

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B32B 31/12
C08J 7/18

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00800698.9

[43]公开日 2001 年 7 月 4 日

[11]公开号 CN 1302257A

[22]申请日 2000.1.31 [21]申请号 00800698.9
[30]优先权
[32]1999.3.11 [33]US [31]09/267,468
[86]国际申请 PCT/US00/02495 2000.1.31
[87]国际公布 WO00/53418 英 2000.9.14
[85]进入国家阶段日期 2000.12.27
[71]申请人 美利肯公司
地址 美国南卡罗来纳州
[72]发明人 B·D·莫林 D·F·M·米切尔斯
B·D·温茨

[74]专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 彭益群 龙 淳

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 促进织物与橡胶化合物间粘合的乙烯基
化合物等离子体预处理

[57]摘要

本发明涉及一种通过乙烯基化合物等离子体预处理程序和随后将 间苯二酚 - 甲醛胶乳 (RFL) 胶乳施加到织物表面来促进织物与橡胶之间 粘合的方法。本发明的方法包括将包含强的碳 - 碳键的化合物的游离基 在织物基材上形成薄膜以及然后使织物被共价结合到 RFL 的树脂组分 的过程。于是这样的方法产生非常强和万能的粘合力,从而促进橡胶 化合物与迄今为止不能使用的或难于使用的织物之间的粘合。制成的 织物/橡胶复合材料作为增强件被用于诸如汽车轮胎、风扇皮带、输送带等 等材料之中。这样的材料和复合材料也是在本发明范围内。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种促进织物与橡胶之间粘合的方法，包括在选自乙烯基化合物等离子体和含有乙烯基化合物的等离子体气体的介质中处理织物，接着用间苯二酚-甲醛胶乳涂布所得到的织物，并随后使所说的涂布过的织物与橡胶化合物相接触。
2. 权利要求 1 的方法，其中所说的乙烯基化合物选自丙烯酸、乙烯、丁二烯、乙烯基吡啶、以及它们的混合物。
3. 权利要求 1 的方法，其中所说的织物包括选自聚酯、聚芳酰胺、聚酰胺、以及它们的任何混合物的纤维。
4. 权利要求 2 的方法，其中所说的织物包括选自聚酯、聚芳酰胺、聚酰胺、以及它们的任何混合物的纤维。
5. 权利要求 1 的方法，其中所说的橡胶化合物选自天然橡胶、聚氨酯橡胶、氯丁橡胶、合成橡胶、ascium、hypalon、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、羧化的 SBR、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、氢化的 NBR、丁基橡胶、氟化橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、氯丁橡胶、溴丁橡胶、以及它们的任何混合物。
6. 权利要求 2 的方法，其中所说的橡胶化合物选自天然橡胶、聚氨酯橡胶、异氰酸酯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、丁基橡胶、氟化橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、以及它们的任何混合物。
7. 权利要求 3 的方法，其中所说的橡胶化合物选自天然橡胶、聚氨酯橡胶、异氰酸酯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、丁基橡胶、氟化橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、以及它们的任何混合物。
8. 权利要求 7 的方法，其中所说的橡胶化合物是 SBR。

