



(51) МПК  
*C09J 161/02* (2006.01)  
*C09J 183/06* (2006.01)  
*C09J 183/08* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2010140906/05, 06.10.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 06.10.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 06.10.2010

(43) Дата публикации заявки: 20.04.2012 Бюл. № 11

(45) Опубликовано: 20.12.2012 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2180675 C1, 20.03.2002. RU 23115796 C1, 27.01.2008. ЗЕФИРОВ Н.С. Химическая энциклопедия. - Большая российская энциклопедия, 1995, т.4, с.183, ст.383, абзац «Растворители». RU 2266943 C1, 27.12.2005. JP 2006206617 A, 10.08.2006. US 5041481 A, 20.08.1991.

Адрес для переписки:

413800, Саратовская обл., г.Балаково, ул.  
 Чапаева, 140, для ГОУ ВПО СГТУ

(72) Автор(ы):

Таганова Виктория Александровна (RU),  
 Горбань Виктор Иванович (RU),  
 Пичхидзе Сергей Яковлевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Саратовский государственный технический университет" (СГТУ) (RU)

**(54) АДГЕЗИВНЫЙ СОСТАВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к адгезионному составу для крепления фтористой резины к металлу. Адгезивный состав включает 3-аминопропилтриэтоксисилан, смолу на основе параформальдегида в моноэтанолаmine, этиловый спирт, деионизированную воду и дополнительно глицерин. Адгезивный состав

предназначен для обработки арматуры распылом с последующей сушкой арматуры при температуре 140-150°C при расходе адгезива 60-80 мл/м<sup>2</sup>. Адгезивный состав способен обеспечивать достаточную адгезивную прочность при низком содержании сухого остатка. 2 табл., 3 пр.

RU 2 470 055 C2

RU 2 470 055 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C09J 161/02* (2006.01)  
*C09J 183/06* (2006.01)  
*C09J 183/08* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010140906/05, 06.10.2010**

(24) Effective date for property rights:  
**06.10.2010**

Priority:

(22) Date of filing: **06.10.2010**

(43) Application published: **20.04.2012 Bull. 11**

(45) Date of publication: **20.12.2012 Bull. 35**

Mail address:

**413800, Saratovskaja obl., g.Balakovo, ul.  
Chapaeva, 140, dlja GOU VPO SGTU**

(72) Inventor(s):

**Taganova Viktorija Aleksandrovna (RU),  
Gorban' Viktor Ivanovich (RU),  
Pichkhidze Sergej Jakovlevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie  
vysshego professional'nogo obrazovanija  
"Saratovskij gosudarstvennyj tekhnicheskij  
universitet" (SGTU) (RU)**

**(54) ADHESIVE COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an adhesive composition for attaching fluorinated rubber to metal. The adhesive composition contains 3-aminopropyl triethoxy silane, paraformaldehyde-based resin in monoethanolamine, ethyl alcohol, deionised water and additionally glycerine. The

adhesive composition is meant for spray-treating fittings and then drying the fittings at temperature 140-150°C with adhesive consumption of 60-80 ml/m<sup>2</sup>.

EFFECT: adhesive composition is capable of providing sufficient adhesive strength with low content of dry residue.

2 tbl, 3 ex

RU 2 470 055 C2

RU 2 470 055 C2

Изобретение относится к разработке адгезивного состава для крепления резины к металлу во время вулканизации и может быть использовано в производстве резинотехнических изделий для автомобильной промышленности.

5 Известно использование карбофункциональных кремнийорганических производных, в частности 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9), для приготовления клеев и обработки поверхностей (Моцарев Г.В., Соболевский М.В., Розенберг В.Р. Карбофункциональные органосиланы и органосилоканы. М.: Химия, 1990. - с.124; Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А. Фторэластомеры. М: 10 Химия, 1988, с.180). Такие клеи, например Хемосил 512 и др., могут содержать смолы (резольные, фенольные), АГМ-9, растворитель (метилэтилкетон). Содержание воды в органическом растворителе - метилэтилкетоне (ТУ 6-09-782-76) лимитируется нормативным документом и не превышает 0,8 вес.%. Органический растворитель в 15 таких клеях является основным, вода - второстепенным. При разбавлении метилэтилкетона водой в таком клее существенно падает адгезивная прочность резины к металлу.

