

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-255968

(P2005-255968A)

(43) 公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08J 9/36	C08J 9/36	4D075
B05D 7/02	B05D 7/02	4F074
B05D 7/24	B05D 7/24	4J002
C08L 83/04	C08L 83/04	
C08L 101/14	C08L 101/14	

審査請求 未請求 請求項の数 8 書面 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-112580 (P2004-112580)	(71) 出願人	591168932 新道繊維工業株式会社 福井県あわら市伊井第60号1番地
(22) 出願日	平成16年3月9日(2004.3.9)	(74) 代理人	100091579 弁理士 久保田 芳譽
		(72) 発明者	白崎 慎也 福井県あわら市伊井11-1-1 新道繊維工業株式会社SC事業部内
		(72) 発明者	深町 忠則 福井県あわら市伊井11-1-1 新道繊維工業株式会社SC事業部内
		(72) 発明者	濱田 光男 福井県あわら市伊井11-1-1 新道繊維工業株式会社SC事業部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂皮膜を有する付加反応硬化型シリコーンスポンジゴム成形体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】強度と耐摩耗性に優れた樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴム成形体と、その製造方法を提供する。

【解決手段】乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコーンスポンジゴム成形体の表層に水性樹脂の樹脂皮膜が積層されている、樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴム成形体。

乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコーンスポンジゴム成形体表層に水性樹脂を塗布し、しかる後該水性樹脂を乾燥して樹脂皮膜を形成する、樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴム成形体の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコーンスポンジゴム成形体の表層に水性樹脂の樹脂皮膜が積層されていることを特徴とする樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴム成形体。

【請求項 2】

付加反応硬化型シリコーンスポンジゴム成形体が乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型水性シリコーンエマルジョンから形成されたものであることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴム成形体。

【請求項 3】

水性樹脂が水性ウレタン系樹脂、水性アクリル系樹脂および水性フッ素樹脂からなる群から選択されるものであることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴム成形体。

10

【請求項 4】

水性樹脂が硬化性であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項記載のシリコーンスポンジゴム成形体。

【請求項 5】

乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコーンスポンジゴム成形体表層に水性樹脂を塗布し、しかる後該水性樹脂を乾燥して樹脂皮膜を形成することを特徴とする樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴム成形体の製造方法。

20

【請求項 6】

付加反応硬化型シリコーンスポンジゴム成形体が乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型水性シリコーンエマルジョンから形成されたものであることを特徴とする請求項 5 記載の樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴム成形体の製造方法。

【請求項 7】

水性樹脂が水性ウレタン樹脂、水性アクリル樹脂または水性フッ素樹脂から選択されるものであることを特徴とする請求項 5 記載の樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴム成形体の製造方法。

【請求項 8】

水性樹脂が硬化性であることを特徴とする請求項 5 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項記載のシリコーンスポンジゴム成形体の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は樹脂皮膜を有する付加反応硬化型シリコーンスポンジゴム成形体およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコーンスポンジゴムは優れた緩衝性や防振性が評価され、スポーツ用具やインシュレターなどに広く利用されている。また、柔軟性、弾力性、保形性、感触性などの諸特性を具備しているために、化粧用パフや整姿目的で女性の乳房に形状を似せた整姿用パットに使用されることがある。また、耐熱性、耐候性に優れ、軽量であることから、かかる特性を活かして、パッキング、ガスケット、リング等の部品；複写機ロールの表面被覆材；建築用定形シール材などとして使用されている。従来、かかるシリコーンゴムスポンジ形成用に、以下のとおり数多くの組成物が提案されている。例えば、特公昭 44 - 461 と特開平 7 - 247436 には、アゾビスイソブチロニトリルに代表される熱分解型有機発泡剤を配合してなるシリコーンゴムスポンジ形成性組成物が教示されており、特開平 5 - 209080 には、外殻が熱可塑性プラスチックであり、ブタンやイソブタンのような揮発性炭化水素を内包したバルーンを配合してなるシリコーンゴムスポンジ形成性組成物が提案されている。特開昭 54 - 135865 と特開平 5 - 70692 には、アルケニル基

40

50

含有ジオルガノポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンと少量の水もしくはアルコールと白金系触媒とからなり、該オルガノハイドロジェンポリシロキサンと水との反応で発生した水素ガスによって発泡させるシリコーンゴムスポンジ形成性組成物が教示されており、特公平7-122000には、オルガノポリシロキサン、乳化剤、水および粘稠剤からなるエマルジョンを発泡剤として含有し、水の蒸発、膨張を利用して発泡させるシリコーンゴムスポンジ形成性組成物が教示されており、特開2002-114860には、アルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサンおよび白金系触媒からなるヒドロシリル化反応架橋性、すなわち、付加反応硬化型組成物であって、水を含む吸水性ポリマー粉末を含有するシリコーンゴムスポンジ形成性組成物が教示されている。ところが、これらシリコーンゴムスポンジ形成性組成物から複雑な形状の立体的成形体を形成することはできるものの、細かいセルを有するスポンジにはなりにくいという問題がある。

