

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

B29B 15/10

C08J 5/06 C08K 9/06



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96103993.0

[43]公开日 1997年1月15日

[11] 公开号 CN 1140126A

[22]申请日 96.3.29

[30]优先权

[32]95.3.29 [33]FR[31]9503795

[71]申请人 米什兰集团总公司

地址 法国克莱蒙费朗

[72]发明人 布鲁诺·格林伯格 戴维·勒纳布尔

帕特里斯·佩尔松

科琳娜·托农

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 刘国平

权利要求书 4 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 为促进与橡胶组合物的粘合而对不锈钢体进行处理的方法

[57]摘要

处理钢体以利于其与一种含有至少一种橡胶的组合物之间的粘合的方法，其特征在于：所用的钢体至少其表面是不锈钢并含有 0.02%—0.2%的碳，3%—20%的镍，12—28%的铬，镍和铬的总量为 20%—35%（均为重量百分数）；钢结构中含有至少 20%（体积）的马丁体，不含奥氏体或者含有少于 80%（体积）奥氏体；钢铁的表面经过活化，然后用至少一种原始的硅烷进行处理以形成硅烷膜，将处理后的表面直接与组合物进行接触。

(BJ)第 1456 号

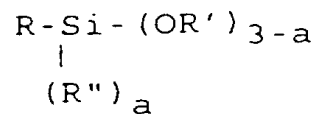
## 权 利 要 求 书

1、一种处理钢体以利于其与一种含有至少一种橡胶的组合物之间的粘合的方法，其特征在于：

所用的钢体至少其表面是不锈钢，这种钢含有至少0.02%和至多0.2%的碳，至少3%和至多20%的镍，至少12%和至多28%的铬，镍和铬的总量至少等于20%和至多等于35%，所有这些百分数都是重量百分数；钢的结构中含有至少20%（体积）的马丁体，不含奥氏体或者含有少于80%（体积）的奥氏体；

钢体的表面经过活化，然后用至少一种起始硅烷进行处理，使其上面覆盖一层仅仅或者基本上仅仅是由一种或多种硅烷所组成的膜，通过这种方式处理后的表面可以直接与组合物进行接触。

2、按照权利要求1所述的方法，其特征是其中所说硅烷具有下式：



其中：

R代表一种含有至少一个可与组合物中的至少一种组分进行反应的官能团的有机基团；每个OR'代表一种可与不锈钢表面的氧化物或氢氧化物进行反应的基团；每个R''可分别代表氢、环状或非环有机基团、或卤素；a可以是零，最多等于2。

3、按照权利要求2所述的方法，其特征在于其中的R含有至少一种官能团，该官能团可与组合物中的至

少一种橡胶、或者与组合物中含有的至少一种树脂、或者与组合物中含有的至少一种其他组分进行反应。

4、按照权利要求2或3中任一项所述的方法，其特征在于R为羟烷基、氨基烷基、多氨基烷基、或者环氧烷基。

5、按照权利要求2到4中任一项所述的方法，其特征在于R为缩水甘油基烷基、卤代烷基、巯基烷基、可含有一个硅原子的烷基硫化物或烷基多硫化物、叠氮烷基、或者是含有至少一个双键的环状或非环状基团。

6、按照权利要求2到5中任一项所述的方法，其特征在于每个R'分别为氢或者是环状或非环状的有机或有机金属基团。

7、按照权利要求2到6中任一项所述的方法，其特征在于当R'是一种有机金属基团时，它最好含有至少一个硅原子。

8、按照权利要求2到7中任一项所述的方法，其特征在于每个R'分别为氢、具有1到6个碳原子的烷基、具有1到6个碳原子和至少一个硅原子的有机金属基团。

9、按照权利要求2到8中任一项所述的方法，其特征在于每个R''分别为具有1到6个碳原子的烷基。

10、按照权利要求2到9中任一项所述的方法，其特征在于a等于零或1。

11、按照权利要求2到10中任一项所述的方法，其特征在于，其中的硅烷从下列化合物中选择：3-氨基丙基-三乙氧基硅烷，3-缩水甘油氧丙基-三甲氧基硅烷，3-巯基丙基-三甲氧基硅烷，N-β-氨基乙基

-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷, 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷, 3-氨基乙基-三乙氧基硅烷, 3-缩水甘油氧乙基-三乙氧基硅烷, 3-巯丙基-三乙氧基硅烷, N-β-氨基乙基-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷, 3-氨基丁基-三乙氧基硅烷, 3-氨基乙基-三甲氧基硅烷, 3-氨基丙基-甲基-二乙氧基硅烷, 双-三乙氧基-甲硅烷基丙基四硫化物, 双-三甲氧基-甲硅烷基丙基四硫化物, 对-(三甲氧基甲硅烷基)苄基重氮乙酸酯, 4-(三甲氧基甲硅烷基)环己基磺酰叠氮化物, 6-(三甲氧基硅基)己基磺酰叠氮化物。

1 2、按照权利要求2到1 1中任一项所述的方法, 其特征在于其中的硅烷从下列化合物中选择: 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷, N-β-氨基乙基-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷, 3-缩水甘油氧丙基-三甲氧基硅烷, 3-巯丙基-三甲氧基硅烷, 以及3-氨基丙基-甲基-二乙氧基硅烷。

1 3、按照权利要求2到1 2中任一项所述的方法, 其特征在于其中的硅烷为3-氨基丙基-三乙氧基硅烷。

1 4、按照权利要求1到1 3中任一项所述的方法, 其特征在于其中的组合物是用来被钢体加强。

1 5、按照权利要求1到1 3中任一项所述的方法, 其特征在于其中的组合物作为粘合剂施用于钢体的表面, 而且该粘合剂用于与一种被钢体加强的橡胶组合物接触。

1 6、按照权利要求1到1 5中任一项的方法, 其特征在于, 其中的活化至少部分是用酸水溶液进行。

1 7、按照权利要求1到1 6中任一项所述的方法, 其特征在于, 其中的活化至少部分是用等离子体处理来进行。

1 8 、按照权利要求1 到1 7 中任一项所述的方法, 其特征在于, 其中的不锈钢表面在活化之前或活化期间进行清洁。

1 9 、按照权利要求1 到1 8 中任一项所述的方法, 其特征在于, 其中的组合物不含可促进该组合物与金属表面的粘合的化合物。

2 0 、一种使至少表面为不锈钢的物体与一种含有至少一种橡胶的组合物进行粘合的方法, 其特征在于:

