

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08K 5/22 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410042333.7

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100430436C

[22] 申请日 2004.5.20

[21] 申请号 200410042333.7

[73] 专利权人 亨克尔韩国株式会社

地址 韩国忠清北道

[72] 发明人 朱厚宁 高浩锡

[56] 参考文献

EP0518253A2 1992.12.16

US6333102B1 2001.12.25

EP1299497A2 2003.4.9

审查员 王名松

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

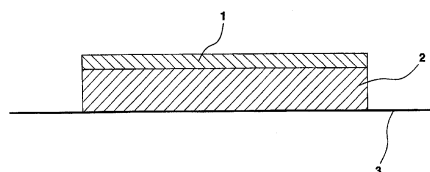
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

车辆金属板用增强片材组合物

[57] 摘要

本发明提供车辆金属板用增强片材组合物以及由其成型得到的增强片材，该组合物含有由采用丁腈橡胶改性的环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂和/或端羧基丁腈改性的环氧树脂作为粘合剂与增强剂的组合；糊用聚氯乙烯 (PVC) 树脂或纯 PVC 树脂；增粘剂、助发泡剂、潜固化剂和沥青树脂组成的混合物，和在该混合物中混入的填充剂、热稳定剂、着色剂、增强剂、发泡剂和吸湿剂。本发明的增强片材即使粘附在汽车的弯曲金属板上或者以较薄的厚度进行粘附，也能表现出极好的减振效果和增强效果。



1. 一种车辆金属板用增强片材组合物，其特征在于，首先将以下物质混合：基于所述组合物的总重量，12~25 重量%的选自丁腈橡胶改性的环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂和端羧基丁腈共聚物改性的环氧树脂中的任一种或两种物质，它们同时作为粘合剂与增强剂；10~25 重量%的选自糊用聚氯乙烯树脂或纯聚氯乙烯树脂的任一种或全部物质；16~22 重量%的增粘剂，所述增粘剂是通过将包含乙酸乙烯酯树脂和氯乙烯单体的常规粘性共聚物树脂与选自下述增塑剂混合物的任一种增塑剂混合物以 1:2 的比率混合熔融得到的，所述增塑剂混合物是邻苯二甲酸二辛酯与己二酸二辛酯的 1:1 混合物、邻苯二甲酸二辛酯与环氧化大豆油的 1:1 混合物或者邻苯二甲酸二异壬酯与邻苯二甲酸二辛酯或己二酸二辛酯中之一的 1:1 混合物；作为助发泡剂的 0.3~1 重量%的选自 ZnO、Zn-St 混合物、Pb-St 混合物、Ca-St 混合物和尿素树脂中的任一种或两种物质；作为潜固化剂的 3~6 重量%的双氰胺；以及作为防腐蚀剂的 2~6 重量%的沥青树脂，然后在所得的混合物中依次分别加入以下常用于塑制品成型的物质并进行混合：作为填充剂的 27~40 重量%的碳酸钙；作为吸湿剂的 2~4 重量%的氧化钙；作为着色剂、增强剂和导电剂的 1~5 重量%的炭黑；作为热稳定剂的 1~5 重量%的 K-Zn 混合物；作为发泡剂的 1~3 重量%的选自偶氮二甲酰胺、N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺、4,4'-氧基双苯磺酰肼和对甲苯磺酰肼的任一种或两种物质。

## 车辆金属板用增强片材组合物

### 技术领域

本发明涉及例如汽车(车辆)金属板等金属板用增强片材组合物,更具体地说,本发明涉及用于车辆的车门、车顶、车盖、车尾行李箱和侧板等金属板所用的增强减振片材。

### 背景技术

通常,用于金属板如车辆金属板的减振吸声的常规增强片材组合物包含丁基橡胶或液态环氧树脂系列。

但是,由所述组合物成型得到的片材增强效果较差,而且当由所述组合物成型得到的增强片材粘附在汽车金属板上经过较长一段时间时,这种增强片材通常都会氧化,从而导致该片材的振动抑制功能和吸声功能逐渐变弱。而且,由液态环氧树脂系列成型得到的增强片材在硬化时会通过收缩反应随着车辆板材一起收缩,或者这种片材在运输时会发生脱落,它们在涂覆到金属板上时,难以以一定的厚度和宽度粘附在板上,因为这种片材硬度较低,所以只能以较厚的厚度粘附在板上,这样就导致粘附了这些片材的车辆的重量大大上升。因此,车辆的品质就会下降,同时其生产成本也会上升。