Известны водные клея фирмы Henkel XW 7484 и XW7856, представляющие собой водные дисперсии, коалесцирующие на поверхности разогретого металла в 20 монолитную пленку (Морозов Ю.В., Резниченко С.В. Последние достижения в области химии и технологии эластомеров - Международная конференция по каучуку и резине IRC'98, Каучук и резина, 1, 1999, с.46). Такие адгезивы сравнимы с системами, содержащими растворитель, хотя и несколько уступают им по прочности крепления 25 резины к металлу. Однако для крепления резин на основе каких эластомеров и какой их состав, данных нет (Байерсдорф Д. Крепление резин к металлу с помощью связующих систем "Хенкель". Каучук и резина, 6, 1996, с.3...7).

Известны клеи и адгезивы для крепления изделий из резины на основе акрилатных каучуков к металлическим поверхностям во время вулканизации: Хемосилы 350 и 360 30 (сухой остаток 38-42 и 42-45 вес.%, соответственно) фирмы Henkel, водоэмульсионный клей ВА-1 (ТУ 2294-330-12654617-95, сухой остаток не менее 12%).

В состав клеев Хемосил 350 и 360 (по аналогии с Хемосил 211) входят растворимые органические полимеры и диспергированные твердые вещества в органических 35 растворителях (этанол/этилацетате). Данный продукт входит в группу легковоспламеняемых веществ (Henkel K GaA, SPK 04/90).

Основными недостатками представленных адгезивов и клеев являются необходимость при их использовании применять различные растворители, разбавители (органические жидкости) и высокое содержание сухого остатка, который 40 представляет собой набор различных растворимых полимеров, диспергированных твердых веществ.

В состав водоэмульсионного клея ВА-1 входит фенольная водорастворимая смола, полимеры (полибутадиен) и диспергированные твердые вещества. Конкретный состав не приводится.

45 Известна также водная "Композиция в качестве клеевого подслоя для крепления резин к металлу при вулканизации или в качестве адгезива для горячего крепления резин на основе фторкаучуков и акрилатных каучуков", содержащая 3-аминопропилтриэтоксисилан, параформальдегид, моноэтаноламин, глицерин, 50 этиловый спирт, диметилловый эфир триэтиленгликоля (ТГМ-3), патент RU №2315796. Присутствие ТГМ-3 усложняет состав композиции, т.к. ТГМ-3 нерастворим в воде и всплывает на поверхность раствора.

Наиболее близким к заявляемому способу является адгезивный состав (Гольфарб

В.И., Ляпаева Н.А., Горбань В.И., Пичхидзе С.Я. Патент №2180675. Адгезивный состав, прототип), представляющий собой водный адгезив для фтористых резин, пригодный для крепления резины к металлической поверхности арматуры манжеты. Основным недостатком адгезива является недостаточно высокая адгезивная  
5 прочность.

Техническим результатом изобретения является достижение высокой адгезивной прочности крепления фтористых резин к металлической поверхности арматуры манжет путем нанесения водного адгезивного состава при низком содержании сухого  
10 остатка.

Указанный технический результат достигается путем использования в водном адгезивном составе из 3-аминопропилтриэтоксисилана, смолы на основе параформальдегида в моноэтанолаmine, этилового спирта, дополнительно глицерина.

Сущность изобретения состоит в использовании водного адгезивного состава, способного обеспечивать достаточную адгезивную прочность для крепления  
15 фтористой резины 420 (основа каучуки СКФ-26 и СКФ-26 ОНМ) к металлу арматуры манжет. Повышение адгезии находится в пределах 13...17% отн.

Предлагаемый адгезивный состав для крепления фтористой резины 420 (основа каучук СКФ-26) к металлическим поверхностям арматуры предназначен для  
20 обработки арматуры распылом с последующей сушкой арматуры при температуре 140-150°C при расходе адгезива 60-80 мл/м<sup>2</sup>. Базовый состав фтористой резины 420, близкий составу по а.с. №2199560, 27.02.2003, бюл. №6, включает, мас.ч.: сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом СКФ-26 - 66, сополимер  
25 винилиденфторида с гексафторпропиленом низкомолекулярный СКФ-26 ОНМ - 34, оксид магния - 5, гидроокись кальция - 6, технический углерод Т-900 - 30, бисфенол А - дифенилолпропан - 1,6, катализатор ТЭБАХ - триэтилбензиламмонийхлорид - 0,6, диспергатор - низкомолекулярный полиэтилен - 1.

30 Пример 1. Технология приготовления адгезивного состава

К 20 кг воды при перемешивании приливают смесь 659,4 г АГМ-9 ( $d=0,942$  г/см<sup>3</sup>), 20 г глицерина ( $d=1,260$  г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{20}=1,4740$ ) и 1134 г этилового спирта. После этого добавляют 117,2 г раствора ( $d=1,172$  г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{20}=1,4735$ ) параформальдегида в  
35 моноэтанолаmine. Моноэтаноламин (или 2-гидроксиэтиламин),  $d=1,022$  г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{22}=1,4539$ . Смесь перемешивают в течение 15 минут и оставляют при комнатной температуре на одни сутки. Адгезивный состав по данному примеру соответствует образцу №1, табл.1.

