

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 5/12

C09J123/28

//C08L21: 00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96194888.4

[45] 授权公告日 2001 年 8 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1069103C

[22] 申请日 1996.6.14 [24] 颁证日 2001.5.2

[21] 申请号 96194888.4

[30] 优先权

[32] 1995.6.21 [33] US [31] 08/492,939

[86] 国际申请 PCT/US96/09890 1996.6.14

[87] 国际公布 WO97/00904 英 1997.1.9

[85] 进入国家阶段日期 1997.12.19

[73] 专利权人 洛德公司

地址 美国北卡罗来纳州

[72] 发明人 詹姆斯·B·德根

帕特里克·A·瓦伦 马克·A·魏

[56] 参考文献

DE4308528 1994.10.6

EP0295736 1988.12.21

US3936576 1976.2.3

WO94/28078 1994.12.8

审查员 85 F1

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 王维玉

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 水溶粘合剂组合物

[57] 摘要

一种水溶粘合剂组合物包括水分散性聚异氰酸酯、卤化聚烯烃弹性体的水分散液和固化剂。水溶粘合剂组合物的挥发性有机化合物排放少,并且可用于粘合可硫化的橡胶至各种基质上。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种在其上具有可硫化弹性橡胶部分的制品, 包括:
具有一个表面的基质;
5 与所说表面相邻的可硫化的弹性体橡胶层;
在所说基质与所说可硫化弹性体橡胶层之间并将它们粘合在一起的
粘合剂层, 所说的粘合剂包含:
水分散性聚异氰酸酯;
10 卤化聚烯烃弹性体的水分散液; 和
固化剂。

2. 根据权利要求1的制品, 其中所说的聚异氰酸酯为脂族或脂环族
聚异氰酸酯或其混合物。

3. 根据权利要求2的制品, 其中所说的聚异氰酸酯选自: 1, 4-
二异氰酸根合丁烷、1, 5-二异氰酸根合-2, 2-二甲基戊烷、
2, 2, 4-和2, 4, 4-三甲基-1, 6-二异氰酸根合己烷、1, 10-二异
15 氰酸根合癸烷、4, 4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、1, 6-六亚甲基二
异氰酸酯、1, 12-十二烷二异氰酸酯、环丁烷-1, 3-二异氰酸酯、环
20 己烷-1, 3-和/或1, 4-二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3, 3, 5-三甲
基-5-异氰酸根合甲基环己基(异佛尔酮或IPDI)。

4. 根据权利要求3的制品, 其中所说的聚异氰酸酯为1, 6-六亚甲
基二异氰酸酯。

5. 根据权利要求1的制品, 其中所说的卤化聚烯烃弹性体为氯磺酰
化聚乙烯。

6. 根据权利要求1的制品, 其中所说的基质包含玻璃纤维。

7. 根据权利要求1的制品, 其中所说的可硫化的弹性体橡胶选自:
天然橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、氯丁基橡胶、乙
烯-丙烯三元共聚物橡胶、丁二烯-丙烯腈橡胶、氯磺酰化聚乙烯橡胶、
聚氨酯橡胶、聚丙烯酸酯橡胶、乙烯-丙烯共聚物橡胶及其混合物。

8. 一种粘合可硫化弹性体橡胶至基质表面的方法，该方法包括：
向基质的表面上涂覆一种水溶粘合剂组合物，该粘合剂组合物包
含水分散性聚异氰酸酯、卤化聚烯烃弹性体的水分散液和固化剂；

使所述表面与涂有或未涂覆粘合剂的可硫化弹性体橡胶层的表面
接触；和

固化所述粘合剂和所述可硫化弹性体橡胶层，使所述基质和所述
可硫化弹性体橡胶粘连形成一体结构。

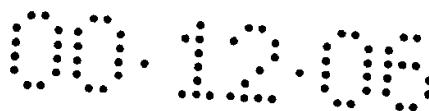
9. 一种用于粘合可硫化弹性体橡胶至基质表面的水溶粘合剂组
合物，该粘合剂包含：

水分散性聚异氰酸酯；

卤化聚烯烃弹性体的水分散液；和

固化剂。

10. 根据权利要求 9 的水溶粘合剂组合物，其中所说的卤化聚烯
烃弹性体为氯磺化聚乙烯，所说的固化剂为二亚硝基苯。



说明书

水溶粘合剂组合物

5

发明领域

本发明涉及粘合剂组合物，具体而言，涉及用于将弹性体层压至基质上的水溶粘合剂组合物。

发明背景

10

众所周知，各种粘合剂组合物可用于粘合可硫化弹性体橡胶至基质上，这些基质包括金属、陶瓷、玻璃和纺织基质。这些粘合剂组合物多数为溶剂基粘合剂。例如，U. S. 3, 830, 784 号专利描述了一种粘合剂组合物，包括聚碳亚硝基芳族化合物、在室温下或更高温度下具有活性的聚异氰酸酯以及含酸性卤元素聚合物。该组合物是这样产生的，将含酸性卤元素聚合物和芳族聚异氰酸酯溶解于有机溶剂中，将聚碳亚硝基芳族化合物分散于所形成的溶液中。形成的组合物贮存稳定，在基质与弹性体间于固化时形成强粘合键。

15

20

U. S. 3, 282, 883 号专利涉及一种粘合剂组合物，该组合物包括二亚硝基苯、氯磺化聚乙烯以及原甲氧基芳基二异氰酸酯。该组合物是通过将各组分溶解和/或分散于有机溶剂中而制得的。形成的组合物能长期稳定贮存而不会胶凝，并能粘合各种弹性体(包括已硫化的弹性体及未硫化的弹性体)或将它们粘合至固体基质上。该组合物具有的其它优点，包括其产生的粘合体具有高度耐环境性，例如，它对溶剂和腐蚀性水体系具有耐受性。

25

30

这些及其它溶剂基粘合剂组合物具有若干种所需的特性，如它们能将可硫化的弹性体粘合至各种基质上，具有优良的老化性能和耐气候性能，贮存寿命长，粘合强度高。但是，由于使用这种溶剂基体系可能导致与挥发性有机化合物(VOCs)排放相关的环境问题，提供水基粘合剂组合物是非常有益的。

