



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101977955 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 12

(21) 申请号 200980109605. 1

C08G 18/80 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 03. 16

C09J 4/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

12/055, 908 2008. 03. 26 US

(56) 对比文件

US 4031120 A, 1977. 06. 21, 实施例 1、5-8.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 09. 17

US 2006/0235156 A1, 2006. 10. 19, 说明书第

29、32、53、54、59 段, 权利要求 7, 实施例 1-4.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/053098 2009. 03. 16

EP 1167455 A2, 2002. 01. 02, 第 4 栏第 33 行,
权利要求 1 和 4, 图 1, 第 7、8、14 段.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/118255 EN 2009. 10. 01

审查员 王兢

(73) 专利权人 洛克泰特 (R&D) 有限公司

地址 爱尔兰都柏林

(72) 发明人 N·菲 B·J·尼亚弗塞 D·诺兰

S·沃伦

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 宓霞

(51) Int. Cl.

C08G 18/28 (2006. 01)

C08G 18/77 (2006. 01)

权利要求书4页 说明书17页

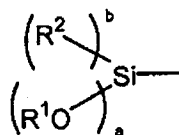
(54) 发明名称

聚合物对金属的粘结和可用于该粘结的化合物与组合物

(57) 摘要

本发明提供一种化合物, 其包含至少一个烷氧基硅烷结构部分和选自亚硝基苯或亚硝基苯前体及其组合的至少一个结构部分, 且其用于聚合物对金属, 尤其橡胶对金属的粘结。所述亚硝基苯前体可以是醌二肟或醌肟中的至少一种。本发明还提供一种化合物, 其包含至少一个烷氧基硅烷结构部分和选自芳族亚硝基或芳族亚硝基前体及其组合的至少一个结构部分。

1. 一种化合物,它包含:
- a) 至少一个烷氧基硅烷结构部分;和
- b) 选自亚硝基苯、亚硝基苯前体及其组合的至少一个结构部分,其中所述亚硝基苯前体是醌二肟或醌肟中的至少一种。
2. 权利要求1的化合物,其中所述烷氧基硅烷结构部分具有下述结构:



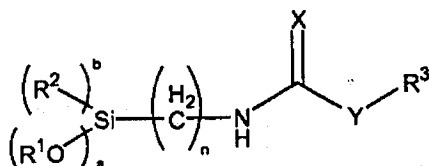
其中“a”是 1-3, 和 b 是 0-2, 但若 a = 3, 则 b = 0 ; 或者若 a = 2, 则 b = 1 ; 以便存在至少一个烷氧基 ;

R¹ 选自 H、C₁-C₂₄ 烷基、C₃-C₂₄ 酰基;和其中若 a ≥ 1,则至少一个 R¹ 不是氢;和

R² 选自 C₁-C₂₄ 烷基和 C₃-C₂₄ 酰基。

3. 权利要求 1 的化合物, 其中该化合物为异氰酸酯或异硫氰酸酯与活性氢化合物的反应产物形式。

4. 权利要求3的化合物,它由下述通式结构所涵盖:



其中 n 是 1-5；

“a”是1-3,和“b”是0-2 ;但若 $a = 3$,则 $b = 0$,或者若 $a = 2$,则 $b = 1$,以便存在至少一个烷氧基 ;

R^1 选自 H、 C_1-C_{24} 烷基和 C_3-C_{24} 酰基;和其中若 $a \geq 1$, 则至少一个 R^1 不是氢;和

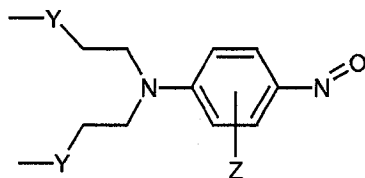
R² 选自 C₁-C₂₄ 烷基和 C₃-C₂₄ 酰基；

X 是 0 或 S；

Y 是 $-O$ 、 $-S$ 或 $-N(R^3)$;和

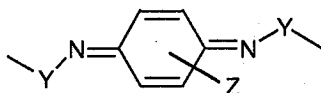
R³ 是包含亚硝基苯、醌二肟或醌肟的结构部分。

5. 权利要求 4 的化合物, 其中 R^3 是示出通过 Y 的连接:



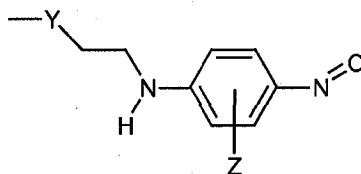
其中 Z 表示上述结构的环可任选地被烷基、环烷基、烷氧基、芳烷基、烷芳基、芳胺、芳基亚硝基、氨基、羟基、卤素及其组合单取代、二取代、三取代或四取代, 和进一步其中在所述环的每一碳原子上所述取代基可以相同或者不同。

6. 权利要求 4 的化合物, 其中 R^3 是示出通过 Y 的连接:



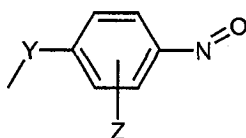
其中 Z 表示上述结构的环可任选地被烷基、环烷基、烷氧基、芳烷基、烷芳基、芳胺、芳基亚硝基、氨基、羟基、卤素及其组合单取代、二取代、三取代或四取代,和进一步其中在所述环的每一碳原子上所述取代基可以相同或者不同。

7. 权利要求 4 的化合物,其中 R^3 是示出通过 Y 的连接:



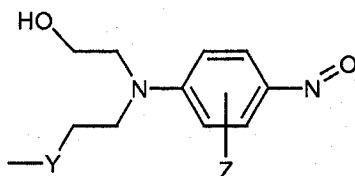
其中 Z 表示上述结构的环可任选地被烷基、环烷基、烷氧基、芳烷基、烷芳基、芳胺、芳基亚硝基、氨基、羟基、卤素及其组合单取代、二取代、三取代或四取代,和进一步其中在所述环的每一碳原子上所述取代基可以相同或者不同。

8. 权利要求 4 的化合物,其中 R^3 是示出通过 Y 的连接:



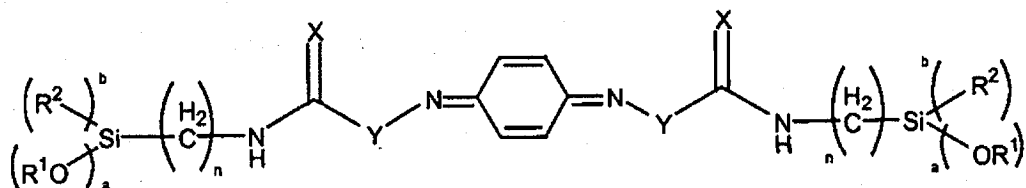
其中 Z 表示上述结构的环可任选地被烷基、环烷基、烷氧基、芳烷基、烷芳基、芳胺、芳基亚硝基、氨基、羟基、卤素及其组合单取代、二取代、三取代或四取代,和进一步其中在所述环的每一碳原子上所述取代基可以相同或者不同。

9. 权利要求 4 的化合物,其中 R^3 是示出通过 Y 的连接:



其中 Z 表示上述结构的环可任选地被烷基、环烷基、烷氧基、芳烷基、烷芳基、芳胺、芳基亚硝基、氨基、羟基、卤素及其组合单取代、二取代、三取代或四取代,和进一步其中在所述环的每一碳原子上所述取代基可以相同或者不同。

10. 权利要求 1 的化合物,其具有下述通式结构:



其中 n 是 1-5;

“a”是 1-3,和“b”是 0-2;“a”是 1-3,和“b”是 0-2;但若 a = 3,则 b = 0;或者若 a

= 2, 则 $b = 1$, 以便存在至少一个烷氧基;

R^1 选自 H、 C_1-C_{24} 烷基和 C_3-C_{24} 酰基; 和其中若 $a \geq 1$, 则至少一个 R^1 不是氢;

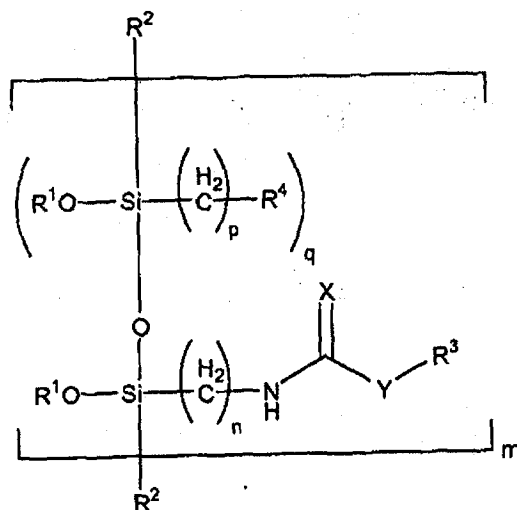
R^2 选自 C_1-C_{24} 烷基和 C_3-C_{24} 酰基;

