

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

99 989

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.05.75 (P. 180243)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.76

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C09J 3/14

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Stamicarcon B. V., (Geeleen) (Holandia)

Klej zawierający termoplastyczny, elastomeryczny kopolimer blokowy

1

Przedmiotem wynalazku jest klej zawierający termoplastyczny, elastomeryczny kopolimer blokowy, nadający się do przygotowywania powierzchni klejącej na zasadniczo nienasyconych tworzywach kauczukowych.

W brytyjskim opisie patentowym nr 1462 717 opisano otrzymywanie powierzchni klejącej na kopolimerze etyleno-propylenowym lub polimerze trójskładnikowym przez nałożenie na nią warstwy mieszaniny produktu reakcji kauczuku z polimeryzacją alkadienowej, zawierającego grupy hydroksylowe z dwuizocyjanianem, która zawiera co najmniej 0,9 mola dwuizocyjanianu na jeden równoważnik molowy grup hydroksylowych w wymienionym polimerze kauczukowym oraz ewentualnie jeden lub kilka związków przyspieszających reakcję z izocyjanianem i utwardzających nałożoną warstwę.

Wiadomo, że termoplastyczne, elastomeryczne kopolimery blokowe typu AB/A_n, w którym A oznacza nieelastomeryczny polimer blokowy, B oznacza elastomeryczny polimer blokowy, a n jest liczbą całkowitą 1—10 mogą być używane w klejach, na przykład zawierających także żywiczne środki klejące i ciekłe środki klejące.

Roztwory termoplastycznego, elastomerycznego kopolimeru blokowego w obojętnym rozpuszczalniku bez dalszych dodatków stanowią zazwyczaj niezadowolające kleje z powodu wrażliwości na temperaturę i efektów starzenia.

2

Wynalazek zmierza do otrzymania kleju oparte-
go na termoplastycznych, elastomerycznych kopo-
limerach blokowych, które są szczególnie odp-
wiednie dla klejenia podłoży z nasyconych lub
lekko nienasyconych tworzyw kauczukowych, w
szczególności kauczuków EPDM, które zazwyczaj
z trudnością akceptują kleje na powierzchni i któ-
re często są używane w powyższych temperaturach.

Kauczuki EPDM są kopolimerami etylenu z co
najmniej jednym, innym α-alkenem i ewentualnie
z jednym lub kilkoma polienami. Takie kauczuki
EPDM są zwykle otrzymywane z 20—75% wa-
gowych etylenu, 25—80% wagowych innego α-al-
kenu i ewentualnie do 10% wagowych jednego
lub kilku polienów. Przykładami są kopolimery o-
parte na etylenie, propylenie i jednym lub kilku
niesprzężonych dienach, takich jak na przykład
1,4-heksadien, dwucyklopentadien, 5-winylnorbor-
nen, 5-etylidenonorbornen lub 1,5-cyklooktadien.
Kauczuki EPDM mogą zawierać konwencjonalne
wypełniacze i dodatki, na przykład sadzę, olej,
pigmenty, stabilizatory, smary, antyutleniacze, wy-
pełniacze silikonowe i/lub talk. Kopolimery mogą
być wulkanizowane w zwykły sposób, na przy-
kład z nadtlutkiem i/lub siarką, związkami siar-
kobdonorowymi w dowolnych kombinacjach z przy-
spieszaczami, ultraprzyspieszczami i/lub inhibi-
torami wulkanizacji.

Klej według wynalazku zawiera obojętny roz-
puszczalnik organiczny lub mieszaninę rozpusz-

czalników i rozpuszczony w nim termoplastyczny, elastomeryczny kopolimer blokowy o wzorze AB/A_n , w którym A oznacza końcowe nieelastomeryczne bloki polimeru, B oznacza elastomeryczny blok polimeru, a n jest liczbą 1—10, oraz polimer charakteryzujący się obecnością 2—5 reaktywnych grup izocyjanowych w cząsteczce i posiadający ciężar cząsteczkowy 500—10 000.

Elastomeryczny blok B może być blokiem rozgałęzionym. We wzorze AB/A_n kopolimeru blokowego n ma korzystnie wartość 1—3. A oznacza korzystnie końcowy polimer blokowy związku jednoalkenoaromatycznego, a B oznacza rozgałęziony lub nierozgałęziony polimer blokowy sprzężonego dienu.

Kleje według wynalazku są trwałe przy przechowywaniu i łatwe do przygotowania, a także zapewniają lepsze sklejenie niż na przykład roztwory zawierające tylko termoelastyczny kopolimer blokowy w rozpuszczalniku.

Kleje według wynalazku mogą zawierać 5—95% wagowych kopolimeru blokowego i polimeru w stosunku do całej masy mieszaniny, korzystnie 5—60%, najkorzystniej 15—35% wagowych w roztworze w obojętnym rozpuszczalniku organicznym. Szczególnie dobre rezultaty uzyskuje się, jeśli klej zawiera 15—35% wagowych polimeru blokowego i polimeru. Zawartość składników aktywnych powinna być na tyle mała, aby uzyskana lepkość nie była zbyt duża. Roztwór 25% w stosunku wagowym ma dla przykładu lepkość 7—11 puazów, a roztwór 30% w stosunku wagowym ma lepkość 15—20 puazów.

