



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106084362 A

(43)申请公布日 2016. 11. 09

(21)申请号 201610488992.6

C08L 77/06(2006.01)

(22)申请日 2016.06.28

C08L 77/10(2006.01)

(71)申请人 江苏太极实业新材料有限公司

C08K 3/04(2006.01)

地址 225006 江苏省扬州市广陵产业园迎春路28号

C08K 9/00(2006.01)

C08K 3/34(2006.01)

(72)发明人 许其军 王晓龙 华润稼

(74)专利代理机构 无锡市大为专利商标事务所
(普通合伙) 32104

代理人 曹祖良 任月娜

(51) Int. Cl.

C08L 9/10(2006.01)

C08L 9/08(2006.01)

C08L 13/02(2006.01)

C08L 75/04(2006.01)

C08L 67/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种环境友好型纤维骨架材料浸胶液及浸胶工艺

(57)摘要

本发明涉及一种环境友好型纤维骨架材料浸胶液及浸胶工艺,浸胶液各组分按重量份数计为:封闭异氰酸酯化合物干重3.3-190份,环氧化合物干重6.6-140份,橡胶胶乳干重80-100份,橡胶改性剂干重0.5-20份,其余为水,浸胶液固含量为5-25%,采用一浴或两浴浸胶工艺对纤维骨架材料进行覆胶。本发明制备得到的浸胶液不含间苯二酚和甲醛等有害物质,不会对环境造成污染,浸渍工艺步骤简单易于操作,浸渍处理后的有机纤维,刚度低,便于后道加工处理,且具有与橡胶良好的粘合效果,优于传统RFL的浸渍效果。

1. 一种环境友好型纤维骨架材料浸胶液,其特征在于:各组分按重量份数计为:封闭异氰酸酯干重3.3-190份,环氧化合物干重 6.6-140份,橡胶胶乳 干重80-100份,橡胶改性剂干重 0.5-20份,其余为水,浸胶液的固含量为5-25%。

2. 如权利要求1所述的环境友好型纤维骨架材料浸胶液,其特征在于:所述封闭异氰酸酯为封端剂封端的异氰酸酯化合物,封端剂为己内酰胺、苯酚或丁酮肟,异氰酸酯为具有单个或者多个异氰酸酯基团的脂肪族或芳香族化合物。

3. 如权利要求1所述的环境友好型纤维骨架材料浸胶液,其特征在于:所述环氧化合物为缩水甘油醚型环氧树脂,山梨醇型环氧树脂,聚丙三醇缩水甘油醚型环氧树脂、间甲酚型环氧树脂,双酚A型环氧树脂中的一种或者几种。

4. 如权利要求1所述的环境友好型纤维骨架材料浸胶液,其特征在于:所述橡胶胶乳为丁吡胶乳、丁二烯胶乳、丁苯胶乳、天然胶乳、三元乙丙胶乳、二元乙丙胶乳、丁腈胶乳、羧基化丁吡胶乳、羧基化丁苯胶乳或羧基丁腈胶乳中的一种或几种。

5. 如权利要求1所述的环境友好型纤维骨架材料浸胶液,其特征在于:所述橡胶改性剂为炭黑、白炭黑、木质素、陶土粉、云母粉、高岭土、膨润土、液体石蜡或固体石蜡中的一种或者几种。

6. 采用权利要求1所述的环境友好型纤维骨架材料浸胶液的浸胶工艺,其特征在于:纤维骨架材料通过一浴浸渍或两浴浸渍的方式进行浸胶液的涂覆,然后进行烘干和热处理,在120-200℃条件下烘干,180-250℃热处理0.1-10min,所述一浴浸渍时直接将纤维骨架材料置于如下组分的一浴浸胶液中,各组分按重量份数计为:封闭异氰酸酯干重3.3-190份,环氧化合物干重 6.6-140份,橡胶胶乳干重 80-100份,橡胶改性剂干重 0.5-20份,其余为水,浸胶液固含量为5-25%。

