



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103842173 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 23

(21) 申请号 201280046917.4

C08K 5/19(2006.01)

(22) 申请日 2012.08.29

C08K 5/50(2006.01)

(30) 优先权数据

C08L 33/14(2006.01)

2011-209248 2011.09.26 JP

F16F 1/36(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

F16J 15/10(2006.01)

2014.03.26

F16L 11/04(2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2012/071812 2012.08.29

WO 2008/139967 A1,2008.11.20,

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 特开 2010-42669 A,2010.02.25,

WO2013/047058 JA 2013.04.04

CN 101765497 A,2010.06.30,

(73) 专利权人 电化株式会社

审查员 胡娟

地址 日本东京都

(72) 发明人 河崎孝史 萩原尚吾 宫内俊明

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

B32B 25/00(2006.01)

C08K 5/13(2006.01)

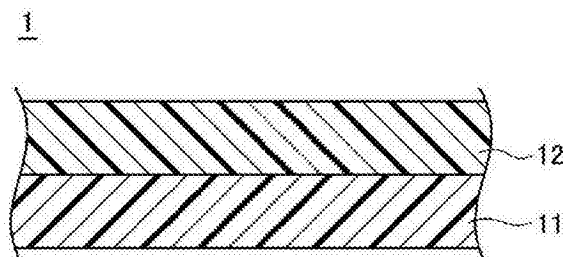
权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

层叠体、交联物以及成型构件

(57) 摘要

本发明提供层间粘接性优异的层叠体、交联物以及成型构件。由丙烯酸类弹性体组合物形成丙烯酸类弹性体层(11)，并且由含有多元醇交联剂的氟系弹性体组合物形成氟系弹性体层(12)，所述丙烯酸类弹性体组合物以具有环氧基的丙烯酸类弹性体作为主要成分，且相对于100质量份该丙烯酸类弹性体含有1~5质量份的鎘盐和1~8质量份的多元醇化合物。然后，将该丙烯酸类弹性体层(11)与氟系弹性体层(12)层叠而制成层叠体(1)。另外，将层叠体(1)交联而制成交联物或成型构件。



1. 一种层叠体,其至少具备以下层:

由丙烯酸类弹性体组合物形成的丙烯酸类弹性体层,所述丙烯酸类弹性体组合物以具有环氧基的丙烯酸类弹性体作为主要成分,且相对于 100 质量份的该丙烯酸类弹性体含有 1 ~ 5 质量份的鎘盐和 1 ~ 8 质量份的多元醇化合物;以及,

由含有多元醇交联剂的氟系弹性体组合物形成的氟系弹性体层,

所述具有环氧基的丙烯酸类弹性体是(甲基)丙烯酸烷基酯与含有环氧基的交联单体的共聚物。

2. 根据权利要求 1 所述的层叠体,其特征在于,所述鎘盐为有机铵盐和/或有机鎘盐。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的层叠体,其特征在于,所述多元醇化合物为多羟基芳香族化合物。

4. 一种交联物,其是将权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的层叠体交联而得到的。

5. 一种成型构件,其是由权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的层叠体或权利要求 4 所述的交联物形成的。

6. 根据权利要求 5 所述的成型构件,其特征在于,其用作软管、密封部件或防振橡胶部件。

层叠体、交联物以及成型构件

技术领域

[0001] 本发明涉及使用了弹性体的层叠体、交联物以及成型构件。更详细而言,涉及丙烯酸类弹性体与氟系弹性体的层叠体、交联物以及成型构件。

背景技术

[0002] 丙烯酸类弹性体、其交联物由于耐热老化性、耐油性、机械特性以及压缩永久变形特性等物性优异,因此作为汽车的发动机室内的软管构件、密封构件、防振橡胶构件等的材料而广泛使用。另外,近年来,对于这些汽车用构件而言,受到废气对策、引擎的高输出功率化等的影响,要求耐热老化性更优异的材料。

[0003] 作为提升耐热老化性、提高橡胶部件的可靠性的方法,例如可以考虑采用与丙烯酸类弹性体相比耐久性更高的氟系弹性体的方法。然而,氟系弹性体与丙烯酸类弹性体相比耐寒性差且昂贵,因此,为了适用于同时要求成本和可靠性的汽车部件用材料,需要解决这些问题。

[0004] 因而,以往提出了将氟系弹性体与其它弹性体组合使用的方法。例如,仅耐久性特别成为问题的部分由氟系弹性体构成、其它部分由迄今使用的材料构成,由此可以将材料成本的增加抑制在最小限度、提高实质的耐久性。

[0005] 另一方面,在使用多种材料构成层叠体的情况下,作为重要的所需特性,可列举出由不同材料构成的层彼此之间的粘接性。这是因为,层间粘接强度低时,作为层叠体的可靠性会受损。尤其是,氟系弹性体不易与其它材料粘接,因此,为了通过氟系弹性体和丙烯酸类弹性体获得耐久性优异且廉价的层叠体,提高两者的粘接强度是极其重要的。

[0006] 此处,作为提高氟系弹性体的粘接性的技术,有将氟系弹性体层的表面用金属钠溶液处理的方法(例如,参照专利文献 1。)、放电处理的方法(例如,参照专利文献 2。)、等离子体处理的方法(例如,参照专利文献 3。)等。另外,以往还提出了一种层叠体,其通过向氟橡胶中混合特定结构的氟树脂,从而使耐低温脆化性等物性提高,并且实现了与非氟橡胶层的粘接性的提高(参照专利文献 4、5)。

[0007] 该专利文献 4 公开了以下内容:通过在氟橡胶的交联中使用多元醇系交联剂或者向氟系橡胶中添加鎇盐、胺化合物,从而改善与非氟系橡胶的粘接性。进而,还有通过向非氟橡胶层中添加特定结构的粘接用配混剂而实现了氟聚合物层与非氟橡胶层的粘接性的提高的层叠体(参照专利文献 6)。

[0008] 现有专利文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1:日本特开平 3-67637 号公报

[0011] 专利文献 2:日本特开 2002-59486 号公报

[0012] 专利文献 3:日本特开 2009-234216 号公报

[0013] 专利文献 4:日本特开 2010-42669 号公报

[0014] 专利文献 5:国际公开第 2009/020182 号

[0015] 专利文献 6 : 日本特开 2011-116004 号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 然而, 前述现有技术中存在以下所示的问题。即, 如专利文献 1 ~ 3 中记载的那样的表面处理的制造工序繁杂, 会招致软管产品等层叠体的制造成本的上升。另外, 进行表面处理时, 存在弹性体层劣化、层叠体的密封性降低的担心。

[0018] 进而, 专利文献 4 ~ 6 所记载的方法中存在如下问题: 在制成层叠体之前, 需要预先在高温下将氟橡胶、氟树脂熔融的工序, 制造工序变得繁杂。另外, 专利文献 6 所记载的方法中还存在以下问题: 虽然在非氟橡胶层中添加了粘接用配混剂, 但为了提高其效果, 需要进一步添加 8- 苄基 -1, 8- 二氮杂双环 [5, 4, 0] -7- 十一碳烯鎢氯化物、环氧树脂等, 需要添加的化学试剂的种类和量变多。

