



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

О П И С А Н И Е  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ

(11) 722489

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 14.02.74 (21) 1999903/05

(23) Приоритет - (32) 15.02.73

(31) 332833 (33) США

Опубликовано 15.03.80. Бюллетень №10

Дата опубликования описания 15.03.80

(51) М. Кл.<sup>2</sup>

с 09 J 3/12

(53) УДК 668.395.7  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

Иностранцы  
Роберт Джеймс Келли, Роберт Миллер и Дэвид Джордж Адамс  
(США)

(71) Заявитель

Иностранная фирма  
"Юниройял, Инк"  
(США)

(54) КЛЕЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ

1

Изобретение относится к клеевой композиции, которую используют для соединения формованных полиэфирных (на основе полиэфиров) изделий с изделиями, выполненными из каучуко-вых композиций.

Изобретение предназначено для производства изделий, представляющих собой слой формованного полиэфира, склеенного с каучуковым основанием, таких как приводные ремни, конвейерные ленты, ткани с изолирующим покрытием и т.п.

Каучуки, которые приклеивают к формованным полиэфирным изделиям, являются обычными вулканизируемыми серой ненасыщенными каучуками.

Полиэфирные изделия включают в себя конденсационные полимеры двухатомных спиртов с двухосновными кислотами, в частности с дикарбоновыми кислотами, и полимеры, полученные конденсацией оксикарбоновых кислот, например полиэтилентерефталат, поли-1,4-циклогексилдиметилентерефталат. Полимеры могут быть, например, в виде волокон, нитей, тканей, лент, волокнистых лент и пленок.

Известны клеевые композиции на основе каучуковых латексов, напри-

2

мер винилпиридинового, и резорцинформальдегидной смолы [1], применяемые для крепления полиэфирных материалов к каучукам.

Однако известные композиции не обеспечивают достаточно высокой прочности склеивания.

Наиболее близкой к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является клеевая композиция, содержащая латекс винилпиридинового каучука, резорцинформальдегидную смолу, метилбисфенилендиизоцианат, формальдегид, эпоксидную смолу и воду [2].

Эта композиция также не позволяет достичь высокой прочности крепления.

Цель изобретения - повышение адгезионной прочности.

Поставленная цель достигается тем, что известная композиция содержащая латекс винилпиридинового каучука, резорцинформальдегидную смолу, метилбисфенилендиизоцианат, формальдегид, эпоксидную смолу, воду, дополнительно содержит соединение металла, выбранного из группы, включающей натрий, калий, рубидий, цезий, стронций, серебро, кадмий, барий, церий, уран, титан, ванадий, хром,

олово, сурьму, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, свинец, висмут, кальций и цирконий, причем соединение выбрано из группы, включающей ацетат, ацетилацетонат, стеарат, окись, хлорид, нитрат, этилгексоат, малеат, о-фенилфенолят и олеат, при следующем соотношении компонентов, вес.% (в расчете на сухое вещество):

|                                  |             |
|----------------------------------|-------------|
| Латекс винилпиридинового каучука | 10,68-11,24 |
| Резорцинформальдегидная смола    | 0,84-0,97   |
| Метиленбисфениленди-изоцианат    | 0,57-0,71   |
| Формальдегид                     | 0,46-0,53   |
| Эпоксидная смола                 | 0,23-0,30   |
| Соединение металла               | 0,003-0,006 |
| Вода                             | Остальное   |

При применении клеевая композиция может быть использована в виде двух жидких составов I и II, которые наносят на полиэфирные материалы последовательно, или же формованное полиэфирное изделие может быть приведено в контакт с одной жидкостью, содержащей компоненты жидкости I и жидкости II.

Жидкость I содержит соединение металла в смеси с водой, содержащей эпоксидную смолу, имеющую в среднем по крайней мере две эпоксигруппы в каждой молекуле, т.пл. ниже 150°C, средний мол.вес ниже 3000, а эпоксидный эквивалент ниже примерно 2500; и изоцианат. Вода является инертным веществом при комнатной температуре (к обоим компонентам) или может быть растворителем для одного или обоих компонентов; кроме того, оба или один из компонентов могут быть суспендированы в воде в качестве диспергированной или эмульгированной фазы (используют при желании пригодные поверхностно-активные вещества).

Количество добавляемого металло-содержащего соединения составляет 0,00001-0,010 моля на 1000 г клеевой композиции; однако необходимо, чтобы в результате получалось клеевое соединение между каучуком и полиэфиром, которое имеет по крайней мере 5%-ное улучшение при внешней оценке (например, на 2,5% меньше выступившего корда, чем когда металл не прибавляют к клею), когда проводят измерения, используя методику, описанную ниже в примере 1. Можно получить внешнюю оценку 5 для соединения полиэфир-каучук без использования металлических соединений изобретения, но это потребует относительно высокого общего количества твердых компонентов в клее и/или рабочих температур, неблагоприятных для прочности полиэфира, оба эти фактора являются нежелательными и

дорогостоящими. При добавлении металло-содержащего соединения согласно изобретению к клею внешняя оценка 5 может быть достигнута использованием той же клеевой композиции, содержащей значительно меньше твердых веществ.

