(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118721887 A
(43)申请公布日 2024.10.01

(21)申请号 202410846596.0

(22)申请日 2021.02.24

(30)优先权数据
2020-046856 2020.03.17 JP

(62)分案原申请数据
202180022003.3 2021.02.24

(71)申请人 NOK株式会社
地址 日本东京都港区芝大门1丁目12番15号

(72)发明人 渡边勋 志村亮太 武川大起

(74)专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270
专利代理师 邹黎黎 张玮

(51)Int.Cl.
B32B 15/06(2006.01)
B32B 25/14(2006.01)
B32B 7/12(2006.01)
F16J 15/18(2006.01)
F02F 11/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

橡胶金属层叠体和垫片

(57)摘要

本发明涉及一种橡胶金属层叠体和垫片,该橡胶金属层叠体包括金属构件和设置于所述金属构件上的橡胶层,在所述橡胶层中,基于JIS K6251的100%模量值为8.5MPa以上,且厚度为80μm以上200μm以下,相对于橡胶成分100质量份,所述橡胶层包含85质量份以上且250质量份以下的炭黑。根据本发明,能够实现一种能够防止在施加压缩应力时橡胶层的溢出、密封对象构件的密封性优异的橡胶金属层叠体和垫片。

CN 118721887 A

1.一种橡胶金属层叠体,其特征在于,包括:

金属构件;和

设置于所述金属构件上的橡胶层,

在所述橡胶层中,基于JIS K6251的100%模量值为8.5MPa以上,且厚度为80μm以上200μm以下,

相对于橡胶成分100质量份,所述橡胶层包含85质量份以上且250质量份以下的炭黑。

2.根据权利要求1所述的橡胶金属层叠体,其中,在所述橡胶层中,基于JIS K6251的100%模量值为10.5MPa以上。

3.根据权利要求1或2所述的橡胶金属层叠体,其中,在所述橡胶层中,基于JIS K6251的伸长率值为100%以上。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的橡胶金属层叠体,其中,所述橡胶层含有相对于该橡胶层的总质量为30质量%以上的炭黑。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的橡胶金属层叠体,其中,所述金属构件与所述橡胶层通过选自由酚醛树脂和环氧树脂构成的组中的至少1种粘接剂来粘接。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的橡胶金属层叠体,其中,所述橡胶层含有丁腈橡胶。

7.一种垫片,其中,

所述垫片包括权利要求1至6中任一项所述的橡胶金属层叠体。

橡胶金属层叠体和垫片

[0001] 本申请是申请号为202180022003.3(国际申请号为PCT/JP2021/006898),申请日为2021年02月24日,发明名称为“橡胶金属层叠体和垫片”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及橡胶金属层叠体和垫片。

背景技术

[0003] 以往,提出一种夹持在内燃机的气缸盖与气缸体等两个构件之间进行密封的金属垫片(例如,参照专利文献1)。该金属垫片包括橡胶金属层叠体,该橡胶金属层叠体包括金属基板和设置于金属基板的两个主面上的橡胶层。在专利文献1所记载的金属垫片中,通过在气缸盖与气缸体之间紧固橡胶金属层叠体,对成为密封对象构件的、气缸盖与气缸体之间的部分进行密封。

[0004] 但是,在专利文献1所记载的金属垫片中,由于在气缸盖和气缸体等金属构件之间紧固橡胶金属层叠体,因此在使用时对橡胶金属层叠体施加强压缩应力。在这样的橡胶金属层叠体中,存在以下情况,即,由于在使用时施加压缩应力而使得橡胶层变形,橡胶从橡胶金属层叠体溢出,无法得到所期望的功能。

[0005] 为了改善由橡胶层的变形导致的橡胶的溢出性,有效的是在橡胶层中配合炭黑和二氧化硅等填充材料来提升橡胶层的硬度。但是,也存在当橡胶层的硬度上升时由橡胶层产生的密封对象构件的密封性降低的情况。另外,为了改善橡胶的溢出性,研究了通过增加作为橡胶层组合物的交联剂使用的硫的配合量来提升橡胶层的交联密度,但即使提升橡胶层的交联密度也未预见橡胶的溢出性有较大的改善效果。这样,在现有的橡胶金属层叠体中,实际情况是仅提升硬度有时无法充分改善橡胶的溢出性,且未发现橡胶的物性与溢出性的关系。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2003-130224号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的技术问题

[0010] 本发明是鉴于这样的实际情况而做出的,其提供一种能够防止在施加压缩应力时橡胶层的溢出、且密封对象构件的密封性优异的橡胶金属层叠体和垫片。

[0011] 用于解决技术问题的技术手段

[0012] 本发明的实施方式的橡胶金属层叠体包括金属构件和设置于所述金属构件上的橡胶层,在所述橡胶层中,基于JIS K6251的100%模量值为8.5MPa以上,且厚度为80μm以上。

[0013] 在本发明的一实施方式中,所述橡胶层的基于JIS K6251的100%模量值为

10.5MPa以上。

[0014] 在本发明的一实施方式中,所述橡胶层的基于JIS K6251的伸长率值为100％以上。

[0015] 在本发明的一实施方式中,所述橡胶层的厚度为200μm以下。

[0016] 在本发明的一实施方式中,所述橡胶层含有相对于该橡胶层的总质量为30质量％以上的炭黑。

[0017] 在本发明的一实施方式中,所述金属构件与所述橡胶层通过选自由酚醛树脂和环氧树脂构成的组中的至少1种粘接剂来粘接。

[0018] 在本发明的一实施方式中,所述橡胶层含有丁腈橡胶。

[0019] 本发明的实施方式的垫片包括上述橡胶金属层叠体。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明,能够实现一种能够防止在施加压缩应力时橡胶层的溢出、密封对象构件的密封性优异的橡胶金属层叠体和垫片。