Polimer zawierający grupy izocyjanianowe powinien występować w ilości 2—50%, korzystnie 5—40%, a najkorzystniej 5—15% wagowych w odniesieniu do kopolimeru blokowego.

Jednoalkenoaromatycznym związkiem stosowanym do otrzymania składnika A kopolimeru blokowego stosowanego do wytwarzania kleju według wynalazku może być na przykład styren, α -metylostyren, chlorostyren i/lub inne związki otrzymane ze styrenu i α -metylostyrenu przez podstawienie nukleofilowe. Styren, a szczególnie α -metylostyren jest korzystnym materiałem wyjściowym do otrzymywania bloku A.

Sprężony dien stosowany do otrzymania składnika B wymienionego wyżej kopolimeru może zawierać na przykład 4—12, a korzystnie 4—6 atomów węgla. Szczególnymi przykładami sprzężonych dienów, które mogą być użyte do tego celu są 2-chlorobutadien, 2,3-dwumetylobutadien, a zwłaszcza butadien i izopren.

Kopolimery blokowe do otrzymywania kleju według wynalazku może przygotowywać przy zastosowaniu inicjacji anionowej, zwykle związku litoorganicznego, w zasadniczo niepolarnym rozpuszczalniku. Można je przygotowywać wstępnie w tzw. sekwencyjnym procesie polimeryzacji, w którym na przykład związek jednoalkenoaromatyczny, sprzężony dien i/lub inny związek jednoalkenoaromatyczny dodaje się sukcesywnie do zawartego w rozpuszczalniku inicjatora.

Korzystnie bloki kopolimeru przygotowuje się w tzw. procesie łańcuchowym, w którym w pierw-

szym etapie otrzymuje się świeży kopolimer dwublokowy i świeże kopolimery dwublokowe łączy się w postaci wieloblokowego kopolimeru drogą reakcji łańcuchowej. Stosowana reakcja jest wielostopniowa, na przykład dwustopniowa lub trzystopniowa. Zależnie od wybranej ilości etapów reakcji łańcuchowej można otrzymać liniowy tryb blokowy lub rozgałęziony kopolimer blokowy, w którym mogą być połączone 3, 4 lub więcej dwubloków.

Gdy otrzymuje się rozgałęzione kopolimery blokowe, środkowa część, która może być rozgałęziona, jest blokiem elastomerycznym, a skrajne bloki otrzymuje się z nieelastomerycznych polimerów blokowych. Reagenty łańcuchowe, które można stosować, są dobrze znane, a przykładami odpowiednich reagentów łańcuchowych są jednoestry i dwuestry kwasów karboksylowych i alkoholi, poliizocyjaniany, związki polihalogenowe, poliepoksydy, tlenek węgla, dwutlenek węgla, dwusiarczki węgla, polialdehydy, polibezwodniki, siarczki karbonylu i chlorosilany. Szczególnie odpowiednie są silany i związki izocyjanowe. Na przykład dwualkilodwuchlorosilan, jednoalkilotrójchlorosilan i dwuizocyjanian toluenu.

Środkowy blok polimeru blokowego można otrzymywać ze sprzężonego dienu, który jest całkowicie lub częściowo uwodorniony, przy czym uzyskuje się udoskonalony środek przeciw starzeniu.

Przykłady kopolimerów blokowych szczególnie odpowiednich do zastosowania w kleju według wynalazku i metody ich otrzymywania są szczegółowo opisane w brytyjskim opisie patentowym nr 1 189 767.

Kopolimery blokowe stosowane w kleju według wynalazku mogą mieć ciężar cząsteczkowy w szerokim zakresie. Zaleca się kopolimer posiadający nieelastomeryczne bloki o ciężarze cząsteczkowym 5 000—20 000, a szczególnie 7 500—17 000.

Najlepsze rezultaty uzyskuje się zwykle przy ciężarach cząsteczkowych w zakresie 20 000—100 000, szczególnie 30 000—75 000. Należy zauważyć, że optymalny zakres ciężarów cząsteczkowych zależy od struktury powstałego kopolimeru blokowego. Tak więc ciężar cząsteczkowy bloku elastomerycznego będzie często wyższy w rozgałęzionych polimerach niż w liniowych kopolimerach blokowych i może wynosić na przykład 30 000 i 200 000.

