

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580022977.2

[51] Int. Cl.

*C09J 175/14 (2006.01)*

*C08G 18/67 (2006.01)*

*C08G 18/68 (2006.01)*

*C08G 18/58 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年6月13日

[11] 公开号 CN 1981011A

[22] 申请日 2005.7.6

[21] 申请号 200580022977.2

[30] 优先权

[32] 2004.7.7 [33] FR [31] 0407666

[86] 国际申请 PCT/EP2005/007287 2005.7.6

[87] 国际公布 WO2006/002998 法 2006.1.12

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.8

[71] 申请人 米其林构思与开发公司

地址 瑞士吉维西亚兹

[72] 发明人 安东尼奥·德尔菲诺 菲利普·舍诺  
科琳娜·德福雷尔

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
代理人 程大军

权利要求书7页 说明书20页 附图1页

## [54] 发明名称

用于使固化的聚氨酯与未固化的橡胶直接结合的粘合剂体系

## [57] 摘要

一种特别适于用作粘合底胶的粘合剂组合物，其基于多异氰酸酯化合物和包含对所述多异氰酸酯的异氰酸酯基团具有反应性的官能团(尤其是羟基)的聚酯或乙烯基酯树脂，所述异氰酸酯基团的总数相对于聚酯或乙烯基酯树脂的所述官能团的总数是过量的。多异氰酸酯化合物优选二异氰酸酯，树脂优选环氧乙烯基酯树脂，尤其是酚醛清漆系和/或双酚系的树脂。所述组合物适于与次要粘合层一起用作粘合底胶，所述次要粘合层优选基于聚乙烯基吡啶/苯乙烯/丁二烯弹性体和聚酯或乙烯基酯树脂。公开了这种粘合剂体系用于使固化的聚氨酯与未固化的二烯弹性体组合物结合的用途，尤其是制造由机动车辆用的地面接触系统、特别是充气或非充气轮胎构成的橡胶制品的用途。

1. 一种粘合剂组合物，特别适于用作使聚合的聚氨酯与未固化的二烯弹性体组合物结合的粘合底胶，其特征在于，所述粘合剂组合物包括多异氰酸酯化合物和包括对所述多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基团具有反应性的官能团的聚酯或乙烯基酯树脂，这些异氰酸酯基团的总数相对于聚酯或乙烯基酯树脂的所述官能团的总数是过量的。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述多异氰酸酯化合物选自以下组中：二异氰酸酯、三异氰酸酯和这些化合物的混合物。

3. 权利要求 2 的组合物，其中所述多异氰酸酯化合物是二异氰酸酯。

4. 权利要求 3 的组合物，其中所述二异氰酸酯化合物选自以下组中：二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)和这些化合物的混合物。

5. 权利要求 4 的组合物，其中所述二异氰酸酯化合物是 TDI。

6. 权利要求 1~5 之一的组合物，其中所述聚酯或乙烯基酯树脂的官能团选自：羟基、羧基、硫醇基、胺基-NH、-NH<sub>2</sub> 和-NHR、酰胺基-CONH<sub>2</sub> 和-CONHR、硫代酰胺基-CSNH<sub>2</sub> 和-CSNHR、磺酸基-SO<sub>2</sub>OH 和这些官能团的混合物(R 是任何一价烃基)。

7. 权利要求 6 的组合物，其中所述聚酯或乙烯基酯树脂的官能团是羟基。

8. 权利要求 1~7 之一的组合物，其中所述树脂是乙烯基酯树脂。

9. 权利要求 8 的组合物，其中所述乙烯基酯树脂是环氧乙烯基酯树脂。

- 
10. 权利要求 9 的组合物，其中所述环氧乙烯基酯树脂是酚醛清漆系和/或双酚系的树脂。
11. 权利要求 1~10 之一的组合物，其还包括用于所述树脂的溶剂。
12. 权利要求 11 的组合物，其中所述用于树脂的溶剂是苯乙烯。
13. 权利要求 12 的组合物，其中所述苯乙烯的含量为 5%~15% (以所述树脂和其相关溶剂总重量的%为基准)。
14. 权利要求 1~13 之一的组合物，其中存在至少两倍于聚酯或乙烯基酯树脂的官能团的异氰酸酯基团。
15. 权利要求 14 的组合物，其中所述树脂的官能团是羟基。
16. 权利要求 14 或 15 的组合物，其中所述异氰酸酯基团相对于所述树脂官能团的过量大于 3。
17. 权利要求 1~16 之一的组合物，其中所述多异氰酸酯与树脂干燥时的重量比为  $0.5(M/174)(2/N)$  到  $2.0(M/174)(2/N)$ ，其中 M 是摩尔质量，N 是每摩尔多异氰酸酯化合物的-NCO 基团的数量。
18. 权利要求 17 的组合物，其中所述多异氰酸酯与树脂干燥时的重量比为  $1.0(M/174)(2/N)$  到  $1.8(M/174)(2/N)$ 。
19. 权利要求 1~18 之一的组合物，其还包括作为扩链剂的低分子量二烯弹性体。

- 
20. 权利要求 19 的组合物，其中所述扩链剂的重均分子量(Mw)为 2000~4000g/mol。
21. 权利要求 19 或 20 的组合物，其中所述扩链剂是聚丁二烯。
22. 权利要求 19~21 之一的组合物，其中所述扩链剂是用乙烯基酯或聚酯在链端部官能化的二烯弹性体。
23. 权利要求 19~22 之一的组合物，其中所述扩链剂与树脂干燥时的重量比为 0~1.5，优选 0.8~1.4。
24. 权利要求 1~23 之一的粘合剂组合物作为粘合底胶用于使固化的聚氨酯与未固化的二烯弹性体组合物结合的的用途。
25. 一种预粘合的聚氨酯，由权利要求 1~23 之一的粘合剂组合物覆盖。
26. 一种粘合剂体系，适用于使固化的聚氨酯与未固化的二烯弹性体组合物结合，其包括作为粘合底胶的权利要求 1~23 之一的粘合剂组合物和能够与粘合底胶的乙烯基酯或聚酯树脂结合的用于二烯弹性体的次要粘合层。
27. 权利要求 26 的粘合剂体系，其中所述次要粘合层基于二烯弹性体和能够与粘合底胶的乙烯基酯或聚酯树脂结合的额外化合物。
28. 权利要求 27 的粘合剂体系，其中所述次要粘合层的二烯弹性体是聚乙烯基吡啶/苯乙烯/丁二烯弹性体(缩写为"p-VSBR")。
29. 权利要求 27 或 28 的粘合剂体系，其中能够与粘合底胶的乙烯基酯或聚酯树脂结合的次要粘合层的额外化合物是乙烯基酯或聚酯树脂。

30. 权利要求 29 的粘合剂体系，其中所述次要粘合层的树脂是乙烯基酯树脂，优选环氧乙烯基酯树脂。

31. 权利要求 26~30 之一的粘合剂体系用于使固化的聚氨酯与未固化的二烯弹性体组合物结合的用途。

32. 权利要求 24 或 31 所述的用途，其中所述未固化组合物的二烯弹性体选自以下组中：聚丁二烯、天然橡胶、合成聚异戊二烯、丁二烯/苯乙烯共聚物、异戊二烯/丁二烯共聚物、异戊二烯/苯乙烯共聚物、丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物。

