



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105939846 B

(45)授权公告日 2018.03.23

(21)申请号 201580006851.X

(22)申请日 2015.02.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105939846 A

(43)申请公布日 2016.09.14

(30)优先权数据

1450902 2014.02.06 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/052361 2015.02.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/118042 FR 2015.08.13

(73)专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙-费朗

(72)发明人 C·米舒 D·杜瓦诺

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

代理人 程伟 于高瞻

(51)Int.Cl.

B32B 15/06(2006.01)

B32B 7/12(2006.01)

C08J 5/12(2006.01)

B60C 9/00(2006.01)

C09J 161/12(2006.01)

C08J 5/124(2006.01)

(56)对比文件

US 2343551 A,1994.03.07,

CN 102718934 A,2012.10.10,

WO 2013/017422 A1,2013.02.07,

审查员 李杰

权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54)发明名称

由至少一个通过含有芳族醛和多酚的粘合剂组合物而赋予粘性的钢增强元件增强的橡胶复合物

(57)摘要

本发明涉及橡胶复合物,所述橡胶复合物包括涂布有粘合剂层的钢增强元件,所述粘合剂层涂布至少部分的增强元件。所述粘合剂层包括包含至少一种酚-醛树脂的粘合剂组合物,所述酚-醛树脂含有至少:芳族醛;和包含至少一个芳族环核的多酚。钢增强元件嵌入含有橡胶组合物的橡胶基质中,所述橡胶组合物包含分子硫含量在1和5pce之间的交联体系。

1. 由至少一个钢增强元件增强的橡胶复合物,所述钢增强元件至少部分涂布有粘合剂层,增强的橡胶复合物包括橡胶基质,经涂布的钢增强元件嵌入所述橡胶基质中,其特征在于,粘合剂层包括包含至少一种酚-醛树脂的粘合剂组合物,所述酚-醛树脂基于:

-至少一种带有至少一个醛官能团并且包含至少一个芳族环核的芳族醛;

-至少一种包含一个或多个芳族环核的多酚,应理解:

o在仅一个芳族环核的情况下,芳族环核在相对于彼此或相对于互相的间位上带有两个或三个羟基官能团,芳族环核的剩余部分未取代;

o在多个芳族环核的情况下,至少两个芳族环核各自在相对于彼此或相对于互相的间位上带有两个或三个羟基官能团,应理解这些羟基官能团的至少一者的两个邻位未取代,

并且橡胶基质基于橡胶组合物,所述橡胶组合物包含分子硫含量范围为1至5phr的交联体系。

2. 根据权利要求1所述的橡胶复合物,其中橡胶组合物的交联体系的分子硫含量小于或等于4phr。

3. 根据权利要求1所述的橡胶复合物,其中橡胶组合物的交联体系的分子硫含量小于或等于3phr。

4. 根据权利要求1所述的橡胶复合物,其中橡胶组合物的交联体系的分子硫含量小于或等于2.5phr。

5. 根据权利要求1所述的橡胶复合物,其中橡胶组合物的交联体系的分子硫含量大于或等于1.5phr。

6. 根据权利要求1所述的橡胶复合物,其中橡胶组合物的交联体系的分子硫含量大于或等于2phr。

7. 根据权利要求1所述的橡胶复合物,其中橡胶组合物包含至少一种二烯弹性体。

8. 根据权利要求1所述的橡胶复合物,其中复合物的二烯弹性体选自聚丁二烯、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。

9. 根据权利要求1所述的橡胶复合物,其中经涂布的钢增强元件包括一个或多个丝状增强元件,每个丝状增强元件包括钢芯。

10. 根据权利要求9所述的橡胶复合物,其中粘合剂层直接涂布所述丝状增强元件或每个丝状增强元件的钢芯的至少一部分。

11. 根据权利要求9所述的橡胶复合物,其中粘合剂层直接涂布金属涂层,所述金属涂层直接涂布所述丝状增强元件或每个丝状增强元件的钢芯的至少一部分。

12. 根据权利要求11所述的橡胶复合物,其中直接涂布所述丝状增强元件或每个丝状增强元件的钢芯的至少一部分的金属涂层的金属选自锌、铜、锡和这些金属的合金。

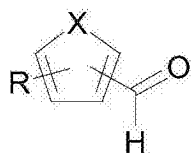
13. 根据权利要求9所述的橡胶复合物,其中粘合剂层直接涂布非金属中间粘合剂层,所述非金属中间粘合剂层涂布所述丝状增强元件或每个丝状增强元件的钢芯。

14. 根据权利要求1所述的橡胶复合物,其中芳族醛带有至少两个醛官能团。

15. 根据权利要求1所述的橡胶复合物,其中芳族醛的芳族环核带有两个醛官能团。

16. 根据权利要求14或15所述的橡胶复合物,其中芳族醛选自1,2-苯二甲醛、1,3-苯二甲醛、1,4-苯二甲醛、2-羟基苯-1,3,5-三甲醛和这些化合物的混合物。

17. 根据权利要求1所述的橡胶复合物,其中醛具有通式(A):



(A)

其中:

X包括N、S或O,

R代表-H或-CHO。

18. 根据权利要求17所述的橡胶复合物,其中醛选自糠醛、2,5-呋喃二甲醛和这些化合物的混合物。

19. 根据权利要求1所述的橡胶复合物,其中多酚选自间苯三酚、2,2',4,4'-四羟基二苯基硫化物和这些化合物的混合物。

20. 根据权利要求1所述的橡胶复合物,其中粘合剂组合物包含不饱和弹性体胶乳。

21. 根据权利要求20所述的橡胶复合物,其中胶乳的不饱和弹性体为二烯弹性体,所述二烯弹性体选自聚丁二烯、丁二烯共聚物、聚异戊二烯、异戊二烯共聚物、乙烯基吡啶/苯乙烯/丁二烯三元聚合物和这些弹性体的混合物。

22. 用于制造橡胶复合物的方法,其中至少部分涂布有粘合剂层的钢增强元件嵌入基于橡胶组合物的橡胶基质中,其特征在于,粘合剂层包括包含至少一种酚-醛树脂的粘合剂组合物,所述酚-醛树脂基于:

- 至少一种带有至少一个醛官能团并且包含至少一个芳族环核的芳族醛;

- 至少一种包含一个或多个芳族环核的多酚,应理解:

- o在仅一个芳族环核的情况下,芳族环核在相对于彼此或相对于互相的间位上带有两个或三个羟基官能团,芳族环核的剩余部分未取代;

- o在多个芳族环核的情况下,至少两个芳族环核各自在相对于彼此或相对于互相的间位上带有两个或三个羟基官能团,应理解这些羟基官能团的至少一者的两个邻位未取代,并且橡胶组合物包含分子硫含量范围为1至5phr的交联体系。

23. 基于橡胶组合物的橡胶基质对于至少部分涂布有包括粘合剂组合物的粘合剂层的钢增强元件的压延的用途,所述粘合剂组合物包含至少一种酚-醛树脂,所述酚-醛树脂基于:

- 至少一种带有至少一个醛官能团并且包含至少一个芳族环核的芳族醛;

- 至少一种包含一个或多个芳族环核的多酚,应理解:

- o在仅一个芳族环核的情况下,芳族环核在相对于彼此或相对于互相的间位上带有两个或三个羟基官能团,芳族环核的剩余部分未取代;

- o在多个芳族环核的情况下,至少两个芳族环核各自在相对于彼此或相对于互相的间位上带有两个或三个羟基官能团,应理解这些羟基官能团的至少一者的两个邻位未取代,所述橡胶组合物包含分子硫含量范围为1至5phr的交联体系。

