

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 90723

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 15.02.74 (P. 168847)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 01.09.75

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

MKP C09j 3/14  
C09j 3/12

Int. Cl.<sup>2</sup> C09J 3/14  
C09J 3/12

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Uniroyal Inc.,  
Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

## Klej do łączenia wyrobów poliestrowych z wyrobami z mieszanek elastomerów

Przedmiotem wynalazku jest klej do łączenia wyrobów poliestrowych z wyrobami z mieszanek elastomerów.

Podczas przemysłowych operacji sklejanie wyrobów poliestrowych z wyrobami gumowymi, należy brać pod uwagę dwa ważne czynniki, a mianowicie ilość substancji stałej w kleju i temperaturę, w której prowadzi się operację sklejanie. Zawartość w kleju ciał stałych jest ważna dlatego, że im większa jest wymagana zawartość ciał stałych w kleju dla sklejanie poliestru i gumy, tym większy jest koszt wytworzenia gotowego wyrobu.

Temperatura, w której prowadzi się operację sklejanie ważna jest dlatego że kord poliestrowy ze wzrostem temperatury procesu wykazuje znaczny stały spadek wytrzymałości na rozciąganie.

Z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2990313 i 3307966 znane są kleje do łączenia wyrobów poliestrowych z wyrobami z mieszanek elastomerów, nakładany w ilości 2–30% wagowych, składający się z poliepoksydu zawierającego średnio w każdej cząsteczce dwie grupy epoksydowe, o temperaturze topnienia poniżej 150°C; średnim ciężarze cząsteczkowym poniżej 3000 i równoważniku epoksydowym poniżej 2500, aromatycznego poliizocyjanianu o ogólnym wzorze  $\text{Ar}(\text{NCO})_n$ ,  $[\text{Ar}(\text{NCO})_n]_m$  lub  $\text{Ar}(\text{NHCOX})_n$ , w którym Ar oznacza resztę organiczną zawierającą co najmniej jeden pierścień aromatyczny, X oznacza grupę aryloksylową, aryliolową, iminoksylową lub laktam-N-ylową a m i n oznaczają liczbę całkowitą równą co najmniej 2, przy czym stosunek wagowy poliepoksydu do poliizocyjanianu wynosi co najmniej 0,01–5,0 i stanowiących co najmniej 0,2–5% wagowych nakładanej powłoki oraz ciekłego nośnika i lateksu kauczukowego, zawierającego produkt reakcji fenolu z formaldehydem, stanowiącego 1,8–25% wagowych nakładanej powłoki, przy czym wspomniany lateks stanowi lateks kauczuku naturalnego, kauczuku butadienowo-styrenowego lub kauczuku butadienowo-winylopirydynowo-styrenowego.

Wynalazek polega na tym, że klej, stosowany do sklejanie wyrobów poliestrowych, takich jak kord, folia itd. z gumą z kauczuków naturalnych lub syntetycznych zawiera dodatek określonego związku metalu, dzięki

czemu znacznie wzrasta adhezja pomiędzy sklejanym wyrobem poliestrowym a podłożem gumowym i przewyższa ona adhezję, uzyskiwaną bez dodatku takiego związku, zawierającego metal.

Wynalazek zapewnia klej do wytwarzania wyrobów, składających się z warstwy uformowanego poliustru przyklejonej do podłoża gumowego. Dzięki temu można wytwarzać wyroby mniej masywne niż jest to wymagane obecnie i/lub w niższej temperaturze niż temperatura ujawniona w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3307966.

Tak więc przy użyciu kleju według wynalazku wyroby poliestrowe takie jak kord oponowy dają się silniej przyklejać do gumy karkasu, bądź wzmacniana tkanina, wykonana z kordu poliestrowego, daje się mocniej przykleić do gumy, wzmacniając takie laminowane wyroby jak paski rozrządu, taśmy przenośnikowe, powlekane tkaniny itd.