33. 一种用于使固化的聚氨酯与未固化的二烯弹性体组合物粘合的方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

- 将作为粘合底胶的权利要求 1~23 之一的粘合剂组合物涂敷在预聚合的聚氨酯上；
- 使粘合底胶和由此覆盖有其底胶的聚氨酯聚合；
- 然后将能够与粘合底胶的乙烯基酯或聚酯树脂结合的用于二烯弹性体的次要粘合层涂敷在由此预粘合的聚氨酯上；
- 使未固化的二烯弹性体组合物与由此粘合的聚氨酯接触；
- 固化集合体，优选在压力下。

34. 权利要求 33 的方法，其中所述次要粘合层基于二烯弹性体和能够与粘合底胶的乙烯基酯或聚酯树脂结合的额外化合物。

35. 权利要求 34 的方法，其中所述次要粘合层的二烯弹性体是聚乙烯基吡啶/苯乙烯/丁二烯弹性体(缩写为"p-VSBR")。

36. 权利要求 34 或 35 的方法, 其中能够与粘合底胶的乙烯基酯或聚酯树脂结合的次要粘合层的额外化合物是乙烯基酯或聚酯树脂, 优选乙烯基酯树脂。

37. 权利要求 36 的方法, 其中所述次要粘合层的树脂是环氧乙烯基酯树脂, 优选酚醛清漆系和/或双酚系环氧乙烯基酯树脂。

38. 权利要求 33~37 之一的方法, 其中所述涂敷粘合底胶的步骤通过机械和/或化学活化聚氨酯表面的预先步骤进行。

39. 权利要求 33~38 之一的方法, 其中在聚氨酯上使粘合底胶聚合的步骤在 90°C~120°C 的温度下进行, 优选在压力下进行。

40. 权利要求 39 的方法, 其中所述粘合底胶聚合步骤的时间为 10~20 小时。

41. 权利要求 35~40 之一的方法, 其中所述次要粘合层中的 p-VSBR 的量为 10%~40% (以干燥时次要粘合层的重量%为基准)。

42. 权利要求 36~41 之一的方法, 其中所述次要粘合层中的树脂的量为 40%~80% (以干燥时次要粘合层的重量%为基准)。

43. 权利要求 36~42 之一的方法, 其中所述次要粘合层还包括 0%~40% 的苯乙烯(以待用次要粘合层的重量%为基准)作为用于树脂的溶剂。

44. 权利要求 33~43 之一的方法, 其中所述次要粘合层还包括聚合促进剂和聚合活化剂。

45. 权利要求 33~44 之一的方法，其中所述次要粘合层还包括交联体系，所述交联体系优选基于硫和亚磺酰胺促进剂。

46. 权利要求 33~45 之一的方法，其中所述次要粘合层还包括补强填料，优选所述补强填料选自以下组中：炭黑和硅石。

47. 一种复合材料，包括至少通过粘合剂中间相与第二二烯橡胶部分整合成一体的第一聚氨酯部分，其特征在于，所述粘合剂中间相基于多异氰酸酯化合物、包含对所述聚氨酯的异氰酸酯基团具有反应性的官能团的聚酯或乙烯基酯树脂、和能够与乙烯基酯或聚酯树脂结合的用于二烯弹性体的次要粘合层的至少一种。

48. 权利要求 47 的复合材料，其中所述次要粘合层基于二烯弹性体和能够与粘合底胶的乙烯基酯或聚酯树脂结合的额外化合物。

49. 权利要求 48 的复合材料，其中所述次要粘合层的二烯弹性体是聚乙烯基吡啶/苯乙烯/丁二烯弹性体(缩写为"p-VSBR")。

50. 权利要求 48 或 49 的复合材料，其中能够与粘合底胶的乙烯基酯或聚酯树脂结合的次要粘合层的额外化合物由乙烯基酯或聚酯树脂组成。

51. 权利要求 47~50 之一的复合材料，其中所述粘合剂中间相基于多异氰酸酯化合物、环氧乙烯基酯树脂和 p-VSBR 弹性体的至少一种。

52. 权利要求 47~51 之一的复合材料用于制造橡胶制品的用途。

53. 权利要求 52 的用途，其用于制造或增强机动车辆的地面接触系统。

54. 一种包含权利要求 47~51 之一的复合材料的橡胶制品。
55. 权利要求 54 的制品，其是由机动车辆的地面接触系统组成的。
56. 权利要求 55 的制品，其是由充气轮胎或非充气轮胎组成的。

## 用于使固化的聚氨酯与未固化的橡胶直接结合的粘合剂体系

### 技术领域

本发明涉及可用于使复合材料中的聚氨酯与橡胶结合的粘合剂体系，更具体而言用于使固化的聚氨酯与未固化的(未硫化的)二烯弹性体结合的粘合剂体系。

本发明还涉及安装在轮子上、并设计用来在没有充气压力下承载大负荷的轮胎，也称作非充气轮胎。

### 背景技术

专利申请 WO-A-00/37269 (或 US-B1-6,640,589)提出了弹性的非充气轮胎，其特征在于，基本上包括多个支撑件的承载负荷的结构基本上在轮胎周围呈圆对称地径向排列。当这种轮胎受到负荷时，接触区中存在的多个支撑件承受主弯曲(flexure)，这使得它们能够吸收部分负荷。互连结构通过将应力转移到相邻支撑件上使支撑件一起工作。借助于这种互连结构，所述轮胎的承载负荷的容量源自弹性非充气轮胎的接触区中存在的支撑件的弯曲应力，同时也源自弹性非充气轮胎的接触区外侧支撑件的弯曲应力。

尽管上述弹性非充气轮胎已被证实能够完美地承载正常操作中的主要负荷，但是专利申请 EP-A-1 359 028 (或 US-A-2003/0226630)对上述承载负荷的结构提出了改进：借助于引入多个弹性铰接接合点，使其具有显著改进的耐久性，同时保持其极显著的承载负荷能力，其中每个铰接接合点至少部分排列在二烯弹性体互连结构和每个支撑件的第一部分之间。

在这种改进的柔韧轮胎(flexible tyre)中，如上述申请 EP-A-1 359 028 的图 1 和本申请的单一图例中所示，包括例如嵌在橡胶基体中的柔韧复合材料叠层的支撑件或弓形 2 承载负荷。它们不能完全彼此独立地工作，而是通过由胎面 13 拱起(surmont)的互连结构 3 相互连接，两者均由二烯弹性体制成，带有

弹性铰接接合点 4，从而确保集合体(assembly)的有效操作，避免过分强烈的剪切，并因而提供良好均匀性，即无论轮胎相对于地面处于何种圆周位置时性能都相对稳定。

根据所述申请 EP-A-1 359 028 的教导，每个弹性铰接接合点 4 本身优选由二烯弹性体的组合物形成，如用于轮胎胎侧的那些(充分低的滞后和满意的撕裂强度)，这使得弹性接合点恰当地起到它们在支撑件 2 和互连结构之间传递力的作用，同时承受主要和反复的变形。在基本上不饱和的二烯弹性体间存在的优异相容性确保在各部件之间按已知方式产生极强粘合。