24. 包括至少一个根据权利要求1所述的橡胶复合物的轮胎。

由至少一个通过含有芳族醛和多酚的粘合剂组合物而赋予粘性的钢增强元件增强的橡胶复合物

技术领域

[0001] 本发明的领域是金属增强元件和粘合剂组合物或“粘合剂”，所述粘合剂组合物或“粘合剂”旨在将所述金属增强元件粘合至不饱和橡胶基质，例如橡胶制品或半成品中通常使用的那些橡胶基质。

[0002] 本发明更具体地涉及由钢增强元件增强的橡胶复合物，所述钢增强元件涂布有基于酚/醛树脂的粘合剂层，特别地本发明涉及由这种橡胶复合物增强的轮胎。

背景技术

[0003] 用于轮胎的包括一个或多个由钢制成的丝状增强元件（例如钢丝）的钢增强元件根据现有技术是已知的。

[0004] 用于将这些钢丝粘合至橡胶组合物的第一解决方案是使用以名称“RFL”（间苯二酚-甲醛胶乳）已知的粘合剂，如例如在EP 2 006 341中。这些RFL粘合剂以公知的方式包含通过间苯二酚与甲醛的缩合而获得的热固性酚树脂，和一种或多种二烯橡胶在水溶液中的胶乳。

[0005] EP 2 006 341中的RFL粘合剂确保了经涂布的一根或多根钢丝良好地粘合至橡胶基质而无需进行表面处理，即在没有金属涂层（例如黄铜层）的存在下。然而，RFL粘合剂需要使用卤代聚合物和金属氧化物。此外，这种RFL粘合剂需要使用包含丙烯酸橡胶组合物的橡胶基质并因此不能实现与任何橡胶基质的满意粘合。

[0006] 将这些钢丝粘合至橡胶组合物的第二解决方案是使用黄铜层涂布钢增强元件。该第二解决方案是最普遍且最有效的工业解决方案。在轮胎的固化过程中，形成的粘合界面包括源自黄铜和橡胶组合物之间的反应的氧化锌、硫化锌和硫化铜。这种界面和相应的物理化学机理特别地描述于文章“Mechanism and theories of rubber adhesion to steel cords-An overview”，W.J.Van Ooij, Rubber Chemistry and Technology, 421-456, 第57卷。然而，特别对于硫化铜和硫化锌的形成，橡胶基质需要基于包含交联体系的橡胶组合物，所述交联体系包含在6和12phr之间的高含量的分子硫。然而，由于高含量的分子硫，这种橡胶基质由于橡胶组合物在室温下预硫化的风险而显示出有限的保存期。

[0007] 因此，橡胶制品的设计者（特别是轮胎的制造商）现今的目标是寻找新型简单的粘合剂体系，所述新型简单的粘合剂体系能够将金属增强元件令人满意地粘合至橡胶基质，而橡胶基质无需基于丙烯酸橡胶组合物也无需连同粘合剂使用卤代聚合物和金属氧化物。此外，期望橡胶基质具有尽可能长的保存期。

[0008] 事实上，在他们的研究过程中，本申请人公司已经发现能够满足上述目标的粘合剂组合物。

发明内容

[0009] 因此，本发明的第一主题为由至少一个钢增强元件增强的橡胶复合物，所述钢增

强元件至少部分涂布有粘合剂层,增强的橡胶复合物包括橡胶基质,经涂布的钢增强元件嵌入橡胶基质中,粘合剂层包括包含至少一种酚/醛树脂的粘合剂组合物,所述酚/醛树脂基于:

[0010] -至少一种带有至少一个醛官能团并且包含至少一个芳族环核的芳族醛;

[0011] -至少一种包含一个或多个芳族环核的多酚,应理解:

[0012] o在仅一个芳族环核的情况下,芳族环核在相对于彼此或相对于互相的间位上带有两个或三个羟基官能团,芳族环核的剩余部分未取代;

[0013] o在多个芳族环核的情况下,至少两个芳族环核各自在相对于彼此或相对于互相的间位上带有两个或三个羟基官能团,应理解这些羟基官能团的至少一者的两个邻位未取代,

[0014] 橡胶基质基于橡胶组合物,所述橡胶组合物包含分子硫含量范围为1至5phr的交联体系。

[0015] 本发明还涉及用于制造由至少一个钢增强元件增强的橡胶复合物的方法,所述钢增强元件至少部分涂布有包含如上所述的粘合剂组合物的粘合剂层。根据本发明的方法包括如下阶段,其中至少部分涂布有粘合剂层的钢增强元件嵌入基于橡胶组合物的橡胶基质中,所述橡胶组合物包含分子硫含量范围为1至5phr的交联体系。

[0016] 此外,本发明涉及基于橡胶组合物的橡胶基质对于至少部分涂布有包含如上所述粘合剂组合物的粘合剂层的钢增强元件的压延的用途,所述橡胶组合物包含分子硫含量范围为1至5phr的交联体系。

[0017] 本发明的另一主题为包括至少一个如上所述的橡胶复合物的轮胎。

[0018] 因此,本发明涉及包含如上所述的经涂布的钢增强元件的在固化(用于最终交联或硫化)之前和之后的任何橡胶复合物(制品或半成品),特别是任何轮胎。

[0019] 本发明还涉及如上所述的橡胶复合物在轮胎中的用途,特别是旨在安装在客运型机动车辆、SUV(“运动型多用途车辆”)、两轮车辆(特别是自行车和摩托车)、航空器或选自货车、重型车辆,即地铁、大客车、重型道路运输车辆(卡车、拖拉机、拖车)的工业车辆或越野车辆例如重型农业车辆或土方工程设备,或其它运输或搬运车辆上的那些轮胎。

[0020] 根据如下描述和实施例将易于理解本发明及其优点。

[0021] 在本说明书中,除非另外明确指出,所示的所有百分比(%)均为重量%。

[0022] “二烯”弹性体(或无区别地橡胶)被理解为意指至少部分(亦即均聚物或共聚物)得自二烯单体(即带有两个共轭或非共轭碳-碳双键的单体)的弹性体。“异戊二烯弹性体”被理解为意指异戊二烯均聚物或共聚物,换言之,选自天然橡胶(NR)、合成聚异戊二烯(IR)、各种异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物的二烯弹性体。

[0023] 此外,由表述“在a和b之间”表示的任何数值范围代表从大于a延伸至小于b的数值范围(即不包括极限a和b),而由表述“a至b”表示的任何数值区间意指从a延伸直至b的数值范围(即包括严格极限a和b)。

[0024] I-橡胶复合物

[0025] 表述“组合物基于”当然应被理解为意指包含用于该组合物的各个基本成分的混合物和/或反应产物的组合物,在组合物、增强元件或复合物或成品的各个制造阶段的过程中,特别是在固化阶段的过程中,一些基本成分有可能至少部分地旨在反应或能够与彼此

或与其最接近的周围化学物质反应。

[0026] 通常地,对于橡胶组合物的交联,使用包含分子硫的交联体系。“分子硫”理解为意指得自 S_n 化合物其中 $n>2$ 的硫。分子硫通常以6和12phr之间的含量添加至交联体系。在本发明中,交联体系包含含量范围为1至5phr的分子硫。一定量的分子硫(不是交联体系中的部分)可能存在于橡胶组合物中,该分子硫可能源于组合物的在制备的“非生产”阶段中引入的其它组分(参见以下第II部分)。例如,其可以特别地源于炭黑。在根据本发明的复合物的橡胶组合物中,组合物中分子硫的含量范围为3至7phr。

[0027] 有利地,橡胶组合物的交联体系的分子硫的含量小于或等于4phr,优选小于或等于3phr,并更优选小于或等于2.5phr。

[0028] 有利地,橡胶组合物的交联体系的分子硫含量大于或等于1.5phr,优选大于或等于2phr。

[0029] 优选地,橡胶组合物包含至少一种二烯弹性体。

[0030] 复合物的二烯弹性体优选选自聚丁二烯(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)和这些弹性体的混合物。