Gumy sklepane z uformowanymi wyrobami poliestrowymi klejem według wynalazku są sporządzone ze zwykłych, konwencjonalnych nienasyconych kauczków, dających się wulkanizować siarką. Są to kauczuki, będące polimerami dienów i należą do nich nie tylko homopolimery jak polibutadien (o wysokiej zawartości grup w położeniu cis lub otrzymywany na drodze polimeryzacji w roztworze lub polimeryzacji emulsyjnej) i poliizopren (naturalny lub syntetyczny), lecz także kopolimery, zarówno o wysokim stopniu nienasyżenia (50% lub więcej) jak kopolimery takich dienów jak butadien z dającymi się kopolimeryzować jednoetylenowo nienasyconymi monomerami takimi jak styren (np. kauczuk styrenowo-butadienowy, otrzymany na drodze polimeryzacji emulsyjnej lub w roztworze), akrylonitryl, winylopirydyna, akrylan etylu itd. bądź kopolimery o niskim stopniu nienasyżenia, jak kopolimery takich dwuolefin jak izopren lub butadien z takimi izoolefinami jak izobutylen (np. kauczuk butylowy) lub kauczuki stanowiące kopolimery co najmniej dwóch różnych  $\alpha$ -jednoolefin (np. etylenu, propylenu z niewielką ilością kopolimeryzującego polienu, takiego jak dieny niesprężone, cykliczne lub o otwartym łańcuchu, takie jak dwucyklopentadien, etyліденонорборнен метыленонорборнен, циклооктадиен, czterowodoroinden, heksadien-1,4, itd. Kauczuki naturalne i syntetyczne, stosowane w niniejszym wynalazku mogą być mieszane ze zwykle stosowanymi składnikami mieszanek gumowych takimi jak siarka lub środki wulkanizacyjne wydzielające siarkę, organiczne i nieorganiczne przyspieszacze wulkanizacji siarkowej, i w miarę potrzeby, napełniacze lub pigmenty wzmacniające, takie jak sadza, krzemionka jak również zawierać inne odpowiednie składniki, takie jak antyutleniacze, antyozonanty, środki ułatwiające przerób, oleje wypełniające, środki zwiększające kleistość, środki smarujące, regenerat lub inne środki napełniające odpowiednio do użytego rodzaju kauczuku i wytwarzanego wyrobu. Mieszanka gumowa może zawierać więcej niż jeden kauczuk, np. mieszaninę kauczuku naturalnego i cis-polibutadienu. Korzystnymi kauszkami są kauczuk naturalny, polibutadienowy i butadienowo-styrenowy lub ich mieszaniny. Mieszanka gumowa może w miarę potrzeby (zwłaszcza w przypadku mieszanek na karkasy opon) zawierać różne środki chemiczne zwiększające adhezję, takie jak opisane w belgijskim opisie patentowym nr 683718, ale ich używanie nie jest konieczne.

Wyroby poliestrowe, sklepane klejem według wynalazku, wykonane są z otrzymanych na drodze kondensacji polimerów alkoholi dwuwodorotlenowych z dwuzasadowymi kwasami organicznymi, zwłaszcza kwasów dwukarboksylowych i z polimerów otrzymanych na drodze samokondensacji kwasów  $\Omega$ -hydroksykarboksylowych. Oczywiście zrozumiałe jest, że wynalazek stosuje się do poliestrów, z których wytwarza się włókna lub folie, posiadających temperaturę topnienia powyżej  $175^{\circ}\text{C}$  i wyższą w której usieciowane wiązania estrowe stają się liniowe. Należą do nich poliarylenodwukarboksylany alkilenowe, poliakrylenodwukarboksylany cykloalkilendwumetylenowe i analogiczne substancje. Przykładami wymienionych poprzednio poliestrów są kopolimer politereftalanu etylenowego i poliizoftalanu etylenowego, politereftalan etylenowy i politereftalan cykloheksylen-1,4-dwumetylenowy.

Poliestry można formować we włókna, przędzę, tkaniny, wstęgi, wstęgi fibrylowane i folie lub w inne ukształtowane lub uformowane wyroby o wysokim stosunku powierzchni do objętości.

Podczas sporządzania laminatu poliestrowo-gumowego ukształtowany wyrób poliestrowy styka się najpierw z pierwszą kąpielą (kąpiel I), a następnie z drugą kąpielą (kąpiel II) jak opisano niżej, lub też z pojedynczą kąpielą, zawierającą składniki kąpielei I i II. Po obróbce na wyrobach tych powinno pozostać 2–30% kleju.

Pierwsza kąpiel zawiera opisany dalej związek metalu w mieszaninie z ciekłym nośnikiem, zawierającym 0,05–15% wagowych substancji stałych, takich jak poliepoksyd przeciętnie o dwóch grupach epoksydowych w każdej cząsteczce temperaturze topnienia poniżej  $150^{\circ}\text{C}$ , średnim ciężarze cząsteczkowym poniżej 3000 i równoważniku epoksydowym poniżej 2500 i aromatyczny poliizocyjanian o ogólnym wzorze  $\text{Ar}(\text{NCO})_n$ ,  $[\text{Ar}(\text{NCO})_n]_m$  lub  $\text{Ar}(\text{NHCOX})_n$ , w którym AR oznacza resztę organiczną zawierającą co najmniej jeden pierścień aromatyczny, X oznacza grupę aryloksylową, arylotiolową, iminoksylową lub laktam-N-yłową a m i n oznaczają liczbę całkowitą równą co najmniej 2; przy czym stosunek wagowy poliepoksydu do poliizocyjanianu wynosi 0,01–5,0, zaś wspomniany ciekły nośnik jest w temperaturze pokojowej całkowicie obojętny względem poliepoksydu i poliizocyjanianu. Ciekły nośnik może być rozpuszczalnikiem poliepoksydu lub poliizocyjanianu.