10

そこで、本発明者らは、乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型水性シリコーンエマルジョンからシリコーンゴムスポンジを製造する方法について発明をして特許出願した(特願2002-311470)。

【0003】

ところが、乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコーンゴムスポンジ用エマルジョンから作製されるシリコーンスポンジゴムは複雑な形状の立体的成形体を形成することは可能なものの、得られた成形体の機械的強度は低く、しかも、その表層は擦過や引掻きなどの物理的衝撃によって損傷し易いという問題があることに気づいた。シリコーンゴムスポンジの表面に室温加硫型シリコーンゴムをコーティングして該表面を保護することは公知である(特開昭59-37580参照)ので、乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコーンゴムスポンジの表面を室温加硫型シリコーンゴムでコーティングすることは当業者であれば容易に思いつくことである。ところが、乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコーンゴムスポンジの表面を室温加硫型シリコーンゴムで均一にコーティングするには、室温加硫型シリコーンゴムをトルエン等の有機溶剤に溶かしてコーティングする必要があり、安全衛生上好ましくない。仮にコーティングできても擦過や引掻きなどの物理的衝撃による損傷から保護するには不十分である。

20

【0004】

【特許文献1】特公昭44-461号公報

30

【特許文献2】特開平7-247436号公報

【特許文献3】特開平5-209080号公報

【特許文献4】特開昭54-135865号公報

【特許文献5】特開平5-70692号公報

【特許文献6】特公平7-122000号公報

【特許文献7】特開2002-114860号公報

【特許文献8】特開昭59-37580号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

40

そこで、本発明者らは、付加反応硬化型シリコーンゴムスポンジ成形体の機械的強度不足を補い、擦過や引掻きなどの物理的衝撃による損傷から保護される付加反応硬化型シリコーンゴムスポンジ成形体を開発すべく鋭意検討して本発明に到達した。

本発明の目的は、付加反応硬化型シリコーンゴムスポンジ成形体の機械的強度不足を補い、擦過や引掻きなどの物理的衝撃を受けても損傷しにくい付加反応硬化型シリコーンゴムスポンジ成形体を提供すること、および、かかる付加反応硬化型シリコーンゴムスポンジ成形体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

これら目的は、「(1) 乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコーンス

50

ポンジゴム成形体表層に水性樹脂の樹脂皮膜が積層されていることを特徴とする樹脂皮膜を有するシリコンスポンジゴム成形体。

(2) 付加反応硬化型シリコンスポンジゴム成形体が乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型水性シリコンエマルジョンから形成されたものであることを特徴とする(1)記載の樹脂皮膜を有するシリコンスポンジゴム成形体。

(3) 水性樹脂が水性ウレタン系樹脂、水性アクリル系樹脂および水性フッ素樹脂からなる群から選択されるものであることを特徴とする(1)記載の樹脂皮膜を有するシリコンスポンジゴム成形体。

(4) 水性樹脂が硬化性であることを特徴とする(1)~(3)のいずれか記載のシリコンスポンジゴム成形体。

(5) 乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコンスポンジゴム成形体表層に水性樹脂を塗布し、しかる後該水性樹脂を乾燥して樹脂皮膜を形成することを特徴とする樹脂皮膜を有するシリコンスポンジゴム成形体の製造方法。

(6) 付加反応硬化型シリコンスポンジゴム成形体が乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応型水性シリコンエマルジョンから形成されたものであることを特徴とする(5)記載の樹脂皮膜を有するシリコンスポンジゴム成形体の製造方法。

(7) 水性樹脂が水性ウレタン樹脂、水性アクリル樹脂および水性フッ素樹脂からなる群から選択されるものであることを特徴とする(5)記載の樹脂皮膜を有するシリコンスポンジゴム成形体の製造方法。

(8) 水性樹脂が硬化性であることを特徴とする(5)~(7)のいずれか記載のシリコンスポンジゴム成形体の製造方法。」により達成される。

10

20

20

【発明の効果】

【0007】

本発明の樹脂皮膜を有するシリコンスポンジゴム成形体は、水性樹脂の樹脂皮膜、好ましくは水性硬化性樹脂の硬化樹脂皮膜がシリコンスポンジゴム成形体の表層に積層されているので、機械的強度に優れ、擦過や引掻きなどの物理的衝撃を受けても損傷しにくい、すなわち、耐擦過性が優れている。

本発明の樹脂皮膜を有するシリコンスポンジゴム成形体の製造方法によると、機械的強度に優れ、擦過や引掻きなどの物理的衝撃を受けても損傷しにくい、水性樹脂の樹脂皮膜、好ましくは硬化性水性樹脂の硬化樹脂皮膜がシリコンスポンジゴム成形体の表層に積層されているシリコンスポンジゴム成形体を簡易に、かつ、効率的に製造することができる。

