部分交联，以提高物理性能和热粘合性能，并且避免了粘连，然后再与交联的第一层复合。

从生产步骤方面来看，常规的未交联层与交联层复合，而在本发明中，未交联的第一和第二层先复合，然后再交联形成交联层，同时形成部分交联层。

图1和图2分别表示了制备和180度剥离试验的方法。

具有较高交联速率的第一层乙烯- α -烯烃和具有较低交联速率的第二层乙烯- α -烯烃分别用挤出机或压延辊成形，然后复合并一体化。或者，用双色挤出机同时成形和复合。

除了乙烯- α -烯烃橡胶和交联剂之外，第一和第二层每层都可含有适量至少一种添加剂。添加剂的例子有：碳黑、白色填料（例如：

粘土、滑石、碳酸钙、硫酸钡、二氧化硅、钛白粉等)、加工油、加工助剂、活性剂、增粘剂、颜料、抗老化剂、阻燃剂、交联促进剂、交联助剂等。必要时,可以加入至少一种其它橡胶如天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶和丁腈橡胶以降低防水片的成本或提高某种性能(如:阻燃性或耐油性)。必要时还可以加入热塑性聚合物,例如:聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物等。

用常规的混炼设备如:混炼机、捏合机和辊炼机进行混炼。

本发明防水片的最重要的特点之一是,第一层与第二层的交联速率不同。各层的交联速率主要通过选择乙烯- α -烯烃和交联剂、交联促进剂和交联助剂的种类和数量来调节。尽管交联速度可能受到填料和/或加工油的种类和数量的影响,但可调节的程度却很小。对于本发明的情况,断然不能用它来调节交联速率。

至于交联剂,任何常用来交联乙烯- α -烯烃橡胶的交联剂均可使用。例如:硫、过氧化物[例如:过氧化异丙苯、过氧化苯甲酰, α,α' -双(叔丁基过氧-间-异丙基)苯]和醌类(例如:四氯苯并醌、苯并醌二肟)等,其中优选硫。

当用硫作交联剂时,第一层和第二层的交联速率可用待加入每一层的交联促进剂的种类和数量调节。第一层一般比第二层中包含更多的具有较强促进效果的交联促进剂,促进剂的用量应使不产生喷霜或过早硫化。

当用过氧化物作交联剂时,各层的交联速率可因其种类而异,在防水片的生产过程中,一般不用过氧化物。这是因为交联步骤中的氧或填料中所含的氧会影响交联,而且过氧化物有股臭味。但是,也不是说完全不用过氧化物交联,有时,需要避免由硫交联引起的着色或褪色,例如,在制造有机防水片时,使用过氧化物。此外,可以在第一层和第二层使用不同的交联剂,例如,第一层用硫、第二层用过氧

化物。

通过选择不同种类的乙烯- α -烯烃橡胶来造成第一层和第二层交联速率的差异这点是重要的。

众所周知，用硫来交联乙烯- α -烯烃橡胶会受到橡胶中所含的第三成分的种类和数量的影响。即，含有第三成分亚乙基降冰片烯(ENB)的橡胶比含有第三成分二聚环戊二烯(下文称为“DCPD”)的橡胶具有更高的交联速率，或者，含较多量第三成分的橡胶比含较少量第三成分的橡胶具有较高的交联速率。从而包含 ENB 作为第三成分的第一层乙烯- α -烯烃橡胶具有较高的交联速率，而包含 DCPD 作为第三成分的第二层乙烯- α -烯烃橡胶具有较低的交联速率。当使用相同的第三成分时，含较多量第三种成分的乙烯- α -烯烃橡胶用作第一层，而含较少量第三成分的乙烯- α -烯烃橡胶用作第二层。

如上所述，选择不同种类和数量的交联促进剂将使交联速率造成差异。正如所知道的那样，当加热到交联温度时，交联促进剂便熔化并迅速渗移，当使用不同种类的交联促进剂来造成第一层和第二层交联速率的差异时，促进剂便从一层渗移到另一层，并使两层的浓度趋于一致。因为防水片的厚度一般薄至几毫米或更薄，从而常常不能达到期望的交联速率的差异。最好使用不同的乙烯- α -烯烃橡胶作为第一和第二层来造成两层的交联速率的差异。