35

在许多应用领域可采用各种水溶粘合剂组合物。然而，这些水基组合物多数可能具有一些缺陷，或其应用受到限制。制备水基体系所碰到的一个特殊问题是将聚异氰酸酯分散于水中的能力。一般说来，芳族聚异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯(TDI)、亚甲基二(苯基异氰酸酯)(MDI)等用于

溶剂基体系。但是，这些化合物基本上不与水混溶，难于分散在含水组合物中。

5 业已提出各种措施来增加聚异氰酸酯化合物在水中的分散性。但是，这样形成的分散液粘合强度低、贮存期短，并且在生产可硫化弹性体/基质制品和其它制品时具有其它缺陷。进而，这些组合物应用领域有限；例如，大多数这类组合物不能有效地将可硫化弹性体粘合至任一种基质上。

10 因此，人们仍希望能找到具有下述性能的粘合剂组合物，即它对可硫化弹性体橡胶与各种基质间具有良好的粘合强度，它是水基的，因而可消除或减少与挥发性有机化合物排放有关的环境问题。其优势还在于，这种水基组合物在组合物的粘合性能显著降低以前显示出适宜长的贮存期。

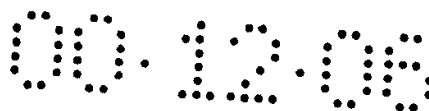
发明概述

15 本发明涉及可提供各种所需效能的水基组合物。本发明的水溶粘合剂组合物可用于粘合各种基质如金属、陶瓷、玻璃及纺织基质等至可硫化弹性体橡胶上。本发明的组合物提供了优良的粘合强度，其可与溶剂基粘合剂组合物表现出的性能相当或更胜一筹。此外，与溶剂基体系相比，本发明的水溶粘合剂组合物从环境的角度更易被接受。
20 本发明的水溶粘合剂组合物可大大降低挥发性有机化合物含量，从而显著减少挥发性有机化合物的排放。

25 本发明的水溶粘合剂组合物包括一种或多种水分散性聚异氰酸酯、一种卤化弹性体聚烯烃和一种固化剂。水分散性聚异氰酸酯在暴露于水环境后至少在约 24 小时内是基本稳定的。该组合物的聚异氰酸酯优选为脂族或脂环族聚异氰酸酯或其加合物。在本发明的特别优选实施方案中，水分散性异氰酸酯为基于 1,6-六亚甲基二异氰酸酯的包含异氰脲酸酯的聚异氰酸酯。

30 以组合物固体总重量计，粘合剂组合物中聚异氰酸酯的含量为约 5-55%，优选为约 25-35% (重量)。

35 为了提供或增进聚异氰酸酯的水分散性，可通过下述方法赋予聚异氰酸酯以亲水性，即对聚异氰酸酯结构进行化学改性，以在其上增加亲水基团，或者使聚异氰酸酯与外加的乳化剂混合，或者两种手段同时采用。优选采用向聚异氰酸酯中加入含非离子氧化乙烯单元的聚醚醇，而使聚异氰



酸酯具有亲水性。当使用外加乳化剂时，该乳化剂也优选为聚异氰酸酯与含非离子氧化乙烯单元的聚醚醇的反应产物。

5 在本发明水溶粘合剂组合物中存在的卤化聚烯烃弹性体为该组合物的水分散液。卤化聚烯烃弹性体优选为氯磺酰化聚烯烃，更优选氯磺酰化聚乙烯。以组合物固体总重量计，粘合剂组合物中卤化聚烯烃弹性体的含量为约 20-60%(重量)，优选为约 35-45%(重量)。

10 固化剂为一种即能固化粘合剂成分又能固化其上涂覆有粘合剂的可硫化弹性体橡胶的试剂。固化剂优选为亚硝基化合物。亚硝基化合物可以为芳烃，优选为二亚硝基苯。以组合物固体总重量计，粘合剂组合物中固化剂的含量为约 1-30%(重量)，优选为约 10-20%(重量)。

15 此外，在粘合剂组合物中也可以本领域中公知的比例，包含各种添加剂，如填料、分散助剂、粘度控制剂、除酸剂、涂料等。本发明粘合剂中总固体含量为约 5-60%，优选约 35-45%。

20 本发明的水溶粘合剂组合物与现有的粘合剂相比具有明显的优点。该粘合剂具有极大的适应性，能够粘合各种基质，包括金属、陶瓷、玻璃和有机基质。这种基质可使用本发明的水溶粘合剂组合物粘合至各种可硫化弹性体上。本发明的水溶粘合剂组合物特别适用于粘合玻璃纤维至丁二烯-丙烯腈橡胶。

25 本发明也包括一种用本发明的水溶粘合剂组合物将可硫化弹性体部分粘合至基质表面上而形成的制品，本发明还涉及粘合可硫化弹性体橡胶至基质表面上的方法。

发明详述

30 如上所述，本发明的水溶粘合剂组合物包含一种或多种水分散性聚异氰酸酯、一种卤化弹性体聚烯烃和一种固化剂。特别适宜的聚异氰酸酯为由式 $R(NCO)_n$ 表示的单体得到的那些异氰酸酯，其中 R 代表包含 4-18 个碳原子的脂族烃基，或 5-15 个碳原子的脂环族烃基，n 为 1-3。同样可以使用如下的聚异氰酸酯，其中 R 为包含 6-40 个碳原子的芳族烃基，或者为包含 7-40 个碳原子的芳代脂族烃基，只要如下所述，它们
35 能使芳族聚异氰酸酯在水中分散，当然，这种聚异氰酸酯并非优选。

同样适宜的聚异氰酸酯为含脲、缩二脲、聚氨酯、脲基甲酸酯、尿二酮、碳化二亚胺、恶二嗪三酮和异氰脲酸酯基团的加合物。这些加合物可以从现有技术中公知的聚异氰酸酯制备。同样，可以使用这些聚异氰酸酯和/或聚异氰酸酯加合物的混合物。