Следующие молярные интервалы были определены для предпочтительных металлсодержащих соединений, приведенных в списке: кадмий 0,00010-0,00400; медь 0,00002-0,00189; цинк 0,00002-0,00185; серебро 0,00046-0,00400; марганец 0,00005-0,002. Все величины, приведенные выше, выражены в молях на 1000 г раствора.

Жидкий состав I наносят на полиэфирное формованное изделие любыми обычными способами, например погружением, распылением, нанесением кистью, грунтованием или подобным образом, изделие может быть в состоянии релаксации или под напряжением. Когда формованное изделие является волокном по природе, предпочтительно подвергать его по крайней мере достаточному напряжению для предотвращения сморщивания во время смачивания и последующих операций отверждения.

Металлсодержащее соединение, эпоксидная смола и изоцианат должны быть нанесены на полиэфирное изделие перед стадией отверждения.

Компоненты жидкого состава II, если используют двухстадийный процесс обработки, представляют собой резорцинформальдегидный раствор в комбинации с латексом винилпиридинового каучука.

После контактирования полиэфирного изделия с жидкостью I покрытое изделие нагревают до 171-246°C 20-200 с, предпочтительно 400°C и 204-232°C 30-60 с.

Покрытое полиэфирное изделие затем приводят в контакт с жидкостью II.

Полиэфир, обработанный жидкостью II, затем нагревают при 177-232°C 60-200 с, предпочтительно 199 и 216°C 80-100 с.

Некоторые вспомогательные вещества могут быть введены как в первую так и во вторую жидкости, или в обе.

Металлсодержащее соединение должно быть введено в жидкость I, когда используют систему двухстадийного погружения. Если металлсодержащее соединение вводят в жидкость II, не наблюдается заметного увеличения адгезии.

Можно увеличить адгезию, используя систему одноразового погружения, однако это не является предпочтительным методом. Как отмечалось, если используют систему одноразового погружения, все упомянутые компоненты первой и второй жидкостей объединяют

в одной емкости и формованное изделие обрабатывают клеем и получают по крайней мере 4% клея (в расчете на сухое вещество) относительно веса изделия. Потом изделие нагревают при 177-232°, предпочтительно 199-216°С, 80-100 с под напряжением.

**Пример 1.** Применение клея изобретения для соединения полиэфирного шинного корда с каучуком при использовании системы двукратного погружения.

Скрученный 3440 денье полиэфирный (полиэтилентерефталат) шинный корд, состоящий из трех слоев корда, обрабатывают жидкостью I, имеющей следующий состав, г:

|                                            |              |
|--------------------------------------------|--------------|
| Метиленбисфенилен-диизоцианат              | 22,0         |
| Аэрозоль ОТ (диоктил-натрийсульфосукцинат) | 1,5          |
| Эпон 812 (эпоксидная смола)                | 9,0          |
| Вода                                       | 1200         |
| Металлсодержащее соединение                | См. табл. 1. |

Сухой остаток в корде после этого первого погружения составляет 0,5-1,5% (от веса корда).

Затем корд отверждают при 221°С 40 с при вытягивании в 2,0%. Затем корд обрабатывают жидкостью II (РФЛ-жидкость), имеющей следующий состав, г:

|                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Винилпиридиновый латекс (40%-ный, состоящий из терполимера 70% бутадиена, 15% винилпиридина и 15% стирола) — пиратекс | 100 |
| Гидроокись аммония                                                                                                    | 2,5 |

Продукт конденсации резорцина с формальдегидом (копперт 'Пенаколит 2170') 9,0  
Формалин (37%-ный) 4,5

Эту композицию разбавляют водой до 20%-ной концентрации.

Затем корд сушат и отверждают при 199°С 90 с. Процент сухого вещества из РФЛ, оставшегося на корде, составляет 2,5-4,9 от веса корда. Величину адгезии оценивают методом отслаивания склеенного изделия. Разделенные поверхности исследуют, рассматривая, какое количество корда становится видимым из-за отделения каучука от корда. Оценка ведется по следующей шкале:

| Оценка | Характер разрыва - % поврежденной поверхности каучука | Внешний вид - % видимого корда |
|--------|-------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 5      | 100                                                   | Нет                            |
| 4      | 75                                                    | 25                             |
| 3      | 50                                                    | 50                             |
| 2      | 25                                                    | 75                             |
| 1      | Нет                                                   | 100                            |

Следовательно, самая высокая оценка шкалы показывает, что адгезионная связь так сильна, что происходит разрушение каучуковой заготовки; самая низкая оценка шкалы показывает, что адгезионная связь слаба, повреждение происходит в промежуточной поверхности каучуковой заготовки и корда, больше, чем в самой каучуковой заготовке.