X 是 O 或 S; 和

Y 是 -O、-S 或 $-NH_x$, 其中 $x = 1$ 或 2。

11. 权利要求 1 的化合物的低聚物或共低聚物。

12. 权利要求 11 的低聚物或共低聚物, 它具有下述通式结构:



其中 m 是 1-100, n 是 1-5; p 是 1-5; q 是 0-50; 和若 $q = 0$, 则 $m \geq 2$;

R^1 选自 H、 C_1-C_{24} 烷基、 C_3-C_{24} 酰基;

R^2 选自 OR^1 、 C_1-C_{24} 烷基和 C_3-C_{24} 酰基, 和其中若 $R^2 = OR^1$, 则至少一个 R^1 不是氢;

R^4 选自丙烯酸酯、醛、氨基、酸酐、叠氮化物、马来酰亚胺、羧酸根、磺酸根、环氧化物、酯官能的、卤素、羟基、异氰酸酯或封端的异氰酸酯、硫官能的、乙烯基和烯烃官能的, 或聚合物型的结构;

X 是 O 或 S;

Y 是 -O、-S 或 $-NH_x$, 其中 $x = 1$ 或 2; 和

R^3 是包含亚硝基苯、醌二肟或醌肟的结构部分。

13. 用于将基底粘结在一起的组合物, 它包含:

(i) 至少一种化合物, 包含

a) 至少一个烷氧基硅烷结构部分;

b) 选自亚硝基苯、亚硝基苯前体及其组合的至少一个结构部分, 其中所述亚硝基苯前体是醌二肟或醌肟中的至少一种; 和

(ii) 该化合物的载剂。

14. 用于将两个基底粘结在一起的方法, 该方法包括将组合物施加到所述基底中的至少一个上, 并且使所述基底结合在一起, 所述组合物包含:

a) 至少一个烷氧基硅烷结构部分; 和

b) 选自亚硝基苯或亚硝基苯前体及其组合的至少一个结构部分, 其中所述亚硝基苯前体是醌二肟或醌肟中的至少一种。

15. 权利要求 14 的方法, 其中第一基底包含待粘结到另一基底上的天然或合成橡胶。

16. 权利要求 14 的方法,其中第一基底包含待粘结到第二基底上的天然或合成橡胶,和第二基底是金属基底。

17. 权利要求 14 的方法,其中所述选自亚硝基苯或亚硝基苯前体的结构部分变得固着到橡胶上。

18. 权利要求 16 的方法,其中在粘结到金属表面上之前,将所述橡胶基底硫化或交联。

19. 权利要求 16 的方法,其中与粘结到所述金属表面上同时将所述橡胶进行硫化或交联。

20. 通过粘合剂组合物粘结在一起的至少两个基底的结合物,所述组合物包含:

至少一个烷氧基硅烷结构部分;和

选自亚硝基苯、亚硝基苯前体及其组合的至少一个结构部分,其中所述亚硝基苯前体是醌二肟或醌肟中的至少一种。

21. 包含基底和组合物的固化产物,所述组合物包含:

至少一个烷氧基硅烷结构部分;和

选自亚硝基苯、亚硝基苯前体及其组合的至少一个结构部分,其中所述亚硝基苯前体是醌二肟或醌肟中的至少一种。

聚合物对金属的粘结和可用于该粘结的化合物与组合物

技术领域

[0001] 本发明提供了适合于在聚合物对金属,例如弹性体对金属,例如橡胶对金属的粘结应用中使用的粘合剂组合物。一个方面提供适合于在这种粘合剂组合物橡胶对金属粘结应用中使用的化合物。

背景技术

[0002] 聚合物对金属,和尤其是橡胶对金属的粘结已经实践很多年。对于实现聚合物或橡胶对金属粘结的配方而言存在许多应用领域。橡胶对金属粘结广泛用于将不同金属粘结到天然或合成橡胶上。由于许多原因,进行聚合物对金属的粘结。

[0003] 橡胶对金属的粘结的一个方面是结合了金属的结构强度与橡胶的弹性体性能。

[0004] 因此,金属和聚合物,例如橡胶,常常彼此粘结用于冲击吸收应用,例如用于轴承、轮子、减震器、活动臂等。可在非常小的规模上,例如在PC组件中,或者在非常大的规模上,例如在建筑,如桥梁和建筑物中,利用这样的组分。也可通过利用金属对橡胶的粘结,实现减噪。被大家接受的是,包含粘结在一起的金属和橡胶的任何组件都可能经历巨大的力。因此,希望提供金属对橡胶的粘结,它可耐受显著大的力,例如压缩或拉伸(extensive)压力,包括震动,而没有出现金属或橡胶彼此分离。存在许多其他橡胶与金属粘结的应用,包括其中将轮胎用内部金属丝增强层粘结到轮胎的橡胶上的轮胎生产。

[0005] 一般地,提供粘合剂配方,以将所选择的橡胶粘结到所选择的金属基底上。

[0006] 传统的橡胶对金属的粘结技术结合两步体系,其中在第一步中,施加底漆,之后在第二步中,施加粘合剂。底漆通常由氯化橡胶和含有反应性基团的酚醛树脂,以及颜料,例如二氧化钛、氧化锌、炭黑等的溶液或悬浮液组成。通常以薄层形式将底漆施加到金属组件,例如处理过的钢组件,例如喷砂处理或化学处理过的组件的处理过(清洁过)的表面上。

[0007] 粘合剂通常由大范围的橡胶材料和交联剂组成。这些包括,但不限于,氯化化和溴氯化的橡胶,芳族亚硝基苯化合物和双马来酰亚胺作为交联剂,二甲苯、全氯乙烯和乙苯作为溶剂,以及一些铅或锌盐。粘合剂层通常是在经打底漆的金属和橡胶之间的连接。

[0008] 在橡胶对金属的粘结技术中使用的常见的交联剂是芳族亚硝基化合物,例如对二亚硝基苯。

[0009] 在其中应用橡胶对金属的粘结的许多领域中,存在许多机会来解决多种类型的问题,尤其包括粘结强度和耐久性,样品制备和粘合剂的施加容易性,单道涂层对两道涂层体系,降低的毒性和改进的环境性能。

[0010] 存在有用于橡胶对金属粘结的许多配方。例如,硅烷已经用作腐蚀抑制剂和作为橡胶对金属的粘结中的粘合促进剂。降低VOC(挥发性有机化合物)和降低成本,例如与在某些体系中用作粘合促进剂的钴盐有关的那些,是理想的,例如在下述美国专利申请公布号U.S. 2007/0056469A1和U.S. 2005/0079364A1和美国专利号6756079B2和U.S. 6409874中所述的。所述的具体的硅烷是在乙醇/水溶液中通常分别以1:3的比例一起使用的双

(三甲氧基丙基)胺和双(三乙氧基丙基)四硫化物。值得注意的是,这样在施加到金属上之前,硅烷或者单独地或者一起被水解。

[0011] Qinetiq Ltd. 的国际专利公布号 W02004/000851 公开了在良好控制程度下,硅烷水解的方法。在水和催化剂存在下,在溶液中进行该方法。Lord Corporation 的国际 (PCT) 专利公布号 W02004/078867 公开了单道涂层的溶剂基粘合剂,它被设计用于粘结含烷氧基硅烷/氨基甲酸酯加合物和氯化聚合物的热塑性弹性体。在这一专利文献内公开了合成方法和配方。Lord Corporation 的美国专利号 4031120 公开了含异氰酸酯官能的有机基硅烷,结合有多异氰酸酯和芳族亚硝基化合物的组合物。所得体系被描述为一道涂层粘合剂,用于将多种弹性体材料粘结到金属和其他基底上。

[0012] 一般地,希望在硫化步骤,如压塑、传递模塑、注塑和例如采用蒸汽或热空气的高压釜加热的过程中,实现粘结。例如,可将半固体橡胶注射入模具内。半固体橡胶然后交联成完全固化的橡胶,并同时形成与基底的粘结头。

[0013] 对固化体系的某些要求是所需的。这包括,加工的容易性,稳定性(例如避免沉降),施加的容易性,快速干燥(以便允许在没有结垢的情况下处理),良好的润湿性能和良好的固化强度。应当独立于所应用的弹性体(橡胶)的类型以及也独立于基底的类型,而实现固化。将意识到的是,一些橡胶是经共混的材料,因此希望采用这种经共混的材料实现良好的固化。在各种工艺参数下实现合适地一致的固化。耐久性也是所需的。例如,橡胶/金属接合点在相对高的机械应力下,例如在高压下,和即使暴露于侵蚀性气氛,例如热的液体,例如油下,也应当耐久。

