

公 告 本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92102499

※ 申請日期： 92-08-15

※IPC 分類：C09J 123/28

C08L 61/14

壹、發明名稱：(中文/英文)

用於接合經過氧化物硬化之彈性體的酚黏著劑

PHENOLIC ADHESIVES FOR BONDING PEROXIDE-CURED ELASTOMERS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商·羅德公司/LORD CORPORATION

代表人：(中文/英文)

詹姆斯 W. 萊特/James W. Wright

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國北卡羅萊納州凱瑞市羅德道 111 號/111 Lord Drive, Cary, NC 27512-8012, USA

國 籍：(中文/英文)

美 國/USA

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1.道格拉斯 H. 摩瑞伊/Douglas H. Mowrey

2.傑尼斯 A. 葛蘭特/Janyce A. Grenet

住居所地址：(中文/英文)

1.美國賓州堤圖斯維勒·春天丘道 707 號

707 Spring Hill Drive, Titusville, PA 16354, USA

2.美國賓州史東尼波羅·郵政信箱 533 號

PO Box 533, Stoneboro, PA 16153, USA

國 籍：(中文/英文)

1.2.美 國/USA

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美 國；2002,08,16；10/222,545

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於用於使經過氧化物硬化之彈性體接合至基材之黏著劑，其中，接合係於彈性體硬化期間發生。更特別地，本發明係有關於水性或以溶劑為主之黏著劑組成物，包含馬來醯亞胺硬化劑、成膜劑、酸清除劑及矽酸鹽。

【先前技術】

10 發明背景

於包含使彈性體基材接合至表面(諸如，金屬表面)之應用，黏著劑需展現對彈性體基材之親合力及擁有抵抗因各種不同試劑(例如，於升高溫度時曝露於侵略性流體或腐蝕性材料)而降解的能力(統稱為”環境抗性”)。

15 於有關於使橡膠接合至金屬之黏著劑(RTM)的文獻中，下列黏著劑，諸如，有機矽烷、分散劑、黏著促進樹脂，諸如，酚甲醛，交聯劑，諸如，亞硝基苯及馬來醯亞胺化合物、碳黑、矽石、碳酸鈣、金屬(Al、Ca、Zn、Mg、Pb、Za)之氧化物，及鋇鹽(例如，鋁酸鋇)及無機及/或有
20 機酸之鉛鹽(例如，鹼性鉛碳酸鹽)。鉛化合物之使用被廣泛實施於RTM黏著劑，因為此等材料賦予經硬化彈性體與金屬間之基本耐熱性及耐腐蝕性。作為RTM黏著劑中之添加劑的鉛化合物連同鹵化聚合物提供酸清除特性及/或耐腐蝕性。由於政府及產業對於使用不含有生物累積組份

之黏著材料的增加需求。傳統之橡膠-金屬之黏著劑需要有效量之鉛化合物及硒以提供基本之耐熱性及耐腐蝕性。所欲者係提供於硬化處理期間使橡膠接合至金屬之含有少於1000 ppm非所欲組份(諸如，含鉛及硒之化合物)且同時

5 提供可相比擬之耐熱性及耐腐蝕性之黏著劑。

各種用以接合彈性體材料之以溶劑為主及以水性為主之黏著劑已以用以獲得用於接合彈性體基材之最終水性黏著劑之持續努力而發展。例如，美國專利第4,167,500號案描述一種水性黏著劑組成物，其含有水可分散之諾沃拉克

10 酚樹脂、伸甲基供體(諸如，乙縮醛同聚物或乙縮醛共聚物)，及水。所述酚樹脂主要係自間苯二酚及烷基酚(諸如，對-壬基酚)衍生，即使各種其它聚羥基酚被述及，諸如，均苯三酚及焦倍酚。

美國專利第4,483,962號案描述一種至少一2,3-二鹵基-1,3-丁二烯單體、至少一單烯基芳香族烷基鹵化物單體及至少一烯烴不飽和單體之乳化聚合三元聚合物的膠乳。此三元聚合物膠乳使用表面活性劑，諸如，陰離子性表面活性劑或陰離子性表面活性劑及非陰離子性表面活性劑之混合物。

15

美國專利第4,988,753號案描述一種水性接合組成物，含有(1)氯磺酸鹽化之聚乙烯及氯乙烯/亞氯乙烯/丙烯酸之共聚物的混合物，(2)有機聚亞硝基化合物，及(3)選自二烯丙基丙烯醯胺及伸苯基雙馬來酸醯亞胺之共反應化合物。此黏著組成物亦可選擇性含有黏著促進劑、填料及加

20

工助劑。

美國專利第5,036,122號案描述一種水性黏著組成物，其係經聚合共軛之二烯的膠乳、聚-C-亞硝基化合物及馬來醯亞胺化合物(例如，雙馬來醯亞胺)之摻合物。

5 例如，美國專利第3,258,388號案探討使聚-C-亞硝基芳香族化合物併於傳統之橡膠-金屬黏著劑內以改良結合性。可併入此等化合物之傳統黏著劑包含含有熱固化縮合聚合物；極性乙烯不飽和材料之聚合物及共聚物；鹵化橡膠；及聚異氰酸酯之組成物。

10 美國專利第3,282,883號案揭示一種黏著組成物，其包含二亞硝基苯、氯磺酸鹽化之聚乙烯，及鄰烷氧基芳基二異氰酸酯。此組成物係藉由使此等組份溶解及/或分散於有機溶劑內而製得。此組成物係用於接合天然及合成之橡膠，諸如，乙烯-丙烯-非共軛二烯之三元聚合物、氯丁橡
15 膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、丁基橡膠、鹵丁基橡膠、丁二烯-丙烯腈、鹵磺酸鹽化聚乙烯橡膠、聚氨基甲酸酯橡膠，及聚丙烯酸酯橡膠。此等橡膠可與其本身或其它基材(諸如，金屬)摻合。

美國專利第3,824,217號案揭示使脰化合物與過量聚異
20 氰酸酯化合物混合，如此，所有脰基與異氰酸酯反應。形成之化合物可用於用以使橡膠與上底漆之金屬基材接合之組成物。

美國專利第3,830,784號案揭示一種黏著組成物，其含有聚-C-亞硝基芳香族化合物、室溫或更大溫度具反應性之

聚異氰酸酯，及酸性含鹵素之聚合物。此組成物係藉由使酸性含鹵素之聚合物及芳香族聚異氰酸酯溶解於有機溶劑而製得，且聚-c-亞硝基芳香族化合物係分散於形成之溶液。形成之組成物係庫存安定，且於其硬化期間於基材與
5 彈性體間形成強的黏著接合。

美國專利第4,581,092號案揭示一種用以接合經硬化橡膠之可冷硬化的黏著系統。此系統特別係用於在橡膠帶材或片材間產生耐久性接縫。此黏著組成物含有丁基橡膠、聚異氰酸酯化合物，及亞硝基化合物及脞化合物之至少一
10 者，且脞化合物需要氧化劑之額外存在。DE 22 28 544號案描述一種用以藉由使橡膠混合物硬化至金屬或其它安定基材上而製造複合物之接合劑。除氯磺酸鹽化之聚乙烯、氯化橡膠、聚異氰酸酯及酚樹脂外，接合劑亦含有以溶液內之懸浮液形式的二亞硝基苯。

