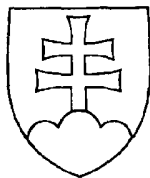


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

283 624

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C08K 5/13,
C08L 27/24,
C08K 3/22,
C08K 5/07,
C09J 161/06

- (21) Číslo prihlášky: **1089-93**
(22) Dátum podania prihlášky: **25. 3. 1992**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **7. 10. 2003**
Vestník ÚPV SR č.: **10/2003**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **683 219**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **10. 4. 1991**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **11. 5. 1994**
Vestník ÚPV SR č.: **05/1994**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **10. 10. 2003**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/US92/02400**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO92/18566**

(73) Majiteľ: **Lord Corporation, Erie, PA, US;**

(72) Pôvodca: **Warren Patrick A., Erie, PA, US;**
Weih Mark A., Cambridge Springs, PA, US;
Bond Karen M., Edinboro, PA, US;

(74) Zástupca: **Žovicová Viera, Mgr., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Adhezívna kompozícia a jej použitie**

(57) Anotácia:
Adhezívna kompozícia obsahuje 35 až 75 % hmotn. aduktu Diels-Aldrovej reakcie z perhalogénovaného cyklicky konjugovaného diénu a olefinovo nenasýteného diénofilu, obsahujúceho vinylové skupiny v rozsahu vyššom ako 50 % hmotn., 1 až 15 % hmotn. fenolovej živice, 1 až 15 % hmotn. aromatickej hydroxylzlučeniny, 1 až 15 % hmotn. donoru formaldehydu, 0,1 až 15 % hmotn. teplom aktivovateľnej látky zosieťujúcej nenasýtený elastomér, 1 až 15 % hmotn. vulkanizačného činidla a 1 až 60 % hmotn. oxidu kovu. Kompozícia sa používa na spájanie dvoch materiálov za tepla a tlaku.

SK 283624 B6

Oblasť techniky

Tento vynález sa týka látkových kompozícií, ktoré sú vhodné na spojovanie substrátov alebo povrchovo rozdielnych materiálov. Tento vynález sa predovšetkým týka adhezívnej kompozície prijateľnej pre životné prostredie, ktorá je schopná odolávať teplotám a ktorá okrem iného obsahuje adukt Diels-Alderovej reakcie a fenolovej živice.

Doterajší stav techniky

V priebehu rokov bol vyvinutý rad adhezívnych kompozícií na spojovanie rozličných materiálov alebo predmetov, ako elastomérnych látok a povrchov kovov. Tak ako pokračuje vývoj technológie spojovania, adhezívne kompozície sú vystavené zvyšujúcim sa požiadavkám z hľadiska podmienok spojovania, pričom rozsah zložiek používaných v adhezívnych kompozíciách je nepretržite obmedzovaný reguláciou vyvolanou životným prostredím. Aby sa dobre podarilo vyrovnáť sa s touto pomerne dilematickou atmosférou, je potrebné používať ďalšie adhezívne kompozície obsahujúce zložky prijateľné pre životné prostredie, ktorých výsledkom sú adhezívne materiály schopné odolávať relatívne ťažkým podmienkam na vytváranie spojov.

Príklad zvyšujúcej sa náročnosti podmienok na spojovanie sa dá nájsť v stále viac všeobecne používanom spôsobe spojovania pomocou taveniny. Spojovanie injekciami taveniny je účinné, pretože produkcia sa môže zvýšiť v dôsledku použitia vyšších vulkanizačných teplôt a kratšej doby vulkanizácie a preto sa spôsob spojovania kaučuku a kovu môže automatizovať. Ale spôsoby spojovania pomocou injekcií taveniny sa uskutočňujú pri vysokých teplotách (160 až 177 °C), ktoré môžu prekážať účinnosti spojovania dosahovanej adhezívnou kompozíciou, ktorá je pri spôsobe použitia.

Príklady adhezívnych kompozícií vyvinutých v skoršom období sa môžu nájsť v US patentoch č. 3 258 388 a 3 258 389. Tieto opísané adhezívne kompozície na spojovanie kaučuku a kovu používajú aromatické nitrózozlúčeniny ako typ látky spôsobujúcej zosieťovanie, ktorá zvyšuje adhéziu ku kaučukovému substrátu. I keď tieto adhezívne kompozície sú účinné na pripojenie kaučuku na kov pri mnohých typoch podmienok, zistilo sa, že aromatické nitrózozlúčeniny majú sklon sublimovať pri vyšších teplotách, ktoré sa bežne vyskytujú pri spôsobe uskutočňovanom pomocou injekcií taveniny. Táto sublimácia môže byť príčinou vstupu kaučuku do reakcie s aromatickou nitrózozlúčeninou a vulkanizácie, predtým ako nastane možnosť naplniť dutiny injekciou taveniny a reagovať s adhezívnou látkou na kovovom povrchu. Vopred vulkanizovaný kaučuk sa nebude miešať so zvyškom kaučuku v tavenine, čo spôsobí tvorbu slabých spojených vrstiev a čo môže viesť k predčasným chybám na vulkanizovanom predmete. Tieto adhezíva, rovnako ako mnoho iných adhezívnych systémov, sú tiež pomerne nevýhodné v tom, že obvykle vyžadujú aplikáciu dvoch potáhových materiálov, ako základného materiálu a vrchného potáhu, aby sa dosiahla dostatočná adhézia.

Pokus vyvinúť adhezívnu kompozíciu, ktorá neobsahuje aromatické nitrózozlúčeniny je opísaný v US patente č. 3 640 941. Táto adhezívna kompozícia používa štiepený polybutadiénový polymér a substituovaný cyklopentánový monomér, dihydrogenfosforečnan olovnatý, rezorcinol a rozpúšťadlo. I keď táto kompozícia sa vyhýba použitiu aromatických nitrózozlúčenín, vyžaduje použitie zlúčeniny obsahujúcej olovo, ktorá môže byť škodlivá pre životné

prostredie a môže byť nebezpečná pre zdravie osôb manipulujúcich s touto adhezívnou kompozíciou.

