



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101512199 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 19

(21) 申请号 200780031286. 8

(22) 申请日 2007. 08. 08

(30) 优先权数据

224935/2006 2006. 08. 22 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 02. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/065498 2007. 08. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02008/023568 JA 2008. 02. 28

(73) 专利权人 NOK 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 西村智昭 勘崎芳行 深泽清文

阿部克己

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 熊玉兰 李平英

(51) Int. Cl.

F16J 15/32(2006. 01)

F16D 25/12(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2002-139155 A, 2002. 05. 17,

JP 5-1266 A, 1993. 01. 08,

JP 63-88339 A, 1988. 04. 19,

JP 2006-29373 A, 2006. 02. 02,

JP 11-257374 A, 1999. 09. 21,

CN 1615412 A, 2005. 05. 11,

审查员 杨桂全

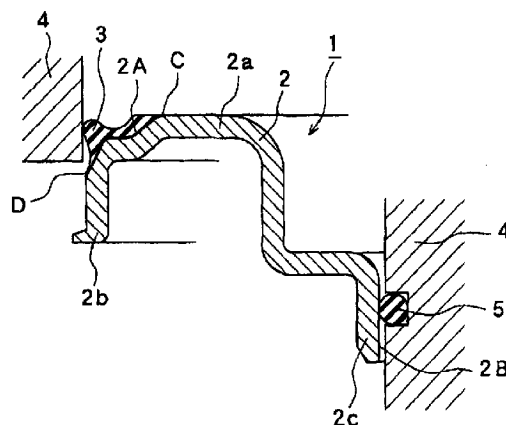
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

粘接的活塞密封件

(57) 摘要

粘接的活塞密封件,其是在金属环上除配对密封构件滑动的部位以外硫化粘接橡胶状弹性体制密封件而成的,通过粘接剂层在金属环上部分粘接橡胶状弹性体制密封件,其中,通过设置(a)含有酚醛树脂和环氧树脂而成的底涂粘接剂层和(b)含有酚醛树脂、卤化聚合物和金属氧化物而成的罩面粘接剂层来作为粘接剂层。通过设置上述(a)成分的底涂粘接剂层和(b)成分的罩面粘接剂层,不仅初始粘接性优异,而且表现优异的耐水性。



1. 粘接的活塞密封件,其是在金属环上除配对密封构件滑动的部位以外硫化粘接橡胶状弹性体制密封件而成的,通过粘接剂层在金属环上部分粘接橡胶状弹性体制密封件,其中,粘接剂层包含:含有酚醛树脂和环氧树脂而成的底涂粘接剂层和含有酚醛树脂、卤化聚合物和金属氧化物而成的罩面粘接剂层,该罩面粘接剂层由硫化粘接剂组合物形成,所述硫化粘接剂组合物具有在全部固形成分中包含酚醛树脂 45 ~ 75 重量%、卤化聚合物 5 ~ 25 重量%和金属氧化物 10 ~ 30 重量%的固形成分组成。

2. 如权利要求 1 所述的粘接的活塞密封件,其中,硫化粘接剂组合物中的酚醛树脂为酚醛清漆型酚醛树脂、甲阶酚醛树脂型酚醛树脂或者它们的混合物。

3. 如权利要求 2 所述的粘接的活塞密封件,其中,硫化粘接剂组合物中的酚醛清漆型酚醛树脂 50 ~ 90 重量%与甲阶酚醛树脂型酚醛树脂 50 ~ 10 重量%的混合物作为酚醛树脂来使用。

4. 如权利要求 1 所述的粘接的活塞密封件,其中,硫化粘接剂组合物中的卤化聚合物是二氯丁二烯的聚合物、溴化二氯丁二烯的聚合物、氯化聚氯丁二烯或者氯化橡胶。

5. 如权利要求 1 所述的粘接的活塞密封件,其中,硫化粘接剂组合物中的金属氧化物为氧化钛 TiO_2 、2 价金属氧化物或者它们的混合物。

6. 如权利要求 1 所述的粘接的活塞密封件,其中,金属环是没有经过表面处理的金属环。

7. 如权利要求 6 所述的粘接的活塞密封件,其中,金属环是热轧制或者冷轧制金属环。

8. 如权利要求 1 所述的粘接的活塞密封件,其中,粘接剂层在金属面上的橡胶粘接部位形成。

9. 如权利要求 1 所述的粘接的活塞密封件,其中,粘接的活塞密封件具有在自动变速器的内部进行油压工作往复运动的金属环、和硫化粘接在该金属环上而形成密封作用的橡胶状弹性材料制的密封件,是自动变速器内部的离合器连结中使用的橡胶模唇硫化粘接型的密封件。