[0031] 橡胶组合物还可以包含所有或部分通常用于旨在用于制造轮胎的橡胶基质中的添加剂,例如增强填料如炭黑或二氧化硅、偶联剂、抗老化剂、抗氧化剂、增塑剂或增量油,无论后者为芳族或非芳族的性质(特别是具有高粘度或优选低粘度的极弱芳族或非芳族(例如环烷或石蜡油类型)的MES或TDAE油),具有大于300℃的高 T_g 的增塑树脂、有助于加工原料态组合物的试剂、增粘树脂、抗硫化返原剂、亚甲基受体和供体,如HMT(己撑四胺)或H3M(六甲氧甲基三聚氰胺)、增强树脂(如间苯二酚或双马来酰亚胺)、已知的金属盐类型的促粘体系如特别是钴、镍或镧系元素的盐、交联体系或硫化体系。

[0032] 优选地,交联体系为“硫化”体系,即基于分子硫和主硫化促进剂的体系。各种已知的次硫化促进剂或硫化活化剂以及阻滞剂可以添加至该基本硫化体系。主促进剂(例如磺酰胺)以0.5至10phr的优选含量使用。组合物还可以包含以0.1至3phr的优选含量使用的阻滞剂。结合的硫化促进剂、阻滞剂和活化剂以0.5至15phr的优选含量使用。

[0033] 增强填料(例如炭黑或二氧化硅)的含量优选大于50phr,特别地在50和150phr之间。所有炭黑,特别是通常用于轮胎的HAF、ISAF或SAF型炭黑(“轮胎级”炭黑)适合用作炭黑。在后者之中,可以更加具体地提及(ASTM)级300、600或700的炭黑(例如,N326、N330、N347、N375、N683或N772)。BET表面积小于450m²/g,优选30至400m²/g的沉淀二氧化硅或煅制二氧化硅是特别合适的二氧化硅。

[0034] 根据本说明书,本领域技术人员将会了解,如何调节橡胶组合物的配方以实现所需的性质水平(特别是弹性模量),以及如何使配方适合预期的特定应用。

[0035] 在一个实施方案中,经涂布的钢增强元件可以包括单个丝状增强元件。在另一个实施方案中,经涂布的钢增强元件包括数个组装(例如通过编织或缠绕)在一起的丝状增强元件。在包括数个丝状增强元件的经涂布的钢增强元件中,可以提及例如分层帘线和多股帘线。每个丝状增强元件是整体的,即每个丝状增强元件的成分彼此不能分离。

[0036] 术语“丝状增强元件”理解为意指具有相对于其横截面更大长度的细长元件,无论该横截面的形状如何,例如圆形、椭圆形、矩形、方形或甚至扁平,该丝状元件可能笔直或不

笔直,例如扭曲或波状。当形状为圆形时,每个丝状增强元件的直径优选小于5mm,更优选在0.1至0.5mm的范围内。也可以提及相对于其厚度具有更大长度的条或带。

[0037] 粘合剂层涂布所述或每个丝状增强元件的至少一部分。因此,粘合剂层可以部分或完全涂布所述或每个丝状增强元件。因此,在经涂布的钢增强元件包括单个丝状增强元件的实施方案中,粘合剂层可以涂布该元件的一部分或其全部。在经涂布的钢增强元件包括数个丝状增强元件的实施方案中,粘合剂层可以涂布数个丝状元件而不涂布其它丝状元件,或者可以仅涂布一些或全部丝状元件的某些部分。

[0038] 在优选的实施方案中,经涂布的钢增强元件包括一个或多个丝状增强元件,每个丝状增强元件包括钢芯。钢芯为一体的,亦即其例如以整体形式制成或铸成。

[0039] 钢可以显示出珠光体、铁素体、奥氏体、贝氏体或马氏体微结构或源自这些微结构的混合的微结构。

[0040] 优选地,钢包含范围为0.2重量%至1重量%,更优选0.3重量%至0.7重量%的碳含量。优选地,钢包含含量范围为0.3重量%至0.7重量%的锰、含量范围为0.1重量%至0.3重量%的硅,含量范围至多达到0.045重量%(包括端值)的磷,含量范围至多达到0.045重量%(包括端值)的硫,和含量范围至多达到0.008重量%(包括端值)的氮。任选地,钢包含至多0.1重量%(包括端值),优选0.05重量%(包括端值),更优选0.02重量%(包括端值)的钒和/或钼。

[0041] 在一个实施方案中,所用的钢包含小于0.5重量%,优选至多0.05重量%(包括端值),更优选至多0.02重量%(包括端值)的铬。

[0042] 在另一个使用“不锈”钢的实施方案中,钢包含至少0.5重量%(包括端值),优选至少5重量%(包括端值),更优选至少15重量%(包括端值)的铬。

[0043] 优选地,不锈钢包含至少2重量%(包括端值),优选至少4重量%(包括端值),更优选至少6重量%的镍。

[0044] 在一个实施方案中,粘合剂层直接涂布所述或每个丝状增强元件的钢芯的至少一部分。因此,在该实施方案中,经涂布的增强元件不含非金属中间层和插入所述或每个丝状增强元件的钢芯和包含粘合剂组合物的粘合剂层之间的金属涂层。

[0045] 在另一个实施方案中,粘合剂层直接涂布金属涂层,所述金属涂层直接涂布所述或每个丝状增强元件的钢芯的至少一部分。金属涂层的金属由非钢的金属制成。

[0046] 优选地,直接涂布所述或每个丝状增强元件的钢芯的至少一部分的金属涂层的金属选自锌、铜、锡和这些金属的合金。作为这些金属的合金的示例,可以提及黄铜和青铜。

[0047] 在另一个实施方案中,粘合剂层直接涂布非金属中间粘合剂层,所述非金属中间粘合剂层涂布所述或每个丝状增强元件的钢芯的至少一部分。在该实施方案的可替代形式中,非金属中间粘合剂层直接涂布所述或每个丝状增强元件的钢芯的至少一部分。在该实施方案的另一个可替代形式中,非金属中间粘合剂层直接涂布金属涂层的至少一部分,所述金属涂层直接涂布所述或每个丝状增强元件的钢芯的至少一部分。通常被称为粘合引物的非金属中间层能够连同包含粘合剂组合物的粘合剂层改进经涂布的钢增强元件与橡胶基质的粘合。这种粘合引物是本领域技术人员用于某些纺织纤维(聚酯,例如PET,芳纶或芳纶/尼龙纤维)填孔处理所常用的那些。例如,可以使用基于环氧树脂的引物,特别是基于聚甘油聚缩水甘油醚的引物。还可以使用基于封端异氰酸酯的引物。

[0048] 层“直接”涂布物体或涂层“直接”涂布物体理解为意指所述层或所述涂层与物体接触而在两者之间没有任何其它物体,特别是没有另一层或另一涂层。

[0049] 因此粘合剂组合物包含至少一种(即,一种或多种)酚/醛树脂,所述酚/醛树脂基于至少一种(即,一种或多种)芳族醛和至少一种(即,一种或多种)多酚,所述成分将在以下进行详细描述。

[0050] I.1-芳族醛

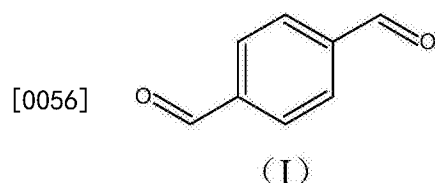
[0051] 酚/醛树脂的第一成分为带有至少一个醛官能团并且包含至少一个芳族环核的芳族醛。