适宜的聚异氰酸酯单体的实例包括但不限于：1,4-二异氰酸根合丁烷、1,5-二异氰酸根合-2,2-二甲基戊烷、2,2,4-和2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、1,10-二异氰酸根合癸烷、4,4'-二异氰酸根合-二环己基甲烷、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,3-和/或1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(异佛尔酮或IPDI)、2,4-和/或2,6-六氢甲代亚苯基二异氰酸酯、六氢1,3-和/或1,4-亚苯基二异氰酸酯、全氢-2,4'-和/或-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,3-和/或1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-甲代亚苯基二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,4'-和/或-4,4'-二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯和通过对苯胺/甲醛缩合产物进行光气化反应得到的聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯。

在本发明的特别优选的实施方案中，水分散性异氰酸酯为基于1,6-六亚甲基二异氰酸酯的包含异氰酸脲酯的聚异氰酸酯。这些及其它适宜的聚异氰酸酯和其加合物，以及它们的合成方法可参见：U.S. 4,663,377；4,433,095；5,200,489和5,252,696，这些文献的所有内容引入本文以作参考。

本发明的水溶粘合剂组合物的聚异氰酸酯可以通过下述方法获得亲水性：使其与包含异氰酸酯活性基团的阳离子、阴离子和/或非离子化合物反应，或者使聚异氰酸酯与外加的乳化剂混合，或者两种手段同时采用。优选采用向聚异氰酸酯中加入含非离子聚氧化烯，优选氧化乙烯单元的聚醚醇而使聚异氰酸酯具有亲水性。当使用外加乳化剂时，乳化剂也优选为聚异氰酸酯与含非离子氧化乙烯单元的聚醚醇的反应产物。如上指出，合成这些和其它类型的聚异氰酸酯的方法及形成的亲水改性的聚异氰酸酯(这种改性聚异氰酸酯可以现场使用，或作为外加乳化剂使用，或者两种方法均可)在现有技术中已公开，例如，参见如上参考的文献：U.S. 4,663,377；5,200,489和5,252,696。

适宜的聚醚醇包括一价和多价（优选一价）起始物分子的烷氧基化物，它包含至少一个聚醚链，该聚醚链至少具有10个，通常为10-70个氧化乙烯单元；所说的起始物包括：甲醇、正丁醇、环己醇、3-甲基-3-羟甲基氧丁烷、苯酚、乙二醇、丙二醇、苯胺、三甲氧基丙烷或甘油。

5 在亲水改性聚异氰酸酯中的聚醚链通常具有至少10-70个氧化烯单元，该聚醚链或者为纯氧化乙烯链，或者该聚醚链为混合聚氧化烯链，其中，氧化烯单元包含至少约60%的氧化乙烯单元，最低限至少为10个这样的单元。参见U.S. 4,433,095和4,663,377。

10 本领域的技术人员将会认识到，可以采用各种公知的方法对聚异氰酸酯进行亲水改性。例如，为了减小聚异氰酸酯的粘度，脂环族聚异氰酸酯可与包含统计平均小于10个氧化乙烯单元的单官能的聚醚醇反应而使其改性，如U.S. 5,252,696所述。在本发明的实施方案中，优选聚异氰酸酯包括三聚1,6-二异氰酸根合己烷，选择性地包括二聚1,6-二异氰酸根合己烷。

15

基于六甲基二异氰酸酯的聚异氰酸酯加合物与低分子量的、单羟基官能的、由环氧乙烷制备的聚醚反应也可改善水分散性和亲水性，例如，参见如上参考的U.S. 5,200,489。在本发明的实施方案中，如上所述、优选包含聚异氰酸酯基团的水分散性聚异氰酸酯加合物与单羟基官能聚醚反应，其中氧化乙烯部分的分子量至少约为200-1000，整个聚醚的分子量为约200-1500。形成的亲水改性聚异氰酸酯和制备该聚异氰酸酯的方法参见如上参考的U.S. 5,200,489。

20

25 形成的聚异氰酸酯混合物的平均异氰酸酯官能度为1.8-6，异氰酸酯含量为约5.0-45%（重量），优选为约15.0-25.0%（重量），并包含约2-20%（重量）的设置在聚醚链内的氧化乙烯单元。本领域的技术人员将会认识到，这些性能可以根据产品所需特性以及具体起始反应物的数量与结构进行变化。

30 另外，包含离子基团或潜在离子基团的化合物也可用于使聚异氰酸酯亲水。这种用于向聚异氰酸酯提供亲水性的化合物可为阳离子化合物或阴离子化合物。阴离子基团的实例包括羧酸盐基团和磺酸盐基团。阳离子基团的实例包括季铵基团和铯基团。在其与聚异氰酸酯进行反应之前，反应过程中或反应之后，通过中和相应的潜在离子基团形成所述离子基团。当在形成改性聚异氰酸酯之前中和潜在离子基团时，离子基团被直接引入。

35

当形成预聚物后进行中和时，潜在离子基团被引入。下述文献描述了适宜的引入先前讨论过的羧酸基团、磺酸基团、铈和叔或季铵基团的化合物：U. S. 3, 479, 310、4, 108, 814、3, 419, 533 和 3, 412, 054，这些文献的所有内容均引入本文作参考。

5

进而，为了促进聚异氰酸酯的水分散性，可以使用公知的端封剂(粘连剂)和方法对聚异氰酸酯的 NCO 官能团进行部分或基本全部端封，如下述文献所述：U. S. 5, 296, 160、5, 157, 074 和 4, 098, 933，这些文献的所有内容均引入本文作参考。

10

除了前述的可以化学方式引入聚异氰酸酯的亲水改性剂外，也可以使用外加乳化剂，其可为阴离子型、阳离子型或非离子型。乳化剂优选包括一种脂族或脂环族聚异氰酸酯或聚异氰酸酯加合物，它们是通过前述任一种方法与非离子的含氧化烯优选氧化乙烯单元的聚醚醇进行反应