[0014] 尽管存在这些现有技术,仍希望提供将聚合物基底粘结到金属基底上的化合物和组合物,它弥补一些或所有的已知缺陷和/或提供已有技术的替代,以便消费者具有更多的从中选择的可能性。

发明内容

[0015] 概述

[0016] 本发明提供了适合于在橡胶对金属的粘结中使用的化合物。

[0017] 在第一方面中,提供一种化合物,它包含:

[0018] a) 至少一个烷氧基硅烷结构部分;和

[0019] b) 选自芳族亚硝基或芳族亚硝基前体及其组合的至少一个结构部分。

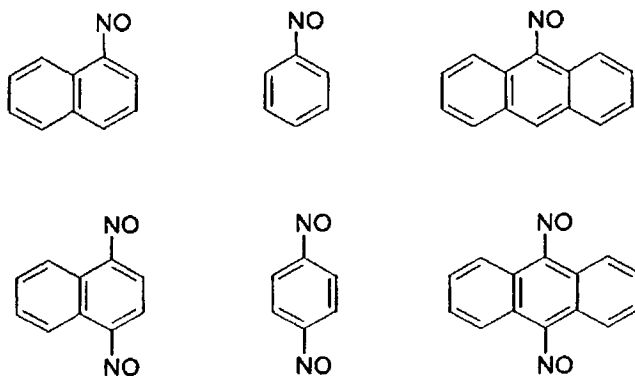
[0020] 该化合物可包含:

[0021] a) 至少一个烷氧基硅烷结构部分;和

[0022] b) 选自亚硝基苯或亚硝基苯前体及其组合的至少一个结构部分。

[0023] 在本说明书上下文内,术语“芳族亚硝基结构部分”是指具有至少一个亚硝基的芳族结构部分。类似地,术语“芳族亚硝基前体结构部分”是指能转化成具有至少一个亚硝基的芳族亚硝基结构部分的任何化合物。术语“芳族”包括稠合和非稠合芳环二者。例如,以下详细地列出了本发明包括的稠合和非稠合芳族亚硝基结构部分的非限制性选择:

[0024]



[0025] 如本领域技术人员将意识到的那样,以上公开的亚硝基结构可任选地被取代一次或多次,例如被 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 环烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_6-C_{20} 芳烷基、 C_6-C_{20} 烷芳基、 C_6-C_{20} 芳胺、 C_6-C_{20} 芳基亚硝基、氰基、氨基、羟基、卤素及其组合中的至少一种取代一次或多次。这样的取代是可能的,条件是没有干扰组合物的有效粘结或固化。

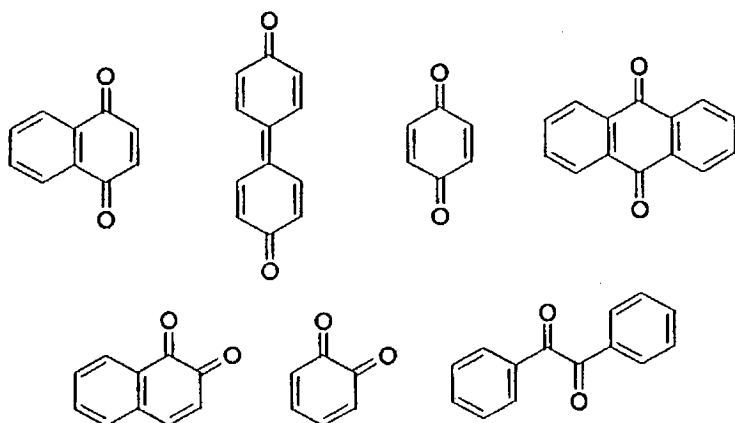
[0026] 这样的化合物辅助橡胶对金属的粘结头的形成。它们可在橡胶和金属的界面处容易地施加,且辅助在固化工艺过程中坚固和耐久的粘结头的逐渐形成。

[0027] 如此所述的化合物和配方可导致许多优点。例如,可配制单组分粘合剂体系。使用方便和常规的技术,例如喷涂或浸涂,以单一步骤容易地将这样的体系施加到基底上。与常规的二亚硝基苯配方相比,如此提供的化合物和配方可具有降低的毒性。如此提供的化合物和配方还可实现优异的粘结头强度。例如,在测定本发明组合物的粘结头强度的橡胶对金属的粘结试验中,可观察到 85-100% 的橡胶破坏。在许多实施例中,观察到 100% 的橡胶破坏。另外,本发明的经固化的组合物显示出耐热水性和耐溶剂性。橡胶破坏涉及在粘结头破坏之前橡胶的破坏。也就是说,粘结头的强度大于橡胶基底。

[0028] 与常规体系相对照,本发明的粘合剂体系可在硫化和粘结头形成之前施加到未硫化的橡胶(不同于金属)上,和当随后硫化时,产生粘结头。这意味着可将粘合剂体系施加到或者橡胶或者金属基底上。常规的体系若按照这一方式施加,则不形成粘结头。

[0029] 芳族亚硝基前体结构部分可包括任何芳族肟,芳族二肟及其组合。例如,芳族亚硝基前体结构部分可以是选自下述的化合物的单肟或二肟:

[0030]



[0031] 如本领域技术人员将意识到的是,以上公开的二酮结构可任选地被取代一次或多次,例如被 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 环烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_6-C_{20} 芳烷基、 C_6-C_{20} 烷芳基、 C_6-C_{20} 芳胺、 C_6-C_{20} 芳基亚硝基、氰基、氨基、羟基、卤素及其组合中的至少一种取代一次或多次。这样

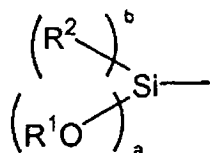
的取代是可能的,条件是没有干扰组合物的有效粘结或固化,例如干扰芳族亚硝基化合物的就地生成。

[0032] 本发明化合物中的芳族亚硝基结构部分可包括亚硝基苯结构部分。亚硝基苯结构部分可以是单亚硝基苯、二亚硝基苯或其组合。类似地,本发明组合物中的芳族亚硝基前体结构部分可包括亚硝基苯结构部分的前体。亚硝基苯前体可以是单亚硝基苯前体、二亚硝基苯前体或其组合。将意识到的是,亚硝基苯前体可就地形成亚硝基苯结构。亚硝基苯前体可以是醌二肟或醌肟中的至少一种。已发现这些结构辅助所需的粘结头的形成。

[0033] 如本领域技术人员将意识到的是,提到亚硝基苯和亚硝基苯前体结构部分包括可任选地被 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 环烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_6-C_{20} 芳烷基、 C_6-C_{20} 烷芳基、 C_6-C_{20} 芳胺、 C_6-C_{20} 芳基亚硝基、氰基、氨基、羟基、卤素及其组合中的至少一种取代一次或多次的亚硝基苯和亚硝基苯前体结构部分。这样的取代是可能的,条件是没有干扰组合物的有效粘结或固化。例如,条件是没有干扰亚硝基苯结构部分的就地生成。

[0034] 硅烷结构部分可以具有下述结构:

[0035]



[0036] 其中“a”可以是 1-3,和“b”可以是 0-2,但若 $a = 3$,则 $b = 0$;或者若 $a = 2$,则 $b = 1$;以便存在至少一个烷氧基;

[0037] R^1 可选自 H、 C_1-C_{24} 烷基、 C_3-C_{24} 酰基,优选 C_1-C_4 烷基;

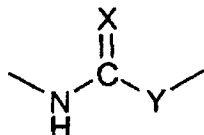
[0038] 其中若 $a \geq 1$,则至少一个 R^1 不是氢;和

[0039] R^2 可选自 C_1-C_{24} 烷基和 C_3-C_{24} 酰基,优选 C_1-C_4 烷基。

[0040] 在一个实施方案中,a 为 3,和 R^1 是 C_1-C_{24} 烷基。 R^1 可以是 C_1-C_4 烷基,和 a 可以是 3。

[0041] 所述化合物可以是衍生自异氰酸酯或异硫氰酸酯和活性氢化合物,例如 $-NH_x$ (其中 $x = 1$ 或 2)、 $-SH$ 或 $-OH$ 的反应产物。按照这一方式,如此所述的化合物应当含有由以下描述的至少一个连接基团:

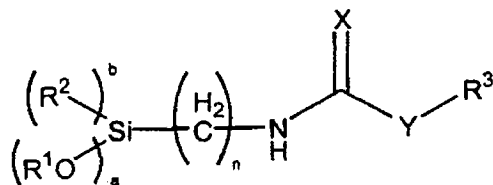
[0042]



[0043] 其中 X 可以是 S 或 O,和 Y 包括 $-NH_x$ (其中 $x = 1$ 或 2)、 $-S$ 或 $-O$ 。

[0044] 这些化合物的通式结构如下所示:

