(19) **RU** (11) **2 162 096** (13) **C2**

(51) МПК[7] **C 09 J 5/02, B 32 B 15/06**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96106060/12, 28.03.1996

(24) Дата начала действия патента: 28.03.1996

(30) Приоритет: 29.03.1995 FR 9503795

(46) Дата публикации: 20.01.2001

(56) Ссылки: US 4441946 A, 10.04.1984. FR 2198830 A, 05.04.1974. FR 2320974 A1, 13.03.1977. US 3846160 A, 05.11.1974. US 3586568 A, 22.06.1971. DE 3934090 A1, 18.04.1991. EP 0347350 A1, 20.12.1989. SU 110136 A, 01.08.1957. SU 441698 A, 30.08.1974.

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Большая Спасская 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Емельянову Е.И.

(71) Заявитель:
КОМПАНИ ЖЕНЕРАЛЬ ДЕЗ ЭТАБЛИССМАН МИШЛЕН-МИШЛЕН Э КО (FR)

(72) Изобретатель: Брюно ГРИМБЕРГ (FR), Давид ЛЕНАБУР (FR), Патрис ПЕРСОН (FR) , Корин ТОНОН (FR)

(73) Патентообладатель:
КОМПАНИ ЖЕНЕРАЛЬ ДЕЗ ЭТАБЛИССМАН МИШЛЕН-МИШЛЕН Э КО (FR)

(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ СТАЛЬНОГО ТЕЛА, СПОСОБ ПРИКЛЕИВАНИЯ ТЕЛА, ИЗДЕЛИЕ

(57)

Изобретение относится к способам, обеспечивающим адгезию между металлическими телами и каучуками. Эти металлические тела, например, являются упрочняющими деталями, используемыми для упрочнения изделий из каучука, которые могут быть, например, различными производственными изделиями, такими как трубы, полотна, приводные ремни, пневматические покрышки, а упрочняющие металлические детали представляют собой, например, волокна, сборки волокон, стержни. В способе обработки стального тела для улучшения его адгезии к композиции, содержащей, по меньшей мере, один каучук, поверхность стального тела активируют. Затем ее обрабатывают, по меньшей мере, одним исходным силаном, чтобы она была покрыта пленкой, состоящей из одного или нескольких силанов, таким образом, чтобы эта обработанная поверхность могла быть непосредственно приведена в контакт с композицией. В качестве стального тела используют тело, по крайней мере, одна поверхность которого является нержавеющей сталью. Эта сталь содержит, по меньшей мере, 0,02 мас.% и не более 0,2 мас.% углерода, по меньшей мере, 3 мас.% и не более 20 мас.% никеля, по меньшей мере, 12 мас.% и не более 28 мас.% хрома. Сумма никеля и хрома равна, по меньшей мере, 20 мас.% и не превышает 35 мас.%. Структура стали содержит, по меньшей мере, 20% по объему мартенсита, и она лишена аустенита или содержит его менее 80% по объему. Описан также способ приклеивания тела к композиции, в котором поверхность указанного тела обрабатывают вышеописанным способом, приводят ее в контакт с композицией и проводят отверждение композиции. Приведено также изделие, полученное в результате осуществления данного способа приклеивания. Изобретение обеспечивает высокую адгезию тел из нержавеющей стали к каучуковым композициям, устраняет использование металлоорганических соединений. 3 с. и 19 з.п. ф-лы.

RU 2162096 C2

RU 2162096 C2

(19) **RU** (11) **2 162 096** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **C 09 J 5/02, B 32 B 15/06**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **96106060/12, 28.03.1996**

(24) Effective date for property rights: **28.03.1996**

(30) Priority: **29.03.1995 FR 9503795**

(46) Date of publication: **20.01.2001**

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25, str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery", Emel'janovu E.I.

(71) Applicant:
KOMPANI ZhENERAL' DEZ EhTABLISSMAN MIShLEN-MIShLEN Eh KO (FR)

(72) Inventor: **Brjuno GRIMBERG (FR), David LENABUR (FR), Patris PERSON (FR) , Korin TONON (FR)**

(73) Proprietor:
KOMPANI ZhENERAL' DEZ EhTABLISSMAN MIShLEN-MIShLEN Eh KO (FR)

(54) STEEL BODY TREATMENT METHOD, STEEL BODY GLUEING METHOD, ARTICLE

(57) Abstract:

FIELD: mechanical engineering. SUBSTANCE: steel body treatment method involves activating surface of steel body to improve adhesion of steel body to composition containing at least one rubber component; treating steel body surface with at least one basic silane to provide formation of film composed of at least one silane; providing close contacting of treated surface of steel body with composition. Steel body has at least one surface made from stainless steel containing, % by weight: carbon 0.02-0.2; nickel 3-20; chromium 12-28. Total amount of nickel and chromium is at least 20% wt and does not exceed 35% wt. Steel structure includes at least 20% wt of martensite and is free from austenite or contains less than 80% by weight of austenite. Method of glueing steel body to composition involves treating surface of body by above mentioned method; providing contacting of this surface with composition; allowing the surface to be hardened. Methods described allow metal bodies, such as stiffening parts, metal filaments, rods, to be glued to rubber articles, such as tubes, webs, drive belts, pneumatic casings. Method allows usage of metaloorganic compositions to be eliminated. EFFECT: wider range of articles produced by methods and improved adhesion of bodies made from stainless steel to rubber compositions. 22 cl

RU 2162096 C2

RU 2162096 C2

Настоящее изобретение относится к способам, обеспечивающим адгезию между металлическими телами и каучуками, эти металлические тела, например, являются упрочняющими деталями, используемыми для упрочнения изделий из каучука, которые могут быть, например, различными производственными изделиями, такими как трубы, полотна, приводные ремни, пневматические покрышки, упрочняющие металлические детали представляют собой, например, волокна, сборки волокон, стержни.

Изобретение относится также к изделиям, полученным по этим способам.

Более конкретно, изобретение относится к случаю, когда металлические тела выполнены из нержавеющей стали.

Известно введение в каучуковые композиции металлических соединений, а именно, соединений кобальта, чтобы облегчить адгезию упрочняющих деталей к каучуку. Такие соединения описаны, например, в FR-A-2198830 и US-A-2912355.

Эта технология имеет следующие недостатки:

- металлические соединения сильно модифицируют эксплуатационные и рабочие параметры вулканизированных композиций, в частности, степень термического и термо-окислительного старения значительно возрастает, кроме того, включение этих соединений в композиции является дорогостоящим, следует учитывать тот факт, что металлы этих соединений могут быть дефицитными;

- обычно адгезия может быть достигнута только на поверхностях меди, цинка, латуни или бронзы, так что необходимо осуществлять покрытие этими металлами или сплавами упрочняющей детали, когда она имеет другой состав, например, когда она выполнена из стали, которую чаще всего используют для упрочняющих деталей; такое металлическое покрытие трудно наносить на поверхности из нержавеющей стали, потому что тогда обычно необходимо наносить подслой, например никелевый, перед нанесением этого покрытия;

- эксплуатационные характеристики по адгезии полученных упрочняющих деталей иногда являются недостаточными, и, в частности, можно наблюдать низкую степень адгезии при высоких температурах, разложение во времени и/или из-за коррозии, например, коррозии в присутствии воды.