粘接的活塞密封件

技术领域

[0001] 本发明涉及粘接的活塞密封件装置。进而详细来说,涉及在汽车等车辆的自动变速器内部的离合器连结中使用的橡胶模唇硫化粘接型的粘接的活塞密封件。

[0002] 背景技术

[0003] 在汽车等车辆的自动变速器(AT)内部的离合器连结中使用的橡胶模唇硫化粘接型的粘接的活塞密封件(BPS;包括活塞密封件、消除器密封件(キヤンセラーツール)、转鼓密封件等)一般具有在自动变速器的内部进行油压工作(往复运动)的金属环、和硫化粘接在该金属环上而形成密封作用的橡胶状弹性材料制的密封件,在金属环上,除了将橡胶制密封件硫化粘接的粘接部位以外,还设定与配对密封构件(包含O环或橡胶模唇等的密封构件,装配在AT外壳侧)滑动的滑动部位。

[0004] 专利文献1:特开2002-139155号公报

[0005] 在金属环上硫化粘接密封件时使用粘接剂,由于粘接剂还具有金属环的防锈效果,所以一般它的涂布通过“全浸渍”来完成,因此粘接剂涂布在除粘接部位以外的环暴露面的整个面上。

[0006] 但是,另一方面对于粘接的活塞密封件,从重视工作特性的角度考虑,需要抑制由与配对密封构件的滑动产生的摩擦阻力的波动(不稳定),因此作为制备工序的一个工序,实施将作为波动原因的、在滑动部位上涂布的粘接剂层切削除去工序。

[0007] 该粘接剂层除去工序具体来说以切削加工的方式来实施,在该加工时,为了抑制配对密封构件的磨损,要求小的表面粗度,进而为了抑制配对密封构件的接触状态(接触过盈量)的波动,要求高的尺寸精度,因此有在切削加工中需要花费大量劳力、加工成本也比通常高的问题。

[0008] 另外,该切削加工是在粘接剂的涂布工序和硫化成型工序后的最终工序中实施的,因此为了确保密封,需要不会因切屑而对橡胶密封件造成伤害的防止对策或需要进行附着杂质的洗涤等,进而还需要为确认品质而进行的检查,因此有进而花费大量劳力,成本也增高的问题。

[0009] 另外,在粘接的活塞密封件中,除了在上述金属环上设定粘接部位和滑动部位的类型以外,还有在金属环的内外周分别设定粘接部位的类型(在金属环的内外周分别硫化粘接密封件的类型),或在金属环的内外周的仅一方上设定粘接部位的类型(仅在金属环的内外周的一方上硫化粘接密封件,且在另一方上设定或者不设定滑动部位的类型,该类型多数情况下特别用作消除器密封件)等,但不论何种类型,如果在金属环上涂布粘接剂时实施全浸渍,则使用的粘接剂量变多,由于在大部分粘接剂中使用了有机溶剂,所以有因其挥发而引起环境上的问题的担心。

[0010] 专利文献2:特开2003-56717号公报

[0011] 专利文献3:特开平11-257374号公报

[0012] 发明内容

[0013] 本申请人先前提出一种粘接的活塞密封件的制备方法,其是在金属环上硫化粘接

需要数量的橡胶状弹性体制密封件而成的粘接的活塞密封件,在上述密封件的硫化粘接时,实施仅在含有该粘接部位的上述金属环的一部分上涂布粘接剂的部分涂布,该粘接的活塞密封件的制备方法可以将使用的粘接剂量控制在少的量,不仅有助于环境保护,而且可以从具有金属环和密封件的粘接的活塞密封件的制备工序中省去需要大量劳力和成本的上述切削加工,能够将伴随切削加工的实施所产生的上述问题消除于未然。