[0045]



[0046] 其中“a”可以是 1-3,和“b”可以是 0-2;但若 $a = 3$,则 $b = 0$;

[0047] 或者若 $a = 2$, 则 $b = 1$; 以便存在至少一个烷氧基;

[0048] R^1 可选自 H 、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_3 - C_{24} 酰基, 优选 C_1 - C_4 烷基; 和其中若 $a \geq 1$, 则至少一个 R^1 不是氢; 和

[0049] R^2 可选自 C_1 - C_{24} 烷基和 C_3 - C_{24} 酰基, 优选 C_1 - C_4 烷基;

[0050] n 可以是 1-5;

[0051] X 可以是 O 或 S;

[0052] Y 可以是 $-O$ 、 $-S$ 或 $-NH_x$ (其中 $x = 1$ 或 2); 和

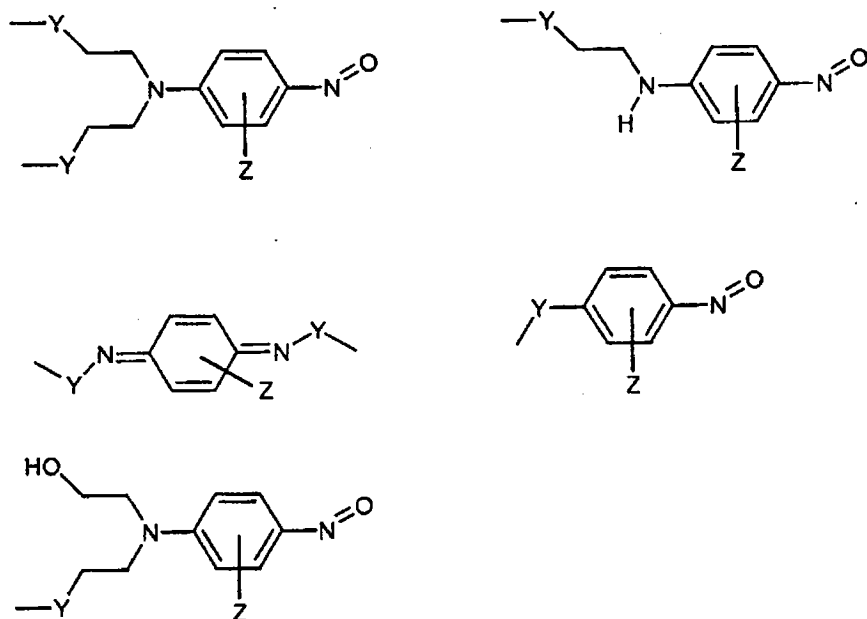
[0053] R^3 是含亚硝基苯、醌二肟或醌肟的结构部分。

[0054] R^3 可以是含此处定义的亚硝基芳族结构或亚硝基芳族结构前体的结构部分。

[0055] R^1 可选自 C_1 - C_{24} 烷基、 C_3 - C_{24} 酰基。 R^1 可选自 C_1 - C_{24} 烷基、 C_3 - C_{24} 酰基, 和“a”可以是 3。 X 可以是 O。 Y 可以是 O 或 $-NH_x$ (其中 $x = 1$)。 R^1 可选自 C_1 - C_4 烷基, X 可以是 O, 和“a”是 3。 R^1 可选自 C_1 - C_4 烷基, X 可以是 O, Y 可以是 O, 和“a”可以是 3。 R^1 可选自 C_1 - C_4 烷基, X 可以是 O, Y 可以是 $-NH_x$ (其中 $x = 1$), 和“a”可以是 3。 R^1 可选自 C_1 - C_4 烷基, X 可以是 O, Y 可以是 O, “a”可以是 3, 和 R^3 可以是含亚硝基苯的结构部分。

[0056] 显示通过“Y”的连接的 R^3 的结构可包括:

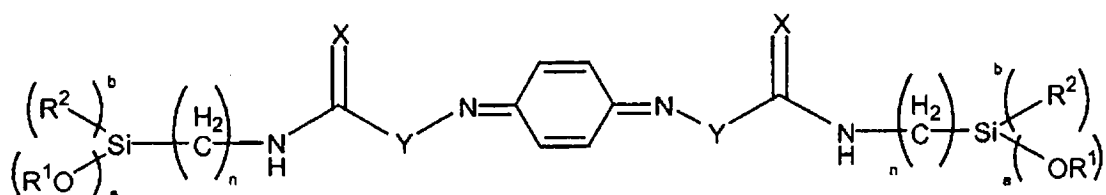
[0057]



[0058] 其中 Z 表示上述结构中的环可任选地被烷基、环烷基、烷氧基、芳烷基、烷芳基、芳胺、芳基亚硝基、氨基、羟基、卤素及其组合单取代、二取代、三取代或四取代, 和进一步其中在环的每一碳原子上, 所述取代基可以相同或者不同。这样的取代是可能的, 条件是没有干扰组合物的有效的粘结或固化。例如, 条件是没有干扰亚硝基苯化合物的就地生成。

[0059] 根据本发明的化合物可具有下述通式结构:

[0060]



[0061] 其中 n 可以是 1-5 ;

[0062] “a”可以是 1-3,和“b”可以是 0-2 ;“a”可以是 1-3,和“b”可以是 0-2 ;但若 a = 3,则 b = 0,或者若 a = 2,则 b = 1,以便存在至少一个烷氧基 ;

[0063] R^1 可选自 H 、 C_1 - C_{24} 烷基和 C_3 - C_{24} 酰基,优选 C_1 - C_4 烷基 ;和其中若 $a \geq 1$,则至少一个 R^1 不是氢 ;和

[0064] R^2 可选自 C_1 - C_{24} 烷基和 C_3 - C_{24} 酰基,优选 C_1 - C_4 烷基。

[0065] X 可以是 O 或 S ;

[0066] Y 可以是 -O、-S 或 $-NH_x$ (其中 $x = 1$ 或 2)。

[0067] R^1 可选自 C_1 - C_{24} 烷基、 C_3 - C_{24} 酰基。 R^1 可选自 C_1 - C_{24} 烷基、 C_3 - C_{24} 酰基,和“a”可以是 3。X 可以是 O。Y 可以是 O 或 $-NH_x$ (其中 $x = 1$)。 R^1 可选自 C_1 - C_4 烷基, X 可以是 O,和“a”是 3。 R^1 可选自 C_1 - C_4 烷基, X 可以是 O, Y 可以是 O,和“a”可以是 3。 R^1 可选自 C_1 - C_4 烷基, X 可以是 O, Y 可以是 $-NH_x$ (其中 $x = 1$),和“a”可以是 3。 R^1 可选自 C_1 - C_4 烷基, X 可以是 O, Y 可以是 O, n 可以是 3,和“a”可以是 3。

[0068] 在进一步的方面中,本发明提供低聚物型和共低聚物型化合物,它由包含下述结构部分的单体组成 :

[0069] a) 至少一个烷氧基硅烷结构部分 ;和

[0070] b) 选自芳族亚硝基或芳族亚硝基前体及其组合的至少一个结构部分,

[0071] 其中共低聚物型化合物由不同单体组成。

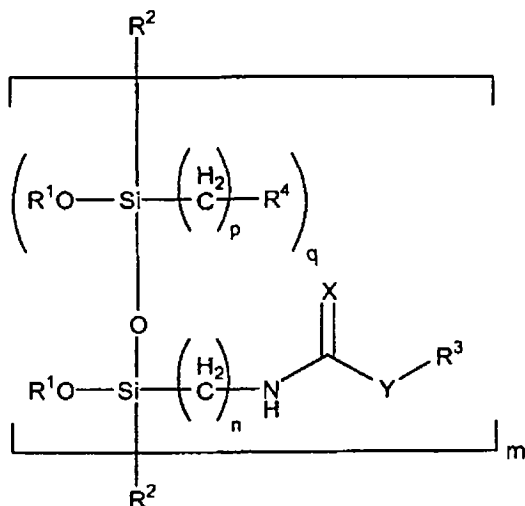
[0072] 低聚物型和共低聚物型化合物可由包含下述结构部分的单体组成 :

[0073] a) 至少一个烷氧基硅烷结构部分 ;和

[0074] b) 选自亚硝基苯或亚硝基苯前体及其组合的至少一个结构部分。

[0075] 这种低聚物型和共低聚物型化合物可具有下述通式 :

[0076]



[0077] 其中 m 可以是 1-100, n 可以是 1-5 ; p 可以是 1-5 ; q 可以是 0-50 ;和若 $q = 0$,则 $m \geq 2$;