所述申请 EP-A-1 359 028 描述了能够为弹性铰接接合点 4 提供优异效果的另一种材料是聚氨酯。

已知聚氨酯具有非常多的优点，包括优异的拉伸强度、撕裂强度、耐磨性和耐化学品、以及极特别的低滞后。

然而，聚氨酯的一个主要缺点在于难以使这种产品与二烯弹性体部件适当地结合，而这是以上所述非充气轮胎的结构所要求的。

最为重要的是目前还不知道用于使聚氨酯与未固化、未硫化的二烯弹性体结合的有效方法。

尽管能够使固化的(即聚合的)聚氨酯与固化的(硫化的)二烯橡胶结合的特定液体聚氨酯粘合剂确实是可得到的，但是在将它们结合在一起之前，一方面需要独立地聚合聚氨酯，另一方面需要固化橡胶(参见例如 US 4,942,093)。

这种解决方案是不令人满意的，特别是在目前情况下，原因在于源自这种解决方案的多种缺点，一些缺点从工业角度来看是不可接受的，并且不利于提高生产率的任何尝试：

- 首先必须分别在刚性芯体上制备上述胎面 13 和互连结构 3，二者都由未固化的二烯弹性体形成；
- 在接触固化的聚氨酯之前，必须对这些二烯弹性体部件进行中间单独的固化步骤；
- 必须能够以控制的厚度在两个固化的表面之间均匀涂敷液体聚氨酯粘合剂，同时控制所述粘合剂不需要的流动；

- 在没有机械和化学方法准备表面，如通过刷或刮擦待结合的表面，接着进行酸处理的情况下，不可能使固化的聚氨酯与固化的二烯弹性体恰当地结合；

- 最后，对于可能持续高速行驶的公路车辆而言，已知在通常温度为约90°C~100°C 的高温下实现的粘合水平不能满足非充气或充气轮胎的特定要求。

在本申请人的研究过程中，意外地发现了一种新的粘合剂体系，其可以使固化的聚氨酯与未固化的橡胶直接有效地结合，因此特别是避免了在刚性芯体上单独固化上述非充气轮胎的上部部件的中间制备步骤。

由于这种特定的粘合剂体系，由弓形 2 构成的径向结构可以起到刚性芯体的作用，而未固化态的所述轮胎的上部部件(胎面 13 和互连结构 3)则用于其上。

在固化后，这种解决方案不仅在环境温度下、而且同样出乎本领域技术人员意外、且明显的是在高操作温度下，可在聚氨酯和二烯橡胶之间提供优异的粘合。

## 发明内容

因此，本发明首先涉及一种粘合剂组合物，该粘合剂组合物特别适于用作使聚合的聚氨酯与未固化的二烯弹性体组合物结合的粘合底胶，其特征在于，所述粘合剂组合物包括至少多异氰酸酯化合物和包含对所述多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基团有反应性的官能团的聚酯或乙烯基酯树脂，这些异氰酸酯基团的总数相对于所述聚酯或乙烯基酯树脂的官能团的总数是过量的。

本发明也涉及一种用本发明的粘合剂组合物或粘合底胶覆盖的预粘合的聚氨酯。

本发明还涉及一种适用于使固化的聚氨酯与未固化的二烯弹性体组合物结合的粘合剂体系，其包括诸如粘合底胶的组合物和能够与所述粘合底胶的乙烯基酯或聚酯树脂结合的用于二烯弹性体的次要粘合层的组合。

本发明还涉及本发明的这种粘合剂组合物(或粘合底胶)或这种粘合剂体

系用于结合固化的聚氨酯与未固化的二烯弹性体组合物的用途。

本发明还涉及一种用于使固化的聚氨酯与未固化的二烯弹性体组合物粘合的方法，所述方法至少包括以下步骤：

- 将作为粘合底胶的上述粘合剂组合物涂敷在预聚合的聚氨酯上；
- 使粘合底胶和用其底胶覆盖的聚氨酯聚合；
- 将上述次要粘合层涂敷在由此预粘合的聚氨酯上；
- 使未固化的二烯弹性体组合物与由此粘合的聚氨酯接触；
- 固化集合体。

本发明还涉及一种在固化之前和之后的复合材料本身，包括通过粘合剂中间相与第二二烯橡胶部分整合成一体的至少第一聚氨酯部分，其特征在于，所述粘合剂中间相基于多异氰酸酯化合物、包含对所述聚氨酯的异氰酸酯基团具有反应性的官能团的聚酯或乙烯基酯树脂、和用于能够与粘合底胶的乙烯基酯或聚酯树脂结合的二烯弹性体的次要粘合层的至少一种。

本发明还涉及所述复合材料用于制造橡胶制品的用途，以及包含这种复合材料的任何橡胶制品。

本发明特别涉及使用这种复合材料用于制造或增强机动车辆用的任何地面接触系统的用途，如非充气轮胎、充气轮胎、轮胎用的内部安全支撑件、轮子、橡胶弹簧、弹性体铰接接合点、其他悬架和防震件，或备选的用于这种地面接触系统的半成品橡胶和聚氨酯产品。

本发明还涉及包括根据本发明的复合材料的地面接触系统和所述半成品橡胶及聚氨酯产品。

本发明极特别地涉及充气或非充气轮胎，这种轮胎可被安装到任何类型的机动车辆上，例如客车、两轮车(尤其是摩托车)、航空器，如选自"重货车"的工业车辆，-即地铁列车、公共汽车、公路运输机械(卡车、拖拉机、拖车)、越野车、如农业机械或建筑机械-、其他运输或操作车辆。

参照以下实施方案的说明和实施例以及这些实施例的示意图将容易理解本发明和其优点，所述示意图是根据本发明的非充气轮胎的部分透视图，并被切开以展示其内部部件。

## 具体实施方式

### I. 发明详述

特别是为了使固化的聚氨酯与未固化的(未硫化的)二烯弹性体组合物粘合, 本发明提出一种使用特定底胶粘合剂和次要粘合剂层的新粘合剂体系, 在下面将详细说明它们。

下面描述根据本发明的方法和这种方法用于制造复合部件, 尤其是非充气柔韧轮胎中所用的复合部件的用途。

在本说明书中, 除非明确另有所指, 所有百分比(%)都是重量百分比。

#### I-1.-粘合底胶

根据本发明的粘合剂组合物基本上基于多异氰酸酯化合物和乙烯基酯或不饱和的聚酯树脂, 所述树脂包含对多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基团具有反应性的官能团。为能够与聚氨酯表面反应, 这种粘合剂组合物的基本特征在于, 所述多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基团的总数相对于所述树脂的所述官能团的总数是(化学计量)过量的。

##### A) 多异氰酸酯化合物:

可以使用任何种类的多异氰酸酯化合物, 但该化合物优选选自以下组中: 二异氰酸酯、三异氰酸酯和这些化合物的混合物。

更优选使用二异氰酸酯, 例如对苯二异氰酸酯(PPDI)、联甲苯胺二异氰酸酯(TODI)、异佛乐酮二异氰酸酯(IPDI)、4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘 1,5-二异氰酸酯(NDI)和等效产品。

这种多异氰酸酯化合物更优选选自以下组中: 二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)和这些化合物的混合物。在环境温度下是液体并具有适合的反应性的 TDI 是特别优选的。