9. 一种促进织物与橡胶之间粘合的方法，它包括下列步骤：
- (a) 提供一种织物，其至少一部份是由选自聚芳酰胺、聚酯、尼龙、以及它们的任何混合物的纤维组成；
 - (b) 等离子清洁织物表面，由此将氨基或羰基粘附到织物表面；
 - (c) 在一种选自乙烯基化合物等离子体和含有乙烯基化合物的等离子气体的介质中处理步骤“b”中所得到的织物，由此将具有暴露的游离基的碳键合的各种化合物粘附到织物上；
 - (d) 可选择地，用树脂涂布步骤“c”中所得到的织物；
 - (e) 用间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)涂布步骤“c”或“d”中所得到的织物；
 - (f) 可选择地，用至少一种选自粘固剂、增粘剂、面涂料、树脂、以及它们的混合物的粘合剂化合物涂布步骤“e”中所得到的胶乳涂布的织物；
 - (g) 提供一种橡胶化合物；和
 - (h) 使步骤“e”或“f”中的 RFL 涂布的织物与步骤“g”的橡胶化合物相接触。
10. 权利要求 8 的方法，其中步骤“a”所说的织物包括选自聚酯、聚芳酰胺、聚酰胺、以及它们的任何混合物的纤维。
11. 权利要求 9 的方法，其中所说的织物包括聚酯纤维。
12. 权利要求 9 的方法，其中所说的织物包括聚芳酰胺纤维。
13. 权利要求 8 的方法，其中步骤“c”的等离子体或等离子体气体中的所说的乙烯基化合物由一种化合物组成，该化合物选自丙烯酸、乙烯、丁二烯、乙烯基吡啶、以及它们的任何混合物。
14. 权利要求 8 的方法，其中步骤“g”中所说的橡胶化合物选自天然橡胶、聚氨酯橡胶、异氰酸酯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR)、丙烯腈-丁二烯橡胶 (NBR)、丁基橡胶、氟化橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶 (EPDM)、以及它们的任何混合物。
15. 权利要求 13 的方法，其中所说的橡胶化合物是 SBR。

说明书

促进织物与橡胶化合物间粘合的乙烯基化合物等离子体预处理

技术领域

本发明涉及一种通过乙烯基化合物等离子体(plasma)预处理程序和随后将间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)施加到织物表面来促进织物与橡胶化合物之间粘合的方法。本发明的方法包括通过将包含强的碳-碳键的化合物的游离基在织物基材上形成薄膜以及然后使织物被共价结合到RFL的树脂组分的过程。于是这样的方法产生非常强和万能的粘合力,从而促进橡胶化合物与迄今为止不能使用的或难于使用的织物之间的粘合。制成的织物/橡胶复合材料作为增强件被用于诸如汽车轮胎、风扇皮带、输送带、等等材料之中。这样的材料和复合材料也是本发明所关注的。

背景技术

长期以来人们早已知道,将织物、尤其是将由具有高韧性长丝组成的织物粘合到橡胶上,特别是在高磨擦应用情况下来增大橡胶组件的模量与拉伸强度并提供长久的耐用性。这类应用的例子包括汽车引擎内的风扇皮带与同步皮带(timing belt);车辆轮胎;输送带;等等。对这样的织物增强的橡胶物件之主要要求是织物与橡胶之间的粘合强度。在不作任何底涂处理的情况下,织物是不能有效地被粘合到橡胶的。这二种组分之间的弱的结合会引起二层的分离和制成的复合材料的机械损坏。于是,现已而且必须对织物进行处理以增大这二种不同组分的粘合。

根据现有技术,在橡胶与织物层之间提供这种粘合的基本的方法包括用甲醛类胶乳,例如间苯二酚甲醛乙烯基-吡啶橡胶胶乳或RFL涂布或浸渍织物层。这产生了包裹织物纤维的树脂层,并且还在树脂层内包裹有橡胶颗粒,通过固化过程橡胶颗粒能被粘附到橡胶化合物。不幸的是,此过程不能在树脂包裹层与织物纤维之间形成足够的粘合力。现已公开了各种促进树脂与织物之间粘合的方法,包括用RFL胶乳和氨基官能的聚丙烯酸酯对织物进行预涂,诸如在Pelton的美国专利

5654099 号和 Tsubakimoto Chain Company 的欧洲专利申请 665390 号中所提到的方法, 或使用预活化的织物, 该预活化织物具有促进织物表面与橡胶层上的反应位置之间粘合的活性侧基, 此处将所有的上述文献的全文编入作参考文献。RFL 涂布法产生一种组合物, 该组合物并不总是能在二层之间提供足够的粘附力。预活化织物, 诸如用环氧树脂粘合增强剂涂布的聚酯纤维通常是与 RFL 处理一起使用的以进一步提高织物对橡胶的粘合。尽管在许多情况下这样的预活化织物性能很好, 但是仍需要较廉价的方法和组合物来促进橡胶与织物层之间的粘合, 以最终生产出增强的、持久而耐用的橡胶制品。还值得提到的是 Hamada 等人的美国专利 5064876 号和 Swofford 的美国专利 5082738 号, 它们二者提到了促进聚合物薄膜粘合的底涂料组合物。