Ukazuje sa potreba jednopotaľovej adhezívnej kompozície, ktorá bude používať netoxické látky prijateľné pre životné prostredie, rovnako ako vyhovovať zvyšujúcim sa požiadavkám z hľadiska spojovania, aké sa vyskytujú pri spôsoboch používajúcich injekcie taveniny. Takáto adhezívna kompozícia by tiež mala vytvárať adhezívnu väzbu, ktorá bude rezistentná pri vystavení nepriaznivým vonkajším podmienkam prostredia, ako tekutinám s vysokými teplotami a činidlám spôsobujúcim koróziu.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je adhezívna kompozícia, ktorá v sušine obsahuje:

- a) od 35 do 75 % hmotn. aduktu Diels-Alderovej reakcie z perhalogénovaného cyklicky konjugovaného diénu a olefinovo nenasýteného dienofilu obsahujúceho vinylové skupiny v rozsahu vyššom ako 50 % hmotn.,
- b) od 1 do 15 % hmotn. fenolovej živice,
- c) od 1 do 15 % hmotn. aromatickej hydroxylzlučeniny,
- d) od 1 do 15 % hmotn. donoru formaldehydu,
- e) od 0,1 do 15 % hmotn. teplom aktivovateľnej látky zosieťujúcu nenasýtený elastomér,
- f) od 1 do 15 % hmotn. vulkanizačného činidla a
- g) od 1 do 60 % hmotn. oxidu kovu.

Adhezívna kompozícia podľa tohto vynálezu je jednopotaľová adhezívna kompozícia, ktorá používa prevažne zložky prijateľné pre životné prostredie a ktorá môže odolávať podmienkam spojovania za zvýšenej teploty. Adhezívna väzba dosiahnutá s adhezívnou kompozíciou podľa tohto vynálezu prejavuje tiež vynikajúcu rezistenciu proti okoliu tvorenému tekutinou s vysokou teplotou a korozívnym podmienkam. Adhezívna kompozícia podľa tohto vynálezu obsahuje adukt Diels-Alderovej reakcie perhalogénovaného cyklicky konjugovaného diénu a olefinovo nenasýteného dienofilu obsahujúceho vinylové skupiny v rozsahu vyššom ako 50 % hmotn., fenolovú živicu, aromatickú hydroxylzlučeninu, donor formaldehydu, teplom aktivovateľnú látku zosieťujúcu nenasýtený elastomér, vulkanizačné činidlo a oxid kovu. Teraz bolo objavené, že výsledkom tejto špeciálnej kombinácie zložiek prijateľných pre životné prostredie bude adhezívna kompozícia, ktorá sa bude môcť aplikovať ako jednopotaľová kompozícia a ktorá odolá vysokej teplote okolia, aká sa vyskytuje pri spôsoboch používajúcich injekcie taveniny. Pri výhodnom uskutočnení tohto vynálezu sa vyhne použitiu tak aromatických nitrózozlúčenín, ako zlúčenín olova, ktoré doteraz boli príčinou ťažkostí v adhezívnych kompozíciách, ako bolo opísané skôr.

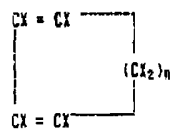
Najlepší spôsob uskutočnenia tohto vynálezu

Adukt Diels-Alderovej reakcie podľa tohto vynálezu výhodne vzniká reakciou najmenej jedného halogénovaného cyklicky konjugovaného diénu a najmenej jedného polyalkadiénového dienofilu, ktorý má vysoký obsah vinylových skupín. Obsah vinylových skupín je úmerný polydiénovým jednotkám viažucim sa spolu v usporiadaní 1,2 pri adícii za vzniku bočne viazaných vinylových skupín a kvantitatívne sa stanoví infračervenou absorpčnou spektroskopiou pri 11,0 mikrónoch, s použitím roztoku obsahujúceho približne 2,5 g polyméru v 100 ml bezvodého sirouhlíka. Adukty Diels-Alderovej reakcie majú výhodný obsah halogénu v rozmedzí od približne 20 do 40 % hmotnostných, a predovšetkým výhodne v rozmedzí od 26 do

35 % hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť aduktového materiálu.

Polyalkadién z aduktu Diels-Alderovej reakcie zvyčajne charakterizuje najmä obsah vinylových skupín zodpovedajúci najmenej 50 % hmotn., výhodne najmenej 70 % hmotn. a predovšetkým výhodne v rozmedzí od 88 do 98 % hmotn., vzťahnuté na celovú olefinovú nenasýtenosť.

Halogénované cyklicky konjugované diény, ktoré sa používajú pri príprave aduktov používaných podľa tohto vynálezu, majú všeobecný vzorec



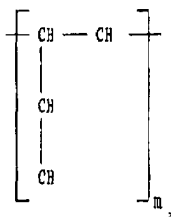
v ktorom

X znamená atóm halogénu, zvolený zo súboru zahrnujúceho atóm chlóru, brómu a jódu, s chlóróm, ktorý je bežne výhodný a

n predstavuje 1, 2 alebo 3, výhodne 1.

Halogénované cyklické diény sa ľahko vyrábajú spôsobmi, ktoré sú dobre známe a prinajmenšom jeden, hexachlórcyklopentadién, je dobre známym druhom tovaru. Medzi iné reprezentatívne diény sa zahrnujú hexafluórcyklopentadién, hexabromcyklopentadién, 5,5-difluórtetrachlórcyklopentadién a 5,5-dibromtetrachlórcyklopentadién. Hexafluórcyklopentadién sa teraz výhodne používa podľa tohto vynálezu.

Polyalkadiénové diénofily, ktoré sa nechávajú reagovať s halogénovanými cyklicky konjugovanými diénmi za vzniku aduktov, ktoré sa používajú v adhezívnych kompozíciách podľa tohto vynálezu, ako bolo uvedené, charakterizuje obsah vinylových skupín najmenej 50 % hmotn. Diénofily sú ďalej charakterizované predĺženým reťazcom uhlíkovej kostry, ktorý sa vyznačuje prítomnosťou prevládajúceho množstva zavesených nekonečných vinylových skupín pripojených k striedajúcim sa atómom uhlíka kostry polyalkadiénu, pre dosiahnutie štruktúry



kde

m je meradlo stupňa polymerizácie a obyčajne predstavuje celé číslo od 10 do 4000.