[0014] 专利文献 4:特开 2006-29373 号公报

[0015] 在该提案中,具有由于粘接剂的部分涂布而使硫化后的滑动部位的切削工序可以省略的优点,另一方面,由于在利用磷酸被膜进行的表面处理和粘接剂的全浸渍处理这样的现有粘接处理方法中,省略了底层磷酸被膜处理,因而有耐水粘接性降低的问题。该底层磷酸被膜处理可通过浸渍法进行,不能进行部分处理,从而产生了这种问题。

[0016] 本发明的目的在于提供粘接的活塞密封件,其在金属环上除配对密封构件滑动的滑动部位以外硫化粘接橡胶状弹性体制密封件而成,通过耐水粘接性优异的粘接剂层在金属环上部分粘接橡胶状弹性体制密封件部分。

[0017] 上述本发明的目的通过设置 (a) 含有酚醛树脂和环氧树脂而成的底涂粘接剂层和 (b) 含有酚醛树脂、卤化聚合物和金属氧化物而成的罩面粘接剂层作为上述粘接剂层来实现。

[0018] 一种粘接的活塞密封件,其是在金属环上除配对密封构件滑动的部位以外硫化粘接橡胶状弹性体制密封件而成的,通过粘接剂层在金属环上部分粘接橡胶状弹性体制密封件,其中,粘接剂层包含:含有酚醛树脂和环氧树脂而成的底涂粘接剂层和含有酚醛树脂、卤化聚合物和金属氧化物而成的罩面粘接剂层,该罩面粘接剂层由硫化粘接剂组合物形成,所述硫化粘接剂组合物具有在全部固形成分中包含酚醛树脂 45 ~ 75 重量%、卤化聚合物 5 ~ 25 重量%和金属氧化物 10 ~ 30 重量%的固形成分组成。

[0019] 通过在金属环上除配对密封构件滑动的滑动部位以外用粘接剂部分粘接需要数量的橡胶状弹性体制密封件,不需要硫化粘接后的配对密封构件滑动面的粘接剂层切削除去工序,其中对于粘接剂的部分涂布,有由于省略目前的确保防锈性、耐水性的磷酸被膜处理工序而导致的耐水性降低的问题,但通过设置上述 (a) 成分的底涂粘接剂层和 (b) 成分的罩面粘接剂层,不仅初始粘接性优异,而且表现出优异的耐水性。进而其在要求表面粗度这样的部分上的利用也没有任何限制。

[0020] 另外,粘接剂层一般最大形成约 30 μ m 的厚度,因而对应于该厚度,粘接的活塞作为整体的尺寸公差产生波动。因此,公差有时也对与配对构件的间隔产生影响,但通过进行部分粘接,金属环的尺寸公差即成为部件的尺寸公差,因此有助于产品设计的容易性、进而有助于产品的尺寸稳定,且可以有效地防止与配对构件的干涉等。

[0021] 附图的简单说明

[0022] [图 1] 是本发明的粘接的活塞密封件的一实施例的主要部位截面图。

[0023] 符号的说明

[0024] 1 粘接的活塞密封件

[0025] 2 金属环

[0026] 2a 端面部

[0027] 2b 外周筒部

- [0028] 2c 内周筒部
[0029] 2A 粘接部位
[0030] 2B 滑动部位
[0031] 3 模唇（密封件）
[0032] 4 外壳
[0033] 5 O 环（配对密封构件）

[0034] 具体实施方式

[0035] 本发明的实施例根据附图来进行说明。图 1 表示本发明的粘接的活塞密封件 1 的主要部分截面。

[0036] 该粘接的活塞密封件 1 与没有图示的离合板或回动弹簧等一起组装在 AT 外壳 4 中,具有作为通过油压工作挤压离合板的活塞工作的金属环 2,为了密封该金属环 2 的外周侧,可自由滑动地密接在 AT 外壳 4 的内面的作为橡胶状弹性材料密封件的橡胶模唇 3 硫化粘接在金属环 2 表面的外周部。另外,为了密封金属环 2 的内周侧,金属环 2 以与装配在 AT 外壳 4 上的作为配对密封构件的 O 环 5 滑动的方式来构成。因此,在该金属环 2 上设定了用于硫化粘接橡胶模唇 3 的粘接部位 2A 和用于与 O 环 4 滑动的滑动部位 2B,在图示的例子中,将从金属环 2 的端面部 2a 至外周筒部 2b 为止的外周肩部作为粘接部位 2A,同时将金属环 2 的内周筒部 2c 的内周面作为滑动部位 2B。金属环 2 利用金属板加压加工制成图示的截面形状。