通过使用等离子体预处理法已形成了不同的更强的织物 / 橡胶复合材料。特别有关的是 Parker 等人的美国专利 5501880 号、Shuttleworth 等人的美国专利 5283119 号和 Shuttleworth 等人的美国专利 5053246 号。这些参考文献中的每一篇均公开了织物的等离子体预处理以实现提高织物与 RFL 橡胶之间的粘合。在这些方法中, 织物表面首先用特定的等离子体气体 (O_2/CF_4) 清洁, 然后再用其它等离子体气体处理, 以形成能促进织物与 RFL 粘合的表面。等离子体清洁和活化形成了对用 RFL 胶乳涂布而言具有更为有利的表面能的原始表面。这是通过在织物与 RFL 的树脂组分之间形成更充分 (和因此而更好) 的接触而增加对橡胶的粘合。然而, 在织物与 RFL 之间仍没有形成充分的共价结合。Shuttleworth 等人的美国专利 5053246 号和 5283119 号指出了随后的步骤, 其中 CS_2 等离子体被用于在织物表面上等离子体沉积含硫的薄膜。通过使薄膜与橡胶胶乳颗粒交联进一步增加粘合。不幸的是, 这种粘合力的增加是相对地有限的, 因为胶乳颗粒基本上被 RFL 的树脂组分所覆盖从而阻碍了想要的共价键的产生。该二专利的主要好处是在不使用超量的 RFL 组分的情况下可达到橡胶与织物的粘合。然而, 所获得的粘合力还是不能令人满意的。此外, 含硫化合物的存在对环境是有害的。

于是, 对所制得的织物 / 橡胶复合材料而言, 树脂包裹的织物纤维

显然只能产生有限度的粘合力，因为如果与基本上均匀地被粘附到织物表面上的真实树脂薄膜相比树脂组分会更容易地从这样的织物表面周围脱开。此相同类型的问题已在其它先前的教导中被提出，诸如在 Kusano 等人的美国专利 5466424 号、Yoshikawa 等人的美国专利 5316739 号、Spitsin 等人的美国专利 5160592 号、Pitt 等人的美国专利 5108780 号和 Furukawa 等人的美国专利 4756925 号中。

这种包裹特征随后限制了可使用现有方法的织物类型。例如，在上述专利文献中作为可能的增强材料的尼纶（聚酰胺）是主要的（如果不是唯一的一种的话）可使用的织物。虽然通过此种包裹程序这种织物也有可能在 RFL 树脂组分之间达到强的粘合，因而在整个织物/橡胶增强复合材料工业中易于使用它。但是，这样的织物受到其自身的许多限制。例如，与聚酯相比，使用尼纶更为昂贵。然而，聚酯与 RFL 橡胶的粘合是非常困难的，并因此在过去被证明是不易与橡胶相结合而形成合适的增强材料的。还有，聚芳酰胺织物，例如 Kevlar®（得自 DuPont du Nemours）、Twaron®（得自 Akzo）、和 Technora®（得自 Teijin），仅作为非限制性的例子，是众所周知的非常强的增强材料，且作为用于这样的织物 / 橡胶复合材料中的织物是特别理想的。然而，这些织物遇到与聚酯相同的粘合困难问题，因此在过去已被限制在某些有关的工业（即，轮胎增强材料、输送带、等等）中使用。因此，在预定工业（即，汽车轮胎、风扇皮带、输送带、等等）中为了提供成本-有效的和/或非常强的织物/橡胶增强复合材料仍需要促进 RFL 橡胶与聚酯或聚芳酰胺之间的粘合。