15 Mowrey等人之美國專利第5,354,805號案揭示一種用於使腈橡膠接合至金屬表面之單一塗覆黏著組成物，其包含氯磺酸鹽化之聚乙烯膠乳、聚羥基酚諾沃拉克樹脂共聚物，及高分子量醛聚合物，其中，酚樹脂共聚物係藉由使單羥基及/或二羥基之芳香族化合物(作為第一酚組份)與三
20 羥基芳香族化合物(作為第二酚組份)，及甲醛源於足以產生酚樹脂共聚物之反應條件下結合而製得，其中，高分子量醛聚合物係選自乙縮醛同聚物、乙縮醛共聚物、 γ -聚氧伸甲基醚所組成之族群。

習知技藝之用以使以硫硬化之可硬化彈性體接合之黏

著組成物料(其中，接合係於硬化期間發生)建議作為基本組份之二亞硝基化合物、脞化合物、聚異氰酸酯化合物及氧化劑之一或多者。此等組份之毒性造成處理及安全問題。當接合經過氧化物硬化之彈性體時，已發現二亞硝基化合物(例如，聚-C-亞硝基)(特別是聚(對-二亞硝基苯(聚DNB)或對-二亞硝基苯(DNB))於使彈性體硬化所遭受之溫度時昇華。

美國專利第6,132,870號案揭示一種強化複合物，其包含低不飽和度之彈性體、強化纖維、使彈性體接合至經塗覆之強化纖維的黏著組成物，其包含鹵化聚烯烴、亞硝基化合物、馬來醯亞胺，馬來醯亞胺係以鹵化聚烯烴之至少50重量%之量存在。

美國專利第5,200,455號案揭示一種水性底漆組成物。此底漆需要防護層黏著劑。此底漆包含以聚乙烯基醇安定之水性酚諾沃拉克或甲階酚醛樹脂分散液、氯磺酸鹽化聚乙烯之膠乳及金屬氧化物。含有相似於美國專利第5,200,455號案所教示者之酚樹脂的可購得底漆已係商業上可接受。例示之底漆塗覆黏著劑係利用以每莫耳雙酚A-具有2至約3.75莫耳之甲醛之F/P比例(醛/酚)之雙酚-A為主之BKUA-2370酚樹脂。作為底漆塗覆物-防護層黏著系統，現今市場上可得之產物被觀察通過某些性能目標，但水泥-與-金屬之黏著毀壞被觀察係於長期之多應力試劑中發生。改良係產業上重要的。

因此，仍需要簡單、安全、穩定及能有效使以過氧化

物硬化之彈性體接合至基材(特別是金屬及玻璃基材)之新穎黏著組成物。有效黏著劑於傳統剝離試劑中具有高的橡膠滯留，及良好之耐預烘烤性。

【發明內容】

5 發明概要

本發明係一種單一塗覆之水性黏著組成物，其於接合經硫硬化之彈性體係差的，但發現特別有利於接合經過氧化物彈性體，因為使用依據本發明之黏著劑的經接合之經過氧化物硬化的彈性體展現環境抗性、經過氧化物硬化之橡膠與基材(特別是金屬基材)間之橡膠撕裂接合。本發明亦有關於經黏著劑接合之物件，其包含經過氧化物硬化之彈性體、黏著劑及基材，其中，接合作用展現於接合毀壞之高度橡膠滯留、高剝離強度，及環境抗性之黏著接合。此黏著劑係實質上無亞硝基化合物，且基本上係由水性載體及酚-醛縮合物與以PVOH分散之醚化雙-酚加成物分散液之混合物所組成。於另一方法，水性載體及酚-醛縮合物與以PVOH分散之醚化雙-酚加成物分散液之混合物係與成膜聚合物及酸清除劑結合。本發明之物件係一種經接合之物件，其包含接合至基材之經過氧化物硬化之彈性體，且作為彈性體及基材間之單一有機接合層，黏著劑層選擇性地包含沈澱之矽石、包含酚-醛甲階酚醛樹脂、以水性保護性膠體分散之醚化雙酚加成物的接合劑，且其中，該黏著劑展現其間具該黏著劑之該經過氧化物硬化之彈性體與基材之硬化間之橡膠撕裂接合。

於本發明之特定方面，提供橡膠與金屬之黏著系統，其含有少於約1000 ppm之鉛且基本上由氯磺酸鹽化之聚乙烯及/或氯化天然橡膠、色料、矽石、磷酸鋅，及酚-醛縮合物及醚化雙酚醛加成物之PVOH分散液。

- 5 本發明另外係有關於一種使過氧化物可硬化之彈性體接合至金屬表面之方法，包含以單一層之上述黏著組成物塗覆基材，乾燥此黏著組成物，使經過氧化物固化之彈性體施用至黏著劑層，及以熱及/或壓力硬化此組件。

10 本發明亦係有關於黏著組成物，及製造複合物件，包含以此黏著組成物接合至基材之經過氧化物硬化之彈性體。

於另一方面，本發明另外係有關於一種使過氧化物可硬化之彈性體接合至金屬表面之方法，藉此，基材係以黏著組成物塗覆，乾燥此黏著組成物塗覆物，使經過氧化物
15 固化之彈性體施用至黏著組成物塗覆物，及以熱及/或壓力硬化此組件。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

20 藉由本發明接合之過氧化物可硬化之橡膠基材係傳統之可硬化橡膠，其需含有過氧化物作為硬化劑。雖然於數種特殊例子中硫硬化組份及過氧化物硬化組份皆可存在，但需於依據本發明接合之彈性體中存在過氧化物硬化劑。本發明之黏著組成物已被發現當接合經過氧化物硬化之彈性體時具有驚人之強烈接合特性。此等彈性體被認為係難

以接合至基材，特別是金屬基材。

驚人地，已發現本發明之黏著組成物提供與於數種特殊實施例中配製、廣泛可得且超出此揭露範圍之經過氧化物硬化的彈性體材料之優異黏著。此間作為依據本發明接合之可硬化橡膠的經過氧化物硬化之橡膠的例子包含下列：

共軛二烯化合物(諸如，異戊間二烯、丁二烯及氯丁二烯)之同聚物。例子包含聚異戊間二烯橡膠(IR)、聚丁二烯橡膠(BR)、天然橡膠(NR)及聚氯丁二烯橡膠。

10 共軛二烯與乙烯基化合物(諸如，苯乙烯、丙烯腈、乙烯基吡啶、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸烷酯，及甲基丙烯酸烷酯)之共聚物。例子包含苯乙烯-丁二烯之共聚物橡膠(SBR)、乙烯基吡啶丁二烯苯乙烯共聚物橡膠、丙烯腈丁二烯共聚物橡膠(NBR)、氫化丙烯腈丁二烯共聚物橡膠(HNBR)。

經ZSC硬化之氫化腈-丁二烯橡膠、丙烯酸-丁二烯共聚物橡膠、甲基丙烯酸丁二烯共聚物橡膠、丙烯酸甲酯丁二烯共聚物橡膠，及甲基丙烯酸甲酯丁二烯共聚物橡膠。

20 烯烴與非共軛二烯之共聚物。例子包含EPDM橡膠，諸如，乙烯-丙烯-環戊二烯之三元聚合物、乙烯-丙烯-5-乙叉基-2-降冰片烯之三元聚合物，及乙烯-丙烯-1,4-己二烯之三元聚合物。