[0052] 根据优选的实施方案,芳族环核带有醛官能团。

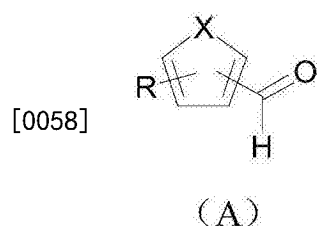
[0053] 优选地,芳族醛带有至少两个醛官能团。优选地,芳族醛的芳族环核带有两个醛官能团,醛官能团可以在芳族环核的邻位,间位或对位。

[0054] 优选地,芳族醛的芳族环核为苯环核。在一些实施方案中,该芳族醛选自1,2-苯二甲醛、1,3-苯二甲醛、1,4-苯二甲醛、2-羟基苯-1,3,5-三甲醛和这些化合物的混合物。

[0055] 还更优选地,所使用的芳族多醛为1,4-苯二甲醛,也被称为对苯二甲醛,作为提示,其展开化学式为:



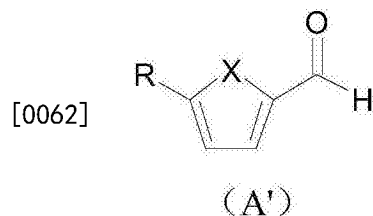
[0057] 在其它实施方案中,芳族醛显示出式(A):



[0059] 其中X包括N、S或O,R代表-H或-CHO。

[0060] 这种芳族醛得自于可再生资源而不是得自于油。例如,芳族醛得自于生物资源或得自于生物源的转化产物。

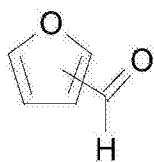
[0061] 优选地,芳族醛为通式(A'):



[0063] 根据优选的实施方案,X代表O。

[0064] 在通式(A)的芳族醛的可替代形式中,X代表O,R代表-H。则使用的芳族醛为式(B1):

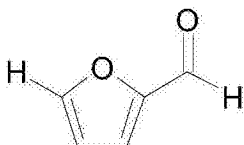
[0065]



(B1)

[0066] 在通式(A')的芳族醛的可替代形式中,X代表O,R代表-H。则使用的芳族醛为糠醛并且具有式(B'1):

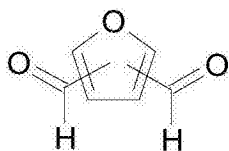
[0067]



(B'1)

[0068] 在通式(A)的芳族醛的另一可替代形式中,X代表O,R代表-CHO。则使用的芳族醛为式(B2):

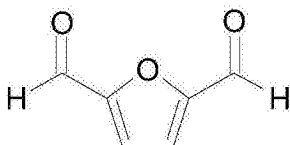
[0069]



(B2)

[0070] 在通式(A')的芳族醛的另一可替代形式中,X代表O,R代表-CHO。则使用的芳族醛为2,5-呋喃二甲醛并具有式(B'2):

[0071]

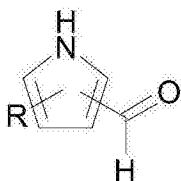


(B'2)

[0072] 在另一实施方案,X包括N。

[0073] 在通式(A)的芳族醛的可替代形式中,X代表NH。使用的芳族醛为式(C1):

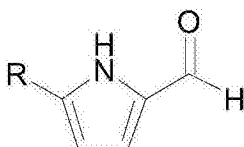
[0074]



(C1)

[0075] 在通式(A')的芳族醛的可替代形式中,X代表NH。使用的芳族醛为式(C'1):

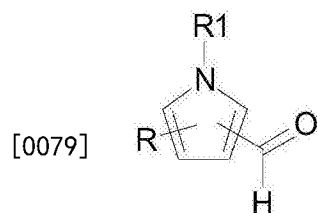
[0076]



(C'1)

[0077] 优选地,在式 (C'1) 的芳族醛的可替代形式中R代表-CHO,则获得的芳族醛为2,5-1H吡咯二甲醛。

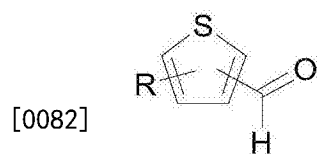
[0078] 在通式 (A) 的芳族醛的另一可替代形式中,X代表NR₁其中R₁代表烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或环烷基。使用的芳族醛为式 (C2) :



(C2)

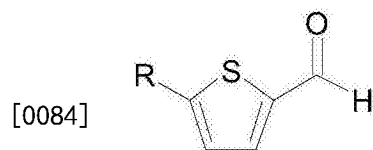
[0080] 在另一实施方案中,X包括S。

[0081] 在通式 (A) 的芳族醛的可替代形式中,X代表S。使用的芳族醛为式 (D1) :



(D1)

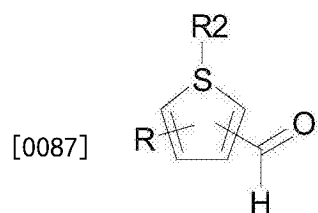
[0083] 在通式 (A') 的芳族醛的可替代形式中,X代表S。使用的芳族醛为式 (D'1) :



(D'1)

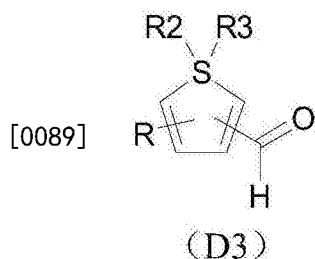
[0085] 优选地,在式 (D'1) 的芳族醛的可替代形式中R代表-CHO,则芳族醛为2,5-噻吩二甲醛。

[0086] 在通式 (A) 的芳族醛的另一可替代形式中,X代表SR₂其中R₂代表烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或环烷基。使用的芳族醛为式 (D2) :

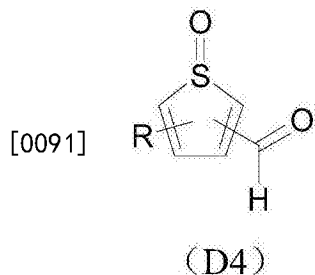


(D2)

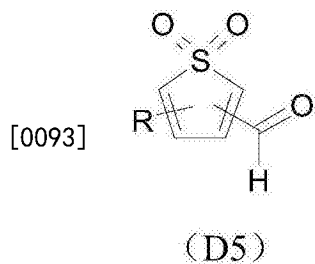
[0088] 在通式 (A) 的芳族醛的另一可替代形式中,X代表R₃-S-R₂其中R₂和R₃相互独立地代表烷基、芳基、芳烷基、烷芳基或环烷基。使用的芳族醛为式 (D3) :



[0090] 在通式 (A) 的芳族醛的另一可替代形式中, X代表S=O。使用的芳族醛为式 (D4) :



[0092] 在通式 (A) 的芳族醛的另一可替代形式中, X代表O=S=O。使用的芳族醛为式 (D5) :



[0094] 在上述不同的实施方案中, 优选的是X代表NH、S或O的实施方案和可替代形式。在这些实施方案和可替代形式中, R有可能代表-H或-CHO并优选R代表-CHO。在这些实施方案和可替代形式中, R优选在芳族环核(通式(A'))的5位并且-CHO基团优选在芳族环核的2位。

[0095] 酚/醛树脂可以包含如上所述的化合物的混合物, 特别是糠醛和2,5-呋喃二甲醛的混合物。

[0096] 优选地, 当酚/醛树脂基于单种芳族醛时, 组合物不包含甲醛。

[0097] 当酚/醛树脂基于多种醛时, 其中至少一种为芳族醛, 每种醛优选不同于甲醛。组合物则还优选不包含甲醛。

[0098] 换句话说, 酚/醛树脂的所述或每种醛优选地不同于甲醛。

[0099] “不包含甲醛”理解为意指甲醛的重量含量以一种或多种醛的总重量计严格地小于1%。

[0100] 在一些实施方案中, 组合物可以包含甲醛。优选地, 组合物包含的甲醛的重量含量以一种或多种醛的总重量计小于或等于10%, 优选地小于或等于5%并且更优选地小于或等于2%。