30

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明における樹脂皮膜を有するシリコンスポンジゴム成形体は、乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコンスポンジゴム成形体の表層に水性樹脂の樹脂皮膜が積層されており、該樹脂皮膜は付加反応硬化型シリコンスポンジゴム成形体の表層を被覆し付加反応硬化型シリコンスポンジゴム成形体によく密着ないし接着している。乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコンスポンジゴム成形体は、シート状、ブロック状、角柱状、丸棒状、球状など、用途に応じて適宜必要な形状と大きさを取ることができる。他の基材、例えば織物、不織布、硝子クロス、金属板、合板上のコーティング膜であってもよい。その密度はスポンジゴムが通常有する密度でよく、0.2~0.9、好ましくは0.4~0.7である。内在するセルの径は、乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコンスポンジゴム成形体の製造方法によって変わってくるので、一概に規定できないが、下記の乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型水性シリコンエマルジョンを硬化させ、ついで加熱して乾燥することにより、あるいは加熱して硬化させつつ脱水することにより製造された場合は、例えば0.05~0.2mmである。もちろん、0.1~0.3mm、0.2~0.5mmなど種々の大きさと分布をとることができる。乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコンスポンジゴム成形体は、水性樹脂の樹脂皮膜の密着性ないし接着性の観点から、好まし

40

50

くは乳化剤を0.01~10重量%、水溶性ポリマーを0.01~15重量%含有し、加熱時の黄変防止の観点から好ましくは乳化剤を0.01~3重量%、水溶性ポリマーを0.01~2.5重量%含有するとよい。

【0009】

乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコーンスポンジゴム成形体の製造方法は、特に限定されず、例えば、乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型水性シリコーンエマルジョンを硬化させ、ついで加熱して乾燥することにより、あるいは加熱して硬化させつつ脱水することにより製造することができる。

乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型水性シリコーンエマルジョンは、成分上は、少なくとも(A)1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、(B)ケイ素原子結合水素を有するオルガノポリシロキサン、(C)白金系触媒、(D)乳化剤、(E)水溶性ポリマーおよび(F)水からなるが、(A)1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、(B)ケイ素原子結合水素を有するオルガノポリシロキサンおよび(D)白金系触媒からなる付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物を(D)乳化剤により(E)水溶性ポリマーの水溶液に乳化することにより、あるいは、(A)1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンを(D)乳化剤により(F)水溶性ポリマーの水溶液に乳化し、ついで、(B)ケイ素原子結合水素を有するオルガノポリシロキサンおよび(C)白金系触媒を添加し混合することにより製造することができる。

10

【0010】

ここで、(A)1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンは、主剤であり、該アルケニル基がケイ素原子結合水素を有するオルガノポリシロキサンの該水素原子と付加反応して架橋し、硬化する。

アルケニル基としてはビニル基、アリル基、プロペニル基が例示される。アルケニル基以外の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；3,3,3-トリフロロプロピル基、3-クロロプロピル基などのハロアルキル基が例示されるが、メチル基が好ましい。本成分の分子構造は直鎖状が好ましく、軽度に分枝した鎖状であってもよい。本成分の分子量は特に限定されないが、25における粘度が100 mPa・s以上、100,000 mPa・s以下であることが好ましい。上記ジオルガノポリシロキサンは、2種以上を併用してもよい。

20

30

【0011】

(B)1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンは、白金系触媒の存在下にそのケイ素原子結合水素原子が、ジオルガノポリシロキサン(A)のケイ素原子結合アルケニル基に付加反応して架橋、硬化させるものである。したがって、ジオルガノポリシロキサン(A)がアルケニル基を2個有するときは、本成分は1分子中に3個以上のケイ素原子結合水素原子を有することが必要である。ケイ素原子結合有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；3,3,3-トリフロロプロピル基、3-クロロプロピル基などのハロゲン化アルキル基が例示されるが、メチル基が好ましい。本成分の分子構造は、直鎖状、分枝状、環状、網目状などのいずれでもよい。本成分の分子量は特に限定されないが、25における粘度が1 mPa・s以上、10,000 mPa・s以下であることが好ましい。オルガノポリシロキサン(B)中のケイ素原子結合水素原子とジオルガノポリシロキサン(A)中のケイ素原子結合アルケニル基のモル比は、両者が架橋し硬化してゴム状を呈する範囲であれば特に限定されないが、通常、0.5~3くらいである。

40

【0012】

(C)白金系触媒は、オルガノポリシロキサン(B)中のケイ素原子結合水素原子のジオルガノポリシロキサン(A)中のケイ素原子結合アルケニル基への付加反応を促進する触媒であり、白金微粉末、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸のオレフィン錯体、塩化白金酸のアルケニルシロキサンとの錯化合物、ロジウム化合物、パラジウム化合物が例示される。その使用量は、オルガノポリシロキサン(B)中のケイ素原子結合水素原子のジオルガ

