

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09J 163/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610044558.5

[45] 授权公告日 2008年7月16日

[11] 授权公告号 CN 100402622C

[22] 申请日 2006.5.23

[21] 申请号 200610044558.5

[73] 专利权人 青岛科技大学

地址 266042 山东省青岛市李沧区郑州路
53号

[72] 发明人 许军 武玉民 王传兴 王犇
于跃芹 王汉清 刘震 王振太

[56] 参考文献

US5244725A 1993.9.14

US6472457B1 2002.10.29

US5945500A 1999.8.31

CN1660948A 2005.8.31

采用间苯二酚-甲醛树脂优化钢丝帘线粘
合. Mark, A., Lawrence, Joseph, de,
Almeida. 橡胶工业, 第51卷第4期. 2004

审查员 屠忻

[74] 专利代理机构 青岛联智专利商标事务所有
限公司

代理人 宫乃斌

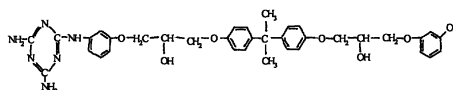
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

[54] 发明名称

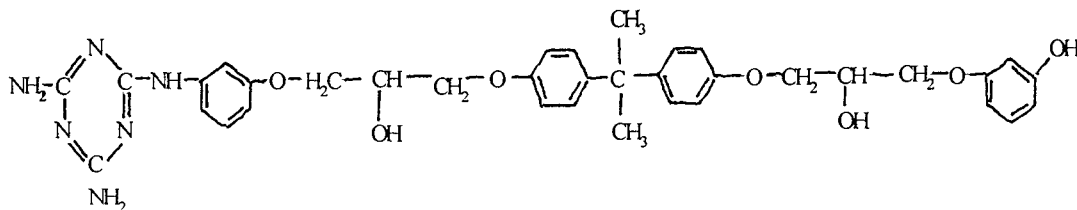
子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂及其制备方法

[57] 摘要

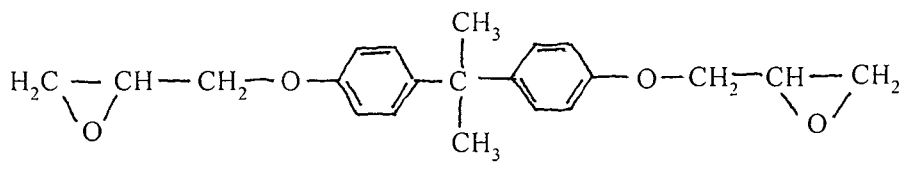
一种子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂及其制备方法, 属于高分子技术。它是一种三聚氰胺-间苯二酚-双酚A环氧树脂粘合剂, 具有以下分子结构: 它在混炼和使用过程中不会产生烟雾, 不会污染环境危害健康。该粘合剂中游离间苯二酚含量低, 不具有吸湿性, 不会聚结造成自动配料系统的损坏, 粘合性能进一步提高。可广泛用于轮胎工业橡胶与钢丝帘线的粘合。



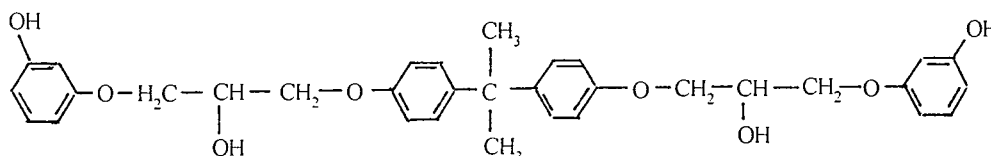
1. 一种子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂，其特征在于它是一种三聚氰胺-间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂，具有以下分子结构：



2. 按照权利要求 1 所述的子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂的制备方法，其特征在于它以二甲苯为溶剂，在碱性催化剂作用下，使间苯二酚与双酚 A 环氧树脂聚合，得到间苯二酚-双酚 A 树脂；再在酸性催化剂作用下，采用三聚氰胺单体进行改性，得到三聚氰胺-间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂，其中双酚 A 环氧树脂的结构式为：