[0019] 因而, 本发明的主要目的在于, 提供层间粘接性优异的层叠体、交联物以及成型构件。

[0020] 用于解决问题的方案

[0021] 本发明的层叠体至少具备: 由丙烯酸类弹性体组合物形成的丙烯酸类弹性体层, 所述丙烯酸类弹性体组合物以具有环氧基的丙烯酸类弹性体作为主要成分, 且相对于 100 质量份该丙烯酸类弹性体含有 1 ~ 5 质量份的鎢盐和 1 ~ 8 质量份的多元醇化合物; 以及, 由含有多元醇交联剂的氟系弹性体组合物形成的氟系弹性体层。

[0022] 该层叠体中的前述鎢盐可以是有机铵盐和 / 或有机鎢盐。

[0023] 另外, 作为前述多元醇化合物, 也可以使用多羟基芳香族化合物。

[0024] 本发明的交联物是将前述层叠体交联而得到的。

[0025] 另外, 本发明的成型构件是用前述层叠体或交联物形成的, 例如可以用作软管、密封部件或防振橡胶部件。

[0026] 发明的效果

[0027] 根据本发明, 由于氟系弹性体与丙烯酸类弹性体进行共交联, 因此可以得到层间粘接性优异的层叠体、交联物以及成型构件。

附图说明

[0028] 图 1 是示出本发明的第一实施方式的层叠体的构成例的截面图。

具体实施方式

[0029] 以下, 针对用于实施本发明的方式进行详细说明。需要说明的是, 本发明不限于以下说明的实施方式。

[0030] (第一实施方式)

[0031] 首先, 针对本发明的第一实施方式的层叠体进行说明。图 1 是示出本实施方式的层叠体的构成例的截面图。如图 1 所示那样, 本实施方式的层叠体 1 具有由丙烯酸类弹性体层 11 与氟系弹性体层 12 层叠而成的结构。

[0032] 需要说明的是, 图 1 中示出了将丙烯酸类弹性体层 11 与氟系弹性体层 12 各层叠

1 层而成的结构的层叠体,但本发明不限于于此,也可以将 1 个或 2 个以上的丙烯酸类弹性体层 11 与 1 个或 2 个以上的氟系弹性体层 12 层叠而构成层叠体 1。此时,丙烯酸类弹性体层 11 与氟系弹性体层 12 交替层叠。

[0033] 另外,本实施方式的层叠体 1 还可以具备除丙烯酸类弹性体层 11 和氟系弹性体层 12 以外的层。例如,也可以制成重叠有增强纤维的结构,此时,使增强纤维密合于丙烯酸类弹性体层 11 和氟系弹性体层 12 中的任一者或两者。

[0034] [丙烯酸类弹性体层 11]

[0035] 丙烯酸类弹性体层 11 是通过将至少含有具有环氧基的丙烯酸类弹性体、鎇盐以及多元醇化合物的丙烯酸类弹性体组合物成型为层状或薄膜状而得到的。此处,“丙烯酸类弹性体组合物”是指所配混的弹性体的 50 质量 % 以上为丙烯酸类弹性体的组合物。需要说明的是,作为与丙烯酸类弹性体一起配混的弹性体,例如可列举出氯醚橡胶(hydrin rubber)、丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶、氯丁橡胶、乙烯-丙烯橡胶、硅橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶等。

[0036] <丙烯酸类弹性体>

[0037] 形成丙烯酸类弹性体层 11 的丙烯酸类弹性体组合物的主要成分即具有环氧基的丙烯酸类弹性体是(甲基)丙烯酸烷基酯与含有环氧基的交联单体(crosslinking monomer)的共聚物。此处,“交联单体”是指具有用于构成交联位点(交联点)的官能团的单体(monomer)。另外,具有环氧基的丙烯酸类弹性体中,根据需要也可以使醋酸乙烯酯、环氧基以外的交联单体或乙烯等共聚。

[0038] (甲基)丙烯酸烷基酯是成为丙烯酸类弹性体的骨架的物质,通过选择其种类,可以调整所得到的丙烯酸类弹性体组合物的常态物性、耐寒性、耐油性等基本特性。此处提及的“(甲基)丙烯酸烷基酯”是(甲基)丙烯酸酯的同义词,包含甲基丙烯酸烷基酯(甲基丙烯酸酯)和丙烯酸烷基酯(丙烯酸酯)这两者。

[0039] 具体而言,作为甲基丙烯酸烷基酯,例如可列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基戊酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸正十八烷基酯等。

[0040] 另外,作为丙烯酸烷基酯,可列举出丙烯酸-2-甲氧基乙酯、丙烯酸-2-乙氧基乙酯、丙烯酸-2-(正丙氧基)乙酯、丙烯酸-2-(正丁氧基)乙酯、丙烯酸-3-甲氧基丙酯、丙烯酸-3-乙氧基丙酯、丙烯酸-2-(正丙氧基)丙酯、丙烯酸-2-(正丁氧基)丙酯等。

[0041] 需要说明的是,构成具有环氧基的丙烯酸类弹性体的(甲基)丙烯酸烷基酯不限于前述甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸烷氧基烷基酯。另外,这些(甲基)丙烯酸烷基酯可以单独使用,也可以组合使用 2 种以上。

[0042] 此外,通过在共聚时调整这些不饱和单体的配混量,可以调整所得到的丙烯酸类弹性体组合物、其交联物的耐寒性、耐油性。例如,在使用丙烯酸乙酯和丙烯酸正丁酯来构成丙烯酸类弹性体时,若增加丙烯酸正丁酯的共聚比率,则可以提高耐寒性,若增加丙烯酸乙酯的共聚比率,则可以提高耐油性。

[0043] 另一方面,为了促进分子间交联、调整所得到的丙烯酸类弹性体的硬度、伸长特

性,交联单体也可以与(甲基)丙烯酸烷基酯进行共聚。在本实施方式中,含有环氧基的交联单体是必需的,根据需要,可以组合使用其它交联单体、例如具有活性氯基、羧基等的单体来使用。

[0044] 作为含有环氧基的交联单体,例如可列举出丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、甲基烯丙基缩水甘油醚等。通过这些含有环氧基的交联单体共聚而向丙烯酸类弹性体中导入环氧基,能够将氟系弹性体与丙烯酸类弹性体交联。

[0045] 另外,作为其它交联单体,例如有 2-氯乙基乙烯基醚、2-氯乙基丙烯酸酯、乙烯基苄基氯化物、乙烯基氯醋酸酯、烯丙基氯醋酸酯等具有活性氯基的单体;丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、2-戊烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、马来酸单烷基酯、富马酸单烷基酯、马来酸单环己酯、富马酸单环己酯、肉桂酸等含有羧基的单体。