50

ノポリシロキサン (A) 中のケイ素原子結合アルケニル基への付加反応を促進して、架橋、硬化させるのに十分な量、いわゆる触媒量である。

【0013】

(D) 乳化剤は、(A) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、(B) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、あるいは、(A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、(B) ケイ素原子結合水素を有するオルガノポリシロキサンおよび(C) 白金系触媒からなる付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物を水中に乳化して安定なエマルジョンを形成するために配合される。乳化能にすぐれ、付加反応を阻害しなければ、その種類は特に限定されないが、一般に非イオン系の乳化剤が好ましい。非イオン系の乳化剤としての非イオン系界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェニールエーテル、エチレングリコールモノ脂肪酸エステル、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、ソルビタンモノ脂肪酸エステル、ソルビタントリ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンジ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリコール脂肪酸エステルあるいはPOE多価アルコール類が例示される。乳化剤のHLB値は4~14のものが好ましい。乳化剤は2種以上を併用してもよい。乳化剤の配合量は、ジオルガノポリシロキサン(A) 100重量部に対して好ましくは0.1~15重量部、より好ましくは0.5~12重量部である。0.1重量部より少ないと安定なシリコーンエマルジョンとはなり難く、15重量部を超えると硬化して得られるシリコーンスポンジゴムの物理特性が低下しがちであるからである。

10

20

【0014】

(E) 水溶性ポリマーは、水性シリコーンエマルジョンを調製する際に(D) 乳化剤の減量に効果があるとともに、水溶性ポリマーと乳化剤の併用は、シリコーンスポンジゴム成形体に水性樹脂を塗布した際のハジキ低減に著しい効果がある。水溶性ポリマーとしてはアルギン酸、アルギン酸ナトリウム、カラギーナン；カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロースエーテル；変性デンプン、ポリビニールアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリメタアクリル酸ナトリウム塩が例示される。(E) 水溶性ポリマーの種類によって異なるが、水溶液中の含有量は、好ましくは0.1~5重量%、より好ましくは0.5~3重量%である。その量が0.1重量%より少ないときは水性ポリマー水溶液の粘性が低くて安定なエマルジョンが得難く、5重量%を超えるとときは粘性が高過ぎて攪拌が困難となることがあるからである。

30

【0015】

(F) 水は、上記成分(A)と成分(B)と成分(C)、あるいは成分(A)~成分(C)からなる付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物を乳化させる媒体であり、清浄であればよく、その種類は制限されない。水道水、井戸水、イオン交換水、蒸留水が例示される。水の使用量は、上記成分(A)と成分(B)と成分(C)、あるいは成分(A)~成分(C)からなる付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物を乳化させ、硬化時にシリコーンスポンジゴムを形成するのに十分な量であれば特に制限されないが、ジオルガノポリシロキサン(A) 100重量部当り好ましくは30~300重量部であり、より好ましくは50~200重量部である。30重量部より少ないと水性エマルジョンの形態をとり難く、300重量部を超えると形成されるシリコーンスポンジゴムの強度が損なわれることがあるからである。

40

【0016】

この付加反応硬化型水性シリコーンエマルジョンには、流動性を調節したり、硬化物の機械強度を向上させるために各種の充填剤を配合してもよく、このような充填剤としては、沈降シリカ、ヒュームドシリカ、カーボンブラック、焼成シリカ、コロイド状炭酸カルシウム、ヒュームド二酸化チタンなどの補強性充填剤；石英粉末、珪藻土、アルミノケイ酸、酸化マグネシウム、重質炭酸カルシウムなどの非補強性充填剤；これらのシリカ充填剤

50

をジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどの有機ケイ素化合物で疎水化処理したものが例示される。さらに、常温での硬化を抑制するために、付加反応抑制剤を配合することが好ましい。さらに、必要に応じてアルコール類、顔料、耐熱剤、難燃剤、可塑剤、接着付与剤などを配合してもよい。

【0017】

少なくとも(A)1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、(B)ケイ素原子結合水素を有するオルガノポリシロキサン、(C)白金系触媒、(D)乳化剤、(E)水溶性ポリマーおよび(F)水からなる付加反応硬化型水性シリコーンエマルションは、例えば次のような方法で製造することができる。

(1)所定量のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン(A)、所定量のケイ素原子結合水素を有するオルガノポリシロキサン(B)、所定量の白金系触媒(C)、所定量の水溶性ポリマー(E)の水溶液と所定量の乳化剤(D)を高速攪拌ミキサーに投入し、所定時間攪拌混合する方法、

(2)所定量のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン(A)と所定量のケイ素原子結合水素を有するオルガノポリシロキサン(B)と所定量の白金系触媒からなる付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物と所定量の水溶性ポリマー(E)の水溶液と所定量の乳化剤(D)を高速攪拌ミキサーに投入し、所定時間攪拌混合する方法、