Ako už bolo uvedené, vinylové skupiny predstavujú najmenej 50 % hmotn., výhodne 70 až 98 % hmotn. a predovšetkým výhodne 88 až 98 % hmotn. zvyškovej olefinovej nenasýtenosti diénofilu. Polyalkadiénové diénofily sú ďalej charakterizované tým, že majú molekulovú hmotnosť v rozmedzí od 500 do 200 000, výhodne od 10 000 do 120 000 a predovšetkým výhodne od 35 000 do 120 000. Ako bude zrejme v ďalšom, polyalkadiénové diénofily, ktoré sa môžu používať pri uskutočňovaní tohto vynálezu, zahrnujú kvapalné polyméry a tuhé polymérne látky charakteru gúmy.

Polyalkadiénové materiály, ktoré sú výhodné na použitie na výrobu tu opísaných adhezívnych kompozícií, sú polymérne látky vybrané zo súboru pozostávajúceho z polyalkadiénov, polyalkadiénov zakončených hydroxyskupinami,

polyalkadiénov zakončených hydroxyskupinami s predĺženým reťazcom, polyalkadiénov zakončených karboxyskupinami, polyalkadiénov zakončených karboxyskupinami s predĺženým reťazcom, polyalkadiénov zakončených zvyškom merkaptánu, polyalkadiénov zakončených zvyškom merkaptánu s predĺženým reťazcom, polyalkadiénov zakončených aminosým zvyškom, polyalkadiénov zakončených aminosým zvyškom s predĺženým reťazcom a látok im ekvivalentných. Keď sa používa v tomto opise a patentových nárokoch výraz „polyalkadién“, rozumie sa, že sa vzťahuje na polyméry odvodené od najmenej jedného konjugovaného diénu, ktorý obsahuje od 4 do 12 atómov uhlíka a zahrnuje kopolyméry najmenej jedného takéhoto konjugovaného diénu a najmenej jedného iného monoméru kopolymerovateľného s týmto diénom. Ako už bolo uvedené, polyalkadiény môžu byť nemodifikované, ako napríklad polybutadién, môže ísť o náhodne usporiadané kopolyméry poly(butadién-styrénu) a podobných látok, alebo môže ísť o modifikované kopolyméry, ktoré obsahujú zakončenie hydroxyskupinou alebo karboxyskupinou a karboxyskupinou s predĺženým reťazcom. Polyalkadiény môžu byť rovnako blokované kopolyméry styrénu a butadiénu, ako sú opísané v súvisiacej patentovej prihláške č. 07/657 929, podanej 20. februára 1991 s názvom „Adhesive Compositions Based on Block Copolymer Aducts“, ktorá sa tu uvádza ako súčasť známeho stavu techniky. Ako už bolo uvedené, polyalkadiény môžu byť buď kvapalné polyméry alebo tuhé polyméry charakteru gúmy. Z tohto hľadiska hydroxysubstituované, karboxysubstituované, aminosubstituované a merkaptánom substituované polyalkadiény, aké sa vyrábajú predovšetkým súčasnými priemyselnými polymerizačnými postupmi sú zvyčajne kvapalné polyméry, ktoré majú molekulovú hmotnosť v rozmedzí od približne 500 do okolo 20 000, z prevažnej väčšiny z takých substituovaných polyalkadiénov, ktoré majú molekulovú hmotnosť od približne 750 do okolo 3000. Vysoko sa hodnotí, že hydroxysubstituované, karboxysubstituované, aminosubstituované a merkaptánom substituované polyalkadiény budú zvyčajne mať predĺžený reťazec pre zvýšenie ich molekulovej hmotnosti do rozmedzia, ktoré bolo zistené ako predovšetkým vhodné podľa tohto vynálezu. Predovšetkým vhodnými diénofilmi sú 1,2-polybutadiénové homopolyméry, ktoré majú obsah vinylových skupín vyšší ako 90 % hmotn., molekulovú hmotnosť od 35 000 do 40 000 a kryštalinitu od 23 do 27 %. Opis spôsobu výroby 1,2-polybutadiénových homopolymérov je možné nájsť v Encyclopedia of Polymer Science and Technology, zv. 2, John Wiley and Sons, New York 1985, str. 573.

Hydroxysubstituované, karboxysubstituované aminosubstituované a merkaptánom substituované polyalkadiénové diénofily sa môžu ľahko upravovať na požadované rozmedzie molekulovej hmotnosti zvyčajnými technickými postupmi vedúcimi k predĺženiu reťazca, ako stykom polyalkadiénového prepolyméru s polyfunkčnou organickou látkou spôsobujúcou predĺženie reťazca, pri dôkladnom premiešaní a podľa potreby nasledujúcim odplynením. Podmienky na reakcie vedúce k predĺženiu reťazca sú dobre známe v odbore a nebudú tu rozširované do väčších podrobností. Ako príklad takýchto reakčných podmienok sa uvádza predĺženie reťazca dihydroxypolyalkadiénového prepolyméru reakciou s látkou predlžujúcou reťazec na báze diizokyanátu, ako s 2,4-toluéndiizokyanátom, uskutočňované pri laboratórnej teplote alebo pri mierne zvýšenej teplote. V odbore je dobre známe, že reakčné podmienky sú funkciou použitých látok a tieto podmienky môže ľahko stanoviť odborník v odbore. Výsledný polyalkadién s predĺženým reťazcom má podstatne zvýšené rozmedzie mole-

kulovej hmotnosti a fyzický vzhľad, ktorým môže byť viskózna tekutina alebo tuhá látka charakteru gúmy. Úplný opis predĺženia reťazca reaktívnych substituovaných polyalkadiénových diénofilov zahrnujúcich reprezentatívne zlúčeniny s predĺženým reťazcom sa môže nájsť v US patente č. 3 894 982 Polaskiho, predovšetkým od stĺpca 5, riadok 16 až po stĺpec 8, riadok 51, ktorý sa tu uvádza ako doterajší stav techniky.

