



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101421370 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 200780013177. 3

B32B 15/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 04. 12

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

110524/2006 2006. 04. 13 JP

JP 特开 2005-226064 A, 2005. 08. 25, 权利要求 1 至 12.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2008. 10. 13

JP 特开 2004-352924 A, 2004. 12. 16, 说明书第 [0023] 段.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2007/058038 2007. 04. 12

JP 特开平 6-128541 A, 1994. 05. 10, 权利要求 1.

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/119770 JA 2007. 10. 25

JP 特开平 5-239428 A, 1993. 09. 17, 权利要求 1.

(73) 专利权人 NOK 株式会社

地址 日本东京都

CN 1074922 A, 1993. 08. 04, 说明书第 3 页第 2 段至第 11 页第 3 段.

审查员 安娜

(72) 发明人 阿部克己 佐野慎一郎 深泽清文

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 吴娟 孙秀武

(51) Int. Cl.

C09J 161/06 (2006. 01)

C09J 11/04 (2006. 01)

B32B 15/06 (2006. 01)

C09J 201/04 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

硫化粘合剂组合物

(57) 摘要

在总固体物质中含有 45~75% (重量) 的酚醛树脂、5~25% (重量) 的卤化聚合物和 10~30% (重量) 的金属氧化物的硫化粘合剂组合物, 所述酚醛树脂优选线形和甲阶酚醛树脂混合物。所述硫化粘合剂组合物无需对金属进行表面处理(例如, 磷酸锌处理等化学处理、喷砂处理或底涂处理)即可改善丙烯酸橡胶与金属的层间粘合性, 因此可作为制造金属/粘合剂层/丙烯酸橡胶复合体时的粘合剂有效地使用。

1. 硫化粘合剂组合物,所述硫化粘合剂组合物是在总固体物质中含有 45 ~ 75% (重量) 的酚醛树脂 ;5 ~ 25% (重量) 的二氯丁二烯的聚合物、溴化二氯丁二烯的聚合物、氯化聚氯丁二烯或氯化橡胶 ;和 10 ~ 30% (重量) 的金属氧化物而成,并调制成各固体物质合计量的浓度为 3 ~ 20 重量%的有机溶剂溶液。

2. 权利要求 1 的硫化粘合剂组合物,其中所述酚醛树脂是线形酚醛树脂、甲阶酚醛树脂或它们的混合物。

3. 权利要求 2 的硫化粘合剂组合物,其中所述酚醛树脂是 50 ~ 90% (重量) 的线形酚醛树脂和 50 ~ 10% (重量) 的甲阶酚醛树脂的混合物。

4. 权利要求 1 的硫化粘合剂组合物,其中所述金属氧化物是氧化钛、二价金属氧化物或氧化钛与二价金属氧化物的混合物。

5. 权利要求 1 的硫化粘合剂组合物,其用作制造金属 / 粘合剂层 / 丙烯酸橡胶复合体时的粘合剂。

6. 丙烯酸橡胶金属复合体,所述丙烯酸橡胶金属复合体是使用权利要求 1 的硫化粘合剂组合物,将金属和丙烯酸橡胶层合而得到的。

7. 权利要求 6 的丙烯酸橡胶金属复合体,其中所述金属是未进行表面处理的金属。

硫化粘合剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及硫化粘合剂组合物。具体而言,涉及适用于金属和丙烯酸橡胶的硫化粘合等的硫化粘合剂组合物。

背景技术

[0002] 在硫化粘合金属和丙烯酸橡胶的情况下,为了达到提高化学、物理的结合力的目的,一般使用在实施过表面处理(例如,磷酸锌处理等化学处理、喷砂处理或底涂处理)的金属上涂布酚醛树脂粘合剂的方法。但是,所述表面处理难以在要求表面粗糙的部位上使用。而且,在制造工序中除了进行粘合处理之外还必须进行表面处理,增加了工序数,因此,优选无需实施表面处理就能粘合金属和丙烯酸橡胶。

[0003] 专利文献1:日本特开平10-121020号公报

[0004] 专利文献2:日本特开平11-001672号公报

[0005] 专利文献3:日本特开平11-061053号公报

[0006] 专利文献4:日本特开2000-017247号公报

[0007] 然而,现状是在未经过表面处理(例如,磷酸锌处理等化学处理、喷砂处理或底涂处理)的金属上直接涂布历来所使用的一般的酚醛树脂类粘合剂的情况下,粘合剂与金属的粘合性低,即使是初期粘合性也难以保持。