发明的公开

因此本发明的一个目的是对包括任何类型织物的长久而耐用的织物-增强橡胶制品提供改进的粘合。另一个目的是提供一种等离子体预处理方法，该方法自身提供织物选择的通用性。本发明的再一个目的是提供一种促进粘合的方法，它最终提供包括任何类型织物的织物-增强橡胶制品而不出现粘合失效。本发明的还有一个目的是提供一种等离子体预处理方法，用该方法最终生产出大大地改进粘合质量的织物 / 橡胶复合材料而不招致大量额外制造成本。

因此，本发明提供一种促进织物与橡胶之间粘合的方法，它包括在乙烯基化合物等离子体中处理织物，接着用间苯二酚-甲醛胶乳涂布所得织物，随后使所说的织物与橡胶化合物相接触。更具体地说，本发明方法包括下列步骤：

(a) 提供一种织物，其至少一部份是由选自聚芳酰胺、聚酯、尼纶、以及它们的混合物的纤维组成；

(b) 等离子体清洁织物表面，由此将氨基或羰基粘附到织物表面；

(c) 在选自乙烯基化合物等离子体和含有乙烯基化合物的等离子气体的一种介质中处理步骤“b”中所得到的织物，由此将具有暴露的游离基的各种碳键合的化合物粘附到织物上；

(d) 可选择地，用树脂涂布步骤“c”中所得到的织物；

(e) 用间苯二酚-甲醛胶乳(RFL)涂布步骤“c”或“d”中所得到的织物；

(f) 可选择地，用至少一种选自粘固剂、增粘剂、面涂料、树脂、以及它们的混合物的粘合剂化合物涂布步骤“e”中所得到的胶乳涂布的织物；

(g) 提供一种橡胶化合物；然后

(h) 使步骤“e”或“f”中的 RFL 涂布的织物与步骤“g”的橡胶化合物相接触。

现有技术范围内没有利用这样专门的乙烯基化合物等离子体处理步骤来形成织物 / 橡胶复合材料。此外，现有技术没有教导或明白地建议这样的专用的组合物或使用这样的专门的等离子处理的方法。这样的方法提供了超过现有技术状态中的标准粘合方法的重大的好处。

本发明的方法没有将大量的较高制造成本加到目标织物 / 橡胶复合材料上。事实上，在此发明的制造过程中所涉及的主要成本来自橡胶和 / 或织物组分。本发明的方法能够以较低的成本提供聚芳酰胺 / 橡胶复合材料，还能够以非常低的成本生产聚酯 / 橡胶复合材料，因此在合适的工业中本发明的方法是大大地出人意料的和非常理想的。

这种方法通常使有可能通过用乙烯基化合物等离子体处理织物，将非常强的碳-碳键合的基团施加到织物表面。在不囿于任何专门理论的前提下，相信由乙烯基化合物发生的等离子体能产生非常多的具有无数的不同链长度和结构的化合物，它们易于被结合到基材织物的表面。由于等离子体发生过程以随机方式分裂乙烯基化合物，所获得的织物表面处理看来是非常粘的，最可能是由于形成具有大量自由地暴露的游离基的含碳化合物之故。于是这种粘稠的组合物看来在织物表面上形成了真实的薄膜层。显然，通过乙烯基化合物等离子体或等离子气体处理，在织物表面上所产生的暴露的游离基被结合到 RFL 树脂组分上，由此在织物基材与 RFL 之间形成增大的键合与粘合力。由于游离基形成的程度是非常之高，因此粘稠的乙烯基化合物等离子体产生的组合物粘附到 RFL 的非常大的表面区上。在与被连接到织物表面的非常强的碳键相结合的情况下，织物与 RFL 之间的整个的粘合度是非常高的。此外，由于等离子体聚合的乙烯基薄膜和 RFL 的橡胶胶乳在化学上是非常相似的，因此增加了 RFL 与织物之间的混合/溶解度，由此而提供增加了的粘合性。然后留下了被暴露的 RFL 以产生与所制得的 RFL-织物相接触的橡胶组分非常强的结合，形成非常强的织物/橡胶复合材料，这种复合材料显示出优于织物的源于橡胶的橡胶耐磨性，且由于在此二组分之间形成非常强的结合，橡胶显示出防脱开性。