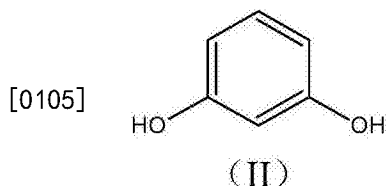
[0101] 1.2-多酚

[0102] 酚/醛树脂的第二成分为包含一个或多个芳族环核的多酚。

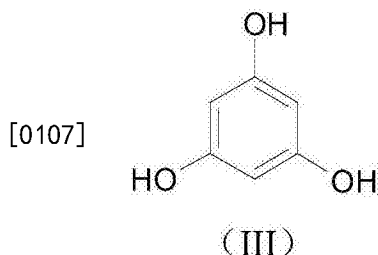
[0103] 在包含仅一个芳族环核的多酚的情况下, 芳族环核在相对于彼此(在两个官能团的情况下)或相对于互相(在三个官能团的情况下)的间位上带有两个或三个羟基官能团, 芳族环核的剩余部分根据定义未取代; 这可以被理解为意指芳族环核的剩余部分的其它碳

原子(非带有羟基官能团的碳原子的那些碳原子)带有单个氢原子。

[0104] 作为包含仅一个芳族环核的多酚的优选的示例,可以特别提及间苯二酚,作为提示,其展开式为:

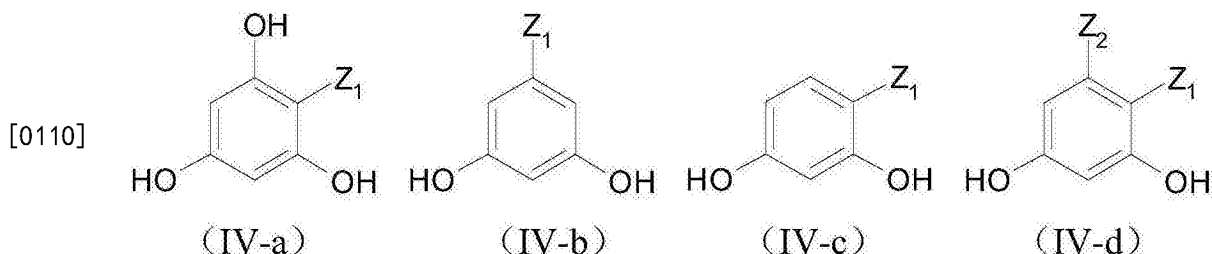


[0106] 作为包含仅一个芳族环核的甚至更优选的示例,可以提及间苯三酚,作为提示,其展开式为:



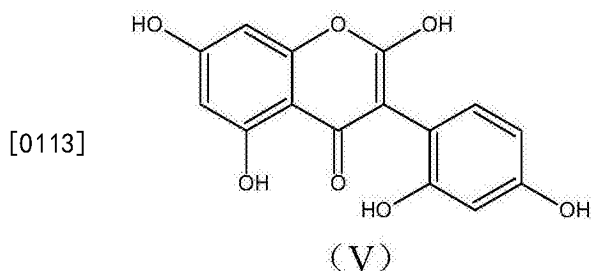
[0108] 在包含多个(两个或多于两个)芳族环核的多酚的情况下,至少两个芳族环核各自在相对于彼此(在两个官能团的情况下)或相对于互相(在三个官能团的情况下)的间位上带有两个或三个羟基官能团,应理解这些羟基官能团的至少一者的两个邻位未取代;这被理解为意指位于羟基化碳原子(即带有羟基官能团)的任一侧(邻位)的两个碳原子带有单个氢原子。

[0109] 作为优选的示例,在多酚分子包含多个芳族环核的情况下,这些相同或不同的芳族环核的至少两者选自如下通式的那些:



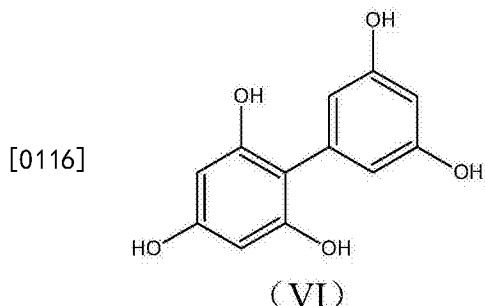
[0111] 其中,如果在相同的芳族环核上存在多个相同或不同的符号 Z_1 和 Z_2 ,符号 Z_1 和 Z_2 表示原子(例如碳、硫或氧)或连接基团,所述连接基团根据定义为至少二价的并且将至少这两个芳族环核连接至多酚分子的剩余部分。

[0112] 根据本发明的一个特别和优选的实施方案,多酚为例如类黄酮,作为提示,类黄酮的特征在于由两个经由三个碳原子连接的苯环形成的基于15个碳原子的结构。更特别地,所使用的类黄酮为也被称为“桑色素”的下式(V)的2',4',3,5,7-五羟基类黄酮:



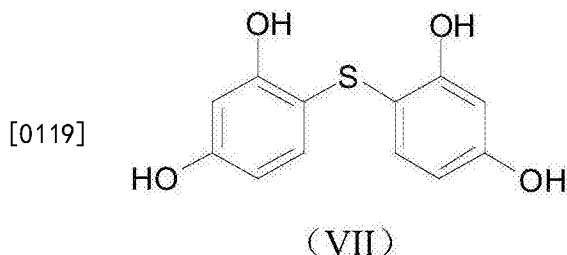
[0114] 应注意该化合物为包含两个芳族环核(分别为上式IV-c和IV-d)的多酚,所述芳族环核的每一者实际上在相对于彼此的间位上带有两个羟基官能团,这两个羟基官能团的至少一者的两个邻位未取代。

[0115] 根据本发明的另一个特别和优选的实施方案,多酚为例如如下展开式的也被称为2,4,6,3',5'-五羟基联苯的五羟基联苯:



[0117] 应注意该化合物为包含两个芳族环核(分别为上式IV-a和IV-b)的多酚,所述芳族环核的每一者实际上在相对于彼此的间位上带有至少两个(在恰当情况下,一个带有两个而另一个带有三个)羟基官能团,这两个羟基官能团的至少一者的两个邻位未取代。

[0118] 根据本发明的另一个特别和优选的实施方案,多酚为例如如下展开式的2,2',4,4'-四羟基二苯基硫化物:



[0120] 在优选的实施方案中,多酚选自间苯三酚(III)、2,2',4,4'-四羟基二苯基硫化物(VII)和这些化合物的混合物。

[0121] I.3-不饱和弹性体胶乳

[0122] 应记住胶乳为一种或多种弹性体微粒在水溶液中悬浮的稳定分散体。

[0123] 不饱和(即带有碳-碳双键)弹性体胶乳,特别是二烯弹性体胶乳,是本领域技术人员公知的。

[0124] 优选地,粘合剂组合物包含不饱和弹性体胶乳。胶乳的不饱和弹性体优选为二烯弹性体,更优选为选自聚丁二烯、丁二烯共聚物、聚异戊二烯、异戊二烯共聚物和这些弹性体的混合物的二烯弹性体。还更优选选自丁二烯共聚物、乙烯基吡啶/苯乙烯/丁二烯三元聚合物、天然橡胶和这些弹性体的混合物。

[0125] I.4-添加剂-粘合剂组合物的制造

[0126] 粘合剂组合物和/或其酚/醛树脂和/或其初始不饱和弹性体胶乳当然可以包含全部或一些通常用于粘合剂组合物的添加剂,例如在常规RFL粘合剂中使用的那些添加剂;将提及例如碱,例如氨水、氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铵,着色剂,填料,例如炭黑或二氧化硅,抗氧化剂或其它稳定剂。

[0127] 通常地,在第一制造阶段的过程中,树脂本身通过在碱性溶剂中逐步混合多酚和芳族醛而制得,所述碱性溶剂例如为优选具有在9和13之间,更优选在10和12之间的pH的氢