黏著膜成形劑

於某些實施例中，成膜聚合物被使用。“成膜劑”一辭

於此被使用時係指會形成膜且配製時會濕潤基材，水性載劑被乾燥移除時其會形成連續膜之聚合物質。於水性實施例，成膜劑係分散於水中。

較佳成膜劑係含鹵素之聚合物，其包含後鹵化天然橡膠及/或合成加成聚合鹵化彈性體。鹵化彈性體中使用之鹵素一般係氯或溴，即使氟亦可被使用。鹵素原子之組合亦可被使用，於此情況，含鹵素之聚合物彈性體具有多於一個於其上取代之鹵素。例示之合成成膜劑係含鹵素之聚烯烴彈性體。其製造係此項技藝已知且許多型式可購得。

10 代表性之含鹵素聚烯烴彈性體不受限地包含氯化天然橡膠、氯化聚氯丁二烯、氯化聚丁二烯、氯化丁二烯-苯乙烯共聚物、氯化乙烯丙烯共聚物、氯化乙烯/丙烯/非共軛二烯三元聚合物、氯化聚乙烯、氯磺酸鹽化之聚乙烯、 α -氯丙烯腈及2,3-二氯-1,3-丁二烯之共聚物、溴化聚(2,3-二

15 氯-1,3-丁二烯)、 α -鹵基丙烯腈及2,3-二氯-1,3-丁二烯之共聚物、氯化聚(氯乙烯)、氯乙烯-亞氯乙烯-丙烯酸酯或丙烯酸之三元聚合物等，包含此等含鹵素彈性體之混合物。

例示之成膜劑混合物係氯磺酸鹽化之聚乙烯及氯化天然橡膠。因此，天然及合成彈性體之實質上任何已知含鹵素衍生物較佳被用於本發明之實施，包含鹵化及非鹵化之彈性體的混合物。單獨或與氯化天然橡膠結合之氯磺酸鹽化聚乙烯彈性體係最佳之混合式含鹵素之成膜劑。氯磺酸鹽化聚乙烯可購自E. I. Du Pont de Nemours & Co.之商標

名為HYPALON®者。

若氯磺酸鹽化聚乙烯(CPE)被作為主要成膜劑，氯含量需大於約60%，且CPE分子量大於約500。此等氯含量可藉由美國專利第5,534,991號案教示之包含使高表面積聚烯
5 烴顆粒於水性介質內分散及氯化之方法而獲得。

氯化天然橡膠係較佳之成膜劑，且數種等級可購自Bayer Aktiengesellschaft之商標名為PERGUT®者。

氯磺酸鹽化聚乙烯膠乳具有約50,000-150,000(較佳係約60,000-120,000)範圍之分子量。氯磺酸鹽化聚乙烯之氯
10 含量典型上係約20-50重量%，較佳係約25至45重量%，而硫含量典型上係約0.5至2(較佳係約1.0至1.5)%之範圍。

於含有成膜劑之實施例，較佳之鹵化聚烯烴典型上係以約5.0至40.0(較佳係約10.0至20.0)重量%(以黏著劑之乾燥重量基準計)範圍之含量使用。

15 本發明之鹵化聚烯烴膠乳可依據此項技藝已知之方法製得，諸如，藉由使鹵化聚烯烴溶於溶劑及添加表面活性劑至形成之溶液。然後，水可於高剪切下添加至此溶液以使聚合物乳化。然後，溶劑被汽提以獲得具有約10至60(較佳係25至50)重量%之總固體含量之膠乳。膠乳亦可藉由
20 化乙烯不飽和單體之乳化聚合反應製得。

以溶劑混合物或膠乳而使用氯化天然橡膠於形成本發明黏著劑係最佳，因為一般而言其它型式之橡膠，鹵化及非鹵化等，不會形成良好之預烘烤性質。因此，其它型式之橡膠係較不佳之成膜劑。鹵化或較佳係氯化之天然橡膠

的水性分散液係藉由傳統用以製造水性分散液之技術製得。可被使用之適當方法及氯化天然橡膠之例子係如美國專利第3,968,067；4,070,825；4,145,816；4,243,566；及6,103,786號案所示；每一專利案之全部揭示內容在此被併入以供參考之用。一般，各種不同方法包含使彈性體溶於有機溶劑，其後藉由表面活性劑之助形成其以水為主之分散液。任何剩餘溶劑可藉由蒸氣汽提而移除。氯化天然橡膠其內一般含有約60%至約75%且所欲者係約65%至約68%(以重量計)之氯，其係以天然橡膠總重量為基準計。

5 氯化天然橡膠膠乳一般含有約25至約75(且所欲係約40至60)重量%之固體。成膜劑聚合物之量(以乾燥重量為基準計)一般範圍係黏著劑之約1至約50重量%，較佳係5至40重量%。

水性接合劑

15 水性接合劑係分散於保護性膠體之酚-醛縮合物及醚化雙酚-醛加成物之混合物的膠體分散液。各種不同型式之酚及/或經取代之酚可作為接合劑之酚醛甲階酚醛樹脂組份之起始材料。

20 “酚化合物”意指包含至少一附接至芳香族環之碳原子之羥基官能基之化合物。例示之酚化合物包含未經取代之酚本身、經取代之酚(諸如，烷基化之酚)及多羥基酚，及羥基取代之多環芳香族化物。例示之烷基化酚包含甲基酚(亦稱為甲酚)、二甲基酚(亦稱為二甲苯酚)、2-乙基酚、苯基酚及第三丁基酚；及多羥基酚，包含1,3-苯二醇(亦稱為

間苯二酚)、1,2-苯二醇(亦稱為焦兒茶酚)、1,4-苯二醇(亦稱為氫醌)、1,2,3-苯三醇(亦稱為焦棓酚)、1,3,5-苯三醇及4-第三丁基-1,2-苯二醇(亦稱為第三丁基兒茶酚)。未經取代之酚提供三個用於取代而於環上形成最高達三個烷基醇

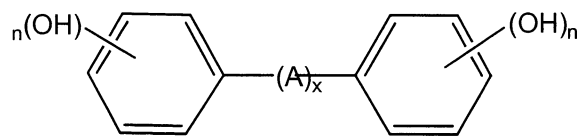
5 部份之活性位置(二鄰位及一對位)。任一位置上經取代之酚分子(諸如, 鄰-或對-甲酚)提供二個活性位置等等, 且其係已知。

適於與酚材料縮合之醛包含甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、正戊醛、己醛、庚醛, 及具有最高達約8個碳數之直

10 鏈醛。甲醛係較佳之醛。酚縮合物樹脂內之醛(例如, 甲醛)對芳香族醇(例如, 酚)之莫耳比例("F/P比例")係約1與約2之間, 更佳係約1.1與約1.7之間, 且最佳係約1.2與約1.5之間。F/P比例係以"每一芳香族環"為基準計算。

包含於依據本發明之接合劑內之酚與雙酚化合物之加

15 成物係以任何化合物為主, 統稱"雙酚", 其具有下列結構:



其中, A係具有1至13個碳原子之二價脂族、環脂族或芳香族基, 或硫基、氧基、羰基、磺醯基或磺醯基。A選擇性係以一或更多個氯或氟原子取代, x係0或1, n係1或2; OH

20 基係於任何位置附接, 且每一芳香族環可選擇性地以至少一個C1-C8烷基、氯、氟、溴、羧基或醯基(-COR)取代, 其中, R係H或C₁-C₈烷基, 或環烷基。起始材料之例子不受限地包含 2,2'-雙(3-溴-4-羥基苯基)-丙烷、2,2'-雙(3,5-

二氯-4-羥基苯基)丙烷、2,2'-雙(3-氯-4-羥基苯基)丙烷、雙(4-羥基苯基)-甲烷、雙(4-羥基苯基)砒、雙(4-羥基苯基)硫化物等。最佳雙酚係2,2'-雙(4-羥基苯基)丙烷(亦稱為4,4'-異亞丙基雙酚(雙酚A))及雙(4-羥基苯基)甲烷(亦稱為4,4'-亞甲基雙酚(雙酚F))。