7. 如权利要求6所述的环境友好型纤维骨架材料浸胶液的浸胶工艺,其特征在于:所述两浴浸渍时首先将纤维骨架材料置于一浴浸胶液中,烘干热处理后,再次将纤维骨架材料置于与一浴浸胶液相同的二浴浸胶液中,最后进行烘干热处理。

8. 如权利要求6所述的环境友好型纤维骨架材料浸胶液的浸胶工艺,其特征在于:所述两浴浸渍时首先将纤维骨架材料置于环氧化合物或环氧化合物和封闭异氰酸酯组成的活化剂中处理,烘干热处理后,然后将纤维骨架材料置于与一浴浸胶液相同的浸胶液中处理,最后进行烘干热处理。

9. 如权利要求6所述的环境友好型纤维骨架材料浸胶液的浸胶工艺,其特征在于:所述纤维骨架材料为聚酯PET纤维、聚酯PEN纤维、尼龙66纤维、尼龙6纤维、人造丝纤维、芳纶纤维中的一种或几种的混合。

一种环境友好型纤维骨架材料浸胶液及浸胶工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种环境友好型纤维骨架材料浸胶液及浸胶工艺,属于浸胶制备技术领域。

背景技术

[0002] 自从有机纤维作为骨架增强材料,在橡胶弹性材料中应用开始,人们就开始了纤维粘合技术的开发和研究工作。为了提高这些纤维与橡胶材料之间的粘合作用,人们通过研究发明了RFL(间苯二酚、甲醛、胶乳)粘合体系。由于RFL(间苯二酚、甲醛、胶乳)体系可以在有机纤维与橡胶材料之间形成良好的粘合效果,并且具有良好的经济实用性,因此得到了广泛认可,在世界范围一直沿用到现在。RFL(间苯二酚、甲醛、胶乳)体系也是被时间证明的、对于橡胶与纤维粘合最有效、最经济的粘合体系,一直是纤维与橡胶粘合最基本的常识知识。当前,随着经济的高速发展,人们对橡胶制品、橡胶骨架材料的需求日益增加,同时环境保护意识、职业健康安全意识的觉醒,人们对含有间苯二酚、甲醛等化学品的关注越来越多,世界各国开始从法律法规、行业规范等方面纷纷向减少、甚至杜绝使用化学有害品方向发展。越来越多有前瞻性的公司已经开始研究不含有对环境、对生物有害的间苯二酚、甲醛等的粘合配方体系,并公布了相关专利。

[0003] 专利US4472463,Goodrich公司公开了一项配方,先由一种或两种丙烯酸类单体与少量苯乙烯共聚制得丙烯酸树脂,用此丙烯酸树脂混合胶乳制得浸胶配方。用于非活化类聚酯纤维时,需要经过一浴环氧化合物等活化,二浴丙烯酸树脂-胶乳体系浸胶两步完成。

[0004] 专利US5565507,Milliken公司公开了用于聚酯纤维和尼龙纤维骨架的,一种由三官能度以上环氧化合物,羧基丁苯,丁吡胶乳组成的浸胶配方。

[0005] 专利US6780922B2,Honeywell公司公布了主要由橡胶胶乳,马来酸酐制备的羧基丁二烯树脂组成的粘合体系。用于活化聚酯工业丝与橡胶的粘合,获得了良好性能。

[0006] 专利EP20040002126,Diolen公司公布了可用于聚酯工业丝的,一种由橡胶胶乳,环氧化合物,多胺组成的粘合配方体系,获得了与橡胶良好的粘合力。

[0007] 专利W02014091429A1,Pirelli公司在Diolen公司的基础上,克服了由于胺的存在,使得体系稳定性不佳,不易工业储存生产等缺点。公布了用于芳纶纤维,一种由橡胶胶乳,环氧化合物,主链为聚醚型多胺(分子量>190Da)组成的粘合配方。制成了轮胎并进行了各种评价,在不改变轮胎橡胶配方时,粘合力较RFL体系略低。当改变了轮胎橡胶组分,才实现了良好的粘合力。

