

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 98812007.0

[51] Int. Cl.

C07F 15/06 (2006.01)

C07F 15/04 (2006.01)

C08J 5/10 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1243762C

[22] 申请日 1998.10.9 [21] 申请号 98812007.0

[30] 优先权

[32] 1997.10.10 [33] GB [31] 9721583.4

[32] 1997.10.24 [33] GB [31] 9722513.0

[86] 国际申请 PCT/GB1998/003069 1998.10.9

[87] 国际公布 WO1999/019336 英 1999.4.22

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.9

[71] 专利权人 OMG 英国有限公司

地址 英国贝德福德郡

[72] 发明人 J·M·希尔顿 I·M·豪金斯

J·C·威尔逊

审查员 吴红权

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 6 页

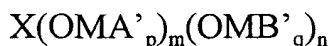
[54] 发明名称

橡胶粘合促进剂

[57] 摘要

包含 3 个或 4 个钴或镍原子以及脂族和芳族羧酸残基的金属有机化合物可用作粘合促进剂, 每个钴或镍原子都通过氧原子与铝、硅或钛原子相连, 促进镀有黄铜膜的钢与硫化橡胶的粘合。

1. 下列平均化学式的金属有机化合物:



5 其中:

X 是 Al、Ti、Zr 或 Si、烷基-或芳基-Si 或者二烷基-、二芳基-或
烷芳基-Si;

M 是 Co 或 Ni;

A' 是含有 7-15 个碳原子的脂族羧酸的残基;

10 B' 是含有 7-15 个碳原子的芳族羧酸的残基或含有 8-15 个碳原子
的脂族或芳族芳氧基羧酸;

p 和 q 独立地为 0.5-1.5;

m+n=x, 其中 x 是 X 的化合价, m/n 为 0.67 至 9.0 且 n 为 0.2 至
(x-1)。

15 2. 权利要求 1 的金属有机化合物, 其中 M 是 Co(II)。

3. 权利要求 1 或 2 的金属有机化合物, 其中 B' 是苯甲酸、2-、
3-或 4-甲基苯甲酸、水杨酸、3,5-二异丙基水杨酸、3,5-二叔丁基水
杨酸、邻氨基苯甲酸、肉桂酸、苯氧基乙酸或苯氧基丙酸的残基。

20 4. 权利要求 1-3 的任何一个的金属有机化合物, 其中 A' 是新癸
酸、异十一烷酸、C₀₋₃ 烷基取代的正庚酸或 2-乙基己酸的残基。

5. 权利要求 1 的金属有机化合物, 其中 m/n 为 1.5-4.0。

6. 与周期表的第 IA 或 IIA 族金属的硼酸盐缔合的权利要求 1-5
的任何一个的金属有机化合物, 所述硼酸盐的最高浓度为所述金属
有机化合物的 20%重量。

25 7. 与微晶石蜡、操作油或烃树脂或间苯二酸/甲醛树脂缔合的权
利要求 1-5 的任何一个的金属有机化合物。

8. 负载在硅石或第 IA 或 IIA 族金属的硅酸盐上的权利要求 1-5
的任何一个的金属有机化合物。

9. 包含橡胶和作为粘合促进剂的至少一种权利要求 1-5 的任何一个的金属有机化合物的橡胶贴胶胶料。

10. 权利要求 9 的橡胶贴胶胶料, 含有占橡胶重量 0.2-2.0%重量的所述金属有机化合物。

5 11. 用镀有黄铜膜的钢强化的硫化橡胶, 包含至少一种权利要求 1-5 的任何一个的金属有机化合物作为粘合促进剂。

橡胶粘合促进剂

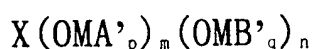
本发明涉及金属有机化合物、含有它们的组合物及其用途。

- 5 包含 3 个，每个都通过氧原子与硼或磷原子相连的二价金属(例如钴)，还包含与金属键合的脂肪族单羧酸残基的化合物是已知的。这样的已知化合物已经被用作橡胶贴胶胶料的添加剂以改善橡胶与金属的粘合。