氧化钠水溶液。组合的成分通过在15℃和90℃之间,优选在20℃和60℃之间的温度下搅拌一定的时间而混合,所述时间可以根据所使用的温度和目标特定组成而变化,例如可以在1min和6h之间变化的时间。

[0128] 将由此预缩合的酚/醛树脂通常在水中稀释从而获得水性粘合剂组合物。根据RFL粘合剂领域的技术人员公知的一般步骤,然后加入一种或多种(如果存在多种)不饱和弹性体的胶乳,从而形成水性粘合剂组合物。

[0129] 例如,粘合剂组合物的成分以如下顺序加入:水、可能的水溶性添加剂(例如氨水)、一种或多种胶乳(任何顺序)和酚/醛树脂(经稀释的)。通过例如在23℃下搅拌1至30min从而混合所述组合物。

[0130] 在最终制造阶段的过程中,粘合剂组合物通常在环境温度(23℃)下储存熟化的时间,所述时间通常可以从1至数小时,甚至是数天变化,然后最终使用。

[0131] 在这样制备的最终粘合剂组合物中,酚/醛树脂作为干物质的含量优选在粘合剂组合物干物质的5重量%和60重量%之间,更优选在10重量%和30重量%之间。

[0132] 就其本身而言,不饱和弹性体(即一种或多种胶乳的干物质)的含量优选在粘合剂组合物的干物质的40重量%和95重量%之间,更优选在70重量%和90重量%之间。

[0133] 多酚与芳族醛的重量比例优选在0.1和3之间,更优选在0.25和2之间。

[0134] 树脂干物质与胶乳干物质的重量比例优选在0.1和2.0之间,更优选在0.15和1.0之间。

[0135] 粘合剂组合物的水含量优选在60%和90%之间,更优选在60%和85%之间。

[0136] 有利地,粘合剂组合物包含明胶。明胶能够减缓丝状增强元件的反湿润并因此确保钢增强元件和橡胶基质之间的更好粘合。“明胶”理解为意指包含来自胶原的全部或部分水解的产物的任何蛋白质混合物。

[0137] II-用于制造橡胶复合物的方法

[0138] 在上述方法的过程中,钢增强元件的至少一部分涂布有包含上述粘合剂组合物的粘合剂层。

[0139] 在用包含粘合剂组合物的粘合剂层涂布钢增强元件的阶段之前,每个丝状增强元件可以经受处理阶段,例如除锈、湿拉或干拉或热处理阶段。这些处理阶段的示例特别地描述于文献US20100170624、US 5 535 612或JP2000219938中。

[0140] 涂布阶段可以根据任何合适的方法进行,特别是通过任何已知的涂布技术,例如喷射、浸渍、在浴中前进或者用于沉积组合物的薄膜或超薄膜的其它等效技术,或者通过这些技术的一个或多个的组合。

[0141] 沉积在一千克未涂布的丝状钢增强元件的粘合剂组合物的干物质的重量优选在2和100g之间,更优选在2和50g之间和还更优选在3和15g之间。

[0142] 在用粘合剂组合物涂布钢增强元件的上述阶段之后,经涂布的钢增强元件例如通过穿过通常具有数米长度的隧道式炉而优选在110℃和260℃之间,更优选在130℃和250℃之间的温度下经受第一次热处理,旨在除去任何溶剂或水,所述隧道式炉例如为在用RFL粘合剂对织物材料进行上胶之后为了热处理而通常使用的那些。

[0143] 由此获得的无水经涂布的钢增强元件然后经受第二次热处理从而终止粘合剂组合物的交联,所述第二次热处理优选在空气中在如上所述的隧道式炉中进行。处理温度优

选在150℃和350℃之间。处理时间为数秒至数分钟，视情况而定（例如在10s和10min之间）。

[0144] 如果合适的话，本领域技术人员知晓如何根据本发明的特定实施条件，特别是根据粘合剂组合物的确切性质或钢的性质而调整上述热处理的温度和持续时间。特别地，本领域技术人员具有的优势在于检查处理温度和处理时间从而通过逐次逼近寻找本发明的每个具体实施方案的产生最佳粘合结果的操作条件。

[0145] 由涂布每个丝状增强元件的粘合剂组合物组成的层的厚度在5至100μm，优选5至50μm，更优选10至35μm的数值范围内。

[0146] 橡胶组合物是分别制备的。使用本领域技术人员公知的两个连续制备阶段在适当的混合器中制造组合物：在直至110℃和190℃之间，优选130℃和180℃之间的最大温度的高温下进行热机械操作或捏合的第一阶段（有时称作“非生产”阶段），接着在通常低于110℃，例如在60℃和100℃之间的较低温度下进行机械操作的第二阶段（有时称作“生产”阶段），在所述精制阶段的过程中引入交联体系或硫化体系；这些阶段已经例如描述如上述文献EP 501 227、EP 735 088、W000/05300、W000/05301或W002/083782中。

[0147] 例如，第一（非生产）阶段在单个热机械阶段中进行，在所述单个热机械阶段的过程中，在第一步骤中，将所有基本成分（二烯弹性体、增强无机填料和任选的偶联剂）引入适当的混合器（如标准密闭式混合器）中，接着在第二步骤中，例如在捏合1至2分钟之后，引入除了交联体系之外的任选另外的覆盖剂或加工助剂和各种其它添加剂；当增强无机填料的堆积密度较低时（二氧化硅的一般情况），可能有利的是将其分成两个或多个部分引入。在倒出混合物和中间冷却（冷却温度优选小于100℃）之后，可以将热机械加工的第二阶段加至该密闭式混合器，目的是使组合物经受附加的热机械处理，特别是为了进一步改进增强无机填料和其任选的偶联剂在弹性体基质中的分散。在该非生产阶段中，捏合的总持续时间优选为在2和10分钟之间。

[0148] 在冷却如此获得的混合物之后，接着通常在外部混合器，例如开炼机中在低温下引入交联体系；然后混合（生产阶段）结合的混合物数分钟，例如在5和15分钟之间。

[0149] 然后，在随后阶段的过程中，将经涂布的钢增强元件嵌入基于如上所述的橡胶组合物的橡胶基质中。

[0150] 可以进行如下阶段，在该阶段的过程中，优选通过在两个橡胶基质带之间压延数个经涂布的钢增强元件从而将涂布有粘合剂组合物的钢增强元件嵌入橡胶基质中。然而，可以应用本领域技术人员已知的其它方法。

[0151] 在将涂布有粘合剂组合物的钢增强元件嵌入橡胶基质的阶段之后，优选在压力下通过固化进行交联，由此形成复合物。交联在130℃和200℃之间的通常温度下，优选在压力下以已知的方式进行足够的时间，所述时间可以特别地根据固化温度、采用的交联体系、所考虑的复合物的交联动力学或轮胎的尺寸而变化。

[0152] 因此，本发明应用于能够通过上述方法获得的任何类型的橡胶复合物，所述橡胶复合物至少包含通过基于粘合剂组合物的粘合剂界面而结合至钢增强元件的橡胶基质，特别是二烯弹性体基质。

[0153] III-轮胎

[0154] 上述复合物可以有利地用于增强所有类型的车辆（特别是客运车辆或工业车辆，例如重型车辆）的轮胎。

附图说明

[0155] 例如,单幅附图1非常示意性地(不以特定比例观察)显示了根据本发明的用于重型类型的车辆的轮胎的径向截面。

具体实施方式

[0156] 该轮胎1包括胎冠2(所述胎冠2用胎冠增强件或带束层6增强)、两个胎侧3和两个胎圈4,这些胎圈4的每一者用胎圈线5增强。胎冠2被胎面覆盖,胎面在该示意图中未示出。胎体增强件7围绕每个胎圈4中的两根胎圈线5缠绕,该增强件7的卷边8例如朝向轮胎1的外部定向(这里显示为安装在其轮辋9上)。胎体增强件7以本身已知的方式由至少一个帘布层组成,所述帘布层由“径向”帘线(例如金属帘线)增强,即这些帘线几乎彼此平行定向,并由一个胎圈延伸至另一胎圈,从而与圆周中平面(垂直于轮胎旋转轴线的平面,其位于离两个胎圈4的中间距离处,并经过胎冠增强件6的中央)形成在80°和90°之间的角度。