间苯二酚和双酚 A 环氧树脂聚合反应得到的聚合物具有以下分子结构：



3. 按照权利要求 2 所述的子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂的制备方法，其特征在于反应的物料配比为：

- 1) 双酚 A 环氧树脂与间苯二酚的质量比为 0.36/1 ~ 3.6/1；
- 2) 碱性催化剂占间苯二酚的质量百分比为 0.5 ~ 2.0%；
- 3) 酸性催化剂占间苯二酚的质量百分比为 1.0 ~ 6.0%；
- 4) 三聚氰胺与间苯二酚的质量比为 0.06/1 ~ 0.6/1；
- 5) 以二甲苯为溶剂溶解双酚 A 环氧树脂，二甲苯与双酚 A 环氧树脂的比例为 0.5 ~ 0.9mL/g。

4. 按照权利要求 3 所述的子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂的制备方法，其特征在于采用间歇反应方式，聚合反应温度控制在 105~160℃之间；以二

甲苯为溶剂，在碱性催化剂作用下，使间苯二酚与双酚 A 环氧树脂反应，其中双酚 A 环氧树脂加入时间为 1.5h，加入完毕继续反应 1.5h；再在酸性催化剂作用下，使三聚氰胺与间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂进行反应，其中三聚氰胺分批加入，每次间隔 0.5h，加料完毕继续反应 1h；随后加入 50%NaOH 溶液，调节溶液的 pH 值至中性，对粗产品进行减压蒸馏，得三聚氰胺-间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂，产品收率为 97~100%。

5. 按照权利要求 4 所述的子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂的制备方法，其特征在于聚合反应温度控制在 140~145℃之间。

6. 按照权利要求 3 所述的子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂的制备方法，其特征在于所说的碱性催化剂为三烷基磷、三芳基磷或三烷基胺。

7. 按照权利要求 3 所述的子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂的制备方法，其特征在于所说的酸性催化剂为硫酸、磷酸、芳香族或脂肪族磺酸。

子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂及其制备方法

技术领域

本发明属于高分子粘合剂技术领域，更明确地说涉及子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂及其制备方法的提出和改进。

背景技术

钢丝帘线常用作增强橡胶制品物理机械性能和尺寸稳定性的材料，钢丝帘线与橡胶之间的粘合力直接影响到橡胶制品的使用寿命。为提高钢丝帘线与橡胶间的粘合强度，研究人员不断探索帘线与橡胶间获得良好粘合的途径。提高橡胶与钢丝帘线之间粘合力的传统方法是在橡胶硫化前加入由亚甲基受体和亚甲基给予体组成的粘合体系。亚甲基给予体与亚甲基受体在硫化过程中产生树脂化反应，形成一种特性树脂网络，与硫化胶网络构成互穿网络，以此增强硫化胶的强力和橡胶与帘线的粘合力。

早在20世纪60年代，欧美及前苏联的研究人员发现，将间苯二酚、甲醛和白炭黑3种物料直接加入母胶中，可使橡胶与黄铜、锌、裸钢、镀铬板以及聚合物帘线材料间获得不同寻常的粘合力。为此，德国Degussa公司、Bayer公司，美国PPG公司先后成功研制出不同的功能各具特点的间-甲-白直接粘合体系。最初的间-甲-白粘合体系是由亚甲基受体（间苯二酚）与亚甲基给予体（粘合剂A或六亚甲基四胺等）以及白炭黑三组分配合而成。

美国专利No. 5244725公开了二元酚（如间苯二酚）、多元酚（包括硫代双酚，如硫代双-间苯二酚或硫代双-4, 4'-二苯酚）以及线型酚醛树脂（如间苯二酚-甲醛树脂、酚醛树脂、甲醛-间苯二酚-甲醛树脂）在橡胶工业中常被用作亚甲基受体。