雙酚化合物酚之反應產物係混合物。平均1與約3.5個烷基醇基於雙酚醛加成物內提供。較佳地，平均1.75-2.75個甲基醇基被提供。自雙-A形成之加成物的特殊例子包含2-甲基醇-4,4'-異亞丙基-二酚；2,2'-二甲基醇-4,4'-異亞丙基-二酚；6-甲基醇-4,4'-異亞丙基-二酚；6,6'-二甲基醇-4,4'-異亞丙基-二酚；2,6'-二甲基醇-4,4'-異亞丙基-二酚；2,6,2'-三甲基醇-4,4'-異亞丙基-二酚；2,6,6'-三甲基醇-4,4'-異亞丙基-二酚；及2,6,2',6'-四甲基醇-4,4'-異亞丙基-二酚。此加成物係以使用傳統方法之任何傳統方式醚化。較佳之醇係至少C₄且包含具有不多於約8個碳原子之直鏈醇，例如，各種丁醇、戊醇、己醇、庚醇，及辛醇。更佳之醇包含正丁醇、正戊醇，或正己醇。較佳之醚化雙酚加成物可購自喬治亞州亞特蘭大市喬治亞-太平洋樹脂公司。一例示之加成物可於GP-7550®樹脂(於正丁醇內60%)發現。

保護性膠體係以2%至約8%(以接合劑之乾燥固體為基準計)使用，以穩定醚化雙酚加成物之分散液，其係於鹼催化烷基醇轉化後被添加至酚甲階酚醛樹脂。此三組份可於約65°C-75°C時藉由充分能量直接結合及混合以形成均一分散液。保護性膠體包含合成材料，諸如，聚(乙烯基

醇)及部份水解之聚(乙酸乙烯酯)，半合成材料，諸如，水溶性纖維素醚，特別是羥基甲基纖維素鈉及甲基纖維素，及天然材料，諸如，蔬菜膠、蛋白質及澱粉，特別是瓜耳膠、海藻膠、角叉菜膠、阿拉伯樹膠、龍鬚膠及膠澱粉。

- 5 本發明將更詳細地對使用PVOH之保護性膠體的最佳實施例作描述。

較佳之聚乙基醇保護性膠體係一種具有紡30,000及約50,000間之分子量及至少約85%水解度之聚乙基醇水溶液。具有相對較低水解度之高分子量等級造成較高黏度之較小顆粒尺寸之分散液。黏度及顆粒尺寸之所欲平衡係藉由嘗試錯誤法輕易決定。廣範圍分子量及水解度之產物可自Air Products & Chemicals公司獲得。具約31,000-50,000之分子量及約87-89%之水解度的PVOH係極度適合。醚化雙酚加成物係於高剪切攪拌下與保護性膠體及選擇性之醇稀釋劑混合。

10
15

水性PVOH-酚分散液係於傳統條件下使用催化劑(諸如，六伸甲基四胺或其它普遍用於催化酚與甲醛之反應的催化劑)而形成。最後混合物可藉由水性PVOH溶液逐漸添加至二酚甲階酚醛樹脂及有機共溶劑之熱混合物而製得。

20 裝設用於降低顆粒尺寸之高速分散刀刀及用於摻合高黏度流體之行星式刀刀之Ross®PD混合器係適合。起始之油包水分散液最後係轉換成水包油分散液，且圍繞本發明之處

理條件有助於控制最後產物之顆粒尺寸。

具有1至約3.5之甲基醇官能性的醚化雙酚係以10重量

份至55重量份(以固體為基準計)與90至45重量份親水性酚甲階酚醛樹脂存在於硬化劑混合物內。更佳地，20重量份至40重量份之醚化雙酚與80至60重量份之親水性酚甲階酚醛樹脂混合。

- 5 可與水溶混之共溶劑可被用於接合劑以促進親水性酚縮合物及醚化雙酚醛加成物之摻合。可與水溶混之共溶劑包含接合劑之約0.01重量%至約10重量%範圍內之含量的二甘醇丁基醚、2-丁氧基乙醇。於一例示接合劑中，以乾燥重量為基準，157份之酚-甲醛甲階酚醛樹脂、37份之丁
- 10 基化雙A-甲醛加成物及7份之PVOH(以20%之水性分散液)被混合而形成穩定之水性分散液。含有酚-甲醛甲階酚醛樹脂、丁基化雙A-甲醛加成物(於水性PVOH)之混合物的可購得產物係由Ga. Pacific以GP®等級出售。製造接合劑之方法係於美國專利第5,548,015號案(其在此被併入以供
- 15 參考之用)中詳細提供。

- 接合劑係以黏著劑總乾燥重量之50%至100%固體重量之量用於1-塗覆黏著劑。較佳地，至少60重量%之接合劑存在。於一實施例中，100%之黏著劑乾燥重量係接合劑。於其它較佳實施例，黏著劑包含70-80重量份之接合劑、10
- 20 至30重量份之鹵化成膜劑，及10-25重量份之非鉛酸清除劑。

於特殊較佳實施例，黏著劑乾燥重量包含1-3%之水性分散劑、2-6%之經沈澱砂石、10-30%之酸清除劑、10-20%之二氧化鈦、10-30%之鹵化聚合物成膜劑、50-80%之酚

甲階酚醛樹脂(包含酚-醛縮合物、醚化雙酚加成物及作為保護性膠體之PVOH)。

稀釋劑/載體

本發明之黏著組成物係藉由傳統手段製得。為易於塗敷，如此項技藝傳統般，組份係於惰性液體稀釋劑(其係均質精製之固體混合物的主要載體)內混合及分散，且一旦濕黏著組成物被塗敷，可藉由蒸發作用輕易移除。下列範例係例示較佳液體稀釋劑係水。所用稀釋劑含量係能提供適於作為黏著劑之組成物。有機溶劑稀釋劑/載體之含量一般係能提供約5至80(較佳約5至約40)重量%(更佳係約20至50%)範圍之總固體含量(TS)，但於控制乾燥膜厚度並不重要，其可藉由控制固體輕易獲得，且係依所選用之傳統上於此項技藝塗敷濕黏著劑之方法而定。最佳地，水性黏著劑固體百分率含量係約30-40%。

作為稀釋劑之水需分散細微分割之固體組份，傳統表面活性劑或分散劑。較佳之分散劑係木質素磺酸鹽，包含作為鹼性木質素單體單元的經取代之苯基丙烷。其可購自Ligno Tech U.S.A.之商品名為Marasperse®。分散劑及/或表面活性劑係以乾燥重量計1至3%之有效量使用。

20 輔助劑

若有的話，本發明之黏著組成物可進一步包含其它選擇性之添加劑，不受限地包含色料，例如，TiO₂，惰性填料，例如，黏土，矽酸鹽；強化填料或纖維，諸如，碳黑，碳纖維，玻璃纖維等；及有機矽烷黏著促進劑，矽烷偶合

劑。此等添加劑之含量係於慣用範圍內。本發明之黏著組成物亦可含有硬化劑。本發明之硬化劑可為能於模製溫度(140-200°C)時交聯彈性體之任何已知硬化劑。用於本發明之較佳硬化劑係硒、硫及碲，且硒係最佳。若使用時，硬化劑典型上係以總黏著組成物乾燥重量之約1至15(較佳係約2至7)%範圍之量使用於本發明。一般，任何型式之碳黑可被使用，諸如，於約20至約150之廣範圍氮吸收(sq.m/g)具有約50至約160之低至高DBP吸收(cc/100克)者。某些實施例中所用之碳黑含量一般係約0.5至約10重量%(以乾燥重量為基準)。

