



(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: **94-00976**

(22) Data de depozit: **25.11.1992**

(30) Prioritate: **10.12.1991 US 07/805.396;**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.07.1997 BOPI nr. **7/1997**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. **US 92 / 10248 25.11.1992**

(87) Publicare internațională:
Nr. **WO 93/12189 24.06.1993**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4988753, 5036122, 4119587

(71) Solicitant: **LORD CORPORATION, ERIE, US;**

(73) Titular: **LORD CORPORATION, ERIE, US;**

(72) Inventatori: **MOWREY DOUGLAS, ERIE, US;**

(74) Mandatar: **ROMINVENT S.A. (AGENȚIE PENTRU BREVETE, DESENE, MĂRCI ȘI TRANSFER
TEHNOLOGIE) BUCUREȘTI**

(54) **COMPOZIȚIE ADEZIVĂ APOASĂ PE BAZĂ DE POLIETILENĂ
CLOROSULFONATĂ**

(57) **Rezumat:** Compoziția adezivă apoasă, conținând un latex de polietilenă clorosulfonată, un compus polimaleinimidic, un compus nitrozo și un oxid metalic, conform invenției, poate fi efectiv utilizată, fără o componentă de bază, de acoperire, și prezintă o

rezistență deosebit de mare la condițiile de preacoacere și la medii adverse. Adezivul, de asemenea, are abilitatea de a lipi efectiv și eficient o varietate de substraturi.

Revendicări: 10

RO 112291 B1



Prezenta invenție se referă la legătura unor diferite substraturi la suprafețe, cum ar fi, de exemplu, suprafețele de metal feroase și cele neferoase. Mai exact, prezenta invenție se referă la o compoziție adezivă apoasă care este într-un singur component, adezivul fiind bazat pe un latex polietilenic clorosulfonat și un compus polimaleinimidic.

În efortul de a menține ritmul cu necesitatea mărită a condițiilor de legătură și pentru a face față numeroaselor reguli privind mediul ambiant, multe cercetări din domeniul adezivilor, au fost în mod curent direcționate către dezvoltarea unui adeziv puternic, care să poată fi aplicat ca o formulare apoasă, astfel încât să fie evitată utilizarea solvenților volatili. Rezultatele eforturilor acestei cercetări pot fi văzute în recente brevete **US 4988753** și **5036122**. Brevetul **US 4988753** descrie o dispersie apoasă pentru legarea elastomerilor sintetici și naturali la substraturi de natură metalică sau nemetalică, în condiții de vulcanizare. Compoziția adezivă conține un amestec de polietilenă clorosulfonată și un copolimer din clorură de vinil/clorură de viniliden/acid acrilic, un compus polinitrozo organic, și un compus coreactiv ales dintre dialil acrilamidă și imida acidului fenilen *bis*-maleic. Compoziția adezivă poate să conțină, opțional, alți aditivi, cum sunt, de exemplu, oxizii metalici, săruri de plumb, și peroxizii.

Brevetul **US 5036122** descrie o compoziție adezivă apoasă conținând un latex de o dienă conjugată polimerizată, un compus poli-C-nitrozo, și un compus polimaleinimidic care este un polimer al *bis*-maleinimidei. Diena conjugată polimerizată este, de preferință, o poli-2,3-diclorbutadienă sau o poli-1,1,2-triclorbutadienă. Adezivul poate conține opțional aditivi, cum ar fi, de exemplu, negrul de fum, oxizi metalici și surfactanți.

Brevetul **US 4119587** descrie o compoziție adezivă ce conține o poliolefină conținând halogen, un compus nitrozo aromatic, și o sare de plumb.

Compoziția mai poate conține opțional un compus maleinimidic. De asemenea, este descrisă și utilizarea unui solvent organic volatil.

Multe compoziții adezive realizate anterior, precum compoziția prezentată în brevetul **US 4119587** descrisă mai sus, necesită utilizarea unui solvent organic și/sau o sare de plumb, dar care sunt în detrimentul mediului ambiant. De asemenea, multe compoziții adezive apoase, precum cele prezentate mai sus necesită utilizarea unui component adeziv adițional, cum ar fi un component de bază care să asigure adezivului atingerea unor nivele de adezivitate acceptabile. Un component de bază, este necesar, în mod special, în aplicarea unui cauciuc pe un metal, implicând expunerea la condiții adverse ale mediului unde suprafața metalică este susceptibilă coroziunii, care poate degrada legătura adezivă. Mai departe, multe compoziții adezive pot fi doar utilizate pentru a lipi într-un domeniu limitat sau pentru anumite clase sau specii de substraturi.