具体实施方式

[0022] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。本发明的实施方式的橡胶金属层叠体适合用作垫片等的密封构件。本实施方式的橡胶金属层叠体包括金属构件和橡胶层,该橡胶层设于金属构件的至少一侧的主面上。橡胶层的100％模量值为8.5MPa以上且橡胶层的厚度为80μm以上。由于橡胶层的100％模量值为8.5MPa以上且厚度为80μm以上,因此橡胶层的弹性率适度地提高。由此,与通过填充材料来提高橡胶层的硬度的情况相比,橡胶金属层叠体能够防止密封性的恶化,并且能够确保橡胶层所需的弹性率。其结果,即使在对橡胶金属层叠体施加了压缩应力的情况下,也能够进一步防止橡胶层从橡胶金属层叠体的溢出,能够实现密封对象构件的密封性优异的橡胶金属层叠体。以下,对本实施方式的橡胶金属层叠体的各种结构要素进行详细说明。

[0023] (金属构件)

[0024] 作为金属构件,例如,可以使用铁、不锈钢、铝、镁、镀锌钢以及铜等金属板。作为铁,例如,可以使用冷轧钢板(SPCC:Steel Plate Cold Commercial)、高张力钢板和软钢板等。另外,作为不锈钢,例如,可以使用铁素体系、马氏体系、奥氏体系等不锈钢板。作为不锈钢的具体例,例如,可以举出SUS304、SUS301、SUS301H和SUS430等。作为铝,可以使用铝板和铝压铸板等。

[0025] 金属构件优选在通过碱脱脂处理等将表面脱脂了的状态下进行使用。另外,对于金属构件,根据需要可以利用喷丸处理(shot blast)、Scotch-Brite(注册商标)、发线处理(Hair-Line)以及消光整理(dull finish)等对金属表面进行粗糙面化来进行使用。

[0026] 对于金属构件,优选与粘接剂的粘接面进行了基底处理(表面处理)。作为基底处理,没有特别限制,可以使用公知的基底处理。作为基底处理,在使用冷轧钢板、高张力钢板等铁材和不锈钢材作为金属构件时,优选使用了各种化学转化处理剂的化学转化处理法、利用锌等金属进行的电镀、热浸镀等各种镀覆法。作为金属构件的化学转化处理剂,例如,可以举出磷酸锌处理剂、磷酸铁处理剂等磷酸系处理剂、涂布型铬酸盐处理剂等。作为化学转化处理剂,从环保的观点出发,优选实质上不含铬的无铬的化学转化处理剂。

[0027] 对于利用化学转化处理剂进行的金属构件的基底处理,通过利用喷雾、喷洒(spray)、浸渍、刷涂和辊涂等公知的接液方法使化学转化处理剂与金属构件接液来进行。在为反应性的化学转化处理剂的情况下,要求确保反应所需的时间和温度。

[0028] 金属构件的厚度根据橡胶金属层叠体的用途适当设定。在橡胶金属层叠体用于垫片等密封件用途的情况下,金属构件的厚度例如优选为100μm以上且2000μm以下,更优选为200μm以上且1000μm以下,进一步优选为300μm以上且500μm以下。

[0029] 橡胶金属层叠体优选除了进行基底处理之外还在金属构件上形成底漆涂层、或者代替基底处理而在金属构件上形成底漆涂层。通过实施基底处理或设置底漆涂层,能够提高橡胶金属层叠体中的橡胶层与金属构件的粘接性,且能够大幅提高橡胶金属层叠体的耐热性和耐水性。另外,橡胶金属层叠体通过实施基底处理或形成底漆涂层,可以适合用作将橡胶金属层叠体与其它金属板等层叠而成的层叠复合金属即垫片。

[0030] 底漆涂层可以通过硅化合物、钛、锆、钒、铝、钼、钨、锰、锌及铈等金属的化合物、以及它们的氧化物等无机系化合物、硅树脂、酚醛树脂、环氧树脂及聚氨酯等有机系化合物等来设置。底漆涂层既可以使用通常市售的底漆溶液来设置,此外,也可以使用基于各种公知技术的底漆溶液来设置。

[0031] 底漆涂层通过底漆溶液来设置,该底漆溶液是通过将包含上述各种无机系化合物、有机系化合物的原料溶解或分散在有机溶剂、水系溶剂中而得到的溶液。作为可使用的有机溶剂,例如,可以举出甲醇、乙醇及异丙醇等醇类、丙酮及甲乙酮等酮类等。底漆溶液只要能保持液体稳定性,也可以调制成使用水系溶剂的水性溶液。

[0032] 所得到的底漆溶液使用喷洒、浸渍、刷涂和辊涂等涂布于金属构件上。并且,底漆涂层通过将涂布于金属构件上的底漆溶液用室温或热风干燥、或进行烧结处理来设置。

[0033] (粘接剂)

[0034] 粘接剂将橡胶层与金属构件粘接。作为粘接剂,使用酚醛树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂及硅烷等通常市售的粘接剂。这些粘接剂能够根据橡胶金属层叠体的用途适当选择。

[0035] 在橡胶金属层叠体中,优选金属构件与橡胶层通过选自由酚醛树脂和环氧树脂构成的组中的至少1种粘接剂来粘接。由此,橡胶金属层叠体由于金属构件与橡胶层的粘接性提高,因此能够进一步防止施加压缩应力时橡胶层从橡胶金属层叠体的溢出,进一步提高密封对象构件的密封性。