Известно использование латунных покрытий, полученных электролитическим осаждением меди и цинка, эта латунь хорошо диффундирует, обеспечивая склеивание с композициями, которые содержат незначительные количества соединений кобальта или которые даже могут быть лишены таких соединений. Недостатком этих покрытий является большая трудность их нанесения, чем указанных ранее покрытий, а полученное таким образом склеивание имеет низкую устойчивость к термическому старению или термоокислительному старению, например в присутствии воды.

В патенте США N 4441946 и во французском патенте FR-A-2320974 описан способ придания адгезии к стали каучуковым композициям при нанесении силана на стальную поверхность перед контактированием ее с композицией. Нержавеющие стали не упомянуты в этих документах.

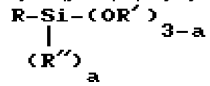
Настоящее изобретение относится к способу склеивания простым и экономичным путем особенно нержавеющей стали с каучуковой композицией без покрытия стали другим, чем сталь, металлическим материалом и без необходимости введения в композицию металлоорганического соединения, благоприятствующего адгезии, однако, адгезия может осуществляться даже в присутствии такого соединения.

Способ согласно изобретению обработки тела из нержавеющей стали для облегчения его адгезии к композиции, содержащей по крайней мере один каучук, включает следующие признаки:

- используют тело, по крайней мере одна поверхность которого выполнена из нержавеющей стали, эта сталь содержит по крайней мере 0,02% и не более 0,2% углерода, по крайней мере 3% и не более 20% никеля, по крайней мере 12% и не более 28% хрома, сумма никеля и хрома равна по крайней мере 20% и не более 35%, все эти величины являются массовыми процентами; структура стали содержит по крайней мере 20% по объему мартенсита и она лишена аустенита или она содержит его менее 80% по объему;

- активируют поверхность тела и затем обрабатывают ее по крайней мере одним исходным силаном, чтобы она была покрыта только или практически только одним или несколькими силанами, чтобы эта таким образом обработанная поверхность могла быть непосредственно приведена в контакт с композицией.

Предпочтительно исходный силан имеет следующую формулу:



в которой R является органическим радикалом, содержащим по крайней мере одну функцию, способную реагировать с по крайней мере одним элементом композиции;

каждый OR' является группой, способной реагировать с оксидом или гидроксидом поверхности нержавеющей стали;

каждый R'' независимо является водородом, органическим радикалом, циклическим или ациклическим, или галоидом;

a, которое может быть нулем, равно не более 2.

R может, например, содержать по крайней мере одну функцию, способную реагировать с по крайней мере одним каучуком композиции или с по крайней мере одной смолой, содержащейся в композиции, или с по крайней мере одним другим компонентом, содержащимся в композиции.

R предпочтительно является оксиалкилом, аминоалкилом, полиаминоалкилом, эпоксиалкилом, например глицидилалкилом, галоидалкилом, меркаптоалкилом, алкилсульфидом или алкилполисульфидом, который может содержать атом кремния, азидоалкидом, циклическим или ациклическим радикалом, содержащим по крайней мере одну двойную связь.

Каждый R', например, независимо является водородом, органическим или металлоорганическим, циклическим или ациклическим радикалом. Когда R' является металлоорганическим радикалом, предпочтительно он содержит по крайней

RU 2162096 C2

RU 2162096 C2

мере один атом кремния.

Предпочтительно каждый R' независимо является водородом, алкилом, содержащим 1-6 атомов углерода, металлоорганическим радикалом, содержащим 1-6 атомов углерода, и по крайней мере один атом кремния.

Предпочтительно каждый R" независимо является алкилом, содержащим 1-6 атомов углерода.

Предпочтительно а равно 0 или 1.

Примерами этих соединений, которые могут быть использованы, являются:

3-аминопропилтриэтоксисилан,

3-глицидоксипропилтриметоксисилан,

3-меркаптопропилтриметоксисилан,

N-бета-аминоэтил-3-аминопропилтриметоксисилан,

3-аминопропилтриметоксисилан,

3-аминоэтилтриэтоксисилан,

3-глицидоксиэтилтриэтоксисилан,

3-меркаптопропилтриэтоксисилан,

N-бета-аминоэтил-3-аминоэтилтриметоксисилан,

3-аминобутилтриэтоксисилан,

3-аминоэтилтриметоксисилан,

3-аминопропилметилдиэтоксисилан,

тетрасульфид бис-триэтоксисилилпропила,

тетрасульфид бис-триметоксисилилпропила,

п-(триметоксисилил)бензилдиазоацетат,

4-(триметоксисилил)циклогексилсульфонилазид,

6-(триметоксисилил)гексилсульфонилазид.

Предпочтительные соединения представляют собой 3-аминопропилтриэтоксисилан,

N-бета-аминоэтил-3-аминопропилтриметоксисилан,

3-глицидоксипропилтриметоксисилан, 3-меркаптопропилтриметоксисилан и 3-аминопропилметилдиэтоксисилан.

Особенно предпочтительным является 3-аминопропилтриэтоксисилан.

Можно использовать один силан или смесь силанов.

Силан предпочтительно растворим в воде или в смеси воды и спирта, такой раствор обеспечивает, например, гидролиз исходного силана.

Композиция может быть, например, композицией, в которой тело предназначено для адгезии, например для ее упрочения, или она может образовывать промежуточный адгезивный слой, расположенный в непосредственном контакте с телом так, чтобы склеить их затем с другой каучуковой композицией, которую тело должно, например, упрочнять, композиция, служащая для образования адгезивного промежуточного слоя, может тогда, например, находиться в виде раствора или суспензии в одном или нескольких органических растворителях, или в виде водной суспензии. Промежуточный адгезивный слой также может быть образован, например, экструзией композиции непосредственно на поверхность тела, например с помощью экструдера, тогда предпочтительно композиция находится в вязкой или пастообразной форме, но не в виде раствора или суспензии. Преимуществом применения такого адгезива является упрощение формулирования композиции, которую хотят упрочнить.

Изобретение относится также к изделиям, состоящим из каучуковой композиции и металлического тела, обработанного согласно способу изобретения. Эти изделия являются, например, трубами, приводными ремнями, пневматическими покрышками.

Каучук композиции предпочтительно является ненасыщенным каучуком, например натуральным каучуком, синтетическим каучуком. Примерами таких синтетических каучуков являются полиизопрен, полибутадиен, полихлоропрен, бутилкаучук, сополимеры стирола-бутадиена, сополимеры акрилонитрила-бутадиена-стирола, терполимеры ЕРДМ (этилен-пропилен-диен). Однако один или несколько каучуков композиции могут быть насыщенными, например, этилен-пропиленовые сополимеры. Эти каучуки могут быть сшиты, например, под действием серы, перекисей или бис-малеимидами с или без серы, сшивающие агенты были введены в композицию, или они могут быть лишены системы сшивки, как например, термопластичные каучуки.

Композиция может включать один каучук или смесь по крайней мере двух каучуков одного и того же, или разных типов, например, она может включать смесь ненасыщенного каучука и насыщенного каучука.