本发明的方法还包括在乙烯基化合物等离子体处理之前的等离子体预处理以“清洁”织物表面并从理论上施加其它可能的强键合的材料到基材上。例如，氧 / 四氟甲烷 (O_2/CF_4) 或氨 (NH_3) 预处理，既是从织物表面除去不希望有的碎屑和杂质的手段，还在目标基材上分别产生羧基或氨基键。这些键与这种等离子体产生的乙烯基化合物反应而再次形成非常强的结合，从而增大整个织物 / 橡胶复合材料结构的粘合质量。这种预处理是非常可取的，但是并不要求将其实行到在非常多的等离子体-产生的乙烯化合物与 RFL 的树脂组分之间达到理想的粘合度的程度。

为了在本发明的方法中达到有效的程度，等离子处理与预处理需要一定程度的动力与压力。还有，纤维速度及目标织物的暴露时间还对

成品的织物 / 橡胶复合材料的性能具有明显的重要性。例如, 就乙烯基化合物等离子体处理而言, 通常可接受的条件是约 5 到约 1000 毫托 (mT) 的压力和约 5 瓦到约 2.5 千瓦的功率, 而暴露时间为约 5 秒到约 5 分钟。优选的条件和暴露时间为: 约 10 到约 500 mT, 最优选为约 50 到约 250 mT; 约 10 瓦到约 1 千瓦, 最优选为约 60 到约 250 瓦; 和约 10 秒到约 2 分钟, 最优选为 30 秒到约 1 分钟。通常可接受的且为人们所熟知的等离子“清洁”程序的条件与暴露时间为: 约 10 到约 10000 mT, 优选为约 50 到约 5000 mT, 和最优选为约 100 到约 1000 mT; 10 瓦到约 10 千瓦, 优选为约 100 瓦到约 2.5 千瓦, 和最优选为约 250 瓦到约 1 千瓦; 暴露时间为约 5 秒到约 5 分钟, 优选为约 10 秒到约 2 分钟, 和最优选为约 30 秒到约 1 分钟。实际上, 这些条件和暴露时间可根据所用的等离子发生器的类型而变化。这些条件和暴露时间对由 Plasma Science 所指出的 PS1010 帘布处理机(它是一种空气-空气体系)来说是最佳值。更具体的条件被列于下面的各实施例中。

现已发现, 本发明的方法能与任何的橡胶组合物和与任何类型的作为常用的橡胶增强材料的平滑长丝织物一起使用, 和与未被提及而在过去已被证明难于在这样应用中使用的任何其它类型平滑长丝织物 (即, 聚芳酰胺、聚酯) 一起使用。橡胶组合物的例子包括, 但并不限于, 天然橡胶、聚氨酯橡胶、氯丁橡胶、ascium、合成橡胶、hypalon、苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR)、羧化的 SBR、丙烯腈-丁二烯橡胶 (NBR)、丁基橡胶、氟化橡胶、氯丁橡胶、溴丁橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶 (EPDM)、以及它们任何的混合物。尽管比较贵但有可能使用的改性橡胶包括氢化的 SBR、氢化的 NBR、羧化的 NBR。适用的织物包括, 但并不限于, 那些包含聚酯、聚酯 / 棉花掺合物、聚酰胺例如尼纶-6 或-6,6、聚芳酰胺 (例如 Kevlar®, 得自 DuPont)、聚丙烯、硼衍生物、玻璃纤维、聚乙烯醇纤维、聚丙烯氧化物纤维、以及碳纤维。其中特别令人感兴趣的是聚酯和聚芳酰胺, 因为这些纤维与橡胶之间的粘合在过去已被证明是非常困难的。织物组分可被染色或着色上不同的色调和色彩以便有利于轮胎产品和汽车应用产品的不同长度与宽度等的种类, 例如, 但不限于同步皮带、V-皮带等。最后, 当使用和/或拟实施本发明的方法时, 将形成不显示织物 / 橡胶粘合失效的织物-增强的

