



УКРАЇНА

(19) UA (11) 60994 (13) A
(51) 7 C08F20/44, C08L9/02, C09J9/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) АНАЕРОБНА КЛЕЙОВА КОМПОЗИЦІЯ

1

2

(21) 20021210310

(22) 19 12 2002

(24) 15 10 2003

(46) 15 10 2003, Бюл. № 10, 2003 р.

(72) Ємельянов Юрій Валентинович, Ващенко
Юрій Миколайович, Попоз Олексій Юрійович(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-
ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ(57) Анаеробна клейова композиція, яка містить
(мет)акриловий олігомер, (гідро)перекисний
ініціатор полімеризації, аміний прискорювач та
олігомерний каучук, яка відрізняється тим, що
вона складається з двох компонентів і містить як
олігомерний каучук бутадієн-нітрильний каучук з
кінцевими гідроксильними групами (СКН-8 ГТР), а
як аміний прискорювач -N, N'-дигліцидиланлін(епоксидну анілінову смолу ЕА) при такому
співвідношенні компонентів, мас ч

Компонент А

Метакриловий олігомер (α , ω -

диметакрилат(біс-

етиленгліколь)фталат (МГФ-1) 47,5-46,5

(Гідро)перекисний ініціатор поліме-
ризації (перекис бензоїлу) 4,0-4,5

Компонент Б

Аміний прискорювач N, N'-

дигліцидиланлін (епоксидна анілі-
нова смола ЕА) 39,5-38,5Олігомерний бутадієн-нітрильний
каучук з кінцевими гідроксильними
групами (СКН-8 ГТР) 9,0-10,5Винахід відноситься до складу анаеробних
клейових композицій і може бути застосованим у
машинобудівельній, електротехнічній, радіотехніч-
ній промисловості на автоматизованих лініях
складання радіоапаратуриВідомі анаеробні композиції, які складаються із
двох компонентів для підвищення життєздатності
систем, містятьКомпонент А диакрилат 1,6-гександіола, гі-
дроперекис третбутилу, ацетобутират целюлози,
тетраетиленглікольдиметакрилат, ненасичений
полієфір, три(ацетилацетонат)кобальтуКомпонент Б N-винилпіролідон, триетилентет-
раамін, тетраетиленглікольдиметакрилат, 2-
оксиетиленметакрилат, гідроперекис кумолу (па-
тент США №4104458, C08F124/00, 1979, патент
США №4158647, C08F220/20, 1978)Відомі також анаеробні герметизуючі компози-
ції, які містять (мас ч) ефір (мет)акрилової кисло-
ти - 100, ініціюючу добавку - 2,0-10,5, стабілізуючу
добавку - 0,01-0,50, полімерний наповнювач - 5-50,
неіонногенну поверхнево-активну речовину 0,5-20
(патент РФ №2036946, C09K3/10 Мурох А Ф,
Аронович Д А, Синеоков А П, Глотова В Ф, Гла-
дышев Ю И Анаэробная герметизирующая компо-
зиция 1995 06 09, ефір (мет)акрилової кислоти -100, ініціюючу добавку - 1,5-10,5, стабілізуючу до-
бавку - 0,01-0,50, полімерний наповнювач з розмі-
ром частинок не більше 100мкм - 5-50, неіонноген-
ну поверхнево-активну речовину 0,5-20 (патент РФ
№2036947, C09K3/10 Мурох А Ф, Аронович Д А,
Синеоков А П Анаэробная герметизирующая ком-
позиция 1995 06 09)Недоліками цих анаеробних композицій є зна-
чна жорсткість після затвердіння, що звужує сфе-
ри їх застосування, та порівняно невисока швид-
кість затвердіння, що не дозволяє їх
застосовувати, наприклад, на поточних лініях
складання радіоапаратуриНайбільш близькою до винаходу за технічною
суттю та досягаємым ефектом, є анаеробна ком-
позиція, яка містить (мас ч)

(мет)акриловий олігомер 100

змінний прискорювач 0,2-2,5

сульфідний прискорювач 0,2-2,5

(гідро)перекисний ініціатор 0,2-4,5

стабілізатор 0,002-0,200

олігомерний карбоксипвміс-
ний каучук 2-40

поверхнево-активну речовину 0,01-10,00

[патент РФ №1358390, C09K3/10, C08L67/06
Аронович Д А, Николаев Е Ю, Мурох А Ф, Сине-(13) A
(11) 60994
(19) UA

