



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 94-00320	(61) Perfectionare la brevet: Nr.
(22) Data de depozit: 25.03.1992	(62) Divizată din cererea: Nr.
(30) Prioritate: 10.04.1991 US 683,219 ;	(86) Cerere internațională PCT: Nr. US 92 / 02400 25.03.1992
(41) Data publicării cererii: BOPI nr.	(87) Publicare internațională: Nr. WO 92/18566 29.10.1992
(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 29.08.1997 BOPI nr. 8/1997	(56) Documente din stadiul tehnicii: US 3640941, 4795778, 3258388, 3258389
(45) Data eliberării și publicării brevetului: BOPI nr.	

(71) Solicitant: LORD CORPORATION , ERIE, US;
(73) Titular: LORD CORPORATION , ERIE, US;
(72) Inventatori: WARREN PATRICK A., ERIE, US; WEIH MARK A., CAMBRIDGE SPRINGS, US; BOND KAREN M., EDINBORO, US;
(74) Mandatar: ROMINVENT S.A. (AGENȚIE PENTRU BREVETE, DESENE, MĂRCI ȘI TRANSFER TEHNOLOGIE) BUCUREȘTI

(54) **COMPOZIȚII ADEZIVE REZISTENTE LA TEMPERATURI ÎNALTE**

(57) **Rezumat:** Compoziția adezivă utilizează ingrediente acceptabile în mediul înconjurător și care pot rezista la condiții de temperatură ridicată, cum ar fi cele experimentate în timpul procesului de turnare prin injecție. Adezivul conține aduct Diels-Alder al dienei conjugate ciclice perhalogenate și o dienofilă, nesaturată olefinică, având un conținut de vinil în exces de 50 procente, o rășină fenolică, un

compus aromatic hidroxi, un donator de formaldehidă, un agent de reticulare, elastomer nesaturat activat la cald, un agent de vulcanizare și oxid de metal. O lipire adezivă, preparată cu acest adeziv, este rezistentă la fluide cu temperaturi înalte și la agenți corosivi.

Revendicări: 26

RO 112361 B1



Prezenta invenție se referă la compoziții de substanțe, care sunt utilizate pentru îmbinarea substraturilor sau suprafețelor diferitelor materiale. Mult mai specific, prezenta invenție se referă la o compoziție adezivă acceptabilă în mediul înconjurător, care este capabilă de a rezista la temperaturi înalte și care conține, între altele, un aduct Diels-Alder și o rășină fenolică.

În decursul anilor, multe compoziții adezive au fost obținute pentru îmbinarea diferitelor materiale sau a obiectelor, cum ar fi, de exemplu, substraturi elastomere și suprafețe metalice. Deoarece tehnologia de îmbinare continuă să se dezvolte, compozițiile adezive fiind expuse la solicitări mărite privind condițiile de îmbinare, gama ingredientelor utilizate în compozițiile adezive este continuă, fiind limitată la reglementările mediului înconjurător. În vederea eliminării nocivității în această atmosferă, întrucâtva dificilă, compozițiile adezive viitoare vor necesita utilizarea unor componente acceptabile în zona înconjurătoare, care rezultă în materiale adezive capabile să prezinte rezistență relativ severă privind condițiile de îmbinare.

Un exemplu de creștere a severității condițiilor de îmbinare, poate fi găsit în procedeul obișnuit de îmbinare prin turnare prin injectare. Îmbinarea prin turnare prin injectare este efectivă, deoarece producția poate fi crescută datorită utilizării unor temperaturi de întărire mai înalte și a unor timpi de întărire mai scăzuți și astfel, procedeul de îmbinare între cauciuc și metal, poate fi automatizat. Cu toate acestea, procedeele de turnare prin injectare sunt efectuate la temperaturi ridicate (160° - 176°C) care pot interfera cu eficacitatea de îmbinare a compoziției adezive utilizate de procedeu.

Exemple de compoziții adezive obținute anterior pot fi găsite în brevetele US nr.3258388 și 3258389. Aceste compoziții adezive între cauciuc și metal sunt descrise ca utilizând un compus aromatic nitrozo ca fiind un tip

de agent de reticulare care intensifică aderența la substratul de cauciuc. În timp ce aceste compoziții adezive sunt efective pentru îmbinarea cauciucului cu metalul în multe tipuri de condiții, s-a descoperit că, compusul nitrozo aromatic tinde să sublimeze la temperaturi înalte în procedeele curent experimentate în procedeele de turnare prin injectare. Această sublimare poate determina intrarea în reacție a cauciucului cu compusul aromatic nitrozo și astfel, materialul poate fi întărit înainte ca să aibă posibilitatea de a umple cavitățile turnate prin injectare și să reacționeze cu adezivul pe suprafața metalică. Cauciucul preîntărit nu se va amesteca cu restul de cauciuc turnat, rezultând astfel formarea unor straturi separate care conduc la o fisurare prematură în articolul întărit. Acești adezivi, și, de asemenea, alți adezivi din sistem sunt întrucâtva dezavantajoși prin aceea că, aceștia necesită în mod tipic aplicarea a două straturi de material, cum ar fi, de exemplu, cel principal de bază și un strat suprapus în vederea obținerii unei aderențe suficiente.

O încercare de a obține o compoziție adezivă care nu conține un compus aromatic nitrozo, este descrisă în brevetul US nr.3640941. Această compoziție adezivă utilizează un polimer de acoperire, de polibutadienă și un monomer ciclopentadienic substituit, fosfit debazic de plumb, rezorcinol și un solvent. În timp ce această compoziție evită utilizarea compușilor nitrozo aromatici, este necesar să se utilizeze un compus care conține plumb și care poate fi dăunător zonei înconjurătoare și periculos în ceea ce privește sănătatea persoanelor care manipulează aceste compoziții adezive.

