

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09J 107/02 (2006.01)

A43B 9/12 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910300677.6

[43] 公开日 2009 年 7 月 22 日

[11] 公开号 CN 101486882A

[22] 申请日 2009.3.4

[21] 申请号 200910300677.6

[71] 申请人 际华三五三七制鞋有限责任公司

地址 550025 贵州省贵阳市花溪区清溪路 1  
号

[72] 发明人 晋齐怀 陈松雄 杜江 周川泉  
杨东 田吉 王永生 彭德彪

[74] 专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

代理人 程新敏

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

水溶性胶粘剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种水溶性胶粘剂及其制备方法，它主要是由天然乳胶、软水、硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂、扩散剂、酚醛素、硼砂、稳定剂、浸湿剂、氨水和氢氧化钾制备而成，为了改善水溶性胶粘剂的性能，还可以加入羧甲基纤维素钠、浸湿剂、防老剂、消泡剂和防霉剂，所得水溶性胶粘剂是一种环保型鞋用粘合材料，在制造过程中具有能耗低、无毒、工艺性能优良、操作简单等加工优点，增强了粘合剂自身的抗变质能力，大大延长了浆体的储存稳定期，提高了粘合剂内在性能，从根本上实现对胶鞋高粘合强度的要求。

【权利要求1】一种水溶性胶粘剂，其特征在于：按照重量份计算，它主要是由下列原料制备而成：天然乳胶100份、软水7~12份、硫化剂0.2~1.0份、硫化促进剂0.3~1.0份、硫化活性剂0.3~1.0份、扩散剂0.1~0.3份、酚酯素0.1~0.3份、硼砂0.01~0.03份、稳定剂1~3份、氨水0.5~2份、氢氧化钾0.2~0.5份、羧甲基纤维素钠0.2~0.6份和浸湿剂0.4~3份。

【权利要求2】按照权利要求1所述水溶性胶粘剂，其特征在于：在所述原料中加入防老剂0.3~0.6份。

【权利要求3】按照权利要求2所述水溶性胶粘剂，其特征在于：在所述原料中加入消泡剂0.1~0.3份、软水0.5~1份和防霉剂0.003~0.005份。

【权利要求4】按照权利要求3所述水溶性胶粘剂，其特征在于：按照重量份计算，它是由下列原料制备而成：天然乳胶100份、软水8份、硫化剂0.3份、硫化促进剂0.4份、硫化活性剂0.4份、扩散剂0.1份、酚酯素0.1份、硼砂0.01份、稳定剂2份、氨水1份、氢氧化钾0.3份、羧甲基纤维素钠0.2份、浸湿剂0.4份、防老剂0.3份、消泡剂0.1份、防霉剂0.004份。

【权利要求5】按照权利要求1至4任一项所述水溶性胶粘剂，其特征在于：所述氨水为化学纯最高浓度氨水。

【权利要求6】权利要求1所述水溶性胶粘剂的制备方法，包括如下步骤：

(1) 球磨液的制备：用40%的软水溶解氢氧化钾，然后依次加入硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂、扩散剂、酚酯素和硼砂，再加入40%的软水，搅拌均匀，在球磨罐中密封球磨20~28小时得球磨液；

(2) 阻沉淀剂的制备：将羧甲基纤维素钠加入剩余的软水中搅拌至形成均匀粘稠体得阻沉淀剂；

(3) 混合母液的制备：将阻沉淀剂、稳定剂、浸湿剂、氨水和球磨液混合，搅拌均匀得混合母液；

(4) 粘合剂的配制：在天然乳胶中加入混合母液，搅拌均匀，存放0.5~10小时，即得水溶性胶粘剂。

【权利要求7】按照权利要求6所述水溶性胶粘剂的制备方法，其特征在于：

(1) 球磨液的制备：用40%的软水溶解氢氧化钾，然后依次加入硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂、防老剂0.3~0.6份、扩散剂、酣酪素和硼砂，再加入40%的软水，搅拌均匀，在球磨罐中密封球磨20~28小时得球磨液；