[0008] 专利EP2955268A1,Kordsa公司公布了用于尼龙、聚酯、人造丝、芳纶纤维,由丙烯酸树脂,环氧化合物,多官能度封闭异氰酸酯或者分子量在1000-10000g/mol的聚氨酯预聚体,胶乳组成的粘合配方体系。

[0009] 专利CN102414362A,普利司通公司公布了用于聚酯纤维和尼龙纤维,由环氧化合物,封闭异氰酸酯或者胺,有别于商业化使用的、特有的苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶橡胶胶乳组成的粘合配方体系。

发明内容

[0010] 本发明的目的是为了解决现有的RFL粘合体系中含有间苯二酚、甲醛容易造成污染的问题,提供了一种制备方法简单的一种环境友好型纤维骨架材料浸胶液及浸胶工艺,浸胶液不含间苯二酚和甲醛等有害物质绿色环保,使用效果好。

[0011] 本发明采用如下技术方案:一种环境友好型纤维骨架材料浸胶液,各组分按重量份数计为:封闭异氰酸酯化合物干重3.3-190份,环氧化合物干重6.6-140份,橡胶胶乳干重80-100份,橡胶改性剂干重0.5-20份,其余为水,其中固含量为5-25%。

[0012] 进一步的,所述封闭异氰酸酯为封端剂封端的异氰酸酯化合物,封端剂为己内酰胺、或苯酚、或丁酮肟,异氰酸酯为具有单个或者多个异氰酸酯基团的脂肪族或芳香族化合物。

[0013] 进一步的,所述环氧化合物为缩水甘油醚型环氧树脂,山梨醇型环氧树脂,聚丙三醇缩水甘油醚型环氧树脂、间甲酚型环氧树脂,双酚A型环氧树脂中的一种或者几种。

[0014] 进一步的,所述橡胶胶乳为丁吡胶乳、丁二烯胶乳、丁苯胶乳、天然胶乳、三元乙丙胶乳、二元乙丙胶乳、丁腈胶乳、羧基化丁吡胶乳、羧基化丁苯胶乳或羧基丁腈胶乳中的一种或几种。

[0015] 进一步的,所述橡胶改性剂为炭黑、白炭黑、木质素、陶土粉、云母粉、高岭土、膨润土、液体石蜡或固体石蜡中的一种或者几种。

[0016] 环境友好型纤维骨架材料浸胶液的浸胶工艺:纤维骨架材料通过一浴浸渍或两浴浸渍的方式进行浸胶液的涂覆,然后进行烘干和热处理,在120-200℃条件下烘干,180-250℃热处理0.1-10min,所述一浴浸渍时直接将纤维骨架材料置于如下组分的一浴浸胶液中,各组分按重量份数计为:封闭异氰酸酯3.3-190份,环氧化合物6.6-140份,橡胶胶乳80-100份,橡胶改性剂0.5-20份,其余为水,其中固含量为5-25%。

[0017] 进一步的,所述两浴浸渍时首先将纤维骨架材料置于一浴浸胶液中,烘干热处理后,再次将纤维骨架材料置于与一浴浸胶液相同的二浴浸胶液中,最后进行烘干热处理。

[0018] 进一步的,所述两浴浸渍时首先将纤维骨架材料置于环氧化合物或环氧化合物和封闭异氰酸酯组成的活化剂中处理,烘干热处理后,然后将纤维骨架材料置于与一浴浸胶液相同的浸胶液中处理,最后进行烘干热处理。

[0019] 进一步的,所述纤维骨架材料为聚酯PET纤维、聚酯PEN纤维、尼龙66纤维、尼龙6纤维、人造丝纤维、芳纶纤维中的一种或几种的混合

[0020] 本发明制备的浸胶液不含间苯二酚和甲醛等有害物质,不会对环境造成污染,浸渍工艺步骤简单易于操作,浸渍处理后的有机纤维,刚度低,便于后道加工处理,且具有与橡胶良好的粘合效果,优于传统RFL的浸渍效果。