Кроме того, композиция может содержать наполнители и обычные вспомогательные добавки, например сажу, оксид кремния, стеариновую кислоту, оксид цинка, ускорители вулканизации, агенты против старения, а именно антиоксиданты, масла или агенты, облегчающие использование, усиливающие смолы, например смолы типа фенолформальдегидных или резорцинформальдегидных.

Металлическое тело является предпочтительно упрочняющей деталью, например волокном, лентой, сборкой волокон и/или полос, в частности кабелем, стержнем.

Силан предпочтительно используют в виде раствора, концентрация силана в растворе находится, например, между 0,05 мас.% и 10 мас.%, предпочтительно между 0,1 мас.% и 5 мас.%. В некоторых случаях слабое подкисление растворителя улучшает эксплуатационные характеристики органосилана.

Необходимо, чтобы поверхность тела была активирована перед контактом с силаном. Эта активация может быть осуществлена различными путями, известными в технике, например химической обработкой, предпочтительно обработкой кислотой, или физической обработкой, предпочтительно обработкой плазмой. Поверхность тела предпочтительно активируют водным раствором кислоты, например водной фосфорной кислотой. Также можно использовать для этой цели, например, сульфохромную ванну.

После этой активации можно, например, промыть поверхность водой и высушить на воздухе.

Следует отметить, что речь идет об истинной активирующей обработке, которая модифицирует поверхность нержавеющей стали без того, чтобы можно было точно определить природу этой модификации, которая возможно выражается в образовании нестехиометрических гидроксидов или оксидов хрома и никеля. Речь идет не о простой очистке, например промывкой,

RU 2162096 C2

RU 2162096 C2

предназначенной для удаления грязи или загрязнений с поверхности нержавеющей стали без ее модификации. Однако, предпочтительно также промывать поверхность, в частности при изготовлении тонких волокон волочением, или перед активирующей обработкой, или во время периода активации, например при использовании обработки в кислой ванне, содержащей поверхностно-активный агент, такая ванна позволяет провести эти две операции одновременно.

Осаждение силана на теле может быть получено любым известным способом, периодически или непрерывно, например при нанесении кистью, погружением в ванну, распылением.

После нанесения силана поверхность тела может быть, например, высушена воздухом при комнатной температуре или при нагревании в печи или в туннеле, нагрев осуществляют, например, при контактировании с горячим газом или электрическим путем, например за счет эффекта Джоуля, или индукцией. Этот нагрев обеспечивает отвод возможного растворителя или растворителей, а также реакцию по крайней мере одного силана с поверхностью нержавеющей стали тела, он также обеспечивает сшивку одного или нескольких силанов и, следовательно, образование сетки полимерного силана, чтобы получить пленку, лишенную или практически лишенную других соединений, чем силаны.

Таким образом тело, обработанное согласно изобретению, может быть непосредственно приведено в контакт с каучуковой композицией без адгезивного слоя, эта композиция может содержать известную усиливающую смолу типа фенолформальдегидной или резорцинформальдегидной в количестве, которое составляет, например, 0,1-20 мас.% композиции, предпочтительно между 1 и 8 мас. % композиции. Например, если выбранный силан содержит аминную функцию, каучуковая композиция предпочтительно будет содержать усиливающую смолу типа фенолформальдегидной или смолу типа резорцинформальдегидной, формальдегид может быть заменен другими донорами метилена, например гексаметилентетрамином (HMTA) или гекса (метоксиметил)меламином (H3M). В случае, когда силан реагирует со смолой, эта реакция предпочтительно осуществляется при вулканизации каучука, если он является вулканизуемым.

Если выбранный силан содержит меркапто, полисульфидную, азидную или алкеновую функцию, тогда композиция будет содержать простую систему сшивки (например, серу, ускоритель вулканизации, пероксид), силан тогда непосредственно реагирует с каучуком во время вулканизации.

Когда композицию используют как адгезив, целесообразно использовать этот адгезив известным образом или в виде раствора или суспензии в одном или нескольких органических растворителях, или в виде водной суспензии, этот раствор или суспензия предпочтительно содержат тогда усиливающую смолу, или путем прямой экструзии композиции на поверхность.

Когда адгезив находится в виде раствора или суспензии, один или несколько органических растворителей являются, например, алканами, например гептаном, фракциями перегонки нефти, и/или ароматическими соединениями, например толуолом.

Когда адгезив находится в виде водной суспензии, ее получают предпочтительно известным образом при смешивании одного или нескольких латексов одного или нескольких каучуков с водным раствором одного или нескольких предконденсатов резорцин-формальдегид, что приводит к известному адгезиву типа RFZ, состоящему только из водного раствора одной или нескольких смол, содержащему суспензию одного или нескольких каучуков.

Сухой экстракт раствора или суспензии составляет обычно 5-30 мас.%, предпочтительно 10-15 мас.%.

Адгезивы могут быть, например, нанесены на тело по тем же методикам, что были приведены выше для нанесения силана.

Описанные выше адгезивы могут быть высушены, например, с помощью печи или туннеля, при температуре, лежащей предпочтительно между 100°C и 250°C, в течение времени, например, от 10 секунд до 10 минут.

Когда композицию используют как адгезив для облегчения склеивания между телом и другой композицией, например, композицией, которая должна быть упрочнена телом, эта другая каучуковая композиция может быть известной композицией без особого предпочтительного ограничения ее различных компонентов и такие ограничения не указаны с целью упрощения.

Во всех приведенных выше случаях упрочняющие смолы могут быть в некоторых случаях получены in situ при вулканизации композиции, последняя тогда содержит до вулканизации компоненты основы этой смолы, например резорцин и отвердитель, например HMTA.

Адгезию между металлом и каучуковой композицией получают при выходе со стадии вулканизации этой композиции, которую предпочтительно проводят под давлением. Кроме того, указанные выше реакции силанов с нержавеющей сталью, а также указанные выше реакции сшивки силанов, возможно могут происходить, по крайней мере частично, при этой вулканизации.

1. Определения и тесты.

1. Динамометрические измерения

Измерения прочности на разрыв, усилия разрыва и удлинения после разрыва стальных волокон проводят при растяжении по методике AFNOR NF A 03-151 от июня 1978 г.

2. Пластичность при скручивании

По определению, пластичность при скручивании волокна является числом оборотов вращения вокруг себя, которое волокно может выдержать. Это измерение проводят при длине волокна, равной 500-кратному диаметру. Один конец волокна закрепляют в неподвижном зажиме, а другой конец закрепляют во вращающемся зажиме, который вращается таким образом, что ось вращения совпадает с осью волокна, напряжение при таком вращении равно 5% от силы разрыва при растяжении волокна, измеренной до вращения, и подсчитывают количество оборотов, необходимое, чтобы

RU 2162096 C2

RU 2162096 C2

вызвать разрыв волокна.

3. Структура сталей

Идентификацию и количественную оценку структуры сталей проводили следующим образом.

Используют метод дифракции рентгеновских лучей. Использованный метод заключается в определении суммарной дифракционной интенсивности для каждой фазы стали, в частности, мартенсита α', мартенсита ε и аустенита гамма, суммируя интегрированную интенсивность всех пиков дифракции этой фазы, что позволяет рассчитать проценты каждой фазы по отношению к совокупности всех фаз стали.

Спектры дифракции рентгеновских лучей определяли на сечении изучаемого волокна гониометром с помощью хромового антикатода.