(2) 阻沉淀剂的制备：将羧甲基纤维素钠加入剩余的软水中搅拌至形成均匀粘稠体得阻沉淀剂；

(3) 混合母液的制备：将阻沉淀剂、稳定剂、浸湿剂、氨水和球磨液混合，搅拌均匀得混合母液；

(4) 粘合剂的配制：在天然乳胶中加入混合母液，搅拌均匀，存放0.5~10小时，即得水溶性胶粘剂。

【权利要求8】按照权利要求7所述水溶性胶粘剂的制备方法，其特征在于：

(1) 球磨液的制备：用40%的软水溶解氢氧化钾，然后依次加入硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂、防老剂、消泡剂0.1~0.3份、扩散剂、酣酪素和硼砂，再加入40%的软水，搅拌均匀，在球磨罐中密封球磨24小时得球磨液；

(2) 阻沉淀剂的制备：将羧甲基纤维素钠和防霉剂0.003~0.005份加入剩余的软水中搅拌至形成均匀粘稠体得阻沉淀剂；

(3) 混合母液的制备：将阻沉淀剂、稳定剂、浸湿剂、氨水和球磨液混合，搅拌均匀得混合母液；

(4) 粘合剂的配制：在天然乳胶中加入混合母液，搅拌均匀，存放0.5~10小时，即得水溶性胶粘剂。

【权利要求9】按照权利要求6至8任一项所述水溶性胶粘剂的制备方法，其特征在于：制备球磨液时，球磨罐内所装瓷球的总重量为8公斤，其中：直径20~40mm的瓷球的重量为6公斤，直径10~15mm的瓷球的重量为2公斤。

## 水溶性胶粘剂及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及胶粘剂技术领域，特别是涉及一种水溶性胶粘剂及其制备方法。

### 背景技术

胶鞋的粘合胶浆，又名胶粘剂，俗称胶浆，其用途是粘合胶鞋围条与鞋帮，使胶鞋围条胶片与鞋帮形成牢固的整体。判定胶粘剂性能的主要指标是胶鞋围条胶片与鞋帮的粘合强度，常常以测定的胶鞋围条胶片与鞋帮的粘合强度值来表示胶粘剂对胶鞋粘合性能的优劣。

一般情况下，胶鞋的粘合胶浆是以橡胶混炼胶为溶质、以有机溶剂作溶剂的溶剂型胶浆，溶剂型胶浆通常以120#汽油或甲苯等为溶剂，胶浆的主要原料是天然橡胶的塑炼胶及有关配合剂。溶剂型胶浆存在加工难度大、能耗多、成本高、加工周期长、毒性大等缺点，同时还有初粘强力低、终粘强度小的质量缺陷，在产品生产过程中易导致胶鞋透胶、胶鞋底布脱空、胶鞋围条脱层等质量问题，导致产品合格率低。

### 发明内容

本发明所要解决的技术问题是解决现有胶鞋用溶剂型胶粘剂存在的缺陷，提供一种水溶性胶粘剂及其制备方法，以提高胶粘剂的粘合强度，降低生产成本，减小胶粘剂的毒性。

为了解决上述技术问题，本发明采用如下的技术方案：

按照重量份计算，本发明水溶性胶粘剂主要是由下列原料制备而成：天然乳胶100份、软水7~12份、硫化剂0.2~1.0份、硫化促进剂0.3~1.0份、硫化活性剂0.3~1.0份、扩散剂0.1~0.3份、酣酪素0.1~0.3份、硼砂0.01~0.03份、稳定剂1~3份、氨水0.5~2份、氢氧化钾0.2~0.5份、羧甲基纤维素钠0.2~0.6份和浸湿剂0.4~3份。酣酪素的作用是用作乳胶稳定剂和分散剂，以提高胶乳的机械稳定性及化学稳定性，同时为乳胶提供适度的粘合性能

优选的，前述水溶性胶粘剂中还含有防老剂0.3~0.6份。

进一步的，前述水溶性胶粘剂中还含有消泡剂0.1~0.3份、软水0.5~1份和防霉剂0.003~0.005份。在加入消泡剂和防霉剂时，还需要补充加入软水，以调节乳胶浆体的稀稠度，调节电荷粒子的浓度，增加乳胶浆的稳定期，同时，提高粘合剂涂刷性能，减轻劳动强度。