Adukty, ktoré sa používajú pri uskutočňovaní tohto vynálezu, sa ľahko vyrábajú bežnými technickými postupmi dobre známymi v oblasti Diels-Alderových reakcií. Zo všeobecného hľadiska sa Diels-Alderova adukcia medzi halogénovaným cyklickým diénom a vysoko vinylovými diénofilmi uskutočňuje v organickom rozpúšťadle, ako je xylén, vo vzájomných množstvách, ktoré zodpovedajú stechiometrickému pomeru medzi halogénovaným cyklickým konjugovaným diénom a dvojíťmi väzbami diénofilu v rozmedzí od 0,01 do 1. Zmes sa zahrieva pri teplotách v rozmedzí od 100 do 200 °C. V tomto teplotnom rozmedzí je reakcia vedúca k vzniku aduktu exotermická a výťažok je často úplne kvantitatívny. Reakcia sa uskutočňuje počas obdobia dostatočného na zreagovanie v podstate celkového halogénovaného cyklického konjugovaného diénu a vysoko vinylového diénofilu, na dosiahnutie aduktu s obsahom halogénu v rozmedzí od približne 20 do 40 % hmotnostných, výhodne od 26 do 35 % hmotnostných, vzťahnuté na celkovú hmotnosť aduktu. Obsah halogénu v adukte sa môže stanoviť známymi analytickými metódami, ako Schonigerovým spaľovaním.

Adukty Diels-Alderovej reakcie podľa vynálezu sú tiež podrobne opísané v US patente č. 4 795 778, ktorý sa zahrnuje do známeho stavu techniky. Adukt Diels-Alderovej reakcie podľa vynálezu sa zvyčajne používa v množstve, ktoré je v rozmedzí od približne 35 do 75 % hmotn., výhodne od približne 45 do 65 % hmotn. sušiny (pri vylúčení rozpúšťadla), vzťahnuté na celkovú adhezívnu kompozíciu.

Fenolovou živickou podľa tohto vynálezu môže byť v podstate ľubovoľná fenolová živica, ktorá je reaktívna za tepla. Typické fenolové živice obsahujú organické rozpúšťadla - rozpustné kondenzačný produkt aldehydu obsahujúci 1 až 8 atómov uhlíka, ako je formaldehyd, acetaldehyd, izobutyraldehyd, etylhexaldehyd a podobne, s fenolovými zlúčeninami, ako je fenol, o-krezol, m-krezol, p-krezol, zmiešané krezoly, napr. kyselina krezolová a m-krezol a/alebo p-krezol, xylén, difenylolpropán, p-butylnol, p-fenylfenol, p-chlórphenol, o-chlórphenol, m-brómphenol, 2-etylphenol, p-alkoxyphenol, nonylphenol, p-terc.-amylphenol, p-oktylphenol, p,p'-dihydroxydifenyléter a podobne, pričom kondenzačný produkt je rozpustný v organickom rozpúšťadle a reaktívny za tepla. Zmesi rozdielnych fenolových živíc sa môžu tiež používať.

Fenolová živica výhodne vzniká zvyčajným spôsobom, kondenzáciou približne 0,8 až asi 5 mol aldehydu na 1 mol fenolovej zlúčeniny v prítomnosti bázičských, neutrálnych alebo kyslých katalyzátorov, aby sa získala živica rozpustná v organickom rozpúšťadle, ktorá má molekulovú hmotnosť v rozmedzí od približne 300 do asi 2000, výhodne od približne 300 do asi 1200. Predovšetkým výhodná fenolová živica sa vyrába reakciou formaldehydu a fenolu za vzniku fenol-formaldehydovej živice, ktorá má obsah metylolu v rozmedzí od 10 do 60 % hmotn., výhodne okolo 30 až 50 % hmotn. Fenolové živice sa zvyčajne používajú v množstve, ktoré je v rozmedzí od 1 do 15 % hmotn., výhodne od 3 do 8 % hmotn., vzťahnuté na sušinu adhezívnej kompozície.

Aromatická hydroxylzlučenina podľa tohto vynálezu môže byť v podstate ľubovoľná aromatická zlúčenina, ktorá

obsahuje jednu, dve alebo tri hydroxyskupiny ako substituenty. Aromatickou zlúčeninou je výhodne benzén. Substituenty benzénového kruhu alebo ine aromatické zlúčeniny, ktoré sú odlišné od hydroxyskupiny, môžu byť atóm vodíka, alkylová, arylová, alkarylová alebo aralkylová skupina, karboxyskupina, alkoxykupiny, zvyšok amidu alebo imidu, atóm halogénu a podobne. Zo substituentov, ktorým nie je hydroxyskupina, je najvýhodnejší atóm vodíka a pokiaľ ide o alkylovú skupinu, výhodne ide o nižšie alkylové skupiny obsahujúce od 1 do 10 atómov uhlíka vrátane metylu, etylu, propylu, amylu a nonylu. Reprezentatívne monohydroxylzlučeniny zahrnujú fenol, p-terc.-butylfenol, p-fenylfenol, p-chlórphenol, p-alkoxyphenol, o-krezol, m-krezol, o-chlórphenol, m-brómphenol, 2-etylphenol, amylfenol a nonylfenol, pričom fenol, p-terc.-butylfenol a nonylfenol sú výhodné aromatické monohydroxylzlučeniny. Medzi reprezentatívne dihydroxylzlučeniny sa zahŕňa rezorcinol, hydrochinón a katechol, z ktorých rezorcinol je výhodnou aromatickou dihydroxylzlučeninou. Reprezentatívne trihydroxylzlučeniny zahrnujú pyrogallol, galáty ako propylgalát, robinetin, baptigenin a antragallol, pričom pyrogallol je výhodná aromatická trihydroxylzlučenina. V súčasnom období sa uprednostňuje použitie rezorcinolu ako aromatickej hydroxylzlučeniny podľa tohto vynálezu. Aromatická hydroxylzlučenina sa zvyčajne podľa tohto vynálezu používa v množstve, ktoré je v rozmedzí od 1 do 15 % hmotn., výhodne od 7 do 11 % hmotn., vzťahnuté na sušinu adhezívnej kompozície.

Donorom formaldehydu podľa tohto vynálezu môže byť v podstate akýkoľvek typ formaldehydu alebo zdroj formaldehydu, o ktorom je známe, že reaguje s aromatickými hydroxylzlučeninami za vzniku fenolových živíc. Bežné zlúčeniny, ktoré sú výhodné ako donor formaldehydu podľa tohto vynálezu, zahrnujú formaldehyd a vodné roztoky formaldehydu, ako je formalín, acetaldehyd, propionaldehyd, izobutyraldehyd, 2-etylbutyraldehyd, 2-metylpentaldehyd, 2-etylhexaldehyd a benzaldehyd, rovnako ako zlúčeniny, ktoré sa rozkladajú na formaldehyd, ako je paraformaldehyd, trioxán, furfural, hexametyléntetramín, ďalej acetály, ktoré uvoľňujú formaldehyd pri zahrievaní a podobne. V súčasnosti sa dáva prednosť použitiu hexametyléntetramínu ako donoru formaldehydu podľa tohto vynálezu. Donor formaldehydu sa používa v množstve, ktoré je v rozmedzí od približne 1 do 15 % hmotn., výhodne od približne 8 do 12 % hmotn., vzťahnuté na sušinu adhezívnej kompozície.