本發明之黏著組成物於未包含含有亞硝基或亞硝基先質化合物(諸如，二亞硝基苯(DNB))下係有效，或係基本上缺乏反應性之含有或產生亞硝基之化合物。此內容中之“基本上缺乏”被定義成夾雜之雜質含量或少於在接近黏著劑-彈性體接合界面之經硬化橡膠內形成可注意到之孔洞者之含量。

酸清除劑

本發明之黏著組成物含有連同鹵化成膜劑之固態酸清除劑。酸清除劑包含鐵、鎳、鈷、銅、鋅、鈣及鋁之氧化物或鹽，鋅之磷酸鹽，鎘之氧化物，鎂之氧化物，鉛之氧化物，及銦之氧化物。適當之鉛化合物包含二鹼式酞酸鉛、單水三鹼式馬來酸鉛，及四鹼式福馬酸鉛。於本發明黏著劑之所有實施例中，非鉛金屬清除劑係較佳。非鉛金屬氧化物、金屬磷酸鹽，及鋅或鈣之金屬碳酸鹽(諸如，碳酸

鈣、磷酸鋁、磷酸鉛，及氧化鋅)及此等之任意混合物係更佳。最佳係55-95重量%磷酸鋁及5-45%氧化鋅之混合物。缺乏添加之鉛化合物係更佳。”缺乏添加”意指當製造黏著劑時鉛化合物未被有意地添加。來自用以製造其它含鉛產物之原料或設備之夾雜-或交叉污染之鉛之可分析檢測出含量之鉛存在係被包含於本發明範圍內。較佳之最大鉛含量係1000 ppm。

可用於製造金屬磷酸鹽組份之呈磷酸之鹽類的磷酸鹽係，例如，磷酸鋁、磷酸鋅，及鋁二氧三聚磷酸酯，及混合物。環境可接受之酸清除劑係以金屬之鉬酸鹽、磷酸鹽、氧化物、偏硼酸鹽等及混合物為主。用於本發明之良好非鉛酸清除劑腐蝕抑制劑係鋅之鉬酸鹽/磷酸鹽、磷酸鋅及鉬、鈣、鋅之硼酸鹽，及鋅鋁磷酸鹽。列示之酸清除劑係於化學及物理手冊(The Handbook of Chemistry and Physics)，62版，CRC Press, Inc. Boca Raton, Fa., Weast及Astle編輯之有關於無機化合物之物理常數之章節中提供，其在此被併入以供參考之用。

較佳之含鋅的酸清除劑之型式可藉由任何便利來源而供應，諸如，金屬之氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、磷酸鋅、鋅之鉬/磷酸鹽(而非鉻酸鹽)之形式。適合之形式係鹽類，諸如，碳酸鋅或磷酸鋅。同樣地，正磷酸鋅可被使用。

較佳係鋅/鋁之磷酸鹽，其可藉由使二氫三聚磷酸鋁顆粒分散於含有鋅之溶液而獲得，藉此，鋅離子係藉由使用胺使溶液之pH值從弱酸性變成鹼性而以氫氧化物沈積於

二氫三聚磷酸鋁顆粒表面上。其後，表面上之氫氧化鋅藉由過濾、以水清洗、乾燥及熱處理轉化成氧化鋅。能遞送用以製造含Zn離子之溶液的Zn離子之物質包含氯化鋅、氫氧化鋅、硝酸鋅、碳酸鋅、硫酸鋅等，以Zn化合物處理之磷酸鹽，特別是二氫三聚磷酸鋁可提供優異之黏著性質耐久性。

Zn組份係藉由，例如，吸收或吸附而被包含或塗覆於磷酸鹽顆粒上。以Zn化合物處理之磷酸鹽可單獨使用或以與鋁及/或鋅之氧化物所成之任何混合物使用。

酸清除劑係以範圍為黏著組成物乾燥重量之約2至35%(較佳係約5至30%，且更佳係10至25%)之量使用。有效替代鉛化合物之較佳非鉛酸清除劑係以20 phr至200 phr(100重量份之鹵化成膜劑)使用。較佳地，非鉛之酸清除劑係以鹵化成膜劑之70 phr至120 phr使用。特別有效之型式係鋅/鋁之磷酸鹽，可購自Heubach公司之Heucophos®ZPA。

矽石

於含有含鹵素之聚合物成膜劑之實施例，耐預烘烤性係必需。但是，已發現連同含鹵素之成膜聚合物，沈澱矽石且較佳係非結晶性之沈澱矽石產生良好之耐預烘烤性，而煙燻矽石未提供基本之耐預烘烤性。若任何煙燻矽石被使用，其含量係低的，即，一般係少於約5(所欲地係少於約3)重量%。沈澱矽石一般係球狀，且具有約0.005或約0.010至約0.030，或約0.050，或約0.100且所欲地係約0.015至約

0.025，微米之平均直徑。表面積一般係約130至約170，且較佳係約140至約150，平方公尺/克。此等可購得之沈澱矽石之例子包含印地安納州KoKoma之Cabot公司製造之Cabosil CP304；紐澤西州Ridgefield Park之Degussa公司製造之Aerosil 200，且賓州匹茲堡之PPG公司製造之各種產品(諸如，Hisil® 233)係特別佳。

較佳之沈澱矽石(例如，Hisil® 233)與其它Hisil®200系列之矽石係合成之白色非結晶型矽石(二氧化矽)之粉末及顆粒。其被歸類為濕處理之水合矽石，因為其係藉由水溶液內之化學反應且自此水溶液以超細微之球形顆粒(具有如上所示之平均直徑)沈澱而製得。顆粒易以鬆結構聚結，當以電子顯微鏡放大時看似葡萄串。此沈澱矽石之表面積非常大，如上所示。一般，少於0.03重量%之殘餘顆粒被保留於100篩目美國標準篩網上。

以乾燥重量為基準計之沈澱矽石含量以黏著劑乾燥重量計一般係約5至約30重量%，且所欲地係約7至20重量%。

基材

與材料接合之表面可為任何能接受黏著劑之上底漆或未上底漆之表面，諸如，玻璃、塑膠或織物表面，且較佳係選自任何一般結構金屬之金屬表面，諸如，鐵、鋼(包含不鏽鋼)、鉛、鋁、銅、黃銅、青銅、MONEL金屬合金(Huntington Alloy Product Div., International Nickel Co., Inc.)、鎳、鋅，包含經處理之金屬，諸如，磷酸鹽化之鋼、鍍鋅之鋼等。接合前，金屬表面典型上係依據此項技藝已

知方一或多種方法清理，諸如，脫脂、砂粒噴塗及磷酸鋅化。基材包含機織或非機織之玻璃織物，或玻璃之連續粗紗，諸如，E-玻璃，聚醯胺、聚酯或芳族聚醯胺之纖維或粗紗，例如，Kevlar(Del. Wilmington之E. I. Du Pont de
5 Nemours Co., (Inc.)之商標名)，碳纖維，及不鏽鋼纖維；陶瓷、金屬等，其係被成型或呈薄片或線圈狀。包含以本發明黏著劑接合至金屬之經過氧化物硬化之彈性體的典型製造物件係HNBR-玻璃纖維-橡膠傳動帶、橡皮輥、引擎
10 框架、金屬墊片及用於汽車、工業及航空設備之密封。