Adezivii tradiționali utilizați pentru legarea materialelor elastomerice la o suprafață metalică sunt, de asemenea, în mod frecvent susceptibili la condiții de temperatură înaltă întâlnită în dispozitivele de turnare care poziționează și susțin părți metalice acoperite cu adeziv, sunt în mod tipic preîncălzite sau preîncinse înainte ca materialul elastomeric topit să fie aplicat pe partea metalică. Această preîncălzire se interferează în mod frecvent cu capacitatea sau abilitatea de lipire a compoziției adezive aplicată pe suprafața metalică.

O compoziție adezivă apoasă într-un singur component este necesar să utilizeze componenți siguri pentru mediul înconjurător, componenți care să producă o legătură adezivă la numeroase tipuri de substraturi.

Prezenta invenție se referă la o compoziție adezivă apoasă, într-un singur component, care poate fi aplicată în mod sigur pentru mediul înconjurător, pentru a produce o legătură adezivă puternică

pentru o varietate de substraturi. Compoziția adezivă din prezenta invenție cuprinde un latex de polietilenă clorosulfonată, un compus polimaleinimidic, un compus nitrozo, și un oxid metalic. S-a descoperit aceea că această combinație unică de ingrediente conduce la obținerea unei compoziții adezive care poate fi utilizată fără a mai fi necesar un component adeziv adițional, cum ar fi, de exemplu, un component de bază. Adezivul prezintă o rezistență deosebit de mare la condiții de preacoacere și la reacții în medii adverse și are capacitatea de a lipi efectiv o varietate de substraturi.

Invenția înlătură dezavantajele menționate prin faptul că această compoziție cuprinde de la circa 10 la 50% în greutate latex de polietilenă clorosulfonată, de la circa 2 la 50% în greutate compus polimaleinimidic, de la circa 10 la 60% în greutate compus nitrozo, de la circa 5 la 60% în greutate oxid de metal, procentele fiind raportate la greutatea totală a acestor patru componente esențiale, o proporție de apă, de preferință, apă deionizată utilizată în combinație cu acești patru componente principali, pentru a se obține o compoziție adezivă cu un conținut final de solide de la circa 10 la 70%.

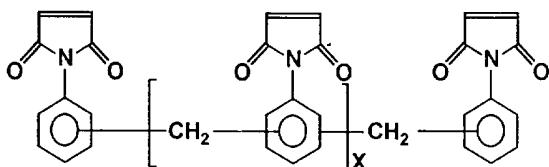
Polietilena clorosulfonată din latexul utilizat în această invenție este disponibilă din punct de vedere comercial și poate fi preparată prin metode bine cunoscute în domeniu, cum ar fi, de exemplu, prin dizolvarea polietilenei în tetraclorură de carbon și supunând soluția rezultată amestecării cu clor gazos și bioxid de sulf gazos, la o temperatură înaltă și sub o presiune mare. Tetraclorura de carbon este apoi extrasă pentru a se produce polietilenă clorosulfonată sub formă de pudră. Latexul de polietilenă clorosulfonată din prezenta invenție este, de asemenea, ușor disponibil comercial și poate fi preparat conform metodelor bine cunoscute din domeniu, cum ar fi, de exemplu, prin dizolvarea polietilenei clorosulfonate într-un solvent și adăugând un surfactant la

soluția rezultată. Se adaugă apoi apă la soluție, sub o puternică agitare pentru a se emulsiona polimerul. Solventul este apoi stripat, pentru a se obține un latex având un conținut total în substanțe solide cuprins între 10 până la 60, de preferință între 25 până la 50% în greutate.

Polietilena clorosulfonată din latexul folosit în prezenta invenție are în mod tipic o greutate moleculară cuprinsă între circa 50000 și 150000, de preferință de circa 60000 și 120000. Conținutul în clor al polietilenei clorosulfonate este tipic cuprins între circa 20 și 50, de preferință între circa 25 până la 45%, pe când conținutul în sulf este tipic cuprins între circa 0,2 până la 2, de preferință între circa 1,0 până la 1,5%.