Drugim zasadniczym składnikiem kleju według wynalazku jest polimer zawierający 1—5, korzystnie 2—3, a najkorzystniej 2—2,7 reaktywnych grup izocyjanowych w cząsteczce o ciężarze cząsteczkowym w zakresie 500—10 000. Polimery te można otrzymywać przez reakcję dwuizocyjanianu z polimerem zawierającym grupy reaktywne. Szczególnie odpowiednimi polimerami są produkty reakcji dwuizocyjanianu i polimeru zawierającego 2—5 grup hydroksylowych w cząsteczce, lepiej 2—3 grup hydroksylowych w cząsteczce o ciężarze cząsteczkowym 500—10 000, w którym grupy hydroksylowe są podstawiane przez rodniki dwuizocyjanowe zawierające nadal jedną wolną grupę izocyjanianową. Te hydroksylowe na końcach polimerów mogą mieć ciężar cząsteczkowy w zakresie 500—10 000, korzystnie 1 000—7 000, a najkorzyst-

niejsze rezultaty uzyskuje się przy ciężarze cząsteczkowym 1 500—4 000.

Przykładami polimerów zawierających grupy hydroksylowe, z których mogą przechodzić polimery zawierające grupy izocyjanianowe są hydroksylo-
we na końcach polieteru, hydroksylo-
we na końcach poliestry na podstawie dioli i kwasów dwukarbo-
ksylowych, hydroksylo-
we na końcach polilaktany, poliakrylany, zawierające grupy hydroksylo-
we, a przede wszystkim polimery i kopolimery kauczukowe /telechelic/ zawierające grupy hydroksylo-
we i oparte na butadienach i/lub izoprenie, a w razie potrzeby, na pojedynczo nienasyconych komonomerach, takich jak styren lub akrylonitryl. Preferuje się wyżej wymienione polimery i kopolimery kauczukowe /telechelic/, ponieważ nadają one otrzymywanym warstwom klejowym lepszą odporność na oleje. Przykładami polimerów zawierających grupy hydroksylo-
we, są glikole polialkilowe jak glikol polietylenowy, glikol polipropylenowy, policzterowodorofuran, kopolimery z tlenku etylenu lub tlenku propylenu, poliestry na podstawie butanoliu i kwasu adypinowego, polikaprolaktam, poliwalerolaktam, kopolimery β -hydroksyetyloakrylanu z butaloakrylanem, metyloakrylanem, amidem kwasu akrylowego i styrenem.

Stosuje się dwuizocyjaniany w postaci dowolnych aromatycznych lub alifatycznych dwuizocyjanianów, takich jak dwuizocyjanian 2,4- lub 2,6-toluilenu, dwuizocyjanian 4,4'-dwufenylometanu, sześciometylenodwuizocyjanian, dwuizocyjanian 4,4'-dwufenylenu i 4,4'-dwuizocyjano-dwucykloheksylometan. Preferuje się dwuizocyjaniany zawierające grupy izocyjanowe o różnej reaktywności, na przykład dwuizocyjanian toliu. Polimery zawierające krańcowe grupy hydroksylo-
we mogą reagować z dwuizocyjanianami w prosty sposób przez ogrzewanie ich razem w odpowiednim nośniku i gdy to wskazane, w obecności znanego katalizatora.

Nośnikiem może być dowolny zwykły ciekły nośnik, stosowany do wytwarzania mieszanek klejowych, który może być rozpuszczalnikiem dla zawartych w nim składników aktywnych. Jeśli kleje według wynalazku będą stosowane do klejenia polimerów EPDM, korzystne jest użycie takiego nośnika lub mieszanki nośników, która całkowicie zwilża kauczuk EPDM. Zwykle nośniki takie są mało polarne, na przykład ciecze aromatyczne, takie jak benzen, toluen, chlorobenzen, ksyleny lub chlorowane węglowodory, takie jak czterochlorek węgla, dwuchlorometan, tróchloroetan i tróchloroetylen lub inne znane nośniki, takie jak na przykład czterowodorofuran lub mieszanką dwóch lub kilku takich nośników. Stosowanie mieszanek nośników mniej odpowiednich do klejenia EPDM jest także możliwe, na przykład można stosować mieszaninę z cykloheksanem lub metylocykloheksanem lub metylocykloheksanem albo innymi alifatycznymi lub cykloalifatycznymi nośnikami. Dobre rezultaty uzyskuje się w klejeniu EPDM, gdy użytym nośnikiem jest toluen, ksyleny, czterowodorofuran, ich mieszanki z czterowodorofuranem lub z cykloheksanem. Kleje stosowane do klejenia innych substancji pozwalają na szerszy wy-

bór nośników, na przykład cieczy alifatycznych lub cykloalifatycznych, takich jak cykloheksan, cyklopentan, metyloetyloketon lub octan etylu, a jeśli jest to wskazane, to w połączeniu z innymi nośnikami. Wskazane jest użycie takich nośników, które działają jak rozpuszczalniki, zwłaszcza gdy mieszanki klejowe użyje się do klejenia tworzyw EPDM o stężeniu składników aktywnych poniżej 60% wagowych. Wskazanie dotyczy nośników o temperaturze wrzenia poniżej 150°C.