[0036] 作为酚醛树脂,例如,可以使用酚醛清漆型(novolac)酚醛树脂和甲阶酚醛树脂型(resol)酚醛树脂。酚醛清漆型酚醛树脂和甲阶酚醛树脂型酚醛树脂可以单独地使用1种,也可以并用2种以上。另外,作为粘接剂,也可以使用包含酚醛清漆型酚醛树脂和甲阶酚醛树脂型酚醛树脂这两种酚醛树脂以及未硫化丁腈橡胶的粘接剂。

[0037] 作为酚醛清漆型酚醛树脂,可以使用使酚类和甲醛在酸催化剂的存在下进行缩合反应而得到的生成物。作为酚类,例如,可以使用苯酚、对甲酚、间甲酚、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和对位的至少一个上具有2个或3个可取代的氢原子的酚类。这些酚醛树脂可以单独地使用1种,也可以并用2种以上。作为酸催化剂,例如,可以使用草酸、盐酸和马来酸等。其中,作为酚醛清漆型酚醛树脂,从提高金属构件与橡胶层的粘接性的观点出发,优选具有80℃以上且150℃以下的熔点,更优选使用间甲酚与甲醛来得到酚醛清漆型酚醛树脂,且具有120℃以上的熔点。

[0038] 作为甲阶酚醛树脂型酚醛树脂,可以使用使酚类和甲醛在碱催化剂的存在下进行缩合反应而得到的生成物。作为酚类,例如,可以使用苯酚、对甲酚、间甲酚、以及对叔丁基苯酚、对苯基苯酚、双酚A等相对于酚性羟基在邻位和对位的至少一个上具有2个或3个可取代的氢原子的酚类。这些酚醛树脂可以单独地使用1种,也可以并用2种以上。作为碱催化剂,例如,可以使用氨、氢氧化钠等碱金属氢氧化物、氢氧化镁、碳酸钠等。

[0039] 作为环氧树脂,可以举出双酚A型、甲酚酚醛清漆型、联苯型、溴化环氧树脂等。这些环氧树脂可以单独地使用1种,也可以并用2种以上。在这些树脂之中,从容易得到市售品的观点以及耐热性优异的观点出发,优选双酚A型环氧树脂和甲酚酚醛清漆型环氧树脂。作为双酚A型环氧树脂,例如可以使用DIC公司制的商品名“EPICLON(注册商标)860”、“EPICLON(注册商标)1055”、“EPICLON(注册商标)2050”、“EPICLON(注册商标)3050”、“EPICLON(注册商标)4050”、“EPICLON(注册商标)7050”、“EPICLON(注册商标)HM-091”等市售品。另外,作为甲酚酚醛清漆型环氧树脂的市售品,例如,可以使用DIC公司制的商品名“EPICLON(注册商标)N-660”、“EPICLON(注册商标)N-670”、“EPICLON(注册商标)N-680”、“EPICLON(注册商标)N-690”等市售品。

[0040] 上述各种粘接剂作为溶解在有机溶剂中而得到的溶液使用。作为有机溶剂,例如,可以使用甲乙酮、甲基异丁基酮等酮类、甲苯、二甲苯等芳香族族烃类等。这些有机溶剂可以单独地使用1种,也可以并用2种以上。

[0041] 对于粘接剂而言,例如相对于酚醛清漆型酚醛树脂100质量份,优选以10质量份以上且1000质量份以下的比例配合甲阶酚醛树脂型酚醛树脂,更优选以60质量份以上且400质量份以下的比例配合甲阶酚醛树脂型酚醛树脂。粘接剂通过相对于酚醛清漆型酚醛树脂100质量份,使甲阶酚醛树脂型酚醛树脂为1000质量份以下,从而能够防止橡胶层的粘接性降低,另外,通过使甲阶酚醛树脂型酚醛树脂为10质量份以上,能够防止与金属构件的表面的粘接性降低。

[0042] 粘接剂从提高金属构件与橡胶层的粘接性的观点出发,优选设置于形成有底漆涂层的金属构件上。另外,粘接剂层可以设为一层,也可以设为多层。粘接剂层也可以在设于金属构件上的底漆涂层上形成含有机金属化合物的酚系粘接剂层之后,在该粘接剂层上进一步设置酚系粘接剂层从而将粘接剂设置为多段结构。通过设为这样的多段结构的粘接剂层,能够使底漆涂层与橡胶层的粘接性更加牢固。

[0043] 粘接剂使用丙酮、甲乙酮及甲基异丁基酮等酮系有机溶剂及它们的混合溶剂调制成固态成分浓度为1质量%以上且10质量%以下的粘接剂溶液。粘接剂的溶液在涂布于金属构件上之后,通过在100℃以上且250℃以下的条件下进行1分钟以上且30分钟以下程度的干燥及烧结处理,形成为粘接剂层。对于粘接剂的涂敷量,优选在涂布后的干燥及烧结处理后为50mg/m^2以上且2000mg/m^2以下的范围。另外,粘接剂优选以干燥后的粘接剂层的厚度为0.5μm以上且5μm以下的方式进行涂布。

[0044] (橡胶层)

[0045] 在本实施方式的橡胶金属层叠体中,橡胶层的基于JIS K6251的100%模量值为8.5MPa以上。由此,橡胶金属层叠体即使在对橡胶金属层叠体施加了高压缩应力的情况下,橡胶层也具有适当的弹性率,能够抑制橡胶层从橡胶金属层叠体的溢出,因此提高密封对象构件的密封性。另外,橡胶金属层叠体由于在不提升橡胶层的硬度的情况下就具有适当