##### B) 底胶的聚酯或乙烯基酯树脂:

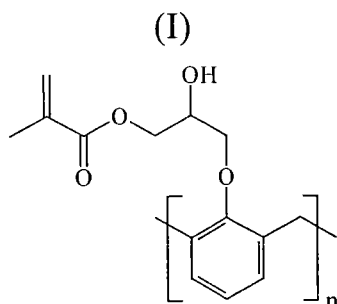
聚酯("聚酯树脂"按已知方式指不饱和的聚酯树脂)或乙烯基酯类型树脂的基本特征在于包括对多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基团具有反应性的官能团。

可以提到的这种反应性官能团的优选实例是选自以下组中的那些基团：羟基(-OH)、羧基(-COOH)、硫醇基(-SH)、(伯或仲)胺基-NH、-NH<sub>2</sub>和-NHR、酰胺基-CONH<sub>2</sub>和-CONHR、硫代酰胺基团-CSNH<sub>2</sub>和-CSNHR、磺酸基-SO<sub>2</sub>OH、以及这些官能团的混合物，其中取代基 R 代表任何一价烃基(具有例如 1~18 个碳原子)。更优选，这些反应性官能团是羟基。

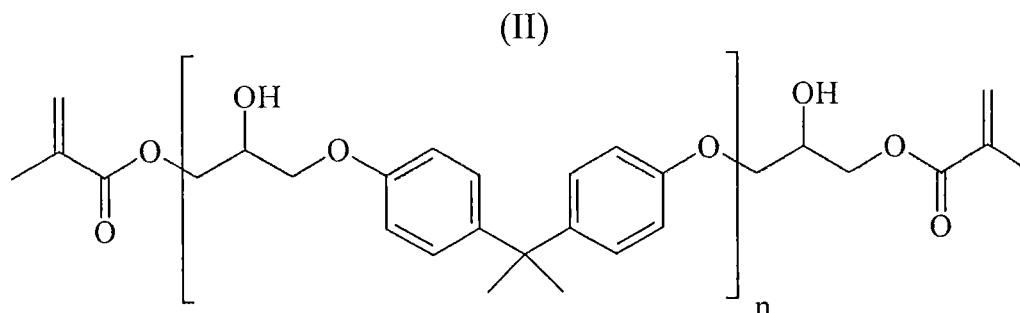
尽管不限于这种定义，使用的树脂优选是也称作"环氧乙烯基酯"的环氧类型的乙烯基酯树脂。环氧乙烯基酯树脂是本领域所属技术人员所公知的，其已经描述于许多出版物中，特别是专利文献 EP-A-1 074 369、US-A-6,329,475 或 WO-A-84/00170。

更优选使用的环氧乙烯基酯树脂是至少部分基于酚醛清漆基和/或双酚(即接枝到酚醛清漆上(也称作酚醛塑料)和/或双酚型结构)的树脂，即酚醛清漆系、双酚系或酚醛清漆系和双酚系树脂。

举例来说，酚醛清漆系(在下式 I 的方括号之间的部分)环氧乙烯基酯树脂按已知方式满足下式(n 通常小于 10，例如 1~5)：



举例来说，双酚 A 系(在下式 II 的方括号之间的部分)环氧乙烯基酯树脂满足下式("A"表示为借助于丙酮所产生的产物)(n 通常小于 10，例如 1~5)：



应注意到，这些树脂的-OH 基团(按已知方式由打开原料环氧官能团得到)能够与多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基团(-NCO)反应形成氨基甲酸酯键。

酚醛清漆和双酚类型环氧乙烯基酯树脂特别具有优异的结果,例如 DSM 的乙烯基酯树脂"ATLAC 590" (用约 40%苯乙烯稀释);这种环氧乙烯基酯树脂可以购自其他制造商,如 Dow、Reichhold、Cray Valley、UCB。

有利的是,根据本发明的粘合剂组合物或粘合底胶可以包含用于改进使用性能的多种添加剂。

因此,为将后者的粘度调节到本发明性能的具体条件,可以调节聚酯或乙烯基酯树脂的可能溶剂的含量,或备选可以使用光引发剂。优选使用的树脂用溶剂,其优选含量为 5~15% (以树脂和其相关溶剂的总重量%为基准)。

还有利的是,可以使用也称作"扩链剂"的柔韧剂,用于在聚合后使组合物更柔韧,特别是明显提高的断裂伸长率。优选使用低分子量的二烯弹性体如聚丁二烯,更优选使用链端部用乙烯基酯或聚酯官能化的聚丁二烯,这种弹性体的重均分子量(以  $M_w$  表示)更优选为 2000~4000g/mol。扩链剂与树脂的干燥重量比优选为 0~1.5,更优选 0.8~1.4。

在这种粘合剂组合物中,多异氰酸酯化合物与树脂在干燥状态下的重量比优选为 0.5~2.0,更优选 1.0~1.8,该比值为基于 TDI 多异氰酸酯(摩尔质量等于约 174g;每摩尔 2 个-NCO 基团)的摩尔数计算。

换句话说,多异氰酸酯化合物与树脂干燥时的重量比优选为  $0.5(M/174)(2/N)$  到  $2.0(M/174)(2/N)$ ,更优选  $1.0(M/174)(2/N)$  到  $1.8(M/174)(2/N)$ ,其中 M 是摩尔质量,N 是每摩尔多异氰酸酯化合物的-NCO 基团的数量(或当量)。简单来讲,在例如另一种多异氰酸酯的摩尔质量为 TDI 的两倍时,所述重量比优选为 1.0~4.0,更优选 2.0~3.6。

更通常和优选地,尤其在上述优选的重量比时被证实是这种情况,底胶配制品包括明显过量、或至少为聚酯或乙烯基酯树脂的官能团(尤其是羟基-OH)两倍的-NCO 异氰酸酯基团。

明显过量确保底胶具有与固化的聚氨酯极显著的粘合能力。为此,-NCO 与所述树脂的官能团、更具体而言是-NCO 与-OH 基团的(数量)比例更优选为大于 3,例如通常为 3~8。

通过混合上述多异氰酸酯化合物和树脂以及其他可能的添加剂,直到得

到均匀组合物，由此来制备粘合底胶。通常几秒到几分钟的时间就足够。粘合底胶的混合稳定期优选相对较短，例如当在 20°C 的露天中时为几分钟到几十分钟，或在低温和低环境湿度下为几小时。

## I-2. - 次要粘合层

未固化的二烯弹性体组合物可以与已由粘合底胶涂布的聚氨酯结合，然后使用用于二烯弹性体的任何次要粘合层(或以下的"次要层")固化(称作"预粘合的"聚氨酯)，次要粘合层定义为能够例如通过化学反应或借助交联剂而一方面与二烯弹性体结合、另一方面与粘合底胶的乙烯基酯或聚酯树脂结合。