Latexul de polietilenă clorosulfonată este în mod tipic utilizat într-o cantitate cuprinsă între circa 10 până la 50, de preferință între circa 25 până la 35% în greutate raportat la greutatea componentelor esențiale ale compoziției din prezenta invenție. "Componentele esențiale" de aici se referă la latexul de polietilenă clorosulfonată, compusul polimaleinimidic, compusul nitrozo, și oxidul metalic.

Compusul polimaleinimidic din această invenție poate fi o polimaleinimidă alifatică sau aromatică și trebuie să conțină cel, puțin două grupe maleinimidice. Polimaleinimidele aromatice au între 1 la 100 nuclee aromatice, în care sunt preferate grupele maleinimidice direct atașate la fiecare ciclu aromatic adiacent. Compușii polimaleinimidici preferați în mod special au formula :



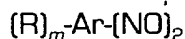
în care x este cuprins între circa 1 la 100. Astfel de polimaleinimide au în compoziție materiale obișnuite din comerț și sunt vândute sub diferite nume

de mărci de către diferite companii, cum ar fi, de exemplu, BMI-M-20 polimaleinimidă produsă de Mitsui Toatsu Fine Chemicals, Incorporated.

Compusul polimaleinimidic este în mod tipic utilizat în prezenta invenție într-o cantitate cuprinsă între 2 până la 50, de preferință de la circa 5 la 15% procente în greutate, raportat la greutatea componentelor esențiali.

Compusul nitrozo din prezenta invenție poate fi oricare dintre hidrocarburi aromatice, ca de exemplu benzenul, naftalenele, antracenele, bisfenolii, și alții asemenea lor, conținând cel puțin două grupe nitrozo atașate direct la atomii de carbon neadiacenți din ciclu. Mai special, astfel de compuși nitrozo sunt descriși ca niște compuși aromatici având de la 1 la 3 nuclee aromatice, cuprinzând nuclee aromatice unite, având de la 2 până la 6 grupe nitrozo direct atașate la atomii de carbon neadiacenți ai nucleului. Compușii nitrozo preferați în prezenta invenție sunt compușii dinitrozo aromatici, în special dinitrozobenzenii și dinitrozonaftalenele, precum sunt meta- sau para-dinitrozobenzenii și meta- sau para-dinitrozonaftalenele. Atomii nucleari de hidrogen din nucleele aromatice pot fi înlocuiți de grupe alchil, alcoxi, cicloalchil, aril, aralchil, alcaril, arilamină, arilnitrozo, amino, halogen, și alte grupe asemănătoare acestora. Prezența fiecăruia dintre substituenții pe nucleul aromatic are un efect mic asupra activității compușilor nitrozo din prezenta invenție. După câte se știe în prezent, aici nu este limitare a caracterului substituentului, și fiecare dintre substituenți poate fi de natură organică sau anorganică. Astfel, când aici se face referire la compusul nitrozo, trebuie să se înțeleagă că se includ ambii compuși nitrozo substituiți și nesubstituiți, în lipsa altor specificații.

Compușii nitrozo, preferați în mod special, sunt caracterizați prin formula:



unde Ar este ales dintr-o grupă constând din fenilen sau naftalenă; R este un radical organic monovalent selectat

dintr-o grupă constând din alchil, cicloalchil, aril, aralchil, arilamină, alcaril și radicali alcoxi având de la 1 la 20 atomi de carbon, amino, sau halogen, și este de preferat o grupă alchil având de la 1 la 8 atomi de carbon; și m este zero, 1,2,3, sau 4, și de preferință este zero.

O listă parțială nelimitată a compușilor nitrozo care sunt adecvați pentru a fi utilizați în aplicarea prezentei invenții, cuprinde m -dinitrozobenzen, p -dinitrozobenzen, m -dinitrozonaftalenă p -dinitrozonaftalenă, 2,5-dinitrozo- p -cimen, 2-metil-1,4-dinitrozobenzen, 2-metil-5-clor-1,4-dinitrozobenzen, 2-fluor-1,4-dinitrozobenzen, 2-metoxi-1-3-dinitrozobenzen, 5-clor-1,3-dinitrozobenzen, 2-benzil-1,4-dinitrozobenzen, 2-ciclohexil-1,4-dinitrozobenzen și combinațiile acestora. Compușii nitrozo preferați în special includ p -dinitrozobenzen și m -dinitrozobenzen. Compusul nitrozo este tipic utilizat într-o proporție cuprinsă de la circa 10 până la 60, de preferință de la 30 la 40% în greutate raportat la greutatea componentelor esențiale.