оков А.П., Микиров Г.С., Гуров А.А. Анаэробная герметизирующая композиция 1995 11 02] (прототип)

До суттєвих недоліків прототипу слід віднести низьку швидкість затвердіння при 20°C у початковий період та низьку еластичність

Задачею винаходу є удосконалення анаеробної клейової композиції з метою підвищення швидкості затвердіння композиції при 20°C у початковий період при одночасному підвищенні еластичності за рахунок участі нитрильних та гідроксильних груп каучуку у реакціях прискорення розкладання перекисного ініціатора полімеризації (мет)акрилового олигомера та його еластифікації, що дозволяє скоротити міжопераційні втрати при складанні, наприклад, радіоапаратури

Поставлена задача досягається тим, що відома анаеробна клейова композиція, яка містить (мет)акриловий олигомер, змінний прискорювач, (гідро)перекисний ініціатор полімеризації, олигомерний каучук, згідно винаходу складається з двох компонентів і містить у якості змінного прискорювача - N,N'-дигліцидиланлін (епоксидну англінову смолу ЕА), олигомерного каучука - бутадієн-нітрильний каучук з кінцевими гідроксильними групами (СКН-8 ГТР) при такому співвідношенні компонентів, мас ч

Компонент А

Метакриловий олигомер (α,ω -диметакрилат(біс-етилєнглїколь)фталат (МГФ-1) 47,5-46,5
(Гідро)перекисний ініціатор полімеризації (перекис бензолу) 4,0-4,5

Компонент Б

Амінний прискорювач N,N'-дигліцидиланлін (епоксидна англінова смола ЕА) 39,5-38,5
Олигомерний бутадієн-нітрильний каучук з кінцевими гідроксильними групами (СКН-8 ГТР) 9,0-10,5

Характеристика використаних компонентів наведена у таблиці 1

Суттєвою відзнакою даного винаходу є використання комбінації аміновмісної епоксидної смоли ЕА з олигомерним бутадієн-нітрильним каучуком з кінцевими гідроксильними групами СКН-8 ГТР, що призводить до підвищення швидкості затвердіння композицій за рахунок структури каучука, який містить активні гідроксильні та нитрильні групи, у поєднанні з адгезійно-активними епоксидними групами смоли ЕА

Анаеробні композиції готують за звичайною технологією шляхом змішування окремо компонентів складів А та Б при 20°C на протязі 10-15 хви-

лин. Потім на протязі 2-3 хвилин змішують компоненти А та Б у співвідношенні 1:1, наносять композиції товщиною 0,4-0,8 мм на зразки, які склеюють. Термін контакту (без тиску) металевих зразків, які склеюють, - 10 хвилин - 24 години. Металеві зразки знежирюють ацетоном (зразки з необробленою поверхнею), знежирюють та обробляють на піскоструйному апараті (зразки з обробленою поверхнею). Склеєні зразки випробують при відриві згідно ГОСТ 209-75

Приклад 1. Готують анаеробну клейову композицію на основі метакрилового олигомера МГФ-1, змінного та сульфїмїдного прискорювачів, гідроперикисного ініціатора, стабілізатора, поверхнево-активної речовини та олигомерного карбоксилвмісного каучука - таблиця 2, прототип

Приклади 2-10. Готують анаеробні клейові композиції, які складаються із компонентів А та Б, на основі (α,ω -диметакрилат(біс-етилєнглїколь)фталату МГФ-1, перекису бензолу, епоксидної англінової смоли ЕА та олигомерного бутадієн-нітрильного каучука з кінцевими гідроксильними групами СКН-8 ГТР

Склад анаеробних клейових композицій наведено у таблиці 2. Підсумковий вміст усіх компонентів складає 100,0 мас ч. Результати випробувань склеєних зразків наведені у таблиці 3