[0157] 本发明的该轮胎1例如具有的特征在于,至少一个胎冠增强件6和/或其胎体增强件7包括根据本发明的复合物。根据本发明的另一个可能的实施例,例如正是胎圈线5可以全部或部分由形成根据本发明的复合物的经涂布的钢增强元件构成。

[0158] 当然,本发明涉及如上所述的物体,即包括所述橡胶复合物的在未固化态(在固化或硫化之前)和固化态(在固化之后)下的物体,例如轮胎。

IV-本发明的实施例和对比试验

[0160] 如上所述制备数个粘合剂组合物,以下用C-1.1至C-1.7表示。它们的配方(以重量百分比表示)示于附表1中。该表中列出的量为成分在干燥状态下相比于总共100重量份的粘合剂组合物(即成分加水)的量。

[0161] 每个粘合剂组合物C-1.1至C-1.7基于芳族醛,所述芳族醛的环核带有两个醛官能团。

[0162] 组合物C-1.1至C-1.6的醛选自1,2-苯二甲醛、1,3-苯二甲醛、1,4-苯二甲醛、2-羟基苯-1,3,5-三甲醛和这些化合物的混合物。在恰当的情况下,醛选1,2-苯二甲醛、1,3-苯二甲醛、1,4-苯二甲醛。

[0163] 组合物C-1.7的醛选自糠醛、2,5-呋喃二甲醛和这些化合物的混合物。在恰当的情况下,醛为2,5-呋喃二甲醛。

[0164] 组合物C-1.1至C-1.7的多酚包括一个或多个芳族环核,应理解:

[0165] o在仅一个芳族环核的情况(间苯三酚和间苯二酚的情况)下,芳族环核在相对于彼此或相对于互相的间位上带有两个或三个羟基官能团,芳族环核的剩余部分未取代;

[0166] o在多个芳族环核的情况(2,2',4,4'-四羟基二苯基硫化物、五羟基联苯和桑色素的情况)下,至少两个芳族环核各自在相对于彼此或相对于互相的间位上带有两个或三个羟基官能团,应理解这些羟基官能团的至少一者的两个邻位未取代。

[0167] 这些粘合剂组合物C-1.1至C-1.7还全部基于天然橡胶(NR)胶乳、苯乙烯/丁二烯共聚物(SBR)胶乳和乙烯基吡啶/苯乙烯/丁二烯(VP-SBR)胶乳。

[0168] 此外,每个组合物C-1.1至C-1.7包含明胶。

[0169] 这些粘合剂组合物与现有技术的已知组合物C-1.0相比,所述组合物C-1.0包含甲

醛和间苯二酚(以预缩合树脂SFR 1524的形式)。

[0170] 通过试验确定橡胶基质和钢增强元件之间的粘合质量,其中测量从经硫化橡胶基质中抽出由直径等于1.75mm的单个丝状增强元件组成的钢增强元件所需的力。

[0171] 对如下进行试验:

[0172] -钢增强元件,所述钢增强元件的丝状增强元件的钢芯不包含金属涂层并包含小于0.5重量%的铬和小于2重量%的镍(裸露的标准钢)。

[0173] -钢增强元件,所述钢增强元件的丝状增强元件的钢芯直接涂布有金属涂层。金属涂层的金属选自锌、铜、锡和这些金属的合金;在该情况下,金属为锌(锌-涂布的钢),

[0174] -钢增强元件,所述钢增强元件的丝状增强元件的钢芯不包含金属涂层并包含至少0.5重量%(包括端值),优选至少5重量%(包括端值),更优选至少15重量%(包括端值)的铬,在该情况下为18重量%的铬,和至少2重量%(包括端值),优选至少4重量%(包括端值),更优选至少6重量%的镍,在该情况下为8重量%的镍(裸露的不锈钢)。

[0175] 试验的每个丝状增强元件不包含非金属中间粘合剂层。

[0176] 对包括这些嵌入橡胶基质的经涂布的钢增强元件的橡胶复合物进行试验,所述橡胶基质基于组合物A,所述组合物A包含天然橡胶、炭黑和常用的添加剂。在恰当的情况下,组合物A包含100phr的天然橡胶、70phr的系列300炭黑、1.5phr的N-(1,3-二甲基丁基)-N-苯基-对苯二胺,1phr的钴盐和交联体系,所述交联体系包含0.9phr的硬脂酸的,6phr的不溶性分子硫,0.8phr的N-(叔丁基)-2-苯并噻唑亚磺酰胺和7.5phr的ZnO。

[0177] 还对包括这些嵌入基于组合物B的橡胶基质的经涂布的钢增强元件的橡胶复合物进行试验,组合物B等同于组合物A,除了分子硫的含量不同,在组合物B中分子硫的含量等于2.2phr。

[0178] 使用试验的每种粘合剂组合物涂布丝状增强元件。更具体地,钢芯(裸露的标准钢和不锈钢)和金属涂层(锌涂布的钢)直接涂布有试验的每种粘合剂组合物,然后由此涂布的钢增强元件在干燥炉中在180℃下干燥30秒。然后通过使经涂布的钢增强元件穿过240℃下的处理炉30s从而使粘合剂组合物交联。然后将由此涂布的每个钢增强元件嵌入基于每种组合物A和B的每种基质,借助于硫化热处理以形成如下描述的复合物的试验样本。

[0179] 更具体地,经硫化的橡胶基质为由两个尺寸为200mm×12.5mm且厚度为7mm的片组成的橡胶块,所述片在固化之前彼此紧靠地施用(所得块的厚度则为14mm)。正是在该块的生产过程中,将经涂布的钢增强元件(总共15个部段)嵌在两个未加工状态下的橡胶片之间,所述经涂布的钢增强元件相隔的距离相等并且使经涂布的钢增强元件的端部在这些片的任一侧上伸出足够的长度从而进行随后的拉伸试验。然后将包括经涂布的钢增强元件的块放置在合适的模具中,然后在压力下固化。固化温度和固化时间适应于目标测试条件并且由本领域技术人员斟酌决定;例如在本情况下,所述块在160℃下固化20min。

[0180] 在固化结束时,将因此由硫化块和15个经涂布的钢增强元件的部段组成的试验样本放置在合适的拉伸试验机的夹具之间,从而能够在给定的速度和给定的温度下(例如在本情况下,在100mm/min和23℃下)单独试验每个部段。

[0181] 通过测量从试验样本中撕出经涂布的钢增强元件的“撕出”力(用 $F_{\max}$ 表示)表征粘合水平。大于任意设定为100的对照试验样本(对应于使用常规RFL粘合剂C-1.0和基于组合物A的橡胶基质)的值表示改进的结果,即大于对照试验样本的撕出力。在试验样本上进行

试验的结果汇总于表1中。当没有进行试验时,注释“NT”表示没有进行试验。

[0182] 对于裸露的标准钢和锌涂布的钢,这些试验表明,相比于涂布有RFL粘合剂的嵌入包含高含量分子硫的交联体系的橡胶基质的这些相同的钢增强元件,涂布有常规RFL粘合剂的钢增强元件与包含分子硫含量范围为1至5phr的交联体系的橡胶基质的粘合有所恶化。

[0183] 还发现相对于如下撕出力,涂布有粘合剂组合物C-1.1至C-1.7并嵌入基于组合物B的基质的钢增强元件显示出等同的,甚至优异的撕出力 $F_{\max}$:

[0184] -涂布有粘合剂C-1.0并嵌入基于组合物A的基质的这些相同元件的撕出力 $F_{\max}$,

[0185] -涂布有粘合剂C-1.0并嵌入基于组合物B的基质的这些相同元件的撕出力 $F_{\max}$ 。

[0186] 由此,获得令人满意的粘合:

[0187] -然而无需使用特定橡胶基质、卤代聚合物和金属氧化物,

[0188] -同时相比于基于包含高含量分子硫的交联体系的组合物的橡胶基质,橡胶基质具有相对长的保存期。

[0189] 在与本发明相关的其它优点之中,应注意粘合剂组合物可以不具有甲醛,由于最近与该类型的化合物相关的欧洲法规的改变,在粘合剂组合物中希望减少甲醛的使用,实际上甚至希望最终消除甲醛的使用。此外,甲醛为源自油的化合物,出于逐渐缺乏的原因希望尽可能避免甲醛的使用。

[0190] 本发明并不限制于上述实施方案。

[0191] 还有可能设想涂布多个丝状增强元件,每个丝状增强元件包括钢芯。在一个实施方案中,将丝状增强元件组装在一起然后用粘合剂组合物共同涂布丝状增强元件的钢芯。在另一个实施方案中,用粘合剂组合物单独涂布每个丝状增强元件的钢芯,然后将丝状增强元件组装在一起。

[0192] 还有可能设想使用包括非金属中间粘合剂层的经涂布的钢增强元件,所述非金属中间粘合剂层直接涂布丝状增强元件的钢芯或金属涂层,粘合剂组合物的层则直接涂布该非金属中间粘合剂层或金属涂层。

[0193] 表1

[0194]

粘合剂组合物	C-1.0	C-1.1	C-1.2	C-1.3	C-1.4	C-1.5	C-1.6	C-1.7
醛								
1,2-苯二甲醛 (1)	-	-	0.9	-	-	-	-	-
1,3-苯二甲醛 (2)	-	-	-	-	0.9	-	-	-
1,4-苯二甲醛 (3)	-	0.9	-	0.9	-	0.9	0.9	-
2,5-呋喃二甲醛 (4)	-	-	-	-	-	-	-	0.9
甲醛 (5)	0.71	-	-	-	-	-	-	-
多酚								
间苯三酚 (6)	-	1.7	-	-	-	-	-	-
2,2',4,4'-四羟基二苯基硫化物 (7)	-	-	1.7	1.7	-	-	-	-
五羟基联苯 (8)	-	-	-	-	1.7	1.7	-	-
桑色素 (9)	-	-	-	-	-	-	1.7	-
间苯二酚 (10)	-	-	-	-	-	-	-	1.7
SRF 1524 (11)	2.05	-	-	-	-	-	-	-
弹性体胶乳								
NR (12)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
SBR (13)	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
VP-SBR (14)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
添加剂								
氢氧化钠 (15)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
明胶 (16)	1	1	1	1	1	1	1	1
氨水 (17)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
粘合剂组合物的干物质的总重量	19.5	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3
水的重量	80.5	79.7	79.7	79.7	79.7	79.7	79.7	79.7
粘合试验-裸露的标准钢								
23°C 下的 $F_{\max}$ (组合物 A)	100	/	/	/	/	/	/	/
23°C 下的 $F_{\max}$ (组合物 B)	15	98	NT	87	NT	NT	NT	91
粘合试验-锌涂布的钢								
23°C 下的 $F_{\max}$ (组合物 A)	100	/	/	/	/	/	/	/

[0195]

23°C 下的 $F_{\max}$ (组合物 B)	50	291	NT	108	NT	122	97	231
粘合试验-裸露的不锈钢								
23°C 下的 $F_{\max}$ (组合物 A)	100	/	/	/	/	/	/	/
23°C 下的 $F_{\max}$ (组合物 B)	220	2741	1165	2110	1659	2083	2622	2080

[0196]

(1) 1,2-苯二甲醛 (来自ABCR;纯度为98%) ;

[0197]

(2) 1,3-苯二甲醛 (来自ABCR;纯度为98%) ;

[0198]

(3) 1,4-苯二甲醛 (来自ABCR;纯度为98%) ;

[0199]

(4) 2,5-呋喃二甲醛 (来自Aldrich;纯度为97%) ;

- [0200] (5) 甲醛 (来自Caldic; 稀释至36%) ;
- [0201] (6) 间苯三酚 (来自Alfa Aesar; 纯度为99%) ;
- [0202] (7) 2,2',4,4'-四羟基二苯基硫化物 (来自Alfa Aesar; 纯度为98%) ;
- [0203] (8) 五羟基联苯 (来自Alfa Aesar; 纯度为95%) ;
- [0204] (9) 桑色素 (来自Fluka) ;
- [0205] (10) 间苯二酚 (来自Sumitomo; 纯度为99.5%) ;
- [0206] (11) 预缩合的树脂SRF 1524 (来自Schenectady; 稀释至75%) ;
- [0207] (12) NR胶乳 (来自Bee tex的“Trang Latex”; 稀释至61重量%) ;
- [0208] (13) SBR胶乳 (来自Jubilant的“Encord-201”; 稀释至41重量%) ;
- [0209] (14) 乙烯基吡啶/苯乙烯/丁二烯胶乳 (来自Eliokem的“VP106S”; 稀释至41%) ;
- [0210] (15) 氢氧化钠 (来自Aldrich; 稀释至30%) ;
- [0211] (16) 明胶 (来自Aldrich的牛皮明胶) ;
- [0212] (17) 氨水 (来自Aldrich; 稀释至21%) 。

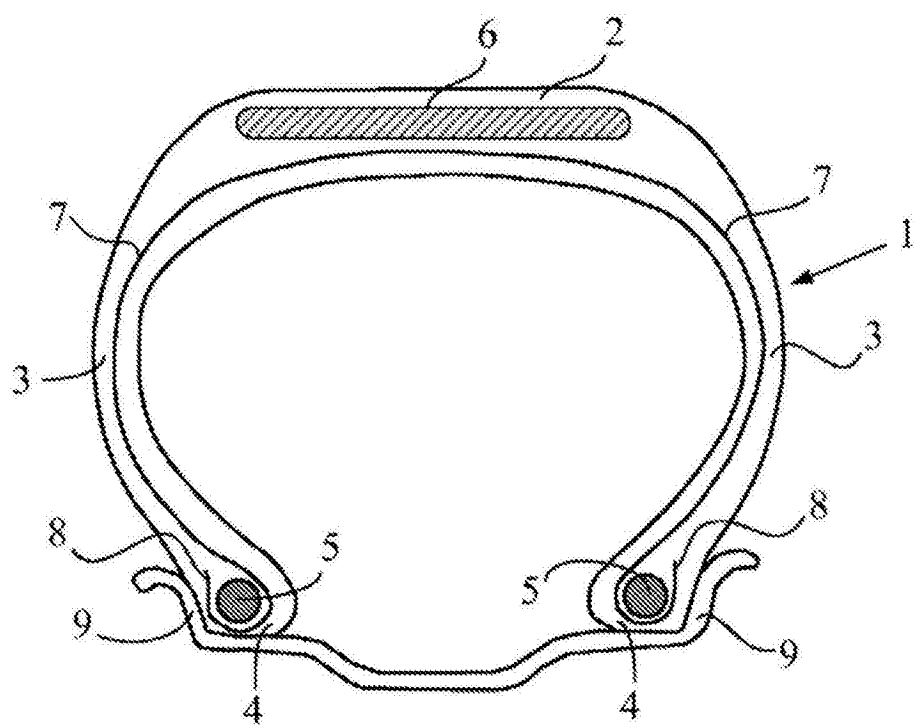


图1