最佳的，按照重量份计算，前述水溶性胶粘剂是由下列原料制备而成：天然乳胶100份

、软水8份、硫化剂0.3份、硫化促进剂0.4份、硫化活性剂0.4份、扩散剂0.1份、酚酞素0.1份、硼砂0.01份、稳定剂2份、氨水1份、氢氧化钾0.3份、羧甲基纤维素钠0.2份、浸湿剂0.4份、防老剂0.3份、消泡剂0.1份、防霉剂0.004份。

前述水溶性胶粘剂中所用的氨水为化学纯最高浓度氨水。

本发明还提供了一种优选的制备水溶性胶粘剂的方法，包括如下步骤：

(1) 球磨液的制备：用40%的软水溶解氢氧化钾，然后依次加入硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂、扩散剂、酚酞素和硼砂，再加入40%的软水，搅拌均匀，在球磨罐中密封球磨20~28小时得球磨液；

(2) 阻沉淀剂的制备：将羧甲基纤维素钠加入剩余的软水中搅拌至形成均匀粘稠体得阻沉淀剂；

(3) 混合母液的制备：将阻沉淀剂、稳定剂、浸湿剂、氨水和球磨液混合，搅拌均匀得混合母液；

(4) 粘合剂的配制：在天然乳胶中加入混合母液，搅拌均匀，存放0.5~10小时，即得水溶性胶粘剂。

当水溶性胶粘剂中还加入防老剂时，其制备方法如下：

(1) 球磨液的制备：用40%的软水溶解氢氧化钾，然后依次加入硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂、防老剂0.3~0.6份、扩散剂、酚酞素和硼砂，再加入40%的软水，搅拌均匀，在球磨罐中密封球磨20~28小时得球磨液；

(2) 阻沉淀剂的制备：将羧甲基纤维素钠加入剩余的软水中搅拌至形成均匀粘稠体得阻沉淀剂；

(3) 混合母液的制备：将阻沉淀剂、稳定剂、氨水和球磨液混合，搅拌均匀得混合母液；

(4) 粘合剂的配制：在天然乳胶中加入混合母液，搅拌均匀，存放0.5~10小时，即得水溶性胶粘剂。

当水溶性胶粘剂中还加入消泡剂和防霉剂时，其制备方法如下：：

(1) 球磨液的制备：用40%的软水溶解氢氧化钾，然后依次加入硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂、防老剂、消泡剂0.1~0.3份、扩散剂、酚酞素和硼砂，再加入40%的软水，搅拌均匀，在球磨罐中密封球磨24小时得球磨液；

(2) 阻沉淀剂的制备：将羧甲基纤维素钠和防霉剂0.003~0.005份加入剩余的软水中搅拌至形成均匀粘稠体得阻沉淀剂；

(3) 混合母液的制备：将阻沉淀剂、稳定剂、氨水和球磨液混合，搅拌均匀得混合母液；

(4) 粘合剂的配制：在天然乳胶中加入混合母液，搅拌均匀，存放0.5~10小时，即得水溶性胶粘剂。

优选的，在制备球磨液时，球磨罐内所装瓷球的总重量为8公斤，其中：直径20~40mm的瓷球的重量为6公斤，直径10~15mm的瓷球的重量为2公斤。

本发明的水溶性胶粘剂是用水作为分散介质，同时，该胶粘剂主要用于粘合胶鞋围条与鞋帮，发明人在研制本发明的过程中解决了诸多技术问题：

### 一、胶粘剂与鞋的各个胶部件的同步正硫化问题

水溶性胶粘剂是用于胶鞋生产的，首先要保证胶粘剂和鞋的各个胶部件之间同步正硫化，所以，胶粘剂采用了橡胶配合剂。一般来说，橡胶硫化过程中橡胶混炼胶内部的PH值处于7~7.5左右，属于中性水平，但此pH值水平的水溶性胶粘剂的粘合强度不高，存在胶鞋开胶隐患，产品性能没有保证。