所用的物体至少其表面是不锈钢, 这种钢含有至少0 . 0 2 % 和至多0 . 2 % 的碳, 至少3 % 和至多2 0 % 的镍, 至少1 2 % 和至多2 8 % 的铬, 镍和铬的总量至少等于2 0 % 和至多等于3 5 % , 所有这些百分数都是重量百分数; 钢的结构中含有至少2 0 % (体积) 的马氏体, 不含奥氏体或者含有少于8 0 % (体积) 的奥氏体;

该物体的表面经过活化, 然后按照权利要求1 到1 9 中任一项所述的方法进行处理;

将按照这种方式处理后的该物体表面直接与所说组合物接触;

完成该组合物的固化。

2 1 、按照权利要求2 0 所述的方法而得到的含有橡胶组合物和金属体的制品。

2 2 、按照权利要求2 1 所述的制品, 其特征在于它是一种轮胎。

# 说 明 书

---

## 为促进与橡胶组合物的粘合而 对不锈钢体进行处理的方法

本发明涉及金属体与橡胶之间的粘合方法，这些金属体尤其可以用作增强橡胶制品的加强件，这些制品可以是例如，各种制成品如管、股绳、带或轮胎，金属加强件是，例如，线、线组件、或者珠状环。

本发明也涉及通过这些方法获得的制品。

本发明特别涉及金属体为不锈钢的情况。

为了促进金属加强件与橡胶之间的粘合性，可以向橡胶组合物中添加金属化合物，特别是钴化合物。这种化合物在，例如，法国专利2 1 9 8 8 3 0 A和美国专利2 9 1 2 3 5 5 中进行了描述。

这种技术具有如下缺点：

— 金属化合物将广泛地改变硫化组合物的工作性质和性能，特别是将彻底改变抗热老化和热氧化老化性；另外，在组合物中加入这些化合物是不经济的，这些化合物的金属时常是稀少的；

— 一般只能在紫铜、锌、黄铜或青铜表面进行粘合，因此当金属加强件为其他组分，例如非常常用的钢所组成时，必须在金属加强件上用这些金属或其合金涂覆；在不锈钢表面涂覆这些金属是很困难的，因为在施用这种涂覆前通常需要施加一种副涂层，例如镍；

— 得到的加强件的粘合性有时效果不好，特别是在温度较高、随着时间推移而降解和/ 或由于腐蚀尤其是水存在下的腐蚀的影响时可以注意到其粘合性很差。

已经知道可以使用通过钢或锌的电解或化学沉积而形成黄铜的涂覆，这些黄铜分散很好，可使其与含有低浓度钴化合物或甚至不含这些化合物的组合物结合。这些涂覆的缺点是加工过程较前面所述的涂覆更困难，而且这样所得的结合其抗热老化或抗热氧化老化性能（例如在水存在时）很差。

美国专利4 4 4 1 9 4 6 和法国专利2 3 2 0 9 7 4 A 描述了一种将钢和橡胶组合物粘合的方法，该方法是在将钢与该组合物接触之前在钢的表面施用一种硅烷。在这些文献中没有提及不锈钢。

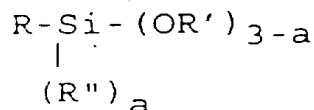
本发明涉及用一种简单和经济的方式使特定的不锈钢与橡胶组合物粘合的方法，该方法不需要涂覆与钢不同的金属材料，该组合物也不必含有可促进粘合的有机金属化合物，但该粘合也可以在这样一种化合物存在下进行。

本发明所提供的用于处理钢体以促进其与一种含有至少一种橡胶的组合物粘合的方法包括下列特征：

所用的钢体至少其表面是不锈钢，这种钢含有至少0.02%和至多0.2%的碳，至少3%和至多20%的镍，至少12%和至多28%的铬，镍和铬的总量至少等于20%和至多等于35%，所有这些百分数都是重量百分数；钢的结构中含有至少20%（体积）的马丁体，不含奥氏体或者含有少于80%（体积）的奥氏体；

钢体的表面经过活化，然后用至少一种起始硅烷进行处理，使其上面覆盖一层仅仅或者基本上仅仅是由一种或多种硅烷所组成的膜，通过这种方式处理后的表面可以直接与组合物进行接触。

所说的起始硅烷优选的是具有下式：



其中：

R 代表含有至少一个可与组合物中的至少一种组分进行反应的官能团的有机基团；每个OR' 代表可与不锈钢表面的氧化物或氢氧化物进行反应的基团；每个R'' 可分别代表氢、环状或非环有机基团，或卤素；a 可以是零，最多等于2。

R 可以，例如，含有至少一种可与组合物中的至少一种橡胶、或者与组合物中含有的至少一种树脂、或者与组合物中含有的至少一种其他组分进行反应的官能团。

R 优选是羟烷基，氨基烷基，多氨基烷基，环氧烷基，特别是缩水甘油基烷基，卤代烷基，巯基烷基，可含有一个硅原子的烷基硫化物或者烷基多硫化物，叠氮烷基或者是含有至少一个双键的环状或非环状基团。