[0078] R^1 可选自 H 、 C_1 - C_{24} 烷基、 C_3 - C_{24} 酰基,和优选 C_1 - C_4 烷基 ;

[0079] R^2 可选自 OR^1 、 C_1 - C_{24} 烷基和 C_3 - C_{24} 酰基,和其中若 $R^2 = OR^1$,则至少一个 R^1 不是氢 ;

[0080] R^4 可选自丙烯酸酯、醛、氨基、酸酐、叠氮化物、马来酰亚胺、羧酸根、磺酸根、环氧

化物、酯官能的、卤素、羟基、异氰酸酯或封端的异氰酸酯、硫官能的、乙烯基和烯炔官能的或聚合物型的结构；

[0081] X 可以是 O 或 S；

[0082] Y 可以是 -O、-S 或 $-\text{NH}_x$ (其中 $x = 1$ 或 2)；和

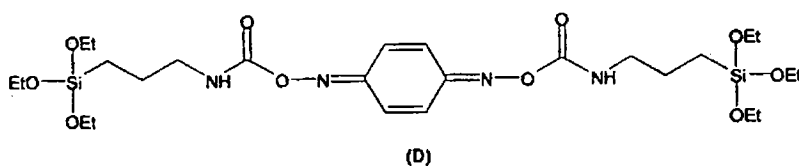
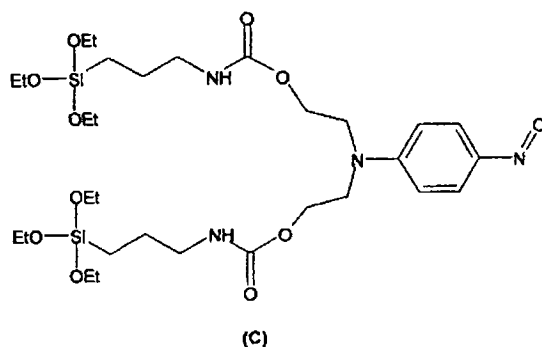
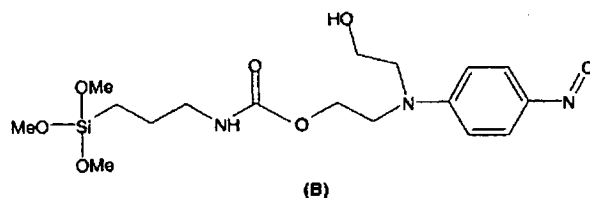
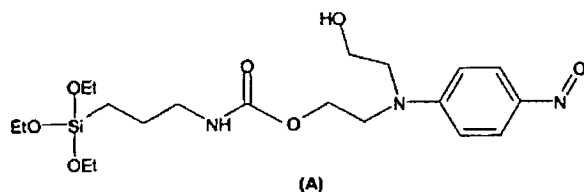
[0083] R^3 是含亚硝基苯、酞二肟或酞肟的结构部分。

[0084] R^3 可以是含此处定义的亚硝基芳族结构或亚硝基芳族结构前体的结构部分。

[0085] R^1 可选自 C_1 - C_{24} 烷基、 C_3 - C_{24} 酰基。 R^1 可选自 C_1 - C_{24} 烷基、 C_3 - C_{24} 酰基，和 R^2 可以是 OR^1 。X 可以是 O。Y 可以是 O 或 $-\text{NH}_x$ (其中 $x = 1$)。 R^1 可选自 C_1 - C_4 烷基，X 可以是 O，和 R^2 可以是 OR^1 。 R^1 可选自 C_1 - C_4 烷基，X 可以是 O，Y 可以是 O，和 R^2 可以是 OR^1 。 R^1 可选自 C_1 - C_4 烷基，X 可以是 O，Y 可以是 $-\text{NH}_x$ (其中 $x = 1$)，和 R^2 可以是 OR^1 。 R^1 可选自 C_1 - C_4 烷基，X 可以是 O，Y 可以是 O，n 可以是 3， R^2 可以是 OR^1 ，和 R^3 可以是含亚硝基苯的结构部分。 R^1 可选自 C_1 - C_4 烷基，X 可以是 O，Y 可以是 O，n 可以是 3， R^2 可以是 OR^1 ， R^3 可以是含亚硝基苯的结构部分，q 可以是 0，和 n 可以是 ≥ 2 。 R^1 可选自 C_1 - C_4 烷基，X 可以是 O，Y 可以是 O，n 可以是 3， R^2 可以是 OR^1 ， R^3 可以是含亚硝基苯的结构部分，q 可以是 0，m 可以是 ≥ 2 ，和 R^4 可以是乙烯基或酯。

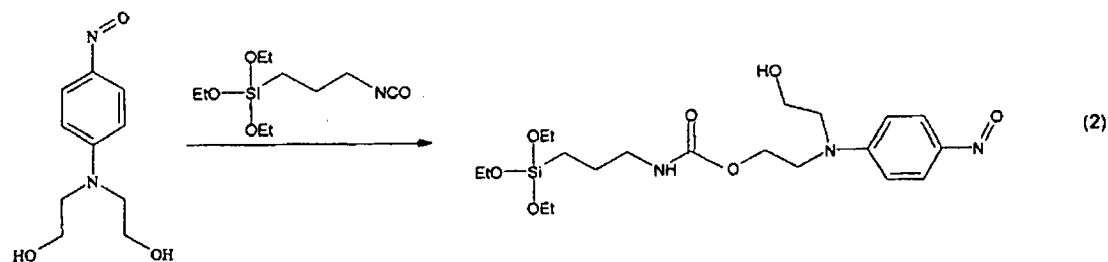
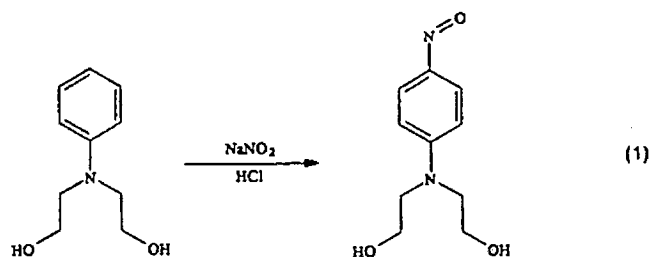
[0086] 本发明的化合物的具体实例包括下述：

[0087]



[0088] (A) 的合成的反应流程图如下 (所有化合物以类似方法制备)：

[0089]



[0090] 将意识到的是,可利用适量的一种或多种如此所述的化合物,配制适合于将金属粘结到橡胶上的组合物。

[0091] 因此,还提供用于将基底粘结在一起的组合物,其中该组合物包含:

[0092] (i) 包含下述结构部分的至少一种化合物:

[0093] a) 至少一个烷氧基硅烷结构部分;和

[0094] b) 选自芳族亚硝基或芳族亚硝基前体及其组合的至少一个结构部分;和

[0095] (ii) 该化合物的合适载剂。将意识到的是,可利用任何合适的载剂。希望载剂应当环境友好。这样的组合物适合于在将基底,例如金属基底,粘结到天然或合成橡胶中使用。

[0096] 所述用于将基底粘结在一起的组合物可包含:

[0097] (i) 包含下述结构部分的至少一种化合物

[0098] a) 至少一个烷氧基硅烷结构部分;和

[0099] b) 选自亚硝基苯或亚硝基苯前体及其组合的至少一个结构部分;和

[0100] (ii) 该化合物的合适载剂。

[0101] 包括所述至少一个烷氧基硅烷结构部分和所述选自芳族亚硝基或芳族亚硝基前体的至少一个结构部分的化合物的存在量可以是总组合物的 1-20% w/w。合适地,所述至少一个芳族亚硝基化合物前体的存在量可以是 1-15% w/w,例如 4-12% w/w。所述至少一个芳族亚硝基化合物前体的存在量可以为总组合物的 6% w/w。

[0102] 本发明的组合物可用于其中希望就地形成芳族亚硝基结构部分的任何应用。类似地,本发明的组合物可用于其中希望就地形成芳族二亚硝基结构部分的任何应用。将意识到的是,在这些组合物内,所述化合物可就地反应,以形成亚硝基苯结构部分。还考虑,所述化合物可就地反应,以形成二亚硝基苯结构部分。例如,对于尤其良好的粘结来说,可希望所述化合物就地反应,以形成对亚硝基苯酚结构部分。

[0103] 本发明的组合物可以是单组分组合物。本发明的组合物可以是双组分组合物。

[0104] 还提供将两个基底粘结在一起的方法,该方法包括将如此所述的组合物施加到所述基底中至少一个基底的粘结表面上并使得所述基底的粘结表面结合在一起。例如,第一