发明人研究了酸碱环境与胶粘剂粘合强度的对应关系，得出了：胶粘剂的酸性越高，粘合强度越低，而碱性越高则胶鞋的粘合强度越高，合理的碱性环境可实现胶粘剂与鞋用胶部件的同步正硫化，使胶鞋粘合强度既高又稳定，充分保障胶鞋的使用寿命。但如果使用氢氧化钠来调节体系的碱性，会引起乳胶变色发黄，同时乳胶浆的粘合强度偏低，所以，在本发明胶粘剂中选择氢氧化钾。

表1 氢氧化钾用量对粘合强度的影响

KOH	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
粘合强度KN/M	1.7	2.0	2.6	3.1	3.1	2.9

注：其他原料的用量见技术方案部分。单位：重量份。

通过表1可知，水溶性胶粘剂中氢氧化钾用量在0.3~0.5份之间，粘合剂的粘合强度处于较高的水平，能保障胶鞋的使用寿命。采用碱性硫化介质，实现胶鞋粘合剂与鞋的各部件同步正硫化，确保胶鞋粘合强度既高又稳定。

### 二、水溶性胶粘剂对不同规格鞋帮面布的粘合

水溶性胶粘剂如果对不同规格鞋帮面布的渗透和反渗透性能不一致，就难以实现对不同规格鞋帮面布的粘合。这就需要研究水溶性胶粘剂对鞋帮布面的渗透性能和反渗透性能，使胶粘剂涂刷在鞋帮布面上时，产生合理的足够需要的渗透度，保障胶鞋围条与鞋帮之间的粘附强度。

不同的鞋帮面布，由于其经纱和纬纱密度不同、粗细不同、织法不同，导致鞋帮面布的密度不同、布面粗糙度不同、纱线之间的距离不同，布面化学性质也不相同。这些差异，都会引起水溶性胶粘剂对布料表面的浸润性和渗透性不同。最终导致胶粘剂对布料的附着程度不同。

当布料的经纱和纬纱的直径较细、粗度低、布料编织密度大时，布料的表面就比较致密，水溶性胶粘剂由于对该种布料渗透浸润能力低，对布的附着程度就差，所生产的胶鞋粘合强度就较低。针对此种情况，发明人采取的方法是减少胶粘剂中大分子材料的用量，增加表面活性剂的用量，提高胶粘剂对布面的浸润性能。表面活性材料—渗透剂对这种布料的渗透浸润贡献较大，消除了水溶性胶粘剂对致密布面的表面张力，使胶粘剂轻易地从布面渗透进入布纹之中，形成一层胶粘剂浆体，这样，胶鞋硫化后胶粘剂在布面下形成一层硫化胶层，与表面的胶粘剂主体构成统一体，并将鞋帮面布纤维绑缚在胶粘剂浆体之中，使胶粘剂浆体对鞋帮面布牢固附着。

当布料的经纱和纬纱的直径较粗、粗度高、布料编织密度小时，布料的表面就比较粗糙、疏松，水溶性胶粘剂对该种布料渗透浸润性高，易于形成过度渗透，胶粘剂浆体绝大部分都会渗入到布的缝隙中，而附着在布表面上的胶粘剂浆体就很少。这种情况产生两个结果，一是布面上胶粘剂附着量低，与贴合胶部件的粘合性差，同时还伴随有产品透胶的质量问题。经过大量试验得出，羧甲基纤维钠经水溶胀后形成的高分子对疏松的面布有搭桥作用，阻止粘合剂向疏松的布层缝隙中渗透，使胶粘剂在布面的堆积加厚，提高胶粘剂与围条胶片的粘合效果。

### 三、水溶性胶粘剂的老化

应用橡胶的老化与防老化理论，克服了水溶性胶粘剂老化产生开脱胶的质量问题。

因自然条件对胶粘剂的老化作用，使得鞋面上的胶粘剂老化变质，粘合剂内在性能发生质变，附着性能逐步降低，遇水浸渍时易从鞋帮上脱落，形成胶鞋围条脱胶，严重影响使用寿命。加入符合胶粘剂体系需求的橡胶防老剂，有效阻止了自然条件对胶粘剂的老化作用，使胶粘剂性能得到长久保持，有效地解决了胶粘剂被水浸渍后从帮面上脱落、解决了胶鞋围条脱胶的质量问题。