Astfel este necesară o compoziție adezivă care va utiliza componente netoxice, acceptabile în mediul înconjurător, rezistând la condițiile de îmbinare cu cerințe mărite, cum ar fi acelea întâlnite în timpul procedeelelor de turnare prin injectare. Astfel de compoziții adezive vor produce așadar o

îmbinare adezivă care va rezista expunerii la condițiile unor medii adverse, cum ar fi fluidele cu temperaturi înalte și agenții corozivi.

Invenția înlătură dezavantajele menționate prin aceea că respectivele compoziții adezive cuprind:

a/ de la circa 35% la 75% în greutate uscată un aduct Diels-Alder de dienă conjugată ciclică perhalogenată și o dienofilă nesaturată olefinică având un conținut de vinil de cel puțin 50 %;

b/ de la circa 1% la 15% în greutate uscată o rășină fenolică;

c/ de la circa 1% la 15% în greutate uscată un compus hidroxi aromatic;

d/ de la circa 1% la circa 15% în greutate uscată un donor de formaldehidă;

e/ de la circa 0,1% la 15% în greutate uscată un agent de reticulare elastomer nesaturat activat la cald;

f/ de la circa 1% la circa 15% în greutate uscată în agent de vulcanizare; și

g/ de la circa 1% la circa 60% în greutate uscată un oxid de metal.

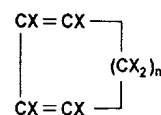
Prezenta invenție obține o compoziție adezivă cu un singur strat, care predominant utilizează componente acceptabile pentru mediul înconjurător și care pot rezista la condițiile îmbinării la temperaturi înalte. O îmbinare adezivă preparată cu prezenta compoziție adezivă prezintă, de asemenea, o rezistență excelentă la mediile fluide cu temperaturi înalte și la condițiile de coroziune. Compoziția adezivă prezentă conține un aduct Diels-Alder din o dienă conjugată ciclic perhalogenată și o dienofil nesaturat olefinic având un conținut vinilic în exces de 50 %, o rășină fenolică, un compus hidroxi aromatic, un donor de formaldehidă, un agent de reticulare din elastomer nesaturat activat la cald, un agent de vulcanizare și un oxid de metal. În prezent, s-a descoperit că această combinație specială a ingredientelor acceptabile de mediul înconjurător va avea ca rezultat o compoziție adezivă care poate fi aplicată ca o compoziție cu un singur strat și care va rezista la

mediile cu temperaturi înalte, cum ar fi acelea experimentate în timpul proceselor de turnare prin injectare. Prezenta invenție, conform întru chipării acesteia, permite utilizarea, atât a compuşilor nitrozo aromatici, cât și a compuşilor de plumb care mai înainte au produs unele dificultăți în compozițiile adezive așa cum s-a descris mai înainte.

Aductul Diels-Alder, conform prezentei invenții, este de preferință, format prin reacția a cel puțin unei diene conjugate, ciclice, halogenate și a cel puțin unei dienofile polialcadiene având un conținut de vinil, ridicat. Conținutul în vinil reprezintă proporția unităților de poli-dienă legate împreună în 1,2-mod de adăție, pentru formarea grupelor de vinil pendinte și se determină cantitativ prin spectroscopie de absorbție în infraroșu la 11,0 μ , utilizând o soluție de aproximativ 2,5 g de polimer în 100 ml de bisulfură de carbon anhidră. Aducții Diels-Alder au, de preferință, un conținut în halogen de ordinul a aproximativ 20 până la 40 și de ordinul a aproximativ 26 până la 35 % în greutate, raportat la greutatea totală a materialului aduct care este, în special, preferat.

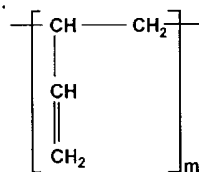
Polialcadiena aductului Diels-Alder este mult mai special caracterizată prin conținutul vinilic de cel puțin 50%, de preferință cel puțin 70% și mult mai preferabil este de ordinul a 88 până la 98%, bazat pe nesaturarea olefinică totală.

Dienele ciclic conjugate halogenate care se utilizează în formarea aducțiilor pentru utilizare în prezenta invenție, au formula următoare:



în care, X este un halogen selectat dintr-o grupă care constă din clor, brom și fluor, clorul fiind curent preferat și n fiind 1, 2 sau 3, de preferință 1. Dienele ciclice halogenate, sunt în mod rapid preparate prin metode bine cunoscute și cel puțin una, hexaclorciclopentadiena, reprezintă un articol comercial bine

cunoscut. Alte diene reprezentative includ hexafluorociclopentadiena, hexabromociclopentadiena, 5,5-difluorotetra-clorociclopentadiena și 5,5-dibromotetra-clorociclopentadiena. Hexaclorociclopentadiena este prezentată, de preferință, pentru utilizare în prezenta invenție. Dienofilele polialcadienele care intră în reacție cu dienele conjugate ciclice halogenate pentru a forma aducții care se utilizează în compozițiile adezive, conforme prezentei invenții, sunt, așa cum s-a notat, caracterizate printr-un conținut vinilic de cel puțin 50%. Dienofilele sunt, în continuare, caracterizate prin aceea că, au o catenă de carbon de bază, alungită și care se caracterizează prin prezența unei cantități predominante de grupe vinil pendinte neterminale, atașate la atomii de carbon care alternează în partea de bază a polialcadienei, pentru a fi obținută structura următoare :



în care, m este o măsură a gradului de polimerizare și este în mod tipic un număr întreg cuprins între 10 și 4000. Așa cum este notat, grupele vinil constituie cel puțin 50%, de preferință, de la 70 la 98 % și în special, de la 88 la 98% din reziduu olefinic nesaturat al dienofilei. Dienofilele polialcadienice sunt în continuare caracterizate prin aceea că au greutatea moleculară de ordinul a 500 până la 200000, de preferință, de la 10000 până la 120000 și mult mai preferabil, de la 35000 până la 120000. Astfel, se va vedea că dienofilele polialcadienice care pot fi utilizate în aplicarea practică a prezentei invenții, includ polimeri lichizi și polimeri pe bază de cauciuc solizi.