美国专利No. 5021522公开了亚甲基给予体是指加热能产生甲醛的化合物。常用的亚甲基给予体主要有：六亚甲基四胺和羟甲基三聚氰胺或甲氧甲基三聚氰胺。此外，美国专利No. 3751331还公开了其它的亚甲基给予体。

随着研究的不断深入，研究人员又相继开发出预分散R系列间-甲-白体系粘合剂，其中间苯二酚给予体粘合剂有RS、RK、R-80、RL、RF、RE和GLR

等；亚甲基给予体粘合剂有 H-80、RA-50、RA-60 和 RA-65 等。目前，间苯二酚和间苯二酚-甲醛树脂经常被用在增强轮胎中镀铜钢丝与橡胶之间的粘合力，而且这一用法已被许多人视为行业标准。

尽管这些亚甲基接受体能够增强轮胎中镀铜钢丝与橡胶之间的粘合力，但是，间苯二酚单体在混炼温度高于 90℃ 时会升华而释放出有毒的刺激性烟雾，不仅造成环境污染，而且危害人体健康。

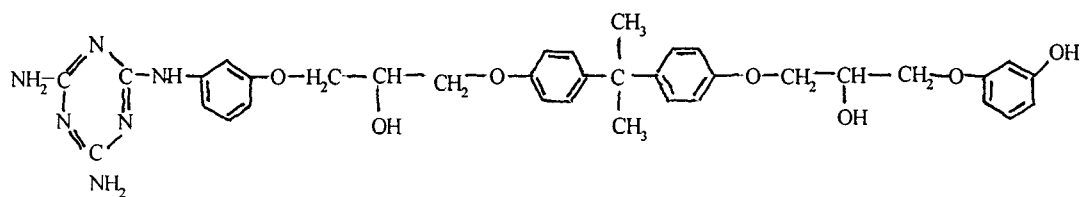
为了进一步降低产品中游离间苯二酚含量，研究人员又相继开发出改性的间苯二酚产品。美国专利 No. 4889891 公开了用烷基取代的间苯二酚线型树脂作为硫化橡胶组分中的亚甲基接受体。美国专利 No. 4892908 公开了用间苯二酚的酮基衍生物（如苯甲酰基间苯二酚）作为亚甲基接受体。美国专利 No. 5049641 公开了用苯乙烯改性的间苯二酚-甲醛树脂，树脂中游离间苯二酚含量小于 3%。美国专利 No. 5021522 公开了用苯乙烯改性的间苯二酚-甲醛粘合剂，并且可以通过调节苯乙烯的加入量来控制产品中游离的间苯二酚含量。美国专利 No. 5945500 公开了一种苯乙烯改性的间苯二酚-双酚 A 树脂的制备方法。该法采用苯乙烯作为改性剂，在酸性条件下，对间苯二酚和双酚 A 环氧树脂的聚合物进行改性，并通过调节苯乙烯的用量来调节游离的间苯二酚含量。

虽然上述树脂在性能上有了一定的改进，但树脂中仍存在游离间苯二酚，使用过程中还会产生烟雾，不仅造成环境污染，而且危害人体健康。而且，这些树脂还具有一定的吸湿性，易于聚结而造成自动配料系统的损坏。另外，其粘合性能仍有待进一步提高。

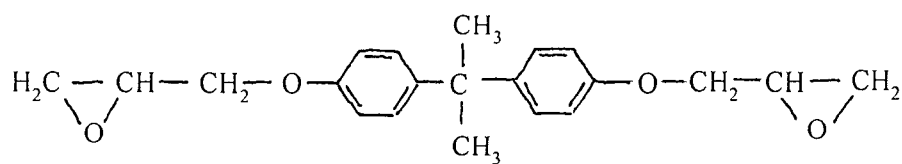
发明内容

本发明的目的，就在于克服上述缺点和不足，提供一种子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂及其制备方法。它在混炼和使用过程中不会产生烟雾，不会造成环境污染并危害人体健康。而且该树脂粘合剂中游离间苯二酚的含量低，不再具有吸湿性，不再易于聚结而造成自动配料系统的损坏。另外，其粘合性能可进一步提高。