lub obu tych związków jednocześnie, bądź też mogą być one zawieszane w nośniku jako faza zdyspergowana lub zemulgowana, w miarę potrzeby przy użyciu środków powierzchniowo-czynnych. Mieszanina ta, nałożona i przerabiana jak opisano dalej, zapewnia pokrycie gotowego ukształtowanego wyrobu warstwą produktu reakcji poliepoksydu z poliizocyjanianem, stanowiąc 0,2–5% wagowych powleczonego wyrobu.

Związek metalu, dodawany do opisanego poprzednio kleju, stanowi związek sodu, potasu, rubidu, cezu, strontu, srebra, kadmu, baru, ceru, uranu, tytanu, wanału, chromu, cyny antymonu, magnezu, żelaza kobaltu niklu, miedzi, cynku, ołowiu, bizmutu, wapnia lub cyrkonu.

Ilość związku zawierającego metal, dodawanego dla utworzenia kleju według wynalazku jest różna dla każdego dodawanego związku, mieści się jednak w granicach 0,00001–0,010 moli na 1000 g kleju. Konieczne jest jednak, aby dodać do kleju wystarczającą ilość związku zawierającego metal, mieszczącą się w podanym wyżej zakresie, a to w celu wytworzenia połączenia klejowego pomiędzy gumą poliestrem, która ma co najmniej o 5% wyższą ocenę wyglądu (2,5%) mniej kordu widoczne jest na powierzchni niż gdy klej nie zawiera dodatku metalu) zmierzoną w próbie badania sklejenia na gorąco jak opisano w przykładzie I. Bez dodania do kleju związku metalu również można uzyskać ocenę połączenia poliestru z gumą wynoszącą 5, wymaga to jednak stosunkowo wysokiej zawartości w kleju składników stałych i/lub temperatury przerobu niszczącej wytrzymałość poliestru co jest zarówno niepożądane jak i kosztowne. Nieoczekiwaną i niespodziewaną cechą kleju według wynalazku jest to, że dodatek do kleju związku zawierającego metal umożliwia przy użyciu kleju o znacznie mniejszej zawartości ciał stałych, utrzymanie wyglądu połączenia ocenianego jako 5.

Dla korzystnych związków zawierających wymienione niżej metale ustalono następujące granice molowe; kadm – 0,00010–0,00400; miedź – 0,0002–0,00189; cynk – 0,00002–0,00185; srebro 0,00046–0,00400; magnez 0,00005–0,002. Wszystkie te wartości wyrażone są w molach na 1000 g roztworu.

Do odpowiednich związków metali, stosowanych w kleju według wynalazku należą takie związki jak octan cynku, acetylocetonian cynku, stearynian cynku, tlenek cynku, chlorek cynku, siarczan cynku, węglan cynku, octan żelazowy, acetyloacetonian żelazowy, octan ołowiu, tlenek bis-trójbutylocynowy, ortotytanian czteroizopropylu, azotan kadmu, acetylooctan kadmu, chlorek kadmu, stearynian kadmu, octan kadmu, siarczan kadmu, węglan kadmu, azotan kobaltu, azotan uranyu, azotan manganawy, azotan manganowy, 2-etylopentanokarboksylian kobaltu, tlenek cynawy, maleinian dwubutylocynowy, o-fenylfenolan sodu, oleinian cynawy, acetylooctan cyrkonu, azotan miedzi i acetylooctan miedzi. Szczególnie korzystne są związki cynku, miedzi i kadmu.

Klej z kąpeli II nakłada się na ukształtowane wyroby poliestrowe w stanie naprężonym lub nienaprężonym w dowolny znany sposób, taki jak zanurzanie, natryskiwanie, nanoszenie pędzlem, napawanie itp. Reakcja pomiędzy poliepoksydem i poliizocyjanianem zachodzi podczas suszenia, o ile poliizocyjanian jest polizocyjanianem prostym. Gdy jest on dimerem lub adduktem izocyjanianu, zwilżony uformowany wyrób ogrzewa się w ciągu 15 sekund do 15 minut do temperatury 150–235°C w celu usunięcia rozpuszczalnika i usieciowania warstwy kleju. Zwłaszcza, gdy ukształtowany wyrób jest włóknisty, korzystnie jest poddawać go naprężeniu, co najmniej wystarczającym do zapobieżenia skurczowi podczas operacji zwilżania i następnie sieciowania.

