



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90108117.5

[51] Int.Cl⁵

C09J111/00

[43] 公开日 1992 年 4 月 8 日

[22] 申请日 90.9.28

[71] 申请人 华南理工大学

地址 510641 广东省广州市天河区王山

[72] 发明人 陈炳泉 曾道南 白乃斌 江晓兰
林沛坚 叶美萍 王小琼 雷永明

[74] 专利代理机构 华南理工大学专利事务所

代理人 盛佩珍

说明书页数: 4

附图页数:

[54] 发明名称 冷粘鞋用胶粘剂的力化学合成法

[57] 摘要

本法属于与传统的溶液法截然不同的“无溶剂”法合成冷粘鞋用 MMA—CR 粘合剂制备技术。发明人在小、中试基础上完成了投产试验,突破了如何控制力化学反应温度和防止焦烧的难点,开创了用力化学合成 MMA—CR 胶粘剂的先例。选用 Z 型叶片混合器为力化学反应器,反应温度为 20℃~40℃,反应时间为 50 分钟~90 分钟。有效地克服了“溶液法”制造技术中存在的污染环境、溶剂损耗大、能耗大、生产率低等问题。

权 利 要 求 书

1、以氯丁橡胶 (C R)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、引发剂、终止剂、稳定剂为原料的冷粘鞋用胶粘剂的力化学合成法，其特征在于采用机械引发 C R 分子键产生大自由基合成接枝共聚物的合成方法，其力化学反应温度控制在 $20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 范围内，力化学反应时间为 $50 \sim 90$ 分钟。

2、根据权利要求 1 所述的冷粘鞋用胶粘剂的力化学合成法，其特征在于本发明产生机械引发的力化学反应器是选用 Z 型叶片混合器，其叶片的转速为 $40 \sim 60$ 转/分。

冷粘鞋用胶粘剂的力化学合成法

本发明是一种冷粘鞋用胶粘剂的力化学合成法，它属于涉及力化学合成冷粘鞋用甲基丙烯酸甲酯接枝氯丁胶（MMA—CR）粘合剂制备技术。

目前国内冷粘工艺中主要使用甲基丙烯酸甲酯接枝氯丁胶粘合剂。制造冷粘鞋用MMA—CR粘合剂，当前国内外都采用“溶液法”生产，溶液法即为湿法工艺，它存在着如下缺点：

1、湿法工艺所选用的有利于接枝反应的溶剂，多数是毒性较大的有机溶剂。这对开发低毒或微毒的冷粘鞋用胶粘剂带来困难。

2、在高温下进行接枝反应过程中逸出的溶剂污染环境。

3、由于“溶剂效应”降低反应速度，使接枝反应时间长达6～8小时，能耗大，生产率低。

“聚合物力化学”是七十年代就形成的新兴学科。近年来，人们根据聚合物力化学原理，利用橡胶和塑料的机械设备，如开炼机、密炼机、挤出机、捏和机等设备，通过力化学反应开发具有功能性的高分子材料。但是，氯丁橡胶（CR）是分子结构规整性高并带有极性氯原子的结晶型橡胶，故CR分子间内聚力大。由于CR分子间内聚力大是众所周知的，分子内摩擦会产生大量的热量，在短时间内即产生高温，因此，CR在塑炼、混炼等加工过程易焦烧，几乎形成本领域技术人员中的偏见，但这个问题在溶液法接枝过程中是不存在的。而力化学反应是靠机械引发产生CR大分子自由基进而发生接枝反应，温度控制

稍有不当地极易焦烧，发明人在小、中试基础上完成了投产试验，突破了如何控制力化学反应温度和防止焦烧的难点，开创了用力化学合成 MMA—CR 胶粘剂的先例。

本发明的目的在于避免上述现有技术中的不足之处而提供一种与现有技术截然不同的“无溶剂”法，制备冷粘鞋用 MMA—CR 粘合剂。它是选用特定设备，使 MMA—CR 通过力化学反应合成接枝共聚物。从根本上克服湿法工艺存在的污染环境、溶剂损耗大、能耗大、生产率低等问题。