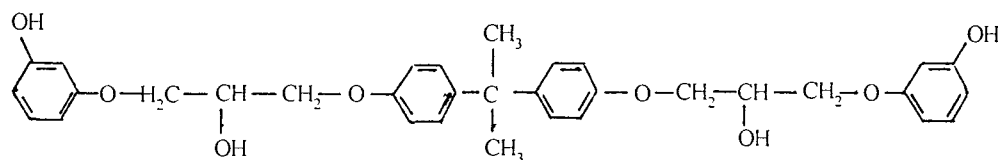
为了达到上述目的，本发明是一种三聚氰胺-间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂，具有以下分子结构：



其制备方法以二甲苯为溶剂，在碱性催化剂作用下，使间苯二酚与双酚 A 环氧树脂聚合，得到间苯二酚-双酚 A 树脂；再在酸性催化剂作用下，采用三聚氰胺单体进行改性，得到三聚氰胺-间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂，其中双酚 A 环氧树脂的结构式为：



间苯二酚和双酚 A 环氧树脂聚合反应得到的聚合物具有以下分子结构：



其物料配比为：

- 1) 双酚 A 环氧树脂与间苯二酚的质量比为 0.36/1 ~ 3.6/1；
- 2) 碱性催化剂占间苯二酚的质量百分比为 0.5 ~ 2.0%；
- 3) 酸性催化剂占间苯二酚的质量百分比为 1.0 ~ 6.0%；
- 4) 三聚氰胺与间苯二酚的质量比为 0.06/1 ~ 0.6/1；
- 5) 以二甲苯为溶剂溶解双酚 A 环氧树脂，二甲苯与双酚 A 环氧树脂的比例为 0.5 ~ 0.9mL/g。

其制备工艺采用间歇反应方式，聚合反应温度控制在 105~160℃ 之间；以二甲苯为溶剂，在碱性催化剂作用下，使间苯二酚与双酚 A 环氧树脂反应，其中双酚 A 环氧树脂加入时间为 1.5h，加入完毕继续反应 1.5h；再在酸性催化剂作用下，使三聚氰胺与间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂进行反应，其中三聚氰胺分批加入，每次间隔 0.5h，加料完毕继续反应 1h；随后加入 50%NaOH 溶液，调节溶液的 pH 值至中性，对粗产品进行减压蒸馏，得三聚氰胺-间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂，产品收率为 97~100%。

聚合反应温度控制在 140~145℃ 之间时，效果最佳。

所说的碱性催化剂为三苯基膦、三烷基膦、三芳基膦或三烷基胺。

所说的酸性催化剂为甲基苯磺酸、硫酸、磷酸、芳香族或脂肪族磺酸。

本发明的任务就是这样完成的。

本发明在混炼和使用过程中不会产生烟雾，不会造成环境污染并危害人体健康。而且该树脂粘合剂中游离间苯二酚的含量低，不再具有吸湿性，不再易于聚结而造成自动配料系统的损坏。另外，其粘合性能可进一步提高。它可广泛应用于轮胎加工过程中橡胶与钢丝帘线间的粘合。