### 四、水溶性胶粘剂的配方研究

#### 1、方法及设备

如表2和表3所示，各原料用量在试验号中进行变量。

制备方法：

(1) 球磨液的制备：用40%的软水溶解氢氧化钾，然后依次加入橡胶配合剂（包括硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂、防老剂、消泡剂、扩散剂、酚酯素和硼砂，再加入40%的软水，搅拌均匀，在球磨罐中密封球磨24小时得球磨液；

(2) 阻沉淀剂的制备：将羧甲基纤维素钠和防霉剂加入20%的软水中搅拌至形成均匀粘稠体即得阻沉淀剂；

(3) 混合母液的制备：将阻沉淀剂、稳定剂、浸湿剂、氨水和球磨液混合，加入搅拌机中，搅拌30~40分钟，即得混合母液；

(4) 粘合剂的配制：在天然乳胶中加入混合母液，搅拌均匀，存放0.5~10小时，即得水溶性胶粘剂。

(5) 效果检测：用涂胶刷将配制好的胶粘剂涂刷在待粘合布料上，胶粘剂在35~40℃条件下干燥50~60分钟后，与胶鞋围条粘合在一起，粘合后经胶鞋硫化温度硫化一遍，最后按国家标准检验围条与布料的粘合强度。

设备：10立升瓷球磨罐

## 2、实验数据

表2 配方研究

试验号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
天然乳胶	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硫化剂	0.1	0.3	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硫化促进剂	1	1	1	0.4	0.7	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
硫化活性剂	1	1	1	1	1	0.4	0.7	1	0.4	0.4	0.4
扩散剂NNO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.5	0.1
酚酯素	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3
硼砂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
稳定剂H	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
防老剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
氢氧化钾	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
浸湿剂JFC	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
消泡剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
软水	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

羧甲基纤维素 钠	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
粘合强度KN/M	1.5	2.8	3.2	3.0	3.0	3.1	2.5	3.0	3.1	3.1	3.0

表2 续表1

试验号	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
天然乳胶	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硫化剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硫化促进剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
硫化活性剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
扩散剂NNO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酚酪素	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硼砂	0.2	0.2	0.1	0.05	0.01	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
稳定剂H	2	2	2	2	2	2	1	3	2	2	2
防老剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.2	0.3
氢氧化钾	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1
浸湿剂JFC	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
消泡剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
软水	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
羧甲基纤维素 钠	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
粘合强度KN/M	3.0	2.5	2.8	3.0	3.1	2.6	2.5	3.0	3.2	3.1	2.0

表2 续表2

试验号	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
天然乳胶	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硫化剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硫化促进剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
硫化活性剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
扩散剂NNO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

酐酪素	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硼砂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
稳定剂H	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
防老剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
氢氧化钾	0.2	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
浸湿剂JFC	0.3	0.3	0.1	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
消泡剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
软水	8	8	8	8	8	8	7	9	10	8	8
羧甲基纤维素 钠	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3
粘合强度KN/M	2.6	3.2	2.3	3.0	3.1	3.1	2.9	3.0	2.5	3.0	2.8

经过试验证明：0.1份消泡剂能起到消除乳胶浆泡沫的作用，氨水用1份才能提供良好的稳定性能。而使用0.004份防霉剂，可确保乳胶浆产品在贮存期间不产生霉变。

### 3、结论

通过表2得出，配方“天然乳胶100份、硫化剂0.3份、硫化促进剂0.4份、硫化活性剂0.4份、防老剂0.3份、扩散剂0.1份、酐酪素0.1份、硼砂0.01份、消泡剂0.1份、软水8份、稳定剂2份、浸湿剂0.4份、防霉剂0.004份、氨水1份、氢氧化钾0.3份、羧甲基纤维素钠0.2份”的粘合性能最好。

### 五、制备工艺的研究

为了实现与鞋用其它胶部件的同步硫化，水基粘合剂所用的原料都采用橡胶配合剂，即非水溶材料，这些材料不能直接在水中形成悬浮体。要实现这些材料在水介质中的稳定贮存，就需要对其进行表面改性。用化学的方法对这些材料进行表面改性，工艺不成熟，经济性程度低，与胶鞋行业实际不相符。而根据胶体理论，材料表面带上电荷后，可与水分子构成弱介电层，从而使荷电材料在水介质中形成胶体或半胶体状均匀分散体。