(3)所定量のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン(A)、所定量の水溶性ポリマー(E)の水溶液、所定量の乳化剤(D)を高速攪拌ミキサーに投入し、所定時間攪拌混合した後に、所定量のケイ素原子結合水素を有するオルガノポリシロキサン(B)と所定量の白金系触媒(C)を攪拌混合する方法。

なお、上記製造方法において、アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン(A)は常温で液状であり、あらかじめ補強性シリカフィラーと加熱下混合して調製されたペースト状物である液状シリコーンゴムベースの形で使用することが好ましい。

ここで使用するミキサーとしてはホモミキサー、パドルミキサー、ヘンシェルミキサー、ホモディスペー、コロイドミル、真空混合攪拌ミキサー等が例示されるが、安定なエマルションが得られるものであれば、特に限定されない。

【0018】

かかる乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型水性シリコーンエマルションが、攪拌混合時に気泡を巻き込んでいるときは、まず脱気することが好ましい。通常、脱気はミキサー内で攪拌中、または容器内に静置した状態で真空ポンプ等を使用しで減圧下で実施されるが、減圧度や脱気時間は特に限定されるものではなく、目視で気泡の存在のない範囲まで脱気操作を続ければよい。ついで、乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型水性シリコーンエマルションを、例えば、常温から150、好ましくは50から120の温度で硬化させるか、硬化しつつ脱水して、シリコーンスポンジゴム様成形体を形成する。ついで、このシリコーンスポンジゴム様成形体を100~250で乾燥すると水が除去されてシリコーンスポンジゴム成形体が形成される。シリコーンスポンジゴム様成形体は加熱乾燥時に黄変することがあるので、水洗してから加熱乾燥することが好ましい。

その成形方法は圧縮成形、射出成形、押出成形、コーティング等のいずれでもよい。

【0019】

乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコーンスポンジゴム成形体は、乳化剤と水溶性ポリマーを含有する付加反応硬化型シリコーンゴム組成物、好ましくは付加反応硬化型液状シリコーンゴム組成物を硬化させることによっても製造することができる。

【0020】

かくして得られたシリコーンスポンジゴム成形体は乳化剤と水溶性ポリマーを含有するので、水性樹脂をはじき難いという特徴があり、水性樹脂の塗工が容易である。水性樹脂は、水に分散、乳化または溶解した有機樹脂、好ましくは硬化性有機樹脂であり、加熱するか、水が蒸発すると強固な皮膜を形成するものである。なかでも、分子中に親水性基を有

し、水中に微粒子がコロイド状に分散しており、乳化剤を含有しないものが好ましい。具体的には水性ウレタン系樹脂、水性アクリル系樹脂、水性ポリエステル樹脂、水性エポキシ樹脂、水性フッ素樹脂、水性シリコン樹脂、水性ポリエチレン樹脂、特にこれらの硬化性水性樹脂が例示されるが、水性ウレタン系樹脂の皮膜はゴム弾性を有しており、機械的強度が優れているので最も好ましく、ついで水性アクリル系樹脂、水性フッ素樹脂が好ましい。これら水性樹脂は、水分が蒸発すると強固な皮膜を形成するもの、特殊官能基で変性されており自己架橋するもの、架橋剤と混合すると架橋して硬化するもの、硬化触媒と混合すると架橋して硬化するものなどがある。必要に応じて架橋剤および/または硬化触媒が配合され、さらには接着性付与剤、着色剤、難燃剤、防腐剤、防黴剤、少量の有機溶媒などが配合されてもよい。

10

【0021】

水性樹脂のシリコンスポンジゴム成形体への塗布は、含浸、噴霧塗装、刷け塗り、ローラーコーティング、ナイフコーティングなど種々の方法をとることができる。水性樹脂の塗布量は、室温での風乾後、または加熱乾燥後の皮膜厚さが $5\mu\text{m} \sim 70\mu\text{m}$ の範囲となるような量が好ましい。水性樹脂の弾性率によって異なるが、水性樹脂からの樹脂膜の膜厚が $5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲であれば、シリコンスポンジゴム成形体の柔軟性を損なうことがない。水性樹脂からの樹脂膜、好ましくは硬化樹脂膜はシリコンスポンジゴム成形体の全面または一部の面に積層されている。一部の面の一部に積層されていてもよい。

【実施例】

【0022】

以下、本発明の実施例と比較例を掲げる。実施例と比較例中、部とあるのは重量部のことであり、%とあるのは重量%のことであり、粘度は25での数値を示す。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

20

【0023】

実施例と比較例中の各特性は下記の条件で測定した。

シリコンスポンジゴムの密度：シリコンスポンジゴムシートを一定直径のポンチで打ち抜き、その打ち抜いたシート片の重量と厚みを測定して、重量/体積(g/cm^3)を密度として算出した。