Kleje według wynalazku otrzymuje się przez wprowadzenie składników w oddzielnych porcjach selektywnego nośnika i zmieszanie tych mieszanek, lub przez reakcję dwuizocyjanianu z roztworem polimeru zawierającego grupy hydroksylo-
we, w obecności elastomerycznego kopolimeru blokowego. Inne składniki nie są konieczne dla uzyskania właściwości klejących, ale można je dodawać w razie potrzeby. Przykładami tych dodatkowych składników są środki zwiększające lepkość, antyutleniacze, pigmenty, związki dające podczas ogrzewania wolne rodniki i monomeryczne poliizocyjaniany.

Kleje według wynalazku stosuje się w bardzo prosty sposób. Warstwę kleju można nałożyć na łączone powierzchnie na przykład przez smarowanie, zanurzenie lub natryskiwanie, po czym powierzchnię trzyma się na powietrzu przez pewien okres czasu, wynoszący kilka sekund do pół godziny, na przykład 5 sekund do 25 minut, w szczególności 1—10 minut i potem łączy. Początkowe sklejenie jest tak doskonałe, że nie jest konieczne wzmacnianie posmarowanych powierzchni w dłuższym okresie czasu. Warstwa sklejenia jest w pełni utwardzona po 2—3 dniach, w temperaturze pokojowej oraz po około 1 godzinie w temperaturze 80°C.

Kleje według wynalazku są odpowiednie do łączenia materiałów stosunkowo polarnych na przykład metalu, drzewa, skóry, polichloru winylu, poliuretanów, poliakrylanów, poliestrów, bawełny i papieru. Są też szczególnie odpowiednie do klejenia kauczuków EPDM, jeśli termoplastyczny elastomeryczny kopolimer blokowy składa się z nieelastomerycznych bloków otrzymywanych z α -metylostyrenu lub α -metylostyrenu i mniej niż 10% innych monomerów winylowych, jak na przykład styren. Stosowanie termoplastycznych elastomerycznych kopolimerów blokowych składających się z nieelastycznych bloków α -metylostyrenu i elastomerycznych bloków butadienu umożliwia otrzymanie klejów znacznie lepszych od poprzednio znanych klejów do klejenia kauczuków EPDM w klejeniu wstępnym, klejeniu końcowym, odporności na działanie wysokich temperatur i starzenie. Można je stosować do sklejenia przedmiotów wykonanych z kauczuku EPDM lub do sklejenia kauczuków EPDM z innymi materiałami, łatwiejszymi do klejenia jak metal, powłoki lakierowe, polichlorek winylu, plastifikowany chlorek poliwinylu. Kauczuki EPDM z małą zawartością wypełniaczy i z dużą zawartością wypełniaczy można doskonale sklejać przy użyciu klejów według wynalazku, zawierających termoplastyczne, elastome-

ryczne kopolimery blokowe oparte na α -metylostyrenie i butadienie.

Doskonali klej dla kauczuków EPDM można uzyskać przez przygotowanie roztworu zawierającego rozpuszczalnik lub mieszaninę rozpuszczalników, która całkowicie zwilża EPDM, termoplastyczny, elastomeryczny kopolimer blokowy o wzorze AB/A_n , w którym n jest liczbą najlepiej 1—3, A oznacza nieelastomeryczny polimer blokowy składający się całkowicie lub głównie z α -metylostyrenu, a B oznacza blok polimeru składający się z butadienu i/lub izoprenu, elastomerycznego

polimeru zawierającego najlepiej 2—3 grup izocyjanianowych w cząsteczce i o ciężarze cząsteczkowym 1500—4000, blokowego kopolimeru i polimeru, zawierających grupy izocyjanianowe, który stanowi 20—35% wagowych roztworu, przy ilości polimeru 5—15% wagowych w odniesieniu do kopolimeru blokowego.

Wynalazek opisano i zilustrowano dokładnie w poniższych przykładach.

A. Badania przeprowadzono z mieszankami klejowymi, zawierającymi termoplastyczne kopolimery blokowe przedstawione w tablicy 1.

Tablica 1

Oznaczenie	Skład	Środek wiążący	Liczba stopowa 190°C 10 kg	Sztynność 300% w kg/cm ²	Wytrzymałość na rozciąganie kg/cm ²	Wydłużenie po zerwaniu %
T-1	S-B-S*	nieznany	0,25	21	212	1000
T-2	S-I-S*	nieznany	ok. 24	8	136	1410
T-3	α MS-B- α MS*	octan amylu	2,5	26	289	910
T-4	α MS-B- α MS*	dwuamylodwuchlorosilan	1,4	42	331	670
T-5	α MS-B- α MS*	amylotrójchlorosilan	0,33	50	320	570
T-6	α MS-B- α MS*	chlorek cynowy	ok. 5	28	246	710
T-7	α MS-B- α MS*	dwuizocyjanian tolilenu	4	20	240	1200

* S = styren

B = butadien

I = izopren

α -MS = α -metylostyren

B. Badania przeprowadzono z klejami oznaczonymi od M-1 do M-6, zawierającymi jeden z polimerów z grupami izocyjanowymi. Polimery M-1 do M-5 otrzymano przez reakcję dwuizocyjanianu tolilenu z polimerami zawierającymi grupy hydroksylowe i przedstawionymi w tablicy 2.

