〔19〕中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1035259A

〔12〕发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88107873.5

[51] Int.Cl⁴
B32B 25/10

〔43〕公开日 1989年9月6日

[22]申请日 88.10.1

[30]优先权

[32]87.10.2 [33]DE [31]03733432.8

[71]申请人 斯塔米卡本公司

地址 荷兰赫伦

[72]发明人 埃里克·亨利卡斯·玛丽亚·霍根布姆
克莱门特·爱德蒙·迪米亚斯曼

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 黄家伟 李若娟

B32B 27/32 B32B 27/02

说明书页数: 6 附图页数:

[54]发明名称 复合材料和复合材料的生产方法及其用途

[57]摘要

高分子量、特别是超高分子量，尤其分子量在600,000g/mol以上的聚烯烃长丝和/或这些长丝的制品与橡胶的复合材料。这些长丝或这些长丝的制品与橡胶的粘接是用一种低分子量和低熔点的聚合物作为增粘剂而获得，该聚合物被加热到它的熔点或软化点之上，并使它处于软化或软化状态，这样，将它与高强度的聚烯烃长丝和橡胶相粘接，而勿需达到高分子量的聚烯烃的高熔点或软化点，从而它们的高拉伸强度和模量也不会被消弱。

权　利　要　求　书

1．一种由聚烯烃长丝和／或这些长丝的制品与橡胶构成的复合材料，其特征在于长丝由高分子量和高拉伸强度以及高拉伸模量的聚烯烃组成，并且用低分子量和低熔点的聚合物作为增粘剂，将长丝和橡胶粘接在一起。

2．根据权利要求1所述的复合材料，其特征在于，这种低分子量和低熔点的聚合物是一种带有极性基的聚合物。

3．根据权利要求1或2所述的复合材料，其特征是，这种低分子量和低熔点的聚合物是由聚烯烃、乙烯／乙烯基乙酸酯共聚物或乙烯／丙烯酸共聚物组成。

4．根据权利要求1～3中任何一项所述的复合材料，其特征是，这种聚烯烃长丝具有600，000g／mol（重均分子量）以上的超高分子量，并被高度拉伸。

5．根据权利要求1～4中任何一项所述的复合材料，其特征是，这种长丝是通过凝胶工艺，然后进行高度拉伸生产的。

6．根据权利要求1～5中任何一项所述的复合材料，其特征是，这种长丝是由聚乙烯、特别是由线性聚乙烯组成。

7．根据权利要求1～6中的任何一项所述的复合材料，其特征是，这种长丝按原样存在于复合材料中，或以纱线、机织物、针织物或无纺织物的形式存在。

8．根据权利要求1～7中任何一项所述的复合材料，其特征是这种用作增粘剂的低分子量和低熔点聚合物的分子量低于200,000g／mol，特别是低于100，000g／mol（重均分子量）。

9．根据权利要求1～8中任意一项所述的复合材料，其特征是，

所说的橡胶是由硫化橡胶组成的。

10．根据权利要求1～9中任何一项所述的复合材料，其特征是，它的最简单的结构是三层材料，它包括一层高分子量聚烯烃长丝和／或其制品，一层由作为增粘剂的低分子量和低熔点聚合物构成的中间层，和一层橡胶。

11．制造权利要求1～10中任何一项所述的复合材料的方法，它包括，在一层高分子量的聚烯烃长丝，和／或这些长丝的制品上放置一层用作增粘剂的低分子量和低熔点的聚合物，特别是膜状的聚合物，在这一层上再放上一橡胶层，特别是一层片状的橡胶层，并对由此得到的结构进行加热，如果合适的话，可在加压下进行，加热到该低分子量和低熔点聚合物的熔点或分解温度之上，但在上述高分子量聚烯烃熔点之下。

12．根据权利要求1～11中任何一项所述的复合材料的用途，其用途是用来生产能承受较高的张力和压应力的产品。

说　　明　　书

复合材料和复合材料的生产方法及其用途

本发明涉及聚合物长丝和／或聚合物长丝的制品与橡胶组成的复合材料，以及生产复合材料的方法及其用途。

高分子量的聚烯烃长丝，它具有较高的拉伸强度和拉伸模量。由于这些特性，它是适用的增强材料，该增强材料用于以橡胶为基体的复合材料。其缺点是橡胶层的光滑表面上粘附性很差。

在中等或较低分子量的聚烯烃长丝中，为了改善与橡胶基体的粘附性，将长丝加热到其表面全部软化或熔化的温度，这样就可以同橡胶基体牢固地粘接在一起。这种工序不适合高分子量的聚烯烃长丝，因为在被加热到使其表面发生软化或熔化的时候，这些长丝的强度就损失相当大，并且它不再适用于生产复合材料的橡胶基体中的增强材料，而这种复合材料在使用中要承受很大的张力和压缩应力。