[0037] 在上述金属环 2 上硫化粘接橡胶模唇 3 时,实施不是在金属环 2 表面的全部、而是仅在一部分上涂布粘接剂的“部分涂布”,在实施该“部分涂布”时,仅在含有粘接部位 2A 的除滑动部位 2B 以外的部分（含有粘接部位 2A,同时不含有滑动部位 2B 的部分）涂布粘接剂。在图示的例子中,仅对于粘接部位 2A、即外周肩部从附图上 C 点至 D 点的范围这部分,以环状涂布粘接剂。

[0038] 相对于将金属环“全浸渍”而在金属环的整个面上涂布粘接剂的现有技术,在实施仅限于将橡胶硫化粘接的金属环部位进行涂布粘接剂的“部分涂布”时,部分涂布范围设定为以橡胶状弹性体制密封件的硫化粘接范围以上为基础,而充分覆盖其的范围,只要是对滑动部位没有附着的范围即可。粘接剂的部分涂布优选通过利用了精密喷嘴的喷涂方式进行,也可以用静电容量类型的涂布等其他方式来完成。当这样实施粘接剂的“部分涂布”时,由于在滑动部位从开始就没有覆盖粘接剂,所以在橡胶硫化成型后的工序中不需要密封件滑动部位的切削加工,由此可以大幅度降低成本。

[0039] 因此,这样通过实施“部分涂布”,可以减少粘接剂的使用量,另外,由于在应该除去粘接剂的金属环 2 的滑动部位 2B 从开始就没有涂布粘接剂,所以可以在橡胶硫化成型后的工序中,省去实施需要大量劳力和成本的上述切削加工。因此,可以大幅度降低加工的劳力和成本,除此以外,可以将伴随切削加工的实施所产生的各问题全部消除于未然。

[0040] 并且,对于在内外周设置密封件 3 的情况,在各自的粘接部位 2A 上进行上述的粘接剂涂布。即,在粘接的活塞密封件中,除了在上述金属环 2 上设定粘接部位 2A 和滑动部位 2B 的类型以外,还有在金属环 2 的内外周分别设定粘接部位 2A 的类型（在金属环 2 的内外周分别硫化粘接密封件 3 的类型）,或仅在金属环 2 的内外周的一方上设定粘接部位 2A 的类型（仅在金属环 2 的内外周的一方上硫化粘接密封件 3,且在另一方上不设定滑动

部位的类型),对于这些类型,本发明都可以适用。即,对于在金属环 2 的内外周分别硫化粘接密封件 3 的情况,在内外周分别设定粘接部位 2A,因此实施在含有该内外周的粘接部位 2A 的金属环 2 表面的一部分上涂布粘接剂的部分涂布。另外,对于仅在金属环 2 的内外周的一方上硫化粘接密封件 3 的情况,由于仅在一方上设定粘接部位 2A,所以实施在含有该一方的粘接部位 2A 的金属环 2 表面的一部分上涂布粘接剂的部分涂布。

[0041] 部分涂布的粘接剂层包含 (a) 成分的底涂粘接剂层和 (b) 成分的單面粘接剂层,上述粘接剂层可以适用于没有进行磷酸锌处理等化学处理的软钢、不锈钢、铝、铝模铸 (アルミニウムダイキャスト) 等的各种金属,作为粘接的活塞密封件的金属环,可以优选使用 SAPH、SPFH 等热轧制的产品或 SPCC 等冷轧制的产品。另外在上述粘接剂层上可以硫化粘接形成橡胶模唇部的丙烯酸橡胶、氟橡胶、氢化丁腈橡胶、丙烯酸亚乙酯橡胶等,优选硫化粘接丙烯酸橡胶。