在旋转中形成自由落体的瓷球间相互撞击，使两球间的被撞击材料分子聚集体被撞碎的同时获得了表面电荷，撞碎的程度越大，分子表面形成的静电电荷就越多，这样，建立了大分子与水分子互相桥接的基础。材料的性质不同，撞击形成的电荷性质也有所差别，不同的分子形成的正负电荷相互作用，使两种或多种分子之间形成了各种新类型的分子聚集体。

单一材料或类似性质的材料在球磨过程中分子撞击形成的电荷类别相近，在水介质中稳定性差，储存时间短，应用过程中控制难度大，经常使水基粘合剂中水分散体电荷丢失而产生增稠结团变质。本发明中，创造性地设计出了球磨液配方，使配方中有机材料和无机材料并存，材料经分子撞击后，分子间形成了电荷耦合体，提高了水分散体的粘稠度，从而达到水基粘合剂超稳定性。因电荷保持期长，性能稳定，同时水基粘合剂对其中水份的保持率高，有效地防止水分走失、防止电荷损失，消除了粘合剂增稠结团技术难题，实现水基粘合剂的超稳定性，储存时间长。

制造工艺的研究重点包括两方面，一方面是制造配合剂的水分散体，另一方面是实现各配合体系混合后性能稳定，性质均匀。一般来说，制造配合剂的水分散体系，主要是在旋转的球磨罐中使用瓷球对非水溶性配合剂摩擦撞击，形成配合剂的水分散体。由于技术研究不完善，往往是因水分散体稳定性差而产生沉降，形成配合剂结团，降低了配合剂效率，从而影响水基粘合剂稳定性和理化性能。水溶性胶粘剂的制备一般分三个步骤：水分散体系制备、配合体系混合、胶粘剂配制，在此工艺中，球磨罐中瓷球重量和大小球比例、球磨时间是影响各种性能的主要参数。

### 1、水分散体系制备工艺研究

#### (1) 瓷球重量的研究

表3 球体重量与水分散体球磨效果( 大球与小球的比例为1:1)

球体总重量(kg)	4	6	8	10	12
粘合强度KN/M	2.2	2.6	3.2	3.1	
装罐后空间情况	余下空间很多	余下空间多	余下空间少	无空间	不能装罐
球磨效果	很差	差	正常	差	未装

注:球磨72 小时。大球: 直径20~40mm的瓷球, 小球: 直径10~15mm的瓷球。

通过表3试验数据得出，在大小球比例为1:1、球体重量为8公斤时水分散体制造效果最好。

#### (2) 大小球比例研究

表4 瓷球配比与球磨液水分散体球磨效果

瓷球比 (大/小)	1: 4	1: 3	1: 2	1: 1	2: 1	3: 1	4: 1
粘合强度KN/M	2.0	2.4	2.6	2.8	3.2	3.4	3.0
装罐空间情况	余下空间 很多	余下空间 较多	余下空间 偏多	余下空间 多	余下空间 少	很少	无空间

球磨效果	很差	差	差	正常	好	很好	差
------	----	---	---	----	---	----	---

注：瓷球总重量8公斤，球磨时间72小时。

通过表4 得出，球磨罐中瓷球配比为3：1时，水分散体的球磨质量最好。

### (3) 球磨时间的研究：

表5 球磨时间与水分散体的球磨效果

时间 (小时)	5	12	24	36	48	60	72
粘合强度KN/M	1.6	3.0	3.2	3.2	3.2	3.0	3.0
球磨效果	很差	一般	正常	正常	正常	正常	正常