每个R'，例如，分别是氢或者环状或者非环状的有机或有机金属基团。

当R' 是一种有机金属基团时，它优选是含有至少一个硅原子。

每个R' 优选分别为氢、具有1 到6 个碳原子的烷基、具有1 到6 个碳原子和至少一个硅原子的有机金属基团。

每个R'' 优选分别为具有1 到6 个碳原子的烷基。

a 优选等于零或1。

这些可以使用的化合物的例子是3 - 氨基丙基 - 三



乙氧基硅烷, 3 - 缩水甘油氧丙基 - 三甲氧基硅烷, 3 - 巯基丙基 - 三甲氧基硅烷, N -  $\beta$  - 氨基乙基 - 3 - 氨基丙基 - 三甲氧基硅烷, 3 - 氨基丙基 - 三甲氧基硅烷, 3 - 氨基乙基 - 三乙氧基硅烷, 3 - 缩水甘油氧乙基 - 三乙氧基硅烷, 3 - 巯丙基 - 三乙氧基硅烷, N -  $\beta$  - 氨基乙基 - 3 - 氨基乙基 - 三甲氧基硅烷, 3 - 氨基丁基 - 三乙氧基硅烷, 3 - 氨基乙基 - 三甲氧基硅烷, 3 - 氨基丙基 - 甲基 - 二乙氧基硅烷, 双 - 三乙氧基 - 甲硅烷基丙基四硫化物, 双 - 三甲氧基 - 甲硅烷基丙基四硫化物, 对 - (三甲氧基甲硅烷基) 苜基重氮乙酸酯, 4 - (三甲氧基甲硅烷基) 环己基磺酰叠氮化物, 6 - (三甲氧基甲硅烷基) 己基磺酰叠氮化物。

优选的化合物是3 - 氨基丙基 - 三乙氧基硅烷, N -  $\beta$  - 氨基乙基 - 3 - 氨基丙基 - 三甲氧基硅烷, 3 - 缩水甘油氧丙基 - 三甲氧基硅烷, 3 - 巯丙基 - 三甲氧基硅烷, 以及3 - 氨基丙基 - 甲基 - 二乙氧基硅烷。

3 - 氨基丙基 - 三乙氧基硅烷是特别优选的。

可以使用单一硅烷或者是硅烷的混合物。

所述的硅烷优选是溶于水或者水和醇的混合物中, 这种溶液允许, 例如, 起始硅烷的水解。

所说的组合物可以用金属体来粘合尤其是加强它的那种组合物, 或者该组合物能够形成一种直接排列与金属体接触粘合然后将其与另一由金属体加强的橡胶组合物接触的粘合中间层; 这种形成粘合中间层的组合物可以以一种溶液或者一种或多种有机溶剂中的悬浮液的形式存在, 或者以一种水性悬浮液的形式存在。该粘合中间层也可以通过将组合物直接 (特别是用挤压机) 挤压到金属体表面而形成, 此时组合物优选的是粘稠的或

者浆糊状的形式，而不是溶液或者悬浮液。这种粘合剂的使用具有简化配方的优点，而这正是加强件所希望的。

本发明也涉及含有橡胶组合物和按照本发明的方法进行处理金属体的制品。这些制品是，例如，管状物，带状物，以及轮胎状物。

组合物中的橡胶优选的是不饱和的橡胶，例如天然橡胶或者合成橡胶。合成橡胶的例子是聚异戊二烯，聚丁二烯，氯丁橡胶，丁基橡胶，苯乙烯-丁二烯共聚物，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物，EPDM（乙烯-丙烯-二烯）三元共聚物。但是，组合物中的橡胶也可以是饱和的，例如乙烯-丙烯共聚物。当其可以没有交联剂体系时，例如热塑性橡胶，这些橡胶可以在例如硫、过氧化物或双马来酰亚胺的作用下（有硫或无硫）进行交联。

组合物可以含有一种橡胶，或者含有至少两种同类或不同类橡胶的混合物；例如，它可以是含有不饱和橡胶和饱和橡胶的混合物。

组合物中还可以含有常用的填充剂和添加剂，例如炭黑，二氧化硅，硬脂酸，氧化锌，硫化促进剂，抗氧化剂特别是抗氧化剂，能方便操作的油或试剂，以及增强树脂尤其是苯酚-甲醛或间苯二酚-甲醛类树脂。

金属体优选的是一种加强件，例如丝、带状物、丝和/或带状物的组件，尤其是绳或珠状环。

所述的硅烷优选是以溶液形式使用，硅烷在溶液中的浓度为0.05-10%（重量），优选的是0.1-5%（重量）。在某些情况下，溶剂的轻度酸化可改善有机硅烷的性能。

金属体的表面在与硅烷接触前必须经过活化。这种

活化可以按现有技术中的各种方法进行，如通过化学处理，优选是酸处理，或者通过物理处理，优选是等离子体处理来进行。金属体的表面优选是用一种酸的水溶液如磷酸水溶液来活化。硫铬镀液(sulfochromic bath)也可用于这一目的活化。

在经过这种活化后，表面可以，例如，用水漂洗并在空气中干燥。

应该注意到此处所说的是能够改进不锈钢表面的真正的活化处理，所发生的这种改变的性能可以用，例如，非化学计量的镍和铬的氢氧化物或氧化物的形成而进行精确的测量。这里涉及的不是简单的清洁，例如清洗，它只能从不锈钢表面除去灰尘和杂质而不能改变它。但优选的是也可以在用，例如，含有表面活化剂的酸性电镀液进行活化处理之前或在活化过程中清洗表面，这种电镀液可同时进行这两种操作，特别是在通过拉丝而生产细电线的过程中尤其如此。可以用任何已知的方法在金属体上获得硅烷的沉积，例如可用刷子通过浸渍或喷雾而连续或间歇地进行。

在施用硅烷以后，金属体表面可以，例如，在环境空气中或者通过在加热炉或风洞中加热而进行干燥，这种加热可以通过与热气体接触或者通过焦耳效应或电感应等的传导而获得。这种加热可使溶剂（如果有的话）脱出，并可使至少一种硅烷与金属体的不锈钢表面反应；它也可促进硅烷的交联从而生成硅烷聚合交联网并形成没有或基本没有硅烷以外的化合物的膜。

按照本发明这样处理的金属体可以在没有粘结层时直接与橡胶组合物接触，这样组合物可能含有浓度为，例如，组合物重量的0.1 - 20%，优选为1 - 8%

的已知的苯酚-甲醛或间苯二酚-甲醛型增强树脂。例如，如果所选的硅烷含有一个氨基官能团，橡胶组合物优选的是含有苯酚-甲醛型增强树脂或者间苯二酚-甲醛型树脂，甲醛可能用他亚甲基单体例如六亚甲基四胺 (HMTA) 或者六(甲氧基甲基)三聚氰胺 (H3M) 代替。在硅烷与树脂反应时，反应优选是在橡胶的硫化作用下发生，如果橡胶是可硫化的话。