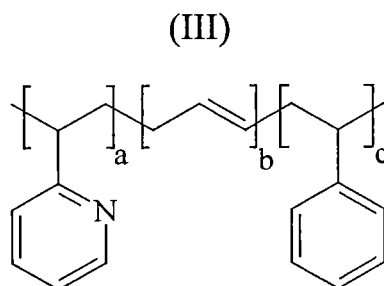
根据特定的预期应用，本领域所属技术人员可以知道怎样选择与底胶相容的这种次要层，例如选择已知的酚醛树脂基通用粘合剂，如 RFL 胶液(优选细致地喷射在粘合底胶上)，尤其是由 Henkel 公司出售的"Chemosil"系列的聚合物次要粘合剂(例如"Chemosil 231G"、"Chemosil 411"、"Chemosil 425"等)，它们能够在各种基底上结合二烯弹性体，例如特别是热固性增强环氧或聚酯塑料、硬聚氨酯。

根据一个特别优选的实施方案，使用具有如下特征的次要粘合层(下面也称作"二烯胶液")：其一方面包含二烯弹性体，另一方面包含能够例如通过化学反应或借助交联剂与粘合底胶的乙烯基酯或聚酯树脂结合的额外化合物。

这种额外化合物优选由聚酯或乙烯基酯树脂组成。在这种优选的情况下，尽管与底胶不同的聚酯或乙烯基酯树脂胶液不要求存在对异氰酸酯基团具有反应性的官能团，但有利和优选这种树脂本身是环氧乙烯基酯树脂，尤其是在粘合底胶中优选使用的酚醛清漆系和/或双酚系环氧乙烯基酯树脂。

在上述二烯胶液中，所述二烯弹性体优选是聚乙烯基吡啶/苯乙烯/丁二烯弹性体(缩写为"p-VSBR")。

p-VSBR 弹性体由与以下通式的 SBR 二烯弹性体(苯乙烯/丁二烯橡胶) 按已知方式连接的聚乙烯基吡啶构成：



其是具有极高分子量，优选 500,000~1,000,000g/mol 的聚合物。其通常可以以例如聚合物含量接近 40 重量%的胶乳(在稀含水碱性相中的乳液)形式购得。

本领域技术人员可以知道根据具体的预期应用怎样按照以下实施方案的描述和实施例来调节次要层配制品。

为保证最佳效果，优选 p-VSBR 的量是 10%~40%，树脂的量是 40%~80% (以"干燥"状态的胶液重量%为基准，即除树脂自身的溶剂外没有任何溶剂或水)。更优选地，p-VSBR 的量是 15%~30% (例如 15%~25%)，树脂的量是 50%-75% (例如 60%~75%)。

由于存在二烯弹性体，特别是 p-VSBR，可用硫交联的这种二烯胶液能够确保预粘合的聚氨酯与未固化的二烯弹性体组合物直接结合。

上述二烯胶液可能具有相对较高的粘度，而高粘度会使其工业加工复杂化。这是为什么优选通过加入 0%~40%量(以完成待用的粘合剂的重量%为基准)的树脂用溶剂，更优选加入苯乙烯以优选降低其粘度。更优选地，在 5%~35%之间调节溶剂的量，以使胶液具有足够流动性；在溶剂量小于 5%时，根据预期的工业应用可以证明这种流动性是不足的；在溶剂量大于 35%或 40%时，存在过高流动性的危险(存在不期望的泄漏现象发生的危险)。

更优选使用 10%~30%，甚至更优选 10%~20%的溶剂含量，以确保二烯胶液对本发明上述方法的性能达到最优应用。

与本领域技术人员已知的基于二烯弹性体例如 p-VSBR 的粘合剂组合物不一样，所述二烯胶液要求不存在水，为此可将其描述为"非水的"，尽管其可承受少量水的存在而不出现损害，优选水的存在量为小于 5%，更优选小于 2% (以完成待用的粘合剂的重量%为基准)。

为达到与橡胶相匹配的固化时间，有利的是上述次要层可以包括用于树脂自身的已知聚合促进剂和活化剂，如钴(II)盐(如 2-乙基己酸钴)、二甲基苯胺(DMA)或二乙基苯胺(DEA)、N,N-二甲基乙酰乙酰胺(DMAA)或 N,N-二乙基乙酰乙酰胺(DEAA)，通常其含量为 0.3~3.0 phr (每百份弹性体的重量份)。

所述次要层还可以包括用于结合二烯橡胶的粘合剂组合中通常使用的全部或一些添加剂，例如补强填料如炭黑或硅石、防老化剂如抗氧化剂、增塑剂、偶联剂、基于硫或基于硫给体和/或过氧化物的交联体系、促进剂、硫化活化剂或阻滞剂(retarder)、亚甲基受体或给体(如 HMT 或 H3M)、增强树脂(如间苯二酚)、双马来酰亚胺、增粘树脂。

合适的交联(硫化)体系优选基于硫和主硫化促进剂，特别是亚磺酰胺类型的促进剂。如果需要，可以将各种次要促进剂或已知的硫化活化剂如氧化锌、硬脂酸等加入这种基础硫化体系中。硫的用量优选为 0.5~10 phr，更优选 0.5~5.0 phr。主硫化促进剂的用量优选为 0.5~10 phr，更优选 0.5~5.0 phr。

上述二烯胶液可以例如制备如下：从二烯弹性体胶乳，特别是 p-VSBR 开始，从胶乳中提取水份，然后向弹性体中引入在苯乙烯中溶解的树脂。

可以通过本领域所属技术人员已知的任何手段进行从胶乳中提取水份的步骤，特别是通过促凝剂如盐、碱或酸的作用，例如通过在酸性介质(如：HCl)中的丙酮-水混合物中的凝结，然后中和(用水或由弱碱作用)，随后进行回收滤液和干燥步骤(溶剂的蒸发)。

还可以通过共沸蒸馏从胶乳中提取水份，在这种情况下，将弹性体溶于有机溶剂如甲苯中，并且可以加入额外步骤以至少部分提取使用的有机溶剂。

优选在将弹性体引入树脂的步骤中向二烯胶液中加入所有添加剂，特别是其交联体系。优选地，这些添加剂自身以合适有机液体中的溶液或悬浮液(例如对于不溶性的炭黑和 ZnO 而言是这种情况)的形式存在，优选地，如果合适，所述有机液体与共沸蒸馏步骤使用的相同。

在上述二烯粘合剂中，树脂：二烯弹性体的重量比，尤其是树脂：p-VSBR 的重量比优选为 1~8。更优选为 1.5~7.0，例如 2.0~6.0。3~5 范围内的数值(例如接近或等于 4)证明在多数情况下是最优的。

### I-3. – 本发明的方法

本发明用于使固化的(聚合的)聚氨酯与未固化的二烯弹性体组合物粘合的方法包括如下步骤:

- 将上述粘合底胶涂敷在固体聚氨酯上;
- 使粘合底胶和由此覆盖这种粘合底胶的聚氨酯聚合;
- 然后将上述次要粘合层涂敷在由此预粘合的聚氨酯上;
- 使未固化的二烯弹性体组合物与由此粘合的聚氨酯接触;
- 固化集合体, 优选在压力下。

为实施本发明的方法, 所述聚氨酯必须至少部分地处于聚合(即"预聚合的")状态, 即处于充分固体的状态下以接受粘合底胶, 而且还基本上具有在最终复合材料(任何可能的后续切割操作除外)中的形状。