Сканирование позволяет получить характеристические полосы каждой имеющейся фазы. В случае трех упомянутых ранее фаз (две мартенситные и аустенитная), сканирование составляет 50-160°.

Для получения интегрированных интенсивностей пиков необходимо расщепление полос, которые налагаются друг на друга.

Имеют следующее соотношение для каждого пика любой фазы:

$I_{int} = (L_{mh} \cdot I_{max})/P$,

где I_{int} = интегрированная интенсивность пика;

L_{mh} = ширина полувысоты пика (в градусах);

I_{max} = интенсивность пика (ударов (coups) в секунду);

P = шаг измерения пика (0,05 градуса).

Например, имеют следующие характеристические полосы:

аустенит гамма полоса (111) 2θ = 66.8

полоса (200) 2θ = 79.0

полоса (220) 2θ = 128.7

мартенсит α полоса (110) 2θ = 68.8

полоса (200) 2θ = 106

полоса (211) 2θ = 156.1

мартенсит ε полоса (100) 2θ = 65.4

полоса (002) 2θ = 71.1

полоса (101) 2θ = 76.9

полоса (101) 2θ = 105.3

Угол 2θ является суммарным углом в градусах между падающим пучком и отклоненным пучком.

Кристаллографические структуры предшествующих фаз являются следующими:

аустенит гамма: кубическая с центрированными поверхностями

мартенсит α' : центрированная кубическая или центрированная квадратичная

мартенсит ε : компактная гексагональная.

Тогда можно рассчитать процент по объему любой фазы "i" по следующему соотношению:

% фазы "i " = I_i/I_t,

где I_i = сумма интегрированных интенсивностей всех пиков этой фазы "i";

I_t = сумма интегрированных интенсивностей всех пиков всех фаз дифракции стали.

Итак, в частности, имеют:

% мартенсита α'= $I\alpha'/I_t$

% мартенсита ε = $I\varepsilon/I_t$

% суммарный мартенсита = $(I\alpha'+I\varepsilon)/I_t$

% аустенита гамма = $I_{гаммы}/I_t$,

где $I\alpha'$= интегрированная интенсивность всех пиков мартенсита α',

$I\varepsilon$= интегрированная интенсивность всех пиков мартенсита,

$I_{гамма}$ = интегрированная интенсивность всех пиков аустенита гамма.

В последующем описании различные %, относящиеся к фазам структуры стали, являются объемными, а термины "мартенсит" или "фаза мартенсита" охватывают сумму фаз мартенсита α' и мартенсита ε,, следовательно, термин "% мартенсита" означает % по объему суммы этих двух мартенситных фаз, и термин "аустенит" означает аустенит гамма. Проценты по объему различных фаз, определенные по указанному выше методу, получены с точностью около 5%.

4. Измерение прилипания

Измерения прилипания проведены на металлических упрочняющих деталях, которые или представляют собой изолированные волокна или совокупность волокон.

Качество сцепления между упрочняющей деталью и композицией каучука оценивают в тесте, в котором измеряют силу, необходимую для извлечения упрочняющих деталей из вулканизированной композиции, называемой еще вулканизатом.

Вулканизат представляет собой блок каучука, состоящий из двух пластин размером 300 мм x 150 мм, толщиной 3,5 мм, наложенных друг на друга перед отверждением (толщина полученного в результате блока составляет тогда 7 мм). При изготовлении этого блока упрочняющие детали, в количестве двенадцати штук, заключают между двумя сырыми пластинами и оставляют свободными только 1 см длины упрочняющей детали, чтобы обеспечить контакт композиции, с которой эта длина упрочняющей детали соединится во время отверждения. Остаток длины упрочняющих деталей закрывается тонкой алюминиевой пленкой, чтобы избежать любой адгезии вне зоны 1 см. Затем помещают блок, содержащий упрочняющие детали, в подходящую форму и отверждают при давлении 11 бар.

Температура и время отверждения блока являются функцией условий проводимого теста, как указано ниже.

Простое отверждение.

Нагревают блок при температуре 140°C или 150°C в течение времени, которое может составлять от 30 минут до 2 часов, при давлении 11 бар.

Перевулканизация (термостойкость).

Эта перевулканизация, проводимая вместо простого отверждения, представляет собой обработку, которая позволяет определять устойчивость образцов только к нагреву. Блок нагревают при 140°C в течение 6 часов при давлении 11 бар.

Термическое старение во влажной фазе.

Эта обработка позволяет определить устойчивость образцов к комбинированному действию тепла и воды.

После простого отверждения образцы помещают в атмосферу, насыщенную парами воды, при 110°C на 16 часов.

По окончании простого отверждения, или

RU 2162096 C2

RU 2162096 C2

перевулканизации или термического старения во влажной фазе блок разрезают на брусочки, служащие образцами, каждый из которых содержит упрочняющую деталь, которые растягивают с помощью разрывной машины. Скорость растяжения составляет 50 мм/мин.

Таким образом, сцепление характеризуется силой, необходимой для вырывания упрочняющей детали из образца (сила вырывания) при 20 °C (средняя из 12 измерений, соответствующих 12 упрочняющим деталям).

II. Примеры.

Изобретение легко будет понято с помощью следующих неограничивающих примеров.

Во всех этих опытах все данные, относящиеся к рецептурам композиций каучука или смол, являются массовыми частями, если нет другого указания.

IIA. Примеры на изолированных волокнах.

Во всех этих опытах используют идентичные волокна из нержавеющей стали, имеющие следующий состав: C: 0.08; Cr: 18.3; Ni: 8.75; Mo: 0.3; Mn: 0.8; Si: 0.75; Cu: 0.3; N: 0.04; S: 0.001; P: 0.019; остальное является железом с обычными неизбежными примесями. Все эти цифры, относящиеся к стальной композиции, представляют собой мас.%. Структура этой стали содержит не более 50% по объему мартенсита и по крайней мере 50% по объему аустенита.

Эти волокна имеют следующие характеристики: диаметр 1,3 мм, прочность на разрыв 2250 МПа, удлинение после разрыва 1%.

Эти волокна получают холодной проковкой машинного волокна из нержавеющей стали аустенитной структуры, это машинное волокно имеет диаметр 5,5 мм.

Эти волокна используют как таковые (каждое из них тогда называют впоследствии "голым волокном") или с покрытием из латуни, нанесенным на никелевое покрытие, в контрольных опытах, не в соответствии с изобретением (каждое из них тогда называют впоследствии "латунированное волокно"). Использованная латунь является латунью, полученной электролитическим соосаждением меди и цинка, содержащей 69% меди, эта латунь может быть использована для соединения с композициями, лишенными соединений кобальта. Толщина покрытия эквивалентна 52 мг латуни на 100 г волокна.

В этих примерах используют три известных каучуковых композиции, которые приведены ниже.

Композиция 1.

Эта композиция, которая содержит упрочняющую смолу, имеет следующий состав:

Натуральный каучук - 100
Сажа N 326 - 75
Оксид цинка - 6
Стеариновая кислота - 1
Антиоксидант - 1
Фенолформальдегидная смола - 4
Сера - 6
Сульфенамид - 1
Отвердитель - 1,6

Композиция 2.