Teplom aktivovateľnou látkou, spôsobujúcou zosieťovanie nenasýteného elastoméru podľa tohto vynálezu, môže byť ľubovoľná látka spôsobujúca zosieťovanie, ako je chinondioxím, dibenzochinondioxím a 1,2,4,5-tetrachlórbenzochinón. Látka spôsobujúca zosieťovanie sa zvyčajne používa v množstve, ktoré je v rozmedzí od 0,1 do 15 % hmotn., výhodne od 1 do 4 % hmotn., vzťahnuté na sušinu adhezívnej kompozície.

Vulkanizačným činidlom podľa tohto vynálezu môže byť akýkoľvek vulkanizačný prostriedok, ktorý je schopný spôsobiť zosieťovanie elastoméru pri vulkanizačnej teplote (od 140 do 200 °C). Výhodnými vulkanizačnými činidlami pre použitie podľa tohto vynálezu, je selén, síra, telúr, predovšetkým selén. Vulkanizačné činidlo sa podľa tohto vynálezu používa v množstve, ktoré je v rozmedzí od 1 do 15 % hmotn., výhodne od približne 2 do 7 % hmotn., vzťahnuté na sušinu adhezívnej kompozície.

Oxidom kovu môže byť ľubovoľný známy oxid kovu, ako je oxid zinočnatý, oxid horečnatý, oxid olovnatý, tetraoxid triolova, dihydrogenfosforitan olovnatý a ich kombinácie, pričom oxid zinočnatý je výhodným oxidom kovu.

pretože je neobyčajne účinný a pre životné prostredie prijateľnejší ako iné zlúčeniny, ktoré obsahujú olovo. Oxid kovu sa zvyčajne používa v množstve, ktoré je v rozmedzí od približne 1 do 60 % hmotn., výhodne od približne 10 do 20 % hmotn., vzťahnuté na sušinu adhezívnej kompozície.

Adhezívna kompozícia podľa tohto vynálezu môže prípadne obsahovať iné dobre známe prísady vrátane plastifikátorov, plnív, pigmentov, vystužovacích činidiel a podobných látok, v množstvách používaných odborníkmi v odbore prísad na získanie požadovanej farby a konzistencie. Typické dodatočné prísady zahŕňujú koloidný oxid kremičitý, sadze a oxid titaničitý. Pri obzvlášť výhodnom uskutočnení tohto vynálezu sa používa koloidný oxid kremičitý a sadze, na dosiahnutie pigmentu, vystuženia a reguláciu reologických vlastností adhezívnej kompozície. Koloidný oxid kremičitý sa zvyčajne používa v množstve, ktoré je v rozmedzí od 0,5 do 5 % hmotn., výhodne od 1 do 3 % hmotn., vzťahnuté na sušinu adhezívnej kompozície, zatiaľ čo sadze sa zvyčajne používajú v množstve, ktoré je v rozmedzí od 3 do 50 % hmotn., výhodne od 8 do 15 % hmotn., vzťahnuté na sušinu adhezívnej kompozície.

Na výrobu adhezívnej kompozície podľa tohto vynálezu sa opisane zložky zvyčajne spoja, rozpustia a dispergujú vo vodnom rozpúšťadle. Medzi zvyčajné rozpúšťadlá vhodné podľa tohto vynálezu sa zahrňujú aromatické uhľovodíky, ako je xylén alebo toluén a polárne rozpúšťadlá, ako sú ketóny vrátane metylizobutylketónu a metyletylketónu. Rozpúšťadlo sa zvyčajne používa v množstve postačujúcom na vznik adhezívnej kompozície, ktorá má viskozitu v rozmedzí od 25 do 5000 mPa. s, výhodne od 100 do 700 mPa. s, pri celkovom obsahu pevných zložiek (TSC) v rozmedzí od približne 5 do 40 % hmotn., výhodne od približne 10 do 35 % hmotn.

Adhezívna kompozícia podľa tohto vynálezu sa môže rovnako vyrobiť ako vodný prostriedok, pridaním zvyčajných vodných povrchovo aktívnych látok, ako aralkyletoxylátov, uvedením do styku s vodou za podmienok vysokého šmyku pre vytvorenie emulzie a stripaním rozpúšťadla za zníženého tlaku, ako je známe v odbore.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Opis uvedený skôr a nasledujúce príklady majú poskytnúť objasnenie a ilustráciu vynálezu. Špeciálne množstvá a kombinácie zložiek tu uvedených nie sú zamýšľané ako obmedzenie rozsahu vynálezu, ktorý je vymedzený patentovými nárokmi.

Príklady 1 a 2

Adukt hexachlórcyklopentadiénu a 1,2-polybutadiénu sa vyrobí reakciou 79,8 g hexachlórcyklopentadiénu, 201,5 g 1,2-polybutadiénu (obsah vinylových skupín 92 % hmotn., kryštalinita 25 %, molekulová hmotnosť 95 000) a 718,7 g xylénu pri teplote 142 °C počas 20 hodín. Reakcia poskytne adukt obsahujúci medzi 27 a 29 % hmotn. chlór. Adukt sa potom vyzráža metanolom, vysuší a znovu trikrát rozpustí v zmesi metylizobutylketónu a xylénu v pomere 2 : 1, na odstránenie nezreagovaného hexachlórcyklopentadiénu.

Adukt, vyrobený, ako je opísané, sa použije s ďalej opísanými zložkami a rozpúšťadlami na výrobu adhezívnej kompozície podľa tohto vynálezu.