附图说明

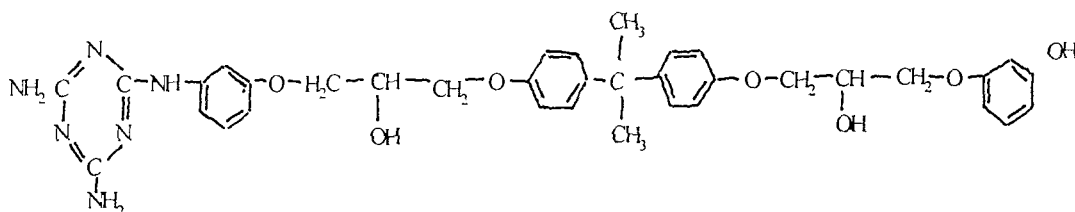
图 1 为三聚氰胺用量对产品性能的影响表。

图 2 为反应温度对产品性能的影响表。

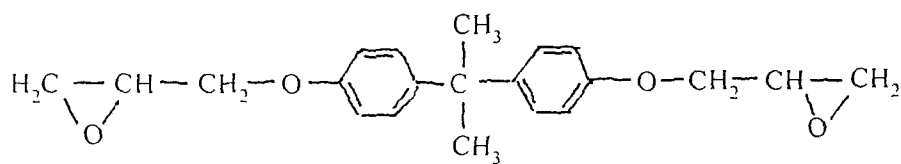
图 3 为双酚 A 环氧树脂用量对产品性能的影响表。

具体实施方式

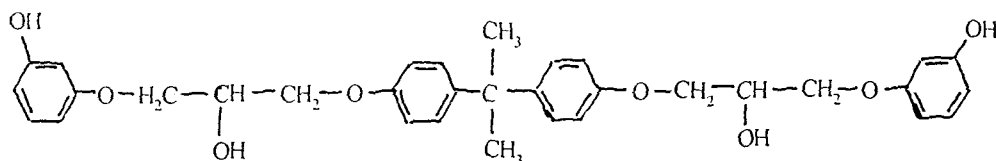
实施例 1。一种子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂，它是一种三聚氰胺-间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂，具有以下分子结构：



其制备方法以二甲苯为溶剂，在碱性催化剂作用下，使间苯二酚与双酚 A 环氧树脂聚合，得到间苯二酚-双酚 A 树脂；再在酸性催化剂作用下，采用三聚氰胺单体进行改性，得到三聚氰胺-间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂，其中双酚 A 环氧树脂的结构式为：



间苯二酚和双酚 A 环氧树脂聚合反应得到的聚合物具有以下分子结构：



实施例 2。一种子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂的制备方法。其物料配比

为：

1) 双酚 A 环氧树脂与间苯二酚的质量比为 3.6/1;

2) 碱性催化剂占间苯二酚的质量百分比为 1.0%;

3) 酸性催化剂占间苯二酚的质量百分比为 1.0%;

4) 三聚氰胺与间苯二酚的质量比为 0.6/1;

5) 以二甲苯为溶剂溶解双酚 A 环氧树脂，二甲苯与双酚 A 环氧树脂的比例为 0.9mL/g。

其制备工艺采用间歇反应方式，聚合反应温度控制在 105~160℃ 之间；以二甲苯为溶剂，在碱性催化剂作用下，使间苯二酚与双酚 A 环氧树脂进行反应，其中双酚 A 环氧树脂加入时间 1.5 h，加入完毕继续反应 1.5 h；再在酸性催化剂作用下，使三聚氰胺与间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂进行反应，其中三聚氰胺分批加入，每次间隔 0.5 h，加料完毕继续反应 1 h；随后加入 50%NaOH 溶液，调节溶液的 pH 值至中性，对粗产品进行减压蒸馏，得三聚氰胺-间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂，产品收率为 97~100%。

所说的碱性催化剂为三苯基膦。

所说的酸性催化剂为甲基苯磺酸。余同实施例 1。

实施例 3。一种子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂的制备方法。其物料配比为：

1) 双酚 A 环氧树脂与间苯二酚的质量比为 0.36/1;

2) 碱性催化剂占间苯二酚的质量百分比为 0.5%;

3) 酸性催化剂占间苯二酚的质量百分比为 2.0 %;

4) 三聚氰胺与间苯二酚的质量比为 0.35/1;