Эта композиция, в которую не включена упрочняющая смола, имеет следующий состав:

Натуральный каучук - 100
Сажа N 326 - 45
Оксид цинка - 8
Стеариновая кислота - 0,5
Антиоксидант - 1
Сера - 6
Сульфенамид - 1

Композиция 3.

Эта композиция содержит упрочняющую смолу и сочетание натуральный каучук/СБК. Она имеет следующий состав:

Натуральный каучук - 50
СБК - 50
Сажа N 326 - 60
Оксид цинка - 8
Стеариновая кислота - 0,5
Антиоксидант - 1
Фенолформальдегидная смола - 8
Отвердитель - 3
Сера - 7
Сульфенамид - 1

В этих трех композициях, приведенных ранее, имеют следующие значения:

СКБ - бутадиен-стирольный сополимер, полученный в растворе с алкиллитиевым катализатором, этот сополимер содержит 26% стирола и 74% бутадиена, бутадиеновая фаза содержит 24% винильных связей 1-2. Температура стеклования (Tg) сополимера равна -48°C и его вязкость по Муни (100 °C) равна 54.

- Сажа N 326: обозначение согласно норме ASTM D-1765.

- Антиоксидант: N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин.

- Сульфенамид: N-дициклогексил-2-бензотиазолсульфенамид.

- Фенолформальдегидная смола: предконденсат типа SFP 118 (фирма Schenectady).

- Отвердитель: гексаметилентетрамин (HMTA).

Все три композиции не содержат промотор адгезии типа соли кобальта.

Пример 1 (не в соответствии с изобретением)

Голое волокно обрабатывают при 50°C в течение 30 секунд водным раствором фосфорной кислоты с pH 1 (массовая концентрация фосфорной кислоты около 2,5%), содержащим поверхностно-активный агент (раствор Ультраспид 4353 фирмы Condat, Шасс сюр Рон, Франция, разбавленный до 10% по объему), потом промывают водой и сушат на воздухе при комнатной температуре.

Затем проводят тест на адгезию между обработанным таким образом голым волокном и композицией 1 после простого отверждения, проведенного в течение 60 минут при 150°C. Получают силу вырывания 5 dN.

Этот опыт показывает, что адгезия является плохой.

Пример 2 (не в соответствии с изобретением)

Проводят тест на адгезию между латунированным волокном и композицией 1 после простого отверждения в течение 60 минут при 150°C. Получают силу вырывания 96 dN.

Этот опыт показывает, что адгезия лучше, чем в предшествующем примере благодаря наличию латуни.

Пример 3 (не в соответствии с изобретением)

RU 2162096 C2

RU 2162096 C2

Проводят тест на адгезию между латунированным волокном и композицией 1 после перевулканизации в течение 6 часов при 140°C. Сила вырывания равна 70 dN.

Этот опыт показывает, что перевулканизация вызывает заметное снижение адгезии. Это снижение составляет примерно 27%.

Пример 4 (не в соответствии с изобретением)

Проводят тест на адгезию между латунированным волокном и композицией 1 после простого отверждения в течение 60 минут при 150°C с последующим термическим старением во влажной фазе.

Определенная таким образом сила вырывания равна 7dN.

Этот опыт показывает, что адгезия претерпевает значительное снижение после обработки термическим старением во влажной фазе, это снижение составляет примерно 93%.

Пример 5 (согласно изобретению)

Голое волокно обрабатывают таким же образом, как в примере 1, с той разницей, что после сушки на воздухе его погружают в раствор 90/10 (по объему) этанол/вода 3-аминопропилтриэтоксисилана (концентрация примерно 1 мас.%) и сушат в течение 1 минуты при 160°C. Затем проводят тест на адгезию между обработанным таким образом волокном и композицией 1 после простого отверждения в течение 60 минут при 150 °C. Полученная сила вырывания равна 72 dN, т. е. она является приемлемой. Обработка раствором кислоты позволяет одновременно очистить металлическую поверхность и активировать ее перед обработкой силаном. После обработки силаном металлическую поверхность покрывают пленкой, состоящей только или практически только из сшитого силана.

Пример 6 (согласно изобретению)

Проводят тест на адгезию между голым волокном, обработанным, как в примере 5, и композицией 1, после перевулканизации в течение 6 часов при 140°C.

Полученная сила вырывания равна 69 dN, т.е. она практически не снизилась по сравнению с примером 5.

Пример 7 (согласно изобретению)

Проводят тест на адгезию между голым волокном, обработанным как в примере 5, и композицией 1 после простого отверждения в течение 60 минут при 150°C и термического старения во влажной фазе.

Полученная сила вырывания равна 65 dN.

Установлено, что уменьшение этой силы по сравнению с примером 5 является очень низким, потому что оно составляет примерно 10%.

Пример 8 (не в соответствии с изобретением)

Проводят тест на адгезию между латунированным волокном и композицией 2 после простого отверждения в течение 90 минут при 140°C. Получают силу вырывания 90 dN.

Пример 9 (не в соответствии с изобретением)

Проводят тест на адгезию между латунированным волокном и композицией 2 после перевулканизации в течение 6 часов при 140°C. Получают практически такую же силу вырывания, как в примере 8, возможно из-за отсутствия смолы в композиции 2.

Пример 10 (не в соответствии с изобретением)

Проводят тест на адгезию между латунированным волокном и композицией 2 после простого отверждения в течение 90 минут пря 140°C с последующим термическим старением во влажной фазе. Получают силу вырывания 25 dN. Снижение по сравнению с примером 8 составляет примерно 72%, т.е. оно является очень значительным.

Пример 11 (согласно изобретению)

Голое волокно обрабатывают, как в примере 5, с той разницей, что используют водный раствор силана.

Затем на обработанное таким образом волокно осаждают при погружении адгезию типа RFL.

Синтез адгезива осуществляют в две стадии.

Первая стадия:

На этой стадии готовят раствор смолы, который имеет следующий состав:

Вода - 100

31%-ный раствор формальдегида в воде - 14,7

Резорцин - 8,1

Раствор NaOH 1 моль/л - 5,9

Предконденсацию смолы проводят в течение 4 часов при комнатной температуре.

Вторая стадия:

На этой второй стадии готовят суспензию в воде из предконденсата, полученного ранее, и латекса, суспензия имеет следующий состав:

Вода - 100

40%-ный латекс в воде - 34,6

Предконденсат - 23,5

Раствор NH_4OH d = 0,92 - 4,1

Каучук в латексе представляет собой термополимер винилпиридина-стирола-бутадиена, содержащий 15% винилпиридиновых фрагментов. Его поверхностное натяжение равно 47,5 мДж/м^2 и его вязкость по Муни при 100°C равна 37.

Полученный таким образом адгезив имеет следующие характеристики:

Массовый процент сухого экстракта смолы - 10%

Масса смолы/масса сухого экстракта латекса - 0,17

Число молей формальдегида/число молей резорцина - 2

Число молей NaOH/число молей резорцина - $7{,}5 \cdot 10^{-2}$

На этой второй стадии постконденсацию проводят в течение 16 часов при комнатной температуре.

Адгезив, нанесенный на волокно, высушивают в течение 3 минут при 150°C. Затем проводят тест на адгезию между обработанным таким образом волокном и композицией 2 после простого отверждения в течение 90 минут при 140°C. Полученная таким образом сила вырывания равна 86 dN, что практически совпадает с примером 8.