聚氨酯可以固体或预聚合的状态得到, 或备选地在实施上述方法的第一步骤之前、以本领域所属技术人员熟悉的方法从可浇铸或可注射成型类型的液体氨基甲酸酯预聚物和固化化合物("固化剂"), 例如多元醇或多氨基化合物来制备。这种预聚合步骤的时间可以随所用的具体条件变化, 通常在优选80°C~120°C (例如约110°C)的温度下为几分钟到几小时(例如30min~3 h), 应该理解, 可以使用聚合催化剂(例如叔胺或C<sub>18</sub>脂肪酸)将该步骤的时间减小到仅几分钟。

可以提及的这种氨基甲酸酯预聚物的实例是 Crompton 的产品 Adiprene® (L 系列)和 Vibrathane®、Bayer 的 Baytec®。

氨基甲酸酯预聚物固化剂是公知的。可以提及的多元醇的实例是二醇, 例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇, 或三醇, 例如甘油; 可以提及的氨基化合物是例如二苯甲烷化合物, 如 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(缩写为"MOCA")、2,2'-二氯-3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲烷(缩写为"MCDEA")、甲苯二胺如 3,5-二甲基氨基-2,4-甲苯二胺、3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺、苯甲酸酯, 如二对氨基苯甲酸丙二醇酯、聚二对氨基苯甲酸丁二醇酯。

当然, 可以随固化剂同时加入其他添加剂如着色剂、填料、分散剂、抗氧化剂或其他稳定剂。

因此，在第一步骤中，通过任何已知方式如喷射、浴中浸渍或者用刷子或抹刀涂敷，将粘合底胶涂敷到至少预聚合的聚氨酯上。

有利的是通过活化聚氨酯表面的预先制备步骤实施这种粘合底胶的涂敷步骤，尤其是通过机械作用(例如刷子)或甚至是化学作用，只要这种活化作用尤其是在其具有化学本质时不会破坏本发明粘合剂体系的效果即可。这种表面制备可以促进粘合底胶的机械作用，尤其是防止多异氰酸酯化合物在聚氨酯表面上的过快蒸发。

使粘合底胶和由此底胶按此方式覆盖的聚氨酯聚合的下述步骤优选通过在一定温度范围内的热处理来进行，更优选 90°C~120°C (例如 100~115°C)，以使得不会损害产物的机械性能。再更优选地，这种固化在压力下进行，例如在 4~8 巴的压力下在高压釜中进行，以避免多异氰酸酯的可能起泡，如果是液体(如 TDI)则可能具有蒸发的趋势。

可以认为在此通常时间为 10~20 h 的聚合步骤中，一方面在粘合底胶内进行聚酯或乙烯基酯树脂的反应性官能团与异氰酸酯基团之间的最终反应，以在聚氨酯表面上存在的官能团和底胶的(过量)游离异氰酸酯基团之间形成化学键，另一方面，聚氨酯进行后固化或完全聚合，使其获得令人满意的性能，尤其是机械性能。

在预粘合的聚氨酯上这样涂敷和固化的底胶随时间变化极为稳定，可以在使用次要粘合层之前将其保存，优选防止污染物如灰尘的污染。然而，通常优选随后立即进行下述步骤。

然后使用任何已知方式(例如刷子、抹刀、喷射)将上述次要粘合层涂敷在已按此方式固化和预粘合的聚氨酯上，其后用未固化的二烯弹性体组合物覆盖这种混合物。

最终步骤包括优选在压力下使集合体固化，以使得能够交联次要层和粘合底胶，并完成橡胶的硫化。

#### I-4. - 本发明的复合材料

本发明适用于能够通过上述方法得到的任何种类的复合材料，所述复合

材料包括至少通过粘合剂中间相与第二二烯橡胶组合物部分整合成一体的第一聚氨酯部分，就所述粘合剂中间相来说：

- 一方面，其基于多异氰酸酯化合物和包含对所述多异氰酸酯化合物的异氰酸酯基团具有反应性的官能团的聚酯或乙烯基酯树脂、源于粘合底胶的聚异氰酸酯和树脂；

- 另一方面，其基于能够与粘合底胶的乙烯基酯或聚酯树脂结合的用于二烯弹性体的次要粘合层。

所述次要粘合层优选是基于二烯弹性体和能够与粘合底胶的乙烯基酯或聚酯树脂进行结合的额外化合物的粘合剂。更优选地，所述二烯弹性体是聚乙烯基吡啶/苯乙烯/丁二烯(缩写为"p-VSBR")。

在本发明的复合材料中，能够与底胶的乙烯基酯或聚酯树脂结合的次要粘合层化合物优选本身由乙烯基酯或聚酯树脂组成。在底胶和次要层中使用相同的树脂是特别有利的，尤其是使用环氧乙烯基酯型树脂，因为在这种情况下复合材料的粘合剂中间相仅基于三种基本成分，即多异氰酸酯化合物、包含对所述多异氰酸酯的异氰酸酯基团具有反应性的官能团的聚酯或乙烯基酯树脂、以及最后的二烯弹性体，尤其是 p-VSBR。

在这种根据本发明的复合材料中，在固化后粘合剂中间相的厚度优选为 0.02~0.50mm，更优选 0.02~0.10mm。

短语粘合剂中间相"基于"在此应理解为包括用于该中间相的各种基本成分的混合物和/或原位反应产物的中间相，其中特别是底胶和次要粘合层的一些，在制造复合材料和包括这种复合材料的成形制品的各阶段期间，特别是在最终固化步骤期间，其用于至少部分地相互进行反应或与其接近的化学环境进行反应。

"二烯"弹性体(或相似地橡胶)应该理解为按已知方式表示、至少部分来自二烯单体，即带有两个共轭或非共轭碳-碳双键单体的弹性体(即均聚物或共聚物)。使用的二烯弹性体优选选自以下组中：聚丁二烯(BR)、天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、丁二烯/苯乙烯共聚物(SBR)、异戊二烯/丁二烯共聚物(BIR)、异戊二烯/苯乙烯共聚物(SIR)、丁二烯/苯乙烯/异戊二烯共聚物(SBIR)

或这些弹性体的混合物。

优选的实施方案包括使用"异戊二烯"弹性体,即异戊二烯的均聚物或共聚物,换言之选自以下组中的二烯弹性体:天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、异戊二烯的各种共聚物及这些弹性体的混合物。

异戊二烯弹性体优选是天然橡胶或顺式-1,4 类型的合成聚异戊二烯。在这些合成聚异二烯中,优选使用顺式-1,4 键含量(摩尔%)大于 90%、甚至更优选大于 98%的那些聚异戊二烯。根据其他优选的实施方案,二烯弹性体可完全或部分由如下物质制得:另一种二烯弹性体,例如用于共混物的 SBR 弹性体,或不含有另一种弹性体,例如 BR 类型的弹性体。

所述橡胶组合物还可以包括用于制造轮胎的橡胶基体中通常使用的全部或一些添加剂,如补强填料(如炭黑)或无机填料(如硅石)、无机填料用的偶联剂、防老化剂、抗氧化剂、增塑剂或可以是芳香或非芳香性的(特别是极微芳香或非芳香性的油,例如环烷烃或链烷烃型,其具有高或优选低粘度, MES 或 TDAE 油,具有大于 30°C 的高 Tg 的增塑树脂)的填充油、促进未固化的组合物加工(可加工性)的试剂、增粘树脂、基于硫、硫给体和/或过氧化物的交联体系、促进剂、硫化活化剂或阻滞剂、防逆转剂、亚甲基受体和给体(例如 HMT (六亚甲基四胺)或 H3M (六甲氧基甲基三聚氰胺)、增强树脂(如间苯二酚或双马来酰亚胺)、已知的粘合促进剂体系如金属盐型,尤其是钴或镍盐。