5) 以二甲苯为溶剂溶解双酚 A 环氧树脂，二甲苯与双酚 A 环氧树脂的比例为 0.5mL/g。

其制备工艺采用间歇反应方式，聚合反应温度控制在 105~160℃ 之间；以二甲苯为溶剂，在碱性催化剂作用下，使间苯二酚与双酚 A 环氧树脂进行反应，其中双酚 A 环氧树脂加入时间为 1.5 h，加入完毕继续反应 1.5 h；再在酸性催化剂作用下，使三聚氰胺与间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂进行反应，其中三聚氰胺分批加入，每次间隔 0.5 h，加料完毕继续反应 1 h；随后加入 50%NaOH 溶液，调节溶液的 pH 值至中性，对粗产品进行减压蒸

馏，得三聚氰胺-间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂，产品收率为 97~100%。
所说的碱性催化剂为三烷基膦。

所说的酸性催化剂为硫酸。余同实施例 1。

实施例 4。一种子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂的制备方法。其物料配比为：

1) 双酚 A 环氧树脂与间苯二酚的质量比为 1.8/1；

2) 碱性催化剂占间苯二酚的质量百分比为 2.0%；

3) 酸性催化剂占间苯二酚的质量百分比为 6.0 %；

4) 三聚氰胺与间苯二酚的质量比为 0.06/1；

5) 以二甲苯为溶剂溶解双酚 A 环氧树脂，二甲苯与双酚 A 环氧树脂的比例为 0.7mL/g。

其制备工艺采用间歇反应方式，聚合反应温度控制在 105~160℃之间；以二甲苯为溶剂，在碱性催化剂作用下，使间苯二酚与双酚 A 环氧树脂进行反应，其中双酚 A 环氧树脂加入时间 1.5 h，加入完毕继续反应 1.5 h；再在酸性催化剂作用下，使三聚氰胺与间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂进行反应，其中三聚氰胺分批加入，每次间隔 0.5 h，加料完毕继续反应 1 h；随后加入 50%NaOH 溶液，调节溶液的 pH 值至中性，对粗产品进行减压蒸馏，得三聚氰胺-间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂，产品收率为 97~100%。

所说的碱性催化剂为三烷基胺。

所说的酸性催化剂为磷酸。余同实施例 1。

实施例 5~8。子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂的制备方法，如图 1 表中所示。

实施例 5 在带有搅拌器、温度计、冷凝管的反应容器中加入 44.0g 间苯二酚和 0.4g 三苯基膦，加入 20mL 二甲苯，加热至 140℃。用 20mL 二甲苯溶解 78.6g 双酚 A 环氧树脂，然后逐滴加入到反应容器中。控制滴加速度，在 1.5h 内加完；控温 140~145℃继续反应 1.5h。然后加入 0.8g 对甲基苯磺酸，搅拌 10min。分 3 次加入 4.5g 三聚氰胺，每次间隔 0.5h。控温 140~145℃继续反应 1h。随后加入 50%NaOH 溶液，调节溶液的 pH 值至中性，对粗产品进行减压蒸馏，得三聚氰胺-间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂。

实施例 6-8 将三聚氰胺用量分别调整为 3.1g、6.2g、9.0g，间苯二酚、

双酚 A 环氧树脂、三苯基膦、对甲基苯磺酸和溶剂的用量及操作和反应条件同实施例 5。

图 1 说明了三聚氰胺用量对产品性能的影响。

实施例 9~11。子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂的制备方法，如图 2 表中所示。是将反应温度分别调整为 110℃、120℃和 160℃，间苯二酚、双酚 A 环氧树脂、三聚氰胺、三苯基膦、对甲基苯磺酸和溶剂的用量及操作和反应条件同实施例 5。

图 2 说明了反应温度对产品性能的影响。

实施例 12~14。子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂的制备方法，如图 3 表中所示。是将双酚 A 环氧树脂用量分别调整为 39.2g、94.1g、157.0g，间苯二酚、三聚氰胺、三苯基膦、对甲基苯磺酸和溶剂的量及其它操作和反应条件同实施例 5。