Alternatywnie, poliepoksyd i poliizocyjanian z kąpeli I można nakładać na ukształtowany wyrób oddzielnie w dowolnej kolejności, z tego samego lub z różnych ciekłych nośników, zamiast nakładać je jednocześnie z tego samego nośnika jak opisano poprzednio. Konieczne jest, aby związek metalu oraz poliepoksyd i poliizocyjanian nakładać na wyrób poliestrowy przed opisaną poprzednio operacją sieciowania.

Składnikami kąpeli II, gdy stosuje się dwie kąpiele, są roztwór fenolowo-formaldehadowy i lateksu kauczukowego takiego jak lateks kauczuku naturalnego, kauczuku styrenowo-butadienowego i lateks kauczuku butadienowo-winylopirydynowo-styrenowego. Korzystną kąpiel II stanowi roztwór rezorcynowo-formaldehadowy i lateks butadienowo-winylopirydynowy. Można też stosować mieszaniny wspomnianych lateksów.

W korzystnej postaci wynalazku stosuje się układ dwukąpielowy, przy czym kąpiel I zawiera poliizocyjanian lub jego źródło, poliepoksyd, środek powierzchniowo-czynny, związek metalu i wodę.

Po zetknięciu wyrobu poliestrowego z kąpielą I, powleczony wyrób ogrzewa się w ciągu 20–200 sekund do temperatury 171,1–246,1°C, korzystnie w ciągu 30–60 sekund do temperatury 204,4–232,2°C. Podczas tej operacji poliestr, aby zapobiec skurczowi, można utrzymywać w stanie naprężonym. Następnie powleczony wyrób poliestrowy styka się z kąpielą II, która korzystnie zawiera lateks taki jak terpolimer butadienowo-winylopirydynowo-styrenowy, żywicę rezorcynowo-formaldehadową, wodorotlenek amonu (choć można stosować i inne zasady, takie jak wodorotlenek sodu, potasu itd) i formalinę (mieszaninę formaldehydu z wodą).

Poliestr, poddany takiej obróbce kąpielą II ogrzewa się następnie w ciągu 60–200 sekund do temperatury 176,7–232,2°C, korzystnie w ciągu 80–100 sekund do temperatury 198,9–215,6°C.

Zarówno do pierwszej jak i do drugiej kąpeli, jak również do obu tych kąpeli jednocześnie można wprowadzać pewne inne dodatki, nie wychodząc w ten sposób poza zakres wynalazku.

Stwierdzono jednak, że gdy stosuje się klej składający się z dwóch kąpeli, związek zawierający metal musi znajdować się w kąpeli I. Jeśli znajduje się on w kąpeli II, nie obserwuje się zauważalnego wzrostu adhezji.

Można zwiększać adhezję stosując klej składający się tylko z jednej kąpieli; nie jest to jednak korzystne. Stwierdzono, że jeśli stosuje się jedną kąpiel, wszystkie wymienione poprzednio składniki pierwszej i drugiej kąpieli są zmieszane w jednym pojemniku i ukształtowany wyrób przechodzi przez klej, unosząc co najmniej 4% kleju (ciężar na sucho w przeliczeniu na ciężar wyrobu). Następnie wyrób ogrzewa się pod naprężeniem w ciągu 80–100 sekund do temperatury 176,7–232,2°C (korzystnie 198,9–215,6°C).

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach wykonania, przedstawiających zastosowanie kleju składającego się z jednej i z dwóch kąpieli.

**Przykład I.** Przykład ilustruje zastosowanie kleju według wynalazku do łączenia z gumą poliestrowego kordu oponowego przy użyciu dwóch kąpieli.

Skrecony poliestrowy ((politereftalan etylenowy) kord oponowy o numeracji ciężarowej 3440 denier, składający się z 3 nitek (z których każda ma 9,2 skrętów „Z” i 9,2 skrętów „S”, nadanych w operacji skręcania) przepuszcza się przez pierwszą kąpiel o następującym składzie:

#### Kąpiel I. Skład

1. 22 g blokowanego fenolem m-fenyleneodwizocyanianu (Hylene MP – du Pont)
2. 1,5 g dwuoktylosulfobursztynianu sodu (Aerosol O.T)
3. 9,00 g żywicy epoksydowej (Epon 812)
4. 1200 g H<sub>2</sub>O
5. Związek zawierający metal (ilość w molach na 1000 g roztworu) – patrz Tablica I

Całkowita ilość substancji stałej, osadzonej na kordzie po obróbce w pierwszej kąpieli wynosi 0,5–1,5% (suchej masy w przeliczeniu na ciężar kordu).