因此，本发明的任务是，提供一种由高分子量的聚烯烃长丝和／或该长丝的制品与橡胶组成的复合材料，其中这些长丝和／或这些长丝的制品被牢固地粘接到橡胶基体上，同时保持长丝原有的高拉伸强度和模量。

用本发明的聚烯烃长丝和／或这些长丝的制品与橡胶构成的复合材料，可以完成本发明的任务。在这个方法中，长丝是由具有高分子量和高拉伸强度以及高拉伸模量的聚烯烃组成，并使用作为增粘剂的低分子量和低熔点的聚合物将其粘接到橡胶上。

在本发明的复合材料中，高分子量的聚烯烃长丝和／或这些长丝的制品显示出很高的拉伸强度和模量，而仍然能很好地粘接橡胶基体，所以，使用本发明的复合材料所生产的产品能承受很大的张力和压缩

应力，如制成压力管、橡皮船及其类似产品。

构成高拉伸强度和高拉伸模量长丝的聚烯烃，最好有超过高分子量，特别是分子量在600，000g／mol以上（重均分子量），并能高度拉伸，以拉伸率高于20，最好高于30进行拉伸。

这些长丝特别适于用凝胶工艺来生产，该工艺包括溶解聚烯烃，以备用于生产长丝。在溶剂中，在聚烯烃溶解温度以上形成溶液，以便作出长丝。为了凝胶，将这些长丝冷却到溶解温度以下。在除去溶剂的同时，拉伸凝胶的长丝。这种方法已公开，例如GB—A—2，042，414和2，051，667，及德国公开说明书3，724，434。

这种高分子量的聚烯烃长丝主要是由聚乙烯，最好由线性聚乙烯组成。这些聚乙烯可包含少量的、至多不过5％（摩尔）的一种或多种可与其共聚的其他烯烃，如丙烯、丁烯、戊烯、己烯、4—甲基戊烯、辛烯和类似物。并且在每1000个碳原子中带有1～10，特别是2～6个甲基或乙基基团。但也可用其它的聚烯烃，如丙烯均聚物和共聚物。所使用的聚烯烃也可含有少量的，一种或多种其它聚合物，特别是含有1—烯烃聚合物。

有利的是通过对这些长丝进行表面处理，提高了高拉伸强度和高拉伸模量的聚烯烃长丝与用作增粘剂低分子量的聚乙烯之间的粘合性，而不影响它们的拉伸强度和模量。为了改善粘合性，特别是借助一种如德国公开说明书（在德国专利局申请，与本申请有相同的申请日，内部工作参考S4240—5410） 中所描述的等离子处理。在类似的方法中，只要对强度性能没有多大影响，也可以使用电晕处理或机械和／或化学的已知处理方法，使其本身变粗糙。

在本发明的复合材料中，高拉伸强度和高拉伸模量的聚烯烃长丝，可以用作，如纱线、机织物、针织物或无纺织物、或它们的组合物。也可以采用长丝制品。

用作高拉伸强度和高拉伸模量聚烯烃长丝与橡胶的增粘剂的低分子量和低熔点的聚合物，具体是一种分子量低于200,000g／mol，尤其是低于100,000g／mol（重均分子量）的聚合物，并且是用已知的方法生产的。例如，这种聚合物包括聚烯烃，特别是聚乙烯、乙烯／乙烯基乙酸酯共聚物，或乙烯／丙烯酸共聚物，其中乙烯在共聚物中的重量含量不低于70%，熔点或软化点最好在135℃左右，或低一些，例如，最好在100℃～130℃之间。这些熔点或软化点明显地低于高分子聚烯烃，特别是低于超高分子量的聚烯烃。高分子聚烯烃或超高分子量聚烯烃的熔点为150℃或更高，因此，当低分子量和低熔点的聚合物被加热到它们的熔点时，高分子量的聚烯烃还没达到其熔点，这样，对它们的高拉伸强度和高拉伸模量不会产生不利影响。如果加热到它们的熔点以上，就会产生这种影响。低分子量和低熔点聚合物的增粘剂作用是建立在这样基础上的，即在充分软化或熔化状态，它一方面与高拉伸强度和高拉伸模量的聚烯烃长丝粘合（聚烯烃长丝可以用所述的方法进行预先处理），另一方面，又与橡胶粘合。这样，可保证高拉伸强度和高拉伸模量的聚烯烃长丝和橡胶基体之间的牢固连接。

被用作增粘剂的低分子量和低熔点的聚合物最好为薄膜的形式。但也可以粉末、颗粒和类似的形式使用。

生产本发明的复合材料所使用的橡胶最好是硫化橡胶，但也可以使用非硫化橡胶。可是在后一种情况下，由于橡胶硫化温度一般在高

拉伸强度和模量的聚烯烃长丝熔点或软化点以上，以致硫化作用必须在低于高强度聚烯烃长丝熔点或软化点之下进行，这样，将使硫化的时间比通常所使用的时间要长，因此，复合材料的生产时间就大大地延长了。