Materialele polialcadienice care sunt convenabile pentru utilizare în formarea compozițiilor adezive descrise, în prezenta invenție, sunt materiale polimerice selectate dintr-o grupă care constă din: polialcadiene, polialcadiene

terminate prin hidroxil, polialcadiene cu catenă extinsă terminate prin hidroxil, polialcadiene terminate cu carboxil, polialcadiene cu catenă extinsă terminate cu carboxil, polialcadiene mercaptan terminate, polialcadiene cu catenă, extinsă terminate cu mercaptan, polialcadiene terminate, cu amină polialcadiene cu catenă extinsă terminate cu amină și echivalenții lor. Atunci când se utilizează în prezenta specificație și în revendicări, termenul de "polialcadiene" este înțeles că se referă la polimeri având cel puțin o diene conjugată având de la 4 la 12 atomi de carbon și include copolimeri având cel puțin o diene conjugată și cel puțin un alt monomer copolimerizabil cu acesta. Așa cum s-a notat, polialcadienele pot fi nemodificate, de exemplu, polibutadiena, copolimerii aleatori ai poli (butadien-stiren) și alții, sau modificați, având astfel o terminație hidroxil sau o terminație carboxil și incluzând materiale polimerice cu catenă extinsă terminată cu hidroxil și terminate cu carboxil. Polialcadienele pot fi așadar copolimeri în bloc ai stirenului și butadienei, așa cum s-au descris în copending Cererea de brevet copendintă US 07/657929 din 20 februarie, 1991, intitulată, "Compoziții adezive pe bază de aducții de bloc copolimeri" care este cuprinsă în descrierea de invenție ca referință. Așa cum este notat, polialcadienele pot fi, fie polimeri lichizi sau polimeri solizi de cauciuc. În acest sens polialcadienele substituie cu hidroxil, carboxil substituie cu carboxil, substituie cu amină și substituie cu mercaptan, așa cum sunt produse prin majoritatea procedurilor de polimerizare comerciale prezente, sunt, în general, polimeri lichizi având greutatea moleculară de ordinul a aproximativ 500 până la aproximativ 20000 cu o masă de astfel de polialcadiene substituie având greutatea moleculară de aproximativ 750 până la aproximativ 3000. Astfel, este de apreciat că, polialcadienele substituie cu hidroxi, substituie cu carboxil, substituie cu amină și substituie, cu mercaptan, vor fi în mod normal cu catenă

extinsă în vederea creșterii greutatei lor moleculare până la nivelele găsite cele mai convenabile în prezenta invenție. Preferate, în special, sunt dienofilele ca, de exemplu, homopolimerii de 1,2-poli-butadien având un conținut vinilic în exces de 90%, o greutate moleculară cuprinsă între 35000 și 40000 și o cristalinitate cuprinsă între 23 și 27%. O descriere a preparării homopolimerilor 1,2-polibutadienici poate fi găsită în *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol.2 John Wiley and Sons, New-York, 1985, p.573.

Dienofilele polialcadienice substituite cu hidroxil substituite cu carboxil substituite cu amină și substituite cu mercaptan pot fi într-adevăr modificate la greutatea moleculară dorită prin proceduri tehnice convenționale de extindere a lanțului (catenei), cum ar fi contactarea prepolimerilor polialcadienici, cu un agent de extindere a catenei organice polifuncționale, cu omogenizare totală, care este urmată, de obicei, de degazare. Condițiile reacției de extindere a catenei sunt bine cunoscute în literatura de specialitate și nu vor fi discutate în prezenta descriere a invenției, în detalii mari. Ca un exemplu de astfel de condiții de reacție, extinderea de catenă a prepolimerului dihidroxipolialcadienic cu agent de extindere din diizocianat cum este, de exemplu, diizocianatul 2,4-toluen, este efectuată la temperatura camerei sau la temperaturi moderat ridicate. Așa cum este cunoscut în domeniu, condițiile de reacție sunt în funcție de materialele utilizate și aceste condiții pot fi în mod real determinate prin metodele utilizate în domeniu. Polialcadiena cu catenă extinsă astfel rezultată are o creștere substanțială a greutatei moleculare și în stare fizică poate fi un fluid vâscos sau un produs solid sub formă de gumă. Descrierea completă a extinderii de catenă a dienofilelor polialcadiene reactiv substituite incluzând compușii reprezentativi cu extindere de catenă, este găsită de brevet U.S. Nr.3894982, în special din rândul 16 coloana 5 până la rândul 51

coloana 8, descrierea fiind inclusă ca referință în textul descrierii invenției.