基底可由待粘结到另一基底上的天然或合成橡胶构造。另一或第二基底可以是金属基底。一般地,所述化合物中的烷氧基硅烷结构部分将固着到金属表面上。选自芳族亚硝基或芳族亚硝基前体的结构部分通常将变得固着到橡胶上。类似地,选自亚硝基苯或亚硝基苯前体的结构部分通常将变得固着到橡胶上。因此,所述分子的每一末端被官能化并辅助以坚固和耐久粘结头将所述材料粘结在一起。

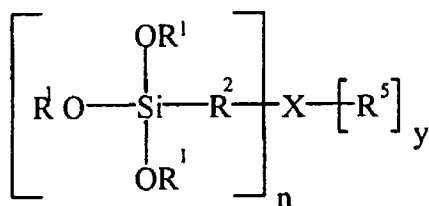
[0105] 因此,通过将未固化状态下的聚合物材料施加到涂覆有粘合剂组合物的金属上,并固化在其上的所述聚合物材料以将其粘结到所述金属上,从而可将涂覆有如此所述的粘合剂组合物的金属粘附到聚合物材料,例如橡胶组合物上。在橡胶聚合物材料的情况下,可在将橡胶固化的时间段内,借助加热和压力而硫化所述未固化的橡胶,从而导致将橡胶粘结到金属上。

[0106] 通过能与聚合物,尤其与聚合物链内具有链烯烃/烯丙基类官能度团的聚合物反应的亚硝基,实现对金属的这种粘结。例如,在聚合物链内的二烯烃或烯丙基类官能团。这一反应例如在亚硝基和橡胶材料之间产生多种交联点。据认为,本发明的材料减少了游离亚硝基,因为亚硝基在分子结构内。在亚硝基和硅烷的反应中,亚硝基与天然橡胶内的链烯烃官能团反应,同时硅烷与金属形成粘结头。

[0107] 已知二亚硝基苯在粘合剂配方中是非常有效的交联剂,和常常导致特征在于高的永久强度和高的耐侵蚀性介质的粘结头。然而,如果发生组合物随后的热处理,未反应的游离亚硝基材料,例如二亚硝基苯,可能引起继续硫化,从而导致不想要的粘结头脆化。对于不提供二亚硝基苯释放的本发明实施方案来说,可减轻后一问题,因为下述事实:亚硝基和硅烷的反应产物会不含游离亚硝基材料,例如二亚硝基苯,因此不会自由地经历进一步的硫化。降低与常规体系有关的危险也是重要的。

[0108] 可在本发明中应用硅烷的组合。例如,可在本发明的组合物内包括一种或多种额外的硅烷。这些硅烷一般具有下式:

[0109]



[0110] 其中:

[0111] n 为 1 或 2;

[0112] y = (2-n);

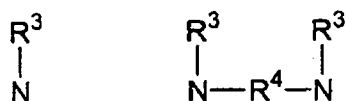
[0113] 每一 R¹ 可选自 C₁-C₂₄ 烷基或 C₂-C₂₄ 酰基;

[0114] 每一 R² 可选自 C₁-C₃₀ 脂族基团、取代的 C₃-C₃₀ 芳族基团或未取代的 C₃-C₃₀ 芳族基团;

[0115] R⁵ 可选自氢、C₁-C₁₀ 亚烷基、被一个或多个氨基取代的 C₁-C₁₀ 亚烷基、被一个或多个氨基取代的 C₂-C₁₀ 亚链烯基、C₆-C₁₀ 亚芳基或 C₇-C₂₀ 烷基亚芳基;

[0116] X 是任选的且是下述任一种:

[0117]



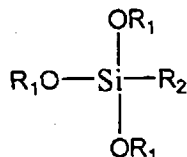
[0118] 其中每一 R^3 可选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 脂族基团或 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳族基团；和

[0119] R^4 可选自 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 脂族基团或 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳族基团；和

[0120] 其中若 $n = 1$, 则 R^3 和 R^5 中的至少一个不是氢。

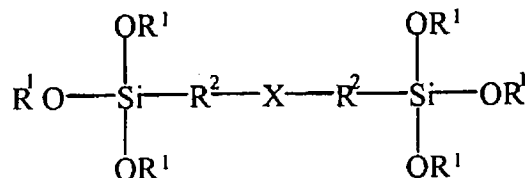
[0121] 在一个实施方案中, 存在 X。将意识到的是, 若 X 不存在, 则硅烷可具有下述通式：

[0122]



[0123] 优选的硅烷包括双甲硅烷基硅烷, 例如具有两个三取代的甲硅烷基的那些。取代基可个别地选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳氧基和 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 酰氧基。在本发明中使用的合适的双甲硅烷基硅烷包括：

[0124]



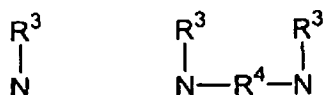
[0125] 其中：

[0126] 每一 R^1 可选自 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 烷基或 $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 酰基；

[0127] 每一 R^2 可选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 脂族基团或 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳族基团；

[0128] X 是任选的且是下述任一种：

[0129]

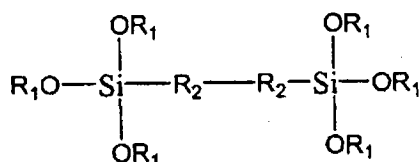


[0130] 其中每一 R^3 可选自氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 脂族基团或 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳族基团；和

[0131] R^4 可选自 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 脂族基团或 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳族基团。

[0132] 在一个实施方案中, 存在 X。如将意识到的是, 若 X 不存在, 则双硅烷可具有下述通式：

[0133]



[0134] 本发明包括的一些双甲硅烷基氨基硅烷的实例包括：双-(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、双-(三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、双-(三乙氧基甲硅烷基丙基)乙二胺、N-[2-(乙烯基苄基氨基)乙基]-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和氨基乙基-氨基丙基三甲氧基硅烷。可相对于本发明的化合物, 包括范围为 1 : 3-3 : 1 的这些额外的硅烷。这种混合可导致优异的橡胶对金属的粘结。

[0135] 特别地,除了亚硝基硅烷以外还包括氨基双(丙基三甲氧基硅烷)显著增强橡胶对金属的粘结头强度。据认为,氨基双(丙基三甲氧基硅烷)在配方内具有多重功能。这包括辅助成膜和“润湿”金属表面。

[0136] 硅烷的存在量可以是总组合物的 1-10% w/w。合适地,硅烷的存在量可以是 1-5% w/w,例如 1-3% w/w。硅烷的存在量可以是总组合物的 3% w/w。

[0137] 本发明与现有技术之间的显著区别是,在本发明中,硅烷可以“显著未水解”,这意味着它们以未水解状态利用。其产生是因为该材料可纯地和/或没有任何水存在的情况下施加。

[0138] 氨基硅烷和亚硝基硅烷可独立地水解和/或混合并水解,以形成最终的硅烷溶液。5%的水溶液通常足以有效地水解硅烷。或者,可将硅烷加入到纯的溶剂中,所述溶剂如接收时原样使用,而没有为了故意促进水解而添加水。

[0139] 一般地,施加到金属基底上的最终的硅烷溶液可在硅烷浓度和比例(氨基硅烷与亚硝基硅烷之比)方面在宽范围内变化,且仍然提供有益的结果。最终的溶液应当含有至少约 0.1% 体积的总硅烷浓度,即在最终溶液中氨基硅烷和亚硝基硅烷的组的浓度。硅烷浓度为约 0.1% - 约 10% 体积的溶液通常提供坚固的粘结而没有浪费有价值的硅烷。

[0140] 可通过使用如此所述的化合物和组合物,以硅烷溶液的最小浪费实现聚合物材料,例如橡胶组合物,和金属之间的优异的粘合。关于在粘合剂应用中它们的使用,本发明的组合物通常比传统的用于橡胶对金属粘结的粘合剂体系中存在的组合物薄,而没有丧失工艺性能特性。组合物的厚度可通过亚硝基和硅烷的反应产物的浓度决定,且范围为 0.1-12 微米,和更优选范围为 0.5-10 微米。

[0141] 许多不同的金属可用本发明所述的组合物处理,并可被粘结到聚合物材料上。这些金属包括,但不限于,锌和锌合金,例如锌-镍和锌-钴合金,具有含锌涂层的金属基底,钢,和尤其冷轧钢和碳钢,铝和铝合金,铜和铜合金,例如黄铜,以及锡和锡合金,包括具有含锡涂层的金属基底。

[0142] 详述

[0143] 在使用本发明中所述的方法进行橡胶对金属的粘结中涉及的橡胶组合物可进一步包括对于橡胶组合物常见的已知添加剂。这些包括增强炭黑;无活性的填料,例如碳酸钙、白垩、滑石、或金属氧化物;加速剂体系;硫化延迟剂;促进剂,例如氧化锌或硬脂酸;增塑剂,例如芳族、链烷属、环烷属和合成的矿物油;老化、光防护、臭氧防护、疲劳、着色和加工助剂;和硫。相对于 100 重量份橡胶组合物,通常这些添加剂的存在量可以是约 0.1 份 - 约 80 份。