具体实施方式

[0021] 下面将结合具体实施例对本发明作进一步的说明。

[0022] 本发明中的丁吡胶乳、羧基丁苯胶乳外购于上海欧诺法化学有限公司;丁苯胶乳外购于江苏亚泰化工有限公司;封闭异氰酸酯Grilbond® IL-6(60%)(己内酰胺封端),外购于瑞士EMS-Griltech公司;环氧树脂EX614B(山梨醇型)外购于日本Nagase Chemtex

Corporation公司;环氧树脂G1701(缩水甘油醚型)外购于瑞士EMS-Griltech公司。

[0023] 实施例1中除水外其余组分皆为干重份数。

[0024] 在下面的实施例1-3和对比例1中,有机纤维采用聚酯轮胎帘子线(聚酯PET工业长丝,1670dtex/2,370捻/米),在实验室线绳浸胶机上进行浸胶试验。每个实施例中的浸胶液组分不同,对实施例1-3和对比例1进行测试,测试方法:H粘合力按GB/T 19390-2014方法,剥离表面粘合力按ASTM-D4393方法,动态疲劳Belt疲劳条件:3.75万次,150Hz,张力80KG,曲轴直径1/2in。结果如表1所示。

[0025] 表1

[0026]

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1
纤维	PET	PET	PET	PET
一浴浸胶液	446 份去离子水	446 份去离子水	446 份去离子水	3.2 份封闭异氰酸酯, 1.3 份环氧树脂, 92.4 份去离子水
	53.6 份封闭异氰酸酯	53.6 份封闭异氰酸酯	53.6 份封闭异氰酸酯	
	17.9 份环氧树脂	17.9 份环氧树脂	17.9 份环氧树脂	
	100 份丁吡胶乳	80 份丁吡胶乳和 20 份丁苯胶乳	100 份丁吡胶乳	
	1.1 份 炭黑	1.1 份木质素和 1.1 份炭黑	1.1 份 改性膨润土	
二浴浸胶液	无	无	与一浴相同	间苯二酚-甲醛-胶乳体系, 含固量 20%
H 粘合力(N/1.0cm)	190N	187N	194.6N	195N
(160°C-15min-3.0Mpa) 剥离粘合力(N/2.5cm) 剥离覆胶率	420N 4 级	370N 4 级	450N 5 级	435N 5 级
(160°C-60min-3.0Mpa) 剥离粘合力(N/2.5cm) 剥离覆胶率	292 N 5 级	240 N 5 级	280N 5 级	231 N 2 级
帘线初始强力	210N	208N	217N	220N
Belt 疲劳帘线强力	132N	152N	140N	114N
Belt 疲劳粘合力(N/2.5cm)	112N 4 级	95N 4 级	100N 4 级	99N 2 级

[0027]

Belt 疲劳覆胶率				
------------	--	--	--	--

[0028] 由表1结果可知,聚酯PET轮胎帘子线经过以上不同实施例处理后,实施例1、实施例2和实施例3中的H粘合力相近与对比例1相差不多,硫化15min的剥离粘合力,实施例1,3与对比例1水平相当,延长硫化时间从15min到60min,三个实施例中剥离覆胶率均为5级,较对比例1的覆胶率2级有明显提高,同时对比例1中剥离粘合力也较低。Belt动态疲劳测试证明三个实施例经过疲劳后,疲劳覆胶率都明显优于对比例1。聚酯PET轮胎帘子线经过BELT

疲劳后,实施例1-3的剩余强力明显高于对比例1的剩余强力20-30N。说明本发明制备的浸胶液在不改变任何粘合及物理性能的情况下,能够替代含有污染和致癌的间苯二酚,甲醛有害物质的浸胶配方。实施例1是一浴浸胶涂覆本发明中的浸胶液、实施例3是两浴浸胶涂覆都采用本发明的浸胶液,实施例3中的15分钟硫化的剥离覆胶率略好于实施例1,说明采用本发明浸胶液配方,用两浴浸胶工艺的效果略优于一浴浸胶工艺。