的弹性率,因此防止密封性的恶化而维持橡胶的柔软性,并且提高密封对象构件的密封性。

[0046] 从更进一步提高上述效果的观点出发,橡胶层的100%模量值更优选为10.5MPa以上,进一步优选为12MPa以上,另外优选为30MPa以下,更优选为25MPa以下,进一步优选为20MPa以下。通过使100%模量值为10.5MPa以上,橡胶金属层叠体能够防止密封性的恶化,并且能够充分地确保橡胶层所需的弹性率。其结果,橡胶金属层叠体即使在对橡胶金属层叠体施加了压缩应力的情况下,也能够进一步防止橡胶层从橡胶金属层叠体的溢出,因此进一步提高密封对象构件的密封性。

[0047] 而且,在本实施方式的橡胶金属层叠体中,橡胶层的基于JIS K6251的伸长率值优选为100%以上。由此,由于橡胶层的伸长率值为适当的范围,因此即使在压缩应力作用于橡胶金属层叠体的情况下,也能够进一步防止橡胶层从橡胶金属层叠体的溢出,并进一步提高密封对象构件的密封性。另外,从更进一步提高上述效果的观点出发,橡胶层的伸长率值更优选为140%以上,进一步优选为170%以上,另外优选为300%以下,更优选为240%以下,进一步优选为200%以下。

[0048] 另外,在本实施方式的橡胶金属层叠体中,从不过度提升橡胶层的硬度而得到适当的弹性率、防止密封性的恶化并提高密封对象构件的密封性的观点出发,基于JIS K6253的橡胶层的硬度优选为60以上且100以下,更优选为70以上且95以下,进一步优选为80以上且90以下。

[0049] 另外,在本实施方式的橡胶金属层叠体中,从防止在施加压缩应力时的橡胶层的溢出并提高密封对象构件的密封性的观点出发,基于JIS K6251而测定出的拉伸强度优选为7.5MPa以上且30MPa以下,更优选为10MPa以上且27.5MPa以下,进一步优选且12MPa以上且25MPa以下。

[0050] 对于橡胶层,能够在发挥本发明的效果的范围内使用各种橡胶材料来得到。作为橡胶材料,例如,可以举出作为丙烯腈-丁二烯共聚物的丁腈橡胶(NBR:Nitrile Butadiene Rubber)、将丁腈橡胶的不饱和键部分进行氢化的氢化丁腈橡胶(HNBR)、氟橡胶等各种橡胶材料。其中,从防止橡胶层从橡胶金属层叠体的溢出而提高密封性的观点出发,优选丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶,更优选丁腈橡胶。另外,作为橡胶层,在机动车用气缸盖垫片等各种垫片等的用途中使用时,优选包含选自由氟橡胶和丁腈橡胶构成的组中的至少1种橡胶,优选包含丁腈橡胶。通过橡胶层含有丁腈橡胶,橡胶层所含的丁腈橡胶具有适当的弹性,因此即使在压缩应力作用于橡胶金属层叠体的情况下,也能够进一步防止橡胶层从橡胶金属层叠体的溢出,进一步提高密封对象构件的密封性。另外,通过使橡胶层交联,可以得到更优异的耐热性和密合性。

[0051] 作为丁腈橡胶,从提高橡胶层与粘接剂的粘接性的观点以及提高耐寒性的观点出发,优选结合丙烯腈含量为18%以上且48%以下,更优选结合丙烯腈含量为31%以上且42%以下,特别地,进一步优选结合丙烯腈含量为31%以上且小于36%的中高丁腈。另外,作为丁腈橡胶,从提高耐摩擦/磨损特性的观点以及提高混炼加工性的观点出发,优选门尼粘度$ML_{1+4(}$100℃)为30以上且85以下,可以使用门尼粘度$ML_{1+4(}$100℃)为40以上且70以下的丙烯腈—丁二烯共聚橡胶。另外,作为丁腈橡胶,可以使用商品名“Nipol(注册商标)DN3350”(日本zeon公司制)等市售品。

[0052] 另外,从提高橡胶层的硬度、防止在压缩应力作用于橡胶金属层叠体时橡胶层从

橡胶金属层叠体溢出的观点出发,橡胶层优选使用含有炭黑的橡胶组合物来形成。

[0053] 作为炭黑,可以举出超耐磨损性(SAF:Super Abrasion Furnace)炭黑、准超耐磨损性(ISAF:Intermediate Super Abrasion Furnace)炭黑、高耐磨损性(HAF:High Abrasion Furnace)炭黑和良加工性槽(EPC:Easy Processing Channel)炭黑等硬炭黑、以及导电性(XCF:eXtra Conductive Furnace)炭黑、良挤出性(FEF:Fast Extruding Furnace)炭黑、通用性(GPF:General Purpose Furnace)炭黑、高应力(HMF:High Modulus Furnace)炭黑、中补强性(SRF:Semi-Reinforcing Furnace)炭黑、微粒热分解(FT:Fine Thermal)炭黑和中粒热分解(MT:MdeiumThermal)炭黑等软炭黑等。这些炭黑可以单独地使用1种,也可以并用2种以上。其中,作为炭黑,优选软炭黑,在软炭黑之中,更优选中补强性炭黑和中粒热分解炭黑。作为炭黑,可以使用商品名“THERMAX(注册商标)N990LSR”(Cancarb公司制)等中粒热分解炭黑的市售品市售品,也可以使用商品名“HTC#SS”(Nippon Steel Carbon公司制)和商品名“ASAHI#50HG”(Asahi Carbon公司制)等中补强性炭黑的市售品。

[0054] 作为炭黑的配合量,从防止在施加压缩应力时橡胶层从橡胶金属层叠体溢出以提高密封性的观点出发,相对于橡胶成分100质量份,优选为50质量份以上且500质量份以下,更优选为70质量份以上且350质量份以下,进一步优选为85质量份以上且250质量份以下。