В табл. 1. приведены количества соединений металлов, добавленных в жидкой состав I, описанный выше; в ней же приведена оценка внешнего вида.

Т а б л и ц а 1

| Концентрация металлсодержащего соединения, моль на 1000 г клеевой композиции | Внешний вид |         |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------|
|                                                                              | Контроль    | Образец |
| 0,00029 тетраизопротитаната                                                  | 3,5         | 4,5     |
| 0,00071 трисацетилацетоната ванадия                                          | 3,5         | 4,9     |
| 0,00071 ацетилацетоната хрома                                                | 3,5         | 4,0     |
| 0,00051 нитрата висмута                                                      | 3,5         | 5,0     |
| 0,00097 бисацетилацетоната никеля                                            | 3,5         | 5,0     |
| 0,00297 хлористого калия                                                     | 2,8         | 4,3     |
| 0,00032 нитрата кадмия                                                       | 2,5         | 4,7     |
| 0,00043 2-этилгексоата кобальта                                              | 2,5         | 4,9     |
| 0,00084 окиси двухвалентного олова                                           | 2,5         | 4,5     |
| 0,00029 дибутилоловомалеата                                                  | 2,5         | 4,7     |
| 0,00038 о-фенилфенолята натрия                                               | 2,5         | 4,8     |
| 0,00015 олеата двухвалентного олова                                          | 2,5         | 4,0     |

Продолжение табл.1

| Концентрация металлсодержащего соединения, моль на 1000 г клеевой композиции | Внешний вид |         |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------|
|                                                                              | Контроль    | Образец |
| 0,00023 ацетата цинка                                                        | 2,5         | 4,5     |
| 0,00046 —''—                                                                 | 2,5         | 4,8     |
| 0,00091 —''—                                                                 | 2,5         | 5,0     |
| 0,03640 —''—                                                                 | 2,5         | 2,5     |
| 0,00016 стеарата цинка                                                       | 2,5         | 4,4     |
| 0,00088 ацетилацетоната цинка                                                | 2,5         | 4,6     |
| 0,00014 —''—                                                                 | 2,5         | 5,0     |
| 0,00034 нитрата цинка                                                        | 2,5         | 4,7     |
| 0,00020 уранилнитрата                                                        | 2,5         | 4,0     |
| 0,00035 нитрата двухвалентного марганца                                      | 2,5         | 4,4     |
| 0,00025 ацетилацетоната циркония                                             | 2,5         | 4,3     |
| 0,00017 бис-(трибутилолово)-оксида                                           | 2,5         | 4,5     |
| 0,00026 ацетата свинца                                                       | 2,5         | 4,2     |
| 0,00052 ацетата железа                                                       | 2,5         | 3,8     |
| 0,00038 ацетилацетоната меди                                                 | 2,5         | 3,8     |
| 0,00034 нитрата кобальта                                                     | 2,5         | 4,0     |
| 0,00135 гидроокиси кальция                                                   | 2,5         | 3,5     |
| 0,00028 ацетилацетоната железа                                               | 2,5         | 3,6     |
| 0,00246 окиси цинка                                                          | 2,5         | 4,6     |
| 0,00040 трехфтористой сурьмы (двухвалентной)                                 | 2,5         | 4,5     |
| 0,00114 нитрата рубидия                                                      | 2,0         | 2,5     |
| 0,00092 нитрата серебра                                                      | 1,8         | 4,3     |
| 0,00121 ацетата стронция                                                     | 1,5         | 2,0     |
| 0,00113 нитрата цезия                                                        | 1,2         | 2,0     |
| 0,00114 ацетата бария                                                        | 1,2         | 4,0     |
| 0,00113 нитрата церия                                                        | 1,2         | 4,1     |

Опыты показывают, что при добавлении металлсодержащего соединения к клею в соответствии с изобретением получают существенное увеличение адгезии, как это следует из сравнения оценок внешнего вида поверхностей после разрушения образцов.

Пример 2. Применение клеевой композиции изобретения для свя-

зывания полиэфирного шинного корда с каучуком при использовании системы однократного погружения.

Крученный трехслойный 3440 денье полиэфирный шинный корд, описанный в примере 1, обрабатывают композицией А, а идентичный корд обрабатывают композицией Б, составы композиций приведены в табл.2.