Aducții care sunt utilizați în aplicarea prezentei invenții sunt în mod real preparați prin tehnici convenționale bine cunoscute în domeniul reacțiilor Diels-Alder. În general, aducția Diels-Alder între diena ciclică halogenată și dienofilele vinilice superioare, este efectuată într-un solvent organic cum ar fi, de exemplu, xilenul în cantități relative astfel încât raportul stoichiometric dintre diena conjugată ciclică halogenată și dubbele legături ale dienofilei să fie de la 0,01 până la 1. Amestecul este încălzit la temperaturi cuprinse de la 100°C până la 200°C. În cadrul acestui interval de temperaturi, reacția de aducție este exotermă și randamentele sunt adesea cantitative. Reacția este continuată într-un timp suficient pentru o reacție substanțială dintre diene conjugată ciclică, halogenată și dienofil vinilul superior, pentru a se obține un aduct având un conținut în halogen de ordinul a aproximativ 20 până la 40, de preferință, de la aproximativ 26 până la 35% în greutate raportat la greutatea totală a aductului. Conținutul în halogen al aductului poate fi determinat prin procedee analitice cunoscute, cum ar fi, de exemplu, combustie Schoniger.

Aducții Diels-Alder, conform prezentei invenții, sunt așadar descriși în amănunt în brevetul US Nr.4795778, care este inclus în textul prezentei invenții ca referință. Aductul Diels-Alder, conform prezentei invenții, este tipic utilizat într-o cantitate cuprinsă de la aproximativ 35 până la 75, de preferință, de la aproximativ 45 până la 65% în greutate (excluzând solventul) din compoziția adezivă totală.

Rășina fenolică, conform prezentei invenții, poate fi în esență orice rășină fenolică reactivă la cald. Rășinele fenolice tipice includ produsul de condensare reactiv la cald, solubil într-un solvent organic, al unei aldehide având de la 1 la 8 atomi de carbon, cum ar fi, de exemplu, formaldehida, acetaldehida, izobutiraldehida, etilhexaldehida și alți

compuși asemănători, cu compușii fenolici cum ar fi, de exemplu, fenolul, *orto*-crezolul, *meta*-crezolul, *para*-crezolul, crezoli în amestec, cum este, de exemplu, acidul crezilic și *meta*-crezolul și/sau *para*-crezolul, xilenolul, difenilolpropanul, *para*-butil-fenolul, *para*-fenilfenolul, *para*-clorfenolul, *orto*-clorfenolul, *meta*-bromfenolul, 2-etilfenolul, *para*-alcoxifenolul, nonilfenolul, *para*-terțiar-amilfenolul, *para*-octil-fenolul, *para-para*-dihydroxidifenileterul și alți compuși asemănători. Amestecurile de rășine fenolice disimilare pot fi, de asemenea, utilizate.

Rășina fenolică va fi, de preferință, formată într-o manieră convențională de la condensarea a aproximativ 0,8 până la aproximativ 5 moli aldehydă per mol de compus fenolic în prezența unor catalizatori acizi sau neutri sau bazici, pentru a se obține o rășină solubilă în solvent organic având greutatea moleculară de la aproximativ 300 până la aproximativ 2000, de preferință de la aproximativ 300 până la aproximativ 1200. O rășină fenolică preferată în special, este preparată prin reacția formaldehidei și fenolului, pentru a crea o rășină formaldehidică fenolică având un conținut în metilol de la aproximativ 10 până la aproximativ 60, de preferință, aproximativ 30 până la 50%. Rășina fenolică este tipic utilizată într-o cantitate cuprinsă de la aproximativ 1 până la 15, de preferință, de la aproximativ 3 până la 8% în greutate uscată din compoziția adezivă.

Compusul hidroxi aromatic, conform prezentei invenții, poate fi în esență orice compus aromatic având unul, doi sau trei substituenți hidroxi. Compusul aromatic este de preferință benzen și ceilalți substituenți nehidroxilici de pe ciclul benzenic sau alt compus aromatic poate fi hidrogen, alchil, aril, alchilaril, arilalchil, carboxi, alcoxi, amidă, imidă, halogen sau alți compuși. Substituenții nehidroxilici sunt mult mai preferabili sub formă de hidrogen și dacă este alchil, se preferă grupările alchil cu un număr redus de atomi de carbon, având de la

unu la 10 atomi de carbon, incluzând metil, etil, propil, amil și nonil. Compușii monohidroxi reprezentativi includ fenolul, *para*-t-butil fenolul, *para*-fenilfenolul, *para*-clor-fenolul, *para*-alcoxifenolul, *orto*-crezolul, *meta*-crezolul, *orto*-clorfenolul, *meta*-brom-fenolul, 2-etilfenolul, amil fenolul și nonil fenolul, cu fenol, *para*-t-butil fenol și nonil fenol care sunt compușii aromatici monohidroxi preferați.

Compușii trihidroxi reprezentativi includ rezorcinolul, hidrochinona și catecholul, din care rezorcinolul este compusul aromatic dihidroxi preferat. Compușii trihidroxi reprezentativi includ pirogalolul, galații ca, de exemplu, propil galatul, robinetina, baptigenina și antragalolul, dintre care pirogalolul este compusul aromatic trihidroxi preferat. În prezent se preferă să se utilizeze rezorcinolul, ca fiind compusul hidroxi aromatic, conform prezentei invenții. Compusul hidroxi aromatic este tipic utilizat în prezenta invenție, într-o cantitate de la aproximativ 1 până la 15, de preferință de la aproximativ 7 la 11% din greutatea uscată a compoziției adezive.