[0055] 作为炭黑的配合量,从防止在施加压缩应力时橡胶层从橡胶金属层叠体溢出以提高密封性的观点出发,相对于橡胶组合物(橡胶层)的总质量,优选为30质量%以上且80质量%以下,更优选为40质量%以上且70质量%以下,进一步优选为50质量%以上且60质量%以下。通过使橡胶层含有相对于橡胶层的总质量为30质量%以上的炭黑,橡胶金属层叠体能够防止密封性的恶化,并且能够确保橡胶层所需的弹性率。其结果,即使在压缩应力作用于橡胶金属层叠体的情况下,也能够进一步防止橡胶层从橡胶金属层叠体的溢出,并进一步提高密封对象构件的密封性。

[0056] 另外,在炭黑为MT炭黑的情况下,从防止在施加压缩应力时橡胶层从橡胶金属层叠体溢出以提高密封性的观点出发,相对于橡胶成分100质量份,炭黑的配合量优选为50质量份以上且300质量份以下,更优选为70质量份以上且250质量份以下,进一步优选为85质量份以上且200质量份以下。

[0057] 在炭黑为MT炭黑的情况下,从防止在施加压缩应力时橡胶层从橡胶金属层叠体溢出以提高密封性的观点出发,相对于橡胶组合物的总质量,炭黑的配合量优选为45质量%以上且80质量%以下,更优选为50质量%以上且70质量%以下,进一步优选为55质量%以上且60质量%以下。

[0058] 另外,在炭黑为SRF炭黑的情况下,从防止在施加压缩应力时橡胶层从橡胶金属层叠体溢出以提高密封性的观点出发,相对于橡胶成分100质量份,炭黑的配合量优选为45质量份以上且150质量份以下,更优选为50质量份以上且125质量份以下。

[0059] 在炭黑为SRF炭黑的情况下,从防止在施加压缩应力时橡胶层从橡胶金属层叠体溢出以提高密封性的观点出发,相对于橡胶组合物的总质量,炭黑的配合量优选为30质量%以上且70质量%以下,更优选为35质量%以上且65质量%以下,进一步优选为40质量%以上且60质量%以下。

[0060] 对于橡胶层,通过在金属构件或底漆涂层上涂布了橡胶组合物后使橡胶组合物交

联,由此来设置。橡胶组合物优选含有硫化剂和硫化促进剂。作为硫化剂,例如,可以使用胶体硫A(鹤见化学工业公司制)和商品名“VULNOC(注册商标)R”(4,4'-二硫代二吗啉:大内新兴化学工业公司制)等市售品。硫化剂的配合量例如相对于橡胶成分100质量份为0.1质量份以上且10质量份以下。

[0061] 作为硫化促进剂,可以使用胍系、醛-胺系、醛-氨系、噻唑系、亚磺酰胺系、硫脲系、秋兰姆系、二硫代氨基甲酸酯系及黄原酸酯系等各种含硫硫化促进剂。其中,作为含硫硫化促进剂,优选二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四苄基秋兰姆和N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺等。另外,作为硫化促进剂,可以使用商品名“NOCCELER(注册商标)TBZTD”(二硫化四苄基秋兰姆:大内新兴化学工业公司制)、商品名“NOCCELER(注册商标)CZ-P”(N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺:大内新兴化学工业公司制)和“NOCCELER(注册商标)TT-P”(二硫化四甲基秋兰姆:大内新兴化学工业公司制)等市售品。对于硫化促进剂的配合量,例如相对于橡胶成分100质量份为1质量份以上且20质量份以下。

[0062] 另外,橡胶组合物根据需要也可以包含碳酸钙和二氧化硅等填充剂。作为碳酸钙,可以使用重质碳酸钙和合成碳酸钙等各种碳酸钙。另外,作为碳酸钙,也可以使用商品名“WHITON SB-赤”(重质碳酸钙、备北粉化工业公司制)等市售品。作为碳酸钙的配合量,优选相对于橡胶成分100质量份,例如为10质量份以上且100质量份以下。

[0063] 作为二氧化硅,可以在发挥本发明的效果的范围内使用各种二氧化硅。作为二氧化硅,例如,可以使用下述干式法二氧化硅及湿式法二氧化硅等非晶质二氧化硅,所述干式法二氧化硅通过卤化硅酸或有机硅化合物的热分解法、对将硅砂加热还原而气化得到的氧化硅(SiO)进行空气氧化的方法等来制造,所述湿式法二氧化硅通过硅酸钠的热分解法等来制造。另外,作为二氧化硅,例如,也可以使用商品名“Nipsil(注册商标)E-74P”(Tosoh silica公司制)等市售品。作为二氧化硅的配合量,优选相对于橡胶成分100质量份,例如为5质量份以上且50质量份以下。

[0064] 另外,橡胶组合物根据需要,也可以含有增塑剂、氧化锌等受酸剂、硬脂酸、抗老化剂以及蜡(wax)等在橡胶工业中通常使用的助剂。作为增塑剂,例如,可以举出商品名“ADK CIZER(注册商标)RS107”(ADEKA公司制)等市售品。增塑剂的配合量相对于橡胶成分100质量份,例如为1质量份以上且50质量份以下。

[0065] 作为受酸剂,例如,也可以使用氧化锌(正同化学工业公司制)等市售品。作为硬脂酸,例如,也可以使用商品名“DTST”(Miyoshi油脂公司制)等市售品。另外,作为抗老化剂,例如,也可以使用商品名“NOCRAC(注册商标)810-NA”(2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物:大内新兴化学工业公司制)等市售品。另外,作为蜡,例如,也可以使用商品名“SUNTIGH(注册商标)R”(微晶蜡:精工化学公司制)等市售品。