Tablica 2

Oznaczenie	Polimer zawierający grupy -OH	Liczba grup -OH	Zawartość grup -OH mg/ /równ/g
1	2	3	4
M-1	liniowy diol polikapropaktonowy	2	1,0
M-2	kopolimer butadienakrylonitrylowy 85/15	2,1 - 2,6	0,70
M-3	kopolimer butadienostyrenowy 75/25	2,1 - 2,6	0,75
M-4	polibutadien	2,1 - 2,6	0,75
M-5	kopolimer akrylanu butylowego, styrenu, metakrylanu metyloвого i β -hydroksyetyloakrylanu	=	1,12

cd. tablicy 2

1	2	3	4
M-6	izocyjanianianowy na końcach polieter izocyjanianowy o zawartości izocyjanianów około 4,1%		

Polimery M-1 do M-5 otrzymane przez rozpuszczenie polimeru z końcowymi grupami hydroksylowymi i dwuizocyjanianu tolilenu w czystym toluenie do zawartości 50%. Ilość użytego dwuizocyjanianu tolilenu była taka, że wszystkie grupy hydroksylowe zostały zamienione na rodniki dwuizocyjanianowe, zawierające nadal wolną grupę izocyjanianową, korzystnie 1—1,1 równoważników molowych na grupę hydroksylową. Reakcja przebiega do końca w ciągu 1 godziny w temperaturze 115°C /mieszanie w atmosferze azotu/.

C. Kleje uzyskano przez przygotowania najpierw 25%-owego wagowo roztworu termoplastycznego kopolimeru blokowego w czystym toluenie lub innym rozpuszczalniku i następnie dodanie takiej ilości roztworu polimeru zawierającego grupy izocyjanianowe, aby uzyskać wymagany stosunek wagowy pomiędzy kopolimerem blokowym i polimerem zawierającym grupy izocyjanianowe.

D. Jako materiał użyto próbki o wymiarach 15×1×2,5 cm wykonane z czarnego /wypełnionego

sadza/ lub białego /wypełnionego talkiem/ EPT — produktu handlowego o nazwie Keltan 512 i określonych przedmiotów z gąbczastych kauczków EPT o powierzchni przekroju poprzecznego 2,5 cm². Użyto także próbki o wymiarach 25×0,2×5 cm z plastyfikowanego polichlorku winylu /100 części PCV, 60 części dwuoktyloftalanu i 40 części talku/, które pokryto mieszaniną polimetylometakrylanu i w następnej kolejności chlorowanym PCV, aby uniknąć migracji plastifikatora. Użyto także próbek stalowych o wymiarach 25×5 cm, pokrytych dostępnym w handlu lakierem akrylowym.

E. Badania przeprowadzono przez odtłuszczenie klejowej powierzchni tróchloroetanem lub toluenem i pokrycie jej cienką warstwą kleju przez smarowanie lub zanurzenie. Przedmioty wystawiono na pewien czas na powietrze /6 minut, z po-

danymi wyjątkami/, a następnie przyłożono jeden do drugiego i przyciśnięto 5 kg krążkiem na krótki czas, po czym złączenie twardniało w temperaturze pokojowej przez 3 dni.

5 Moc złączenia materiałów określono za pomocą ciągarki Instron w temperaturze 20°C /z podanymi wyjątkami/. Czołowo sklejone próbki rozciągano wzdłużnie, klejenie EPT — plastyfikowany PCV przez połączenie katowe 180°, a klejenie EPT — lakierowana stal przez połączenie katowe 90°.

10 Przykład I. Czarny kauczuk gąbczasty sklejono z plastyfikowanym PCV za pomocą kleju zawierającego 30%-owy roztwór T—7 i M—2 w toluenie w stosunku wagowym T—7 do M—2 równym 90/10.

15 Wyniki przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Twardnienie w 20°C w okresie	Wytrzymałość na zrywanie w kg/2,5 cm						Tempera- tura pod czas po- miaru
	czas ekspozycji przed sklejeniem w minutach						
	1	3	5	6	7	10	
1 minuta	0,10	0,58	1,20	1,03	1,15	0,80	—
1 godzina	—	—	—	4,63	—	—	—
5 godzin	—	—	—	7,90 *	—	—	—
24 godziny	—	—	—	8,00 *	—	—	—
72 godziny	6,90 *	7,65 *	8,00 *	9,50 *	6,50 *	6,40 *	—
72 godziny				5,15			50°C
72 godziny				2,15			70°C
72 godziny				1,10			90°C

Oznaczenie wytrzymałości na zrywanie w tablicy 3 i dalszych tablicach gwiazdka dotyczy zerwania tylko po stronie EPT. W konsekwencji wytrzymałość warstwy klejowej jest wyższa niż wartość wskazana.