15

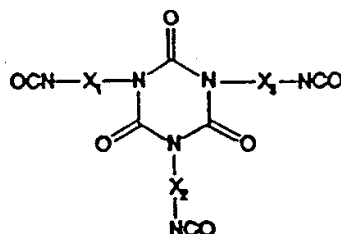
改性得到的。

进而，当如果并不特别需要分散稳定性，也可以不用乳化剂而采用高剪切混合机将聚异氰酸酯分散在水中，混合机的实例参见：GB1, 414, 930、1, 432, 112、1, 428, 907 及 DE2, 347, 299。低剪切混合机也可用于将聚异氰酸酯分散入水中，例如 U. S. 4, 742, 095 所描述的静子-转子动力混合机。

20

代表性亲水改性的聚异氰酸酯化合物可从 Bayer Inc. (Pittsburgh, Pennsylvania, 注册商标为 Desmodur DA) 购得。该化合物为一种水分散性的、无溶剂的聚异氰酸酯，它基于六亚甲基二异氰酸酯(HDI)，其 NCO 含量为 18.5-20.5%。该化合物为相应于下式的三异氰酸根合环烷基-异氰脲酸酯：

25



30

其中， X_1 、 X_2 和 X_3 分别代表相同的由 1, 6-六亚甲基二异氰酸酯除去异氰酸酯基团的烃基团。该化合物是通过如上所述的与聚醚醇进行的反应而亲水改性的。

35

以组合物固体总重量计，水溶粘合剂组合物中聚异氰酸酯化合物的含量为约 5-55%(重量)，优选为约 25-35%(重量)。聚异氰酸酯化合物的 NCO 含量为 15-25%。

5

本发明的水溶粘合剂组合物也包含一种卤化聚烯烃弹性体的水分散液。卤化聚烯烃基本上可为任一种天然或合成的卤化聚烯烃。用于卤化聚烯烃弹性体的卤素通常为氯或溴，虽然也可使用氟。卤素混合物也可使用，此时，含卤聚烯烃弹性体将具有多于一种类型的卤取代基。卤素的用量并不重要，它可低至约 3%(重量)，高至超过约 70%(重量)，这取决于原料弹性体或聚合物的性能。卤化聚烯烃和其制备方法在本领域中是公知的。

10

代表性卤化聚烯烃包括：氯化天然橡胶，含氯或含溴的合成橡胶包括聚氯丁二烯、氯化聚氯丁二烯、氯化聚丁二烯、六氯戊二烯、氯化丁二烯苯乙烯共聚物、氯化乙烯丙烯共聚物和乙烯/丙烯/非共轭双烯三元共聚物、氯化聚乙烯、氯磺酰化聚乙烯、溴化聚(2,3-二氯-1,3-丁二烯)、 α -氯丙烯腈与 2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚物、氯化聚(氯乙烯)等，包括这种含卤弹性体的混合物。因此，基本上任一种公知的天然和合成弹性体的含卤衍生物均可用于实施本发明，包括这种弹性体的混合物。

15

20

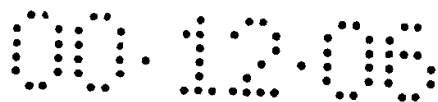
优选的卤化聚烯烃弹性体包括聚乙烯的氯磺酰化聚合物。这些化合物通常包含约 10-60%、优选约 15-45%的氯，约 0.1-5%、优选约 0.5-2.5%的硫。据信，大多数的氯沿着烃链取代，而硫与氯结合，作为磺酰氯基团结合至链上。取代据信是随机进行的，在优选的聚合物中，每 17 个碳原子平均约有 1 个氯磺酰基团。氯磺酰化聚乙烯聚合物可以各种等级商购，如密度、分子量等。这些聚合物可以单独使用或以其混合物使用。通常，氯磺酰化聚乙烯有超过 20 个碳原子，分子量超过 1000。U. S. 2, 405, 971 公开了一种制备氯磺酰化聚乙烯的方法，该文献的所有内容引入本文作参考。

25

30

卤化聚烯烃弹性体的水分散液(包括氯磺酰化聚烯烃的水分散液)可商购，生产这种水分散液的技术也是公知的。U. S. 3, 968, 067、4, 070, 825、4, 145, 816 和 4, 243, 566 公开了这些方法，这些文献的所有内容引入本文以作参考。通常，这些方法包括：将弹性体溶解于有机溶剂中，随后，借助表面活性剂形成水基分散液。残余的溶剂可

35



以通过例如蒸气汽提而除去。形成的水乳液可为酸性，表明在过程中除去了卤素和卤磺酰化基团。

特别优选的氯磺酰化聚乙烯弹性体的水分散液可从 Burke Palmeson(注册商标为 Hypalon 605)购得，它是一种氯磺酰化聚乙烯 Hypalon 48 的胶乳。这些内容在以下的实施例中将详细描述。

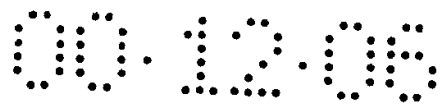
以组合物固体总重量计，本发明的水溶粘合剂组合物中卤化聚烯烃弹性体的含量为约 20-60%(重量)，优选为约 35-45%(重量)。

本发明的水溶粘合剂组合物也包括一种即能固化粘合剂成分又能固化涂覆有粘合剂的弹性体橡胶的固化剂。优选固化剂为亚硝基化合物。这种亚硝基化合物可为包含至少两个直接键合至非相邻环碳原子上的亚硝基的苯、萘、蒽、联苯等。更具体地说，这种亚硝基化合物为有 1-3 个包括稠芳香环的芳环的化合物，其包含 2-6 个直接键合至非相邻环碳原子上的亚硝基。本发明优选的亚硝基化合物为二亚硝基芳族化合物，特别是二亚硝基苯和二亚硝基萘，如间-或对-二亚硝基苯和间-或对-二亚硝基萘。芳环的环上氢原子可被烷基、烷氧基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、芳基氨基、芳基亚硝基、氨基、卤素等代替。芳环上的这些取代基对本发明亚硝基化合物的活性基本上没有影响。就目前所知，对取代基的特性没有特别限定，这些取代基可以为有机或无机取代基。因此，除非另有说明，本发明中所指亚硝基化合物包括取代和未取代的亚硝基化合物。