本发明的目的可通过如下措施来达到：

以氯丁橡胶 (CR)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、引发剂、终止剂、稳定剂为原料的冷粘鞋用胶粘剂的力化学合成法，它采用机械引发 CR 分子键产生大自由基合成接枝共聚物力化学反应过程和工艺条件如下：

- a、将氯丁橡胶 (CR) 投入附有控温装置的力化学反应器，加盖密封，在氮气保护下加入甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和引发剂；
- b、启动力化学反应器捏炼，其转速为 40~60 转/分，其反应温度控制在 20℃~40℃ 范围内，其反应时间为 50 分钟~90 分钟；
- c、加入终止剂和稳定剂，捏炼均匀即可出料；
- d、将物料投入盛有溶剂的打浆机中搅拌成均匀的液体即为冷粘鞋用 CR/MMA 粘合剂。

本发明所用的原材料与溶液法大致相同，发明人根据聚合物化学理论，聚合物在机械力作用下，当剪切力达到一定程度时，聚合物主链断裂，形成具有活性的自由基链的反应机理，改变了传统的、通过引发剂使 CR 分子链产生大自由基的溶液法，创造了通过机械引发使

C R 分子链产生大自由基的力化学合成法。并经过大量的研究和试验，克服了合成过程中易焦烧的问题，找出了力化学合成 M M A —— C R 接枝共聚物的温度范围。如果反应温度低于 20℃，不利于引发剂的热分解，如果反应温度超过 40℃，则产生焦烧现象，同时还确定了适当的反应时间。

本发明将结合如下实施例作进一步详述：

首先把 8 公斤日本 A —— 90 氯丁橡胶 (C R) 投入有效容量为 50 立升的 Z 型叶片混合器内，加盖密封，在氮气保护下加入 2.4 公斤甲基丙烯酸甲酯 (M M A) 和 24 克过氧化苯甲酰，然后启动 Z 型叶片混合器，在 Z 型叶片转速为 40~60 转/分的工况下捏炼，同时通过附带的控温装置将力化学反应温度控制在 $30 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 范围内，经过 90 分钟的捏炼即力化学反应后，加入 4 克对苯二酚和 160 克防老剂 264，捏炼均匀即可得到半成品，制成浅色的固体胶片(粒)，将此物料投入盛有 42.5 公斤工业级甲苯的打浆机内搅拌成均匀液体，即制成浅色透明的冷粘鞋用 C R / M M A 粘合剂。

本发明相比现有技术具有如下优点：

(1) 采用本发明从根本上解决了现有冷粘鞋用 M M A —— C R 粘合剂用溶液法制造技术中存在的污染环境、溶剂损耗大、能耗大、生产率低等问题。具体体现在：

- a、力化学合成反应不使用溶剂；
- b、力化学合成反应在 1.5 小时内完成，比溶液法提高生产率近五倍；
- c、作为改性剂的甲基丙烯酸甲酯 (M M A) 用量可降为氯丁橡胶 (C R) 的 30%，单体用量比溶液法减少一半。

(2) 力化学合成反应所得到的半成品为浅色的固体胶片 (粒)，

可作商品出售，运输方便，使用方便，用户可以随溶随用，可自由地选择溶剂，为开发低毒或微毒的冷粘鞋用接枝氯丁胶粘合剂创造条件。

(3) 采用本发明所制备的冷粘鞋用 M M A 接枝氯丁胶粘合剂的质量优于使用现有技术制备的同类产品，按 G B 7 1 2 6——8 6 规定的测试方法，剥离强度 $\geq 30 \text{ N/cm}$ ，比国家 GB7126——86 标准提高 50% 以上，它的粘合性能超过常用进口的同类产品水平。

(4) 力化学合成法可避免使用增粘树脂，既提高了粘合剂的透明度，又降低了产品的成本。