Donorul formaldehidic al prezentei invenții poate fi în esență orice tip de sursă de formaldehydă sau orice tip de formaldehydă cunoscută, pentru a reacționa cu compușii aromatici hidroxi, pentru a forma rășinele fenolice. Compușii tipici utilizați ca donor de formaldehydă, conform prezentei invenții, includ formaldehyda și soluțiile apoase de formaldehydă, cum ar fi, de exemplu, formalina, acetaldehyda, propionaldehyda, izobutiraldehyda, 2-etilbutiraldehyda; 2-metilpentalddehyda, 2-etilhexalddehyda, benzalddehyda, ca și compușii care se descompun în formaldehydă, cum ar fi, de exemplu, *para*-formalddehyda, trioxanul, furfuralul, hexametilentetramina, acetali care eliberează formaldehydă prin încălzire și alți compuși asemănători. Se preferă în prezent să se utilizeze hexametilentetramina ca donor formaldehidic, conform prezentei invenții. Donorul de formaldehydă este utilizat într-o cantitate de ordinul a aproximativ 1 la 15, de preferință de la aproximativ 8 la 12%

greutate uscată a compoziției adezive.

Agentul de reticulare elastomer reticulat nesaturat activat la cald, conform prezentei invenției, poate fi din orice agent de reticulare obișnuit, cunoscuți de obicei ca fiind dioxim chinonele, dioxim dibenzochinone și 1,2,4,5-tetraclorobenzochinona. Agentul de reticulare este utilizat tipic într-o cantitate de ordinul a aproximativ 0,1 până la 15, de preferință de la 1 la 4% în greutate uscată din compoziția adezivă.

Agentul de vulcanizare al prezentei invenției poate fi orice agent de vulcanizare cunoscut, care este capabil de a forma elastomeri de reticulare la temperaturile de topire (140 - 200°C). Agenții de vulcanizare preferați pentru utilizare în prezenta invenție, sunt seleniul, sulful și telurul, în special, seleniu. Agentul de vulcanizare este utilizat în prezenta invenție într-o cantitate de la aproximativ 1 la 15, de preferință, de la aproximativ 2 la 7 % în greutate uscată din compoziția adezivă.

Oxidul de metal poate fi orice oxid de metal cunoscut, cum ar fi, de exemplu, oxidul de zinc, oxidul de magneziu, litarga, plumbul roșu, fosfitul de plumb dibazic și combinațiile acestora, oxidul de zinc fiind preferat ca oxid de metal deoarece este de obicei efectiv și mult mai acceptabil pentru mediul înconjurător, față de compușii alternativi care conțin plumb. Oxidul de metal este tipic utilizat într-o cantitate de ordinul a aproximativ 1 la 60, de preferință de la aproximativ 10 la 20% în greutate uscată din compoziția adezivă.

Prezenta compoziție adezivă poate fi opțional constituită și din alți aditivi bine cunoscuți incluzând agenți plastifianți, agenți de umplutură, pigmenti, agenți de întărire și alți compuși asemănători, în cantitățile utilizate în domeniul adezivilor, pentru a se obține colorația și consistența dorită. Aditivii adiționali tipici includ silice calcinată, negru de fum și bioxid de titan. Se preferă, în special, în prezenta invenție, să se utilizeze silicea calcinată și negru de fum în vederea pigmentării, întăririi și controlului reologic al ade-

zivului. Silicea calcinată este tipic utilizată într-o cantitate de ordinul a aproximativ 0,5 până la 5, de preferință aproximativ 1 la 3% în greutate uscată din compoziția totală adezivă, în timp ce negrul de fum este tipic utilizat într-o cantitate de la aproximativ 3 la aproximativ 50, de preferință de la aproximativ 8 la aproximativ 15% în greutate uscată din compoziția adezivă totală.

În vederea preparării compoziției adezive, conform prezentei invenției, ingredientele de mai sus sunt combinate în mod tipic, dizolvate și dispersate într-un solvent convenabil. Solvenții tipici utilizați în prezenta invenție sunt din grupa hidrocarburilor aromatice care includ: de exemplu, xilenul, toluenul și solvenții polari cum sunt cetonele, inclusiv metilizobutil cetona și metil etil cetona. Solventul este tipic utilizat într-o cantitate suficientă pentru a se obține formularea adezivului având o viscozitate de ordinul a 25 până la 5000, de preferință de la 100 până la 700 cP la un conținut total de substanțe solide (TSC) de la aproximativ 5 la 40, de preferință de la aproximativ 10 la 35 %.

Compoziția adezivă poate fi preparată așadar ca o formulare apoasă prin adăugarea unor agenți tensioactivi tipici, apoși, cum ar fi, de exemplu, aril alchil etoxilații, prin adăugarea apei în condiții de forfecare superioare pentru formarea emulsiei și prin strippingul solventului în vacuum, așa cum este cunoscut în domeniu. Compoziția adezivă, conform prezentei invenției, este de preferință, utilizată pentru fixarea unui material elastomeric pe suprafața metalului în condiții de temperatură și presiune. Compoziția poate fi aplicată pe suprafața metalică prin pulverizare, prin imersare, prin periere, prin frecare sau alte metode asemănătoare, după care, compoziția este lăsată să se usuce. Suprafața metalică acoperită și substratul elastomeric sunt tipic aduse împreună sub presiune de la aproximativ 20,7 până la 172,4 Mega Pascali (MPa), de preferință de la aproximativ 20 MPa la 50 MPa. Ansamblul de metal-cauciuc astfel rezultat, este