橡胶产品。

最好，本发明的方法可以使用任何涉及乙烯基化合物等离子体发生的等离子体处理。正如以上所指出的，用这种专门的处理所产生的非常多的不同的碳键化合物是非常理想的，特别是由于当薄膜在织物表面上时游离基(它与 RFL 树脂的粘合非常好)是易于大量地发生的。于是，在本发明方法中作为等离子体处理的化合物，丙烯酸、乙烯、丁烯、乙烯基吡啶、以及任何其它这样的含乙烯基化合物（以及任何这样的含乙烯基化合物的混合物）是有用的。由于其较低的成本与非常有效的性能之故，上述特别指出的化合物最被优选。等离子体预处理可以使用任何的“清洁”等离子体化合物，例如，仅作为例举， O_2/CF_4 和 NH_3 ，它从基材表面除去碎屑等并更可取地还在清洁过的表面上形成很强的键合。这样的等离子体化合物在现有技术中是人们所熟知的。

在等离子体处理后可随意地对织物表面进行预-RFL 处理，其中将各种类型的树脂粘附到新产生的粘稠的织物表面上以便改进整个目标织物/橡胶复合材料的粘合性能。于是，树脂诸如环氧树脂、异氰酸酯（在甲苯中）、哌嗪、硅烷等等（包括这些树脂的混合物）可与等离子体处理过的织物表面反应，由此产生被粘附到由等离子体处理所产生织物表面游离基的树脂薄膜上。在这样的薄膜产生后，然后使想要的 RFL 与所形成的树脂涂布的织物相接触，于是 RFL 的树脂组分在先前产生的树脂薄膜表面上形成薄膜。因此这样的树脂 / 树脂粘合提供了必要的以实现整个复合材料结构的理想粘合。

同样，当完成等离子体处理过的织物与 RFL 之间的接触时，这样制得的涂布过的织物还可以用一种证明能改进 RFL 与橡胶化合物之间粘合的粘合化合物来涂布。这些化合物选自粘固剂（例如，仅作为例子，橡胶在甲苯中的溶液）、增粘剂（例如，也仅作为例子，聚硅氧烷）、面涂料（例如，也仅作为例子，得自 Lord Corporation 的 Chemlock[®] 和得自 Henkel Corporation 的 Chemosil[®]）、树脂，诸如上面就树脂表面预-RFL 处理所提及的那些（即，环氧树脂、硅烷、哌嗪、异氰酸酯、

等等)、以及它们的混合物。

任何标准的橡胶添加剂,包括紫外吸收剂、抗氧剂、染料、着色料、固化剂、香料、抗静电剂、填料(例如碳黑)、硅烷、等等可被添加到橡胶中。可向织物基材中添加任何其它标准的织物添加剂,诸如染料、着色料、颜料、紫外吸收剂、抗氧剂、等等。可向本发明的组合物和/或与本发明的组合物一起使用的 RFL 中添加湿润剂、抗氧剂、填料分散体(例如碳黑、碳纤维、增粘剂、UV 吸收剂、硅石、ZnO 分散体、以及阻燃化合物)。

此外,在本发明的方法中可以使用任何公知的 RFL 组合物。这些组合物是相关领域的普通的技术人员所熟知的,且包括在不同的温度与 pH 下以不同比例配制的间苯二酚与甲醛的混合物。此外,这些间苯二酚与甲醛的组合物可与任何数目的橡胶胶乳化合物和其它添加剂相混合,所说的其它添加剂包括,仅仅作为例子,环氧树脂、聚氨酯橡胶等。这些 RFL 组合物是本技术领域中所熟知的,且织物/橡胶增强复合材料技术领域中的普通熟练技工懂得如何使用这样类型的组合物(任何数目的这样类型的组合物均可被用于本发明的方法中)。一种特别被优选的 RFL 包括 Marco 等人的美国专利 5565507 号中的环氧树脂粘合剂组合物。