可以测定第一层和第二层的交联速率，例如，按照“Rubber Testing Methods”(新版)，Incorporated Body 编辑，Nippon Rubber Association(1980)，PP. 202-205 所描述的方法测定，最常用的方法之一是用振动式硫化试验仪(下文称为：“流变仪”)，通过摇摆转子所需的扭矩值来监视交联的进程。见“Rubber Testing Method”(同上)的第212页上的图2-14，图中画有时间和扭矩的关系曲线，从曲线的初始斜率或最佳硫化时间($t'_c(90)$)可算出交联速

率的数值。最佳硫化时间是达到百分之九十交联度的时间。

将未交联的两层复合并一体化之后，用常规设备如烘箱、硫化机或旋转加热鼓加热和交联。调节温度和交联时间使第一层交联、第二层部分交联。当在加热设备中的加热时间根据加热温度和生产性设定时，第一层和第二层的交联速率可通过乙烯- α -烯炔橡胶的组成予以适当调节，一般以加热、交联进行的温度下测定的第一层的 $I_2(90)$ 的75%以上的时间为加热时间。第一层和第二层的组成和加热交联条件应使第二层的交联度为50%更少，最好为20%或更少。

本发明所用的乙烯- α -烯炔橡胶中的 α -烯炔的例子有：丙烯、1-丙烯、1-戊烯和1-己烯，其中优选丙烯。

最好在乙烯- α -烯炔橡胶中，其聚组分至少有一个是非共轭二烯。该非共轭二烯的例子有：二聚环戊二烯、亚乙烯基降冰片烯，1,4-己二烯等。

当用过氧化物作交联剂时，非共轭二烯并不一定共聚进去。当用硫化交联剂时，最好将非共轭二烯与乙烯- α -烯炔橡胶共聚。

如上所述，交联速率随非共轭二烯的种类和用量而变化，最好选用能达到期望交联速率的乙烯- α -烯炔橡胶。正如已说明的那样，第一层最好是含有ENB的乙烯- α -烯炔橡胶，而包含DCPD的乙烯- α -烯炔橡胶最好用作第二层。

一般来说，乙烯- α -烯炔橡胶中，乙烯的含量为50-95%(重量)，非共轭二烯以碘值表示为5-50。

通常采用含较多乙烯成分(如：70-90%(重量))的乙烯- α -烯炔橡胶作为第二层，以便尽管是部分交联状态，但仍能达到优良的物理性能。另一种提高部分交联橡胶的物理性能的方法是采用高分子量乙烯- α -烯炔橡胶，然而，在这种情况下，用来制造防水薄片的橡胶的加工性(如：压延和挤出过程中的流动性，薄片产品的平滑

性和厚度的均一性等)均变差。因此,最好使用乙烯含量高的乙烯- α -烯烃橡胶。

交联剂的用量是每100重量份乙烯- α -烯烃橡胶0.3-5重量份交联剂。

当使用硫作交联剂时,至少可以加一种下列材料之一作为交联促进剂:胍、硫脲、噻唑、二硫化氨基甲酸酯和秋兰姆,其用量为每100重量份橡胶0.1-5重量份。

当使用过氧化物作交联剂时,至少可以加甲基丙烯酸酯、肟、顺丁烯二酰胺和三烯丙基异腈酸酯之一作为交联促进剂,其用量为每100重量份橡胶0.3-5重量份。

促进剂的种类和用量依期望的交联速率,起霜稳定性和焦烧稳定性而定。

由于按本发明方法制得的复合片具有热熔粘合性并且是交联的,因此,不但该片具有优良的物理性能,而且在热熔性粘合过程中的加热使第二层本身以及第一层和第二层之间的界面交联,进一步提高了粘合强度。