Po twardnieniu w ciągu 72 godzin, próbki były

35 trzymane na powietrzu lub w wodzie w temperaturze 70°C w ciągu kilku dni. We wszystkich przypadkach czas ekspozycji podczas klejenia wynosił 6 minut, a temperatura podczas pomiaru wynosiła 20°C.

40 Wyniki przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Wytrzymałość w kg/2,5 cm											
Liczba dni na powietrzu						Wytrzymałość w kg 2,5 cm					
1	2	3	5	7	14	1	2	3	5	7	14
6,40*	5,90*	5,75*	4,65*	4,65*	5,25*	4,95*	5,15*	4,25*	4,80*	4,85*	5,55*

Przykład II. Czarny kauczuk gąbczasty EPDM sklejano z plastyfikowanym PCV klejem zawierającym 30% wagowo roztworu kopolimeru blokowego T—1 i polimeru zawierającego grupy izocyjanianowe M—2 w toluenie, przy stosunku T—1/M—2 równym 90/10. Wyniki przedstawiono w tablicy 5.

Całkowicie twardzone próbki sklejone przy czasie ekspozycji 6 minut wykazują wytrzymałość na zrywanie 1,58 kg/2,5 cm w temperaturze 50°C, 0,38 kg/2,5 cm w temperaturze 70°C i 0,06 kg/2,5 cm w temperaturze 90°C.

Klej jest odpowiedni do klejenia na przykład

Tablica 5

Tward- nienie 20°C w okresie	Wytrzymałość na zrywanie w kg/2,5 cm					
	Czas ekspozycji przed sklejaniem w minutach					
	1	3	5	6	7	10
1 godzina	—	—	—	1,20	—	—
5 godzin	—	—	—	2,38	—	—
24 godziny	—	—	—	3,75	—	—
72 godziny	5,20	4,60	4,0	3,90	4,15	4,50

PCW czy ABS, ale jest mniej odpowiedni do klejenia kauczków EPDM.

Przykład III. Biały kauczuk gąbczasty sklejono plastyfikowanym PCV za pomocą roztworu klejowego stosowanego w przykładzie I, ale w tym przypadku jako rozpuszczalnika użyto mieszanki toluenu i cykloheksanu w stosunku 70:30.

Wyniki przedstawiono w tablicy 6.

Tablica 6

Twardnienie 20°C w okresie	Wytrzymałość na zrywanie w kg/2,5 cm					
	Czas ekspozycji przed sklejeniem w minutach					
	1	3	5	6	7	10
1 minuta	0,60	0,70	0,63	1,28	1,05	0,90
72 godziny	7,55*	8,00*	7,50*	—	6,85*	6,70*

Przykład IV. Czarny kauczuk gąbczasty EPDM sklejono z lakierowaną płytą stalową za pomocą kleju stosowanego w przykładzie III. Po 3 dniach twardnienia wytrzymałość na zerwanie wynosiła 10,85 * kg/2,5 cm w temperaturze 20°C, 5,25 kg/2,5 cm w temperaturze 50°C, 3,10 kg/2,5 cm w temperaturze 70°C i 1,00 kg/2,5 cm w temperaturze 90°C.

Po starzeniu w temperaturze 70°C na powietrzu przez 7 dni, próbki miały wytrzymałość na zrywanie 6,10 * kg/cm², a po starzeniu w 70°C w wodzie przez 7 dni wytrzymałość 5,90 * kg/2,5 cm.

Przykład V. Przedmioty wyprofilowane z czarnego kauczuku gąbczastego sklejono czołowo za pomocą kleju stosowanego w przykładzie I. Powierzchnia kontaktowa wynosiła 2,2 cm².

Wyniki przedstawiono w tablicy 7.

Tablica 7

Twardnienie w 20°C w okresie	Wytrzymałość na rozciąganie do zerwania w kg/2,2 cm					
	Czas ekspozycji przed sklejeniem w minutach					
	1	3	5	6	7	10
1 minuta	0,80	2,50	4,70	5,20	6,20	4,00
1 godzina	18,80	19,00	19,80	14,20	9,20	—
24 godziny	23,40	29,50	29,00	25,40	15,00	—
72 godziny	25,50*	32,50	27,00	28,90	31,00	—

W konsekwencji, klej EPDM według wynalazku jest odpowiedni dla czołowego klejenia profilowanych przedmiotów wymagających jak dotąd zastosowania klejów cyjanoakrylowych, które są kosztowne i trudne do otrzymania.

Przykład VI. Przykład V powtórzono z roztworem klejącym o stężeniu 25 i 30% wagowych.

Po 6-minutowej ekspozycji i 3×24-godzinym twardnieniu w temperaturze 20°C, wytrzymałość na rozciąganie mierzono w różnych temperaturach. Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicy 8.