[0042] 作为含有酚醛树脂和环氧树脂的底涂粘接剂,可以使用例如东洋化学研究所产品メタロック PH-50、日本专利第 2870118 号公报中记载的含有酚醛清漆型环氧树脂、由对取代苯酚得到的酚醛清漆型酚醛树脂和作为固化催化剂的咪唑化合物而成的硫化粘接剂组合物,该硫化粘接剂组合物具体来说,是相对于酚醛清漆型环氧树脂 100 重量份,含有由对取代苯酚得到的熔点约为 100 ~ 150℃ 左右、分子量约为 1000 左右的酚醛清漆型酚醛树脂约 30 ~ 60 重量份,和 2- 甲基咪唑、2- 乙基 -4- 甲基咪唑、2- 十一烷基咪唑、2- 十七烷基咪唑、2- 苯基咪唑、1- 苄基咪唑、1- 苄基 -2- 甲基咪唑、2,4- 二氨基 -6-[2- 甲基咪唑啉 -(1)]- 乙基 -s- 三嗪等咪唑化合物约 0.1 ~ 5 重量份的硫化粘接剂组合物等。它们可以直接使用,或者调制成将各配合成分溶解或分散而得到的有机溶剂溶液的形式来使用。

[0043] 在單面粘接剂中使用的酚醛树脂可以使用酚醛清漆型酚醛树脂或者甲阶酚醛树脂型酚醛树脂,从确保与丙烯酸橡胶的反应性的角度考虑,优选将它们合用,进而优选使用酚醛清漆型酚醛树脂 50 ~ 90 重量%和甲阶酚醛树脂型酚醛树脂 50 ~ 10 重量%的混合物。

[0044] 酚醛清漆型酚醛树脂可以通过使酚类与甲醛以约 0.1 ~ 1.0 的摩尔比、在盐酸、草酸等酸性催化剂的存在下进行反应来得到,甲阶酚醛树脂型酚醛树脂可以通过使酚类与甲醛以 1 ~ 3 左右的摩尔比、在氨水、碱金属或者镁的氢氧化物等碱催化剂的存在下进行缩合反应来得到。对于这两种情况,酚类只要是例如苯酚、间甲酚、对甲酚、对叔丁基苯酚、对苯基苯酚、双酚 A 等相对于酚性羟基在邻位、对位或者邻、对位具有 2 个或 3 个可取代的核氢原子的酚类,就可以使用任意的。

[0045] 在單面粘接剂中使用的卤化聚合物可以列举二氯丁二烯的聚合物、溴化二氯丁二烯的聚合物、氯化聚氯丁二烯、氯化橡胶等。

[0046] 在單面粘接剂中使用的金属氧化物可以列举氧化钛、或氧化锌、氧化镁、氧化钙等具有接受酸的效果的 2 价金属氧化物、氧化钛或者它们的混合物等,优选使用氧化钛和 2 价金属的氧化物的混合物。

[0047] 对于在以上的單面粘接剂中使用的各必须成分,在單面粘接剂固形成分中,以 45 ~ 75 重量%、优选 55 ~ 70 重量%的比例使用酚醛树脂、以 5 ~ 25 重量%、优选 8 ~ 20 重量%的比例使用卤化聚合物,和以 10 ~ 30 重量%、优选 13 ~ 29 重量%的比例使用金属氧化物。当卤化聚合物以比上述范围多的比例使用时,与丙烯酸橡胶的接合不够充分,另一

方面,如果以少的比例使用时,与金属基板的接合不充分,形成剥离的原因,因而不是优选的。另外,当金属氧化物以比上述范围多的比例使用时,调和液的稳定性降低,且与丙烯酸橡胶等的接合也不充分,另一方面如果以少的比例使用时,与丙烯酸橡胶等的接合不充分,因此不是优选的。

[0048] 包含上述必须成分的罩面用硫化粘接剂组合物可以制成用有机溶剂稀释的溶液来使用,以使各固形成分合计量浓度为约 3 ~ 20 重量%左右。有机溶剂只要是可将酚醛树脂、卤化聚合物和金属氧化物稳定地溶解或分散的溶剂即可,没有特别地限定,一般可以使用甲醇、异丙醇等醇类、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸丙酯等酯类、乙基溶纤剂、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇等醚类。