Т а б л и ц а 2

| Компонент                          | Содержание, г в композиции |     |
|------------------------------------|----------------------------|-----|
|                                    | А                          | Б   |
| Винилпиридиновый латекс (пиратекс) | 100                        | 100 |
| Гидроокись аммония                 | 2,5                        | 2,5 |

Продолжение табл.2

| Компонент                                                                           | Содержание, г<br>в композиции |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------|
|                                                                                     | А                             | Б     |
| Продукт конденсации резор-<br>цина с формальдегидом<br>(копперт "'Пенаколит 2170'") | 9,0                           | 9,0   |
| Формалин (37%-ный)                                                                  | 4,5                           | 4,5   |
| Метиленбисфенилендиизо-<br>цианат                                                   | 3,6                           | 3,6   |
| Эпон 812 (эпоксидная<br>смола)                                                      | 1,5                           | 1,5   |
| Аэрозоль ОТ (диоктилнатрий-<br>сульфосукцинат)                                      | 0,24                          | 0,24  |
| Вода                                                                                | 120,0                         | 120,0 |
| Ацетат цинка                                                                        | —                             | 0,048 |

Общее содержание сухого вещества  
клея на корде составляет 4,5-5%.  
Потом корд отверждают 90 с при 199°C.  
Оценка разрушения образцов по внеш-  
нему виду с композицией А 3,0, с  
композицией Б 3,5.

25

П р и м е р 3. Образцы крученого  
трехслойного 3440 денье полиэфирного  
шинного корда обрабатывают  
одной из следующих жидкостей I,  
составы которых приведены  
в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

| Компонент                         | Содержание, г в композиции |         |         |         |
|-----------------------------------|----------------------------|---------|---------|---------|
|                                   | В                          | Г       | Д       | Е       |
| Метиленбисфенилендиизо-<br>цианат | 22,0                       | 22,0    | 22,0    | 22,0    |
| Аэрозоль ОТ                       | 1,5                        | 1,5     | 1,5     | 1,5     |
| Эпон 812                          | 9,0                        | 9,0     | 9,0     | 9,0     |
| Вода                              | 640                        | 640     | 640     | 640     |
| Ацетат цинка *                    | —                          | 0,00009 | 0,00450 | —       |
| Стеарат цинка *                   | —                          | —       | —       | 0,00031 |

\* В молях на 1000 г композиции.

Содержание сухого вещества после  
обработки корда составляет 1,50-  
1,75%. Корд отверждают 40 с при 210°C  
при наложении напряжения 2,0%. Образ-  
цы корда обрабатывают второй жидкостью  
для погружения, описанной в приме-  
ре 1, сушат и отверждают при 195°C  
90 с. Твердые компоненты из РФЛ оста-  
ются на корде в количестве 4,0-4,25%.

50

Результаты испытания образцов  
приведены ниже.

Образец с компо-  
зицией

|                                       |     |     |     |     |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|                                       | В   | Г   | Д   | Е   |
| Оценка разрушения<br>по внешнему виду | 2,0 | 4,6 | 5,0 | 5,0 |

60

Формула изобретения  
Клеевая композиция для склеивания  
полиэфирных материалов, содержа-

щая латекс винилпиридинового каучу-  
ка, резорцинформальдегидную смолу,  
метиленбисфенилендиизоцианат, форм-  
альдегид, эпоксидную смолу и воду,  
отличающаяся тем, что,  
с целью повышения адгезионной проч-  
ности, она дополнительно содержит  
соединение металла, выбранного  
из группы включающей натрий, калий,  
рубидий, цезий, стронций, серебро,  
кадмий, барий, церий, уран, титан,  
ванадий, хром, олово, сурьму, мар-  
ганец, железо, кобальт, никель,  
медь, цинк, свинец, висмут, кальций  
и цирконий, причем соединение выбра-  
но из группы, включающей ацетат,  
ацетилацетонат, стеарат, окись,  
хлорид, нитрат, этилгексоат, малеат,  
о-фенилфенолят и олеат, при следую-

ем соотношении компонентов, вес. %:  
в расчете на сухое вещество):

|                     |             |
|---------------------|-------------|
| Латекс винилпириди- | 10,68-11,24 |
| нового каучука      |             |
| Резорцинформаль-    |             |
| дегидная смола      | 0,84-0,97   |
| Метиленбисфенилен-  |             |
| диизоцианат         | 0,57-0,71   |
| Формальдегид        | 0,46-0,53   |
| Эпоксидная смола    | 0,23-0,30   |

|                    |             |
|--------------------|-------------|
| Соединение металла | 0,003-0,006 |
| Вода               | Остальное   |

Источники информации,  
принятые во внимание при экспертизе  
1. Кардашов Д.А. Синтетические  
клеи. М., "Химия", 1976, с.380.

2. Патент США № 3307996,  
кл. 117-76, опублик. 07.03.67 (про-  
тотип).

Редактор Е.Хорина

Составитель В.Балгин  
Техред М.Петко

Корректор Т.Скворцова

Заказ 167/47

Тираж 725

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4