另外,RFL-涂布的织物与橡胶化合物之间的固化步骤是以任何惯用的方式进行的,例如通过在固化剂(诸如有机过氧化物)存在下热-活化的硫化。还有,这样的步骤应该是本领域的普通熟练技工所公知的。

实施本发明的最佳方式

以下的实施例表示本发明范围内特别优选的实施方式。

实施例 1—2; 比较实施例 3—14

在以下的每一实施例中,约 1000 旦的 Twaron® 纱(聚芳酰胺)被加捻成二根并为一根而形成成为约 2000 旦的帘子线(cord)。然后将该帘子线连续地穿过其中产生等离子体的真空室。气体、气体压力以及功

率为可控制的等离子体条件，且按如下的每一实施例中所指出的进行调整。纱的速度控制了帘子线在等离子体室中的停留时间，且还对每一实施例作下面所说的调整。当离开等离子体室时，纱被缠绕由此而形成连续的等离子体过程。实施例 1-7 包括对主题的帘子线的二步等离子体处理，初始是 O_2/CF_4 等离子体预处理清洁步骤，接着是缠绕主题的帘子线并随之受到第二次等离子体处理，等离子体气体和条件见下表中的指定。在所有的实施例中帘子线被缠绕成线轴，在最终的等离子体处理后约 15 分钟由线轴起用手将各别的纱切断，浸渍在 RFL 混合物中并在约 $350^\circ F$ 的空气循环炉中干燥约 4 分钟。所有的样品均在等离子体处理后同时由同一的 RFL 浴中涂布而完成。然后在聚乙烯包中封存 RFL 涂布的纱试样，且贮存在正常的条件（室温与室压力）下为时二个月。在此之后，从包中取出涂布过的纱并放置在二块相同尺寸的苯乙烯-丙二烯橡胶（SBR）试样之间，在温度为约 $350^\circ F$ 和压力为约 5 吨/平方英尺下固化，成为具有从所制得的复合材料正面和背面突出的纱的单一结构。这些织物 / 橡胶复合材料的等离子体处理条件被更充分地介绍于下表 1 与实施例 1-7 中，在实施例 1-7 中首先进行如上所述的等离子体预处理清洁程序，其条件如下：

等离子体 O_2/CF_4 预处理清洁条件

压力（毫托）	功率（瓦）	纱速度（英尺 / 分）	暴露时间（分钟）
200	500	50	2

表 1
等离子体处理条件

实施例编号	处理气体	压力(毫托)	功率(瓦)	纱速度 (英尺/分)	暴露时间 (分钟)
1	丙烯酸	200	200	50	2
2	丙烯酸	200	100	50	2
3(比较例)	NH ₃	200	400	100	1
4(比较例)	NH ₃	400	400	100	1
5(比较例)	NH ₃	200	400	50	2
6(比较例)	CH ₃ OH	200	400	100	1
7(比较例)	CH ₃ OH	200	400	50	2
8(比较例)	NH ₃	200	400	50	2
9(比较例)	NH ₃	200	400	25	4
10(比较例)	NH ₃	400	400	50	2
11(比较例)	O ₂ /CF ₄	200	500	50	2
12(比较例)	O ₂ /CF ₄	400	500	50	2
13(比较例)	空气 ¹	760000	0	50	2
14(比较例)	O ₂ /CF ₄ ²	200	0	50	2

¹ 比较例 13 包括用 FRL 涂布，在穿过不活泼的 (inactive) 等离子体室后未进行真空或等离子体处理的纱。

² 比较例 14 包括穿过未施加任何功率的等离子体室的真空处理的纱。

然后对每一实施例试样进行被包埋在织物/橡胶复合材料结构中纱的 1/4" 拔脱强度测定。在下表 2 中所记载的数目实际上是同样条件的三个试样测定的平均值。对这些拔脱试验来说约一磅力增加 10% 被认为是具有重要意义的。

表 2
织物与橡胶之间粘合特性的测试

实施例编号	脱拔力(磅)
1	16.9
2	16.7
3(比较例)	13.2
4(比较例)	13.5
5(比较例)	13.6
6(比较例)	11.1
7(比较例)	12.9
8(比较例)	12.7
9(比较例)	13.0
10(比较例)	11.0
11(比较例)	12.6
12(比较例)	13.2
13(比较例)	11.1
14(比较例)	10.5