如果所选择的硅烷中含有巯基、多硫基、叠氮基或烯基官能团，则组合物可以含有一种简单的交联体系(如硫、硫化促进剂、过氧化物)，所述的硅烷便可在硫化作用下直接与橡胶反应。

当组合物用作粘合剂时，该粘合剂可以按照已知的方式便利地使用，其既可以溶液形式使用，也可以在一种或多种有机溶剂中的悬浮体的形式使用，或者以含水悬浮体的形式使用，所述的溶液或悬浮体优选的是含有一种增强树脂，或者也可直接将组合物挤压到表面上。

当该粘合剂为溶液或悬浮液的形式时，其溶剂优选的是烷烃如庚烷，或者石油馏份，和/或芳香族化合物如甲苯。

当该粘合剂为一种水悬浮体时，它优选的是按照已知的方式通过将一种或多种橡胶的一种或多种橡胶浆与一种或多种间苯二酚-甲醛预缩合物的水溶液混合而得到已知的REL型粘合剂，其仅由在悬浮液中含有橡胶的树脂的水溶液所形成的。

该溶液或悬浮液一般含有5-30% (重量)，优选10-15% (重量)的干基量。

该粘合剂可以，例如，通过与前面所描述的施用硅烷的相同技术施用到金属体上。

上面所描述的粘合剂可以通过加热炉或风洞在优选为100 - 250 °C的温度下处理，例如，处理10秒到10分钟而得到干燥。

当该组合物用做粘合剂以促进金属体与其他组合物，例如由金属体加强的组合物之间的结合时，这一其他的橡胶组合物可以是对其各种成份没有任何特殊的、优选的限制的组合物，为简化起见，这里对所述的限制不加以说明。

在上述所有的情况下，增强树脂可以，如果使用的话，在组合物固化时原位得到，后者在固化前含有所述的树脂的基本成份如间苯二酚和一种固化剂如HMTA。

金属体与橡胶组合物之间的粘合可以在这种组合物固化结束时获得，优选的是在压力下固化。另外，上面提到硅烷与不锈钢的反应以及所说的交联在该固化过程中可以至少部分地进行。

## I、定义和试验

### 1、计力测定

钢丝的抗拉断性、拉断力以及断裂伸长的测定按照1978年6月颁发的AFNOR方法中的NFA03-151在拖拉下进行。

### 2、扭韧性

根据定义，丝线的扭韧性是该丝线可经受的其自身盘绕的圈数。本测量是用长度等于其直径的500倍的

线进行的。线的一端固定在一个固定的凸轮上，另一端固定在一个旋转的凸轮上，旋转的方式是旋转轴与线的轴相同，这种盘绕的张力等于在盘绕前测定的丝线拉伸时的拉断力的5%，测定丝线拉断时盘绕的圈数。

### 3、钢的结构

钢的结构鉴定和定量按下述方式进行：

采用X射线衍射方法。所用的方法包括测定钢的每一相的总衍射强度，尤其是 $\alpha'$  马氏体、 $\epsilon$  马氏体和 $\gamma$  奥氏体的衍射强度，计算每一相的所有衍射峰的积分强度的总和，从而可计算出每一相相对于钢的所有相的百分数。

X射线图是用采用铬靶的晶体测角器对导线的截面进行分析而测得的。

扫描可以获得所存在的每一相的特性线。在上面所述的三相（两种马氏体和一种奥氏体）的情况下，扫描范围为 $50 - 160$  度。

为了测定峰的积分强度，必须重叠合干扰射线。

下面的关系式适用于任何晶相的每一个峰：

$$I_{i n t} = (L_{m h} \times I_{m a x}) / P$$

其中：

$I_{i n t}$  = 峰的积分强度

$L_{m h}$  = 半峰高的宽度（度数）

$I_{m a x}$  = 峰的强度（按每秒计数）

$P$  = 峰的测量间距（ $0.05$  度）

一个例子是具有如下的特性线:

γ 奥氏体	线 (1 1 1) 2	$\theta = 66.8$
	线 (2 0 0) 2	$\theta = 79.0$
	线 (2 2 0) 2	$\theta = 128.7$
α' 马丁体	线 (1 1 0) 2	$\theta = 66.8$
	线 (2 0 0) 2	$\theta = 106$
	线 (2 1 1) 2	$\theta = 156.1$
ε 马丁体	线 (1 0 0) 2	$\theta = 65.4$
	线 (0 0 2) 2	$\theta = 71.1$
	线 (1 0 1) 2	$\theta = 76.9$
	线 (1 0 2) 2	$\theta = 105.3$
	线 (1 1 0) 2	$\theta = 136.2$

2 θ 角是入射线与衍射线之间的总角度。

领先的相的结晶结构如下:

γ 奥氏体:	面心立方晶格
α' 马丁体:	体心立方晶格或体心四方晶格
ε 马丁体:	六方晶系

可根据下列关系式计算出任一晶相“i”的体积百分数:

$$\text{晶相“i”的\%} = I_i / I_t$$

其中:

$I_i$  = 所说晶相“i”的所有峰的积分强度之和;

$I_t$  = 钢的所有衍射相的所有峰的积分强度之和。

因此便有:

$$\alpha' \text{ 马丁体的\%} = I_{\alpha'} / I_t$$

$$\epsilon \text{ 马丁体的总\%} = I_{\epsilon} / I_t$$

$$\text{马丁体的总}\% = (I_{\alpha'} + I_{\epsilon}) / I_t$$

$$\gamma \text{ 奥氏体的}\% = I_{\gamma} / I_t$$

其中:

$I_{\alpha'}$  =  $\alpha'$  马丁体的所有峰的积分强度;

$I_{\epsilon}$  =  $\epsilon$  马丁体的所有峰的积分强度;

$I_{\gamma}$  =  $\gamma$  奥氏体的所有峰的积分强度。

在后面的描述中, 涉及钢的结构相的不同的百分数都是体积百分数, “马丁体” 或者 “马丁相” 包括  $\alpha'$  马丁体和  $\epsilon$  马丁体, 因而马丁体% 代表这两种马丁体相的体积百分数。“奥氏体” 表示  $\gamma$  奥氏体。