[0049] 在粘接的活塞密封件的制备中,首先在规定形状的金属面上的橡胶粘接部位用喷涂法、浸渍法、刷毛涂布法、辊涂法等任意的方法涂布底涂粘接剂,使涂布膜厚约为 1 ~ 30 μm 左右,将其在室温或热风下干燥后,在约 100 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行约 0.1 ~ 2 小时左右的烧接处理,由此形成底涂粘接剂层,接着对于罩面粘接剂,也使用与底涂粘接剂的情况相同的涂布方法、涂布温度、涂布时间,来形成罩面粘接剂层。在这些粘接剂层上接合丙烯酸橡胶复合物等,在约 180 ~ 230 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行约 2 ~ 20 分钟的加压硫化,由此制备包含丙烯酸橡胶层等的橡胶模唇以约 0.5 ~ 10mm 的厚度所形成的粘接的活塞密封件。

[0050] 作为未硫化的丙烯酸橡胶复合物,可以使用具有活性氯、环氧基、羧基等任意的硫化性基团作为硫化部位的丙烯酸橡胶的复合物,例如使用下述配合例的复合物。

[0051] (丙烯酸橡胶复合物配合例)

[0052]	含有活性氯的丙烯酸橡胶	100 重量份
[0053]	HAF 炭黑	70 重量份
[0054]	粉末状二氧化硅	5 重量份
[0055]	微晶蜡(大内新兴化学制品サンノック)	2 重量份
[0056]	硬脂酸	1 重量份
[0057]	4,4' - 二(2,2' - 二甲基苄基)二苯基胺	2 重量份
[0058]	硫	0.3 重量份
[0059]	硬脂酸钠	3.5 重量份

[0060] 并且,具有硫化性基团的丙烯酸橡胶可以使用丙烯酸橡胶共聚物,其以具有碳原子数为 1 ~ 8 的烷基的丙烯酸烷基酯和 / 或具有碳原子数为 2 ~ 8 的烷氧基亚烷基的丙烯酸烷氧基烷基酯为主成分,并使约 0.1 ~ 10 重量%、优选约 1 ~ 5 重量%的含有硫化性基团的单体与该主成分共聚合而成,所述含有硫化性基团的单体例如有

[0061] (a) 含有反应性卤素的乙烯基单体

[0062] 2-氯乙基乙烯基醚、氯乙酸乙烯酯、氯乙酸烯丙酯

[0063] 或者(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油酯等缩水甘油基化合物与一氯乙酸的反应产物等

[0064] (b) 含有环氧基的乙烯基单体

[0065] 上述缩水甘油基化合物等

[0066] (c) 含有羧基的乙烯基单体

[0067] (甲基)丙烯酸、马来酸单低级烷基酯、富马酸单低级烷基酯等

[0068] (d) 含有羟基的乙烯基单体

[0069] 丙烯酸-2-羟基乙酯等

[0070] (e) 含有酰胺基的乙烯基单体

[0071] (f) 二烯系单体等。并且,硫化剂根据硫化性基团的种类而使用。

[0072] 接着,通过实施例说明本发明的效果。

[0073] 参考例 1

[0074] 酚醛树脂 / 环氧树脂系粘接剂 (メタロック PH-50) 100 重量份

[0075] 甲基乙基酮 200 重量份

[0076] 将由以上各成分调制成的底涂粘接剂溶液涂布在脱脂的冷轧钢板面上,涂布膜厚为 $5\mu\text{m}$,在室温条件下干燥后,在 200°C 下进行 10 分钟的烧接处理,形成底涂粘接剂层。

[0077] 接着,

[0078] 酚醛清漆型酚醛树脂 (群荣化学制品レヂトツプ PSF-2803) 60 重量份

[0079] 甲阶酚醛树脂型酚醛树脂 (同社制品レヂトツプ PL-2208 ;固形成分浓度 63%) 63.5 重量份

[0080] (固形成分 40 重量份)

[0081] 氯化橡胶 (CAS No. 9006-03-5) 25 重量份

[0082] 氧化锌 20 重量份

[0083] 氧化钛 20 重量份

[0084] 甲基异丁基酮 1461.5 重量份

[0085] 将由以上各成分调制成的單面粘接剂溶液涂布在形成了底涂粘接剂层的钢板上,涂布膜厚为 $10\mu\text{m}$,在室温条件下干燥后,在 150°C 下进行 15 分钟的烧接处理。