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 本发明的目的在于提供无需对金属进行表面处理(例如,磷酸锌处理等化学处理、喷砂处理或底涂处理)即可改善丙烯酸橡胶与金属的层间粘合性的硫化粘合剂组合物。

[0010] 解决课题的手段

[0011] 通过在总固体物质中含有45~75%(重量)的酚醛树脂、5~25%(重量)的卤化聚合物和10~30%(重量)的金属氧化物而成的硫化粘合剂组合物达成本发明的目的。

[0012] 发明效果

[0013] 本发明的硫化粘合剂组合物具有无需对金属进行表面处理(例如,磷酸锌处理等化学处理、喷砂处理或底涂处理)即可改善丙烯酸橡胶与金属的层间粘合性的优异效果。

[0014] 实施发明的最佳方式

[0015] 使用线形(novolac)酚醛树脂或甲阶(resol)酚醛树脂作为酚醛树脂,从确保与丙烯酸橡胶的反应性的观点出发,优选将两者结合使用。更优选使用50~90%(重量)的线形酚醛树脂和50~10%(重量)的甲阶酚醛树脂的混合物。

[0016] 可在盐酸、草酸等酸性催化剂的存在下,使苯酚类与甲醛以约0.1~1.0的摩尔比反应得到线形酚醛树脂;可在氨、碱性金属或镁的氢氧化物等的碱性催化剂的存在下,使苯

酚类与甲醛以约 1 ~ 3 的摩尔比进行缩合反应得到甲阶酚醛树脂。在任一种树脂的情况下,只要苯酚类在酚式羟基的邻位、对位或邻、对位具有 2 个或 3 个可取代的核型氢原子就可任意使用,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。

[0017] 作为卤化聚合物可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。

[0018] 作为金属氧化物,可列举氧化钛、具有酸受体效果的二价金属氧化物(例如氧化锌、氧化镁、氧化钙等)或氧化钛与二价金属氧化物的混合物,优选使用氧化钛与二价金属氧化物的混合物。

[0019] 上述各必须成分在硫化粘合剂固体物质中使用的比例如下:酚醛树脂为 45 ~ 75% (重量),优选 55 ~ 70% (重量);卤化聚合物为 5 ~ 25% (重量),优选 8 ~ 20% (重量);金属氧化物为 10 ~ 30% (重量),优选 13 ~ 29% (重量)。若使用的卤化聚合物大于所述比例,则与丙烯酸橡胶的粘合会不充分;另一方面,若使用的卤化聚合物小于所述比例,则与金属衬底的粘合会不充分、造成剥离,因此均不优选。而且,若使用多于所述比例的金属氧化物,则制备溶液的稳定性会降低,且与丙烯酸橡胶的粘合也会不充分;另一方面,若使用少于所述比例的金属氧化物,则与丙烯酸橡胶的粘合会不充分,因此均不优选。

[0020] 由上述各必须成分形成的硫化粘合剂组合物是作为溶液使用的,将粘合剂稀释于有机溶剂中使上述各固体物质合计量的浓度为约 3 ~ 20% (重量)得到所述溶液。所述有机溶剂只要能稳定地溶解或分散酚醛树脂、卤化聚合物以及金属氧化物,就无特别限制,一般使用甲醇、异丙醇等醇类,丁酮、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。

[0021] 例如在制备丙烯酸橡胶金属复合物时,首先使用喷雾法、浸泡法、刷涂法、辊涂法等任意方法在金属表面涂布粘合剂组合物溶液使涂膜厚度为约 1 ~ 30 μm ,将其在室温或暖风下干燥后,通过在约 100 ~ 250℃ 下进行约 0.1 ~ 2 小时的烧结处理,形成粘合剂层,随后在粘合剂层上粘合丙烯酸橡胶混合物,通过在约 180 ~ 230℃ 下进行约 2 ~ 20 分钟的加压硫化形成厚度约为 0.5 ~ 10mm 的丙烯酸橡胶层。

[0022] 其中,作为金属可使用软钢、不锈钢、铝、铝压铸件等,金属的形状可根据产品的种类使用板状、棒状等不同的形状。在所有情况下,所述金属可不经上述表面处理而使用。而且,作为未硫化的丙烯酸橡胶混合物,可使用具有作为硫化位点的活性氯、环氧基、羧基等任意的可硫化基团的丙烯酸橡胶的混合物,例如使用如下配方例的混合物:

[0023] (丙烯酸橡胶混合物的配方例)

[0024]