simultan încălzit la o temperatură de la aproximativ 140°C până la aproximativ 200°C, de preferință de la aproximativ 150°C până la 170°C. Acest ansamblu va rămâne în condițiile de presiune și temperatură aplicate, o perioadă de la aproximativ 3 min până la 60 de min, dependent de rata de întărire și de grosimea substratului de cauciuc. Acest procedeu poate fi efectuat prin aplicarea substratului de cauciuc ca un material semi-topit, pe suprafața metalică, de exemplu, ca în procedeul de turnare-injectare. Așa cum s-a stabilit mai sus, compozițiile adezive ale prezentei invenții, sunt în special convenabile pentru utilizare în procedeul de turnare prin injectare. Procedeul poate fi așadar efectuat prin utilizarea procedeului de turnare prin injecție, prin transfer sau tehnicile de întărire în autoclavă. După ce procedeul este complet, stratul fixat-lipitura este vulcanizat total și gata de utilizare în aplicația finală. Deși adezivii, conform prezentei invenții, sunt preferați pentru lipirea materialelor elastomere pe metal, compozițiile adezive prezente pot fi aplicate ca materiale adezive, primari sau materiale de acoperire la orice suprafață sau substrat capabil de a recepționa adezivul. Materialul, care poate fi lipit pe o suprafață cum ar fi o suprafață metalică în conformitate cu prezenta invenție, este de preferință un material polimeric, incluzând orice material elastomeric selectat dintre oricare cauciucuri naturale și cauciucuri sintetice olefinice, incluzând policlororopenul, polibutadiena, neoprenul, Buuna-S, Buna-N, butil cauciucul, butil cauciucul bromurat, nitril cauciucul și alți compuși asemă-

nători. Materialul este de preferință un cauciuc natural sau un cauciuc stiren-butadienă. Suprafața la care materialul este lipit, poate fi orice suprafață de sticlă, de material plastic sau o suprafață textilă, capabilă de a fixa adezivul și acesta este de preferință o suprafață metalică selectată din orice metale structurale obișnuite, cum ar fi, de exemplu, fierul, oțelul (inclusiv oțelul inoxidabil), plumbul, aluminiul, cuprul, alama, bronzul, metalul Monel, nichelul, zincul și altele.

Descrierea prezentată mai sus și exemplele care urmează, sunt prezentate în scopul descrierii și ilustrării prezentei invenții și cantitățile specifice și combinațiile ingredientelor menționate, nu sunt intenționate a limita scopul prezentei invenții care este definită de revendicări.

Exemplele 1 și 2. Un aduct de hexaclorociclopentadienă și 1,2-polibutadienă este preparat prin reacția a 79,8 g de hexaclorociclopentadienă, 201,5 g de 1,2-polibutadienă (conținut vinilic de 92%, cristalinătate 25%, greutate moleculară 95000) și 718,7 g de xilen la 142°C, timp de 20 h. Astfel se produce un aduct care conține între 27 și 29% clor. Aductul este apoi precipitat în metanol, uscat și redizolvat într-un amestec format din două părți metil-izobutilcetonă și o parte xilen, de trei ori, pentru a se îndepărta hexaclorociclopentadiena nereacționată.

Aductul preparat mai sus, este utilizat cu următoarele ingrediente și solvenți pentru prepararea compozițiilor adezive în conformitate cu prezenta invenție.

Ingredient	Cantitate (grame)	
	Exemplul 1	Exemplul 2
Aduct de hexaclorociclopentadienă/1,2-polibutadienă	14,5	14,5
Oxid de zinc	4,0	2,0

Tabel (continuare)

Silice calcinată ^a	0,5	0,5
Dioxim chinonă	0,6	0,6
Hexametilentetramină	2,8	2,8
Rezorcinol	2,4	2,4
N-762 Negru de fum	3,0	3,0
Seleniu	1,2	1,2
Rășină fenolică ^b	2,1	0,9
Metilzobutilcetonă	44,8	42,0
Xilen	46,1	40,5

În care, *a* este CAB-O-SIL HS-5 (Cabot Corp.); *b* este rășina fenol formaldehidică (37% conținut în metilol, 70% TSC într-un amestec de solvenți format din 3 părți metil etil cetonă și o parte etanol).

Teste de aderență

Compozițiile adezive preparate mai sus, în exemplul 1 și 2, sunt acoperiri pe bucăți de oțel cu o grosime a filmului de la 0,5 la 1,2 mm. Probele acoperite sunt lipite la E-218 (55-60 durometru Shore A semi EV de cauciuc natural pentru tratare), HC-202 (60 - 65 durometru Shore A cauciuc butadien stiren) și AO60P (45-45 durometru Shore A cauciuc natural) în substraturi prin turnarea prin injecție a cauciucului în probele acoperite, la temperatura de 165°C și apoi prin vulcanizarea cauciucului la temperatura de 165°C timp de 7 min, 15 min și respectiv 8 min. Ansamblurile de metal - cauciuc legate sunt apoi supuse la teste, conform descrierii care urmează.

Aderența primară

Părțile lipite sunt extrase pentru distrugere, conform metodei D 429 B, de testare ASTM. Părțile sunt testate în înveliș, având un unghi de stratificare de 45° grade. Testul este efectuat la temperatura camerei cu o viteză de testare de 508 mm/min. După deteriorarea părții lipite, se măsoară valoarea forței

maxime a învelișului (măsurată în 0,305 m) și procentul de retenție a cauciucului pe suprafața acoperită cu adeziv a acelei părți.

Pulverizarea cu sare timp de 72 h

Părțile lipite sunt supuse la margini acțiunii unui disc de rectificare. Cauciucul este apoi legat de metal cu fire de oțel inoxidabil. Astfel se expune linia de legătură la mediul înconjurător. Ruperea este inițiată prin formarea canelurilor liniei adezive, cu ajutorul unei lame. Părțile sunt apoi legate cu fire de oțel inoxidabil și plasate într-o cameră de pulverizare a sării. Mediul în interiorul camerei este la temperatura de 38°C, la 100% umiditate relativă și 5% sare dizolvată în spray, care se dispersează prin cameră. Părțile rămând în acest mediu timp de 72 h. După îndepărtare, cauciucul este tras de pe metal, cu cleștele. Se măsoară astfel procentul de retenție a cauciucului pe această parte.