- 10 以易于使用的形式，特别是它们本身不粘或不稠的形式提供它们。

本发明提供新的化合物，这些化合物不仅具有上述已知化合物的优点，而且与已知的含钴化合物相比，还改善了橡胶与镀有黄铜膜的钢帘线之间的粘合力，在蒸汽和盐老化的条件下也能保持这种粘合力。

- 15 根据本发明，提供了用于促进橡胶与金属之间粘合的下列平均化学式的金属有机化合物：



其中：

X是铝($Al \leq$)、钛($Ti \leq$)、锆($Zr \leq$)、烷基-或芳基-硅($R-Si \leq$)、二烷基-、二芳基-或烷基芳基-硅($R'R'Si \leq$)或硅($Si \leq$)；

M是Co或Ni, 优选为Co(II)；

- 20 A'是含有 7-15 个碳原子的脂族羧酸残基(通式 R^1COO)；

B'是含有 7-15 个碳原子的芳族羧酸残基(通式 $RCOO$)或含有 8-15 个碳原子的芳氧基取代的脂族或芳族羧酸；

p 和 q 独立地为 0.5-1.5, 优选为 1.0；

- 25 $m+n=x$, 其中 x 是 X 的化合价, m/n 典型地为 0.67-9.0, 优选为 1.5-4.0；

典型地, n 为 $0.2-(x-1)$, 优选为 0.5-3, 特别优选为 0.5-1.4。

当 X 为烷基和/或芳基取代的硅时, 烷基优选为含有 1-4 个碳原子的烷基, 特别为甲基, 而芳基优选为苯基。典型的例子包括甲基硅、二甲基硅、二苯基硅和甲基苯基硅。

脂族羧酸(A'H)优选为单羧酸,例如正庚酸、2,2-二甲基戊酸、2-乙基戊酸、4,4-二甲基戊酸、正辛酸、2,2-二甲基己酸、2-乙基己酸、4,4-二甲基己酸、2,4,4-三甲基戊酸、正壬酸、2,2-二甲基庚酸、6,6-二甲基庚酸、3,5,5-三甲基己酸、正癸酸、2,2-二甲基辛酸、7,7-二甲基辛酸、正十一碳烷酸、异十一碳烷酸、C₀₋₃烷基取代的正庚酸(cecanoic)或者已知作为新癸酸的2,2,2-三烷基乙酸的混合物。

芳族羧酸(B'-H)例如可以为苯甲酸、烷基、烷氧基、氨基、卤素,硫代或羟基取代的苯甲酸例如2-、3-或4-甲基苯甲酸、水杨酸、3,5-二异丙基水杨酸、3,5-二叔丁基水杨酸、邻氨基苯甲酸或4-氯苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、肉桂酸或含有共轭环体系的更复杂的芳香酸。当B'-H是芳氧基取代的酸时,优选为苯氧基取代的脂族酸或芳香酸,特别为苯氧基乙酸和苯氧基丙酸。

金属有机化合物可以与周期表的第IA或IIA族元素(即碱金属或碱土金属)的硼酸盐缔合。所说的硼酸盐的浓度最高可以达到金属有机化合物的20%重量。合适的硼酸盐包括硼酸钠、硼酸钾、硼酸钙和硼酸镁。

金属有机化合物还可以与微晶石蜡和/或操作油、和/或烃树脂、和/或间苯二酚/甲醛树脂缔合。

新的金属有机化合物可以作为粘合促进剂掺入含有橡胶和常用的橡胶配混成分的橡胶贴胶胶料中。所述橡胶可以用镀有黄铜膜的钢来强化然后硫化。金属有机化合物典型地占橡胶重量的0.2-2%重量,典型地,金属有机化合物提供大约占橡胶重量0.224%重量的钴金属。