热熔粘合是通过用热空气或IR光将防水片的粘合部位加热至200-600℃并挤压粘合部位进行的。加热温度、加热时间和挤压压力根据所需的粘合力、橡胶的降解和热熔粘合的作业速率而决定。

防水片是包括多层的片,例如:具有着色交联层/黑色交联层/部分交联层结构。

本发明可用下列实施例说明,该实施例不构成对本发明范围的限定。

实施例和对比例

根据表1中的配方(1)-(6)，将乙丙橡胶与填充剂(如：填料、加工油等)在班伯里混炼机中混炼，然后向混合物中用10英寸辊子加入交联剂和交联促进剂。将所得组合物用装有T型机头的挤出机挤出成形为1mm厚的片。每批组合物的交联速率的判据 $t_c(90)$ 见表1所示。

表2列出了组合物(1)-(6)所用的乙丙橡胶的性能。

在实施例和对比例中，第一层和第二层的交联度是通过调节交联时间控制的

实施例1

用组合物(1)作第一层，组合物(4)作第二层，在适当的条件下制造和交联复合片，使第一层适度交联而第二层未交联(180℃下，3分钟)

复合片的物理性能如表3所示

断裂拉伸强度和断裂伸长是根据JIS K-6301，冲压第3号哑铃样条然后以500mm/min的速率拉伸测得的。

测定剥离强度的方法是，按图1所示将一对复合片接触，上片的第二层与下片的第一层接触，然后用自动热空气熔融粘合机粘合，热空气的温度为300℃，压力25kg/cm²，热熔粘合速率0.7m/min，幅宽3cm，最后以50mm/min的剥离速率按图2所示的方向剥离粘合的片。

由表3的结果可见，该片具有优良的可热熔粘合性。

实施例2

用组合物(6)的片作为第二层，按与实施例1相同的方法制备复合片并进行试验。

由表3的结果可见，该片具有优良的可热熔粘合性。

实施例3

用组合物(3)的片作为第二层,按与实施例1相同的方法制备复合片并进行试验。

由表3的结果可见,该片具有优良的可热熔粘合性。

对比例1

用组合物(1)的片作为第一层,组合物(2)的片作为第二层,按与实施例(1)相同的方法,制备第一层与第二层的交联速率略有不同的复合片,进行试验。

对比例2

用组合物(1)的片作为第一层,组合物(5)的片作为第二层,按与实施例(1)相同的方法制备复合片,进行试验。

由表3的结果可见,该片具有较差的可热熔粘合性。

对比例3

用组合物(1)的片作为第一层,组合物(4)的片作为第二层,将片交联,使第二层在 180℃下进一步并联 8分钟,制得复合片并进行试验。

使用含 ENB作为第三成分并具有高乙烯含量的乙丙橡胶的理由是交联的第一层的物理性能得到提高。

如表 3所示,可以理解,从实施例1和2的结果可知最好用具有高乙烯含量的乙丙橡胶作第二层。

由实施例3的结果可知,第三成分由DCPD变为ENB可以造成第一和第二层交联速率的差异,并且可获得具有可热熔粘合性的片。

由对比例1和2的结果可见,当第一层和第二层都完全交联时,片便实际上不能热熔粘合。在对比例2中,当第二层是未交联的时候,该片具有较低的热熔粘合强度,并且第二层具有轻度的表面粘连,这在片的卷绕和贮存过程中是一大问题,这样的片实用价值很低。

表 1

成分 (重量份数)		组合物 No.					
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
乙丙橡胶	A	100	---	---	---	---	---
乙丙橡胶	B	---	100	100	---	---	---
乙丙橡胶	C	---	---	---	100	100	---
乙丙橡胶	D	---	---	---	---	---	100
硬脂酸		1	1	1	1	1	1
氧化锌		5	5	5	5	5	5
高耐磨炉黑		70	70	70	70	70	70
表面处理 CaCO_3		70	70	70	70	70	70
石蜡油		40	40	40	40	40	40
脂肪烃树脂增稠剂		10	10	10	10	10	10
氧化钙		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
BZ (*1)		2.0	2.0	0.8	0.8	*	0.8
Sokushinol TRA (*2)		0.3	0.3	*	*	*	*
Sokushinol M (*3)		1.5	1.5	*	*	*	*
Sokushinol TT (*4)		*	*	0.4	0.4	*	0.4
Sokushinol DM (*5)		*	*	2.0	2.0	*	2.0
硫		0.8	0.8	0.8	0.8	*	0.8
$t'_c(90)$ (min.) (*6)		3.8	3.9	5.4	8.7	---	9.1