Пример 12 (согласно изобретению)

Голое волокно обрабатывают, как в примере 11. Затем проводят тест на адгезию между обработанным таким образом волокном и композицией 2 после перевулканизации в течение 6 часов при 140°C. Таким образом получают силу вырывания 79 dN, что

RU 2162096 C2

RU 2162096 C2

соответствуют снижению примерно на 8% по сравнению с примером 11, что является очень малым снижением.

Пример 13 (согласно изобретению)

Проводят тест на адгезию между волокном, обработанным согласно примеру 11, и композицией 2 после простого отверждения, проведенного в течение 90 минут при 140°C, и после термического старения во влажной фазе. Таким образом получают силу вырывания 36 dN, что соответствует снижению по сравнению с примером 11 на примерно 58%, т.е. меньше, чем в примере 10.

11B. Примеры с упрочняющими сборками.

В последующих примерах используют в качестве упрочняющих деталей сборки волокон и измеряют их силу сцепления при контакте с каучуковой композицией.

Сборка состоит из волокон из нержавеющей стали, имеющей следующий состав:

C: 0,096; Cr: 17,6; Ni: 7,7; Mo: 0,7; Mn: 1,3; Si: 2,0; Cu: 0,2; N: 0,04; S: 0,001; P: 0,019; остальное представляет собой железо с обычными неизбежными примесями. Все эти цифры, относящиеся к составу стали, являются мас.%.

Волокна, составляющие сборку, соответствуют европейской заявке на патент N 94115799.2 и французской заявке на патент N 9412372, эти заявки приведены в настоящей заявке в качестве уровня техники. Эти волокна имеют характеристики, приведенные ниже.

Для примеров 14-25:

диаметр: 0,224 мм; прочность на разрыв: 2805 МПа; сила разрыва: 110 N; удлинение после разрыва: 1%; пластичность при вращении: 60 оборотов; структура: мартенситная фаза составляет практически 85% по объему, эта фаза состоит практически только из мартенсита α', аустенитная фаза практически составляет 15% по объему.

Для примеров 26-28:

диаметр: 0,18 мм; прочность на разрыв: 2500 МПа; сила разрыва: 63,6 N; удлинение после разрыва: 1%; пластичность при вращении: 70 оборотов; структура: мартенситная фаза составляет практически 57% по объему, эта фаза состоит практически только из мартенсита α', аустенитная фаза составляет практически 43% по объему.

Эти волокна используются в сборке или как таковые (каждый из них тогда впоследствии будет назван "голым волокном") или с покрытием из латуни в контрольных опытах, не соответствующих изобретению (каждое из них тогда будет называться впоследствии "латунированным волокном"). Использованная латунь является термической латунью, содержащей 64% меди. Эту латунь получают термической диффузией после осаждения слоя меди с последующим осаждением слоя цинка. Эта латунь предназначена для использования для склеивания композиций каучука, содержащих соединения кобальта. Толщина латунного покрытия составляет 0,19 мкм на тонком волокне после волочения, латунирование осуществляют на тонкий слой никеля, предварительно осажденный при контакте с нержавеющей сталью перед волочением.

В последующих примерах 14-25 используют сборки, которые все относятся к одному и тому же типу, обозначенному 6x23NF.

Каждая из этих сборок без обода состоит из трех прядей, каждая прядь состоит из двух волокон, скрученных вместе с шагом 12,5 мм, скручивание волокон пряди осуществляют в направлении, обратном направлению волокон двух других прядей, все эти пряди скручены вместе с шагом сборки 12,5 мм, направление намотки сборки является таким же, как направление волокон в двух прядях, волокна которых наматываются в том же направлении.

В примерах 26-28 используют сборки типа 19.18, не скрепленные ободом, каждая сборка является слоистой сборкой, которая имеет следующие характеристики:

- сердечник не скручен;
- промежуточный слой из шести волокон, намотанных вокруг сердечника с шагом 10 мм;
- внешний слой из двенадцати волокон, намотанных вокруг промежуточного слоя и в том же направлении, что и этот промежуточный слой с шагом 10 мм.

В последующих примерах 14-25 используют описанные ранее композиции 1, 2 и 3 с той разницей, что в случае сборок из латунированных волокон, эти композиции содержат кроме того 1 массовую часть нафтената кобальта на 100 массовых частей эластомера (композиции 1 или 2) или сочетания эластомеров (композиция 3).

Пример 14 (не в соответствии с изобретением)

Проводят тест на адгезию между сборкой, состоящей из латунированных волокон, и композицией 1 после простого отверждения в течение 60 минут при 150°C. Таким образом определяют силу вырывания примерно 48 dN.

Пример 15 (не в соответствии с изобретением)

Проводят тест на адгезию между сборкой, состоящей из латунированных волокон, и композицией 1 после перевулканизации в течение 6 часов при 140°C. При этом получают силу вырывания 39 dN. Снижение по сравнению с примером 14 составляет примерно 19%.

Пример 16 (не в соответствии с изобретением)

Проводят тест на адгезию между сборкой, состоящей из латунированных волокон, и композицией 1 после простого отверждения в течение 60 минут при 150°C с последующим термическим старением во влажной фазе.

Определенная таким образом сила вырывания равна 28 dN.

Этот опыт показывает, что адгезия претерпевает значительное снижение после обработки термическим старением во влажной фазе, это снижение составляет примерно 42%.

Пример 17 (согласно изобретению)

Обрабатывают сборку из голых волокон, как в примере 5. Потом наносят при погружении на сборку обработанных таким образом волокон адгезива типа раствора, который имеет следующий состав:

Натуральный каучук - 100
Сажа N 326 - 47
Оксид кремния - 8
Оксид цинка - 5
Стеариновая кислота - 2
Антиоксидант - 1
Резорцинформальдегидная смола - 5
Сера - 3
Сульфенамид - 1

RU 2162096 C2

RU 2162096 C2

Отвердитель - 5

Антиоксидант, сульфенамид и отвердитель: те же самые характеристики, что и для композиций 1, 2 и 3.

Оксид кремния типа Ультрасия VN3 (фирма Дегусса).

Резорцинформальдегидная смола: предконденсат типа SRF 1500 (фирма Schenectady).

Композиция растворена в гептане, концентрация твердого материала равна 10 мас.%.

Адгезив сушат в течение 3 минут при 160 °C.

Затем проводят тест на адгезию между сборками обработанных таким образом волокон и композицией 2 после простого отверждения в течение 90 минут при 140°C.

При этом получают силу вырывания, равную 42 dN.

Пример 18 (согласно изобретению)

Обрабатывают сборку голых волокон таким же образом, как в примере 17. Затем проводят тест на адгезию между обработанными таким образом сборками и композицией 2 после простого отверждения в течение 90 минут при 140°C с последующим термическим старением во влажной фазе.

Определенная таким образом сила вырывания равна 46 dN. Следовательно, не имеется снижения по сравнению с примером 17.

Пример 19 (согласно изобретению)

Сборку голых волокон активируют тем же раствором фосфорной кислоты, что и в примере 1, при 50°C в течение 30 секунд, потом промывают водой и сушат на воздухе при комнатной температуре. Затем погружают в водный раствор 3-глицидоксипропилтриметоксисилана с pH 4 (концентрация 1 мас.%, подкисление уксусной кислотой) и сушат 1 минуту при 160°C.