#### I-5. - 制造充气或非充气轮胎的应用

本发明还涉及任何公路车辆用的充气或非充气型轮胎,其中至少一个二烯弹性体结构部件与至少一个聚氨酯结构部件相互协作或相关。

本发明特别适用于充气(即常规)轮胎,其结构中的至少一个部件,轮胎胎圈区(bead zone)、胎侧(sidewall)或胎冠包括与另一个二烯弹性体部件接触的尤其具有高延伸模量的聚氨酯部件。

本发明也特别适用于例如在上述专利申请 EP-A-1 359 028 中所描述的非充气轮胎,其具有在旋转轴周围沿圆周延伸的柔韧的承载负荷的结构,在承载负荷的结构外围径向上的胎面和旋转轴侧面径向上的至少一个紧固区,

用于将所述承载负荷的结构固定到轮盘(wheel disc)上,所述承载负荷的结构包括(参照附图):

- 基本上横向延伸的多个支撑件 2,其第一部分相对胎面 13 的至少一部分设置,另一个部分超出胎面设置,所述支撑件 2 为圆周状并列设置并在全部圆周上分布;
- 二烯弹性体互连结构 3,在支撑件 2 之间提供圆周互联;
- 多个弹性聚氨酯铰接接合点 4,每一个至少部分设置在互连结构 3 和每个支撑件的第一部分之间;
- 所述二烯弹性体互连结构 3 通过基于上述多异氰酸酯化合物、聚酯或乙烯基酯树脂和 p-VSBR 弹性体的粘合剂中间相与弹性聚氨酯铰接接合点 4 连接。

附图说明了这种轮胎的一个特别有利的实施方案,其中轮胎的轮廓对卵形截面的环形内腔进行了划界。轮胎 1 包括两个轴向分离的紧固区 11、两个胎侧 12 和胎面 13。胎面 13 包括几个平行加强筋,但当然这不是限制性的。胎侧 12 是圆形的,占据轮胎 1 径向高度的主要部分。承载负荷的结构包括也称作径向弓形(radial arc)的支撑件 2。这些支撑件 2 在圆周上相邻,并且每一个基本上从一个紧固区 11 径向延伸到另一个紧固区。

举例来说,弓形 2 可以包括层叠柔韧的复合材料条,在所述条之间具有二烯弹性体或聚氨酯的插入层。按这种方式相互结合的条束形成能够弯曲受压的束(beam)。然而,本发明并不限于这种层压结构。更详细部分可以参见上述申请 EP-A-1 359 028 和其中的图 2。

承载负荷的结构还包括支撑件 2 之间的互连结构 3,其优选在胎面 13 和支撑件 2 之间径向排列。互连结构 3 能够在几个支撑件 2 之间沿圆周分布径向应力,同时仍在相邻支撑件之间允许存在位移差。因此,互连结构 3 优选包括基本上圆周取向的增强件,例如嵌在弹性基体 31 中、与胎面 13 相反的在几个点缠绕而环绕支撑件 2 的集合体的单丝增强件 30,其本身优选是二烯橡胶。在这种具体情况下,单丝增强件 30 的线圈在弹性材料层 32 上径向排列。单丝增强件 30 基本上沿圆周缠绕,即相对于与轴垂直的平面接近 0°角。

可以根据所需的线圈数量缠绕所述单丝增强件 30，或者同样可以提供所需数量的单丝环。应该理解，作为单丝增强件 30 的变型，可以使用多种线缆，包括在常规轮胎的胎面内以  $0^\circ$  排列的通常用作增强件的那些。可以使用例如增强的复合材料的条或带形式的增强件来代替单丝增强件。这里同样根据所需的线圈数量缠绕条或带，或使用所需数量的环。

关于这些支撑件的结构和互连结构的更详细部分，读者可以有用地参见上述专利申请 WO 00/37269。

从图上可以看到，支撑件 2 和互连结构 3 通过弹性铰接接合点 4 相互连接。每个支撑件 2 通过在支撑件 2 和互连结构 3 之间提供机械连接的这种弹性铰接接合点 4 在径向拱起，使得力通过所述弹性铰接接合点 4 从一个传递到另一个。在本发明优选的实施方案中，所述支撑件 2 相对于胎面轴向连续，并超出紧固区 11。可以看到，每个支撑件 2 包括基本上与互连结构 3 的宽度对应的中间部分 25。在阐明本发明的非限制性实施例中的就是这种情况，其中产生了与胎面的至少一部分相反排列的(每个支撑件的)所述第一部分。互连结构 3 基本上占据了胎面 13 的全部宽度(w)。每个弹性铰接接合点 4 可以连接支撑件 2 的中间部分 25 与互连结构 3。还可以看到在轮胎的任一侧，每个支撑件 2 包括延伸进胎侧 12 并在紧固区 11 会集的侧向部分 26。在阐明本发明的非限制性实施例中，这就是产生这种其中形成超出胎面排列的(每个支撑件的)所述其他部分的情况，其中当轮胎受到负荷时支撑件弯曲。

在一个可能的实施方案变化形式中，如在上述申请 EP-A-1 359 028 中所述，当在图的右手部分观看时，轮胎 1 可以包括使其具有均匀外观的外皮 120，也可以不包括；设计这种外皮 120 不是用来在各支撑件之间或在支撑件和互连结构之间传递力，而是仅在后者外侧覆盖支撑件 2 的集合体。在各支撑件 2 之间也可以存在材料，用于部分或完全地填充两个相邻支撑件 2 之间的空间。

在本发明的充气轮胎 1 中，优选其每一个的全部或有些弹性铰接接合点 4 由聚氨酯制成，并且借助于本发明的粘合剂体系，提供了互连结构 3 的聚氨酯和二烯橡胶之间的连接。

## II. 本发明实施方案的实施例

### II-1. 制备粘合剂体系

通过混合约 70g TDI 与约 50g 酚醛清漆-和/或双酚系环氧乙烯基酯树脂 ("ATLAC 590"), 直到得到均匀组合物(时间: 几分钟)来制备粘合底胶, 其中所述环氧乙烯基酯树脂包括约 10 重量%的残余苯乙烯作为树脂用的溶剂(以树脂和苯乙烯总重量的%为基准)。

TDI 与树脂干燥时的重量比为 1.55。-NCO: -OH 官能团的比大于 3 (实际上接近 5, 取决于具体所用环氧乙烯基酯树脂的预计的聚合程度); 换句话说, 粘合底胶含有比羟基多约 5 倍的异氰酸酯基团。

将在链末端用乙烯基酯官能化的约 50g 聚丁二烯加到粘合底胶中作为扩链剂(Novéon 的产品"Hycar X-168"; Mw 约等于 3000g/mol), 这样扩链剂与树脂干燥时的重量比约等于 1.1。

从例如 p-VSBR 弹性体胶乳开始, 通过凝结从其中提取出水, 然后以重量比(树脂: 弹性体)约等于 4 将乙烯基酯树脂的苯乙烯溶液加到所述弹性体中, 从而制备次要粘合层或二烯胶液。