注： *1)至5)：交联促进剂由住友化学工业(株)制造

*6) ：用ASTM-100型振荡盘式流度仪(东洋精器(株)制造)在180℃测得。

表 2

乙丙橡胶	A	B	C	D
乙烯含量 (wt. %)	80	65	85	50
ML ₁₊₄ , 100°C	70	90	90	90
碘值 (g/100 g)	15	12	15	15
第三成分	ENB	ENB	DCPD	DCPD

表 3

实施例No.	1	2	3	组合物 1	组合物 2	组合物 3
第一层组合物	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
第二层组合物	(4)	(6)	(3)	(2)	(5)	(4)
交联条件 (°C x min.)	180 x 3	+	+	+	+	+
第一层交联状态	完全	+	+	+	+	+
第二层交联状态	部分	+	+	+	No *1)	+
复合片断裂强度 (kg/cm ²)	69	61	85	98	41	124
复合片断裂伸长 (%)	650	520	610	540	580	440
粘合片剥离强率 (kg/inch)	15.2	11.9	5.6	1.5	0.8	1.1
剥离状态 *2)	M	M	I	I	M	I

注：*)轻微粘连

*)M：材料撕裂

I：界面剥离

勘 误 表

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说明书	2	倒3	同时成形	同时成型
	3	7	混炼机	班伯里混炼机
		14	异丙苯	二枯基
		15	苯] 和醌	苯和醌
	5	3	时间	时间之类的条件
		10	1-丙烯	1-丁烯
		11	其聚 组分至少有一个是	共聚 至少一种
		12	二烯、亚乙烯基降冰片 烯,	二烯、亚乙基降冰片烯、 亚乙烯基降冰片烯、
		15	硫化	硫作
		倒5	多乙烯成分 90	高乙烯含量 95
		倒3	橡皮	橡皮
	6	9	酰胺	酰亚胺
	7	1	填	添
		4	形	型
		倒9	压力25kg/cm	压力25kg/cm ²
		倒16	第二层关交联)	第二层半交联(
		倒18	50 min/min 的剥离速率	50 mm/min 的剥离速率
	9	倒2	流度仪	流变仪
	11	倒4	断裂强度	断裂拉伸强度

图 1

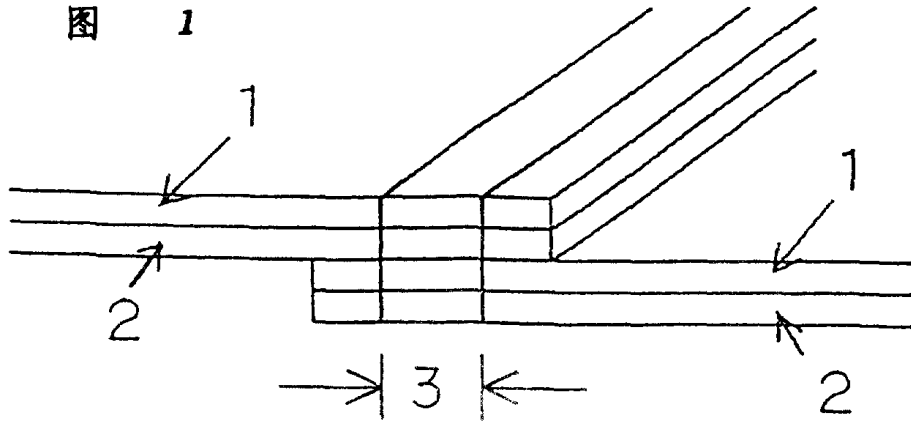


图 2