### 发明内容

本发明提供了一种车辆金属板用增强片材组合物,该片材组合物可粘附在车辆的车门、车顶、车盖、车尾行李箱和侧板等金属板上,所述的组合物克服了包含丁基橡胶或液态环氧树脂系列的常规增强片材用组合物的上述缺陷,因此由所述的新型改良组合物成型得到的增强片材即使粘附在汽车的弯曲金属板上或者以较薄的厚度进行粘附,也能表现出极好的减振效果和增强效果。

因此，可得到如下效果：粘附所述片材的操作非常简便；汽车重量也不会大幅度上升；汽车的品质得到了提高；而且汽车的生产成本得到了削减。

#### 附图说明

图 1 表示的是本发明的车辆金属板用泡沫增强片材的横截面图。

#### 具体实施方式

本发明的车辆金属板用增强片材组合物的特征在于，首先将以下物质混合：基于所述组合物的总重量，12~25 重量%的选自丁腈橡胶(NBR)改性的环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂和端羧基丁腈共聚物(CTBN)改性的环氧树脂中的任一种或两种物质，它们同时作为粘合剂与增强剂；10~25 重量%的选自糊用聚氯乙烯(PVC)树脂或纯 PVC 树脂的任一种或全部物质；16~22 重量%的增粘剂，所述增粘剂是通过将包含乙酸乙烯酯树脂和氯乙烯单体的常规粘性共聚物树脂与选自下述增塑剂混合物的任一种增塑剂混合物以 1:2 的比率混合熔融得到的，所述增塑剂混合物是邻苯二甲酸二辛酯(DOP)与己二酸二辛酯(DOA)的 1:1 混合物、DOP 与环氧化大豆油的 1:1 混合物或者邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)与 DOP 或 DOA 中之一的 1:1 混合物；作为助发泡剂的 0.3~1 重量%的选自 ZnO、Zn-St 混合物、Pb-St 混合物、Ca-St 混合物和尿素树脂中的任一种或两种物质；作为潜固化剂的 3~6 重量%的双氰胺；以及作为防腐蚀剂的 2~6 重量%的沥青树脂，然后，在所得的混合物中依次分别加入以下常用于塑制品成型的物质并进行混合：作为填充剂的 27~40 重量%的碳酸钙；作为吸湿剂的 2~4 重量%的氧化钙；作为着色剂(染色剂)、增强剂和导电剂的 1~5 重量%的炭黑；作为热稳定剂的 1~5 重量%的 K-Zn 混合物；作为发泡剂的 1~3 重量%的选自偶氮二甲酰胺、N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺、4,4'-氧基双苯磺酰肼和对甲苯磺酰肼的任一种或两种物质。

为了将本发明所述的组合物贴合到车体的金属板上，在捏和机或均

相混合机(Level Mixer)中将组成本发明的组合物的成分混合从而得到复合物,然后将所得的复合物粘附在选自如铝片或不锈钢片等金属片或者玻璃棉等的任一种支撑板上,从而形成一定厚度的片材,采用剥离纸将粘附在该支撑板上的所述片材的另一面保护起来,从而最终得到一种增强片材,使用时将所述剥离纸除去,即可将该片材胶粘在车辆金属板上。

以下对本发明中将每种成分的添加量限制在上述范围内的原因进行解释:

在所述 NBR 改性的环氧树脂或双酚 A 型环氧树脂或 CTBN 改性的环氧树脂的添加量少于 12 重量%的情况下,由其成型得到的片材的可塑性、弹性、抗冲击性和对金属板的粘附力将有可能下降,因此这些片材会从所述金属板上轻易脱落,而在这些树脂的用量多于 25 重量%的情况下,所得的片材尽管弹性极好但韧性下降,它们也会脱落或破裂。

当 PVC 的添加量低于 10 重量%时,加工效率、体积改变率(modified rate of volume)和韧性都有可能下降,而当所述添加量超过 25 重量%时,尽管韧性和加工效率都非常出色,但体积改变率有可能会上升,而柔性会下降。

当所述的增粘剂的用量低于 16 重量%时,加工效率有可能下降,而当所述用量超过 22 重量%时,加工效率有可能下降,而且因为初始胶粘性下降,所以该片材有可能无法完全粘附在所述板材上。

所述增粘剂中的所述共聚物树脂和增塑剂混合物应当以 1:2 的比率混合,所述增塑剂混合物中的各增塑剂应当以 1:1 的比率混合,其原因如下:

在小于或大于所述范围的情况下,会导致最终片材的胶粘性下降或粘度太强,所以所述片材将难以粘附在所述金属板上。

本发明中,加入所述助发泡剂是为了降低所述发泡剂的分解温度,当所述助发泡剂的用量少于 0.3 重量%时,由于所述发泡剂的分解温度没有下降,所以不可能对该片材进行发泡,而当所述用量超过 1.0 重量%时,在残留的助发泡剂的作用下,发泡率将下降,发泡形状也会受到限制。

在所述的潜固化剂的用量少于 3 重量%的情况下,该片材的固化速

度较慢或者将不能固化，因此，硬度和粘附强度将会下降，而当其用量大于 6 重量%时，所得片材的粘附表面将会脱离，该片材用组合物在储存时的渗透性将会下降。

在所述沥青树脂的添加量少于 2 重量%的情况下，防腐蚀作用将变弱，而当该添加量多于 6 重量%时，所述片材用组合物的渗透性会下降。

在作为所述填充剂的碳酸钙的添加量少于 27 重量%或多于 40 重量%的情况下，最终产品(片材)的体积保持性、加工效率和胶粘性将会下降。

在作为所述吸湿剂的氧化钙的添加量少于 2 重量%的情况下，将难以有效地除去增强片材中所含的水分，而当该添加量多于 4 重量%的情况下，当将由其成型得到的增强片材粘附在金属板上时，该片材易于破裂。

在作为着色剂、增强剂和导电剂的炭黑的添加量少于 1 重量%或大于 5 重量%的情况下，容易使增强力和导电性下降或者过度增加。

在作为热稳定剂的所述 K-Zn 混合物的添加量少于 1 重量%的情况下，热稳定性将下降，而当所述添加量多于 5 重量%时，粘附力和稳定性将变弱。

在所述的发泡剂的添加量少于 1.0 重量%的情况下，所述发泡率将下降，而当所述添加量多于 3 重量%时，所述片材的强度、减振功能和增强力将下降。

以下是本发明的增强片材用组合物中各成分的作用。

所述的 NBR 改性的环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂和 CTBN 改性的环氧树脂的添加是为作为最终产品的增强片材提供油性表面的粘附力、粘接强度和抗冲击性。

所述的纯 PVC 或糊用 PVC 的添加是为作为最终产品的增强片材提供极好的可挤出性、柔度、硬度和粘附力。

混有乙酸乙烯酯和氯乙烯单体的共聚物树脂与混合增塑剂(增塑剂混合物)的所述增粘剂的添加是为了提高作为最终产品的片材的加工效率并为其提供胶粘性，所述的助发泡剂是用于降低所述发泡剂的分解温度以便其在低温例如约 170℃发泡(发泡温度通常大于 200℃)，作为潜固化剂

的所述双氰胺是用于防止最终产品(增强片材)在室温下储存时渗透性的快速下降,所述的沥青树脂是用于为最终产品提供优异的紧密粘附力以及用于为金属板提供防腐蚀性,作为填充剂的所述碳酸钙是用于控制最终产品(片材)的体积,所述的吸湿剂是用于除湿,其中,作为所述吸湿剂的氧化钙可与最终产品中的水分反应,从而作为干燥的氢氧化钙存在于最终产品中,所述的炭黑起到了着色剂、增强剂和导电剂的作用,作为热稳定剂的所述的 K-Zn 混合物是用于提供热稳定性,并且起到了促进发泡剂分解的促进剂的作用,在车体生产线上用涂料对车体进行涂覆后,借助固化处理的热量,所述发泡剂可用于使环氧树脂和树脂 PVC 发泡。

### 实施例

如以下表 1 的实施例所示,在所述的捏和机或均相混合机中将组成本发明的组合物的成分通过搅拌进行混合,从而得到用于制造所述增强片材的混合物,通过使用所得的混合物,挤出得到车用增强片材,然后对这些成型片材的性能进行检测,从而得到以下表 2 所示的结果。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
双酚 A 型环氧树脂	12	-	-	-
CTBN 改性的环氧树脂	7	9	-	17
NBR 改性的环氧树脂	-	8	19	-
糊用 PVC 树脂	22	-	15	-
纯 PVC 树脂	-	16	-	12
增粘剂	20	16	22	18
填充剂	27	40	30	35
吸湿剂	2	3	1.5	4
炭黑	2	1.3	3	5
潜固化剂	3	5	4	6
热稳定剂	1	1.7	2.5	3
沥青树脂	-	-	3	-
发泡剂	3	-	-	-
助发泡剂	1	-	-	-
	100	100	100	100