按照上述的方法测定的不同晶相的体积百分数得到大约5 % 的精确度。

#### 4、结合性测定

既对孤立的丝线也对丝线组件的金属加强件进行结合性测定。

金属加强件与橡胶组合物之间的结合性能通过测定将该加强件从硫化组合物 (也称硫化橡胶) 抽出时所需要的力的试验来进行评估。该硫化橡胶是一个由尺寸为  $300 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$  和厚度为  $3.5 \text{ mm}$  的两个片所组成的橡胶块, 在凝固硬化之前将该两个片放在一起 (因此最后的块的厚度为  $7 \text{ mm}$ )。在制备该橡胶块的时候, 将12个加强件插入到该两个未处理的片之间, 仅留下1cm长的加强件可自由地与组合物接触而在固化时被结合。加强件的其余长度用铝箔包裹住以防止在上述1cm区域以外的区域有任何粘合。然后将该含有加强件的橡胶块放入一个合适的模具中并在11巴的压



力下固化。

橡胶块的温度和固化时间根据下面所示的试验条件来确定。

### 简单固化

将橡胶块在1.1 巴的压力下加热到140 - 150 °C 保持30 分钟到2 小时的时间。

### 过固化 (热稳定性)

过固化是为了测定样品对热的抵抗能力而进行的处理。将橡胶块在1.1 巴的压力下在140 °C下加热6 小时。

### 在潮湿相中的热老化

这种处理可以测定样品在热和水的联合影响下的抵抗性。

在进行简单固化以后，将样品在饱和水蒸汽气氛中于110 °C放置1.6 小时。

在简单固化或者过固化或者潮湿相中的热老化结束后，将橡胶块切成试验试样作为样品，每个样品含有一个加强件，将其在牵引机的牵引下放置，牵引速率为50 mm / 分钟。

通过测定在20 °C时，从试验样品中抽出加强件所需要的力便可确定粘合性（相应于1.2 个加强件的1.2 次测量的平均结果）。

## II、实施例

通过下面的非限定性实施例将使本发明很容易理解。

在所有这些试验中，除非另有说明，涉及橡胶和树脂组合物配方的所有数据都是重量份。

### II A. 孤立丝线的实施例

在所有这些情况下，所有不锈钢孤立丝线具有如下的组成：

C : 0 . 0 8 ; Cr : 1 8 . 3 ; Ni : 8 . 7 5 ;  
Mo : 0 . 3 ; Mn : 0 . 8 ; Si : 0 . 7 5 ;  
Cu : 0 . 3 ; N : 0 . 0 4 ; S : 0 . 0 0 1 ;  
P : 0 . 0 1 9 以及平衡量的带有不可避免的常规杂质的铁。所有这些涉及钢的组成的数据都是重量百分数。这种钢的结构中含有大于50%（体积）的马丁体和小于50%体积的奥氏体。

这些丝线具有如下的性质；

直径：1 . 3 mm；抗断裂性：2 2 5 0 MP a；  
断裂伸长：1 %。

这些丝线通过奥氏体结构不锈钢的机械丝线的工作淬火而制备，该机械丝线的直径为5 . 5 mm。

这些丝线可以原本使用（因此在后面称其为“裸线”），或者在那些不按本发明进行的对照试验中的涂覆一层镍后再涂覆一层黄铜再使用（在后面称其为“涂黄铜线”）。所用的黄铜是通过铜和锌的电解共沉积而制备的含69%铜的黄铜，这种黄铜可以用来结合不含钴化

合物的组合物。涂层的厚度等于每1 0 0 克丝线涂覆  
5 2 毫克黄铜。

在这些实施例中使用下列三种已知的橡胶组合物。

### 组合物1

这种组合物含有增强树脂，其配方如下：

天然橡胶	1 0 0
N 3 2 6 炭黑	7 5
氧化锌	6
硬脂酸	1
抗氧化剂	1
苯酚 - 甲醛树脂	4
硫	6
亚磺酰胺	1
固化剂	1 . 6

### 组合物2

这种组合物不含增强树脂，其配方如下：

天然橡胶	1 0 0
N 3 2 6 炭黑	4 5
氧化锌	8
硬脂酸	0 . 5
抗氧化剂	1
硫	6
亚磺酰胺	1

### 组合物3

这种组合物含有增强树脂和天然橡胶/ S B R 掺合物, 其组成如下:

天然橡胶	5 0
S B R	5 0
N 3 2 6 炭黑	6 0
氧化锌	8
硬脂酸	0 . 5
抗氧化剂	1
苯酚 - 甲醛树脂	8
固化剂	3
硫	7
亚磺酰胺	1

在上述三种组合物中, 采用下述定义:

S B R: 在溶液用一种烷基铝催化剂制备的苯乙烯 - 丁二烯共聚物, 该共聚物含有26%的苯乙烯和74%的丁二烯, 丁二烯相中含有24%的1 - 2 乙烯基键。该共聚物的玻璃转化温度 ( $T_g$ ) 为  $-48^\circ\text{C}$ , 门尼粘度 ( $100^\circ\text{C}$ ) 为54。

N 3 2 6 炭黑: 根据美国ASTM标准D - 1 7 6 5 制造。

抗氧化剂: N - (1, 3 - 二甲基丁基) - N' - 苯基 - 对亚苯基二胺。

亚磺酰胺: N - 二环己基 - 2 - 苯并噻唑亚磺酰胺。

苯酚 - 甲醛树脂: S F P 1 1 8 型的预缩合物 (S c h e n e l t a d y 公司)

固化剂：六亚甲基四胺 (HMTA)。

这三种组合物不含钴盐型粘合促进剂。

### 实施例1 (非本发明)

将一根裸线用pH值为1的含有一种表面活性剂(法国罗纳河畔沙斯的Condat公司的Ultraspeed 4353溶液, 稀释到10体积%)的磷酸水溶液(磷酸的重量浓度大约为2.5%), 在50°C下处理约30秒钟, 然后用水漂洗并在环境空气中干燥。

