

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145646 B



- (21) Ansøgning nr. 1779/76 (51) Int.Cl.<sup>3</sup> C 09 J 3/14  
(22) Indleveringsdag 20. apr. 1976  
(24) Løbedag 20. apr. 1976  
(41) Alm. tilgængelig 22. okt. 1976  
(44) Fremlagt 10. jan. 1983  
(86) International ansøgning nr. -  
(86) International indleveringsdag -  
(85) Videreførelsesdag -  
(62) Stamansøgning nr. -  
(30) Prioritet 21. apr. 1975, 48488/75, JP  
  
(71) Ansøger THREE BOND CO. LTD., Tokyo, JP.  
  
(72) Opfinder Tsutomu Saito, JP.  
  
(74) Fuldmægtig Internationalt Patent-Bureau.  

---

  
(54) Anaerobt acrylatklæbemiddel.

Opfindelsen angår et anaerobt klæbemiddel omfattende en anaerobt polymeriserbar acrylestermonomer og et organisk peroxid, hvilket middel har fremragende klæbeevne.

Et anaerobt klæbemiddel forbliver sædvanligvis i flydende tilstand, når det er i kontakt med luft eller oxygen, medens det hurtigt hårdner ved polymerisation ved udelukkelse af luft eller oxygen og finder derfor udbredt anvendelse som tætnings- og fastgørelsesmateriale, som f.eks. til at hindre løsning af bolte og møtrikker, som klæbemidler til sammenbinding af dele af lejer eller af remskiver, og som tætningsmidler for væsker eller gasser med stort tryk eller høj temperatur.

Når et sådant materiale anvendes til hindring af løsning af bolte og møtrikker kan det f.eks. ske på følgende måde. Først overtrækkes gevinddelene af boltene og møtrikkerne med midlet (på dette stadium er midlet i flydende tilstand,

DK 145646 B

da det er i kontakt med luften), og derpå tilspændes de pågældende dele.

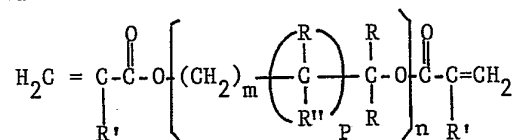
Som følge heraf vil gevinddelene udelukkes for luftens adgang, og midlet, der er påført gevindet, vil hurtigt hærdes ved polymerisation. Derfor vil midlet hindre boltene og møtrikkerne i at løsnes og vil endvidere tætne mellemrummet mellem boltene og møtrikkerne. Det anvendes også som sammenføjnings- og tætningsmateriale for til hinanden svarende dele på lignende måde som beskrevet ovenfor.

Hidtil har man kendt forskellige slags anaerobe polymeriserbare midler.

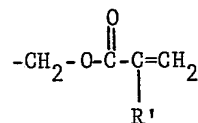
Nogle af disse er angivet nedenfor.

(1) Klæbemidler omfattende som hovedbestanddel en blanding af 2-hydroxyethylmethacrylat og organiske peroxider.

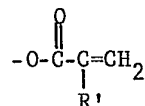
(2) Klæbemidler omfattende som hovedbestanddel en blanding af anaerobt polymeriserbar monomer med nedenstående almene formel, sammen med organiske peroxider,



i hvilken formel R betegner hydrogen, en lavere alkylgruppe med fra 1-4 carbonatomer, en hydroxylalkylgruppe med 1-4 carbonatomer eller

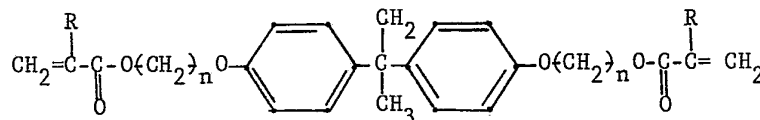


R' betegner hydrogen, halogen eller lavere alkyl med 1-4 carbonatomer, R'' betegner hydrogen, OH eller



m betegner et helt tal, som mindst er 1, f.eks. fra 1-8, eller fra 1-4, n betegner et helt tal større end 1, f.eks. fra 1-20 eller mere, og P betegner 0 eller 1.

(3) Klæbemidler omfattende en blanding af en forbindelse med nedenstående almene formel og organiske peroxider.

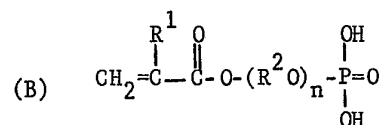
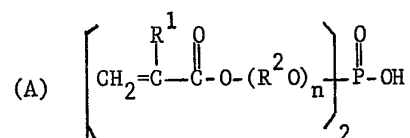


hvori R betegner hydrogen, methyl eller ethyl, og n betegner et helt tal fra 1-8.