[0029] 在下面的实施例4-6中以及对比例2中,有机纤维采用芳纶帘子线(对位芳纶长丝,帝人公司,1680dtex/2,300捻/米),在实验室线绳浸胶机上进行浸胶试验。

[0030] 对实施例4-6和对比例2进行测试,测试方法:H粘合力按GB/T 19390-2014方法测试,剥离表面粘合力按ASTM-D4393方法测定和评级,结果见表2。

[0031] 表2

[0032]

项目	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 2
纤维	对位芳纶	对位芳纶	对位芳纶	对位芳纶
一浴配方	357 份去离子水	2.22 份环氧树脂, 0.28 份 10% 的氢氧化钠水溶液, 96.94 份去离子水	实施例 4 的一浴配方	2.22 份环氧树脂, 0.28 份 10% 的氢氧化钠水溶液, 96.94 份去离子水
	43 份封闭异氰酸酯			
	25.7 份环氧树脂			
	80 份丁吡胶乳和 20 份丁苯胶乳外			
	1.0 份木质素+1.0 份炭黑			
二浴配方	-	实施例 4 的一浴配方	实施例 4 的一浴配方	间苯二酚-甲醛-胶乳体系, 含固量 20%
H 粘合力	136N	147N	139N	152N
(160°C-15min-3.0Mpa) 剥离粘合力(N/2.5cm) 剥离覆胶率	323N 3 级	370N 5 级	360N 5 级	350N 5 级
(160°C-60min-3.0Mpa) 剥离粘合力(N/2.5cm)	286.8N	265N	245N	230N

[0033]

剥离覆胶率	3 级	4 级	4 级	3 级
-------	-----	-----	-----	-----

[0034] 由表2可知,对位芳纶经过不同的浸胶液和浸胶工艺后H粘合力除实施例4略低外,其余水平相当。硫化时间15min剥离粘合力及剥离覆胶率,除实例4略差外,其余水平相当。硫化时间60min过硫化,三个实施例的剥离粘合力均较对比例2高,剥离覆胶率实施例5,6水平相当,略好于实施例4和对比例2。芳纶浸胶,实施例5和实施例6都是两浴浸胶,所得到的粘合性能与对比例2一浴用环氧活化、二浴用传统的间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)的两浴浸胶配方,得到的粘合性能相近;实施例6与实施例4中浸胶液相同,实施例6采用两浴浸胶工艺,得到的粘合力、剥离粘合力 and 剥离覆胶率都较实施例4有明显提升。表2证明本发明制备的

浸胶液使用后的粘合性能,不输于有些方面甚至优于目前的间苯二酚-甲醛-胶乳粘合配方。

[0035] 对实施例7、实施例8和对比例3进行测试,测试方法:H粘合力按GB/T19390-2014方法测试,剥离表面粘合力按ASTM-D4393方法测定和评级,结果见表3。

[0036] 表3

[0037]

项目	实施例 7	实施例 8	比较例 3
纤维	尼龙 66	尼龙 66	尼龙 66
一浴配方	357 份去离子水	357 份去离子水	间苯二酚-甲醛-胶乳体系, 含固量 20%
	43 份封闭异氰酸酯	43 份封闭异氰酸酯	
	25.7 份环氧树脂	25.7 份环氧树脂	
	80 份丁吡胶乳和 20 份丁苯胶乳	80 份丁吡胶乳和 20 份丁苯胶乳	
	1.0 份云母粉	1.0 份云母粉	
二浴配方	-	一浴配方	-
H 粘合力	147N	180N	158N
(160℃ -15min-3.0Mpa) 剥离粘合力 (N/2.5cm) 剥离覆胶率	320N 3 级	350N 5 级	315N 3 级
(160℃ -60min-3.0Mpa) 剥离粘合力 (N/2.5cm) 剥离覆胶率	245.2N 4 级	300N 5 级	233.3N 2 级