[0046] 丙烯酸类弹性体容易因为热、紫外线等的影响而导致主链断裂、拉伸强度、断裂伸长率等机械特性急剧降低。另一方面,醋酸乙烯酯容易发生交联反应,通过调整其配混量,能够调整所得到的丙烯酸类弹性体的分子间交联。因而,作为其它交联单体,将醋酸乙烯酯共聚在丙烯酸类弹性体的主链上时,即使在丙烯酸类弹性体发生热老化而主链断裂的情况下,醋酸乙烯酯也能够成为交联位点而使断裂的分子间再次交联,因此能够维持丙烯酸类弹性体的伸长率等机械特性。

[0047] 本实施方式的层叠体 1 中使用的丙烯酸类弹性体是通过利用乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合或本体聚合等公知的方法将前述单体共聚而得到的。此时,交联单体的配混量优选设为构成丙烯酸类弹性体的单体总量的 0.5 ~ 10 质量%、更优选为 1 ~ 5 质量%、特别优选为 1 ~ 4 质量%。此处提及的“交联单体的配混量”是要配混的交联单体的总量,例如在仅使用含有环氧基的交联单体的情况下表示其配混量,在组合使用含有环氧基的单体和其它交联单体的情况下表示它们的总量。

[0048] 需要说明的是,在交联单体的配混量不足构成丙烯酸类弹性体的单体总量的 0.5 质量%的情况下,将层叠体交联时,有时无法得到充分的交联效果、交联物的强度不足。另外,交联单体的配混量超过单体总量的 10 质量%时,有时交联物的硬度变高、橡胶弹性丧失。

[0049] 另外,将醋酸乙烯酯共聚时,其配混量优选设为构成丙烯酸类弹性体的单体总量的 20 质量%以下。醋酸乙烯酯的共聚量为该范围时,能够维持丙烯酸类弹性体的耐热老化性,并且抑制其机械特性的降低。

[0050] 在本实施方式的层叠体 1 所使用的丙烯酸类弹性体中,在不损害本发明的目的范围内,也可以共聚能够与前述各单体进行共聚的其它单体。关于能够与丙烯酸类弹性体共聚的其它单体,没有特别限定,例如可列举出甲基乙烯基酮之类的烷基乙烯基酮;乙烯基乙醚、烯丙基甲醚等乙烯基醚和烯丙基醚;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘等乙烯基芳香族化合物;丙烯腈、甲基丙烯腈等乙烯基腈;丙烯酰胺、丙烯、丁二烯、异戊二烯、戊二烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、乙烯、丙酸乙烯酯等烯属不饱和化合物。

[0051] 在这些单体之中,尤其是与乙烯进行共聚时,能够显著地提高丙烯酸类弹性体的强度。其中,为了获得良好的低温特性而不降低橡胶弹性,理想的是,将乙烯的配混量设为构成丙烯酸类弹性体的单体总量的 50 质量%以下。

[0052] <鎔盐>

[0053] 形成丙烯酸类弹性体层 11 的丙烯酸类弹性体组合物相对于 100 质量份作为主要成分的丙烯酸类弹性体含有 1 ~ 5 质量份的鎔盐。像这样,通过在丙烯酸类弹性体组合物中添加鎔盐,氟系弹性体与丙烯酸类弹性体的共交联成为可能。

[0054] 其中,鎔盐的含量相对于平均每 100 质量份丙烯酸类弹性体不足 1 质量份时,丙烯酸类弹性体层 11 的粘接性降低,与氟系弹性体层 12 之间产生剥离。另外,鎔盐的含量相对于平均每 100 质量份丙烯酸类弹性体超过 5 质量份时,丙烯酸类弹性体层 11 的加工性降低。需要说明的是,丙烯酸类弹性体组合物中的鎔盐含量相对于平均每 100 质量份丙烯酸类弹性体优选为 2 ~ 5 质量份,由此,能够进一步提高丙烯酸类弹性体层 11 的粘接力和加工性。

[0055] 关于在丙烯酸类弹性体组合物中添加的鎔盐,没有特别限定,例如可列举出有机铵盐、有机磷盐等。关于它们的具体例子,作为有机铵盐,例如可列举出:四正丁基氯化铵、三甲基苯基氯化铵、三甲基硬脂基氯化铵、三甲基月桂基氯化铵、三甲基鲸蜡基氯化铵、二甲基二硬脂基氯化铵、三丁基苄基氯化铵、四正丁基溴化铵、甲基三苯基溴化铵、乙基三苯基溴化铵、三甲基苯基溴化铵、三甲基苄基溴化铵、硬脂基三甲基溴化铵、四丁基硫氰酸铵等。

[0056] 另外,作为有机磷盐,例如可列举出:四正丁基氯化磷、四正丁基溴化磷、甲基三苯基溴化磷、乙基三苯基溴化磷、丁基三苯基溴化磷、己基三苯基溴化磷、苄基三苯基溴化磷、四苯基氯化磷、四苯基溴化磷、4-丁氧基苄基三苯基溴化磷、烯丙基三丁基氯化磷、2-丙炔基三苯基溴化磷、甲氧基丙基三丁基氯化磷等。需要说明的是,这些有机铵盐和有机磷盐等鎔盐可以单独使用,也可以组合使用 2 种以上。

[0057] 需要说明的是,在前述专利文献 4 所记载的方法中,虽然在氟系弹性体中添加了鎔盐,但此时需要预先在高温下将氟树脂、氟橡胶混炼后,边冷却边添加鎔盐。另一方面,本实施方式的层叠体 1 中,由于在丙烯酸类弹性体中添加了鎔盐,因此不需要在高温下事先混炼。其结果,本实施方式的层叠体 1 与专利文献 4 所记载的现有方法相比能够简化制造工序。

[0058] <多元醇化合物>

[0059] 进而,在形成丙烯酸类弹性体层 11 的丙烯酸类弹性体组合物中,相对于 100 质量份丙烯酸类弹性体配混有 1 ~ 8 质量份的多元醇化合物。通过以该范围含有多元醇化合物,能够提高丙烯酸类弹性体层 11 的加工稳定性。

[0060] 其中,多元醇化合物的含量相对于平均每 100 质量份丙烯酸类弹性体不足 1 质量份时,使丙烯酸类弹性体组合物的门尼焦烧稳定性提高的效果会变得不充分。另外,多元醇化合物的含量相对于平均每 100 质量份丙烯酸类弹性体超过 8 质量份时,制成层叠体 1 时的丙烯酸类弹性体层 11 的粘接性会降低。需要说明的是,丙烯酸类弹性体组合物中的多元醇化合物含量相对于平均每 100 质量份丙烯酸类弹性体优选为 2 ~ 8 质量份,由此,能够进一步提高丙烯酸类弹性体层 11 的粘接力和加工性。