10 如上所示，本發明之橡膠與金屬之黏著組成物的較佳實施例展現耐預烘烤性。耐預烘烤性被定義成於380°F時忍受約3或約6分鐘(且特別是約9分鐘)之預烘烤周期之能力，且於橡膠化合物硬化後於剛性基材上仍維持提供高百分率(80%-100%)橡膠撕裂或滯留性之能力。即，即使於經
15 過氧化物硬化之橡膠之任何硬化前於380°F加熱最高達3、6或9分鐘，於橡膠硬化後，黏著劑不會失效，相反地，一般至少80%(所欲係至少85%或90%，且較佳係至少95%或100%)之經接合橡膠於層合物測試期間撕裂。另一重要優點係當載荷物模製時(其被預熱至最高達約400°F之模製溫
20 度)，經黏著劑塗覆之嵌件可於橡膠接觸及硬化起始前被曝置於此等溫度最高達數分鐘。黏著劑需能耐因此熱曝置而產生之預硬化。若黏著劑被預硬化，其典型上會於橡膠-黏著劑界面處破壞，且於破壞性測試時不能提供所欲之橡膠滯留。對於經黏著塗覆之密封，耐移位性亦係所欲的，

且被定義成當未經硬化之橡膠於模製步驟期間於經預烘烤之黏著劑上移動時之對黏著劑移動的抗性。

使作為基材之纖維與橡膠化合物或混合物接合之各種方法係已知，其間，有熟知之方法，其中，纖維係以所謂之RFL溶液(即，間苯二酚/福馬林樹脂及橡膠膠乳之水性混合物)處理，且被置放而與橡膠化合物接觸，然後，橡膠化合物與纖維一起硬化。例如，一種方法係揭示於日本專利早期公開第49-96048號案，其中，RFL溶液被使用，其含有氯醇橡膠膠乳及氯丁二烯橡膠膠乳與間苯二酚/福馬林樹脂一起用以使聚醯胺纖維與氯丁二烯橡膠混合物接合。

另一方法亦揭示於日本專利早期公開第59-89375號案，其中，RFL溶液被使用，其係由氯丁二烯/二氯丁二烯共聚物膠乳及間苯二酚/福馬來樹脂之水性混合物所組成。

此間之黏著劑提供對難以黏著高度飽和或完全飽和之橡膠之優異耐久的接合，諸如，前述之HNBR、橡膠、乙烯/丙烯橡膠、氯化聚乙烯、氯磺酸鹽化聚乙烯、表氯醇橡膠或氟化碳橡膠。

20 製造及使用

本發明之黏著組成物可藉由任何此項技藝已知之方法製造，但較佳係藉由於球磨、砂磨、陶瓷珠磨、鋼珠磨、高速介質磨內等結合及研磨或搖動組份及溶劑或水載劑而製造。黏著組成物可藉由噴灑、浸漬、粉刷、擦拭、輥式

塗覆等被塗敷至欲被接合之表面，其後，黏著組成物被乾燥。此黏著組成物典型上係以足以形成約0.1至2.0密耳(較佳係約0.2至0.8密耳)範圍之乾燥膜厚度之量塗敷。高於2密耳之黏著劑乾燥膜厚度造著黏合毀壞，而少於0.1密耳之膜厚度由於不適當之表面覆蓋會產生毀壞。於二塗覆黏著組成物之情況，黏著劑係以相似方式塗敷於已完全乾燥之底塗覆物上。

本發明之一塗覆的黏著組成物係特別適用於使經過氧化物硬化之彈性體材料接合至金屬表面。此組成物可藉由噴灑、浸漬、粉刷、擦拭等塗敷至任何基材表面(例如，金屬表面)，其後，潮濕之黏著塗覆物被乾燥。本發明之黏著組成物係與彈性體呈實質接觸而對經過氧化物硬化之彈性體具有特殊親和力。”至少實質接觸”於此係指黏著組成物與彈性體基材間之物理性接觸。黏著組成物典型上被塗敷至金屬表面，且經塗覆之金屬表面及彈性體基材於加熱及加壓下而在一起，以於橡膠硬化處理中完成實質地接觸及接合。於某些情況，所欲地係於塗敷黏著組成物前使金屬表面預熱(35-80°C)，以助於黏著組成物乾燥。經塗覆之金屬表面及彈性體基材典型上係於約20.7至172.4兆巴斯卡(MPa)(較佳係約20 MPa至50 MPa)之壓力下使其在一起。形成之橡膠-金屬組件同時加熱至約140°C至約200°C之溫度，較佳係約150°C至170°C。組件需於應用之壓力及溫度下維持約3分鐘至60分鐘之期間，其係依可硬化彈性體之硬化速率及彈性體基材厚度而定。此方法可藉由使橡

- 膠基材以半熔融材料塗敷至金屬表面而完成，例如，以注射模塑方法。此方法亦可藉由使用壓縮模塑、轉移模塑或高壓釜硬化技術完成。於此方法完成後，經接合之黏著劑及彈性體被完全硬化，且可輕易用於最後應用，諸如，引擎框架、緩衝器或傳動帶，訂出數種典型用途。

實施例

下列實施例被揭露以便進一步例示及完全揭露本發明，且非用於以任何方式限制此申請專利範圍界定之本發明範圍。

10 黏著測試F

初步黏著

- 經接合之部件依據ASTM測試D429-方法B剝離破壞。部件以45度剝離角剝離測試。此測試係於室溫以特定測試速率(例如，每分鐘2或20英吋)進行。經接合之部份毀壞後，最大剝離強度值(以每一線性英吋之磅數計)及部件之經黏著劑塗覆區域上之橡膠滯留百分率被測量。

72小時之鹽噴灑

- 經接合之部份以研磨輪磨光其端緣。然後，橡膠以不鏽鋼線繫回金屬上，以便對接合區域施以應力。此使接合線曝於環境中。毀壞係藉由以刀片刮劃接合線而起始。然後，部件被串於不鏽鋼線上，且置於鹽噴灑室內。此室內部之環境係100°F，100%相對濕度，及於噴灑液內之5%溶解鹽，其被分散於整個室內。部件被停留於此環境內72小時。移除時，以鉗子使橡膠自金屬剝離。部件上之橡膠滯

留百分率被測量。

2小時沸水

經接合之部件以其用於鹽噴灑測試者之相同方式製造；但，於此測試，部件被置於以煮沸之自來水填充之燒杯內。部份於此環境中保留2小時。移除時，以鉗子使橡膠自金屬剝離。部件上之橡膠滯留百分率被測量。

7天室溫水浸漬

經接合之部件以其用於鹽噴灑測試者之相同方式製造。於此測試，部件被置於以室溫自來水填充之燒杯內。部份於此環境中保留7天。移除時，以鉗子使橡膠自金屬剝離。部件上之橡膠滯留百分率被測量。

上述測試之結果係如下表所示。於數據中，係有關於橡膠體(R)之毀壞。毀壞係以百分率表示，橡膠內之高百分率毀壞係所欲的，因為此表示黏著劑接合比橡膠本身更強。

乾燥重量%

	實施例1 71C	實施例2 77C	實施例3 77H	實施例4 3T
Marasperse®	2.0	2.0	2.0	0.0
氧化鋅	15.0	20.0	29.0	0.0
TiO ₂	19.2	4.0	0.0	0.0
Cabosil®M-5	3.8	4.0	4.0	0.0
甲階酚醛樹脂*	60.0	70.0	65.0	100.0
總和	100.0	100.0	100.0	100.0