Oxidul metalic din prezenta invenție poate fi oricare oxid metalic cunoscut, cum ar fi, de exemplu, oxidii de zinc, cadmiu, magneziu, plumb și zirconiu; litargă; roșu de plumb; săruri de zirconiu; și combinațiile acestora, oxidul de zinc fiind însă oxidul metalic preferat dintre ei, cu o compatibilitate și eficiență deosebite în compozițiile prezentului adeziv. Oxidul metalic este utilizat în mod tipic într-o cantitate cuprinsă între circa 5 până la 60, de preferință de la circa 15 la 25% în greutate raportat la greutatea componentelor esențiale.

Apa, de preferință apă deionizată, este utilizată în combinație cu componentele esențiale din prezenta invenție pentru a produce o compoziție adezivă având un conținut final de substanțe solide între circa 10 și 70%, de preferință de la circa 30 și până la 50%.

Compozițiile adezive din prezenta invenție pot conține opțional și alți aditivi bine cunoscuți incluzând plastifianți, materiale de umplură, pigmenți, dispersanți și agenți de umectare, agenți

de întărire, și alții asemenea, în cantități utilizate de specialiștii din domeniu, pentru a se obține culoarea dorită și consistența necesară.

Compozițiile adezive din prezenta invenție se pot prepara prin oricare metodă cunoscută în practică, dar se preferă a fi preparate prin combinare și măcinare sau agitarea ingredientilor și a apei într-o moară cu bile, moară cu nisip, moară cu bile mici de ceramică, moară cu bile mici din oțel, moară cu granulare medie cu viteza înaltă sau altele asemenea.

Compoziția adezivă din prezenta invenție este preferabil de a fi utilizată pentru a lega un material elastomeric la o suprafață metalică. Compoziția poate fi aplicată pe suprafața metalică prin pulverizare, prin scufundare, prin periere, prin frecare sau altele asemenea, după care adezivul este lăsat să se usuce. Suprafața metalică acoperită și substratul elastomeric sunt apoi puse împreună și supuse încălzirii și presiunii pentru a completa procedura de legare. Suprafața metalică și substratul elastomeric sunt supuse împreună în mod tipic, la o presiune cuprinsă între circa 20,7 la 172,4 MegaPascali (MPa), de preferință între 20 circa MPa până la 50 MPa. Ansamblul metal-cauciuc rezultat este simultan încălzit la o temperatură cuprinsă între circa 140 până la circa 200°C, de preferință de la circa 150 la 170°C. Ansamblul ar putea să rămână la temperatura și presiunea aplicate pentru o perioadă de timp cuprinsă între circa 3 până la 60 min, depinzând de rata întăririi și de grosimea substratului de cauciuc. Acest proces poate fi efectuat prin aplicarea substratului de cauciuc ca un material în stare semitopită pe suprafața metalică ca în, de exemplu, procedeul de injectare-turnare. Procesul poate fi efectuat, de asemenea, prin utilizarea turnării prin comprimare, prin turnarea prin transfer sau tehnica de întărire în autoclavă. După ce procesul este complet, legarea este complet vulcanizată și pregătită pentru a fi utilizată într-o aplicație finală.