[0061] 对在丙烯酸类弹性体组合物中添加的多元醇化合物没有特别限定,例如可列举出间苯二酚、对苯二酚、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)全氟丙烷、1,7-二羟基萘、2,7-二羟基萘、1,6-二羟基萘、4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基芪、2,6-二羟基蒽、

2, 2- 双(4- 羟基苯基) 丁烷、4, 4- 双(4- 羟基苯基) 戊酸、2, 2- 双(4- 羟基苯基) 四氟二氯丙烷、4, 4'- 二羟基二苯砜、4, 4'- 二羟基二苯甲酮、三(4- 羟基苯基) 甲烷、3, 3', 5, 5'- 四氯双酚 A、3, 3', 5, 5'- 四溴双酚 A 等多羟基芳香族化合物。需要说明的是, 这些多元醇化合物也可以单独使用, 但还可以组合使用 2 种以上。

[0062] <其它成分>

[0063] 在形成丙烯酸类弹性体层 11 的丙烯酸类弹性体组合物中, 除了前述各成分之外, 也可以添加交联剂、交联促进剂。进而, 在供于实用时, 还可以根据其目的添加填充剂、增强剂、增塑剂、润滑剂、防老剂、稳定剂、硅烷偶联剂等。

[0064] 对交联剂没有特别限定, 可以添加通常用于丙烯酸类橡胶组合物的交联的交联剂, 尤其适合的是咪唑化合物。另外, 对交联剂的添加量也没有特别限定, 理想的是, 相对于 100 质量份丙烯酸类弹性体设为 0.1 ~ 10 质量份, 由此, 能够进行必要且充分的交联处理。

[0065] 作为用作交联剂的咪唑化合物, 例如可列举出: 1- 甲基咪唑、1, 2- 二甲基咪唑、1- 甲基-2- 乙基咪唑、1- 苄基-2- 甲基咪唑、1- 苄基-2- 乙基咪唑、1- 苄基-2- 乙基-5- 甲基咪唑、1- 苄基-2- 苯基咪唑、1- 苄基-2- 苯基咪唑· 偏苯三酸盐、1- 氨基乙基咪唑、1- 氨基乙基-2- 甲基咪唑、1- 氨基乙基-2- 乙基咪唑、1- 氰基乙基-2- 甲基咪唑、1- 氰基乙基-2- 苯基咪唑、1- 氰基乙基-2- 乙基-4- 甲基咪唑、1- 氰基乙基-2- 十一烷基咪唑、1- 氰基乙基-2- 甲基咪唑偏苯三酸盐、1- 氰基乙基-2- 苯基咪唑偏苯三酸盐、1- 氰基乙基-2- 乙基-4- 甲基咪唑偏苯三酸盐、1- 氰基乙基-2- 十一烷基-咪唑偏苯三酸盐、2, 4- 二氨基-6-[2'- 甲基咪唑基-(1)'] 乙基-均三嗪· 异氰脲酸加成物、1- 氰基乙基-2- 苄基-4, 5- 二-(氰基乙氧基甲基)咪唑、N-(2- 甲基咪唑基-1- 乙基)脲、N, N'- 双-(2- 甲基咪唑基-1- 乙基)脲、1-(氰基乙基氨基乙基)-2- 甲基咪唑、N, N'-[2- 甲基咪唑基-(1)- 乙基]- 己二酰二胺(N, N'-[2-methyl-imidazolyl-(1)-ethyl]-adipoyl diamide)、N, N'-[2- 甲基咪唑基-(1)- 乙基]- 十二烷二醇二酰胺、N, N'-[2- 甲基咪唑基-(1)- 乙基]- 二十烷二醇二酰胺、2, 4- 二氨基-6-[2'- 甲基咪唑基-(1)'] 乙基-均三嗪、2, 4- 二氨基-6-[2'- 十一烷基咪唑基-(1)'] 乙基-均三嗪、1- 十二烷基-2- 甲基-3- 苄基咪唑氯化物、1, 3- 二苄基-2- 甲基咪唑氯化物等。

[0066] 交联促进剂是调整交联速度的物质, 可以在不减小本发明的效果的范围内进行添加, 例如通过相对于平均每 100 质量份丙烯酸类弹性体添加 0.1 ~ 5 质量份, 可以得到充分的添加效果。作为这样的交联促进剂, 例如可以使用热分解铵盐、有机酸、酸酐、胺类、硫以及硫化合物等环氧树脂的固化剂。

[0067] 另外, 作为填充剂和增强剂, 可以使用通常的用于橡胶用途的物质, 例如可列举出炭黑、二氧化硅、粘土、滑石、碳酸钙等。从丙烯酸类弹性体的增强效果的观点出发, 理想的是, 这些填充剂和增强剂的添加量相对于 100 质量份丙烯酸类弹性体总计为 20 ~ 100 质量份。

[0068] 进而, 作为增塑剂, 可以使用通常的用于橡胶用途的增塑剂, 例如可列举出酯系增塑剂、聚氧乙烯醚系增塑剂、偏苯三酸酯系增塑剂等。需要说明的是, 为了得到必要且充分的增塑化效果, 理想的是, 增塑剂的添加量相对于 100 质量份丙烯酸类弹性体设为 50 质量份以下。

[0069] <丙烯酸类弹性体组合物的调制方法>

[0070] 该丙烯酸类弹性体组合物通过以下方式得到：以规定量配混前述具有环氧基的丙烯酸类弹性体、鎔盐以及多元醇化合物，进而根据需要添加交联促进剂、填充剂等其它成分，在交联温度以下的温度下进行混炼，从而得到。

[0071] 需要说明的是，鎔盐和多元醇化合物的配混时间不限于在丙烯酸类弹性体中添加各种配混剂并混炼的时候，也可以在将丙烯酸类弹性体层 11 与氟系弹性体层 12 交联粘接之前配混。由此，可以在不实施特别的表面处理的情况下将丙烯酸类弹性体层 11 与氟系弹性体层 12 牢固地交联粘接。

[0072] 另外，关于调制丙烯酸类弹性体组合物时所使用的橡胶混炼装置、用于将丙烯酸类橡胶组合物混炼、成型、交联的装置，可以使用通常在橡胶工业中使用的装置。具体而言，可以使用辊、捏合机、班伯里密炼机、密炼机、双螺杆挤出机等。然后，所得到的丙烯酸类弹性体组合物被成型为期望的各种形状，并与后述的氟系弹性体层 12 层叠。

[0073] [氟系弹性体层 12]

[0074] 氟系弹性体层 12 是通过将至少含有氟系弹性体和多元醇交联剂的氟系弹性体组合物成型为层状或薄膜状而得到的。此处，“氟系弹性体组合物”是指所配混的弹性体的 50 质量 % 以上为氟系弹性体的组合物。需要说明的是，作为与氟系弹性体一起配混的弹性体，例如可列举出氯醚橡胶、丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶、氯丁橡胶、乙烯 - 丙烯橡胶、硅橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶等。