水性樹脂のハジキ：シリコンスポンジゴムのダンベル片を水性樹脂に浸漬し、取り出した時のハジキを目視で観察した。

30

シリコンスポンジゴムの硬さ：JIS K6253にしたがい、ゴム硬度計用低圧加重器CL-150(高分子計器株式会社製)を用いて測定した。

シリコンスポンジゴムの引張強さ：JIS K6251にしたがって測定した。

樹脂皮膜を有するシリコンスポンジゴムの摩耗率：スガ磨耗試験機NUS-ISO-1(スガ試験機株式会社製)を使用して、往復運動磨耗試験法によって測定した。粒度1200の研磨紙を貼り付けた回転ロールを、加重50gとしてシリコンスポンジゴムシート上で30回転させた。(摩耗前試料重量(mg)-摩耗後試料重量(mg)) \times 100/摩耗前試料重量を摩耗率として算出した。なお、摩耗前試料重量は、シリコンスポンジゴムの回転ロール接触面積(30mm \times 15mm)と厚さ(約2mm)からなる試験片の重量を測定することにより求めた。

40

【0024】

実施例と比較例で使用した成分は下記のとおりである。

A-1：粘度10,000mPa \cdot sの分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン(ビニル基含有量0.14%)100部とヘキサメチルジシラザンで表面処理された比表面積200m²/gの疎水性ヒュームドシリカ17部を均一に混合し、180で2時間熱処理を行って調製された、流動性のある液状シリコンゴムベース；

A-2：粘度40,000mPa \cdot sの分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー(ビニル基含有量0.14%)100部とジメチルジクロロシランで表面処理されたヒュームドシリカであるアエロ

50

ジル R - 972 (日本アエロジル株式会社製) 17部を均一に混合し、180 で2時間熱処理を行って調製された、流動性のある液状シリコンゴムベース;

B: 粘度 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサンコポリマー(ケイ素原子結合水素含有量 0.8%);

C: 塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体;

D: 付加反応抑止剤としての3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3オール;

E-1: 水溶性ポリマーであるポリアクリル酸ナトリウムの水溶液(水溶性ポリマー含有量 1%);

E-2: 水溶性ポリマーであるカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩の水溶液(水溶性ポリマー含有量 3%)

E-3: 吸水性ポリマーであるアクリル酸塩重合体部分ナトリウム塩架橋物でゲル化させた水(吸水性ポリマー含有量 0.3%);

E-4: イオン交換水

F-1: ポリオキシエチレンジオレエート(HLB値 10.4);

F-2: ポリオキシエチレンジラウレート(HLB値 6.6);

F-3: ポリオキシエチレンラウリルエーテル(HLB値 9.6);

F-4: 高級アルコール系非イオン系界面活性剤サンノックSS-50(HLB値 10.5)(三洋化成工業株式会社製);

F-5: 高級アルコール系非イオン系界面活性剤サンノックSS-70(HLB値 12.8)(三洋化成工業株式会社製);

G: 水性ポリエステル系ウレタン樹脂「ハイドランHW-311」(イオン性を有するウレタン樹脂、すなわち、ウレタンアイオノマーがその親水性であるイオン基により水中に溶解ないし極めて微粒子状に分散した、いわゆるコロイド分散型の水性ウレタン樹脂。

組成: ウレタン樹脂 $44\% \sim 46\%$ 、トリエチルアミン $1 \sim 2\%$ 、水 $52 \sim 54\%$ 。pH: $7.8 \sim 8.8$ 、イオン性: アニオン性、皮膜特性: 100% モデュラス 27 kgf/cm^2 、軟化温度 $80 \sim 90$ 。大日本インキ化学工業株式会社製);

H: 水性ポリエーテルポリエーテル系ウレタン樹脂「バインダーCB-556」(組成: ポリエーテルポリエーテル系ウレタン樹脂 $35\% \sim 45\%$ 、ポリエチレングリコールモノ(またはジ)脂肪酸($8 \sim 38$)エステル($n > 100$)、pH: 弱アルカリ性、イオン性: アニオン性、皮膜: 弾力性、耐水性、耐溶剤性が優れている。林化学工業株式会社製)をイオン交換水で2倍に希釈したもの;

I: アクリル樹脂エマルジョン「VONCOAT OC-119H」(不揮発分 39% 、粘度 $1000 \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、粒子荷電: アニオン、皮膜特性: Tg 10 、 100% モデュラス 7.9 MPa 、抗張力 18 MPa 、大日本インキ化学工業株式会社製);

J: カルボキシル基含有ポリエチレン系樹脂エマルジョン「ベターゾル」(エチレンアクリル酸共重合体樹脂を主成分とし、架橋剤と諸物性付与剤を配合したソープフリーコロイド状エマルジョン。半透明ゾル状液。固形分 20% 、粘度 500 cP 以下、pH $7 \sim 11$ 、液比重 $1.0 \sim 1.1$ 、粒径 $0.07 \mu\text{m}$ 、水分蒸発後、架橋構造を持った水不溶性皮膜を形成する。皮膜硬さ 2 H 、株式会社セイシン企業製);