Zložka	Množstvo (g)	
	Príklad 1	Príklad 2
adukt hexachlórcyklopentadiénu		
a 1,2-polybutadiénu	14,5	14,5
oxid zinočnatý	4,0	2,0
koloidný oxid kremičitý ^a	0,5	0,5
chinónđioxím	0,6	0,6
hexametyléntetramín	2,8	2,8
rezorcínol	2,4	2,4
sadze N-762	3,0	3,0
selén	1,2	1,2
fenolová živica ^b	2,1	0,9
metylizobutylketón	44,8	42,0
xylén	46,1	40,5

^a CAB-O-SI[®] HS-5 (Cabot Corp.)

^b fenol-formaldehýdová živica (metylolový obsah 37 %, obsah TSC 70 % v zmesi metyletylketónu a etanolu ako rozpúšťadiel v pomere 3 : 1)

Testy adhézie

Adhezívne kompozície vyrobené podľa príkladu 1 a 2 sa potiahnu na úlomky na čistenie tryskaním oceľového piesku, pri hrúbke vrstvy 0,013 až 0,030 mm. Potiahnuté úlomky sa pripoja k substrátu E-218 (55 až 60°, stanovené prístrojom na meranie tvrdosti podľa Shore A, semi-EV vulkanizovaný prírodný kaučuk), HC-202 (60 až 65°, stanovené prístrojom na meranie tvrdosti podľa Shore A, styren-butadiénový kaučuk) a A060P (40 až 45°, stanovené prístrojom na meranie tvrdosti podľa Shore, prírodný kaučuk) pri použití injekcie taveniny kaučuku na potiahnuté úlomky pri teplote 166 °C a potom sa kaučuk vulkanizuje pri teplote 166 °C počas 7, 15 a 8 minút. Súbory obsahujúce spojený kaučuk a kov sa potom podrobia testom opísaným ďalej.

Základná adhézia

Spojené časti sa ťahujú na vyvolanie deštrukcie podľa testu opísaného v norme ASTM, metóda D429B. Časti sa testujú na odlupovanie s uhlom odlupovania 45°. Test sa uskutočňuje pri laboratórnej teplote pri testovacej rýchlosti 50,8 cm za minútu. Potom ako príde k zlyhaniu spojených častí, zmeria sa maximálna hodnota sily na odlupovanie (meraná v kilogramoch) a stanoví sa percentuálna retencia kaučuku na potiahnutej adhezívnej ploche častí.

Postrek soli počas 72 hodín

Spojené časti sa ležia na hranách brúsnym kotúčom. Kaučuk sa potom naviaže späť na kov pomocou sita z nehrdzavejúcej ocele. Súbor sa vystaví pôsobeniu okolia. Zhoršenie sa iniciuje poškrábaním sita holiacou čepeľou. Časti sa potom priviažu na drôt z nehrdzavejúcej ocele a umiestnia do komory, kde sa rozstrekuje soľ. Prostredie vnútri komory má teplotu 38 °C, relatívnu vlhkosť 100 % a v postreku rozprašovanom v komore je rozpustené 5 % hmotn. soli. Časti sa ponechajú v tomto prostredí počas 72 hodín. Po vybratí sa kaučuk odlupuje z kovu pomocou klieští. Potom sa stanoví percentuálna retencia kaučuku na časticiach.

Varenie vo vode počas 2 hodín

Spojené časti sa vyrobí rovnakým spôsobom ako pre test postreku soli s tým rozdielom, že pri tomto teste sa časti umiestnia do kadičky naplnenej horúcou vodou z vodovodu. Časti sa ponechajú v tomto prostredí počas 2 hodín. Po vybratí sa kaučuk odlupuje z kovu pomocou klieští.

Potom sa stanoví percentuálna retencia kaučuku na častiach.

Pôsobenie zmesi etylénglykolu a vody v pomere 70 : 30 pri teplote 149 °C počas 100 hodín

Spojené časti sa vyrobia rovnakým spôsobom ako pre test postreku soli. Pri tomto teste sa časti umiestnia do plechovej nádoby naplnenej roztokom obsahujúcim 70 % hmotnostných etylénglykolu a 30 % hmotnostných vody. Plechová nádoba obsahujúca časti sa potom zahrieva na teplotu 149 °C počas 100 hodín. Po vybratí sa kaučuk odlupuje z kovu pomocou klieští. Potom sa stanoví percentuálna retencia kaučuku na častiach.

Ponorenie do vody pri laboratórnej teplote počas 7 dní

Spojené časti sa vyrobia rovnakým spôsobom ako pre test postreku soli. Pri tomto teste sa časti umiestnia do kadidky naplnenej vodou z vodovodu, ktorá má laboratórnu teplotu. Častice sa ponechajú v tomto prostredí počas 7 dní. Po ich vybratí sa kaučuk odlupuje z kovu pomocou klieští. Potom sa stanoví percentuálna retencia kaučuku na častiach.

Odolnosť proti trhlínkam pri teplote 135 °C

Test je veľmi podobný ako pre stanovenie základnej adhézie. Jediný rozdiel je v tom, že sa pri tomto teste spojené časti umiestnia do komory vyhrievanej na teplotu 135 °C na čas 15 minút. Po tomto čase sa uskutočňuje testovanie pri teplote 135 °C. Uhol odlupovania a podmienky testovania sú zhodné s údajmi použitými na stanovenie základnej adhézie. Zaznamenáva sa sila na odlupovanie a percentuálna retencia kaučuku.

Výsledky opísaných testov sú zhrnuté do tabuľky 1, uvedenej ďalej. Výsledky sa vzťahujú na porušenie kaučukovej časti (R), porušenie medzi adhezívnou kompozíciou a kaučukom (RC) a porušenie medzi adhezívnou kompozíciou a kovovým substrátom (CM). Porušenie sa vyjadruje v percentách, pričom vysoké percento porušenia kaučuku je žiaduce, pretože ukazuje, že adhezívne spojenie je silnejšie ako pri samotnom kaučuku. Čas primárneho zahrievania vyjadruje množstvo času, počas ktorého sa potiahnuté úlomky zahrievajú na teplotu 149 °C na vytvorenie spojenia predtým, ako sa spoja s kaučukom.