Fierberea în apă timp de 2 h

Părțile legate sunt preparate în același mod ca și pentru testul de pulverizare a sării; totuși, în acest test, părțile sunt plasate într-un vas de laborator și acest vas este umplut apoi cu apă de la robinet, fiartă. Părțile rămân în această situație timp de 2 ore. După extragere, cauciucul este îndepărtat de pe metal cu cleștele. Se măsoară apoi procentul de retenție a cauciucului pe

această parte.

Expunerea amestecului format din 70 părți etilen glicol și 30 părți apă, la temperatura de 150°C, timp de 100 h

Părțile lipite sunt preparate în același mod ca și în testul cu spray cu sare. În acest test, părțile sunt plasate într-un vas plin cu o soluție conținând 70% (în greutate) etilen glicol și 30% apă. Vasul care conține aceste părți este apoi încălzit la temperatura de 150°C, timp de 100 h. După îndepărtare, cauciucul este scos de pe metal cu cleștele. Se măsoară astfel procentul retenției de cauciuc de pe această parte.

Imersia în apă timp de 7 zile la temperatura camerei

Părțile lipite sunt preparate în același mod ca și în testul cu spray cu sare. În acest test, părțile sunt plasate într-un vas umplut cu apă obișnuită care este la temperatura camerei. Părțile rămân în această zonă timp de șapte zile. După îndepărtarea lor, cauciucul este scos de pe metal cu cleștele. Procentul de retenție a cauciucului pe această parte este astfel măsurat.

Testul de rezistență la rupere la cald 135°C

Testarea este similară cu testul de aderență primară. Diferența este că, în acest test, părțile legate sunt plasate într-o cameră încălzită la temperatura de 135°C, timp de 15 min. În continuarea testului, acestea sunt testate la temperatura de 135°C. Unghiul de stratificare și specificațiile de testare sunt identice cu cele utilizate pentru aderența primară. Se înregistrează astfel valoarea rezistenței maxime a stratului acoperitor și procentul retenției cauciucului. Rezultatele testelor de mai sus sunt prezentate în tabelul, care urmează. În aceste date, referințele sunt făcute referitor la fisurile din corpul de cauciuc (**R**), fisurile între compoziția adezivă și cauciuc (**RC**) și fisura între compoziția adezivă și substratul de metal (**CM**). Fisura este exprimată în termeni procentuali și un procent ridicat de fisuri în cauciuc este dorit, deoarece acesta indică faptul că legătura adezivă este mai puternică decât cauciucul însuși. Timpul de precoacere se referă la cantitatea de timp în care mostra acoperită este supusă la temperatura de legare de 165°C înainte de lipirea cu cauciucul.

Substratul E218

Testul	Timp de precoacere	Mod de fisurare (Ex.1)	Mod de fisurar (Ex.2)
Aderența primară	0'	100R	100R
(tratament 7 min. de întărire)	3'	100R	100R
	6'	100R	100R
Spray cu sare 72 ore	0'	85R,15RC	85R,15RC
	3'	67R,33RC	74R,26RC
	6'	90R,10RC	98R,2RC
Fierbere în apă 2 ore	0'	100R	100R
	3'	95R,4RC,1CM	72R,11RC,17CM

	6'	65R,25RC,10CM	80R,18RC,2CM
Exp.la 70/30 Etilen licol/apă, la 300°C F, 100 ore	0'	72R,28RC	92R,8RC
	3'	95R,5RC	79R,21RC
	6'	87R,13RC	90R,10RC
Imersia în apă RT 7 zile	0'	90R,10CM	97R,3CM
	3'	96R,4CM	91R,9CM
	6'	95R,5CM	88R,12CM
Rezistență la rupere 275°FO'		100R	100R
	3'	100R	100R
	6'	100R	100R
		Substrat E 218	
Aderență primară (întărire 15 min)	0'	100R	100R
	3'	97R,3RC	82R,18RC
	6'	2R,98RC	1R,99RC
		Substrat A06OP	
Aderență primară (întărire 8 min.)	0'	100R	100R
	3'	100R	92R,8RC
	6'	100R	90R,10RC

Așa cum se poate vedea din da- 35
tele menționate mai sus, compozițiile
adezive predominant netoxice, conforme
prezentei invenției, pot fi aplicate ca un
singur sistem de acoperire care va re-
zista condițiilor cerute pentru lipire prin 40
procedul de turnare prin injecție. Mai
mult decât atât, legătura adezivă astfel
produsă, este capabilă să reziste la
fluidele la temperaturi ridicate (etilen-
glicol/apă) și la agenții corozivi (pulve- 45
rizare de sare).

Revendicări

1. Compoziții adezive rezistente la 50
temperaturi înalte, **caracterizate prin
aceea că**, cuprind:

a/ de la circa 35% la 75% în

greutate uscată un aduct Diels-Alder de
dienă conjugată ciclică perhalogenată și
o dienofilă nesaturată olefinică având un
conținut de vinil de cel puțin 50%;

b/ de la circa 1% la 15% în greu-
tate uscată o rășină fenolică;

c/ de la circa 1% la 15% în greu-
tate uscată un compus hidroxi aromatic;

d/ de la circa 1% la circa 15% în
greutate uscată un donor de formal-
dehidă;

e/ de la circa 0,1% la 15% în
greutate uscată un agent de reticulare
elastomer nesaturat activat la cald;

f/ de la circa 1% la circa 15% în
greutate uscată un agent de vulcanizare;
și

g/ de la circa 1% la circa 60% în
greutate uscată un oxid de metal.

2. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, diena conjugată ciclică este selectată dintr-o grupă care constă din hexa-

3. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 2, **caracterizată prin aceea că**, diena conjugată ciclică este hexaclorociclopentadienă.

4. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicărilor 1 până la 3, **caracterizată prin aceea că**, dienofilul este un material polimeric selectat dintr-o grupă care constă din polialcadiene, polialcadiene terminate cu hidroxil, polialcadiene cu catenă extinsă terminate cu hidroxil, polialcadiene terminate cu carboxil, polialcadiene terminate cu mercaptan, polialcadiene cu catenă extinsă terminate cu amină, polialcadiene cu catenă extinsă terminate cu amină și echivalenții acestora.

5. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 4, **caracterizată prin aceea că**, dienofilul este 1,2-polibutadienă.

6. Compoziție adezivă, conformă revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, aductul Diels-Alder are un conținut în halogen cuprins între aproximativ 20 și 40%.

7. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 6, **caracterizată prin aceea că**, aductul Diels-Alder are un conținut în halogen cuprins între aproximativ 26 și 35%.

8. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, aductul Diels-Alder are un conținut de vinil cuprins între aproximativ 70 și 98%.

9. Compoziție adezivă rezistentă

la temperaturi înalte, conformă revendicării 8, **caracterizată prin aceea că**, aductul Diels-Alder are un conținut de vinil cuprins între aproximativ 88 și 98%.

10. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, rășina fenolică este un produs de condensare al unei aldehide având de la 1 la 8 atomi de carbon și al unui compus fenolic.

11. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 10, **caracterizată prin aceea că**, rășina fenolică este un produs de condensare al fenolului și formaldehidei.

12. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, compusul hidroxi aromatic este selectat dintr-o grupă care constă din rezorcinol, fenol, *para*-t-butil fenol, *para*-fenilfenol, *para*-clorofenol, *para*-alcoxifenol, *orto*-crezol, *meta*-crezol, *orto*-clorofenol, *meta*-bromofenol, 2-etilfenol, amid fenol, nonil fenol, hidrochinonă, catechol, pirogalol, galați cum ar fi, de exemplu, propil galatul, robinetina, baptigenina și antragalolul.

13. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conform revendicării 12, **caracterizată prin aceea că**, compusul hidroxi aromatic este rezorcinolul.

14. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, donorul de formaldehidă este selectat dintr-o grupă care constă din formaldehidă și soluțiile de formaldehidă apoase, ca formalina; acetaldehida; propionaldehida; izobutiraldehida; 2-etilbutiraldehida; 2-metilpentaldehida; 2-etilhexaldehida; benzaldehida; compușii care se descompun în formaldehidă, cum ar fi *para*-formaldehida, trioxanul, furfuralul și hexametilentetramina; și acetali care eliberează formaldehidă prin încălzire.

15. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 14, **caracterizată prin aceea**

că, donorul de formaldehidă este hexametilentetramina.

16. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, agentul de reticulare elastomer nesaturat activat la cald este selectat dintr-o grupă care constă din dioximchinona, dioxim dibenzochinona și 1, 2, 4, 5-tetraclorobenzochinona.

17. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 16, **caracterizată prin aceea că**, agentul de reticulare elastomer nesaturat activat la cald este dioxim chinona.

18. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, agentul de vulcanizare este selectat dintr-o grupă care constă din seleniu, sulf și telur.

19. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 18, **caracterizată prin aceea că**, agentul de vulcanizare este seleniul.

20. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, oxidul de metal este selectat dintr-o grupă care constă din oxid de zinc, oxid de magneziu, litargă, plumb roșu, și combinațiile acestora.

21. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 20, **caracterizată prin aceea că**, oxidul de metal este oxid de zinc.

22. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, aductul Diels-Alder este derivat din hexaclorociclopentadienă și 1,2-poli-butadienă și este prezent într-o cantitate de la aproximativ 45 la 65% în greutate uscată, rășina fenolică este produsul de condensare al fenolului și formaldehidei și este prezentă într-o cantitate de la

aproximativ 3 la 8% în greutate uscată, compusul aromatic hidroxi este rezorcinol și este prezent într-o cantitate de la aproximativ 7 la aproximativ 11% în greutate uscată, donorul de formaldehidă este hexametilentetramina și este prezent într-o cantitate de la aproximativ 8 la 12% în greutate uscată, agentul de reticulare elastomer nesaturat activat la cald este chinona dioxima și este prezent într-o cantitate de la aproximativ 1 la 4% rocete în greutate uscată, agentul de vulcanizare este seleniu și este prezent într-o cantitate de la aproximativ 2 la 7% în greutate uscată, și oxidul de metal este oxidul de zinc și este prezent într-o cantitate de la aproximativ 10 la 20% în greutate uscată.

23. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 22, **caracterizată prin aceea că**, 1,2-polibutadiena are un conținut de vinil în exces de 90 %, o greutate moleculară cuprinsă între 35000 și 40000 și o cristalinitate între 23 și 27%.

24. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicărilor 22 și 23, **caracterizată prin aceea că**, mai cuprinde silice calcinată și negru de fum prezente în cantități de ordinul a aproximativ 0,5 la 5% și 3 la 50% compoziția adezivă totală.

25. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicării 24, **caracterizată prin aceea că**, cantitățile de silice și negru de fum sunt de ordinul a 1 la 3 și respectiv de la aproximativ 8 la 15% raportate la greutatea uscată.

26. Compoziție adezivă rezistentă la temperaturi înalte, conformă revendicărilor 1 - 25, **caracterizată prin aceea că**, se aplică la cald și sub presiune între două materiale care trebuie lipite și care pot cuprinde o suprafață de metal și un substrat elastomeric.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Nicola Nicolin**

Examinator: **fiz. Coliu Elena**