将按此方法处理的裸线与组合物在150°C下经过60分钟简单固化后进行粘合性试验。得到的牵引力为5 daN。

这一试验表明其粘合性很差。

### 实施例2 (非本发明)

将涂黄铜线与组合物1在150°C下经过60分钟简单固化后进行粘合性试验。得到的牵引力为96 daN。

本试验表明, 由于黄铜的存在其粘合性比上一实施例好。

### 实施例3 (非本发明)

涂黄铜线与组合物1之间在140°C下经过6小时过固化后进行粘合性试验。牵引力为70 daN。

本试验表明过固化使得其粘合性明显下降, 下降大

约27%。

#### 实施例4 (非本发明)

涂黄铜线与组合物1 之间在150℃经过60分钟简单固化, 然后再在潮湿气氛中经过热老化后进行粘合性试验。

按这种方式测得的牵引力为7 daN。

本试验表明在潮湿相中经过热老化处理以后粘合性下降很大, 下降度大约为93%。

#### 实施例5 (本发明)

将一根裸线按照与实施例1 相同的方法处理, 但是在空气中干燥以后, 再将其浸入到一种90/10 (体积比) 的乙醇/3-氨基丙基三乙氧基硅烷水溶液 (浓度大约为1% (重量)) 中, 并在160℃下干燥1分钟。在按此方法处理的裸线与组合物1 之间在150℃下经过60分钟简单固化后进行粘合性试验。

得到的牵引力为7.2 daN, 这一结果还是可接受的。在用硅烷处理之前, 酸处理溶液既可使金属表面清洁又可使其活化。在用硅烷处理以后, 金属表面被完全或实际上完全由交联硅烷所形成的一种薄膜所覆盖。

#### 实施例6 (本发明)

在按照实施例5 的方法处理的裸线与组合物1 之间在140℃经过6小时过固化后进行粘合性试验。

得到的牵引力为69 daN，这说明与实施例5相比粘合性实际上没有下降。

#### 实施例7 (本发明)

在按照实施例5的方法处理的裸线与组合物1之间在150℃经过60分钟简单固化后再在潮湿中经过热老化后进行粘合性试验。

得到的牵引力为65 daN。

可以看出与实施例5相比牵引力仅有少许下降，大约下降10%。

#### 实施例8 (非本发明)

在涂黄铜线与组合物2之间在140℃经过90分钟的简单固化后进行粘合性试验。得到的牵引力为90 daN。

#### 实施例9 (非本发明)

在涂黄铜线与组合物2之间在140℃经过6小时过固化后进行粘合性试验。得到的牵引力实际上与实施例8相同，这可能是由于组合物2中有树脂存在的结果。

#### 实施例10 (非本发明)

在涂黄铜线与组合物2之间在140℃经过90分

钟简单固化后然后再在潮湿相中经过热老化后进行粘合性试验。得到的牵引力为2.5 daN。与实施例8相比下降了大约72%，下降幅度很大。

### 实施例1.1 (本发明)

将一根裸线按实施例5的方法处理，但不同的是使用一种硅烷水溶液。

然后将一种RFL型粘合剂浸在用这种方式处理的丝线上。

该粘合剂的合成分两步进行。

#### 第一步:

在这一步中，按下列配方制成一种树脂溶液:

H <sub>2</sub> O	100
甲醛，在水中的浓度为3.1%	14.7
间苯二酚	8.1
1 M NaOH溶液	5.9

树脂的预缩合是在室温下进行4小时。

#### 第二步:

第二步中，从上述预缩合物和一种橡胶浆(latex)制备一种含水悬浮体，该悬浮体的组成如下:

H <sub>2</sub> O	100
橡胶浆，在水中的浓度为4.0%	34.6
预缩合物	23.5
NH <sub>4</sub> OH溶液，d = 0.92	4.1

其中，橡胶浆的橡胶为含有1.5%乙烯基吡啶单元



的乙烯基吡啶-苯乙烯-丁二烯三元共聚物。其表面张力为 $47.5 \text{ mJ} / \text{M}^2$ ，在 $100^\circ\text{C}$ 时的门尼粘度为 $37$ 。

按此方法制备的粘合剂的特点是：

树脂干基的质量百分数 =  $10\%$ ；

树脂质量 / 橡胶浆的干基质量 =  $0.17$ ；

甲醛摩尔数 / 间苯二酚摩尔数 =  $2$ ；

NaOH 摩尔数 / 间苯二酚摩尔数为：

$$7.5 \times 10^{-2}。$$

在进行第二步时，在室温下进行 $16$ 小时预缩合。

施用到丝线上的粘合剂在 $150^\circ\text{C}$ 下干燥 $3$ 分钟。

在经过 $140^\circ\text{C}$ 、 $90$ 分钟简单固化后，在按此方法处理的丝线与组合物 $2$ 之间进行粘合性试验。得到的牵引力为 $86 \text{ daN}$ ，这与实施例 $8$ 的结果基本相同。

### 实施例1 2 (本发明)

将一根裸线按照实施例 $1 1$ 的方法处理。然后，在 $140^\circ\text{C}$ 经过 $6$ 小时过固化后，在按此方式处理的裸线与组合物 $2$ 之间进行粘合性试验。得到的牵引力为 $79 \text{ daN}$ ，与实施例 $1 1$ 相比下降了大约 $8\%$ ，下降幅度很小。

### 实施例1 3 (本发明)

在经过 $140^\circ\text{C}$ 、 $90$ 分钟简单固化和潮湿相中的热氧化后，在按照实施例 $1 1$ 处理的裸线与组合物 $2$ 之间进行粘合性试验。得到的牵引力为 $36 \text{ daN}$ ，与实

施例1 1 相比下降了大约5 8 %，但与实施例1 0 的下降幅度相比要小很多。

## II B . 加强体组件的实施例

在下面的实施例中，采用丝线组件作为加强体，并测定其与橡胶组合物之间的粘合性。

该组件是由具有下列组成的不锈钢丝所形成：

C : 0 . 0 9 6 ; Cr : 1 7 . 6 ; Ni : 7 . 7 ;  
Mo : 0 . 7 ; Mn : 1 . 3 ; Si : 2 . 0 ;  
Cu : 0 . 2 ; N : 0 . 0 4 ; S : 0 . 0 0 1 ;  
P : 0 . 0 1 9 以及平衡量的含有不可避免的常规杂质的铁。所有这些涉及钢的组成的数据都是重量百分数。