Tabuľka 1
Substrát E 218

Test	Čas primárneho zahrievania	Druh porušenia (príklad 1)	Druh porušenia (príklad 2)
základná adhézia (vulkanizácia 7 minút)	0 min 3 min 6 min	100R 100R 100R	100R 100R 100R
postrek soľou (72 hodín)	0 min 3 min 6 min	85R, 15RC 67R, 33RC 90R, 10RC	85R, 15RC 74R, 26RC 98R, 2RC
varenie vo vode (2 hodiny)	0 min 3 min 6 min	100R 95R, 4RC, 1CM 65R, 25RC, 10CM	100R 72R, 11RC, 17CM 80R, 18RC, 2CM
pôsobenie zmesi etylénglykolu a vody (70 : 30, teplota 149 °C, 100 hod)	0 min 3 min 6 min	72R, 28RC 95R, 5RC 87R, 13RC	92R, 8RC 79R, 21RC 90R, 10RC
ponorenie do vody (labor. teplota, 7 dní)	0 min 3 min 6 min	90R, 10CM 96R, 4CM 95R, 5CM	97R, 3CM 91R, 9CM 88R, 12CM
odolnosť proti trhlínkam (teplota 135 °C)	0 min 3 min 6 min	100R 100R 100R	100R 100R 100R

Substrát HC 202

Test	Čas primárneho zahrievania	Druh porušenia (príklad 1)	Druh porušenia (príklad 2)
základná adhézia (vulkanizácia 15 minút)	0 min 3 min 6 min	100R 97R, 3RC 2R, 98RC	100R 82R, 18RC 1R, 99RC

Substrát A060

Test	Čas primárneho zahrievania	Druh porušenia (príklad 1)	Druh porušenia (príklad 2)
základná adhézia (vulkanizácia 6 minút)	0 min 3 min 6 min	100R 100R 100R	100R 92R, 8RC 90R, 10RC

Ako môže byť zrejme z údajov uvedených skôr, prevažne netoxické adhezívne kompozície podľa tohto vynálezu sa môžu používať ako jednopotaťový systém, ktorý bude odolávať podmienkam požadovaným na spájovanie spôsobom využívajúcim injekcie taveniny. Okrem toho, adhezívna väzba takto vyrobená je schopná odolávať tekutinám s vysokou teplotou (zmesi etylénglykolu a vody) a činidlám spôsobujúcim koróziu (postrek soľou).

Priemyselná využiteľnosť

Adhezívna kompozícia podľa tohto vynálezu sa výhodne používa na spájanie elastoméneho materiálu s kovovým povrchom za tepla a tlaku. Kompozícia sa môže aplikovať na kovový povrch nastriekaním, máčaním, nanášaním štetcom, stieraním alebo podobne a potom sa kompozícia nechá usušiť. Potiahnutý kovový povrch a elastomérený substrát sa zvyčajne uvedú do styku pri tlaku približne od 20,7 do 172,4 MPa, výhodne pri tlaku od asi 20 do 50 MPa. Výsledný súbor tvorený kaučukom a kovom sa súčasne zahrieva na teplotu od približne 140 do asi 200 °C, výhodne od približne 150 do 170 °C. Súbor by sa mal udržiavať za použitého tlaku a teploty počas od približne 3 do 60 minút, v závislosti od rýchlosti vulkanizácie a hrúbky kaučukového substrátu. Tento spôsob sa môže uskutočňovať aplikáciou kaučukového substrátu ako poloroztaveného materiálu na kovový povrch, ako napríklad spôsobom používajúcim injekcie taveniny. Ako je uvedené skôr, adhezívne kompozície podľa tohto vynálezu sú predovšetkým vhodné na použitie pri spôsobe založenom na použití injekcie taveniny. Spôsob sa môže uskutočňovať rovnako s použitím tlakovej vulkanizácie alebo vulkanizačného technického postupu v autokláve. Potom, ako je tento postup ukončený, spoj sa plne vulkanizuje a výrobok je pripravený na finálne použitie.

I keď adhezívne kompozície podľa tohto vynálezu sú výhodné na spájovanie elastoméneho materiálu a kovu, prítomná adhezívna kompozícia sa môže aplikovať ako adhezívny základ alebo poťah na ľubovoľný povrch alebo substrát, ktorý je schopný dosiahnuť adhezívny stav. Materiál, ktorý sa môže pripájať k povrchu ako kovovému povrchu podľa tohto vynálezu, je výhodne polymérny materiál vrátane elastoméneho materiálu zvoleného z ľubovoľných prírodných kaučukov a olefinovo nenasýtených gúm vrátane polychlóroprenu, polybutadiénu, neoprénu, Buny-S, Buny-N, butylkaučuku, bromovaného butylkaučuku, nitrilkaučuku a podobných látok. Materiálom je výhodne prírodný kaučuk alebo kaučuk styrén-butadiénový. Povrch, na ktorý sa materiál pripája, môže byť akýkoľvek povrch,

ako je sklo, povrch z plastického materiálu alebo tkaniny schopný dosiahnuť adhezívny stav a ide výhodne o kovový povrch vybraný z ľubovoľných kovov bežnej štruktúry, ako je železo, oceľ (vrátane nehrdzavejúcich ocelí), olovo, hliník, meď, mosadz, bronz, Monelov kov, nikel, zinok a podobné kovy.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Adhezívna kompozícia, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že v sušine obsahuje

- a) od 35 do 75 % hmotn. aduktu Diels-Alderovej reakcie z perhalogénovaného cyklicky konjugovaného diénu a olefinovo nenasýteného dienofilu obsahujúceho vinylové skupiny v rozsahu vyššom ako 50 % hmotn.,
- b) od 1 do 15 % hmotn. fenolovej živice,
- c) od 1 do 15 % hmotn. aromatickej hydroxylzlučeniny,
- d) od 1 do 15 % hmotn. donoru formaldehydu,
- e) od 0,1 do 15 % hmotn. teplom aktivovateľnej látky zo sieťujúcej nenasýtený elastomér,
- f) od 1 do 15 % hmotn. vulkanizačného činidla a
- g) od 1 do 60 % hmotn. oxidu kovu.

2. Adhezívna kompozícia podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že cyklický konjugovaný dién je vybraný zo súboru zahrnujúceho hexachlórčyklopentadién, hexafluórčyklopentadién, hexabromčyklopentadién, 5,5-difluórtetrachlórčyklopentadién a 5,5-dibromtetrachlórčyklopentadién.

3. Adhezívna kompozícia podľa nároku 2, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že cyklickým konjugovaným diénom je hexachlórčyklopentadién.