特别优选的亚硝基化合物为式 $(R)_m-Ar-(NO)_2$ 的化合物，其中 Ar 选自亚苯基和亚萘基；R 为一价有机基团，选自具有 1-20 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、芳基氨基及烷氧基，氨基或卤素；优选具有 1-8 个碳原子的烷基；m 为 0、1、2、3 或 4，优选为 0。

本发明中可采用各种多-C-亚硝基芳族化合物，包括 U. S. 2, 905, 582 所列出的那些，该文献引入本文以作参考。优选的二亚硝基化合物为间-和对-二亚硝基苯，而从经济上考虑，优选对二亚硝基苯。

适用于实施本发明的部分非限定的亚硝基化合物包括：间二亚硝基苯、对二亚硝基苯、间二亚硝基萘、对二亚硝基萘、2,5-二亚硝基对异丙基苯甲烷、2-甲基-1,4-二亚硝基苯、2-甲基-5-氯-1,4-二亚硝基苯、2-氟-1,4-二亚硝基苯、2-甲氧基-1,3-二亚硝基苯、



5-氯-1,3-二亚硝基苯、2-苄基-1,4-二亚硝基苯、2-环己基-1,4-二亚硝基苯及其混合物。特别优选的亚硝基化合物包括对二亚硝基苯和间二亚硝基苯。

5 以粘合剂组合物固体总重量计，水溶粘合剂组合物中亚硝基化合物的含量为约 1-30%(重量)，优选为约 10-20%(重量)。

10 各种添加剂如填料、分散助剂、粘度控制剂、除酸剂、涂料等可以本领域公知的比例加入粘合剂组合物中。从粘合剂应用角度出发，填料可增加粘度并使其它性能更理想。填料包括微细的基本惰性的固体物料，如碳黑、二氧化硅、二氧化钛(颜料级)和氧化锌。以粘合剂固体总重量计，例如，碳黑的用量可约为 1-30%(重量)，优选为约 15%(重量)。

15 本发明粘合剂的固体总重量为约 5-60%，优选约 35-45%。

通常，水溶粘合剂组合物以两部分存在，直至将粘合剂粘合至基质表面上。两部分均贮存稳定，通常其贮存期长达 1 年。

20 水溶粘合剂组合物的第一部分包括水分散性聚异氰酸酯。其它试剂可包括在该部分(为方便起见，以下称之为“A 部分”)中，包括但不限于：聚异氰酸酯粘度降低剂如碳酸亚丙酯、乙二醇的一或二烷基醚如以 Cellosolve™ 商标购得(即乙二醇单丁基醚)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等，它们均在现有技术中是公知的。

25 第二部分(“B 部分”)包括卤化聚烯烃弹性体的水分散液和固化剂。在其中可优选加入其它成分，如填料，即微细的基本惰性的固体物料如碳黑。另一种可优选加入的成分为除酸剂如氧化锌、氧化镁、亚磷酸二铅等。以粘合剂组合物固体总重量计，除酸剂的含量为约 1-10，优选为约 2-5%(重量)。这种试剂可提供耐热老化性。部分 B 也可包含一种分散剂，如木素磺酸盐包括作为碱性木质素单体单元的取代的苯基丙烷和水，其可以注册商标 Marasperse CBOS-4(Ligno Tech USA)购得，它有助于使粘合剂在基质表面上形成理想的均匀涂层。

30

35 上述粘合剂组合物与现有的粘合剂相比优点突出。本发明的粘合剂具有很大的适应性，能够粘合各种基质，包括金属、陶瓷、玻璃和有机基质。适宜的金属基质包括常规结构金属中的任一种，包括铁、钢(包括不锈



钢)、铅、铝、铜、黄铜、青铜、蒙乃尔合金、镍、锌等。有机基质包括：皮革及所有普通纺织材料如聚酯、聚酰胺、人造丝和棉织物以及帘线等。织物基质还包括玻璃纤维或长丝。纺织和/或玻璃纤维可为未涂覆的或例如用已知间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)涂料涂覆的，如 U.S. 5, 154, 975 所述。纺织和/或玻璃纤维在形成帘线或织物前可用适宜的涂料进行处理，或者对形成的帘线或织物进行涂覆。

可使用本发明的粘合剂组合物将这类基质粘合至各种可硫化弹性体上，弹性体包括天然橡胶；高和低硬度计级和油扩展型的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)；氯丁橡胶(G 和 W 型)；丁基橡胶；氯丁基橡胶；乙烯-丙烯三元共聚物橡胶；丁二烯-丙烯腈橡胶；氯磺酰化聚乙烯橡胶；聚氨酯橡胶；聚丙烯酸酯橡胶、乙烯-丙烯共聚物橡胶等。

使用时，将 A 部分和 B 部分合并，形成本发明的水溶粘合剂组合物。如上所述，聚异氰酸酯在含水环境中基本上是稳定的，优选至少稳定约 24 小时。因此，本发明的水溶粘合剂组合物在 A 部分与 B 部分合并后，即在水分散性聚异氰酸酯置于含水环境后(例如，在加入水分散液如水分散性卤化聚烯烃弹性体后)，本发明的水组合物的贮存期至少为 24 小时。

在将聚异氰酸酯加入水中后可形成二氧化碳和/或大分子，这是聚异氰酸酯与水反应的结果。这使得粘合剂组合物及复合结构中的孔隙度增加。因此，虽然本发明的组合物在 24 小时后具有良好的粘合性能，但据信，当 A 部分与 B 部分合并超过 24 小时后，在复合产物中通常会产生不太理想的破裂。此外，当置于有害的环境条件时，油、水等可能通过粘合剂组合物中的气眼侵入并渗透通过复合结构，因而有可能损害复合结构的性能。

在本发明中，虽然在 A 部分加入 B 部分后可能形成二氧化碳和/或大分子，但是，考虑到粘合剂组合物在至少 24 小时内的所需性能，这种形成的程度和/或速度均较小。因此，本文中术语“基本稳定”是指当聚异氰酸酯置于含水环境中时，二氧化碳、大分子的形成程度对于使用本发明的组合物形成的复合结构的粘合性能及破裂方式不会有显著有害的影响。聚异氰酸酯在分散于水中后具有稳定性，这是本发明粘合剂组合物的一个突出优点。目前已知的芳族聚异氰酸酯通常不能满足这一要求。