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
外观	正常	正常	正常	正常
比重	1.52	1.48	1.53	1.45
固体	98.5	99.6	99.8	99.3
渗透性	75	70	65	60
初始胶粘性(kg/cm <sup>3</sup> )	0.5	0.6	0.5	0.6
粘附强度(kg/cm <sup>3</sup> )	55	45	42	25
抗弯强度(kgf.max.sus)	40	47	37	25
抗弯强度(kgf.max.G/W)	30	28	26	20
发泡率(%)	150	-	-	-
抗冲击性(次数)	正常	正常	正常	正常

- 根据 KSM2095 和 KSM3710 进行测试

### 工业实用性

根据本发明,用于汽车(车辆)的板材的所述增强片材可以以薄层的形式作为增强片材胶粘在汽车的车盖、车门、车顶、底板、后侧板等板材上,然后在干燥炉中通过使汽车的涂覆表面热干燥(固化),从而使该片材自动并且同时粘附、发泡和固化(干燥),而无须单独的加热、固化操作及设备。通过所得的固化增强片层,可得到极好的增强力效果和减少汽车振动的功能,而且由于该增强片材是泡沫性的,所以汽车重量不会大幅度上升。

因此,汽车的生产成本和燃料消耗可得到削减。更具体地说,因为该片材具有各种类型,所以,它们可选择性地粘附在汽车中任何需要的部件上,如平面部件或弯曲部件。

此外,借助于本发明的增强片材,可极大地改善现有液体型增强剂的缺陷,例如,由流动性导致的涂覆厚度不均匀、易于收缩、易于腐蚀和对板材的增强力太弱等。

此外,由于本发明的增强片材可以以 1~1.5mm 的厚度制得,该厚度薄于现有增强层 1.5~3.0mm 的厚度,因此采用该片材的汽车的重量可以很轻,其制造成本也得到了削减。

此外,由本发明的组合物成型制得的片材具有大于 15kg/cm<sup>2</sup> 的极好的粘附强度,而且它们具有大于 15kgf 的极好的抗弯强度。



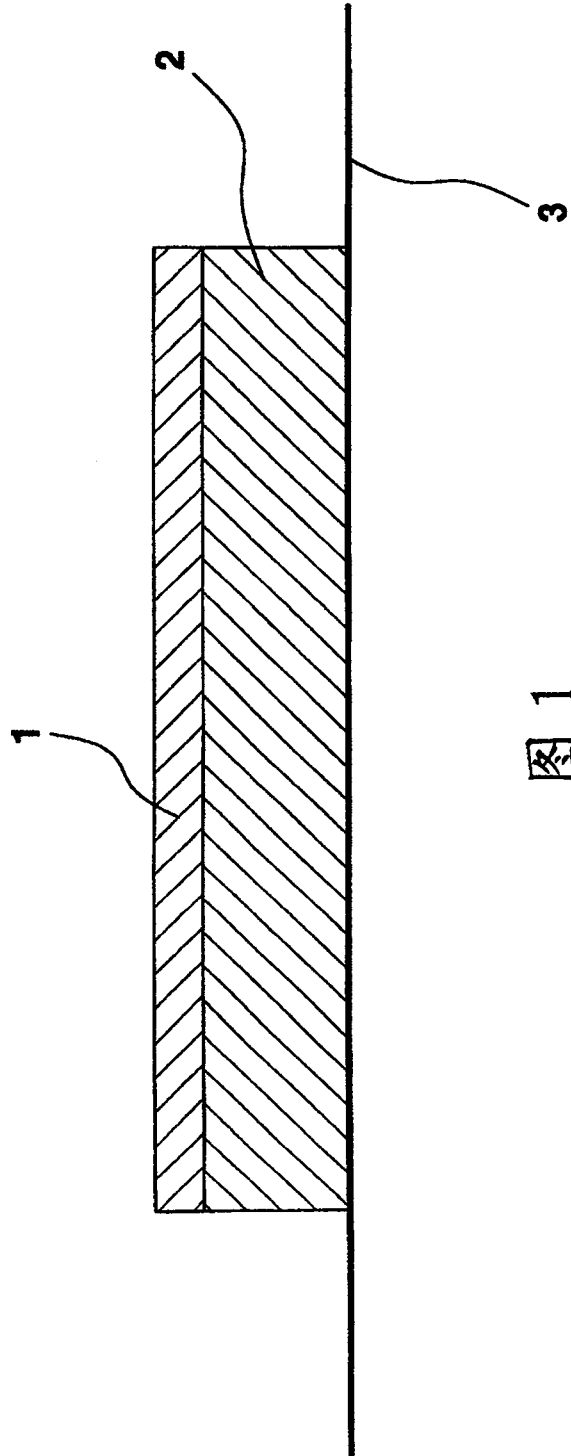


图 1