Samtlige disse klæbemidler har imidlertid en ret ringe klæbeevne, specielt mangler de modstandsdygtighed mod tryk-forskydningskræfter og træk-forskydningskræfter.

Det er derfor ved opfindelsen tilsigtet at tilvejebringe et anaerobt klæbemiddel med forbedret klæbeevne, specielt en forøget modstandsdygtighed mod tryk-forskydningskræfter og træk-forskydningskræfter, til afhjælpning af ulemperne ved de eksisterende materialer.

Det tilsigtede opnås ved et anaerobt klæbemiddel omfattende en anaerob polymeriserbar acrylestermonomer og et organisk peroxid, hvilket klæbemiddel er ejendommeligt ved, at det indeholder 0,05-20 vægt% beregnet på vægten af monomeren af mindst en phosphorforbindelse med en af nedenstående almene formler (A) eller (B)



hvor  $\text{R}^1$  betegner H,  $\text{CH}_3$  eller  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2$  betegner  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4-$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_6-$  eller  $-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ , og n betegner et helt tal fra 1-10.

Et anaerobt klæbemiddel ifølge opfindelsen kan fremstilles ved at tilsætte ovennævnte phosphorforbindelser (A) eller (B) til en blanding af anaerobtpolymeriserbar acrylestermonomer og et organisk peroxid efterfulgt af blanding til opnåelse af homogenitet.

De nævnte anaerobt polymeriserbare acrylestere kan være vilkårlige af disse kendte forbindelser. Nogle eksempler angives nedenfor.

(1) Monomere med den almene formel I



hvor  $\text{R}^1$  betegner hydrogen eller alkylgrupper med fra 1-4 carbonatomer,  $\text{R}^2$  betegner  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  eller  $-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ , i hver af hvilke hydrogenatomer er afgået

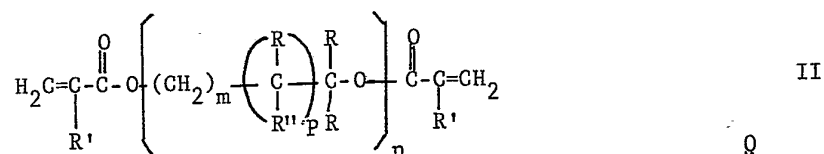
i arbitrære stillinger til dannelse af bindinger til sammenknytning med OH-grupper, og n betegner et helt tal fra 1-3.

Eksempler på monomere med den almene formel I er følgende:

2-hydroxyethylmethacrylat, 1-hydroxyethylmethacrylat, 2-hydroxypropylmethacrylat, 1-hydroxypropylmethacrylat, 1,2-dihydroxyethylmethacrylat, 1,2,3-trihydroxypropylmethacrylat og 2-hydroxyacrylat.

Monomererne med ovenstående almene formel kan være reaktionsprodukter af isocyanat.

(2) Monomere med den almene formel

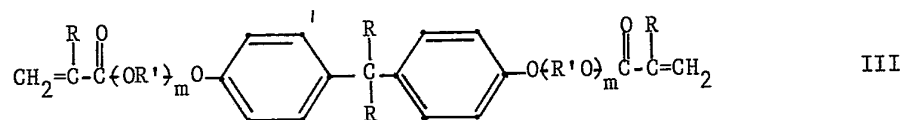


hvor R betegner hydrogen,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$  eller  $-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{R}'}{\text{C}}=\text{CH}_2$ , R' betegner hydrogen, chlor, methyl eller ethyl, R'' betegner hydrogen,  $-\text{OH}$  eller

$-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{R}'}{\text{C}}=\text{CH}_2$ , m betegner et helt fra 1-8, n betegner et helt tal fra 1-20 og P betegner 0 eller 1.

Forbindelser med formlen II kan f.eks. være di-ethylenglycol-dimethacrylat, triethylenglycol-diacrylat, tri-ethylen-glycol-di-methacrylat, tetraethylen-glycol-di-methacrylat, 1,2-propylen-glycol-di-methacrylat, di-propylen-glycol-di-methacrylat, polyethylen-glycol-di-methacrylat, di-(penta-methylen-glycol)-di-methacrylat, tetra-ethylen-glycol-di-acrylat, tetra-ethylen-glycol-di-(chlor-acrylat), di-glycerol-di-acrylat, glycol-tri-methacrylat, tri-methylol-propan-tri-methacrylat eller di-glycerol-tetra-methacrylat.

(3) Monomere med den almene formel



hvor R betegner hydrogen eller alkyl med fra 1-4 carbonatomer, R' betegner alkylen med fra 2-4 carbonatomer, og m betegner et helt tal fra 2-8.