K: 水性フッ素樹脂「ダイエルラテックスGLS-213CR」(組成: フッ素ゴム $20 \sim 30\%$ 、フッ素樹脂 $20 \sim 30\%$ 、ポリオキシエチレン=オクチルフェニルエーテル 2.2% 、水 $40 \sim 50\%$ 、pH: $8 \sim 10$ 、硬化温度: $120 \sim 350$ 、粘度: $50 \sim 130 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、皮膜: 非粘着性、潤滑性に優れている。ダイキン工業株式会社製)

【0025】

[実施例1]

A-1の100部にE-1の100部、F-1の0.5部、F-2の2部を加えて、T・K・ホモキサ-MARKII2.5型(特殊機化学工業株式会社製)を使用して、 $5,000 \text{ rpm}$ で5分間攪拌混合して、水性エマルジョンを調製した。

10

20

30

40

50

次に、この水性エマルジョンに、表1の配合比でB、C、Dそれぞれを加えて攪拌混合し、真空ポンプで脱気した。次に、脱気したそれぞれの試料を厚さ2mmのシート状金型に流し込み、加圧下で90、10分間かけて硬化させ、得られたシリコーンゴムスポンジ様シートを150の熱風循環式オープンに入れ、1時間かけて熱風乾燥して、シート状のシリコーンスポンジゴムを得た。このシリコーンスポンジゴムを3号ダンベルで打ち抜き、ダンベル片を各水性樹脂G、H、I、J、Kに浸漬してハジキの状況を観察して、その結果を表1に示した。この結果から、本発明によるシリコーンスポンジゴム成形体は水性樹脂のハジキが無く、樹脂皮膜を均一に形成できることが判った。

【0026】

[実施例2]

A-1の100部にE-1の50部、E-2の50部、F-1の0.5部、F-2の2部を加えて、実施例1と同一条件で水性シリコーンエマルジョンを調製した。次に、この水性シリコーンエマルジョンに、表1の配合比でB、C、Dそれぞれを加えて攪拌混合し、実施例1と同一の手順でシート状のシリコーンスポンジゴムを作製した。実施例1と同一の方法でハジキの観察をおこない、その結果を表1に示した。

【0027】

[比較例1]

A-1の100部に、E-3の100部、F-3の5部を加えて、実施例1と同一条件で水性シリコーンエマルジョンを調製した。次に、表1の配合比でB、C、Dそれぞれを加えて攪拌混合し、実施例1と同一の手順でシート状のシリコーンスポンジゴムを作製した。不均一セルの3号ダンベル片で水性樹脂に対するハジキを調べて表1に示した。ハジキのため均一な樹脂皮膜形成は困難であった。

【0028】

[比較例2]

A-1の100部に、E-3の100部、F-1の0.5部、F-2の2部を加えて、実施例1と同様な手順でエマルジョンを作製し、次に、実施例1と同様な手順でシリコーンスポンジゴムシートを作製し、3号ダンベル片で水性樹脂に対するハジキを調べて表1に示した。ハジキのため均一な樹脂皮膜形成は困難であった。

【0029】

[比較例3]

A-1の100部に、E-3の50部、F-1の1.0部を加えて、実施例1と同様な手順でエマルジョンを作製し、次に、実施例1と同様な手順で不均一セルのシリコーンスポンジゴムシートを作製し、3号ダンベル片で水性樹脂に対するハジキを調べて表1に示した。ハジキのため均一な樹脂皮膜形成は困難であった。

【0030】

[比較例4]

A-1の100部に、E-4の50部、F-1の5.0部を加えて、実施例1と同様な手順でエマルジョンを作製し、次に、実施例1と同様な手順でシリコーンスポンジゴムシートを作製し、3号ダンベル片で水性樹脂に対するハジキを調べて表1に示した。ハジキのため均一な樹脂皮膜形成は困難であった。

【0031】

[実施例3]

実施例1と同一条件で水性シリコーンエマルジョンを調製した。次に、表2の配合比でそれぞれB、C、Dを加えて攪拌混合し、実施例1と同一の手順でシート状のシリコーンスポンジゴムを作製した。このシリコーンスポンジゴムを3号ダンベルで打ち抜き、Gに浸漬させた後、110の熱風式オープンに10分間入れ、その後室温で20時間かけて乾燥して、均一な表2に示す膜圧を有する樹脂皮膜を形成させた。この樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴムの引張強さと摩耗率を測定して表2に示した。この結果から、本発明による均一な樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴムは高い機械強度と耐摩耗性を有することがわかる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

[実施例 4]