Następnie kord sieciuje się w ciągu 40 sekund w temperaturze 228,5°C, stosując rozciąganie o 2%. Następnie kord przepuszcza się przez drugą kąpiel o następującym składzie: Kąpiel II. Skład

1. Lateks winylowopirydynowy (40% substancji stałej, składającej się z terpolimeru 70% butadienu – 15% winylopirydyny – 15% styrenu (Pyratex) 100 g
2. Wodorotlenek amonu 2,5 g
3. Produkt kondensacji rezorcyny z formaldehydem (Koppers „Penacolite 2170”) 9,0 g
4. Formalina (37%) 4,5 g

Mieszaninę tę rozcieńcza się wodą tak, aby zawierała 20% substancji stałych. Następnie kord suszy się i sieciuje w ciągu 90 sekund w temperaturze 198,9°C. Ilość stałej substancji naniesionej na kord wynosi 2,5–4,5% wagowych w przeliczeniu na ciężar suchego kordu. Uzyskaną adhezję oznaczono przy pomocy następującej próby opisanej także w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3549481.

Kord poliestrowy, poddany obróbce, układa się równolegle, umieszczając na długości 2,54 cm 24 zakończenia. Na powierzchnię kordu ręcznie dociska się 2 kawałki mieszanki podkładowej (mieszanka gumowa zawierająca tkaninę wzmacniającą o niskiej gramaturze) o wymiarach 7,62 X 9,16 cm tak, aby kord przebiegał równolegle do boku 7,62 cm. Oba kawałki mieszanki podkładowej umieszcza się w ten sposób, aby pokrywały różne części kordów odległe od siebie o około 2,54 cm. Następnie kord obcina się dookoła krawędzi mieszanki podkładowej. Powierzchnię próbki, na której znajduje się teraz – kord dociska się ręcznie do odświeżonej powierzchni mieszanki gumowej przeznaczonej na opony, zawierającej mieszaninę kauczuku naturalnego butadienowo-styrenowego i cis-polibutadienu o stosunku 35 : 45 : 20. Mieszanka ta zawiera także 50 części sadzy, 1,5 części kwasu stearynowego, 25 części regeneratora, 10 części tlenku cynku, 1 część antyutleniacza, 5 części smoły z drzew iglastych, 1 część merkaptobenzotiazolu, 0,1 części dwufenyloguanidyny i 3,2 części siarki. Należy uważać, aby nie dotknąć kordu lub powierzchni sklejaną mieszanki podkładowej lub adhezyjnej. Uformowany wyrób obcina się i przecina na pół. Na eksponowanej powierzchni mieszanki adhezyjnej jednej z przepołowionych próbek umieszcza się kawałek folii aluminiowej lub separator Holland Cloth o wymiarach 2,54 X 9,16 cm przy czym separator układa się wzdłuż krawędzi o długości 9,16 cm. Przepołowione próbki laminuje się razem tak, aby zetknąć powierzchnie mieszanki adhezyjnej z wyjątkiem powierzchni rozdzielonych separatorem.

Próbkę umieszcza się w prasie i wulkanizuje w ciągu 6 minut przy temperaturze płyt prasy 176,7°C i pod ciśnieniem 15,06 kG/cm<sup>2</sup>.

Otrzymany wyrób tną się na cztery paski o wymiarach 2,54 X 7,62 cm i dwa krańcowe paski odrzuca się.

Z końca pozostałego paska środkowego usuwa się separator, dwa krańcowe uchwyty odchyła się i utrzymuje w takich samych warunkach, jak paski, które umieszcza się w suszarce Instron na okres 30 minut

w temperaturze 121°C. Następnie uchwyty każdego wyrobu umieszcza się w szczękach zrywarki typu Instron i rozsuwa się szczęki z prędkością 12,7 cm/min. przy prędkości przesuwu taśmy rejestrującej 1,27 cm/min. Na zrywarcie uzyskuje się siłę, wystarczającą do rozdzielenia powierzchni, którą bada się, aby stwierdzić ile powierzchni kordu jest widoczne na skutek oddzielenia gumy od kordu. Rejestruje się to według następującej skali:

| Ocena                      | Wygląd              |
|----------------------------|---------------------|
| 5 100% zniszczenia w gumie | kord niewidoczny    |
| 4 75% zniszczenie w gumie  | 25% kordu widoczne  |
| 3 50% zniszczenie w gumie  | 50% kordu widoczne  |
| 3 25% zniszczenie w gumie  | 75% kordu widoczne  |
| 1 Brak zniszczenia w gumie | 100% kordu widoczne |

I tak, najwyższa wartość skali wskazuje, że połączenie klejowe jest tak mocne, że zniszczenie następuje w warstwie gumy; najniższa wartość skali wskazuje słabe sklejenie, zniszczenie następuje raczej na powierzchni granicznej mieszanki gumowej i kordu niż w samej gumie.