组成该组件的丝线是按照欧洲专利申请9 4 1 1 5 7 9 9 . 2 和法国专利申请9 4 1 2 3 7 2 中的丝线，这些申请作为本发明的参考文献。这些丝线具有如下的性质：

在实施例1 4 到2 5 中：

直径：0 . 2 2 4 mm；抗拉断性：2 8 0 5 MP a；拉断力：1 1 0 N；断裂伸长：1 %；扭韧性：6 0 圈；结构：马丁体相等于8 5 %（体积），该相实际上只有 $\alpha'$  马丁体，奥氏体相为1 5 %（体积）。

在实施例2 6 到2 8 中：

直径：0 . 1 8 mm；抗拉断性：2 5 0 0 MP a；拉断力：6 3 . 6 N；断裂伸长：1 %；扭韧性：7 0 圈；结构：马丁体相等于5 7 %（体积），该相实际上只有 $\alpha'$  马丁体，奥氏体相为4 3 %（体积）。

这些丝线在该组件中既可原本使用（在后面称其为

“裸线”），或者在那些不按本发明进行的对照试验中也可涂覆黄铜后使用（在后面称其为“涂黄铜线”）。所用的黄铜为含有64%铜的热黄铜。该黄铜是在沉积一层铜以后进行热扩散再沉积一层锌而制备的。该黄铜适用于与含有钴化合物的橡胶组合物结合。细丝线上黄铜涂层的厚度等于0.19  $\mu\text{m}$ ，在丝线拉制以后，将黄铜涂层涂在已于拉制前预先直接沉积在不锈钢上的镍薄层上。

在下面的实施例14到25中，所用的组件都设计成6  $\times$  23 NF 的相同类型。

每个这种不带箍的组件由三股组成，每一股由两根细线以12.5 mm 的间距绞合在一起而形成，其中一股的丝线的绞合方向与另外两股的方向相反，所有这些股以12.5 mm 的组合间距绞合在一起，组件缠绕的方向与所述的两股丝线的缠绕方向相同，该两股中的丝线缠绕方向相同。

在实施例26到28中，采用的是19.18 类型的组件，每一组件为一种具有下列特征的层状组件：

一种未盘绕的芯线；

一个将6根丝线以10 mm 的间距盘绕在芯线上的中间层；

一种将12根丝线以10 mm 的间距按照与所述的中间层相同的方向盘绕在中间层上的外部层。

在下面的实施例14到25中，使用前面所述的组合物1、2或3，不同的是，在涂黄铜线组件的情况下，这些组合物中每100份重的弹性体（组合物1或2），或弹性体掺合物（组合物3）中还含有1重量份的环烷酸钴。

#### 实施例1 4 (非本发明)

在于1 5 0 °C经过6 0 分钟简单固化以后，在由涂黄铜线形成的组件与组合物1 之间进行粘合性试验。测得的牵引力为4 8 d a N。

#### 实施例1 5 (非本发明)

在于1 4 0 °C经过6 小时过固化以后，在由涂黄铜线形成的组件与组合物1 之间进行粘合性试验。测得的牵引力为3 9 d a N。与实施例1 4 相比下降大约1 9 %。

#### 实施例1 6 (非本发明)

在于1 5 0 °C经过6 0 分钟简单固化并经过在潮湿相中的热老化以后，在由涂黄铜线形成的组件与组合物1 之间进行粘合性试验。

牵引力为2 8 d a N。

本试验表明在经过潮湿相中的热老化处理后其粘合性有明显下降，下降大约4 2 %。

#### 实施例1 7 (本发明)

将一个裸线组件按照实施例5 的方法处理。然后，将具有下列配方的溶液型粘合剂浸在按此方法处理后的裸线组件上：

天然橡胶	1 0 0
N 3 2 6 炭黑	4 7
二氧化硅	8
氧化锌	5
硬脂酸	2
抗氧化剂	1
间苯二酚 - 甲醛树脂	5
硫	3
亚磺酰胺	1
固化剂	5

其中抗氧化剂、亚磺酰胺和固化剂与组合物1、2和3的特征相同。

二氧化硅为U l t r a s i l V N 3 型 (德古沙公司)。

间苯二酚 - 甲醛树脂为S R F 1 5 0 0 型 (S c h e n e c t a d y 公司) 的预缩合物。

将该组合物溶解在正庚烷中, 其中固体的浓度等于1 0 % (重量)。

将该粘合剂在1 6 0 °C下干燥3 分钟。

在于1 4 0 °C经过9 0 分钟的简单固化以后, 在按照此方法处理的裸线组件与组合物2 之间进行粘合性试验。

所测得的牵引力等于4 2 d a N。

#### 实施例1 8 (本发明)

将一个裸线组件按照实施例1 7 的相同方法处理。在于1 4 0 °C经过9 0 分钟简单固化和在潮湿相中的热老化后，在按照此方法处理的裸线组件与组合物2 之间进行粘合性试验。

所测得的牵引力为4 6 d a N。与实施例1 7 相比没有下降。

### 实施例1 9 (本发明)

将一个裸线组件用与实施例1 相同的磷酸溶液于5 0 °C活化3 0 秒钟，然后用水漂洗并在环境空气中干燥。然后，将其浸入到一种p H值为4 的3 - 缩水甘油氧丙基 - 三甲氧基硅烷的水溶液（浓度为1 %（重量），用乙酸酸化）中并于1 6 0 °C干燥1 分钟。

然后将与实施例1 7 相同的粘合剂沉积在按此方法处理的裸线组件上。

在于1 4 0 °C经过9 0 分钟简单固化以后，在按此方法处理的裸线组件与组合物2 之间进行粘合性试验。

测得的牵引力为3 5 d a N。

### 实施例2 0 (本发明)

在于1 4 0 °C经过6 小时过固化以后，在按照实施例1 9 处理的裸线组件与组合物2 之间进行粘合性试验。测得的牵引力为3 5 d a N，与实施例1 9 相比没有下降。