Deși sunt preferate pentru utilizarea în legarea unui material elastomeric la o suprafață metalică, compozițiile adezive prezente pot fi aplicate ca un adeziv, component de bază sau peliculă pe oricare suprafață sau substrat capabil de a primi adezivul. Materialul care poate fi legat la o suprafață, cum ar fi o suprafață metalică, conform cu prezenta invenție, este de preferință un material polimeric, incluzând oricare material elastomeric selectat dintre oricare cauciucuri naturale și cauciucuri sintetice olefinice cuprinzând policloropren, polibutadienă, neopren, Buna-S, Buna-N, cauciuc butil, cauciuc butilic bromurat, cauciuc nitrilic și alții asemănători. Materialul poate fi, de asemenea, un elastomer termoplastic, cum ar fi, de exemplu, elastomerii termoplastici vânduți cu denumirile de marcă SANTOPRENE și ALCRYN de firma Monsanto și respectiv DuPont. Suprafața la care este legat materialul poate fi oricare suprafață capabilă de a primi adezivul, ca, de exemplu, sticla, plasticul, suprafețele din pânză, stofă, și este de preferat o suprafață metalică aleasă dintre oricare metale cu structură obișnuită, cum ar fi, de exemplu, fierul, oțelul (cuprinzând și oțelul inoxidabil), plumb, aluminiu, cupru, alamă, bronz, metal Monel, nichel, zinc și altele asemenea. Pentru a lega diferitele substraturi descrise mai sus, prezentul adeziv poate fi aplicat pe una sau pe ambele suprafețe sau substraturi pentru a fi lipite, după care substraturile sunt puse în contact în condiții suficiente pentru a crea o legătură adezivă.

Următoarele șase exemple de realizare a invenției sunt prezentate pentru a ilustra scopul și nu au intenția de a limita scopul prezentei invenții, care este definit în revendicări.

Exemplul 1. O compoziție adezivă este preparată prin combinarea următorilor ingredientii (cu excepția latexului de polietilenă clorosulfonată) într-o cantitate de apă deionizată suficientă pentru a crea în final un conținut total în solide (pe baza tuturor ingredientilor) de 45%.

Acești ingrediente și apa sunt apoi măcinați într-o moară cu bile de ceramică timp de 30 min. La amestecul măcinat rezultat este apoi adăugat ușor

latexul de polietilenă clorosulfonată care este agitat la baza morii, la o viteză de agitare mică.

Ingredienți	Cantitate în grame
Latex de polietilenă clorosulfonată ^(a)	30
Polibismaleinimidă	8
Dinitrobenzen	35
Oxid de zinc	20
Surfactant ^(c)	1
Agent de dispersare ^(d)	1
Negru de fum ^(e)	5

(a) HYPALON LATEX HYP-605 (Burke-Palmason Chemical Company)

(b) BMI-M-20 (Mitsui Toatsu Fine Chemicals, Incorporated)

(c) POLYWET 21766 (Uniroyal, Inc)

(d) MARASPERSE CBOS-4 (American Can Company)

(e) STERLING NS (Cabot Corporation)

Compoziția adezivă preparată mai sus în exemplul 1, este depusă pe bucăți din oțel, călite pe grătar, care au fost în prealabil curățate prin sablare cu nisip, într-un film cu o grosime cuprinsă între 0,5 până la 1,2 mils. Bucățile acoperite sunt fixate la HC109 (semi-EV cauciuc natural întărit de 40 durometri), HC 106 (cauciuc natural semi-EV întărit la 55 durometri), HC-202 (semi-EV-60-65 durometri Shore A cauciuc butadien stirenic), HC-353 (cauciuc natural) și HC-100 (55 durometri convențional cauciuc natural tratat), substraturile elastomerice sunt depuse prin turnare prin injectare a cauciucului topit pe epruvete la o temperatură de 165°C, și apoi vulcanizând cauciucul la temperatura de 165°C pentru aproximativ 10 ... 15 min. Compoziția adezivă este, de asemenea, utilizată la postvulcanizarea legării unui substrat HC 100 prin asamblarea unei bucăți mici de cauciuc HC 100 întărit (2,54 cm în diametru și 182,88 cm în înălțime) între două suprafețe metalice acoperite cu adeziv, sub o compresie de 10% și tratat într-o autoclavă încălzită cu abur, timp de 30 min la 153°C. Ansamblurile legate cauciuc-metal sunt apoi supuse testelor

descrie mai jos.

Adezivitatea principală

Părțile legate sunt supuse efortului de distrugere prin întindere-tracțiune conform testului ASTM D429-metoda B. Părțile sunt testate la exfoliere sub un unghi de exfoliere de 45°. Testul se desfășoară la temperatura camerei, cu o viteză de testare de 50,80 cm/min. După ce partea legată se deteriorează, se măsoară valoarea maximă a rezistenței la exfoliere (măsurat în pounds) și procentul retenției de cauciuc pe suprafața acoperită cu adeziv a părții. Bucata mică legată prin vulcanizare este testată conform ASTM D 429, metoda D.