所有公知的天然橡胶和／或合成橡胶都能够采用，例如，氯丁橡胶、异戊二烯橡胶、聚氯乙烯橡胶或氯磺化聚乙烯橡胶，以及乙烯和丙烯及亚烷基降冰片烯的三元共聚物，和类似物。

本发明中结构最简单的复合材料是由三层叠层组成。它包括第一层为高拉伸强度和高拉伸模量的聚烯烃长丝，和／或该长丝的制品，如机织物、针织物或无纺织物；中间层为低分子量和低熔点的聚合物，特别是该聚合物为薄膜状；粘合的第三层为所需厚度的橡胶。可是，其他结构形状的复合材料也是可以的，例如，能将几个这种三层复合材料结合在一起，而且复合结构能够制作得相当厚，其中聚合物长丝和／或该长丝的制品被埋置在按一定规格生产的橡胶基体中。

在所述的最简单的三层叠层的实施例中，本发明的复合材料的生产方法包括：例如在一层长丝和／或长丝的制品（如机织物，针织物或无纺织物）上加一层作为增粘剂的低分子量和低熔点的聚合物，特别是薄膜状的聚合物，在该薄膜上再加一层橡胶，特别是层状的橡胶。然后，如果合适的话，在压力下，把这种制得的材料加热到上述低分子量聚烯烃的熔点或分解温度以上，但在高分子量聚烯烃的熔点温度以下。在适当的压力下，最好能以这样的方式进行热处理，即将该结构的半成品送过一对热压辊，在这种温度下加热，直到用作增粘剂的低分子量和低熔点的聚合物至少表面全部发生软化或熔化为止，以便使这种聚合物更好地与高强度的聚烯烃长丝和橡胶相粘合。然而，有利

的一种方法是，热处理以这样的方式进行，即使所有的低分子量和低熔点的聚合物发生熔化，但必需注意不能达到使高强度长丝发生软化或熔化的温度，否则这些长丝就会丧失其强度。

根据ＩＳＯ方法Ｒ３６对上述三层压制品所进行的剥离试验表明，这些层压制品的剥离强度比那些没有使用低分子聚烯烃增粘剂的层压制品要高５～６倍，或更高些。

下列例子对本发明进行说明。

例１：

一种复合材料由下列组分制成：

１．一层１ｍｍ厚的非硫化橡胶（Ｈｙｐａｌｏｎ®），

２．一层由分子量为１，０００，０００ｇ／ｍｏｌ（重均分子量）的高拉伸聚烯烃长丝构成的重平组织的匀整织物（250g/mol），

３．一层中间层聚合物，由乙烯／乙烯基乙酸酯共聚物组成，共聚物中乙烯基乙酸酯含量为１８％（型号ＵＬ０２１８），其熔体指数２ｇ／１０ｍｉｎ，分子量为100，000 ｇ／ｍｏｌ（重均分子量），软化点为８５℃，形状为８０μｍ厚的薄膜。

在温度１３０℃，压力为１０ｂａｒ情况下，使这种复合物受压３０分钟。

根据ＩＳＯ Ｒ３６的剥离试验得到的数值为15.2Ｎ／ｃｍ，而没用乙烯／乙烯基乙酸酯共聚物薄膜产生的复合物所得出的相应的剥离试验数值低于１Ｎ／ｃｍ。

例２：

一种复合物，除使用硫化氯丁橡胶代替非硫化橡胶以外，按例１进行生产。

将这种复合物在温度为100℃、压力为10bar的条件下，压制3分钟。

剥离试验结构如下：

当使用乙烯／乙烯基乙酸酯共聚物时，数值为13.6N／cm，当对没有这种共聚物的复合物进行试验时，数值低于1N／cm。

例3：

一种复合物，除使用一种乙烯／乙烯基乙酸酯共聚物之外，按例1进行生产。这种共聚物含乙烯基乙酸酯9%（型号为00209），软化温度为96℃。

在温度为130℃、压力为10bar的条件下，使所获得的复合物受压90分钟。

剥离试验结果如下：

当使用这种乙烯／乙烯基乙酸酯共聚物时，数值为18.3N／cm，在没有使用这种共聚物的情况下，就察觉不出有粘性。

例4：

一种复合物，其中所使用的橡胶为EPDM(keltan®)，所使用的增粘剂为LLDPE薄膜（型号2H342），这种薄膜厚度为135μm，软化三角区域在94℃～122℃，除此，按例1进行生产

在温度为120℃，压力为10bar条件下，使这种复合物受压5分钟。

剥离试验结果如下：

使用LLDPE薄膜，数值为12.0μm／cm；反之，省掉这种薄膜时，就没有粘性。