具有活性氯的丙烯酸橡胶	100 重量份
HAF 碳黑	70 重量份
粉末状硅胶	5 重量份
微晶蜡(大内新兴化学产品 Sunnock)	2 重量份
硬脂酸	1 重量份
4,4'-双(2,2'-二甲基苄基)二苯胺	2 重量份
硫	0.3 重量份
硬脂酸钠	3.5 重量份

[0025] 作为具有可硫化基团的丙烯酸橡胶可以使用丙烯酸橡胶共聚物,所述丙烯酸橡胶共聚物是使作为主成分的含有碳原子数为 1~8 的烷基的烷基丙烯酸酯和/或含有碳原子数为 2~8 的烷氧基亚烷基的烷氧基烷基丙烯酸酯与约 0.1~10% (重量)、优选约 1~5% (重量) 的含有可硫化基团的单体共聚而成,所述单体为例如:

[0026] (a) 含有活性卤素的乙烯基单体

[0027] 2-氯乙基乙烯基醚,氯乙酸乙烯酯,氯乙酸烯丙酯,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油酯等缩水甘油化合物与一氯乙酸的反应产物等;

[0028] (b) 含有环氧基的乙烯基单体

[0029] 上述的缩水甘油化合物等;

[0030] (c) 含有羧基的乙烯基单体

[0031] (甲基)丙烯酸、马来酸单低级烷基酯、富马酸单低级烷基酯等;

[0032] (d) 含有羟基的乙烯基单体

[0033] 丙烯酸-2-羟基乙酯等;

[0034] (e) 含有酰胺基的乙烯基单体

[0035] (f) 二烯类单体;等。可以根据可硫化基团的种类使用硫化剂。

实施例

[0036] 接下来,针对实施例说明本发明。

[0037] 实施例 1

[0038]

线形酚醛树脂	60 重量份
(群荣化学制品 Resitop PSF-2803)	
甲阶酚醛树脂(群荣化学制品 Resitop PSF-2208; 固体物质浓度 63%)	63.5 重量份 (固体物质 40 重量份)
氯化橡胶(CAS No.9006-03-5)	25 重量份
氧化锌	20 重量份
氧化钛	20 重量份
甲基异丁基酮	1461.5 重量份

[0039] 在脱脂的冷轧钢板上涂布 10 μ m 厚度的由上述各成分制备而得到的硫化粘合剂

组合物,在室温条件下干燥后,在 150℃下进行 15 分钟的烧结处理。

[0040] 在得到的硫化粘合剂涂布钢板上粘合上述配方例的未硫化丙烯酸橡胶混合物,在 200℃下进行 5 分钟的加压硫化。按照对应于 ASTM D429-03 的 JIS-K6256 对所得的粘合物进行 90° 剥离试验,测定橡胶残留面积率以及确定剥离界面部位。

[0041] 实施例 2

[0042] 实施例 1 中,分别将氯化橡胶的量改为 15 重量份,将甲基异丁基酮的量改为 1371.5 重量份。

[0043] 实施例 3

[0044] 实施例 1 中,分别将氯化橡胶的量改为 35 重量份,将甲基异丁基酮的量改为 1551.5 重量份。

[0045] 实施例 4

[0046] 实施例 1 中,分别将氧化锌和氧化钛的量各改为 10 重量份,将甲基异丁基酮的量改为 1281.5 重量份。

[0047] 实施例 5

[0048] 实施例 1 中,分别将氧化锌和氧化钛的量各改为 25 重量份,将甲基异丁基酮的量改为 1551.5 重量份。

[0049] 比较例 1

[0050] 实施例 1 中,不使用氯化橡胶,将甲基异丁基酮的量改为 1236.5 重量份。

[0051] 比较例 2

[0052] 实施例 1 中,不使用氧化锌和氧化钛,将甲基异丁基酮的量改为 1101.5 重量份。

[0053] 在下表中显示由实施例 1~5 以及比较例 1~2 所得的结果。对于剥离界面部位的确定,所得结果的“-”是指在金属板-粘合剂层之间以及粘合剂-丙烯酸橡胶层之间的任一层中都未发现剥离界面部位。

[0054] 表

测定项目	实施例					比较例	
	1	2	3	4	5	1	2
[0055] 橡胶残留面积率(%)	100	100	100	100	100	20	70
剥离界面部位	-	-	-	-	-	金属-粘合剂	粘合剂-橡胶

[0056] 产业上的利用可能性

[0057] 本发明的硫化粘合剂组合物可有效地用于无需实施金属表面处理的金属和丙烯酸橡胶之间的硫化粘合,因此,可有效地用于制造油封等复合零件,特别是发动机和传送系统等要求耐油性和耐热性的油封。