[0075] < 氟系弹性体 >

[0076] 氟系弹性体是形成氟系弹性体层 12 的氟系弹性体组合物的主要成分。并且，该氟系弹性体只要具有氟原子且能够进行多元醇交联即可。作为其具体例子，可列举出四氟乙烯 - 乙烯共聚物、四氟乙烯 - 丙烯共聚物、氯三氟乙烯 - 乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、偏二氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物、四氟乙烯 - 偏二氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物、四氟乙烯 - 偏二氟乙烯 - 全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯 - 偏二氟乙烯 - 丙烯共聚物、四氟乙烯 - 偏二氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物等。

[0077] < 多元醇交联剂 >

[0078] 形成氟系弹性体层 12 的氟系弹性体组合物含有多元醇交联剂。多元醇交联剂是将氟系弹性体的相同或不同的聚合物链彼此交联的物质，通过这样地进行交联，可以提高氟系弹性体层的拉伸强度，并且能够使其弹性良好。另外，通过多元醇系交联剂进行交联而得到的交联氟系弹性体由于在交联点具有碳 - 氧键，因此压缩永久形变小，成型性优异。

[0079] 此时，多元醇交联剂的配混量相对于 100 质量份作为主要成分的氟系弹性体优选设为 0.2 ~ 10 质量份、更优选为 0.5 ~ 3 质量份、进一步优选为 1 ~ 2.5 质量份。多元醇交联剂的配混量相对于平均每 100 质量份氟系弹性体不足 0.2 质量份时，有时使组合物交联的效果变小、交联物的强度不足。另外，多元醇交联剂的配混量相对于平均每 100 质量份氟系弹性体超过 10 质量份时，有时交联物的硬度变高、橡胶弹性丧失。

[0080] 在氟系弹性体组合物中配混的多元醇交联剂可以使用通常作为氟系弹性体用途而已知的多元醇系化合物。并且，在各种多元醇系化合物之中，优选为多羟基化合物，特别优选为耐热性优异的多羟基芳香族化合物。

[0081] 在使用多羟基芳香族化合物的情况下，对其种类没有特别限定，例如可以使用间苯二酚、对苯二酚、邻苯二酚、2, 2- 双(4- 羟基苯基) 丙烷、2, 2- 双(4- 羟基苯基) 全氟丙

烷、1,7-二羟基萘、2,7-二羟基萘、1,6-二羟基萘、4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基芪、2,6-二羟基蒽、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、4,4-双(4-羟基苯基)戊酸、2,2-双(4-羟基苯基)四氟二氯丙烷、4,4'-二羟基二苯砜、4,4'-二羟基二苯甲酮、三(4-羟基苯基)甲烷、3,3',5,5'-四氯双酚 A、3,3',5,5'-四溴双酚 A 等。

[0082] 在这些之中,从交联了的氟系弹性体的压缩永久形变小、成型性优异的方面来看,优选为多羟基化合物,另外,从耐热性优异的方面来看,优选为多羟基芳香族化合物,进一步优选为 2,2-双(4-羟基苯基)全氟丙烷。需要说明的是,前述多羟基芳香族化合物可以是碱金属盐、碱土金属盐等,在使用酸来凝固氟系弹性体的共聚物的情况下,优选不使用多羟基芳香族化合物的金属盐。

[0083] 另外,理想的是,氟系弹性体组合物中与多元醇交联剂一起配混有交联促进剂。使用交联促进剂时,能够促进氟系弹性体主链的脱氟化氢反应中的分子内双键的形成、促进交联反应。作为多元醇系交联的交联促进剂,优选为具有难以加成于氟系弹性体主链的性质的化合物,通常可以使用鎘化合物。

[0084] 关于作为交联促进剂而配混的鎘化合物,没有特别限定,例如可列举出季铵盐等铵化合物、季磷盐等磷化合物、氧鎘化合物、铈化合物、环胺、单官能性胺化合物等,这些之中,优选为季铵盐、季磷盐等鎘盐。另外,作为交联促进剂而使用鎘盐时,对其种类没有特别限定,例如可以使用与前述丙烯酸类弹性体组合物相同种类的鎘盐。

[0085] 另外,交联促进剂的添加量相对于 100 质量份氟系弹性体优选设为 0.1 ~ 2.0 质量份、更优选为 0.1 ~ 1.5 质量份、进一步优选为 0.1 ~ 0.7 质量份。需要说明的是,交联促进剂的添加量相对于 100 质量份氟系弹性体不足 0.1 质量份时,无法得到作为目标的交联速度的促进效果,而超过 2.0 质量份时,交联速度变得过快,因此容易发生焦烧(scorch)(交联工序前的初期交联)、成型不良。

[0086] <其它成分>

[0087] 氟系弹性体组合物中根据需要也可以配混炭黑、增强剂、软化剂、防老剂、交联剂、交联促进剂、填充剂、加工助剂、增塑剂、着色剂、稳定剂、粘接助剂、酸吸收剂、脱模剂、导电性赋予剂、导热性赋予剂、表面非粘接剂、柔软性赋予剂、耐热性改善剂、阻燃剂等各种添加剂。另外,除了前述多元醇系交联剂之外,还可以配混 1 种或 2 种以上的除多元醇系交联剂以外的交联剂、交联促进剂。

[0088] <氟系弹性体组合物的调制方法>

[0089] 前述氟系弹性体组合物通过使用通常所使用的橡胶混炼装置对氟系弹性体、多元醇交联剂、根据需要而添加的交联促进剂、填充剂等其它配混剂进行混炼而得到。作为橡胶混炼装置,可以使用辊、捏合机、班伯里密炼机、密炼机、双螺杆挤出机等。

[0090] 对添加鎘盐的方法没有特别限定,通过在将氟系弹性体层与丙烯酸类弹性体层进行交联粘接之前、例如在氟系弹性体与各种配混剂等的混炼时添加的方法,能够实现牢固的交联粘接性。

[0091] 如以上详述那样,本实施方式的层叠体 1 通过鎘盐的添加而使丙烯酸类弹性体与氟系弹性体能够共交联,因此能够提高丙烯酸类弹性体层 11 与氟系弹性体层 12 的粘接性。另外,由于在构成该层叠体 1 的丙烯酸类弹性体组合物中添加有具有交联延迟效果的多元醇化合物,因此门尼焦烧稳定性也优异。进而,对本实施方式的层叠体 1 而言,不需要在高

温下的事先混炼等,因此能够以简单的工序进行制造。

[0092] (第二实施方式)

[0093] 接着,针对本发明的第二实施方式的交联物进行说明。本实施方式的交联物是将前述第一实施方式的层叠体 1 交联而成的。理想的是,使丙烯酸类弹性体层 11 与氟系弹性体层 12 在界面进行弹性体彼此的交联,从而使它们交联粘接。因而,在本实施方式中,在将这些层重叠的状态下进行交联,制成交联物。由此,能够得到层间粘接力更牢固的层叠体。