Дані таблиць 2, 3 свідчать, що запропонована анаеробна клейова композиція, яка містить 9,5-10,5 мас ч олигомерного бутадієн-нітрильного каучука з кінцевими гідроксильними групами СКН-8 ГТР у комбінації з епоксидною англіновою смолою ЕА, забезпечує підвищення швидкості затвердіння композицій у початковий період (10 хвилин) при одночасному підвищенні їх еластичності (відносно го подовження при розриві). При концентраціях СКН-8 ГТР та ЕА менших або більших, що заявляються, ефективність позитивного впливу компонентів зменшується. Оптимальними є концентрації олигомерного каучука СКН-8 ГТР - 9,5 мас ч, епоксидної англінової смоли ЕА - 39,0 мас ч

Таким чином, із наведених у таблиці 3 даних витикає, що застосування олигомерного бутадієн-нітрильного каучука з кінцевими гідроксильними групами СКН-8 ГТР та епоксидної англінової смоли ЕА у анаеробній клейовій композиції дозволяє скоротити термін початкового періоду при досягненні необхідної технологічної міцності з'єднань (не менше 1,0 МПа) в 3 рази

Запропонована анаеробна клейова композиція може використовуватись для герметизації металевих з'єднань при 20°C, рознімних різьбових та фланцевих з'єднань, ущільнення фланцевих з'єднань, складанні радіоапаратури на поточних лініях

Характеристика компонентів, які використовуються в анаеробних клейових композиціях

| Компоненти та їх хімічні формули | Марка | Стисла характеристика |
|--|-----------|--|
| α, ω -диметакрилат(біс-етилентгліколь)фталат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ | МГФ-1 | Рідина темного кольору, середньочислова молекулярна маса $M_n = 390$, кислотне число 0,6 мг КОН/г, число омилення 510,2 мг КОН/г, в'язкість по ВЗ-4 - 35 с |
| N, N' -дигліцидианілін - епоксидна анілінова смола $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$ | ЕА | Рідина жовтого кольору, середньочислова молекулярна маса $M_n = 250$, вміст епоксидних груп 34,0 мас.%, загального хлору - 0,50 мас.%, летючих - 0,60 мас.% |
| Олігомерний бутадиєн-нітрильний каучук з кінцевими гідроксильними групами $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{N})-\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\right]_n-\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})\right]_m-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}\equiv\text{N})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ | СКН-8 ГТР | В'язка рідина, середньочислова молекулярна маса $M_n=3000$, вміст акрилонітрилу 8,5 мас.%, вміст гідроксильних груп 1,22 мас.% |
| Перекис бензоїлу $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$ | Пербеніл | Білий порошок з температурою плавлення 104°C. Розчиняється в ацетоні, бензолі, хлороформі, етилацетаті |

Таблиця 2

Склад анаеробних клейових композицій

| Компоненти композицій | Концентрація компонентів, мас ч | | | | | | | | | |
|---|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| | Склад | | | | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Метакриловий олігомер МГФ-1 | 100,0 | 46,5 | 47,0 | 47,5 | 45,0 | 49,0 | 47,0 | 47,0 | 47,0 | 47,0 |
| Амінний прискорювач (N, N' -диметиланлін) | 2,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Сульфамідний прискорювач (о-бензосульфамід) | 2,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Гідроперекисний ініціатор (гідроперекис кумолу) | 4,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Стабізатор (гідрохінон) | 0,02 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Олігомерний карбоксилвмісний каучук (олігомерний бутадиєн-нітрильний каучук з кінцевими карбоксильними групами СКН-8 КТР) | 10,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Поверхнево-активна речовина (каціонат-7) | 1,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Перекис бензоїлу | - | 4,5 | 4,25 | 4,0 | 3,5 | 5,0 | 4,25 | 4,25 | 4,25 | 4,25 |
| Епоксидна анілінова смола ЕА | - | 38,5 | 39,0 | 39,5 | 37,0 | 41,0 | 41,0 | 37,0 | 48,75 | - |
| Олігомерний бутадиєн-нітрильний каучук з кінцевими гідроксильними групами СКН-8 ГТР | - | 10,5 | 9,75 | 9,0 | 14,5 | 5,0 | 7,75 | 11,75 | - | 48,75 |