[0038] 由表3可知,实施例8中采用本发明的浸胶液进行二浴浸胶工艺,得到的粘合力,剥离粘合力与剥离覆胶率远大于对比例3采用传统间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)体系。实施例7中采用本发明的浸胶液进行一浴浸胶工艺,各性能与传统传统间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)体系处理结果相近,结果证明,本发明的浸胶液能够提升骨架材料尼龙66与橡胶的粘合性能,且绿色无污染。

[0039] 对实施例9-15进行测试,测试方法:H粘合力按GB/T 19390-2014方法测试,剥离表面粘合力按ASTM-D4393方法测定和评级,结果见表4。

[0040] 表4

[0041]	项目	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
	纤维	PEN 纤维	PEN 纤维	PEN 纤维	PEN 纤维
	一浴配方	446 份去离子水	1500 份去离子水	4500 份去离子水	3000 份去离子水
		53.6 份封闭异氰酸酯	180 份封闭异氰酸酯	3.3 份封闭异氰酸酯	190 份封闭异氰酸酯
		17.9 份环氧树脂	20 份环氧树脂	140 份环氧树脂	6.6 份环氧树脂
		80 份丁吡胶乳和 20 份丁苯胶乳	75 份丁吡胶乳和 25 份丁苯胶乳	75 份丁吡胶乳和 25 份丁苯胶乳	75 份丁吡胶乳和 25 份丁吡胶乳
		1.1 份陶土粉	3 份陶土粉	10 份陶土粉	10 份陶土粉
	二浴配方	-	-	与一浴相同	与一浴相同
	H 粘合力(N/1.0cm)	190N	195N	179N	165N
	(160°C-15min-3.0Mpa) 剥离粘合力(N/2.5cm) 剥离覆胶率	364N 4 级	304N 3 级	310N 3 级	270N 2 级
	(160°C-60min-3.0Mpa) 剥离粘合力(N/2.5cm) 剥离覆胶率	230N 5 级	140N 1 级	170N 2 级	130N 1 级
	项目	实施例 13	实施例 14	实施例 15	
	纤维	PEN 纤维	PEN 纤维	PEN 纤维	
	一浴配方	446 份去离子水	446 份去离子水	1500 份去离子水	
		53.6 份封闭异氰酸酯	53.6 份封闭异氰酸酯	80 份封闭异氰酸酯	
		17.9 份环氧树脂	17.9 份环氧树脂	35 份环氧树脂	
		60 份丁吡胶乳和 20 份丁苯胶乳	60 份丁吡胶乳和 20 份羧基丁苯胶乳	80 份丁吡胶乳和 20 份羧基丁苯胶乳	
		1.1 份陶土粉	0.5 份固体石蜡	20 份水分散固体石蜡。	
	二浴配方	-	与一浴相同	与一浴相同	
	H 粘合力(N/1.0cm)	172N	201N	193N	
	(160°C-15min-3.0Mpa) 剥离粘合力(N/2.5cm) 剥离覆胶率	323N 5 级	380N 4 级	376N 4 级	
	(160°C-60min-3.0Mpa)				
	剥离粘合力(N/2.5cm) 剥离覆胶率	222N 3 级	256N 4 级	249N 4 级	

[0043] 由表4可知,实施例10的结果表明,含固量10%以下,不易采用一浴浸胶工艺,否则粘合性能将有不不利影响。实施例11,12表明,含固量低于5%,即使采用双浴浸胶,其粘合性能也将有不不利影响。实施例13表明,在总的含固量10%以上时,减少橡胶胶乳用量至80份,H抽出粘合有不不利影响。实施例14表明,在含固量10%以上,橡胶胶乳用量80份,橡胶改性剂

用量0.5份,橡胶胶乳中混入活性较高的羧基丁苯胶乳,可以改善纤维骨架材料与橡胶的粘合性能。实施例15表明,橡胶改性剂增加至20份时,粘合性能不受到影响。如果继续增加橡胶改性剂用量,分散均一性更困难,容易分层及沉淀。