72 h în ceață salină

Părțile legate sunt șlefuite sau polizate pe muchii cu un polizor. Cauciucul este apoi legat înapoi peste metal cu oțel inoxidabil sârmă pentru a apăsa suprafața lipită. Acestea expune linia de legare la mediul ambiant. Deteriorarea este inițiată prin zgârâierea liniei legării cu o lamă de cuțit. Părțile sunt apoi legate cu o sârmă din oțel inox și plasate într-o cameră cu ceață salină. Mediul ambiant din interiorul camerei are 38°C, 100% umiditate relativă, și 5% sare

dizolvată în ceață, care este pulverizată prin cameră. Părțile rămân în acest mediu ambiant timp de 72 h. După îndepărtare din cameră, cauciucul este jupuit de pe metal cu un clește. Cantitatea de cauciuc rămasă este măsurată.

2 h în apă fiartă

Părțile lipite sunt preparate la fel cum s-a făcut pentru testul în ceață salină, în acest test, părțile sunt puse într-un pahar de laborator umplut cu apă fiartă de la robinet. Părțile rămân în acest mediu timp de 2 h. După îndepărtare din pahar, cauciucul este jupuit de pe metal cu un clește. Procentul de cauciuc rămas pe parte este apoi măsurat.

14 zile imersat în apă la temperatura camerei

Părțile lipite sunt preparate în același mod folosit în testul cu ceață salină. În acest test, părțile sunt plasate, așezate într-un pahar de laborator umplut cu apă de la robinet, care este la temperatura camerei. Părțile rămân în acest mediu timp de 14 zile. După scoatere din pahar, cauciucul este jupuit de pe metal cu cleștele. Procentul de cauciuc rămas pe parte este apoi măsurat.

Rezultatele testelor de mai sus sunt prezentate în tabelul 1 de mai jos. În date se face referire la deteriorarea în corpul de cauciuc (R). Deteriorarea este exprimată în termeni procentuali, și un procent mare al deteriorării în cauciuc este dorit, aceasta indicând aceea că legătura adezivă este mai puternică decât cauciucul însuși.

Tabelul 1

TEST	Substrat	% Deteriorare
Aderența principală	HC 109	100 R
Aderența principală	HC 106	100 R
Aderența principală	HC 202	100 R
Aderența principală	HC 353	100 R
2 h în apă fiartă	HC 106	60 R
72 h în ceață salină	HC 106	83 R
72 h în ceață salină	HC 353	50 R
14 zile în apă la temperatura camerei	HC 100	90 R
14 zile în apă la temperatura camerei	HC 106	90 R
Aderență principală (legare prin post-vulcanizare)	HC 100	75 R

Exemplul 2. O compoziție adezivă este preparată conform exemplului 1, utilizând următoarele cantități de ingrediente :

Ingredienți	Cantitatea în grame
Latex de polietilen clorosulfonat ^(a)	28

Polibismaleinimidă ^(b)	8
Dinitrozobenzen	37
Oxid de zinc	18
Surfactant ^(c)	1
Agent de dispersare ^(d)	1
Negru de fum ^(e)	7

(a) HYPALON LATEX OSM-45c (Sumitomo Seikam Japan)

(b) BMI-M-20 (Mitsui Toatsu Fine Chemicals, Incorporated)

(c) POLYWETZ 1766 (Uniroyal, Inc)

(d) Marasperse CBOS-4 (American Can Company)

(e) STERLING NS (Cabot Corporation)

Compoziția adezivă preparată mai sus este depusă pe bucăți epruvete de oțel, călite pe grătar, ca un film uscat cu grosimea cuprinsă între 0,5 și 1,2 mm. Epruvetele acoperite sunt lipite la HC 508 (50-60 durometru cauciuc butilic) și HC 109 substraturi elastomerice, prin turnare prin injectarea elastomerului topit, pe epruvetele acoperite, la 165°C și apoi vulcanizând elastomerul la 165°C pentru 10 și 30 min, respectiv pentru substraturi HC 109 și HC 508. Ansamblurile cauciuc-metal lipite sunt apoi supuse testului descris mai jos.