[0094] 对此时的交联方法没有特别限定,可以采用压制交联、蒸汽交联、电子束交联等通常的交联方法。另外,交联温度、交联时间可以按照各弹性体组合物的配方、交联剂的种类而适当设定,通常以 100 ~ 200℃进行 1 ~ 10 小时。

[0095] 需要说明的是,在将层叠体 1 交联之前,也可以对丙烯酸类弹性体层 11 和氟系弹性体层 12 中的任一者或两者实施表面处理,但前述层叠体 1 由于丙烯酸类弹性体与氟系弹性体能够进行共交联,因此即使不实施这样的表面处理也能够实现牢固的交联粘接性。

[0096] 本实施方式的交联物由于对第一实施方式的层叠体进行了交联,因此氟系弹性体层与丙烯酸类弹性体层的层间粘接性提高。尤其是,前述第一实施方式的层叠体由于在丙烯酸类弹性体层中添加有镧盐和多元醇化合物,因此层间粘接性和加工稳定性优异。其结果,能够实现多个弹性体层一体化且牢固粘接的层叠体交联物而不会使制造工序变得复杂化。

[0097] (第三实施方式)

[0098] 接着,针对本发明的第三实施方式的成型构件进行说明。本实施方式的成型构件例如为橡胶软管、垫片以及密封件等密封部件或防振橡胶部件,其是由前述第一实施方式的层叠体或第二实施方式的交联物形成的。

[0099] 作为橡胶软管,例如有汽车、建筑机械、油压机器等的变速箱油冷却器软管、发动机机油冷却器软管、风道软管、涡轮增压中冷器软管、热风软管、散热器软管、动力转向装置软管、燃料系统用软管、排放系统用软管等。作为这些橡胶软管的构成,可以如通常进行那样地将增强纤维或钢丝设置在软管的中间或橡胶软管的最外层。

[0100] 另外,作为密封部件,例如有发动机盖罩垫片、油底盘垫片、油封、唇形密封件、O 形环、变速器密封垫片、曲轴、凸轮轴密封垫片、阀杆、动力转向装置密封皮带罩密封件、等速万向节用防尘罩材料以及齿条齿轮传动防尘罩材料等。

[0101] 作为防振橡胶部件,例如有阻尼器皮带轮(damper pulley)、中心支撑垫(center support cushion)、悬挂衬套等。

[0102] 本实施方式的成型构件由第一实施方式的层叠体或第二实施方式的交联物形成,因此能够通过丙烯酸类弹性体层来抑制耐寒性的降低,并且能够通过氟系弹性体层来提高耐热老化性。其结果,能够以低成本实现耐热老化性和耐寒性优异的成型构件。

[0103] 实施例

[0104] 以下,列举出本发明的实施例和比较例,针对本发明的效果进行具体说明。在本实施例中,更改丙烯酸类弹性体组合物的组成来制作实施例和比较例的层叠体,评价了交联后的层间粘接性和丙烯酸类弹性体组合物的门尼焦烧稳定性。

[0105] 具体而言,首先,利用以下示出的方法和条件制作了 4 种丙烯酸类弹性体 A ~ D。

[0106] <丙烯酸类弹性体 A 的制造>

[0107] 在内容积 40 升的反应容器中投入部分皂化聚乙烯醇 4 质量 % 水溶液 17kg、醋酸钠 22g, 预先利用搅拌机将它们充分地混合, 制作均匀的悬浮液。将槽内上部的空气用氮气置换后, 持续进行搅拌, 将槽内保持为 55℃ 后, 由注入口分别投入单体成分(丙烯酸乙酯: 5.5kg、丙烯酸正丁酯: 5.5kg、甲基丙烯酸缩水甘油酯: 0.15kg)以及叔丁基过氧化氢 0.5 质量 % 水溶液 2kg, 开始聚合。反应中槽内温度保持为 55℃, 用 6 小时使反应完结, 得到聚合液。

[0108] 接着, 向所生成的聚合液中添加硼酸钠 0.3 质量 % 水溶液 20kg, 将聚合物固化, 进行脱水和干燥, 得到丙烯酸类弹性体 A。该丙烯酸类弹性体 A 具有甲基丙烯酸缩水甘油酯单体单元 1.3 质量份、丙烯酸乙酯单体单元 50 质量份以及丙烯酸正丁酯单体单元 50 质量份的共聚物组成。甲基丙烯酸缩水甘油酯单体的定量通过将共聚物的生橡胶(交联粘接前)溶解在氯仿中, 使用高氯酸醋酸溶液进行滴定来测定。其它单体单元成分通过核磁共振波谱法对各成分进行定量。

[0109] <丙烯酸类弹性体 B 的制造>

[0110] 除了将作为丙烯酸类弹性体的原料的单体成分的配方变更为醋酸乙烯酯: 2.2kg、丙烯酸正丁酯: 8.8kg、甲基丙烯酸缩水甘油酯: 0.17kg 以外, 用与前述丙烯酸类弹性体 A 相同的方法和条件得到丙烯酸类弹性体 B。

[0111] 该丙烯酸类弹性体 B 具有醋酸乙烯酯单体单元 20 质量份、丙烯酸正丁酯单体单元 80 质量份以及甲基丙烯酸缩水甘油酯 1.5 质量份的共聚物组成。需要说明的是, 针对丙烯酸类弹性体 B 和后述的丙烯酸类弹性体 C、D, 甲基丙烯酸缩水甘油酯单体的定量法和其它单体单元成分的定量用与前述的丙烯酸类弹性体 A 相同的方法进行。

[0112] <丙烯酸类弹性体 C 的制造>

[0113] 在内容积 40 升的反应容器中投入部分皂化聚乙烯醇 4 质量 % 水溶液 17kg、醋酸钠 22g, 预先利用搅拌机将它们充分地混合, 制作均匀的悬浮液。将槽内上部的空气用氮气置换后, 将乙烯压入到槽内上部, 将压力调整为 35MPa。持续进行搅拌, 将槽内保持为 55℃ 后, 由注入口分别投入单体成分(丙烯酸乙酯: 5.5kg、丙烯酸正丁酯: 5.5kg、甲基丙烯酸缩水甘油酯: 0.15kg)以及叔丁基过氧化氢 0.5 质量 % 水溶液 2kg, 开始聚合。反应中槽内温度保持为 55℃, 用 6 小时使反应完结, 得到聚合液。

[0114] 接着, 向生成的聚合液中添加硼酸钠 0.3 质量 % 水溶液 20kg, 将聚合物固化, 进行脱水和干燥, 得到丙烯酸类弹性体 C。该丙烯酸类弹性体 C 具有甲基丙烯酸缩水甘油酯单体单元 1.3 质量份、丙烯酸乙酯单体单元 50 质量份、丙烯酸正丁酯单体单元 47 质量份以及乙烯单体单元 3 质量份的共聚物组成。