Таблиця 3

Властивості анаеробних клейових композицій

| Властивості | Склад анаеробних клейових композицій | | | | | | | | | |
|---|--------------------------------------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Початкова в'язкість композиції при 20°C, Па·с | 8,0 | 9,9 | 9,6 | 9,4 | 8,8 | 9,3 | 9,4 | 9,7 | 2,3 | 14,0 |
| Опір відриву від сталі (Ст-3) при різному терміні контакту склеєних при 20°C зразків, МПа | | | | | | | | | | |
| 10хв | | | | | | | | | | |
| зразки з необробленою поверхнею | 0 | 1,0 | 1,1 | 1,0 | 0,5 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,4 | 0 |
| зразки з обробленою поверхнею | 0 | 1,3 | 1,4 | 1,2 | 0,7 | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 0,6 | 0 |
| 30хв | | | | | | | | | | |
| зразки з необробленою поверхнею | 1,1 | 2,1 | 2,2 | 2,0 | 1,6 | 1,8 | 1,7 | 1,6 | 1,3 | 0 |
| зразки з обробленою поверхнею | 1,6 | 2,6 | 2,7 | 2,6 | 2,0 | 2,2 | 2,1 | 2,0 | 1,7 | 0 |
| 60хв | | | | | | | | | | |
| зразки з необробленою поверхнею | 1,9 | 2,6 | 2,7 | 2,4 | 2,0 | 2,2 | 2,1 | 2,0 | 1,8 | 0 |
| зразки з обробленою поверхнею | 2,6 | 3,5 | 3,6 | 3,4 | 2,9 | 3,0 | 2,9 | 2,8 | 2,4 | 0 |
| 24 години | | | | | | | | | | |
| зразки з необробленою поверхнею | 4,3 | 4,7 | 4,8 | 4,6 | 3,8 | 4,4 | 4,3 | 4,2 | 3,8 | 0,1 |
| зразки з обробленою поверхнею | 5,4 | 5,9 | 6,0 | 5,8 | 4,9 | 5,4 | 5,4 | 5,3 | 4,9 | 0,2 |
| Опір відриву (МПа) від сталі (Ст-3) склеєних при 20°C зразків на протязі 24 годин при температурах, °C | | | | | | | | | | |
| 60° | | | | | | | | | | |
| зразки з необробленою поверхнею | 3,4 | 3,8 | 3,9 | 3,8 | 3,4 | 3,5 | 3,6 | 3,7 | 3,3 | од |
| зразки з обробленою поверхнею | 4,2 | 4,7 | 4,8 | 4,7 | 4,1 | 4,3 | 4,4 | 4,6 | 4,1 | 0,2 |
| 80° | | | | | | | | | | |
| зразки з необробленою поверхнею | 2,7 | 3,0 | 3,0 | 2,9 | 2,6 | 2,8 | 2,8 | 3,0 | 2,6 | 0,05 |
| зразки з обробленою поверхнею | 3,4 | 3,6 | 3,7 | 3,6 | 3,3 | 3,5 | 3,5 | 3,6 | 3,3 | 0,1 |
| Відносне подовження (%) при розриві склеєних при 20°C на протязі 24 годин сталених оброблених зразків (Ст-3) при температурах, °C | | | | | | | | | | |
| 20° | 2,5 | 8,0 | 9,0 | 10,0 | 9,0 | 6,0 | 6,0 | 8,0 | 2,5 | 12,0 |
| 60° | 2,0 | 7,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 5,0 | 5,0 | 7,0 | 2,0 | 11,0 |
| 80° | 1,5 | 6,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 4,0 | 4,0 | 6,0 | 1,5 | 10,0 |
| Опір відриву (МПа) склеєних при 20°C на протязі 24 годин металевих зразків | | | | | | | | | | |
| мідь | | | | | | | | | | |
| зразки з необробленою поверхнею | 4,0 | 4,5 | 4,6 | 4,5 | 3,6 | 4,2 | 4,1 | 4,0 | 3,6 | 0,1 |
| зразки з обробленою поверхнею | 5,2 | 5,7 | 5,8 | 5,7 | 4,7 | 5,2 | 5,2 | 5,1 | 4,8 | 0,2 |
| алюміній | | | | | | | | | | |
| зразки з необробленою поверхнею | 3,8 | 4,2 | 4,4 | 4,2 | 3,4 | 3,8 | 3,8 | 3,7 | 3,4 | 0,1 |
| зразки з обробленою поверхнею | 4,8 | 5,4 | 5,5 | 5,4 | 4,4 | 4,8 | 4,7 | 4,6 | 4,5 | 0,2 |