从这些试验得到证实，优选实施方式的实施例（1 和 2）显示出比较例远为优越的橡胶对织物的粘合。于是，在织物 / 橡胶复合材料结构中使用乙烯基化合物等离子体处理对获得理想的粘合效果具有非常大的重要性。事实上，当用丙烯酸（乙烯基化合物）完成等离子体处理时等离子体室本身摸起来是发粘的。在等离子体室中其它气体不会产生这样的结果，且在乙烯基化合物等离子体处理后使用 O_2/CF_4 气体清洁等离子室。

实施例 15-25；比较例 26-29

还在随后用 RFL 涂布的纱的等离子体处理步骤中使用不同的乙烯基化合物，并与 SBR 试样接触与固化(遵照以上就先前实施例的所概述的程序)。被列于下的每一实施例也经受上面讨论的等离子体预处理。对每一下述的实施例进行如前那样的拔脱测试。实施例 15-17 和 26-28 测定等离子体处理过聚芳酰胺纤维(如先前讨论过的 Twaron[®] 纱)的拔脱力。实施例 18-25 和 29 测定等离子体处理过聚酯纤维的拔脱力。这样的聚酯纤维得自 Akzo 并且是 1000 旦的聚对苯二甲酸乙二酯被加捻

成 2-股, 然后被加捻成 3-股的纤维, 该纤维显示的总旦数为约 6000。这些纤维用如实施例 15-17 中的相同方式处理。

表 3
等离子处理条件和织物/橡胶粘合测试

实 施 例号	等离子 气体	压力 (毫托)	功率(瓦)	速度 (英尺/分)	暴露时间 (分)	拔 脱 力 (磅)
15	丙烯酸	250	200	100	1	19.5
16	乙烯	250	200	100	1	21.1
17	丁二烯	250	200	100	1	17.1
18	丙烯酸	250	200	50	2	15.8
19	乙烯	250	200	50	2	15.0
20	丁二烯	250	200	50	2	13.8
21	乙烯基吡啶	250	200	50	2	17.9
22	丙烯酸	250	200	100	1	18.3
23	乙烯	250	200	100	1	14.6
24	丁二烯	250	200	100	1	18.5
25	乙烯基吡啶	250	200	100	1	18.0
26	O ₂ /CF ₄	400	500	50	2	16.8
27	NH ₃	400	400	100	1	17.6
28	*空气	760000	0	100	1	13.7
29	*空气	760000	0	100	1	12.2

*比较例 28 和 29 是在没有使用任何真空与功率的情况下通过等离子室进行的。

现已发现, 通过使用乙烯基化合物等离子体或等离子体气体以实现
对织物基材的独特的粘合性所需的最佳的功率与压力, 与“清洁的”
等离子体处理的最佳的功率与压力水平相比较是比较低的。事实上,
“清洁的”等离子体处理的必要水平必须是较高的; 如果所使用的条
件是处于太低的压力和太低的功率的话, 织物表面清洁度将减少, 从
而将会对成品的织物 / 橡胶复合材料的粘合特性产生大而有害的影
响。当本发明处理的功率和 / 或压力太高时, 乙烯基化合物会易受降
解的影响或乙烯基聚合会进行得太快。在这样的情况下, 由这样的等
离子处理产生的化合物碎片太小以致不能合理地聚合或在织物基材和

00.10.27

00.10.28

等离子体室的壁上产生小的“尘埃”粒子，这也将会阻碍粘合。因此，尽管在以上的表 3 中功率与压力的水平不同，但是这样的差别实际上可与试验的等离子体处理的最佳值相比拟。显然，本发明方法所得到的粘合测量值既大大地超过了比较实施例，也可与由其它标准等离子体处理所获得的结果相比拟。

当然，本发明存在许多其他的实施方式与改型，它们应被包括在权利要求书的精神与范围内。