一般说来，在 A 部分与 B 部分合并后，再将粘合剂溶液通过例如喷涂、

浸涂、刷涂等方式涂覆在欲粘接表面的一面或两面上，通过干燥除去水和/或共溶剂或分散剂。粘合剂的用量可根据涂覆方法、欲涂覆的材料、在其上粘合的弹性体等变化。可在环境条件下，例如室温下进行干燥，或者通过加热或外来空气进行干燥，即在约 20-25℃至约 160℃和更高温度下进行干燥。室温干燥通常进行约 30-60 分钟，而在升高温度下进行干燥，时间约为 1-5 分钟。

通过将粘合剂涂料涂覆至可硫化弹性体上并固化弹性体可将粘合剂涂料基质粘合至弹性体上。弹性体的固化也引起粘合剂的固化，并将基质粘合至弹性体上。根据具体的弹性体，固化温度通常为约 240° F 至约 400° F，时间应当与所采用的温度相当。在相对低的温度如 240° F 下进行固化，时间可能长达几个小时，而在较高的温度下进行固化，时间可能仅需几分钟。对于大多数弹性体而言，一般的固化条件为约 288-320° F，时间为约 5-30 分钟。

两层或多层可粘合在一起形成多层结构。例如，一种粘合剂涂覆材料可夹在中间与外面的可硫化弹性体层粘合以形成复合多层结构。其它的粘合剂处理基质如织物背面也可被涂覆到多层结构的外表面。使用本发明的粘合剂可形成的代表性制品包括各种加强带，例如，用于汽车制造业和其它工业应用的同步带和蛇形带，也包括在外部硫化橡胶层间的玻璃纤维加强层，软管，空气弹簧等。

下述非限定实施例可进一步说明本发明。

实施例 1

水溶粘合剂组合物的制备

本发明代表性水溶粘合剂组合物按照下表 1 给出的组成进行制备。

表1

	材料	% TSC (%)	湿重 (%)	干重 (%)
A 部分	# 1 Desmodur DA	100.0	11.89%	28.37%
	# 2 碳酸亚丙酯	0.0	2.38%	
B 部分	# 3 Hypalon 605 胶乳	51.0	32.04%	39.01%
	# 4 Sterling NS	100.0	5.94%	14.18%
	# 5 DNB 湿饼	59.6	9.97%	14.18%
	# 6 Kadox 911-氧化锌	100.0	1.49%	3.55%
	# 7 Marasperse	100.0	0.30%	0.71%
	# 8 水	0.0	36.00%	-

5 A 部分是通过将聚异氰酸酯加至碳酸亚丙酯中形成其溶液而制成的。B 部分是这样制备的：借助表面活性剂 Marasperse (可从 Ligno Tech USA 购得) 分散固化剂二亚硝基苯碳黑 (Sterling NS, 购自 Cabot) 和氧化锌 (Kadox 911, 购自 Zinc Corp. of America)。将胶乳 (购自 Burke-Palmeson 注册商标为 Hypalon 605) (为胶乳颗粒在水中的悬浮液) 与分散混合物合并。
10 还加入附加水。

氯磺酰化聚乙烯 (Hypalon 605) 的物理性能包括：

15 颜色：白
总固体：50 %
比重：1.13
pH：2.5-6.5
粒径：<1.0 μ
表面张力：38 达因/cm
20 粘度：12 rpm 时, 200 cps LV#3

25 如上所述, Hypalon 605 为包含 Hypalon 48 的含水胶乳, 为购自 Burke-Palmeson 的氯磺酰化聚乙烯, 它包括约 43 % 的氯和约 1.0 % 的硫。

各种其它卤化聚烯烃弹性体的水分散液也可制备，并用作本发明水溶粘合剂组合物的成分。各种类型的含水氯磺酰化聚乙烯胶乳被用作卤化聚烯烃弹性体成分。胶乳包括各种氯磺酰化聚乙烯，其购自 Burke-Palmeson，包括 Hypalon 40 和 Hypalon45，及 CSM 450，Hypalon 45 胶乳来自 Sumitomo Seika of Japan。氯磺酰化聚乙烯的主要差异是氯和硫的总百分数。此外，也可制备二氯丁二烯均聚物的含水胶乳，并将其用作本发明水溶粘合剂组合物的成分。

实施例 2

对各种橡胶粘合强度的评价

由实施例 1 所述制备的水溶粘合剂组合物被用于粘合各种类型的橡胶至 RFL 处理的玻璃纤维帘线。所用的弹性体橡胶为：HNBR(氢化腈丁二烯橡胶)化合物(同时固化硫和过氧化物)，且 HNBR 包括 30%ZSC(二甲基丙烯酸锌接枝氢化腈丁二烯橡胶，其显示出优良的老化性能，购自 Zeon Chemicals, Inc. of Louisville, Kentucky，在下述文献中有述：“High Strength HNBR-The New Benchmark Elastomer for Automotive Synchronous and Serpentine Belts, by W. Bradford and M. Wood”)。

采用下列成分和条件：

基质： RFL 处理过的玻璃纤维帘线

弹性体： 1-硫固化 HNBR 化合物
2-过氧化物固化的 HNBR 化合物
3-HNBR/ZSC 化合物

固化时间： 1-17 分钟，320° F
2-48 分钟，320° F
3-39 分钟，320° F

将帘线浸渍于粘合剂池中，并将其在室温下干燥 30-45 分钟而涂覆帘线。然后，在 5 英寸×7 英寸的橡胶片上并排放置帘线，形成 1 英寸×5 英寸的帘线块。将最大的 6-1 英寸块放置在橡胶垫上，通过两根铝线分开。然后，将一片用粘合剂处理的尼龙放置在帘线的顶部，将整个垫子放

置在一个压制模中，在上述时间和温度下进行固化。成模后，将垫子在铝线间切割开，将每一块垫子置于适宜的环境中。

本发明组合物(样品A)的粘合强度与其它样品进行比较，它们是由溶剂基粘合剂制成的，从 Lord Corporation 以注册商标 Chemlok 233X (“CH233X”) 和 Chemlok 402X (“CH402X”) 购得。CH223X 和 CH402X 是按照 U. S. 3,830,784 制备的，包括氯磺酰化聚乙烯、芳族聚异氰酸酯、二亚硝基苯和有机溶剂。