40 В итоге получают вязкую опалесцирующую жидкость, которую используют в качестве адгезивного состава. Нанесение адгезива на арматуру осуществляют путем распыления, нанесения кистью или окунанием с последующей сушкой при температуре 140...150°C.

45 Пример 2. Технология приготовления раствора параформальдегида в моноэтанолаmine

Раствор параформальдегида в моноэтанолаmine готовят отдельно смешением 1000 г (33,33 моль) параформальдегида в 1022 г (16,67 моль) моноэтаноламина. Растворение параформальдегида в моноэтанолаmine идет с выделением тепла.  
50 Поэтому параформальдегид прибавляют к моноэтаноламину порциями при перемешивании, не допуская подъема температуры выше 60...80°C. Процесс растворения занимает 6...7 часов.

Кроме растворения параформальдегида в моноэтанолаmine, по-видимому,

происходит образование следующих соединений:

$\text{CH}_2=\text{O}$ ,  $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}-((\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H})_2$ ,  $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ , о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии, ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3400...3420,  $\nu(\text{OH})$  - концевые гидроксильные группы; 2960, 2890,  $\nu(\text{C}-\text{H})$ ; 1640...1690,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  - амид I; 1600 -  $\delta(\text{C}-\text{H})$ ; 1030...1070,  $\nu(\text{NC}_3)$  - третичные аминогруппы:

$\text{CH}_2=\text{O}$ ,  $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}-((\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H})_2$ ,  $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ .

Пример 3. Оценка работоспособности адгезивного состава

Прочность связи резины из фтористой резины со стандартными металлическими образцами оценивалась согласно ТУ 38.105-823-88 "Детали резиновые для автомобилей ГАЗа, КамАЗа и других заводов". Норма по ТУ - не менее 25 кгс/см<sup>2</sup> для сальников.

Адгезивный состав наносится на арматуру распылом адгезива, сушкой при 140-150°C, расход адгезива составляет 60-80 мл/м<sup>2</sup>. Образцы адгезивных составов приведены в табл.1, прочностные характеристики - в табл.2.

Образцы испытанных адгезивных составов (% вес.)											
Компоненты	Прототип	Образец									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3-аминопропилтриэтоксисилан	3,50	3,01	3,00	4,00	3,50	2,00	5,00	3,05	3,08	3,20	4,50
Раствор параформальдегида в моноэтаноламине	0,40	0,53	0,20	0,60	0,40	1,00	0,70	0,60	0,20	0,60	0,20
Этиловый спирт	6,00	5,17	5,00	7,00	6,00	4,00	8,00	7,00	5,00	7,00	5,00
Глицерин	-	0,09	0,08	0,12	0,10	0,06	0,14	0,12	0,08	0,14	0,06
Деионизированная вода	90,10	91,20	91,72	88,28	90,00	92,94	86,16	89,23	91,64	89,06	90,24
Плотность раствора, г/см <sup>3</sup>	0,990	0,991	0,991	0,993	0,991	0,992	0,994	0,993	0,991	0,994	0,992

Физико-механические испытания адгезивных составов (среднее из 5 образцов)											
Образец	Прототип	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Адгезивная прочность, кгс/см <sup>2</sup>	40,2	45,8	46,4	45,7	47,2	41,8	42,6	45,9	46,2	41,0	41,2

Анализ представленных результатов свидетельствует о том, что оптимум концентраций глицерина находится в диапазоне 0,08...0,12 вес.%. Отклонения от оптимума в меньшую и большую сторону приводят к ухудшению адгезии. Апробация адгезивного состава для крепления резины к металлической поверхности арматуры проводилась на грибах и непосредственно на моторных сальниках автомобиля ВАЗ с достижением удовлетворительных результатов экспериментов.

#### Формула изобретения

Адгезивный состав для крепления фторсодержащей резины к металлу, включающий 3-аминопропилтриэтоксисилан, смолу на основе параформальдегида в моноэтаноламине, этиловый спирт и деионизированную воду, отличающийся тем, что он дополнительно содержит глицерин при следующем соотношении компонентов, вес.%:

	3-аминопропилтриэтоксисилан	3 - 4
	раствор параформальдегида в моноэтанолаmine	0,2 - 0,6
	глицерин	0,08 - 0,12
	этиловый спирт	5 - 7
5	деионизированная вода	остальное

10

15

20

25

30

35

40

45

50