[0144] 通常在 pH 范围为 3-7 内有效地发生水解,形成硅烷醇基,即 SiOH。在这一范围以上或以下的 pH 下,可通过其中硅烷醇自缩合形成硅氧烷的方法,发生硅烷的缩合。在这一方法过程中,相邻分子的羟基分子彼此反应,以消除水分子并形成含 -Si-O-Si-O-Si- 官能团的交联的硅氧烷结构。

[0145] 为了加速硅烷水解和抑制在水解步骤过程中的的硅烷缩合,硅烷溶液的 pH 可维持低于约 7,和优选在约 4-6.5 的温和酸性范围内(尤其对于双甲硅烷基氨基硅烷的水解来说)。这可通过添加一种或多种相容的酸来实现。例如,有机酸,例如乙酸、草酸、甲酸、丙酸,可加入到水解溶液中,以调节 pH。当需要时,也可使用氢氧化钠或其他相容的碱,以提高

硅烷溶液的 pH。一些硅烷当与水混合时,提供温和酸性的 pH 溶液,不可能需要 pH 调节来加速水解。相对于制备硅烷水解溶液所讨论的 pH 范围不应当与施加到金属基底上的最终硅烷溶液的 pH 相混淆。

[0146] 水解硅烷溶液可进一步包括一种或多种相容的溶剂。醇通常用于增溶和水解硅烷。合适的醇包括,但不限于,甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇和更长链的脂族醇。在经水解的硅烷溶液中水与溶剂之比(如施加到金属基底上那样,按体积计)可以是约 1 : 99-约 99 : 1,和优选 1 : 1-1 : 20。

[0147] 在施加硅烷溶液之前,可清洁待涂覆的金属表面,以允许更好的粘合。例如,用溶剂或碱性材料清洁。然后可通过多种方法,包括浸涂、喷涂、刷涂或擦拭溶液到金属上,进行施加。已经建议,为了改进橡胶粘合,在硫化之前,涂层保持部分交联。由于这一原因,通常在室温下空气干燥所述涂层,因为加热干燥可引起更高的交联度,其将导致在橡胶和金属表面之间更差的粘合。

[0148] 如下所述制备本发明的化合物:

具体实施方式

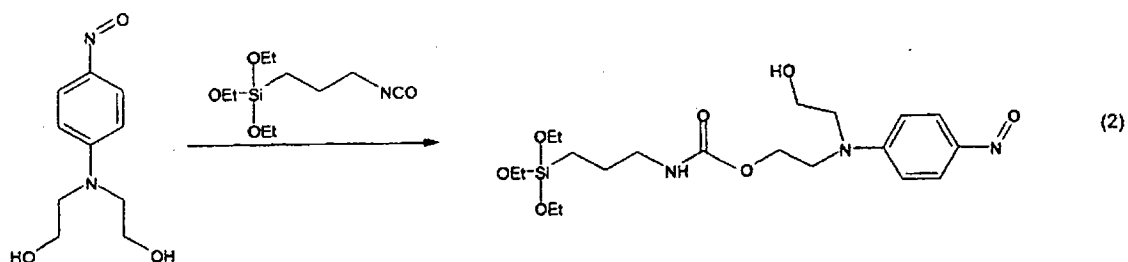
[0149] 实施例

[0150] 根据下述实验程序,和如上文所述反应流程图中所例示,合成化合物 A、B、C 和 D(上文)。

[0151] 根据 J. J. D' Amico, C. C. Tung 和 L. A. Walker, J. Am. Chem. Soc., 5957 (1959) 所述,进行反应 (1)(见上文)。

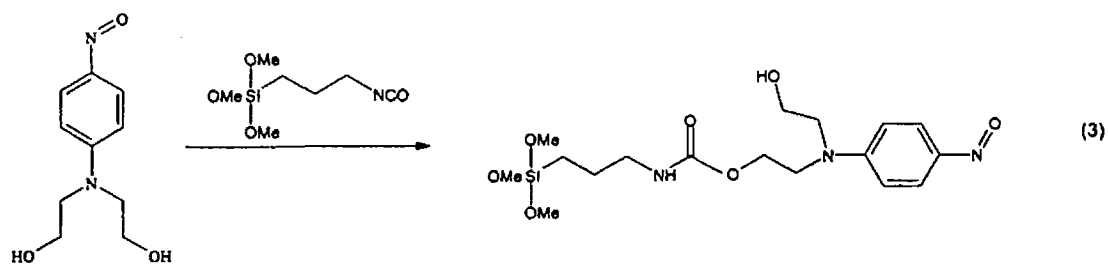
[0152] 反应 (2):在 50ml 圆底烧瓶中,在 10ml 无水 THF 内,将 γ -异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷 (GE Bayer Silicones A-1310) (2.35g, 9.5mmol) 溶剂化。用氮气冲洗反应烧瓶,并向其中装入 N, N-双-(2-羟乙基)-4-亚硝基-苯胺 (2g, 9.5mmol),接着装入催化量的二月桂酸二丁锡 (1.5 μ mol)。在氮气下,将反应回流额外 2 小时。使用红外光谱,监控异氰酸酯的消耗 (2275 cm^{-1})。在减压下除去溶剂,以定量的收率得到产物。

[0153]



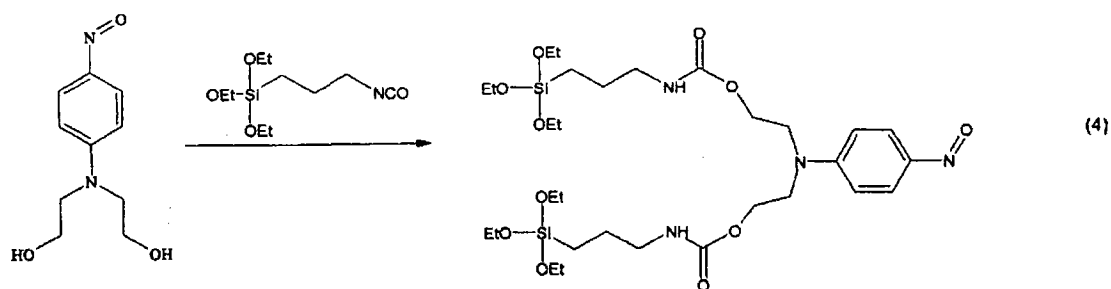
[0154] 反应 3:在 50ml 圆底烧瓶中,在 8ml 无水 THF 内,将 γ -异氰酸丙酯基三甲氧基硅烷 (ABCR GmbH) (1.5g, 7.3mmol) 溶剂化。用氮气冲洗反应烧瓶,并向其中装入 N, N-双-(2-羟乙基)-4-亚硝基-苯胺 (1.53g, 7.3mmol),接着装入催化量的二月桂酸二丁锡 (1 μ mol)。在氮气下,将反应回流额外 2 小时。使用红外光谱,监控异氰酸酯的消耗 (2275 cm^{-1})。在减压下除去溶剂,以定量的收率得到产物。

[0155]

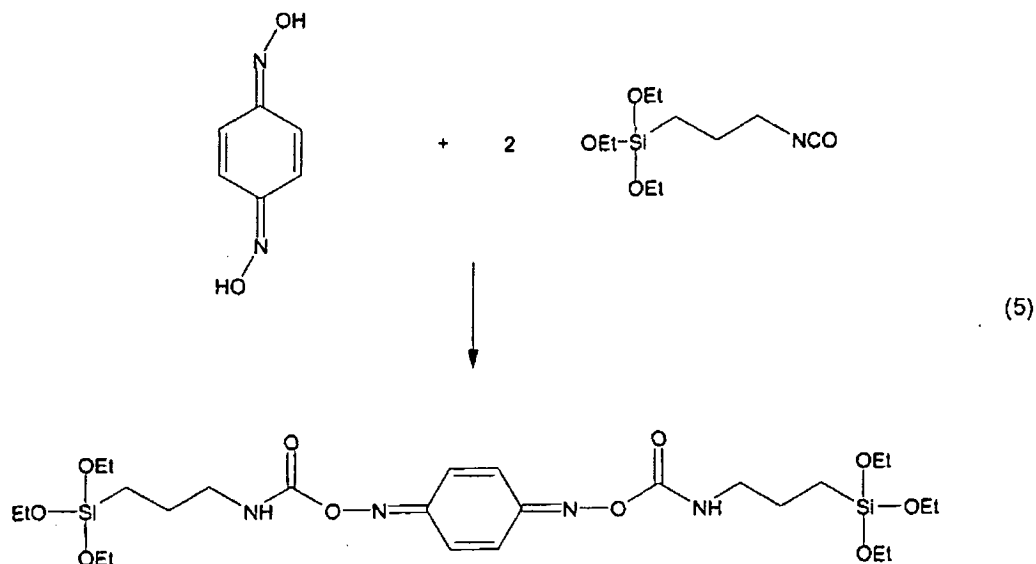


[0156] 反应 4: 在 50ml 圆底烧瓶中, 在 10ml 无水 THF 内, 将 γ -异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷 (GE Bayer Silicones A-1310) (2.35g, 9.5mmol) 溶剂化。用氮气冲洗反应烧瓶, 并向其中装入 N,N-双-(2-羟乙基)-4-亚硝基-苯胺 (1g, 4.75mmol), 接着装入催化量的二月桂酸二丁锡 ($1.5 \mu\text{mol}$)。在氮气下, 将反应回流额外 5 小时。使用红外光谱, 监控异氰酸酯的消耗 (2275cm^{-1})。在减压下除去溶剂, 以定量的收率得到产物。