4. Adhezívna kompozícia podľa niektorého z nárokov 1 až 3, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že diénofilom je polymérna látka vybraná zo súboru pozostávajúceho z polyalkadiénov, polyalkadiénov zakončených hydroxyskupinami, polyalkadiénov zakončených hydroxyskupinami s predĺženým reťazcom, polyalkadiénov zakončených karboxyskupinami, polyalkadiénov zakončených karboxyskupinami s predĺženým reťazcom, polyalkadiénov zakončených zvyškom merkaptánu, polyalkadiénov zakončených zvyškom merkaptánu s predĺženým reťazcom, polyalkadiénov zakončených aminovým zvyškom, polyalkadiénov zakončených aminovým zvyškom s predĺženým reťazcom a látok im ekvivalentných.

5. Adhezívna kompozícia podľa nároku 4, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že diénofilom je 1,2-polybutadién.

6. Adhezívna kompozícia podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že adukt Diels-Alderovej reakcie obsahuje halogén v množstve od 20 do 40 % hmotn.

7. Adhezívna kompozícia podľa nároku 6, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že adukt Diels-Alderovej reakcie obsahuje halogén v množstve od 26 do 35 % hmotn.

8. Adhezívna kompozícia podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že adukt Diels-Alderovej reakcie obsahuje vinylové skupiny v množstve od 70 do 98 % hmotn.

9. Adhezívna kompozícia podľa nároku 8 **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že adukt Diels-Alderovej reakcie obsahuje vinylové skupiny v množstve od 88 do 98 % hmotn.

10. Adhezívna kompozícia podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že fenolovou živicom je kondenzačný produkt aldehydu obsahujúceho 1 až 8 atómov uhlíka a fenolovej zlučeniny.

11. Adhezívna kompozícia podľa nároku 10, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že fenolovou živicom je kondenzačný produkt fenolu a formaldehydu.

12. Adhezívna kompozícia podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že aromatická hydroxylzlučenina je zvolená zo súboru zahrnujúceho rezorcinol, fenol, p-terc.-butylfenol, p-fenylfenol, p-chlórphenol, p-alkoxyfenol, o-krezol, m-krezol, o-chlórphenol, m-bróphenol, 2-etylphenol, amylfenol, nonylfenol, hydrochinón, katechol, pyrogallol, galáty ako propylgalát, robinetin, baptigenin a antragallol.

13. Adhezívna kompozícia podľa nároku 12, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že aromatickou hydroxylzlučeninou je rezorcinol.

14. Adhezívna kompozícia podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že donorformaldehyd je zvolený zo súboru zahrnujúceho formaldehyd a vodné roztoky formaldehydu, ako je formalín, acetaldehyd, propionaldehyd, izobutyraldehyd, 2-etylbutyraldehyd, 2-metylpentaldehyd, 2-ethylhexaldehyd a benzaldehyd, zlučeniny, ktoré sa rozkladajú na formaldehyd, ako je paraformaldehyd, trioxán, furfural a hexametyléntetramín, a acetáty, ktoré uvoľňujú formaldehyd pri zahrievaní.

15. Adhezívna kompozícia podľa nároku 14, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že donorom formaldehydu je hexametyléntetramín.

16. Adhezívna kompozícia podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že teplom aktivovateľná látka, spôsobujúca zosieťovanie nenasýteného elastoméru, je vybraná zo súboru zahrnujúceho chinondioxim, dibenzochinondioxim a 1,2,4,5-tetrachlórbenzochinón.

17. Adhezívna kompozícia podľa nároku 16, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že teplom aktivovateľnou látkou, spôsobujúcou zo sieťovanie nenasýteného elastoméru, je chinondioxim.

18. Adhezívna kompozícia podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že vulkanizačné činidlo je zvolené zo súboru zahrnujúceho selén, síru a telúr.

19. Adhezívna kompozícia podľa nároku 18, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že vulkanizačným činidlom je selén.

20. Adhezívna kompozícia podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že oxid kovu je zvolený zo súboru zahrnujúceho oxid zinočnatý, oxid horečnatý, oxid olovnatý, tetraoxid triolova a ich kombinácie.

21. Adhezívna kompozícia podľa nároku 20, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že oxidom kovu je oxid zinočnatý.

22. Adhezívna kompozícia podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že adukt Diels-Alderovej reakcie je odvodený od hexachlórčyklopentadiénu a 1,2-polybutadiénu a je prítomný v množstve od 45 do 65 % hmotn. sušiny, fenolová živica je kondenzačným produktom fenolu a formaldehydu a je prítomná v množstve od 3 do 8 % hmotn. sušiny, aromatickou hydroxylzlučeninou je rezorcinol a je prítomný v množstve od 7 do 11 % hmotn. sušiny, donorom formaldehydu je hexametyléntetramín a je prítomný v množstve od 8 do 12 % hmotn. sušiny, teplom aktivovateľnou látkou, spôsobujúcou zosieťovanie nenasýteného elastoméru, je chinón dioxim a je prítomný v množstve od 1 do 4 % hmotn. sušiny, vulkanizačným činidlom je selén a je prítomný v množstve od 2

do 7 % hmotn. sušiny a oxidom kovu je oxid zinoičnatý a je prítomný v množstve od 10 do 20 % hmotn. sušiny.

23. Adhezívna kompozícia podľa nároku 22, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že 1,2-polybutadién má obsah vinylových skupín prekračujúci 90 %, molekulovú hmotnosť od 35 000 do 40 000 a kryštalinitu od 23 do 27 %.

24. Adhezívna kompozícia podľa nároku 22 alebo 23, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že ďalej zahrnuje koloidný oxid kremičitý a sadze, ktoré sú prítomné v množstve, ktoré je v rozmedzí od 0,5 do 5 % hmotn. a od 3 do 50 % hmotn., vzťahnuté na sušinu celej adhezívnej kompozície.

25. Adhezívna kompozícia podľa nároku 24, **v y z n a ě u j ú c a s a t ý m**, že množstvo oxidu kremičitého a sadzí je v rozmedzí od 1 do 3 % hmotn. a od 8 do 15 % hmotn. sušiny.

26. Použitie adhezívnej kompozície podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov na spojovanie dvoch materiálov za tepla a tlaku.

27. Použitie podľa nároku 26, kde dva materiály sú tvorené kovovým povrchom a elastomérnym materiálom.

Koniec dokumentu