Aderența principală

Părțile sunt testate conform

testului de aderență principală descris mai sus, cu excepția unora dintre părți care sunt expuse la condiții de pre-coacere sau la căldura de preformare. Când se face pre-coacerea, părțile sunt expuse la temperatura de topire pentru o perioadă de 5 min, înainte de a injecta cauciucul în cavitate. Acesta simulează condiții reale de producere și cu ajutorul lor se determină dacă adezivitatea rămâne activă suficient, pentru a lega cu succes compusul din cauciuc. Rezultatele testului sunt prezentate în tabelul 2 de mai jos.

Tabelul 2

TEST	Substrat	Procent de rupere în cauciuc	
		0'Precoacere	5'Prevulcanizare
Aderența principală	HC 109	100 R	100 R
Aderența principală	HC 508	100 R	100 R

Exemplele 3-6. Compozițiile adezive sunt preparate ca în exemplul 1, utilizând următoarele cantități de ingrediente:

Ingredienți	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6
Latex de polietilenă cloro-sulfonată ^(a)	24,99	30,62	30,62	30,62

Polibismaleinimidă ^(b)	7,76	21,51	28,92	28,92
Dinitrozobenzen	36,88	18,52	29,12	25,52
Oxid de zinc	19,41	21,51	16,21	7,10
Surfactant ^(c)	0,6	0,74	0,74	0,74
Agent de dispersare ^(d)	1,55	1,70	1,70	1,70
Negru de fum ^(e)	8,73	5,40	5,40	5,40

- (a) HYPALON LATEX HYP-605 (Burke-Palmason Chemical Company)
- (b) BMI-M-20 (Mitsui Toatsu Fine Chemicals, Incorporated)
- (c) POLYWET Z 1766 (Uniroyal, Inc)
- (d) MARASPERSE CBOS-4 (American Can Company)
- (e) RAVEN 14 (Columbian Chemicals Company)

Compozițiile adezive din exemplele 3 ... 6 sunt depuse pe bucăți-epruvete din oțel călitate pe grătar cu nisip, ca un film uscat având grosimea cuprinsă între 0,75 și 1,0 mm. Epruvetele acoperite sunt lipite la un substrat HC 106 prin injectarea turnarea elastomerului topit, pe epruvetele acoperite, la 153°C, și apoi vulcanizând elastomerul la 153°C timp de 15 min. Lipirea ansamblului cauciuc-metal este apoi supusă testelor descrise imediat mai jos.

Aderența principală

Aceste teste sunt asemănătoare cu aderența principală descrisă în exemplul 1.

24 h în ceață salină

Acest test este la fel cu testul de

72 h în ceață salină de mai sus, cu excepția faptului că părțile rămân în mediul de ceață salină pentru 24 h.

1 h în apă fiartă

Acest test este asemănător cu testul de 2 h în apă fiartă descris mai sus, cu excepția faptului că părțile rămân în mediul de apă fiartă timp de o oră.

7 zile imersat în apă la temperatura camerei

Acest test este asemănător cu testul de imersie în apă 14 zile la temperatura camerei, excepție făcând faptul că părțile rămân în acest mediu timp de 7 zile.

Rezultatele testelor sunt prezentate mai departe în tabelul 3 de mai jos.

Tabelul 3

TESTUL	Exemplul	Procentul de rupere în cauciuc,%
Aderența principală	3	100
Aderența principală	4	99
Aderența principală	5	100
Aderența principală	6	89
1 h în apă fiartă	3	80
1 h în apă fiartă	4	78
1 h în apă fiartă	5	22

1 h în apă fiartă	6	52
24 h în ceață salină	3	95
24 h în ceață salină	4	67
24 h în ceață salină	5	66
24 h în ceață salină	6	76
7 zile în apă la temperatura camerei	3	90
7 zile la temperatura camerei în apă	4	90
7 zile în apă la temperatura camerei	5	63
7 zile în apă la temperatura camerei	6	50

Așa după cum se poate vedea din datele de mai sus, compozițiile adezive ale prezentei invenții pot fi utilizate ca un sistem adeziv într-un singur component pentru a produce o excelentă lipire a unor varietăți de substraturi. Datele indică faptul că prezentele compoziții adezive produc o excelentă rezistență la condițiile de preacoacere și la condițiile unui mediu ostil.