[0066] 另外,在本实施方式的橡胶金属层叠体中,橡胶层的厚度为80μm以上。由此,橡胶层的100%模量值与厚度的关系为适当的范围,因此即使在压缩应力作用于橡胶金属层叠体的情况下,也能够进一步防止橡胶层从橡胶金属层叠体的溢出,进一步提高密封对象构件的密封性。

[0067] 橡胶层的厚度从进一步提高上述效果的观点出发,优选为200μm以下,更优选为90μm以上且150μm以下,进一步优选为100μm以上且140μm以下。通过使橡胶层的厚度为200μm以下,从而在橡胶金属层叠体中,橡胶层的100%模量值与厚度的关系为适当的范围,并进

一步提高橡胶层的弹性率。其结果,即使在压缩应力作用于橡胶金属层叠体的情况下,也能够进一步防止橡胶层从橡胶金属层叠体的溢出,并进一步提高密封对象构件的密封性。

[0068] ＜橡胶金属层叠体的制造方法＞

[0069] 上述实施方式的橡胶金属层叠体使用不锈钢板等金属构件以及以下橡胶组合物来制造,该橡胶组合物是将橡胶成分及炭黑配合,并根据需要配合硫化剂、硫化促进剂、碳酸钙、二氧化硅、增塑剂和各种助剂,用混合机、捏合机、班伯里混合机等混炼机或开放型辊进行混炼而成的。橡胶金属层叠体通过以下方式来制造,即,在根据需要进行了表面处理的金属构件上隔着粘接层涂布上述橡胶组合物后,例如,在160℃以上且250℃以下、0.5分钟以上且30分钟以下程度的条件下将橡胶组合物硫化而形成橡胶层,由此制造橡胶金属层叠体。橡胶组合物优选以涂布后的橡胶层的厚度为50μm以上且200μm以下的方式进行涂布。需要说明的是,橡胶金属层叠体从防止橡胶的粘合的观点出发,也可以在橡胶层上涂布树脂系和石墨系等涂层剂。

[0070] 将橡胶组合物向金属构件上涂布的涂布方法没有特别限制,只要能够将橡胶组合物涂布在金属构件上即可。橡胶组合物的涂布方法可以举出喷洒法、浸渍法、辊涂法、点胶法等。

[0071] 在制造橡胶组合物时以及在将橡胶组合物向金属构件上涂布时,也可以根据需要在橡胶组合物中添加有机溶液来进行粘度调整。作为有机溶剂,没有特别限制,只要能够将橡胶组合物的粘度调整至所期望的粘度即可。作为有机溶剂,例如,可以举出甲乙酮、甲苯和乙酸乙酯等。这些有机溶剂可以单独地使用1种,也可以并用2种以上。

[0072] 如上述说明那样,根据本实施方式,橡胶层的100％模量值为8.5MPa以上且厚度为80μm以上,因此橡胶层的弹性率适度地提高。由此,橡胶金属层叠体与通过填充材料来提高橡胶层的硬度的情况相比,能够防止密封性的恶化,并且能够确保橡胶层所需的弹性率。其结果,即使在对橡胶金属层叠体施加了压缩应力的情况下,也能够进一步防止橡胶层从橡胶金属层叠体的溢出,因此能够实现密封对象构件的密封性优异的橡胶金属层叠体。另外,在橡胶金属层叠体中,迄今为止通过单纯地提高橡胶的硬度来改善溢出性,但通过着眼于100％模量值进行开发,即使是低硬度也能够改善溢出性,并能够期待密封性的改善。另外,即使不实际制作橡胶金属层叠体,也能够通过100％模量值来预测施加压缩应力时橡胶层的溢出性,因此有助于评价工序的削减。

[0073] 另外,根据其他实施方式,能够得到包括本实施方式的橡胶金属层叠体的垫片。根据本实施方式的垫片,由于橡胶层的100％模量值为8.5MPa以上且厚度为80μm以上,因此橡胶层的弹性率适度地提高。由此,垫片与通过填充材料来提高橡胶层的硬度的情况相比,能够防止密封性的恶化,并且能够确保橡胶层所需的弹性率。其结果,即使在对垫片施加了压缩应力的情况下,也能够进一步防止橡胶层从垫片的溢出,因此能够实现密封对象构件的密封性优异的垫片。

[0074] 实施例

[0075] 以下,基于为了使本发明的效果清楚而作出的实施例,对本发明更详细地进行说明。需要说明的是,本发明不受以下实施例的任何限定。

[0076] 本发明的发明人们制作了上述实施方式的橡胶金属层叠体,并对制作出的橡胶金属层叠体实施压缩试验进行了评价。以下。对本发明的发明人们所调查的内容进行说明。

[0077] (实施例1)

[0078] ＜橡胶的热塑性(TP:Thermo Plastics)评价＞

[0079] 将丁腈橡胶(商品名“Nipol(注册商标)DN3350”、日本ozen公司制)100质量份、炭黑A(中粒热分解(MT:Mdeium Thermal)炭黑:商品名“THERMAX(注册商标)N990LSR”、Cancarb公司制)151质量份、氧化锌(正同化学工业公司制)5质量份、硬脂酸(商品名“DTST”、miyoshi油脂公司制)1质量份、抗老化剂(2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物:商品名“NOCRAC(注册商标)810-NA”、大内新兴化学工业公司制)2质量份、微晶蜡(商品名“SUNTIGH(注册商标)R”、精工化学公司制)2质量份、硫化剂A(胶体硫A、鹤见化学工业公司制)1.5质量份、硫化剂B(4,4’-二硫代二吗啉:商品名“VULNOC(注册商标)R”、大内新兴化学工业公司制)1质量份、硫化促进剂A(二硫化四苄基秋兰姆:商品名“NOCCELER(注册商标)TBZTD”、大内新兴化学工业公司制)5质量份、以及硫化促进剂B(N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺:商品名“NOCCELER(注册商标)CZ-P”、大内新兴化学工业公司制)4质量份用捏合机和开放型辊混炼而得到橡胶组合物。接下来,将橡胶组合物在170℃的温度下加压8分钟进行硫化,从而制作出厚度2mm的橡胶密封件。基于JIS K6253对所得到的橡胶密封件的硬度进行测定,基于JIS K6251对100％模量值、拉伸强度和伸长率进行测定。