[0115] <丙烯酸类弹性体 D 的制造>

[0116] 除了将作为丙烯酸类弹性体的原料的单体成分的配方变更为丙烯酸乙酯: 5.5kg、丙烯酸正丁酯: 5.5kg 以外, 用与前述丙烯酸类弹性体 A 相同的方法和条件得到丙烯酸类弹性体 D。该丙烯酸类弹性体 D 具有丙烯酸乙酯单体单元 50 质量份和丙烯酸正丁酯单体单元 50 质量份的共聚物组成。

[0117] <层叠体的制作>

[0118] 将以下述表 1 所示的配方(质量比)调制的氟系弹性体组合物(未交联)成型为厚度 2.5mm 的片状, 形成氟系弹性体层。

[0119] [表 1]

[0120]

成分	配方 (质量比)
氟系弹性体	100
Carbon SRF	13
氧化镁	3
氢氧化钙	6

[0121] 另外,使用 8 英寸开炼机将前述丙烯酸类弹性体 A~D 和其它材料按照下述表 2~5 中示出的配方(质量比)进行混炼,得到实施例 1~17、比较例 1~18 的丙烯酸类弹性体组合物。接着,将这些丙烯酸类弹性体组合物(未交联)成型为厚度 2.5mm 的片状,形成丙烯酸类弹性体层。然后,使这些丙烯酸类弹性体层与前述氟系弹性体层密合,在该状态下用蒸汽加热式的热压机进行 160℃×35 分钟的加热处理,得到实施例和比较例的各层叠体的交联物。

[0122] [表 2]

[0123]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
丙烯酸类弹性体 A	100	100	100	100	100	100	100	100
丙烯酸类弹性体 B	-	-	-	-	-	-	-	-
丙烯酸类弹性体 C	-	-	-	-	-	-	-	-
丙烯酸类弹性体 D	-	-	-	-	-	-	-	-
硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1
Carbon HAF	55	55	55	55	55	55	55	55
硬脂基三甲基溴化铵	1	2	2	2	2	2	2	2
四正丁基硫氰酸铵	-	-	-	-	-	-	-	-
四正丁基氯化铵	-	-	-	-	-	-	-	-
四正丁基溴化磷	-	-	-	-	-	-	-	-
甲基三苯基溴化磷	-	-	-	-	-	-	-	-
乙基三苯基溴化磷	-	-	-	-	-	-	-	-
间苯二酚	1	1	2	4	6	8	-	-
对苯二酚	-	-	-	-	-	-	2	5
硫化条件	160°C × 35分钟	160°C × 35分钟	160°C × 35分钟	160°C × 35分钟	160°C × 35分钟	160°C × 35分钟	160°C × 35分钟	160°C × 35分钟
粘接性试验结果	○	○	○	○	○	○	○	○
剥离状态								
门尼焦烧稳定性	12.4	10.6	13.0	15.0	14.3	17.1	13.0	16.3
t5	[分钟]							

[0124] [表 3]

[0125]

	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
丙烯酸类弹性体 A	100	100	100	100	100	-	-	-	-
丙烯酸类弹性体 B	-	-	-	-	-	100	100	-	-
丙烯酸类弹性体 C	-	-	-	-	-	-	-	100	100
丙烯酸类弹性体 D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Carbon HAF	55	55	55	55	55	55	55	55	55
硬脂基三甲基溴化铵	-	-	-	-	-	2	2	2	2
四正丁基硫氰酸铵	2	-	-	-	-	-	-	-	-
四正丁基氯化铵	-	2	-	-	-	-	-	-	-
四正丁基溴化铵	-	-	2	-	-	-	-	-	-
甲基三苯基溴化磷	-	-	-	2	-	-	-	-	-
乙基三苯基溴化磷	-	-	-	-	2	-	-	-	-
间苯二酚	2	2	2	2	2	2	-	2	-
对苯二酚	-	-	-	-	-	-	2	-	2
硫化条件	160°C × 35分钟	160°C × 35分钟	160°C × 35分钟	160°C × 35分钟	160°C × 35分钟	160°C × 35分钟	160°C × 35分钟	160°C × 35分钟	160°C × 35分钟
粘接性试验结果	剥离状态		○	○	○	○	○	○	○
	t5	[分钟]	16.7	13.9	10.2	11.5	10.5	19.0	17.4
门尼焦烧稳定性								12.0	13.5

[0126] [表 4]

[0127]

[0128] [表 5]

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9
丙烯酸类弹性体A	100	100	100	100	100	100	100	100	100
丙烯酸类弹性体B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
丙烯酸类弹性体C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
丙烯酸类弹性体D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Carbon HAF	55	55	55	55	55	55	55	55	55
硬脂基三甲基溴化铵	0.5	1	2	4	6	7	0.5	1	7
四正丁基硫氰酸铵	-	-	-	-	-	-	-	-	-
四正丁基氯化铵	-	-	-	-	-	-	-	-	-
四正丁基溴化磷	-	-	-	-	-	-	-	-	-
甲基三苯基溴化磷	-	-	-	-	-	-	-	-	-
乙基三苯基溴化磷	-	-	-	-	-	-	-	-	-
间苯二酚	-	-	-	-	-	-	10	10	10
对苯二酚	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硫化条件	160℃×35分钟	160℃×35分钟	160℃×35分钟	160℃×35分钟	160℃×35分钟	160℃×35分钟	160℃×35分钟	160℃×35分钟	160℃×35分钟
粘接性试验结果	x	△	○	○	○	○	x	x	x
剥离状态									
t5 [分钟]	21.1	9.4	3.1	3.3	3.5	2.5	25.3	20.9	13.8
门尼焦烧稳定性									

[0129]

	比较例 10	比较例 11	比较例 12	比较例 13	比较例 14	比较例 15	比较例 16	比较例 17	比较例 18
丙烯酸类弹性体 A	100	100	100	100	100	100	100	-	-
丙烯酸类弹性体 B	-	-	-	-	-	-	-	100	-
丙烯酸类弹性体 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
丙烯酸类弹性体 D	-	-	-	-	-	-	-	-	100
硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1
防老剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Carbon HAF	55	55	55	55	55	55	55	55	55
硬脂基三甲基溴化铵	-	7	-	-	-	-	-	2	2
四正丁基硫氰酸铵	-	-	2	-	-	-	-	-	-
四正丁基氯化铵	-	-	-	2	-	-	-	-	-
四正丁基溴化磷	-	-	-	-	2	-	-	-	-
甲基三苯基溴化磷	-	-	-	-	-	2	-	-	-
乙基三苯基溴化磷	-	-	-	-	-	-	2	-	-
间苯二酚	5	5	-	-	-	-	-	-	2
对苯二酚	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硫化条件	160°C × 35 分钟	160°C × 35 分钟	160°C × 35 分钟	160°C × 35 分钟	160°C × 35 分钟	160°C × 35 分钟	160°C × 35 分钟	160°C × 35 分钟	160°C × 35 分钟
粘接性试验结果	×	○	○	○	○	○	○	○	×
剥离状态	未硫化	5.2	6.5	8.4	4.4	5.5	5.8	2.7	未硫化
门尼焦烧稳定性	t5	[分钟]							