Tablica 8

Temperatura pomiaru	Wytrzymałość na rozciąganie do zerwania w kg/2,2 cm ²	
	25%	30%
20°C	39,3	34,8
50°C	33,2	19,4
70°C	24,8	16,9
90°C	18,7	15,0

Po sklejeniu 30% klejem wykonane połączenie poddano starzeniu na powietrzu i w wodzie w temperaturze 70°C, zmierzono wytrzymałość /w temperaturze 20°C/ i wyniki przedstawiono w tablicy 9.

Tablica 9

Czas starzenia	Wytrzymałość na rozciąganie do zerwania w kg/2,2 cm ²	
	powietrze	woda
24 godziny	42,5	41,0 *
2×24 godziny	43,2	44,4 *
3×24 godziny	48,9 *	45,6 *
5×24 godziny	40 * ¹⁾	45,5 *
7×24 godziny	50 * ¹⁾	50 * ¹⁾
24×24 godziny	39,8 *	43,7 *

¹⁾ powyżej limitu rozciągarki

Przykład VII. Czarny kauczuk gąbczasty EPDM sklejono z plastyfikowanym PCV używając toluenowych roztworów blokowego kopolimeru T-7 i polimeru M-3 zawierającego grupy izocyjanianowe. T-7 i M-3 użyto w różnych stosunkach wagowych.

Badania wytrzymałości na zrywanie przeprowadzono w temperaturze 20°C po 3 dniach twardnienia w temperaturze 20°C, a następnie po starzeniu w wodzie w temperaturze 70°C.

Wyniki zestawiono w tablicy 10.

Tablica 10

Stosunek	ocena sklejenia
95/5	Zerwanie tylko w EPDM
90/10	Zerwanie tylko w EPDM
80/20	Częściowe zerwanie w EPDM, częściowo rozdzielenie pomiędzy warstwą klejową a powierzchnią przedmiotu
60/40	Zerwanie w warstwie klejowej i rozdzielenie pomiędzy warstwą klejową a powierzchnią przedmiotu
40/60	Zerwanie w warstwie klejowej przy stosunkowo małej sile rozciągającej
0/100	Zerwanie w warstwie klejowej przy małych siłach

Przykład VIII. Czarny kauczuk gąbczasty EPDM sklejano z PCV używając klejów o róż-

ných kompozycjach, a także ze względów porównawczych, używając roztworów tylko z termoplastycznym kopolimerem blokowym. Kleje zawierały 25–30% wagowych składników aktywnych, a rozpuszczalnikiem był toluen. Sklejenie określano jakościowo za pomocą badań rozciągających po 3 dniach twardnienia w temperaturze 20°C /H/ i po 3 dniach twardnienia +3 dniach starzenia w powietrzu /A/ lub w wodzie /W/ o temperaturze 70°C.

Wyniki zestawiono w tablicy 11.

Tablica 11

A. Termoplastyczny kopolimer blokowy	B. Polimer z grupami izocyjanowymi	Stosunek A/B	Ocena sklejenia		
			H	A	W
1	2	3	4	5	6
T-1	M-3	90/10	m	s	s
T-1	M-2	90/10	m	s	s
T-1	—	—	s	s	s
T-2	M-3	90/10	m	s	s
T-2	M-2	90/10	m	s	s
T-2	—	—	s	s	s
T-3	M-3	90/10	g	g	g
T-3	M-2	90/10	g	g	g
T-3	—	—	g	m	s
T-4	M-3	90/10	g	g	g
T-4	M-2	90/10	g	g	g
T-4	—	—	g	m	s
T-5	M-3	90/10	g	g	g
T-5	M-2	90/10	g	g	g
T-5	—	—	g	m	s
T-6	M-3	90/10	g	g	g
T-6	M-2	90/10	g	g	g
T-6	—	—	g	m	s
T-7	M-3	90/10	g	g	g
T-7	M-2	90/10	g	g	g
T-7	—	—	g	m	s
T-7	M-1	90/10	g	g	g
T-7	M-4	90/10	g	g	g
T-7	M-5	90/10	g	g	g
T-7	M-6	90/10	g	g	g

Opis do tablicy:

g = dobra wytrzymałość sklejenia; zerwanie tylko w materiale EPDM

m = umiarkowana wytrzymałość moc sklejenia; częściowe zerwanie w materiale, częściowe przerwanie pomiędzy warstwą klejową i materiałem

s = słabe sklejenia; całkowite rozerwanie pomiędzy warstwą klejową i materiałem.

Przykład IX. Ze względów porównawczych czarny kauczuk gąbczasty EPDM sklejono z plastyfikowanym PCV używając handlowo dostępnych klejów kauczukowych w warunkach określonych przez producenta jako najlepsze. Wytrzymałość na rozciąganie badano po 3 dniach twardnienia, w temperaturze 20°C.

Wyniki przedstawiono w tablicy 12.