注：瓷球重量为8公斤，大小球比例为3：1。

通过表5得出，水分散体的球磨时间在12小时以上就可满足要求，但24小时以上分散体的效能最好。

通过表3、4、5得出，球磨工艺条件是：以瓷球重量为8公斤、大小球比例为3：1，球磨时间24小时，是水分散体系的最佳球磨条件。

## 2、混合母液的加工研究

方法一：将阻沉淀剂、稳定剂、软水、氨水和球磨液加入搅拌机中进行搅拌，形成混合母液后再与乳胶混合。

方法二：阻沉淀剂、稳定剂、软水、氨水和球磨液不经过搅拌机搅拌，直接加入乳胶混合。

试验结果证明，方法一制造出来的水溶性胶粘剂稳定性高，储存时间长，粘合性能稳定，粘合强度高。而方法二制造出来的水溶性胶粘剂，储存稳定性差，除易产生粘合剂分层外，粘合强度极不稳定。这就说明，各体系必须经过预先充分搅拌后才能发挥其协同作用。经过进一步试验证明，混合母液的搅拌时间以30~40分钟左右为宜。

与现有技术相比，本发明的水溶性胶粘剂是一种环保型鞋用粘合材料，在制造过程中具有能耗低、无毒、工艺性能优良、操作简单等加工优点，增强了粘合剂自身的抗变质能力，大大延长了浆体的储存稳定期，提高了粘合剂内在性能，从根本上实现对胶鞋高粘合强度的要求。该水溶性胶粘剂采用天然乳胶作为主体材料，由于天然乳胶的分子基本保持了原状，确保了水溶性胶粘剂较高的初始粘合能力，又由于橡胶高分子没有变化，硫化交联后的胶粘剂与被粘合胶部件形成了高强力统一体，具有很高的终粘强度，因而对被粘胶部件的表面粘性要求不高，对被粘胶部件的温度要求低，降低了被粘胶料对保温性能的要求。由于提高了与被粘胶部件的初始粘合力，防止在高温硫化初期胶部件粘合面上分子的塑性流动，使胶部

件和鞋帮被胶粘剂牢牢地粘合在一起，从而有效地解决了胶鞋的花边脱层和底布脱空两大质量问题。该水溶性胶粘剂还科学地引入羧甲基纤维素钠，成功地增加了其粘稠度，减少了小分子量材料的游离能力，阻止胶粘剂成份穿过鞋底布，解决透胶质量问题，使用本发明水溶性胶粘剂可提高产品合格率1%以上。

#### 具体实施方式

实施例1 原料：天然乳胶100kg、软水8 kg、橡胶配合剂（硫化剂：硫磺0.3 kg、硫化促进剂M 0.4 kg、硫化活性剂：氧化锌0.4 kg、扩散剂0.1 kg、酣酪素0.1 kg、硼砂0.01 kg、稳定剂H 2 kg）、氨水1 kg、氢氧化钾0.3 kg、羧甲基纤维素钠0.2 kg、浸湿剂JFC 0.4 kg、防老剂4010NA 0.3 kg、消泡剂0.1 kg、防霉剂0.004 kg

#### 制备方法：

(1) 球磨液的制备：用3.2kg的软水溶解氢氧化钾，然后依次加入硫磺、硫化促进剂M、氧化锌、防老剂、消泡剂、扩散剂、酣酪素和硼砂，再加入3.2kg的软水，搅拌均匀，在球磨罐中密封球磨24小时得球磨液，球磨罐内瓷球的总重量为8公斤，其中：直径20~40mm的瓷球的重量为6公斤，直径10~15mm的瓷球的重量为2公斤；球磨液出罐后一个小时内用完，用不完的球磨液要倒回罐内继续球磨直至用完，以防止粉料沉淀分层，降低效用；

(2) 阻沉淀剂的制备：将羧甲基纤维素钠和防霉剂加入1.6kg的软水中搅拌均匀得阻沉淀剂；

(3) 混合母液的制备：将阻沉淀剂、稳定剂H、浸湿剂、氨水和球磨液混合，搅拌均匀得混合母液；

(4) 粘合剂的配制：在天然乳胶中加入混合母液，搅拌均匀，存放0.5~10小时，即得水溶性胶粘剂。

所得的水溶性胶粘剂具有很高的稳定性，能对多规格鞋帮面布进行粘合，具有较高的初粘性与终粘力，并实现了胶粘剂与鞋的各胶部件同步正硫化。

用涂胶刷将制备的水溶性胶粘剂涂刷在待粘合布料上，胶粘剂在35~40℃条件下干燥50~60min后，与胶鞋围条粘合在一起。

实施例2 原料：天然乳胶100 kg、软水7 kg、橡胶配合剂（硫化剂（硫磺）1.0 kg、硫化促进剂M 0.3 kg、硫化活性剂（活性氧化锌）0.3 kg、扩散剂0.3 kg、酣酪素0.3 kg、硼砂0.01 kg、稳定剂H 1 kg）、氨水2 kg、氢氧化钾0.2 kg