更具体地, 在反应器中混合 210ml 丙酮和 415ml 1%的 HCl (pH 等于约 1~2)。在氮气流、环境温度下, 在搅拌下滴加(大约 45 分钟的时间)由 35ml 水和聚合物水乳液形式(40%聚合物, 具体而言 20g 的 p-VSBR 与 60%水和 pH 10~12 的碱性稳定剂)的 50g p-VSBR 胶乳(聚合物 Latex 的"Pyratex 240")所形成的混合物。同时, 为保持 pH 在 1-2 的恒定值, 滴加 40ml (10%浓度)的 HCl。由此以精密和规则的方式在添加期间凝结胶乳。然后将混合物静置直至各相完全分离, 弹性体浮于表面上。然后将聚合物从水相中分离出来, 并用水洗涤数次, 以将 pH 缓慢调节回 7。可以例如用水/丙酮混合物进行最终洗涤。一旦准备处理混合物, 可以在能够使聚合物破裂成细粒子的设备中处理聚合物。最后, 过滤混合物, 并将聚合物在真空、60°C 的温度下干燥 12 小时。

将采用此方式得到的 20g p-VSBR 加到 125g 环氧乙烯基酯树脂("ATLAC 590", 80g 干燥的乙烯基酯和 45g 苯乙烯)中, 静置混合物一整夜。聚合物溶胀, 吸收树脂。

然后在环境温度下，根据表 1 中所示的详细配方(以 phr 计的量是每 100 份 p-VSBR 弹性体的重量份)，将其余的组分(炭黑、硫化剂等)直接加到外部混合机(开炼机)中进行混合，直到得到均匀的黑色胶液。有利的是，由此制备的二烯胶液含有小于 1%的水(以完成待用的组合物的重量%为基准)。

不仅为了增加二烯胶液的粘度，而且还为了降低加压固化复合材料期间所释放的溶剂量，可以在与弹性体混合之前在高真空下干燥乙烯基酯树脂，例如使残余苯乙烯含量降至 10%~15%。还应当强调的是，尽管这种二烯胶液包含某些残余量的溶剂，但是由于苯乙烯在使用二烯胶液期间完全反应参与聚合，所以二烯胶液不具有含溶剂胶液的通常的缺点；因此不需要蒸发。

## II-2.复合材料的制备-表征

根据上述步骤，通过进行本发明的方法，更具体而言是通过使用下述过程来制备根据本发明的橡胶/聚氨酯复合材料。

所用的原料氨基甲酸酯预聚物是 Crompton 的产品 Adiprene® LF930A，其由聚醚-封端的 TDI 预聚物构成。在其固化剂(MCDEA)的存在下，将后者浇铸在预定形状(通过预期复合材料的形状决定)的模具中，并在 110°C 的温度下预聚合 45 分钟，以将其固化成预定的形状(在此情况下，切下后的聚氨酯单个条的宽度为 25mm，长度至少 150mm，厚度约 2mm)。

进行机械刷擦后，用刷子将粘合底胶涂敷到按此方式预聚合的聚氨酯层上，层厚度约 50~100 $\mu$ m。

在高压釜中，在 6 巴的压力下，在 110°C 下固化 24 小时，从而使聚氨酯和覆盖所述聚氨酯的粘合底胶聚合。

然后用抹刀以约 0.5mm 的层厚度将次要粘合层涂敷到由此固化和预粘合的聚氨酯上。

用一层未固化的二烯橡胶组合物(与第一聚氨酯层相同尺寸的条)覆盖整体，其配方相应于基于天然橡胶和炭黑的已知橡胶组合物，并可特别用作常规充气轮胎胎体增强件的压延橡胶；在表 2 中例举说明了两种不同的配方(以 phr 说明)。

例如在 165°C、20 巴的压力下对集合体最终加压固化 55min，其能够完成次要粘合层在底胶上和橡胶上的聚合，以及橡胶的硫化或固化。

这些固化参数仅是指示性的，并且可以特别借助于次要粘合层树脂的可变量的聚合促进剂或活化剂的使用而进行改进(例如在 165°C、20 巴的压力下固化 15~30min)。

然后对得到的复合材料进行如在国际标准 ISO 8510-1: 1990(F)中所描述的已知剥离试验，该试验包括分别将两个聚氨酯和二烯橡胶部分撕开，所述试验在环境温度(23°C)和高温(90°C)下进行。

在按此方式制备的本发明的复合材料中观察到了极高的撕裂力，不仅在冷时(对于 25mm 的宽度力高达 1000~1200N)而且在 90-100°C 热时(对于 25mm 的相同宽度负荷大于 700N)，这是出乎意料的，并且本领域所属技术人员可以立即证实本发明的粘合剂体系的优异性能。

这里在 23°C 到 90-100°C 之间撕裂力的损失仅为约 35%，而例如在上述文献 US 4,942,093 中的损失大于 80%，该文献描述了本身相对于结合聚氨酯和未固化橡胶用的常规市售粘合剂已经有所改进的液体聚氨酯粘合剂的用途。

在这两种情况下，在剥离时，本发明的复合材料在粘合剂中间相没有失败，但在弹性体层中，在冷和热时都表现出极高水平的粘合。

在没有粘合底胶时进行的相同操作揭示，聚氨酯和橡胶不论是在低温或高温下都没有结合到一起。

用不同的次要粘合层(RFL 胶液喷射在粘合底胶上;将 Henkel 的"Chemosil 411"粘合剂刷到粘合底胶上)进行实施方案的其他实施例都得到了同样优异的结果。

总之，发现了新的、特别有效的粘合剂体系，其可以将固化的聚氨酯与未固化的橡胶直接结合，同时避免了现有技术中将固化的聚氨酯与橡胶结合的上述缺点，尤其是热粘合性能不够好的液体聚氨酯粘合剂的用途。

尽管本发明的粘合剂组合物特别适于用作将固化的聚氨酯与未固化的橡胶上结合的粘合底胶，但是它的潜在工业应用范围很宽，可以延伸到产品，

特别是聚氨酯之外的聚合物或弹性体，只要这些产品包含能够与这种粘合剂组合物反应的官能团。

表 1

炭黑(N683)	50
增粘树脂	1
苯酚-甲醛树脂	10
HMT	3.3
聚合促进剂(1)	2
聚合活化剂(2)	0.5
ZnO	3
硬脂酸	1
硫	2.2
硫化促进剂(3)	0.9

- (1) 2-乙基己酸钴(II) (Akzo Nobel, 促进剂“NL-51P”);
- (2) N,N-二乙基乙酰乙酰胺(Akzo Nobel, “Promotor C”);
- (3) N-二环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(Flexsys 的“Santocure CBS”)。

表 2

天然橡胶	100	55
SBR 弹性体	-	15
BR 弹性体	-	30
炭黑(N326)	66	50
抗氧化剂(1)	2.2	1.5
填充油	2	10
ZnO	7.5	5.0
硬脂酸	0.6	0.6
硫	4.5	3.0
硫化促进剂(2)	0.7	0.9

- (1) N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺(Flexsys 的“Santoflex 6-PPD”);
- (2) N-二环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(Flexsys 的“Santocure CBS”)。