Revendicări

1. Compoziție adezivă apoasă pe bază de polietilenă clorosulfonată, **caracterizată prin aceea că** aceasta cuprinde de la circa 10 la 50% în greutate latex de polietilenă clorosulfonată, de la circa 2 la 50% în greutate compus polimaleinimidic, de la circa 10 la 60% în greutate compus nitrozo, de la circa 5 la 60% în greutate oxid de metal, procentele fiind raportate la greutatea totală a acestor patru componente esențiale, o proporție de apă, de preferință apă deionizată utilizată în combinație cu acești patru componente principali pentru a se obține o compoziție adezivă cu un conținut final de solide de la circa 10 la 70%.

2. Compoziție adezivă apoasă pe bază de polietilenă clorosulfonată, conformă revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** aceasta cuprinde, de preferință, de la circa 25 la 35% în greutate latex de polietilenă cloro-

sulfonată, de la circa 5 la 15% în greutate compus polimaleinimidic, de la circa 30 la 40% în greutate compus nitrozo, de la circa 15 la 25% în greutate oxid de metal, procentele fiind raportate la greutatea totală a acestor patru componente esențiale, o proporție de apă, de preferință apă deionizată utilizată în combinație cu cei patru componente principali pentru a se obține o compoziție adezivă cu un conținut final de solide de la circa 30 la 50%.

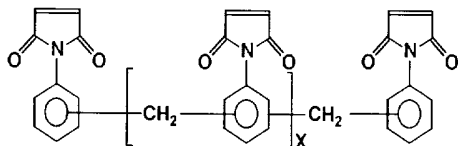
3. Compoziție adezivă apoasă pe bază de polietilenă clorosulfonată, conformă revendicării 1 și 2, **caracterizată prin aceea că** latexul are o greutate moleculară cuprinsă în domeniul 50 până la 150000, un conținut în clor cuprins între 20 la 50%, și un conținut în sulf cuprins între 0,5 până la 2,0%.

4. Compoziție adezivă, conformă revendicării 3, **caracterizată prin aceea că**, latexul are greutatea moleculară cuprinsă în domeniul 60000 până la 120000, conținutul în clor cuprins între 25 la 45% și conținutul în sulf cuprins între 1,0 până la 1,5%.

5. Compoziție adezivă, conformă revendicării 1 și 2, **caracterizată prin aceea că** acest compus polimaleinimidic este o polimaleinimidă aromatică având de la 1 până la 100 nuclee aromatice, în care grupele maleinimidice sunt direct atașate fiecărui ciclu aromatic adiacent.

6. Compoziție adezivă, conformă

revendicării 5, **caracterizată prin aceea că** numitul compus polimaleinimidic are formula structurală ce urmează:



în care x este de la 1 până la 100.

7. Compoziție adezivă, conformă revendicărilor 1 și 2, **caracterizată prin aceea că**, numitul compus nitrozo este ales dintr-o grupă constând din *m*-dinitrozobenzen, *p*-dinitrozobenzen, *m*-dinitrozonaftalenă, *p*-dinitrozonaftalenă, 2,5-dinitrozo-*p*-cimen, 2-metil-1,4-dinitrozobenzen, 2-metil-5-cloro-1,4-dinitrozobenzen, 2-fluor-1,4-dinitrozobenzen, 2-metoxi-1,3-dinitrozobenzen, 5-

clor-1,3-dinitrozobenzen, 2-benzil-1,4-dinitrozobenzen, 2-ciclohexil-1,4-dinitrozobenzen și combinațiile acestora.

8. Compoziție adezivă, conformă revendicării 7, **caracterizată prin aceea că** acest compus nitrozo este *m*-dinitrozobenzen sau *p*-dinitrozobenzen.

9. Compoziție adezivă, conformă revendicărilor 1 și 2, **caracterizată prin aceea că** oxidul metalic este ales dintr-o grupă constând din oxizi de zinc, cadmiu, magneziu, plumb și zirconiu; litargă; roșu de plumb; săruri de zirconiu; și combinațiile acestora.

10. Compoziție adezivă, conformă revendicării 9, **caracterizată prin aceea că** oxidul metalic este oxid de zinc.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Novac Maria**

Examinator: **fiz. Coliu Elena**

PREȚ: 3300