A - 1 の 1 0 0 部に E - 1 の 5 0 部、E - 2 の 5 0 部、F - 1 の 0 . 5 部を加えて、実施例 1 と同一条件で水性シリコーンエマルジョンを調製した。次に、このエマルジョンに、表 2 の配合比で B、C、D それぞれを加えて攪拌混合し、実施例 1 と同一の手順でシート状のシリコーンスポンジゴムを作製した。このシリコーンスポンジゴムの 3 号ダンベルで打ち抜き、H に浸漬し、実施例 3 と同一の乾燥条件で乾燥して、均一な表 2 に示す膜厚を有する樹脂皮膜を形成させた。この樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴムの引張強さと摩耗率を測定して、表 2 に示した。

【 0 0 3 3 】

[実施例 5]

A - 2 の 1 0 0 部に E - 2 の 1 0 0 部、F - 4 の 2 . 0 部、F - 5 の 2 . 0 部を加えて、実施例 1 と同一条件で水性シリコーンエマルジョンを調製した。次に、このエマルジョンに表 2 の配合比で B、C、D それぞれを加えて攪拌混合し、実施例 1 と同一条件でシート状のシリコーンスポンジゴムを作製した。このシリコーンスポンジゴムの 3 号ダンベルで打ち抜き、H に浸漬し、実施例 3 と同一の乾燥条件で乾燥して、均一な表 2 に示す膜厚を有する樹脂皮膜を形成させた。この樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴムの引張強さと摩耗率を測定して、表 2 に示した。

【 0 0 3 4 】

[比較例 5]

実施例 3 で作製したシート状のシリコーンスポンジゴム（水性樹脂の皮膜を有しない）の密度、硬さ、引張強さ、摩耗率を測定して、表 3 に示した。

【 0 0 3 5 】

[比較例 6]

実施例 4 で作製したシート状シリコーンスポンジゴム（水性樹脂の皮膜を有しない）の密度、硬さ、引張強さ、摩耗率を測定して、表 3 に示した。

【 0 0 3 6 】

[比較例 7]

実施例 5 で作製したシート状シリコーンスポンジゴム（水性樹脂の皮膜を有しない）の密度、硬さ、引張強さ、摩耗率を測定して、表 3 に示した。

【 0 0 3 7 】

10

20

30

【表 1】

水性樹脂のハジキ

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
A-1	100	100	100	100	100	100
B	0.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
C	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
D	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
E-1	100	50				
E-2		50				
E-3			100	100	50	
E-4						50
F-1	0.5	0.5		0.5	1.0	5
F-2	2.0	2.0		2.0		
F-3			5			
G	無し	無し	有り	有り	有り	有り
H	無し	無し	有り	有り	有り	有り
I	無し	無し	有り	有り	有り	有り
J	無し	無し	有り	有り	有り	有り
K	無し	無し	有り	有り	有り	有り

10

20

【 0 0 3 8 】

【表 2】

水性樹脂皮膜の特性

	実施例3	実施例4	実施例5
A-1	100	100	
A-2			100
B	1.5	1.5	1.0
C	0.3	0.3	0.3
D	0.01	0.01	0.01
E-1	100	50	
E-2		50	100
F-1	0.5	0.5	
F-2	2.0		
F-4			2.0
F-5			2.0
G膜厚(μm)	50		
H膜厚(μm)		20	20
密度(g/cm ³)	—	—	—
硬さ	—	—	—
引張強さ(MPa)	0.32	0.29	0.12
摩耗率(%)	7.0	3.7	13.1

10

20

【 0 0 3 9 】

【表 3】

水性樹脂皮膜の特性

	比較例5	比較例6	比較例7
A-1	100	100	
A-2			100
B	1.5	1.5	1.0
C	0.3	0.3	0.3
D	0.01	0.01	0.01
E-1	100	50	
E-2		50	100
F-1	0.5	0.5	
F-2	2.0		
F-4			2.0
F-5			2.0
G膜厚(μm)	—	—	—
H膜厚(μm)	—	—	—
密度(g/cm ³)	0.61	0.60	0.60
硬さ	14	30	18
引張強さ(MPa)	0.15	0.24	0.04
摩耗率(%)	15.4	34.8	40.3

10

20

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明の樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴム成形体は、織物や不織布のコーティング膜、硝子クロスのコーティング膜、断熱シート、クッション、パッキング、定形シール材などとして有用である。本発明の樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴム成形体の製造方法は、樹脂皮膜を有するシリコーンスポンジゴム成形体を効率、生産性よく製造するのに有用である。

30

フロントページの続き

F ターム(参考) 4D075 DB54 DC38 EA06 EB16 EB22 EB38
4F074 AA38 AA48 AA78 AA90 AB00 AG20 BC01 BC02 CE02 CE15
CE16 CE17 CE50 CE56 CE64 CE87 DA02 DA08 DA09 DA20
DA32 DA33 DA39 DA54 DA59
4J002 AB03X AB04X AB05X BE02X BG01X CP03W CP04W CP13W FD316 GH02
GJ02 GK01 GK02 HA07