[0130] 需要说明的是,上述表 1 ~ 5 中示出的各实施例和比较例中使用的试剂如下所示。

[0131] • 氟系弹性体 :DAI-EL G558 (大金工业株式会社制,产品中含有多元醇交联剂)

- [0132] • 氧化镁 :KYOWAMAG150 (协和化学工业株式会社制)
- [0133] • 氢氧化钙 :特级试剂(和光纯药工业株式会社制)
- [0134] • Carbon SRF (半补强炉黑 ;semi-reinforcing furnace black):ASAHI#50 (ASAHI CARBON CO., LTD. 制)
- [0135] • Carbon HAF (高耐磨炉黑 ;high abrasion furnace black):SEAST # 3 (TOKAI CARBON CO., LTD. 制)
- [0136] • 抗老剂 :NOCRAC CD (大内新兴化学工业株式会社制)
- [0137] • 硬脂酸 :Lunac S-90 (花王株式会社制)
- [0138] • 硬脂基三甲基溴化铵 :特级试剂(和光纯药工业株式会社制)
- [0139] • 四正丁基硫氰酸铵 :特级试剂(和光纯药工业株式会社制)
- [0140] • 四正丁基氯化铵 :特级试剂(和光纯药工业株式会社制)
- [0141] • 四正丁基溴化磷 :特级试剂(和光纯药工业株式会社制)
- [0142] • 甲基三苯基溴化磷 :特级试剂(和光纯药工业株式会社制)
- [0143] • 乙基三苯基溴化磷 :特级试剂(和光纯药工业株式会社制)
- [0144] • 对苯二酚 :特级试剂(和光纯药工业株式会社制)
- [0145] • 间苯二酚 :特级试剂(和光纯药工业株式会社制)
- [0146] 接着,用以下示出的方法评价实施例和比较例的丙烯酸类树脂组合物的门尼焦烧稳定性以及各层叠体的交联物(试验片)的层间粘接性(剥离强度)。
- [0147] (层间粘接性)
- [0148] 关于层间粘接性,使用拉伸试验机以 50mm/ 分钟的剥离速度进行各试验片的 180° 剥离试验,通过由此得到的剥离强度进行评价。另外,观察各试验片的剥离模式,将发生材料破坏的记为○、发生部分材料破坏的记为△、在层的界面产生剥离的记为 ×,由此统一进行评价。
- [0149] (门尼焦烧稳定性)
- [0150] 针对实施例和比较例的各丙烯酸类弹性体组合物,按照 JIS K6300,在 125℃ 的测定条件下测定门尼焦烧时间(t5)。可以说该门尼焦烧时间(t5)的值越大则门尼焦烧稳定性越优异。需要说明的是,氟系弹性体组合物在表 1 中示出的配方的情况下,门尼焦烧时间(t5)为 10 分钟左右,加工稳定性没有问题,因此,在本实施例中,仅对担心由于添加镧盐而导致加工稳定性降低的丙烯酸类弹性体组合物进行了评价。
- [0151] 将以上的结果一并示于上述表 2~5。由上述表 2~5 明确可知,在本发明的范围内制作的实施例 1~17 的层叠体即使不进行特别的表面处理,也能够得到氟系弹性体层与丙烯酸类弹性体层的层间粘接力高的交联物。进而,实施例 1~17 的丙烯酸类弹性体组合物的门尼焦烧稳定性也优异。
- [0152] 另外,若对实施例 1~8 和实施例 9~12 进行比较则明确可知:无论镧盐的种类如何,在使用有机铵盐、有机磷盐中的任意镧盐的情况下,均能够得到层间粘接性优异的层叠体交联物。进而,若对实施例 1~16 和比较例 1~10 进行比较则明确可知:通过添加多元醇化合物,门尼焦烧稳定性提高。
- [0153] 另一方面,比较例 1、7、8、9 虽然门尼焦烧稳定性良好,但与实施例 1~8 相比粘接性差。另外,比较例 2~6、11~17 虽然粘接性良好,但门尼焦烧稳定性不良。像这样,门

尼焦烧稳定性短时,存在发生加工不良的担心,层叠体的制作变得困难。

[0154] 由这些结果可以确认:根据本发明,能够实现层间粘接性优异的层叠体、交联物以及成型构件。

[0155] 附图标记说明

[0156] 1 层叠体

[0157] 11 丙烯酸类弹性体层

[0158] 12 氟系弹性体层

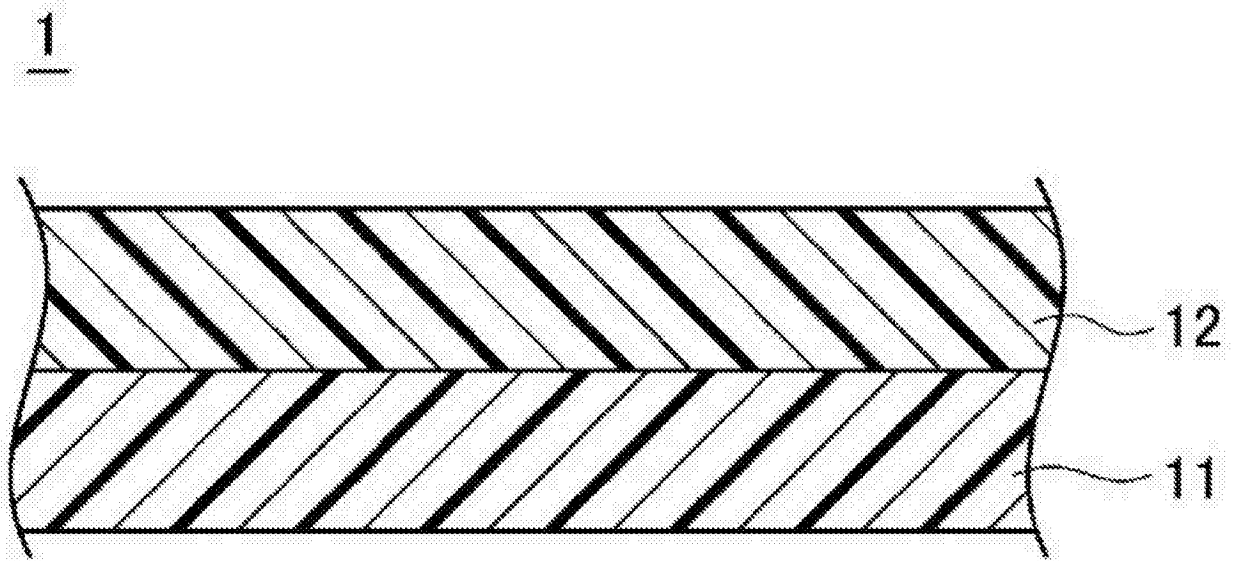


图 1