帘线/织物块从橡胶块上拉伸，记录最大千克拉力和破裂方式，如表2所示。

表2

强性体	粘合剂	初始强度 (kgf-破裂)	在140℃7天后的强度(kgf-破裂)
-1 硫固化	CH233X	44.6-SR/RC	77.1-R/TR
	CH402X	50.1-R/SR	67.6-SB
	样品A	39.9-SR/RC	74.8-R/TR
-2 过氧化物固化	CH233X	21.8-SR/RC	26.8-SR
	CH402X	18.8-RC	15.9-RC
	样品A	34.5-SB	31.8-R/SB
-3 ZSC化合物	CH233X	20.0-RC	11.3-RC
	CH402X	20.8-RC	12.7-RC
	样品A	20.0-RC/SR	30.4-SB

破裂方式：SB-原料损坏/SR-斑点橡胶/R-橡胶/TR-薄橡胶/RC-胶浆橡胶

破裂方式包括下列各种：SB(原料损坏)；R(橡胶)；TR(薄橡胶)；SR(斑点橡胶)；RC(胶浆橡胶)。RC为最不优选的破裂方式，表明在橡胶/帘线复合体中最弱的结合是粘合剂与硫化弹性体间的结合。SB、R、TR和SR分别描述了在复合体在对粘合强度进行破坏性测试后，依然粘合在帘线上的橡胶量的变化程度。为了实现从最大橡胶保留到较小的橡胶保留，以下述方式描述破裂方式。SB通常为最优选的破裂方式，表明基质与可硫化橡胶间的粘合强度大于弹性体的极限拉伸强度，并

表明弹性体以突然方式损坏。R 和 TR 也用来描述破裂方式，并且表明，粘合强度等于弹性体的强度，但是，弹性体是以稳定速度内部断裂。SR 为较不理想的破裂方式，是指橡胶原料在复合体中的离散区域的破坏和粘合剂在复合体的其它区域中的破坏。橡胶破坏区域通常表现为当复合体进行破坏试验时粘附于帘线上橡胶的部分。

实施例 3

端封的脂族聚异氰酸酯和末端封的聚异氰酸酯的比较

本实施例对端封的脂族聚异氰酸酯和末端封的聚异氰酸酯的粘合性能进行了比较。按照实施例 1 所述过程制备包含末端封的聚异氰酸酯的粘合剂，并将其称为样品 A。而 Bayhydur 116（一种基于 HDI 的 MEK（甲基乙基酮）肟端封的脂族聚异氰酸酯，可从 Bayer, Inc. 商购）被用作样品 B。

结果示于表 3 和表 4。结果非常类似于加热老化后的情形，但包含端封化合物的粘合剂其初始强度和在 1 小时沸水中后的粘附性能有些低。据信，加热或添加催化剂可增强包含端封脂族基异氰酸酯的粘合剂的粘附性能至样品 A 的粘附性能。实施例 2 所述的相同的弹性体用于本实施例。

表 3

样品 A -- 20 份 Desmodur DA 和 Hypalon 605;
弹性体在 320 ° F 下，固化 T90 + 10 分钟。

强 性 体	HNBR 硫 固 化	HNBR 过 氧 化 物 固 化	HNBR 30% ZSC
初 始 强 度	39.9 kg f / 25 mm (SR / RC)	34.5 kg f / 25 mm (SB)	20.0 kg f / 25 mm (SR / RC)
加 热 老 化 后 (140 ° C 7 天@)	74.8 kg f / 25 mm (R / TR)	31.8 kg f / 25 mm (R / SB)	30.4 kg f / 25 mm (SB)
水 中 沸 腾 后 (100 ° C 1 小时@)	34.5 kg f / 25 mm (SR / RC)	34.5 kg f / 25 mm (SB)	20.0 kg f / 25 mm (RC / SR)

表4

样品B -- 20份Bayhydur 116 和 Hypalon 605;
弹性体在320°F下, 固化T90 + 10分钟。

强性体	HNBR 硫固化	HNBR 过氧化物固化	HNBR 30%ZSC
初始强度	18.6 kgf / 25 mm (RC)	31.8 kgf / 25 mm (SR/RC)	10.9 kgf / 25 mm (RC)
加热老化后 (140℃ 7天)	88.5 kgf / 25 mm (SB)	30.4 kgf / 25 mm (R/SR)	19.1 kgf / 25 mm (SB)
水中沸腾后 (100℃ 1小时)	19.1 kgf / 25 mm (SR/RC)	37.2 kgf / 25 mm (R/SR/RC)	8.6 kgf / 25 mm (RC)

5

实施例4

对不同含量的异氰酸酯和不同类型的卤化聚烯烃的弹性体的评价

本实施例对本发明具有不同含量的异氰酸酯和不同类型的卤化聚烯烃弹性体的组合物的粘附性能进行了评价。样品C用固定的异氰酸酯量为10份, 而实施例3的样品A的用量为20份。样品D包含二氯丁二烯作为卤化聚烯烃。样品E包含Hypalon 45胶乳。表5示出了用于实验的物料的干重份数。

10

表5

材料	样品C	样品D	样品E
斯特林NS	10	10	10
DNB	10	10	10
ZnO	2.5	2.5	2.5
Marasperse	0.5	0.5	0.5
Hypalon 605	27.5	—	22
DCD 均聚物	—	27.5	—
Hypalon 45 胶乳	—	—	5.5
Desmodur DA	10	10	10

15

表6说明了粘合强度试验的结果。改性H-Block试验用于筛选不同的胶乳组合物。对于改性H-Block试验, 处理的帘线被捆扎在一个框架模中, 在其上压模1" × 1/2" × 1/2" 橡胶块。对帘线的橡胶溢