Tablica I podaje związki metali, dodane do opisanej poprzednio pierwszej kąpieli w molach na 1000 g kleju. Ocena otrzymanego wyglądu próbki jest następująca:

Próbki 13–16 ilustrują nieoczekiwane wyniki uzyskane dzięki dodaniu do kleju, zgodnie z wynalazkiem, związku zawierającego metal, Próbki 13–15 pokazują zwłaszcza, że jeśli do kleju dodaje się octan cynku w podanych granicach ilościowych (0,00001–0,010 moli związku metalu na 1000 g powłoki klejowej), uzyskuje znaczny wzrost adhezji, co widać, porównując uzyskane wartości oceny wyglądu próbek poddanych badaniu na gorąco sklejenia paska i wyglądu próbki kontrolnej.

**P r z y k ł a d II.** Przykład ten przedstawia zastosowanie kleju według wynalazku do sklejanego kordu oponowego z gumą przy użyciu jednej kąpieli.

Skręcony poliestrowy kord oponowy, trójskrętny o numeracji ciężarowej 3440 denier, jak opisany w przykładzie I przepuszcza się przez kąpiel o składzie A i taki sam kord przepuszcza się przez kąpiel o składzie B. Składy Kąpiei poddano w tablicy II.

Całkowita ilość substancji stałej, osadzonej na kordzie wynosi 4,5–5%. Następnie kord sieciuje się w ciągu 90 sekund w temperaturze 198,9°C. Sporządza się podkładki, używając mieszanki podkładowej i adhezyjnej jak opisano w przykładzie I.

Ocenę wyglądu podano w tablicy III

Tablica III

| Ocena wyglądu |     |
|---------------|-----|
| A             | B   |
| 3,0           | 3,5 |

**P r z y k ł a d III.** Próbki trójskrętnego poliestrowego kordu oponowego o numeracji ciężarowej 3440 denier, opisanego w przykładzie I przepuszcza się przez pierwsze kąpiele o składach podanych w tablicy IV.

Z pierwszych kąpieli na kord nakłada się powłoka klejowa w ilości 1,5–1,75% wagowych w przeliczeniu na ciężar kordu. Kord sieciuje się w ciągu 40 sekund w temperaturze 210°C przy rozciągnięciu 0,2%. Próbki kordu przeprowadza się następnie przez drugą kąpiel o składzie podanym w przykładzie I, suszy i sieciuje w ciągu 90 sekund w temperaturze 198,9°C. Ilość substancji stałej nałożonej na kord wynosi 4–4,25% jego ciężaru. Wulkanizuje się próbne płytki, stosując mieszanki gumowe i sposób jak w przykładzie I. Płytki bada się, jak w przykładzie I, oceniając ich wygląd. Otrzymane wyniki podano w tablicy V.

Tablica V

| A   | B   | C   | D   |
|-----|-----|-----|-----|
| 2,0 | 4,6 | 5,0 | 5,0 |

Przykład IV. Przykład ten pokazuje zastosowanie kleju według wynalazku zawierającego dimer dwuizocyjanianu do sklejanie poliestrowego kordu oponowego z mieszanką gumową przy użyciu dwóch kąpiel.

Skręcony poliestrowy kord oponowy o charakterystyce podanej w przykładzie I przepuszcza się przez pierwszą kąpiel o następującym składzie:

Kąpiel I. Skład

1. 4,20 g Dimeru toluenodwuizocyjanianu (desmodur TT – Bayer)
2. 0,24 g dwuoktylosulfobursztynianu sodu (Aerosol OT)
3. 1,60 g żywicy epoksydowej Epon 812
4. 594,7 g  $H_2O$
5. 0,00113 moli octanu cynku na 1000 g roztworu

Kord sieciuje się w ciągu 43 sekund w temperaturze  $223,9^{\circ}C$  przy rozciąganiu o 0,5%, a następnie przepuszcza się go przez kąpiel II o składzie jak w przykładzie I, po czym suszy się go i sieciuje w ciągu 96 sekund w temperaturze  $215,6^{\circ}C$  przy relaksacji 1,25% i bada jak opisano w przykładzie I.