*酚-醛甲階酚醛樹脂縮合物及丁基醚化雙酚A加成物之PVOH分散液

經結合之橡膠-金屬組件個別依據實施例1-4製造，但經塗覆之試料被曝置於預烘烤或預硬化之加熱條件。當預烘烤一特定時間時，於橡膠被注射於腔室內之前，經黏著

劑塗覆之部件被曝置於模塑溫度持續一特定時間(以分鐘計)。此模擬實際製造條件且助於決定黏著劑是否維持足以成功接合橡膠化合物之活性。

第1表 對銅板/經過氧化物硬化EPDM之性能測試

實施例	初步黏著0'預 烘烤	初步黏著4'預 烘烤	48小時高壓釜 50 psi	96小時高壓釜 50 psi
1 (71C)	90R, RC	100R	99R, RC	100R
2 (77C)	97R, RC	98R, RC	99R, RC	100R
3 (77H)	94R, RC	99R, RC	100R	100R
4 (3T)	100R	100R	100R	100R

- 5 毀壞係以百分率表示，且橡膠內之高百分率毀壞係所欲的，因為此表示黏著劑接合係比橡膠本身更強。

於由下述構成之基本水性配製物：75乾燥份之酚-醛縮合物、丁基醚化雙酚醛加成物及作為保護性膠體之PVOH的混合物，及25乾燥份之Hypalon®4500氯磺酸鹽化聚乙烯膠乳，如下列示之酸清除劑被添加。每一者之總固體含量係約38%。黏著劑係於155°F噴灑塗敷至0.001英吋之乾燥膜厚度。EPDM彈性體被壓縮模塑至乾燥黏著劑處理之銅試料並於340°F硬化。測試係於50 p.s.i.之高壓釜內環境測試100小時。經過氧化物硬化之EPDM於橡膠硬化期間係每一黏著劑使用1.0密耳乾燥膜厚度黏著至經噴塗之銅基材。部件藉由將其置於50 psi水蒸氣加熱之高壓釜100小時而測試。然後，部件以鉗子撕裂以決定保留於銅基材上之橡膠百分率。

10

15

第2表-配製物-乾燥重量份數之酸清除劑

	無	氧化鋅	磷酸鉛	Zn/Al磷酸鹽	水滑石	總乾燥份數
對照組	0					100
6A						
6B		5				105
6C		10				110
6D		15				115
6E			5			105
6F			10			110
6G			15			115
6H				5		105
6I				10		110
6J				15		115
6K					5	105
6L					10	110
6M					15	115

第3表 以0'預烘烤之結果-基材上之EPDM滯留%

	無	氧化鋅	Dyphos(鉛)	Zn/Al磷酸鹽	水滑石
對照組	15%橡膠				
6A					
6B		40%橡膠			
6C		8%橡膠			
6D		75%橡膠			
6E			1%橡膠		
6F			8%橡膠		
6G			0%橡膠		
6H				85%橡膠	
6I				43%橡膠	
6J				98%橡膠	
6K					5%橡膠
6L					3%橡膠
6M					0%橡膠

第4表 以5'預烘烤之結果-基材上之EPDM滯留%

	無	氧化鋅	Dyphos(鉛)	Zn/Al磷酸鹽	水滑石
對照組 6A	85%橡膠				
6B		40%橡膠			
6C		5%橡膠			
6D		50%橡膠			
6E			10%橡膠		
6F			8%橡膠		
6G			2%橡膠		
6H				97%橡膠	
6I				100%橡膠	
6J				100%橡膠	
6K					0%橡膠
6L					0%橡膠
6M					0%橡膠

可看出，鋅/鋁之磷酸鹽於具有或不具有預烘烤之情況的初步黏著測試提供驚人之較高橡膠滯留%。

實施例6

- 5 於75重量之實施例1-4所用之酚甲階酚醛樹脂，下列組份被添加。

第5表

成膜劑	10份 Hypalon®4500	15份 Hypalon®4500	20份 Hypalon®4500	25份 Hypalon®4500
酸清除劑				
20份Zn/Al之 磷酸鹽	6D	6E	6I	6M
15份Zn/Al之 磷酸鹽	6C	6F	6J	6N
10份Zn/Al之 磷酸鹽	6B	6G	6K	6O
0份Zn/Al之磷 酸鹽	6A	6H	6L	6P

接合至銅-EPDM樣本之黏著劑6A-6P之初步黏著係於室溫以45度角以每分鐘2"剝離。部件上保留之橡膠百分率

係如下所列示。

第6表

	10份 Hypalon 4500	15份 Hypalon 4500	20份 Hypalon 4500	25份 Hypalon 4500
20份Zn/Al之 磷酸鹽	7D 100%橡膠	7E 98%橡膠	7L 100%橡膠	7M 100%橡膠
15份Zn/Al之 磷酸鹽	7C 60%橡膠	7F 75%橡膠	7K 90%橡膠	7N 100%橡膠
10份Zn/Al之 磷酸鹽	7B 85%橡膠	7G 78%橡膠	7J 88%橡膠	7O 80%橡膠
0份Zn/Al之磷 酸鹽	7A 70%橡膠	7H 5%橡膠	7I 5%橡膠	7P 48%橡膠

可看出15-20乾燥重量份之鋅/鋁磷酸鹽與10至25份重量份之氯磺酸鹽化聚乙烯混合而成之混合物於剝離測試提供較高之橡膠滯留%。

實施例7-不同酚甲階酚醛樹脂之比較

實施例1之水性100%酚甲階酚醛樹脂接合劑以約1.0密耳乾燥膜厚度塗敷至磷酸鋅化之鋼且接合至EPDM。初步黏著之測試係依據上述實施例以每分鐘2"剝離而測試。

10 第7表

	EPDM#1過氧化物硬化		EPDM#2過氧化物硬化	
	0'預烘烤	2'預烘烤	0'預烘烤	2'預烘烤
	7A	7B	7C	7D
酚混合物 實施例1	15#95R	25#99R	21#15R	HP 0R
BKUA 2370	14# 15R	23#75R	18#5R	HP 0R
酚C	18#5R	18#40R	16#5R	HP5R
酚D	16#50R	18#15R	21#18R	HP 30R

乾燥重量%/作為用以接合橡膠之黏著劑的摻合物

第8表

	A	B	C	D	E	F	G	H
實施例1之酚混合物	75.0	75.0	75.0	75.0				
BKUA 2370					75.0	75.0	75.0	75.0
HYPALON®48膠乳	25.0				25.0			
HYPALON®45膠乳		25.0				25.0		
氯化天然膠乳			25.0				25.0	
Carbox. SBR膠乳				25.0				25.0

第9表 初步黏著

	EPDM# 過氧化物		EPDM#2 過氧化物		NBR硫硬化	
	0' PRE	2' PRE	0' PRE	2' PRE	0' PRE	2' PRE
黏著劑A	26#97R	17#50R	22#5R	33#10R	87#18R	HP 0R
黏著劑B	23#98R	25#100R	31#90R	50#100R	54#10R	HP 0R
黏著劑C	21#95R	21#65R	17#2R	18#0R	80#30R	HP 0R
黏著劑D	19#99R	HP 0R	18#10R	19#0R	HP 0R	HP 0R
黏著劑E	20#85R	20#88R	21#13R	38#65R	95#83R	HP 0R
黏著劑F	25#98R	20#100R	33#50R	39#99R	77#35R	HP 0R
黏著劑G	17#83R	20#30R	22#0R	22#0R	67#18R	HP 0R
黏著劑H	12#0R	HP 0R	20#15R	18#0R	79#25R	HP 0R