本发明的金属有机化合物可以这样制备:按照要求的比例一起加热(1)产生上述A'和B'残基的酸A'H和B'H、(2)钴或镍源如它们的氧化物、氢氧化物或碳酸盐、(3)低级醇例如正丁醇的铝酸酯、硅酸酯或钛酸酯、和(4)能与所说的酯中存在的低级醇残基形成挥发性酯的酸(例如乙酸或丙酸)的混合物,蒸去所说的挥发性酯,优选在减压下蒸去所说的挥发性酯。在加入酯(3)之前必须预先使所有的酸(1)和(4)与金属源(2)反应。反应温度典型地在50-250℃的范围。

通过下列实施例来说明本发明。实施例1-4描述新的金属有机化合物的制备。

实施例 1

在机械搅拌下,把新癸酸丙酸钴(891g)的溶剂油溶液加热到 50℃,加入丙酸(44g)和苯甲酸(72.5g)。搅拌反应物质 10 分钟,加入氢氧化钴(57g)。把反应混合物缓慢加热到 195℃,通过真空蒸馏蒸去水(24g)和溶剂油(446g)。在 170℃下向反应混合物中加入甲基三乙氧基硅烷(126.1g),反应在回流下进行 4 小时,然后当反应温度升高到 220℃时,通过真空蒸馏蒸去丙酸乙酯。

产物(540g)为硬而脆的蓝色固体,其平均化学式为:

$\text{MeSi}[\text{OC}(\text{新癸酸根})_{1.0}]_{2.16}[\text{OC}(\text{苯甲酸根})_{1.0}]_{0.84}$, 含有 22.9%(w/w)的钴。

实施例 2

在搅拌下,把 9.8%新癸酸丙酸钴(817g)溶液,钴在溶剂油中计,加热到 40℃,加入丙酸(44g)和苯甲酸(71.8g)。向反应物中加入氢氧化钴(55.4g)。把反应混合物加热到 190℃,通过真空蒸馏蒸去水和溶剂油(总重量 415g)。

缓慢加入加入三异丙醇铝(132g),把反应物加热到 190℃,蒸去形成的丙酸异丙酯。

把反应温度缓慢升高到 240℃,通过真空蒸馏蒸去剩余的酯,总共收集到 159g 丙酸异丙酯。

产物(533g)为硬而脆的蓝色固体,其平均化学式为:

$\text{Al}[\text{OC}(\text{新癸酸根})_{1.0}]_{2.1}[\text{OC}(\text{苯甲酸根})_{1.0}]_{0.9}$, 含有 20.8%(w/w)的钴。

实施例 3

在机械搅拌下,把新癸酸(294g)、丙酸(188g)、苯甲酸(88g)和甲苯(200g)加入反应瓶中,加热到 50℃。加入氢氧化钴(233g),把温度升高到 90℃,得到一种流动的蓝色液体。进一步通过迪安-斯脱克水分测定仪(Dean-Stark 装置)加热除去反应中的水,把反应温度升高到 190℃,在真空下除去最后的痕量溶剂,得到 91g 水和 206g 甲苯。向 160℃的反应物中缓慢加入钛酸四丁基酯(205g),在 160℃的回流温度下维持反应 3 小时。通过加热到 230℃真空蒸馏除去丙酸丁酯(240g)。

产物(624g)为硬而脆的蓝色固体,其平均化学式为:

Ti[OC_o(新癸酸根)_{1.0}]_{2.8}[OC_o(苯甲酸根)_{1.0}]_{1.2}, 含有 22.5%(w/w) 的钴。

实施例 4

把新癸酸(193g)、苯甲酸(62g)和甲苯(420g)加入带有机械搅拌的
5 反应瓶中,加入氢氧化钴(156g)和丙酸(130g)。

把温度缓慢升高到 120℃,得到一种粘稠的蓝色液体。通过迪安-斯脱克水分测定仪除去反应中的水,进一步在 180℃和真空下通过加热蒸馏除去剩余的甲苯。向反应物中缓慢加入原硅酸四乙基酯(85g),在 145℃的回流温度下维持反应 2 小时,然后通过真空蒸馏达到最终反
10 应温度 230℃而除去丙酸乙酯(136g)。

产物(416g)为硬而脆的蓝色固体,其平均化学式为:

Si[OC_o(新癸酸根)_{1.0}]_{2.75}[OC_o(苯甲酸根)_{1.0}]_{1.25}, 含有 22.8%(w/w) 的钴。

本发明的橡胶贴胶胶料含有橡胶和一种或多种常用的橡胶配混成分例如色料、填料、增量剂、促进剂、抗氧化剂、硫化剂等以及作为粘
15 合促进剂的本发明的金属有机化合物。橡胶贴胶胶料按照下列配方配制:

	重量份
天然橡胶 SMR10	100
胶溶剂(硫代苯酚 12) ^{a)}	0.05
MAF 炭黑 N-326	57
氧化锌	8
抗降解剂(6 PPD) ^{b)}	2.0
促进剂 DCBS ^{c)}	0.7
不溶性硫	4.0

a) 五氯硫代苯酚的锌盐

b) N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺

20 c) N,N-二环己基-2-苯并噻唑基亚磺酰胺。

使用上述的橡胶贴胶胶料和下述的粘合促进剂制备可硫化的组合物。在一个 15 升的实验室用密闭式混合器中,边搅拌边把粘合促进剂加入贴胶胶料中,在实验室用 Z-型辊炼机压片。把所有的组合物硫化到 T90,然后在 153℃硫化 8 分钟。

使用基于 ASTM D2229（埋置长度为 10mm）的改良的静态拉板试验进行粘合力试验。使用从 Bekaert 得到的结构为 2+2=X 0.25 的典型的镀有黄铜膜的钢制轮胎帘线，每根线的黄铜膜中铜的平均含量为 63.5%。粘合力值用牛顿/10mm 表示，结果列于表 1 中。

- 5
- 老化条件
- | | | | | |
|----|-------|---|-------|------------------|
| 蒸汽 | 16 小时 | @ | 121℃ | |
| 湿度 | 7 天 | @ | 70℃ | 95% RH |
| 热 | 7 天 | @ | 85℃ | |
| 盐 | 7 天 | @ | R.T., | 3.6% w/w 氯化钠的水溶液 |

- 10
- 上表中的结果表明，含有本发明的金属有机化合物的橡胶贴胶胶料实质上具有比已知的新癸酸硼化合物更好的橡胶-金属粘合力。这种改善在蒸汽老化的条件下特别显著。另外，新的金属有机化合物在低于相应的新癸酸硼的用量的情况下具有等同的效能。

- 15
- 在一种实施方式中，把金属化合物沉积到载体上，例如从化合物的油溶液中沉积到载体上。载体典型地为硅石或第 IA 或 IIA 族金属的硅酸盐，例如硅酸钠、硅酸钾、硅酸镁或硅酸钙。

表 1. 粘合力试验结果

化合物	每 100 份橡胶 贴胶胶料中 Co 的添加量	粘合力试验条件				
		未老化的	热老化的	湿度老化的	蒸汽老化的	盐老化的
对照	0.000	19.8	21.8	22.2	28.8	20.6
新癸酸硼钴 (Manobond C22.5)	0.224	37.2	35.7	33.8	15.4	33.2
	0.150	40.2	33.0	39.3	27.2	33.0
	0.100	39.1	37.4	36.4	37.2	25.1
实施例 1	0.224	38.2	38.3	39.2	31.4	36.1
	0.150	44.4	37.4	37.8	38.9	42.1
	0.100	37.4	38.6	32.1	39.7	33.9
实施例 2	0.224	42.4	40.7	37.9	32.7	40.0
	0.150	40.9	38.5	36.2	36.8	37.4
	0.100	43.9	36.8	37.3	40.5	33.8
实施例 3	0.224	44.2	42.4	44.5	36.5	34.7
	0.150	44.0	39.5	39.4	38.6	37.4
	0.100	39.3	40.7	37.6	37.6	33.7
实施例 4	0.224	40.7	37.5	39.2	25.1	37.7
	0.150	38.0	37.4	31.0	36.2	30.9
	0.100	43.7	35.8	37.7	42.5	34.6