Ocena wyglądu próbki – 4,3. Próbką kontrolną, bez dodatku katalizującego metalu – 1,5.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Klej do łączenia wyrobów poliestrowych z wyrobami z mieszanek elastomerów, nakładany w ilości 2–30% wagowych, składający się z poliepoksydu zawierającego średnio w każdej cząsteczce dwie grupy epoksydowe, o temperaturze topnienia poniżej  $150^{\circ}C$ ; średnim ciężarze cząsteczkowym poniżej 3000 i równoważniku epoksydowym poniżej 2500, aromatycznego poliizocyjanianu o ogólnym wzorze  $Ar(NCO)_n$ ,  $[Ar(NCO)_n]_m$  lub  $Ar(NHCOX)_n$ , w którym Ar oznacza resztę organiczną zawierającą co najmniej jeden pierścień aromatyczny, X oznacza grupę aryloksylową, aryliotiolową, iminoksylową lub laktam-N-yłową a m i n oznaczają liczbę całkowitą równą co najmniej 2, przy czym stosunek wagowy poliepoksydu do poliizocyjanianu wynosi co najmniej 0,01–5,0 i stanowiących co najmniej 0,2–5% wagowych nakładanej powłoki oraz ciekłego nośnika i lateksu kauczukowego, zawierającego produkt reakcji fenolu z formaldehydem stanowiącego 1,8–25% wagowych nakładanej powłoki przy czym wspomniany lateks stanowi lateks kauczuku naturalnego, kauczuku butadienowo-styrenowego lub kauczuku butadienowo-winylopirydynowo-styrenowego, z n a m i e n n y t y m, że zawiera na 1000 g powłoki kleju 0,00001–0,010 moli związku zawierającego metal, wprowadzonego do kleju przed nałożeniem na wyrób poliestrowy, przy czym wspomniany metal stanowi sód, potas rubid, cez, stront, srebro, kadm, bar, cer, uran, tytan, wanad, chrom, cyna, antymon, magnez, żelazo, kobalt, nikiel, miedź, cynk, ołów, bizmut, wapń, lub cyrkon.

2. Klej według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera 0,00010–0,0040 moli związku kadmu na 1000 g powłoki kleju.

3. Klej według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera 0,00002–0,00189 moli związku miedzi na 1000 g powłoki kleju.

4. Klej według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera 0,00046–0,004 moli związku srebra na 1000 g, powłoki kleju.

5. Klej według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera 0,00002–0,00185 moli związku cynku na 1000 g powłoki kleju.

6. Klej według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera 0,00005–0,002 moli związku magnezu na 1000 g powłoki kleju.

7. Klej według zastr. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako związek kadmu zawiera azotan kadmu.

8. Klej według zastr. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako związek kadmu zawiera acetylocetonian kadmu.

9. Klej według zastr. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako związek kadmu zawiera chlorek kadmu.

10. Klej według zastr. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako związek kadmu zawiera stearynian kadmu.

11. Klej według zastr. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako związek kadmu zawiera octan kadmu.

12. Klej według zastr. 2, z n a m i e n n y t y m, jako związek kadmu zawiera siarczan kadmu.

13. Klej według zastr. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako związek kadmu zawiera węglan kadmu.

14. Klej według zastr. 3, z n a m i e n n y t y m, że jako związek miedzi zawiera azotan miedzi.

15. Klej według zastr. 3, z n a m i e n n y t y m, że jako związek miedzi zawiera acetyloacetonian miedzi.

16. Klej według zastr. 5, z n a m i e n n y t y m, że jako związek cynku zawiera octan cynku.

17. Klej według zastr. 5, z n a m i e n n y t y m, że jako związek cynku zawiera acetyloacetonian cynku.

18. Klej według zastr. 5, z n a m i e n n y t y m, że jako związek cynku zawiera stearynian cynku.

19. Klej według zastr. 5, z n a m i e n n y t y m, że jako związek cynku zawiera tlenek cynku.

20. Klej według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że jako związek cynku zawiera chlorek cynku.  
 21. Klej według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że jako związek cynku zawiera siarczan cynku.  
 22. Klej według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że jako związek cynku zawiera węglan cynku.