Tablica 12

Wytrzymałość na zrywanie kg/2,5 cm	Typ kleju	Nazwa handlowa i producent
1,7	neopren	Novaflex 52 Titan, CIC Frencken
1,5	neopren	Frencken 1000,
1,8	poliuretan	Sabaplast T-70, Saba
0,7	poliuretan 40% w toluenie	Estane 5710, Goodrich
3,0	100 części karboksybutadienoakrylonitrylowego kauczuku /Hycar MTB-ciago/+80 części poliamidu /Versamid 140/ i 80 części poli-epoksydu /EPIKOTE 828/	

We wszystkich tych przypadkach następuje rozerwanie pomiędzy kauczukiem i warstwą kleju.

Przykład X. Gąbczasty kauczuk EPDM sklejano z różnymi materiałami za pomocą 20% wawego roztworu T-7 kopolimeru blokowego i M-2 polimeru zawierającego grupy izocyjanianowe /stosunek T-7/M-2=90/10/ w mieszaninie toluenu i heksanu /10/90/. Czas ekspozycji wynosił 6 minut, czas twardnienia 72 godziny w temperaturze 20°C. Uzyskano następujące rezultaty:

materiał	wytrzymałość na zerwanie w kg/2,5 cm
nylon —6	12,2
poliwęglan	6,5
ABS	10,0
polibutylonotereftalen	10,0
folia EPDM z dużą zawartością wypełniaczy /200 części sadzy i 100 części oleju/	5,0

Przykład XI. Kauczuk gąbczasty EPDM sklejono z lakierowaną płytą stalową za pomocą kleju opisanego w przykładzie IX /czas ekspozycji 6 minut, twardnienie 72 godziny w temperaturze 20°C/. Wytrzymałość na zerwanie wynosiła 10,8 kg/2,5 cm. Gdy użyto 20% roztworu T-7 w toluenie-cykloheksanie /10/90/, wytrzymałość na zerwanie wyniosła 5,0 kg/2,5 cm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Klej zawierający termoplastyczny, elastomeryczny kopolimer blokowy o wzorze AB/A_n, w którym A oznacza końcowe, nieelastomeryczne bloki polimeru, B oznacza elastomeryczny blok polimeru, a n jest liczbą 1–10*, znamieny tym, że zawiera 5–65% wagowych mieszaniny kopolimeru blokowego z polimerem charakteryzującym się obecnością 2–5 reaktywnych grup izocyjanianowych w cząsteczce i posiadającym ciężar cząsteczkowy 500–10 000.

* rozpuszczony w obojętnym rozpuszczalniku organicznym lub mieszaninie rozpuszczalników

2. Klej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera kopolimer blokowy i polimer występujące razem w ilości 15—35% wagowych.

3. Klej według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że zawiera polimer zbudowany z grup izocyjanianowych występujący w ilości 5—40% wagowych w stosunku do masy kopolimeru blokowego.

4. Klej według zastrz. 3, **znamienny tym**, że zawiera polimer w ilości 5—15% wagowych.

5. Klej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera polimer o łańcuchu zbudowanym z grup izocyjanianowych o ciężarze cząsteczkowym 1 000—7 000.

6. Klej według zastrz. 5, **znamienny tym**, że zawiera polimer o ciężarze cząsteczkowym 1 500—4 000.

7. Klej według zastrz. 1 albo 2 albo 4 albo 6, **znamienny tym**, że zawiera polimer o łańcuchu zbudowanym z grup izocyjanianowych posiadający 2 lub 3 wolne grupy izocyjanianowe w cząsteczce.

8. Klej według zastrz. 1 albo 2 albo 4 albo 6, **znamienny tym**, że zawiera polimer o łańcuchu zbudowanym z grup izocyjanianowych będący produktem reakcji dwuizocyjanianu i polimeru zawierającego 2 lub 3 grupy hydroksylowe w cząsteczce, w którym grupy hydroksylowe zostały

zastąpione rodnikami dwuizocyjanianowymi, zawierającymi nadal jedną reaktywną grupę izocyjanianową.

9. Klej według zastrz. 3, **znamienny tym**, że zawiera polimer o łańcuchu zbudowanym z grup izocyjanianowych będący produktem reakcji dwuizocyjanianu i telechelikowego homopolimeru kauczukowego lub kopolimeru zawierającego 2 lub 3 grupy hydroksylowe w cząsteczce i opartego na jednym lub kilku sprzężonych dienach alifatycznych i ewentualnie jednym lub kilku kopolimeryzujących olefinowo, nienasyconych komonomerach.

10. Klej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera elastomeryczny kopolimer blokowy o wzorze AB/A_n , w którym A oznacza nieelastomeryczne końcowe bloki polimeru zbudowane całkowicie lub częściowo z α -metylostyrenu, B oznacza rozgałęziony lub nierozgałęziony elastomeryczny blok polimeru pochodzący z jednego lub kilku sprzężonych dienów, a n jest liczbą 1—10.

11. Klej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ciekły nośnik zawiera węglowodór aromatyczny, chlorowcowęglowodór o 1—4 atomach węgla lub czterowodorofuran.