### 实施例2 1 (本发明)

将一个裸线组件用与实施例1 相同的磷酸溶液于 5 0 °C活化3 0 分钟，再用水漂洗并在环境空气中干燥。然后将其浸入到一种p H值为3 的3 - 巯基丙基 - 三甲氧基硅烷的水溶液（浓度为1 %（重量），用乙酸酸化）中并于1 6 0 °C干燥1 分钟。

在于1 5 0 °C经过6 0 分钟简单固化以后，在按此方法处理的裸线组件与组合物1 之间进行粘合性试验。

测得的牵引力为2 5 d a N。

#### 实施例2 2 （本发明）

在于1 4 0 °C经过6 小时过固化以后，在按照实施例2 1 的方法处理的裸线组件与组合物1 之间进行粘合试验。测得的牵引力为3 5 d a N，这就是说其粘合性比经过简单固化后的（实施例2 1 ）更好。

#### 实施例2 3 （本发明）

将一个裸线组件用与实施例1 相同的磷酸于5 0 °C活化3 0 秒钟，再用水漂洗并在环境空气中干燥。然后将其浸入到9 0 / 1 0 （体积比）的乙醇 / 3 - 氨丙基 - 甲基 - 二乙氧基硅烷的水溶液（浓度为1 %（重量））的混合物中并于1 6 0 °C干燥1 分钟。

然后，将一种与实施例1 7 相同的粘合剂沉积在按此方法处理的裸线组件上。

在于1 4 0 °C经过9 0 分钟简单固化后，在按此方法处理的裸线组件与组合物2 之间进行粘合性试验。

测得的牵引力为4 0 d a N。

#### 实施例2 4 (本发明)

将一个裸线组件按照实施例5 的方法处理。

在于1 4 0 °C经过6 0 分钟简单固化以后，在按此方法处理的组件与组合物3 之间进行粘合性试验。

测得的牵引力为3 2 d a N。

#### 实施例2 5 (本发明)

在于1 4 0 °C经过6 小时过固化以后，在按照实施例2 4 的方法处理的裸线组件与组合物3 之间进行粘合性试验。

测得的牵引力为3 0 d a N，与实施例2 4 相比基本上没有下降。

#### 实施例2 6 (本发明)

将1 9 . 1 8 型 (裸线) 组件按照实施例1 7 的方法处理，不同的是用磷酸溶液处理时是在7 0 °C下处理1 5 秒钟。然后在按此方法处理的组件与具有下列配方的组合物4 之间进行粘合性试验：

天然橡胶	1 0 0
N 3 2 6 炭黑	6 0
氧化锌	9
抗氧化剂	1



硬脂酸	0 . 5
硫	9
亚磺酰胺	1

在该配方中，炭黑、抗氧化剂和亚磺酰胺的定义与配方1 到3 中的定义相同。

粘合性试验是在1 4 0 °C经过1 小时简单固化后进行的。所测得的牵引力为5 0 d a N，结果较好。

另一方面，在本实施例中按照上述方式处理的组件，在用酸溶液处理以后，进行硅烷化之前，还对其表面用氧等离子体进行处理，然后在于1 4 0 °C经过1 小时简单固化后与组合物4 进行粘合性试验。所测得牵引力为5 3 d a N，也就是说只比上面的牵引力有很少的增大，但其差别不是本质性的。这说明用实施例5 中所描述的酸溶液处理既可使金属表面很好地清洁又可使其很好地活化，在硅烷处理之前没有必要再进行进一步的活化（例如本实施例中所述的等离子体处理）。

### 实施例2 7 (本发明)

将一个1 9 . 8 型组件按照与实施例2 6 的相同方法处理，用和不用等离子体处理，所不同的是用一种钾碱和碳酸钠的水溶液（K O H 浓度：2 m o l / 升，N a O C O <sub>3</sub> 浓度：0 . 5 m o l / 升）代替实施例5 中的溶液，这种处理是在大约5 0 °C下进行1 分钟，并在超声波的协同作用下进行。按照实施例2 6 的方法进行的简单固化试验得到如下数据：

没有等离子体处理: 3 8 d a N  
用等离子体处理: 5 3 d a N。

可以看出在硅烷处理之前用钾碱溶液不能使表面满意地活化, 但是这种溶液可使表面很好地清洁从而使得等离子体处理在表面的硅烷化之前使其很好地活化, 从而能得到满意的牵引力。

### 实施例2 8 (非本发明)

将一个1 9 . 1 8 型组件按照与实施例2 6 的相同方法处理, 用和不用等离子体处理, 所不同的是用乙醇代替实施例5 中的溶液, 而且这种处理是在超声波的协同作用下于5 0 °C下进行5 分钟。按照实施例2 6 的方法进行的简单固化试验得到如下数据:

没有等离子体处理: 3 2 d a N  
用等离子体处理: 3 2 d a N。

可以看出这两个数值完全一样而且较低。因此, 乙醇不能使表面在硅烷处理之前得到活化, 也不能使表面有效地清洁, 因而等离子体活化处理没有效果。

本发明具有如下优点:

在橡胶组合物中不使用有机金属化合物, 而其性能能保持稳定; 另外, 其综合成本下降, 原料稀少的风险减小;

可以直接使用不能氧化的物体表面, 而不必进行金属涂覆例如黄铜涂覆;

按照本发明处理的不锈钢体与橡胶组合物之间既使在过固化或者在潮湿相中热老化以后一般都能保持高的粘合性，而黄铜涂覆层（可使用或者不用钴化合物）在经过固化尤其是在潮湿相中热氧化以后经常表现出很大不足。

正如上述实施例所示，在进行活化处理之前或者在该处理期间优选的是对金属表面进行清洁，当丝线的直径较小例如在0.18 mm级别时这种清洁是特别适用的，因为大量的变形，尤其是为了得到小直径而必须进行的大量的丝线拉制，将促进污物在表面上的出现。这些实施例已表明用酸或碱的水溶液可以进行这种清洁，但其他已知的方法也可以使用。

在按照本发明进行的这些实施例中采用酸水溶液或者等离子体进行活化处理，但其他已知的技术也可采用。当然，本发明并不局限于这些具体的说明。