[0080] ＜压缩试验评价用样本的制作＞

[0081] 在利用磷酸锌处理剂进行了表面处理的厚度400μm的冷轧钢板(SPCC:Steel Plate Cold Commercia)上,涂布粘接剂使其厚度为3μm,并在室温下使其干燥,该粘接剂是用甲乙酮440质量份和甲醇110质量份的有机溶剂对酚醛树脂(商品名“SIXON(注册商标)715A、ROHM AND HAAS公司制”97质量份和商品名“SIXON(注册商标)715N、ROHM AND HAAS公司制”3质量份)100质量份进行稀释而得到的。接下来,使上述热塑性评价中使用的配合的橡胶组合物溶解于有机溶剂并将粘度调整至1000～10000mPa·s程度,进而,涂布在冷轧钢板(涂布有酚醛树脂)上使固化后的橡胶层的厚度为120μm后,用200℃的烘炉硫化3分钟,从而制作出橡胶金属层叠体的压缩试验评价用样本。此处,也可以根据需要设置粘接防止层。针对制作出的压缩试验评价用样本,通过下述评价方法进行评价。结果在下述表1中示出。

[0082] ＜压缩试验(溢出性)评价＞

[0083] 在橡胶金属层叠体的压缩试验评价用样本的橡胶层上,将形成为环状的凸型形状的模具在100℃、压力150MPa的条件下按压5分钟,然后,基于下述基准评价橡胶层的状态。

[0084] 5分:无金属的露出,也几乎未确认有橡胶的流动。

[0085] 4分:无金属的露出,橡胶的流动也为少量。

[0086] 3分:橡胶的流动产生不少,但是未达到金属露出。

[0087] 2分:橡胶的流动大,但是金属的露出少。

[0088] 1分:橡胶的流动大、且金属露出大。

[0089] (实施例2)

[0090] 除了代替炭黑A而使用炭黑B(SRF炭黑:商品名“HTC#SS”、Nippon Steel Carbon公司制)104质量份以外,与实施例1同样地制作了橡胶金属层叠体的压缩试验评价用样本并进行了评价。结果在下述表1中示出。

[0091] (实施例3)

[0092] 除了使橡胶层的厚度为80μm以外,与实施例2同样地制作了橡胶金属层叠体的压

缩试验评价用样本并进行了评价。结果在下述表1中示出。

[0093] (实施例4)

[0094] 除了使橡胶层的厚度为140μm以外,与实施例2同样地制作了橡胶金属层叠体的压缩试验评价用样本并进行了评价。结果在下述表1中示出。

[0095] (实施例5)

[0096] 除了代替炭黑A而使用炭黑C(中补强性(SRF:Semi-Reinforcing Furnace)炭黑:商品名“ASAHI#50HG”、Asahi Carbon公司制)56质量份以外,与实施例1同样地制作了橡胶金属层叠体的压缩试验评价用样本并进行了评价。结果在下述表1中示出。

[0097] (实施例6)

[0098] 除了代替炭黑A而使用炭黑C90质量份以外,与实施例1同样地制作了橡胶金属层叠体的压缩试验评价用样本并进行了评价。结果在下述表1中示出。

[0099] (实施例7)

[0100] 除了使炭黑A的配合量为181质量份、以及使用增塑剂(商品名“ADK CIZER(注册商标)RS107”、ADEKA公司制)10质量份以外,与实施例1同样地制作了橡胶金属层叠体的压缩试验评价用样本并进行了评价。结果在下述表1中示出。

[0101] (实施例8)

[0102] 除了使炭黑A的配合量为40质量份、使用炭黑B 60质量份、使用碳酸钙(商品名“WHITON SB-赤”、备北粉化工业公司制)60质量份、使用二氧化硅(商品名“Nipsil(注册商标)E-74P”、Tosoh silica公司制)30质量份、以及不使用硫化剂B以外,与实施例1同样地制作了橡胶金属层叠体的压缩试验评价用样本并进行了评价。结果在下述表1中示出。

[0103] (比较例1)

[0104] 除了使炭黑A的配合量为45质量份以外,与实施例1同样地制作了橡胶金属层叠体的压缩试验评价用样本并进行了评价。结果在下述表1中示出。

[0105] (比较例2)

[0106] 除了使炭黑A的配合量为90质量份以外,与实施例1同样地制作了橡胶金属层叠体的压缩试验评价用样本并进行了评价。结果在下述表1中示出。

[0107] (比较例3)

[0108] 除了使炭黑B的配合量为31质量份以外,与实施例2同样地制作了橡胶金属层叠体的压缩试验评价用样本并进行了评价。结果在下述表1中示出。

[0109] (比较例4)

[0110] 除了使炭黑C的配合量为30质量份以外,与实施例5同样地制作了橡胶金属层叠体的压缩试验评价用样本并进行了评价。结果在下述表1中示出。

[0111] (比较例5)

[0112] 除了使炭黑A的配合量为60质量份、使用炭黑B 40质量份、以及使用碳酸钙(商品名“WHITON SB-赤”、备北粉化工业公司制)60质量份以外,与实施例1同样地制作了橡胶金属层叠体的压缩试验评价用样本并进行了评价。结果在下述表1中示出。

[0113] [表1]

[0114]