Затем наносят на сборку волокон, обработанную таким образом, такой же адгезив, как в примере 17.

Затем проводят тест на адгезию между сборкой волокон, обработанной таким образом, и композицией 2 после простого отверждения в течение 90 минут при 140°C.

Полученная сажа вырывания равна 35 dN.

Пример 20 (согласно изобретению)

Проходят тест на адгезию между сборкой голых волокон, обработанной, как в примере 19, и композицией 2 после перевулканизации в течение 6 часов при 140°C.

Полученная сила вырывания равна 35 dN, т.е. не происходит снижения по сравнению с примером 19.

Пример 21 (согласно изобретению)

Сборку голых волокон активируют таким же раствором фосфорной кислоты, как в примере 1, при 50°C в течение 30 секунд, потом промывают водой и сушат на воздухе при комнатной температуре. Затем погружают в водный раствор 3-меркаптопропилтриметоксисилана с pH 3 (концентрация 1 мас.%, подкисление уксусной кислотой) и сушат в течение 1 минуты при 160 °C.

Затем проводят тест на адгезию между обработанной таким образом сборкой волокон и композицией 1 после простого отверждения в течение 60 минут при 150°C.

Сила вырывания, полученная при этом, равна 25 dN.

Пример 22 (согласно изобретению)

Проводят тест на адгезию между сборкой голых волокон, обработанных, как в примере 21, и композицией 1 после перевулканизации в течение 6 часов при 140°C.

Полученная при этом сила вырывания равна 35 dN, т.е. она лучше, чем после простого отверждения (пример 21).

Пример 23 (согласно изобретению)

Сборку голых волокон активируют тем же раствором фосфорной кислоты, что и в примере 1, при 50°C в течение 30 секунд, потом промывают водой и сушат на воздухе при комнатной температуре. Затем ее погружают в раствор 90/10 (по объему) этанол/вода 3-аминопропилметилдиэтоксисилана (концентрация 1 мас.%) и сушат в течение 1 минуты при 160°C.

Затем наносят на обработанную таким образом сборку тот же адгезив, что и в примере 17.

Затем проводят тест на адгезив между обработанной таким образом сборкой и композицией 2 после простого отверждения в течение 90 минут при 140°C.

Полученная сила вырывания равна 40 dN.

Пример 24 (согласно изобретению)

Сборку голых волокон обрабатывают, как в примере 5.

Затем проводят тест на адгезию между обработанной таким образом сборкой и композицией 3 после простого отверждения в течение 60 минут при 140°C.

Сила вырывания, полученная при этом, равна 32 dN.

Пример 25 (согласно изобретению)

Проводят тест на адгезию между сборкой голых волокон, обработанных, как в примере 24, и композицией 3 после перевулканизации в течение 6 часов при 140°C.

Полученная сила вырывания составляет 30 dN, т.е. практически не имеется снижения по сравнению с примером 24.

Пример 26 (согласно изобретению)

Обрабатывают сборку 19.18 (голые волокна), как в примере 17, с той разницей, что обработку раствором фосфорной кислоты проводят в течение 15 секунд при 70 °C. Затем проводят тест на адгезию между этой сборкой, обработанной таким образом, и композицией 4, которая имеет следующий состав:

Натуральный каучук - 100
Сажа N 326 - 60
Оксид цинка - 9
Антиоксидант - 1
Стеариновая кислота - 0,5
Сера - 9
Сульфенамид - 1

В этой рецептуре определения сажи, антиоксиданта и сульфенамида являются такими же, как приведены для рецептур 1-3.

Тест на адгезию проводят после простого отверждения в течение 1 часа при 140 °C. Полученная сила вырывания равна 50 dN, т.е. она является хорошей.

С другой стороны, обрабатывают сборку, как описано выше в этом примере, с той разницей, что перед силанизацией после обработки раствором кислоты, кроме того, проводят обработку поверхности кислородной плазмой, а затем проводят тест на адгезию с

RU 2162096 C2

RU 2162096 C2

рецептурой 4 после простого отверждения в течение 1 часа при 140°C. Полученная сила вырывания равна 53 dN, т.е. она немного выше указанной ранее, но разница не является значительной. Это показывает, что обработка раствором кислоты, описанная в примере 5, позволяет одновременно хорошо очистить металлическую поверхность и хорошо активировать эту поверхность, последующая активация (например, плазмой: как описано в этом примере) не является необходимой перед обработкой силаном.

Пример 27 (согласно изобретению)

Обрабатывают сборку 19.18 таким же образом, как в примере 26, с и без обработки плазмой, с той разницей, что используют водный раствор гидроксида калия и карбоната натрия (концентрация KOH: 2 моль/л, концентрация CO_3Na_2: 0,5 моль/л) вместо раствора примера 5 и тем, что обработку проводят в течение минуты при температуре около 50°C при совместном действии ультразвука. Тесты простого отверждения, проведенные как в примере 26, дают следующие величины:

- без отверждения плазмой: 38 dN;
- с обработкой плазмой: 53 dN.

Следовательно, установлено, что раствор гидроксида калия не позволяет активировать в достаточной мере поверхность перед обработкой силаном, но этот раствор позволяет удовлетворительно очистить поверхность таким образом, что обработка плазмой позволяет обеспечить хорошую активацию поверхности перед силанизацией и позволяет получить удовлетворительную силу вырывания.

Пример 28 (не в соответствии с изобретением)

Обрабатывают сборку 19.18 таким же образом, как в примере 26, с и без обработки плазмой, с той разницей, что используют этанол вместо раствора примера 5, и что обработку проводят в течение 5 минут при температуре около 50°C при совместном воздействии ультразвука. Тесты простого отверждения, проведенные как в примере 26, дают следующие величины:

- без обработки плазмой: 32 dN;
- с обработкой плазмой: 32 dN.

Следовательно, установлено, что эти две величины являются одинаковыми и что они являются низкими. Итак, этанол не позволяет получить активацию поверхности перед обработкой силаном и он не обеспечивает, кроме того, эффективной очистки поверхности таким образом, что активирующая обработка плазмой является неэффективной.

Изобретение обладает следующими преимуществами:

- устраняется использование металлоорганических соединений в каучуковых композициях, эксплуатационные характеристики которых остаются стабильными, с другой стороны, снижаются расходы по введению и опасность дефицита;
- можно использовать непосредственно неокисленную поверхность объекта без необходимости нанесения металлического покрытия, например покрытия латунью;
- адгезия тел из нержавеющей стали, обработанных согласно изобретению, к каучуковым композициям обычно остается высокой, даже после перевулканизации или после термического старения во влажной фазе, тогда как покрытия латунью, используемые с или без соединений кобальта, часто дают значительное снижение после перевулканизации и иногда после термического старения во влажной фазе.

Как показано в примерах, целесообразно очищать металлическую поверхность перед проведением активирующей обработки или во время этой обработки, эта очистка особенно рекомендуется для волокон с малым диаметром, например порядка 0,18 мм, потому что многочисленные деформации, в частности многочисленные волочения, необходимые для получения этого малого диаметра, благоприятствуют возникновению загрязнений на поверхности. В примерах показано использование водных кислых или щелочных растворов для проведения этой очистки, но можно использовать и другие известные способы.