料进行修剪，橡胶块在1"大小的一侧被切成一半，从而在帘线的末端产生1/2"见方的橡胶片。将帘线穿过橡胶拉伸，记录峰值拉伸值。

表6

HNBR 帘线粘合实验(改性H-block 试验)			
		强性体	
		- 1	- 2
	类型	硫固化	过氧化物固化
研究1			
粘合剂	胶乳	破裂#'	破裂#'
样品C	605	82	66
样品D	DCD	61	55
样品E	605/45	78	77

5

实施例5

使用除酸剂

10

比较采用和未采用氧化锌时粘合剂的粘合强度。除氧化锌外，样品F与上述实施例3的样品A具有相同的干重份数。样品A具有2.5份氧化锌，而样品F则不具有氧化锌。除了对ZSC化合物耐热老化性外，结果对两种粘合剂基本相同。样品A为原料损坏和30.4kgf，而样品F仅为15.4kgf，并以RC破裂(胶浆橡胶)。结果示于表7和表8。

15

表7

使用样品A(具有20份Desmodur DA和Hypalon 605)
弹性体在320°F下，固化T90+10分钟。

强性体	HNBR 硫固化	HNBR 过氧化物固化	HNBR 30%ZSC
初始强度	39.9kgf/25mm (SR/RC)	34.5kgf/25mm (SB)	20.0kgf/25mm (SR/RC)
加热老化后 (140℃ 7天@)	74.8kgf/25mm (R/TR)	31.8kgf/25mm (R/SB)	30.4kgf/25mm (SB)

表 8

使用样品 F (具有 20 份 Desmodur DA 和 Hypalon 605 但无氧化锌

强性体	HNBR 硫固化	HNBR 过氧化物固化	HNBR 30%ZSC
初始强度	40.4 kgf / 25 mm (SR)	31.7 kgf / 25 mm (R/TR)	20.1 kgf / 25 mm (RC/SR)
加热老化后 (140 °C 7 天@)	89.8 kgf / 25 mm (SB)	29.9 kgf / 25 mm (R)	15.4 kgf / 25 mm (RC)

实施例 6

不同含量聚异氰酸酯的评价

在下述实验中, 对于不同含量的聚异氰酸酯进行了评价。改性 H - Block 拉伸试验用于测试 RFL 处理的玻璃纤维帘线的粘附性能。在这些试验中, 使用下述干重配方。

表 9

材料	样品 G	样品 H	样品 I	样品 J
斯特林 NS	10	10	10	10
DNB	10	10	10	10
ZnO	2.5	2.5	2.5	2.5
Marasperse	0.5	0.5	0.5	0.5
Hypalon 48 胶乳	27.5	27.5	27.5	27.5
Desmodur DA	10	15	20	30

表 10

粘合剂	硫固化 HNBR	过氧化物 HNBR	30%ZSC HNBR
	(lbs)	(lbs)	(lbs)
样品 G	85	81	54
样品 H	90	80	65
样品 I	101	74	75

利用改性 H - Block 拉伸试验, 采用粘合剂对三种不同类型的 HNBR 化合物进行粘合时, 20 份的聚异氰酸酯提供了优良的总体效果。样品 I 粘合剂在硫固化的 HNBR 和 30%ZSC 化合物上得到最高的拉伸

值，在过氧化物固化的HNBR上提供了适中的粘附性能。

此外，利用前述实施例2的玻璃帘线剥离试验，比较样品J中聚异氰酸酯与样品I中聚异氰酸酯的含量。表9示出了两种粘合剂的干重配方。测试两种样品的起始强度，耐老化性以及煮沸曝置性。结果示于表11。给出的结果为峰值千克破裂/破裂模式。

表11

粘合剂	条件	弹性体		
		硫	过氧化物	ZSC
样品 I	初始强度	21.8 / SR / RC	35.8 / R	22.2 / SR / RC
	7 天 140 °C@	95.2 / SB	31.8 / R	39.0 / SB
	1 小时沸水	22.2 / SR / RC	37.6 / SB	19.5 / SR / RC
样品 J	初始强度	44.5 / SR / RC	38.1 / SB / R	18.1 / SR / RC
	7 天 140 °C@	74.4 / R / TR	29 / SB	24.5 / SB / R / RC
	1 小时沸水	39.9 / SR / RC	34.5 / SB	17.7 / SR / RC

20 份聚异氰酸酯与30 份聚异氰酸酯的结果非常相似。

实施例7

固化剂的作用

上述剥离试验用于研究粘合剂组合物中交联剂或固化剂不存在时的影响。下面的样品与实施例3的粘合剂组合物样品A类似，只是不含交联剂DNB。样品K和样品L包含Hypalon 605胶乳，而样品M包含二氯丁二烯胶乳作为成膜剂。试验采用下述配方。

表12

材料	样品K	样品L	样品M
斯特林NS	10	10	10
DNB	-	-	-
ZnO	2.5	2.5	2.5
Marasperse	0.5	0.5	0.5
Hypalon 605	27.5	27.5	-
DCD 胶乳	-	-	27.5
Desmodur DA	20	16	20

剥离试验结果示于表13，结果表明，在粘合剂组合物中包含交联剂如DNB对于粘合可硫化橡胶至基质是必要的。对于任一种不含DNB的样品未观察到橡胶残留，得到的拉伸测量值也未达到使用含有交联剂的组事物所观察到的数值水平。作为参考，表13示出了包含交联剂的粘合剂组合物获得的值，其组成配方如实施例3样品A所述。

表13

粘合剂	条件	弹性体		
		硫 (kgf / 破裂)	过氧化物 (kgf / 破裂)	ZSC (kgf / 破裂)
样品K	起始强度	9.3 / RC	4.9 / RC	11.2 / RC
样品L	起始强度	6.4 / RC	4.8 / RC	9.6 / RC
样品M	起始强度	14.8 / RC	12.3 / RC	8.8 / RC
样品A	起始强度	39.9 / SR / RC	34.5 / SB	20.0 / RC / SR

除了RC（橡胶至胶浆）破裂外，也存在某些样品为胶浆至RFL破裂。这样，粘合剂甚至不会粘附至基质上。

上述实施例仅用于说明本发明，它们并不构成对本发明的限定。本发明由下面的权利要求确定，包括权利要求的等同方案。