[0086] 在所得粘接剂涂布钢板上接合上述配合例的未硫化丙烯酸橡胶复合物,在 200°C 下进行 5 分钟的加压硫化。对于得到的粘接物,根据对应于 ASTM D429-03 的 JIS-K6256,进行 90° 剥离试验,初始粘接性或者在 80°C 热水中浸渍 70 小时后的耐热水粘接性的研究,通过橡胶残留面积率的测定和剥落界面部位的确定来进行。其结果可以确认,对于初始和热水浸渍后的任一者,橡胶残留面积率都为 100%,初始粘接性和耐热水粘接性的任一者都良好。另外,在初始和浸渍试验后的剥落界面部位的确定中,对于金属板-粘接剂层间和粘接剂层-丙烯酸橡胶层间的任一者,都观察不到剥落界面部位。

[0087] 参考例 2

[0088] 对于参考例 1,分别将單面粘接剂组合物中的氯化橡胶量改变为 15 重量份,以及将甲基异丁基酮量改变为 1371.5 重量份这样来使用,结果对于与参考例 1 同样进行的初始和热水浸渍后的任一者,橡胶残留面积率都为 100%。另外,在初始和浸渍试验后的剥落表面部位的确定中,对于金属板-粘接剂层间和粘接剂层-丙烯酸橡胶层间的任一者,都观察不到剥落表面部位。

[0089] 参考例 3

[0090] 对于参考例 1,分别将單面粘接剂组合物中的氯化橡胶量改变为 35 重量份,以及将甲基异丁基酮量改变为 1551.5 重量份这样来使用,结果对于与参考例 1 同样进行的初始和热水浸渍后的任一者,橡胶残留面积率都为 100%。另外,在初始和浸渍试验后的剥落表面部位的确定中,对于金属板-粘接剂层间和粘接剂层-丙烯酸橡胶层间的任一者,都观察不到剥落表面部位。

[0091] 参考例 4

[0092] 对于参考例 1, 分别将罩面粘接剂组合物中的氧化锌量和氧化钛量改变为各 10 重量份, 以及将甲基异丁基酮量改变为 1281.5 重量份这样来使用, 结果对于与参考例 1 同样进行的初始和热水浸渍后的任一者, 橡胶残留面积率都为 100%。另外, 在初始和浸渍试验后的剥落表面部位的确定中, 对于金属板 - 粘接剂层间和粘接剂层 - 丙烯酸橡胶层间的任一者, 都观察不到剥落表面部位。

[0093] 参考例 5

[0094] 对于参考例 1, 分别将罩面粘接剂组合物中的氧化锌量和氧化钛量改变为各 25 重量份, 以及将甲基异丁基酮量改变为 1551.5 重量份这样来使用, 结果对于与参考例 1 同样进行的初始和热水浸渍后的任一者, 橡胶残留面积率都为 100%。另外, 在初始和浸渍试验后的剥落表面部位的确定中, 对于金属板 - 粘接剂层间和粘接剂层 - 丙烯酸橡胶层间的任一者, 都观察不到剥落表面部位。

[0095] 比较例 1

[0096] 对于参考例 1, 在罩面粘接剂组合物中不使用氯化橡胶, 且将甲基异丁基酮量改变为 1236.5 重量份这样来使用, 结果初始的橡胶残留面积率为 100%, 但在热水浸渍后, 金属板与底涂粘接剂层之间产生剥落, 橡胶残留面积率为 80%。

[0097] 比较例 2

[0098] 对于参考例 1, 在罩面粘接剂组合物中不使用氧化锌和氧化钛, 且将甲基异丁基酮量改变为 1101.5 重量份这样来使用, 结果初始和热水浸渍后的橡胶残留面积率分别为 70%、60%, 两种情况下丙烯酸橡胶层与罩面粘接剂层之间都产生剥离。

[0099] 比较例 3

[0100] 对于参考例 1, 不使用底涂粘接剂, 结果初始的橡胶残留面积率为 100%, 但在热水浸渍后, 金属板与粘接剂层之间产生剥离, 橡胶残留面积率为 0%。

[0101] 实施例

[0102] 制备如图 1 所示方式的粘接的活塞密封件。即, 在规定形状的热轧制或冷轧制金属环上形成上述参考例 1 记述的罩面粘接剂层和底涂粘接剂层后, 按照参考例 1 进行利用上述配合例的未硫化丙烯酸橡胶复合物进行的橡胶模唇的硫化粘接成型。其初始粘接性和耐热水粘接性如该参考例中所示。