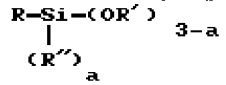
Активирующая обработка, описанная в примерах согласно изобретению, рекомендуется кислым водным раствором или плазмой, но возможны другие известные методики.

Разумеется, изобретение не ограничивается приведенными выше примерами осуществления.

Формула изобретения:

1. Способ обработки стального тела для улучшения его адгезии к композиции, содержащей, по меньшей мере, один каучук, при котором поверхность стального тела обрабатывают, по меньшей мере, одним исходным силаном, чтобы она была покрыта пленкой, состоящей из одного или нескольких силанов, таким образом, чтобы эта обработанная поверхность стального тела могла быть непосредственно приведена в контакт с композицией, отличающийся тем, что перед обработкой стального тела силаном ее активируют, а в качестве стального тела используют тело, по меньшей мере, одна поверхность которого выполнена из нержавеющей стали, содержащей, по меньшей мере, 0,02 мас.% и не более 0,2 мас.% углерода, по меньшей мере, 3 мас.% и не более 20 мас.% никеля, по меньшей мере, 12 мас.% и не более 28 мас.% хрома, при этом сумма никеля и хрома равна, по меньшей мере, 20 мас.% и не превышает 35 мас.%, а структура стали содержит, по меньшей мере, 20% по объему мартенсита и она лишена аустенита или содержит его менее 80% по объему.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что силан имеет следующую формулу:



в которой R является органическим радикалом, содержащим, по крайней мере, одну функцию, способную взаимодействовать с, по крайней мере, одним элементом композиции;

каждый OR' является группой, способной взаимодействовать с оксидом или гидроксидом на поверхности нержавеющей стали;

каждый R'' независимо является водородом, циклическим или ациклическим органическим радикалом или галоидом;

a, которое может быть равно нулю, не может быть больше 2.

RU 2162096 C2

RU 2162096 C2

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что R содержит, по крайней мере, одну функцию, способную взаимодействовать, с по крайней мере, одним каучуком композиции, или с, по крайней мере, одной смолой, содержащейся в композиции, или с, по крайней мере, одним другим компонентом, содержащимся в композиции.

4. Способ по любому из п.2 или 3, отличающийся тем, что R является оксиалкилом, аминоалкилом, полиаминоалкилом, эпоксиалкилом.

5. Способ по любому из пп.2 - 4, отличающийся тем, что R является глицидилалкилом, галоидалкилом, меркаптоалкилом, алкилсульфидом или алкилполисульфидом, могущим содержать атом кремния, азидоалкилом, циклическим или ациклическим радикалом, содержащим, по крайней мере, одну двойную связь.

6. Способ по любому из пп.2 - 5, отличающийся тем, что каждый R' независимо является водородом, органическим или металлоорганическим циклическим или ациклическим радикалом.

7. Способ по любому из пп.2 - 6, отличающийся тем, что когда R' является металлоорганическим радикалом, предпочтительно он содержит, по крайней мере, один атом кремния.

8. Способ по любому из пп.2 - 7, отличающийся тем, что каждый R' независимо является водородом, алкилом, содержащим 1 - 6 атомов углерода, металлоорганическим радикалом, содержащим 1 - 6 атомов углерода и, по крайней мере, один атом кремния.

9. Способ по любому из пп.2 - 8, отличающийся тем, что каждый R" независимо является алкилом, содержащим 1 - 6 атомов углерода.

10. Способ по любому из пп.2 - 9, отличающийся тем, что а равно 0 или 1.

11. Способ по любому из пп.2 - 10, отличающийся тем, что силан выбран среди следующих соединений:

3-аминопропилтриэтоксисилан, 3-глицидоксипропилтриметоксисилан, 3-меркаптопропилтриметоксисилан, N-бета-аминоэтил-3-аминопропилтриметоксисилан, 3-аминопропилтриметоксисилан, 3-аминоэтилтриэтоксисилан, 3-глицидоксиэтилтриэтоксисилан, 3-меркаптопропилтриэтоксисилан, N-бета-аминоэтил-3-аминоэтилтриметоксисилан, 3-аминобутилтриэтоксисилан, 3-аминоэтилтриметоксисилан, 3-аминопропилметилдиэтоксисилан, тетрасульфид бис-триэтоксисилилпропила, тетрасульфид бис-триметоксисилилпропила, п-(триметоксисилил)бензилдиазоацетат, 4-(триметоксисилил)циклогексилсульфонилазид, 6-(триметоксисилил)гексилсульфонилазид.

12. Способ по любому из пп.2 - 11, отличающийся тем, что силан выбран среди следующих соединений:

3-аминопропилтриэтоксисилан, N-бета-аминоэтил-3-аминопропилтриметоксисилан, 3-глицидоксипропилтриметоксисилан, 3-меркаптопропилтриметоксисилан и 3-аминопропилметилдиэтоксисилан.

13. Способ по любому из пп.2 - 12, отличающийся тем, что силан является 3-аминопропилтриэтоксисиланом.

14. Способ по любому из пп.1 - 13, отличающийся тем, что композиция предназначена быть упрочненной телом.

15. Способ по любому из пп.1 - 13, отличающийся тем, что композиция служит адгезивом, наносимым на поверхность тела, и этот адгезив приводится в контакт с каучуковой композицией, предназначенной быть упрочненной телом.

16. Способ по любому из пп.1 - 15, отличающийся тем, что активацию проводят, по крайней мере частично, кислым водным раствором.

17. Способ по любому из пп.1 - 16, отличающийся тем, что активацию проводят, по крайней мере частично, плазмой.

18. Способ по любому из пп.1 - 17, отличающийся тем, что поверхность нержавеющей стали очищают до или во время активации.

19. Способ по любому из пп.1 - 18, отличающийся тем, что композиция лишена металлоорганического соединения, способного благоприятствовать адгезии композиции к металлической поверхности.

20. Способ приклеивания тела к композиции, содержащей, по меньшей мере, один каучук, при котором обрабатывают поверхность тела, по меньшей мере, одним исходным силаном, чтобы она была покрыта пленкой, состоящей из одного или нескольких силанов, обработанную таким образом поверхность тела приводят в контакт с композицией и проводят отверждение композиции, отличающийся тем, что перед обработкой поверхности тела силаном ее активируют, а в качестве тела используют тело, по меньшей мере, одна поверхность которого выполнена из нержавеющей стали, содержащей, по меньшей мере, 0,02 мас.% и не более 0,2 мас. % углерода, по меньшей мере, 3 мас.% и не более 20 мас.% никеля, по меньшей мере, 12 мас.% и не более 28 мас.% хрома, при этом сумма никеля и хрома равна, по меньшей мере, 20 мас.% и не превышает 35 мас.%, а структура стали состоит, по меньшей мере, из 20% по объему мартенсита и она лишена аустенита или содержит его менее 80% по объему.

21. Изделие, содержащее каучуковую композицию и металлическое тело, отличающееся тем, что оно получено по способу в соответствии с п.20.

22. Изделие по п.21, отличающееся тем, что оно представляет собой пневматическую покрышку.

RU 2162096 C2

RU 2162096 C2