图 3 说明了双酚 A 环氧树脂用量对产品性能的影响。

实施例 15。一种子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂的制备方法。

在带有搅拌器、温度计、冷凝管的反应容器中加入 44.0g 间苯二酚和 0.4g 三苯基膦，加入 30mL 二甲苯，加热至 108℃。用 40mL 二甲苯溶解 78.8g 双酚 A 环氧树脂，然后逐滴加入到反应容器中。控制滴加速度，在 1.5h 内加完。控制温度 105~110℃继续反应 1.5h；然后加入 0.8g 对甲基苯磺酸，搅拌 10min。分 3 次加入 3.1g 三聚氰胺，每次间隔 0.5h。控制温度 105~110℃继续反应 1h。加入 50%NaOH 溶液，调节溶液 pH 值至中性。对粗产品进行减压蒸馏，得三聚氰胺-间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂，游离间苯二酚含量为 0.35%。

实施例 16。一种子午线轮胎用钢丝帘线粘合剂的制备方法。

在带有搅拌器、温度计、冷凝管的反应容器中加入 44.0g 间苯二酚和 0.4g 三苯基膦，加入 30mL 二甲苯，加热至 108℃。用 20mL 二甲苯溶解 39.2g 双酚 A 环氧树脂，然后逐滴加入到反应容器中。控制滴加速度，在 1.5h 内加完。控制温度 105~110℃继续反应 1.5h；然后加入 0.8g 对甲基苯磺酸，搅拌 10min。分 3 次加入 3.1g 三聚氰胺，每次间隔 0.5h。控制温度 105~110℃继续反应 1h。随后加入 50%NaOH 溶液，调节溶液的 pH 值至中性，对粗产品进行减压蒸馏，得三聚氰胺-间苯二酚-双酚 A 环氧树脂粘合剂，游离间苯

二酚含量为 0.62%。

上述实施例在混炼和使用过程中不会产生烟雾，不会造成环境污染并危害人体健康。而且该树脂粘合剂中游离间苯二酚的含量低，不再具有吸湿性，不再易于聚结而造成自动配料系统的损坏。另外，其粘合性能可进一步提高。它可广泛应用于轮胎加工过程中橡胶与钢丝帘线间的粘合。

序号	间苯二酚 /g	双酚 A 环 氧树脂 /g	三聚 氰胺 /g	反应 温度 /°C	游离间苯 二酚含量 /%	软化点 /°C	钢丝抽 出力 /N
实施例 1	44.0	78.6	4.5	140	0.30	98.0	440
实施例 2	44.0	78.6	3.1	140	0.83	84.1	451
实施例 3	44.0	78.6	6.2	140	0.26	100.3	441
实施例 4	44.0	78.6	9.0	140	0.19	106.4	402

图 1

序号	间苯二酚 /g	双酚 A 环 氧树脂 /g	三聚 氰胺 /g	反应 温度 /°C	游离间苯 二酚含量 /%	软化点 /°C	钢丝抽 出力 /N
实施例 1	44.0	78.6	4.5	140	0.30	98.0	440
实施例 5	44.0	78.6	4.5	110	0.51	85.7	453
实施例 6	44.0	78.6	4.5	120	0.44	94.2	436
实施例 7	44.0	78.6	4.5	160	0.12	106.0	391

图 2

序号	间苯 二酚 /g	双酚 A 环 氧树脂 /g	三聚 氰胺 /g	反应 温度 /°C	游离间苯 二酚含量 /%	软化点 /°C	钢丝抽 出力 /N
实施例 1	44.0	78.6	4.5	140	0.30	98.0	440
实施例 8	44.0	39.2	4.5	140	1.30	74.7	467
实施例 9	44.0	94.1	4.5	140	0.13	103.0	417
实施例 10	44.0	157.0	4.5	150	0.04	108.5	365

图 3