瞭解前述較佳實施例之描述係例示說明，且變化可於未偏離本發明之精神及範圍下於本發明中為之。雖然本發明之例示實施例已被顯示及描述，改質、改變及取代之範圍係於前述揭露內容所預期，且於某些例子，本發明之某些特徵可於無相對應使用其它特徵下使用。因此，所附申請專利範圍係以與本發明範圍一致之方式被適當闡釋。

【圖式簡單說明】

10 (無)

【圖式之主要元件代表符號表】

(無)

伍、中文發明摘要：

所揭露係經過氧化物接合之彈性體及基材的接合物件，其黏著組成物展現實質之環境抗性及橡膠撕裂接合。本發明亦係有關於黏著劑，其基本上係由水、酚-醛縮合物、醚化雙酚醛加成物及PVOH膠體保護劑，選擇性之聚合成膜劑、酸清除劑及沈澱矽石所組成。本發明進一步係有關於一種可以過氧化物硬化之彈性體接合至金屬表面之方法，藉此，基材係以黏著組成物塗覆，乾燥此塗覆組成物塗覆物，使經過氧化物硬化之彈性體施用至黏著組成物塗覆物，及以熱及/或壓力使組件硬化。

陸、英文發明摘要：

What is disclosed are bonded articles of a peroxide cured elastomer and a substrate which an adhesive composition that exhibits substantial environmental resistance and rubber tearing bonds. The invention is also directed to adhesives consisting essentially of water, a phenol-aldehyde condensate, an etherified bis phenol aldehyde adduct and PVOH colloid protectant, optional polymeric film former, acid scavenger and precipitated silica. The present invention is further directed to a method of bonding peroxide-curable elastomers to metallic surfaces whereby the substrate is coated with the adhesive composition, drying the adhesive composition coating, applying a peroxide-cured elastomer to the adhesive composition coating, and curing the assembly with heat and/or pressure.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無)

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

P306 修正

拾、申請專利範圍：

第92122499號專利申請案 申請專利範圍修正本93.06.25

1. 一種經接合之物件，其包含接合至基材之經過氧化物硬化之彈性體，且該彈性體及基材間之單一有機接合層，該黏著劑層係包含含有以水性保護性膠體分散之酚-醛甲階酚醛樹脂、醚化雙酚加成物之接合劑的水性黏著劑之殘質，且其中，該黏著劑展現於該經過氧化物硬化之彈性體的硬化物與其間具該黏著劑的基材間之橡膠撕裂接合。
2. 如申請專利範圍第1項之物件，其中，該接合劑包含90至55%之該酚-醛甲階酚醛樹脂及10至55%之該醚化雙酚加成物，其係以該接合劑之重量為基準計。
3. 如申請專利範圍第1項之物件，其又包含金屬酸清除劑及成膜劑。
4. 如申請專利範圍第3項之物件，其中，該金屬酸清除劑係選自鐵、鎳、鈷、銅、鋅、鈣及鋁之氧化物或鹽，鋅之磷酸鹽，鎳之氧化物，鎂之氧化物，鉛之氧化物，及鋇之氧化物，及其混合物所組成之族群。
5. 如申請專利範圍第3項之物件，在該黏著劑層中，其又包含一氯化聚烯烴，該氯化聚烯烴係選自氯化天然橡膠、聚氯丁二烯、氯化聚氯丁二烯、氯化聚丁二烯、聚六氯戊二烯丁二烯/鹵化環狀共軛二烯加成物、氯化丁二烯苯乙烯共聚物、氯化乙烯丙烯共聚物及乙烯/丙烯/非共軛二烯之三元聚合物、氯化聚乙烯、氯磺酸鹽化之聚乙烯、溴化聚(2,3-二氯-1,3-丁二烯)、 α -鹵基丙烯腈及2,3-二氯-1,3-丁二烯之

共聚物，及氯化聚(氯乙烯)所組成之族群。

6.如申請專利範圍第3項之物件，其中，該成膜劑係氯磺酸鹽化聚乙烯且該酸清除劑包含非鉛之金屬。

5 7.如申請專利範圍第1項之物件，其又包含選自氯化天然橡膠、聚氯丁二烯、氯化聚氯丁二烯、氯化聚丁二烯、氯化丁二烯苯乙烯共聚物、氯化乙烯丙烯共聚物、氯化之乙烯/丙烯/非共軛二烯之三元聚合物、氯化聚乙烯、氯磺酸鹽化之聚乙烯，及 α -氯丙烯腈及2,3-二氯-1,3-丁二烯之共聚物，及其混合物所組成族群之成膜劑。

10 8.如申請專利範圍第6項之物件，其中，該酸清除劑包含金屬之鹽或氧化物，其係選自鋅之氧化物及磷酸鹽，鎳之氧化物及磷酸鹽，鎂之氧化物，鋁之氧化物及磷酸鹽，銻之氧化物，銻鹽，及其混合物所組成之族群。

15 9.如申請專利範圍第3項之物件，其中，該酸清除劑包含含鉛之化合物，其係選自二鹼式酞酸鉛、單水三鹼式馬來酸鉛，四鹼式福馬酸鉛，二鹼式亞磷酸鉛、鹼式碳酸鉛、氧化鉛、二氧化鉛及其混合物所組成之族群。

20 10.如申請專利範圍第7項之物件，其中，該黏著劑進一步包含非該成膜劑之補充性聚合成膜劑，其含量範圍係5至40重量%。

11.一種水性單一塗覆之黏著劑，其對接合至基材之經過氧化物硬化之彈性體展現橡膠撕裂接合，以重量為基準計基本上由下述組成：1-3%之水性分散劑，2-6%之沈澱砂石，10-30%之酸清除劑，0-20%之二氧化鈦，10-30%之鹵化成

膜聚合物，及50-80%之接合劑，其包含分散於水性保護性膠體內之45至90重量%之酚甲階酚醛樹脂及10至55%之醚化雙酚加成物，及水而達100%。

5 12.一種經接合之物件，其包含接合至基材之經過氧化物硬化之彈性體，及於該彈性體及基材間之單一黏著劑層，該黏著劑層係由酚甲階酚醛樹脂及醚化雙酚加成物之水性PVOH分散混合物所組成，其中，該黏著劑展現於該經過氧化物硬化彈性體之硬化物與其間具該黏著劑之基材間之橡膠撕裂接合。

10 13.一種經接合之物件，其包含接合至金屬基材之經過氧化物硬化之彈性體，及於該彈性體及金屬基材間之單一黏著劑層，該黏著劑層係由70-80重量份之接合劑，該接合劑包含酚甲階酚醛樹脂、醚化雙酚加成物及PVOH分散液，10-30重量份之鹵化成膜劑及10-25重量份之鋅/Al之磷酸鹽，及選擇性之色料及輔助劑所組成之水性黏著劑之殘質。

15 14.如申請專利範圍第1項之物件，其中，該基材係選自鐵、鋼、鉛、鋁、銅、黃銅、青銅、鎳、鋅、磷酸鹽化之鋼，及鍍鋅之鋼所組成之族群。

20 15.如申請專利範圍第1項之物件，其中，該黏著劑進一步包含，以黏著劑乾燥重量為基準計，1-3%之水性分散劑、2-6%之沈澱砂石、10-30%之酸清除劑，10-20%之二氧化鈦、10-30%之鹵化聚合物成膜劑，及50-80%之該接合劑。