[0157]



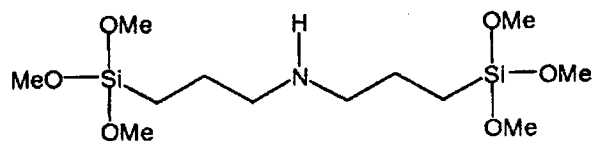
[0158]



[0159] 反应 5: 在 100ml 圆底烧瓶中, 在 30ml 无水 THF 内, 将 γ -异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷 (GE Bayer Silicones A-1310) (10.68g, 43.18mmol) 溶剂化。用氮气冲洗反应烧瓶, 并向其中装入对苯醌二肟 (Sigma-Aldrich) (3g, 21.72mmol), 接着装入催化量的二月桂酸二丁锡。在氮气下, 将反应回流额外 5 小时。使用红外光谱, 监控异氰酸酯的消耗 (2275cm^{-1})。在减压下除去溶剂, 以定量的收率得到产物。

[0160] 如下所述,制备包含本发明化合物的配方,其中化合物A至C是如以上在发明概述中列出的本发明的化合物。化合物E是双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺-可商购于Sigma Aldrich。化合物E具有下式:

[0161]



(E)

[0162] 天然橡胶组合物

[0163] 使用下述组成的天然橡胶,进行试验:

[0164]

成分	重量份
天然橡胶 ^(a)	100
氧化锌	3.5
硬脂酸	2
炭黑 ^(b)	40
环烷属油(低粘度) ^(c)	5
1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉 ^(d)	2
N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺 ^(e)	1
烃蜡 ^(f)	2
CBS ^(g)	0.7
硫	2.5

[0165] ^(a)NR SMR CV 60; ^(b)SRF N762 黑; ^(c)Oil Strukthene 410; ^(d)Flectol H; ^(e)Santoflex 13(HPPD); ^(f)Sunproof Improved Wax; ^(g)硫化促进剂,N-环己基-2-苯并噻唑。

[0166] EPDM 橡胶组合物

[0167] 使用下述组成的 EPDM 橡胶,进行试验:

[0168]

成分	重量份
乙烯-丙烯-亚乙基降冰片烯(7.8%二烯烃) ^(a)	25
乙烯-丙烯-亚乙基降冰片烯(9.0%二烯烃) ^(b)	72.5

乙烯-丙烯-二环戊二烯 (10.5%二烯烃) ^(c)	25
炭黑	70
氧化钙	10
硬脂酸	1
氧化锌	5
过氧化二枯基 ^(d)	3.75
聚乙二醇 ^(e)	4.5

[0169] ^(a)Buna EP G 3850 ; ^(b)Buna EP G 3963 ; ^(c)Trilene 65 ; ^(d)Dicup 40C ; ^(e)Carbowax 400。

[0170] 在天然橡胶对金属的粘结中所使用的组合物

[0171]

	组合物							
配制份数 wt%	1	2	3	4	5	6	7	8
A	5.25	5.25	5.49	5.49	5.56			5.36
B						5.56		
C							5.56	
D ^(a)	1.75	1.75	1.83	1.83	1.85	1.85	1.85	3.57
乙烯基三甲氧基硅烷								1.79
Hypalon 40s ^(b)	5.46							
Pergut ^(c)		5.46	1.17					
二甲苯 ^(d)	72.83	72.83	76.14					
异丙醇 ^(d)	14.71	14.71	15.37	91.58				
乙醇:水 ^(e)					92.59	92.59	92.59	89.28
乙酸				1.10				
% 橡胶破坏	90	100	100	85	100	98	98	98

[0172] ^(a)双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺 ; ^(b)氯磺化聚乙烯 (DuPont Performance Elastomers) ; ^(c)氯化天然橡胶 (Bayer Material Science) ; ^(d)如接收时原样使用 ; ^(e)用乙酸调节到 pH 4-5 的乙醇:水 (95 : 5)。

[0173] 在 EPDM 橡胶对金属的粘结中所使用的组合物

[0174]

	组合物	
配制份数 wt%	9	10
Hypalon 40S ^(a)	7.33	7.14
二甲苯 ^(b)	66.02	64.29
Aerosil 200 ^(c)	1.22	1.79
Heucophos ZPA ^(d)	3.67	5.36
GP205 ^(e)	9.78	14.28
Elaztobond A250 ^(f)	3.67	-
D	8.31	7.14
% 橡胶破坏	100	100

[0175] ^(a) 氯磺化聚乙烯 (DuPont Performance Elastomers) ; ^(b) 如接收时原样使用 ; ^(c) 亲水的热解法二氧化硅 ; ^(d) 磷酸铝锌水合物 ; ^(e) N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺 ; ^(f) 甲阶酚醛树脂。

[0176] 测试

[0177] 为了评估本发明粘合剂体系在将橡胶粘结到金属表面上的效力,根据调节到 45 度角的 ASTM 429-B 标准,进行一系列试验。用所述粘合剂涂覆金属基底 (2.54cm(1 英寸) 宽,10.16cm(4 英寸) 长的面板或试件),并在硫化工艺中将其粘附到天然橡胶上。天然橡胶组合物是在配方表中列出的硫固化的组合物。

[0178] 金属基底在自动化含水碱性清洁剂中超声清洁,用去离子水清洗,和用热空气吹干。基底也可以使用合适的磨蚀剂喷砂处理。

[0179] 在施加粘合剂之前,遮盖金属试件两端上的 2.54cm(1 英寸) 长和 2.54cm 宽 (1 英寸),以防止该区域可用于粘结到橡胶上,留下 2.54cm(1 英寸) 宽和 5.08cm(2 英寸) 长的中心区域以供粘结到橡胶上。

[0180] 在本发明的粘结操作中,优选在清洁基底之后,通过浸涂、喷涂或刷涂方法,将组合物施加到金属基底上,以确保均匀的覆盖率。

[0181] 可在环境条件下,亦即室温下,进行干燥。可通过加热、强制空气或二者,提高溶剂的蒸发速率。

[0182] 然后,将未固化橡胶层置于每一试件上,并在标准的液压硫化压机内固化以橡胶固化曲线所规定的时间段。在本发明的粘结工艺中使用的天然橡胶的情况下,橡胶在 150℃ 下,在 20-30 吨的压力下固化 20 分钟,以确保待被粘结的表面和粘合剂的紧密接触。

[0183] 在固化之后,将经粘结的样品在室温下老化 24 小时,之后进行测试,和标注撕裂图案。通过 45 度角改进的 ASTM 429-B 标准,使用 Instron 试验设备 (Instron 测试仪,型号 5500R),在 50mm/min 的稳态负载速率下,测试每一样品,直到分离完全。

[0184] “橡胶覆盖率”是在剥离测试之后,在粘结的金属基底上残留的橡胶百分数。100% 橡胶破坏是指橡胶完全破坏,而没有橡胶部分从金属表面上剥离掉 (和相当于 100% 橡胶破坏)。

[0185] 一般地,希望在金属对橡胶的粘结头破坏之前橡胶基底破坏。采用以上列出的某些配方,实现了该结果。

[0186] 当本文关于本发明而使用时的措辞“含、包含”和措辞“具有 / 包括”用于说明存在所述的特征、整数、步骤或组分,但不排除一种或多种其他特征、整数、步骤、部分或其组的存在或添加。

[0187] 应意识到的是,为了清楚起见在单独的实施方案上下文中描述的本发明的某些特征也可在单一的实施方案中组合提供。相反,为了简短起见在单一实施方案上下文中描述的本发明的各种特征也可单独或以任何合适的子组合形式提供。