Tablica I

| Próbka<br>Nr | Stężenie związku<br>zawierającego metal | Wygląd              |        |
|--------------|-----------------------------------------|---------------------|--------|
|              |                                         | Próbka<br>kontrolna | Próbka |
| 1            | 0,00029-Ortotytanian czteroizopropylu   | 3,5                 | 4,5    |
| 2            | 0,00071 trisacetylooctan wanadu         | 3,5                 | 4,9    |
| 3            | 0,00071 acetyloacetonian chromu         | 3,5                 | 4,0    |
| 4            | 0,00051 Azotan bizmutu                  | 3,5                 | 5,0    |
| 5            | 0,00097 bis-acetyloacetonian niklu      | 3,5                 | 5,0    |
| 6            | 0,00297 chlorek potasu                  | 2,8                 | 4,3    |
| 7            | 0,00032 Azotan kadmu                    | 2,5                 | 4,7    |
| 8            | 0,00043 2-etylopentakarboksylan kobaltu | 2,5                 | 4,9    |
| 9            | 0,00084 Tlenek cynawy                   | 2,5                 | 4,5    |
| 10           | 0,00029 Maleinian dwubutylocynowy       | 2,5                 | 4,7    |
| 11           | 0,00038 o-fenylofenolan sodu            | 2,5                 | 4,8    |
| 12           | 0,00015 Oleinian cynawy                 | 2,5                 | 4,0    |
| 13           | 0,00023 Octan cynku                     | 2,5                 | 4,5    |
| 14           | 0,00046 Octan cynku                     | 2,5                 | 4,8    |
| 15           | 0,00091 Octan cynku                     | 2,5                 | 5,0    |
| 16           | 0,03640 Octan cynku                     | 2,5                 | 2,5    |
| 17           | 0,00016 Stearynian cynku                | 2,5                 | 4,4    |
| 18           | 0,00088 Acetyloacetonian cynku          | 2,5                 | 4,6    |
| 19           | 0,00014 Acetyloacetonian cynku          | 2,5                 | 5,0    |
| 20           | 0,00034 Azotan cynku                    | 2,5                 | 4,7    |
| 21           | 0,00020 Azotan uranylu                  | 2,5                 | 4,0    |
| 22           | 0,00035 Azotan manganawy                | 2,5                 | 4,4    |
| 23           | 0,00025 Acetyloacetonian cyrkonu        | 2,5                 | 4,3    |
| 24           | 0,00017 Tlenek bis-trójbutylocynowy     | 2,5                 | 4,5    |
| 25           | 0,00026 Octan ołowiu                    | 2,5                 | 4,2    |
| 26           | 0,00052 Octan żelazowy                  | 2,5                 | 3,8    |
| 27           | 0,00038 Acetyloacetonian miedzi         | 2,5                 | 3,8    |
| 28           | 0,00034 Azotan kobaltu                  | 2,5                 | 4,0    |
| 29           | 0,00135 Wodorotlenek wapnia             | 2,5                 | 3,5    |
| 30           | 0,00028 Acetyloacetonian żelazowy       | 2,5                 | 3,6    |
| 31           | 0,00246 Tlenek cynku                    | 2,5                 | 4,6    |
| 32           | 0,00040 Trójfluorek antymonu(awy)       | 2,5                 | 4,5    |
| 33           | 0,00114 Azotan rubidu                   | 2,0                 | 2,5    |
| 34           | 0,00092 Azotan srebra                   | 1,8                 | 4,3    |
| 35           | 0,00121 Octan strontu                   | 1,5                 | 2,0    |
| 36           | 0,00113 Azotan cezu                     | 1,2                 | 2,0    |
| 37           | 0,00114 Octan baru                      | 1,2                 | 4,0    |
| 38           | 0,00113 Azotan ceru                     | 1,2                 | 4,1    |

Tablica II

|                                                                              | A      | B       |
|------------------------------------------------------------------------------|--------|---------|
| Lateks winylopirydynowy (Pyratex)                                            | 100 g  | 100 g   |
| Wodorotlenek amonu                                                           | 2,5 g  | 2,5 g   |
| Produkt kondensacji rozorcyny z formaldehydem<br>(Koppers „Penacolate 2170”) | 9,0 g  | 9,0 g   |
| Formalina (37%)                                                              | 4,5 g  | 4,5 g   |
| Blokowany fenolem m-fenilenodwuwizocyjanian<br>(Hylene MP)                   | 3,6 g  | 3,6 g   |
| Żywica epoksydowa Epon 812                                                   | 1,5 g  | 1,5 g   |
| Dwuoktylosulfobursztynian sodu<br>(Aerosol OT)                               | 0,24 g | 0,24 g  |
| Woda                                                                         | 120 g  | 120 g   |
| Octan cynku                                                                  | —      | 0,048 g |

Tablica IV

|                                                            | A      | B       | C       | D       |
|------------------------------------------------------------|--------|---------|---------|---------|
| Blokowany fenolem m-fenilenodwuwizocyjanian<br>(Hylene MP) | 22,0 g | 22,0 g  | 22,0 g  | 22,0 g  |
| Dwuoktylosulfobursztynian sodu<br>(Aerosol OT)             | 1,5 g  | 1,5 g   | 1,5 g   | 1,5 g   |
| Żywica epoksydowa Epon 812                                 | 9,0 g  | 9,0 g   | 0,0 g   | 0,9 g   |
| Woda                                                       | 649 g  | 640 g   | 640 g   | 640 g   |
| Zn/OAc/2 (moli na 1000 g kąpiel)                           | —      | 0,00009 | 0,00450 | —       |
| Stearynian cynku                                           | —      | —       | —       | 0,00031 |