#### 制备方法：

(1) 球磨液的制备：用2.8kg的软水溶解氢氧化钾，然后依次加入硫化剂、硫化促进剂

、硫化活性剂、扩散剂、酚酞素和硼砂，再加入2.8kg的软水，搅拌均匀，在球磨罐中密封球磨22小时得球磨液，球磨罐内瓷球的总重量为8公斤，其中：直径20~40mm的瓷球的重量为6公斤，直径10~15mm的瓷球的重量为2公斤；球磨液出罐后一个小时内用完，用不完的球磨液要倒回罐内继续球磨直至用完，以防止粉料沉淀分层，降低效用；

(2) 混合母液的制备：将稳定剂H、剩余的软水、氨水和球磨液混合，搅拌均匀得混合母液；

(3) 粘合剂的配制：在天然乳胶中加入混合母液，搅拌均匀，存放0.5~10小时，即得水溶性胶粘剂。

实施例3 原料：天然乳胶100 kg、软水12 kg、橡胶配合剂（硫化剂0.2 kg、硫化促进剂1.0 kg、硫化活性剂1.0 kg、扩散剂0.1 kg、酚酞素0.1 kg、硼砂0.03 kg、稳定剂3 kg）、氨水0.5 kg和氢氧化钾0.5 kg、羧甲基纤维素钠0.5 kg、浸湿剂3 kg

(1) 球磨液的制备：用40%的软水溶解氢氧化钾，然后依次加入硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂、扩散剂、酚酞素和硼砂，再加入40%的软水，搅拌均匀，在球磨罐中密封球磨28小时得球磨液，球磨罐内瓷球的总重量为8公斤，其中：直径20~40mm的瓷球的重量为6公斤，直径10~15mm的瓷球的重量为2公斤；球磨液出罐后一个小时内用完，用不完的球磨液要倒回罐内继续球磨直至用完，以防止粉料沉淀分层，降低效用；

(2) 阻沉淀剂的制备：将羧甲基纤维素钠加入20%的软水中搅拌均匀得阻沉淀剂；

(3) 混合母液的制备：将阻沉淀剂、稳定剂、浸湿剂、氨水和球磨液混合，搅拌均匀得混合母液；

(4) 粘合剂的配制：在天然乳胶中加入混合母液，搅拌均匀，存放0.5~10小时，即得水溶性胶粘剂。

实施例4 原料：天然乳胶100 kg、软水12 kg、橡胶配合剂（硫化剂0.8 kg、硫化促进剂0.8 kg、硫化活性剂0.5 kg、扩散剂0.2 kg、酚酞素0.2 kg、硼砂0.03 kg、稳定剂2 kg）、氨水1 kg、氢氧化钾0.4 kg、羧甲基纤维素钠0.8 kg、浸湿剂2.5 kg、防老剂0.5 kg

(1) 球磨液的制备：用40%的软水溶解氢氧化钾，然后依次加入硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂、防老剂、扩散剂、酚酞素和硼砂，再加入40%的软水，搅拌均匀，在球磨罐中密封球磨24小时得球磨液，球磨罐内瓷球的总重量为8公斤，其中：直径20~40mm的瓷球的重量为6公斤，直径10~15mm的瓷球的重量为2公斤；球磨液出罐后一个小时内用完，用不完的球磨液要倒回罐内继续球磨直至用完，以防止粉料沉淀分层，降低效用；

(2) 阻沉淀剂的制备：将羧甲基纤维素钠加入20%的软水中搅拌均匀得阻沉淀剂；

(3) 混合母液的制备：将阻沉淀剂、稳定剂、浸湿剂、氨水和球磨液混合，搅拌均匀得混合母液；

(4) 粘合剂的配制：在天然乳胶中加入混合母液，搅拌均匀，存放0.5~10小时，即得水溶性胶粘剂。