	实施例								比较例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
橡胶层的厚度（μm）	120	120	80	140	120	120	120	120	120	120	120	120	120
NBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
炭黑A	151						181	40	45	90			60
炭黑B		104	104	104				60			31		40
炭黑C					58	90						30	
碳酸钙								60					60
二氧化硅								30					
增塑剂							10						
氧化锌	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
抗老化剂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
蜡	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫化剂A	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫化剂B	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1
硫化促进剂A	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硫化促进剂B	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
合计	272.5	225.5	225.5	225.5	177.5	211.5	312.5	310.5	166.5	211.5	152.5	151.5	281.5
100%模量值（MPa）	12.6	18.8	18.8	18.8	8.6	19.3	11.0	10.4	3.0	6.2	3.5	4.0	6.9
伸长率（%）	170	150	150	150	250	170	140	170	240	240	250	260	230
硬度（points）	85	86	86	86	77	85	84	89	65	75	65	67	84
拉伸强度（MPa）	14.6	22.6	22.6	22.6	18.8	23.7	12.2	12.6	9.69	13.9	11.6	13.4	12.3
溢出性评分	5	5	5	5	4	5	5	4	2	3	1	2	3
判定	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	×	×	×	×	×

[0115] 上述表1中的各成分的详情如下所述。

[0116] NBR:丁腈橡胶(中高丁腈(结合丙烯腈含量31％以上且小于36％):商品名“Nipol(注册商标)DN3350”、日本ozen公司制)

[0117] 炭黑A:中粒热分解(MT:Mdeium Thermal)炭黑(商品名“THERMAX(注册商标)N990 LSR”、Cancarb公司制)

[0118] 炭黑B:中补强性(SRF:Semi-Reinforcing Furnace)炭黑(商品名“HTC#SS”、Nippon Steel Carbon公司制)

[0119] 炭黑C:SRF炭黑(商品名“ASAHI#50HG”、Asahi Carbon公司制)

[0120] 碳酸钙:商品名“WHITON SB-赤”(备北粉化工业公司制)

[0121] 二氧化硅:商品名“Nipsil(注册商标)E-74P”(Tosoh silica公司制)

[0122] 增塑剂:商品名”ADK CIZER(注册商标)RS107”(ADEKA公司制)

[0123] 氧化锌:(正同化学工业公司制)

[0124] 硬脂酸:商品名“DTST”(Miyoshi油脂公司制)

[0125] 抗老化剂:2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物(商品名“NOCRAC(注册商标)810-NA”、大内新兴化学工业公司制)

[0126] 蜡:微晶蜡(商品名“SUNTIGH(注册商标)R”、精工化学公司制)

[0127] 硫化剂A:胶体硫A(鹤见化学工业公司制)

[0128] 硫化剂B:4,4’-二硫代二吗啉(商品名“VULNOC(注册商标)R”、大内新兴化学工业公司制)

[0129] 硫化促进剂A:二硫化四苄基秋兰姆(商品名“NOCCELER(注册商标)TBZTD”、大内新

兴化学工业公司制)

[0130] 硫化促进剂B:N-环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺(商品名“NOCCELER(注册商标)CZ-P”、大内新兴化学工业公司制)

[0131] 由表1可知,根据本实施方式的橡胶金属层叠体,由于橡胶层的100%模量值为8.5MPa以上,因此压缩试验中的橡胶的流动比较少,且溢出性评价的评分均为4分以上(实施例1~实施例8)。另外,对于炭黑而言,无论使用中粒热分解炭黑和中补强性炭黑中的哪一种,溢出性评分都均为4分以上(实施例1~实施例6)。另外,即使将橡胶层的厚度变更为80μm,在压缩试验中也几乎未确认有橡胶的流动,且溢出性评价的评分为5分(实施例3)。而且,即使将橡胶层的厚度变更为140μm,在压缩试验中也几乎未确认有橡胶的流动,且溢出性评价的评分为5分(实施例4)。另外,在配合了增塑剂的情况下,也由于橡胶层的100%模量值为8.5MPa以上,而在压缩试验中几乎未确认有橡胶的流动,且溢出性评价的评分为5分(实施例7)。而且,在配合了碳酸钙和二氧化硅的情况下,也在橡胶层的100%模量值为8.5MPa以上时,压缩试验中的橡胶的流动比较少,且溢出性评价的评分为4分(实施例8)。

[0132] 与此相对,可知在橡胶层的100%模量值小于8.5MPa的情况下,压缩试验中的橡胶的流动均大,且溢出性评价的评分为1分~3分(比较例1~比较例5)。

[0133] 基于以上结果可知,根据本实施方式,通过使橡胶层的100%模量值为8.5MPa以上,并且使橡胶层的厚度为80μm以上,从而即使在压缩应力作用于橡胶金属层叠体的情况下,也能够防止橡胶层的溢出,提高橡胶金属层叠体的密封性。

[0134] 产业上的可利用性

[0135] 如以上说明那样,根据本实施方式,具有如下效果,即,能够实现一种能够防止在施加压缩应力时橡胶层的溢出、密封对象构件的密封性优异的橡胶金属层叠体和垫片,本实施方式的橡胶金属层叠体和垫片特别适宜用于气缸盖垫片等各种垫片等。另外,作为垫片以外的用途,这样的橡胶金属层叠体还可以应用于压缩机、水泵、马达、电池、动力控制单元、变换器壳体等。

[0136] 以上,对本发明的一实施方式进行了说明,但本发明的本实施方式并不被本实施方式的内容限定。另外,在上述构成要素中,包含本领域技术人员容易想到的要素、实质上相同的要素、所谓的均等的范围的要素。而且,上述的构成要素可以进行适当组合。而且,在不脱离上述实施方式的主旨的范围内,能够进行构成要素的各种省略、置换或变更。