Som eksempler på monomere med den almene formel III kan nævnes 2,2-bis-(4-methacryloxy-diethoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-(4-methacryloxy-tri-ethoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-(4-methacryloxy-tetra-ethoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-(4-methacryloxy-penta-ethoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-(4-methacryloxy-hexa-ethoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-(4-methacryloxy-hepta-ethoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-(4-methacryloxy-octa-ethoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-(4-methacryloxy-di-propoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-(4-methacryloxy-tri-propoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-(4-methacryloxy-octa-propoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-(4-methacryloxy-di-butoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-(4-methacryloxy-tri-butoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-(4-methacryloxy-octa-butoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-(4-acryloxy-di-ethoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-(4-acryloxy-di-butoxy-phenyl)-propan, 2-(4-methacryloxy-di-ethoxy-phenyl)-2-(4-methacryloxy-tri-ethoxy-phenyl)-propan, 2-(4-methacryloxy-di-propoxy-phenyl)-

2(4-methacryloxy-tri-ethoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-(4- $\alpha$ -ethyl-acryloxy-di-ethoxy-phenyl)-propan, 2,2-bis-( $\alpha$ -propyl-acryloxy-di-ethoxy-phenyl)-propan, 2-(4- $\alpha$ -ethyl-acryloxy-di-ethoxy-phenyl)-2(4-methacryloxy-di-ethoxy-phenyl)-propan.

Disse monomere er fortrinsvis rene, men de kan også anvendes i teknisk kvalitet indeholdende meget små mængder inhibitorer, stabilisatorer etc.

Ifølge opfindelsen kan monomererne anvendes enkeltvis eller i blandinger af to eller flere.

De organiske peroxider, som anvendes ifølge opfindelsen virker som polymerisationsinitiatorer og kan f.eks. være benzoylperoxid, methylethylketonperoxid, cyclohexanonperoxid, cumenhydroperoxid, di-tert.-butylperoxid, lauroylperoxid, di-cumylperoxid etc.

Disse peroxider anvendes i en passende mængde.

Endvidere kan der ved udøvelse af opfindelsen som polymerisationsinitiator anvendes en kombination af n-dodecylmercaptan og O-sulfo-benzoesyreimid i stedet for de organiske peroxider.

Det vigtigste og mest fordelagtige træk ved opfindelsen består som nævnt ovenfor i anvendelse af phosphorforbindelserne (A) og (B) enkeltvis eller i kombination.

Som eksempler på forbindelser med formlen (A) kan nævnes bis-(2-hydroxyethyl-methacrylat)-hydrogenphosphat (handelsnavn "J P A 514" fremstillet af JOHOKU CHEMICAL CO., LTD., Japan), og som eksempel på en forbindelse med formlen (B) kan nævnes 2-hydroxy-ethyl-methacrylat-hydrogenphosphat (handelsnavn "J P A 515" fremstillet af JOHOKU CHEMICAL CO., LTD., Japan).

Disse phosphorforbindelser (A) eller (B) tilsættes i en mængde på 0,05-20 vægt% og mere foretrukket i en mængde på 0,1-10 vægt% beregnet på vægten af monomeren.

I tilfælde af at denne tilsætning er mindre end 0,05 vægt%, er det ikke muligt at opnå de ønskede fordele ved opfindelsen.

Hvis der tilsættes et overskud, vil phosphorforbindelserne fælde ud i midlet som et uopløseligt materiale, og derfor er den foretrukne tilsætning så lille som mulig, men afhænger af arten af monomer, som anvendes.

Endvidere kan det omhandlede middel indeholde en passende mængde polymeriseringsacceleratorer. Disse polymeriseringsacceleratorer kan være ortho-sulfo-benzoesyreimid, 1,2,3,4-tetrahydro-quinolin eller triethylamin, og de kan tilsættes i mængder på fra 0,2-2 vægtdele for ortho-sulfo-benzoesyreimid, fra 0,1 til 1 vægtdele for 1,2,3,4-tetrahydroquinolin og fra 0,1 til 1 vægtdele for triethylamin pr. 100 vægtdele monomerblanding.

Derfor vil de omhandlede midler hærdes anaerobt ved polymerisation, og de udviser en fremragende klæbestyrke, specielt i forbindelse med trykforskydningskræfter og trækforskydningskræfter.

Opfindelsen illustreres nærmere ved hjælp af nedenstående eksempler.

#### Eksempler 1-5

En anaerobt polymerisabel monomer, en phosphorforbindelse, et organisk peroxid og en accelerator blev blandet i det i tabel 1 anførte forhold til opnåelse af en homogen blanding af prøverne henholdsvis 1a, 1b, 1c, 1d, 2a, 2b, 2c, 2d, 3a, 3b, 3c, 3d, 4a, 4b, 4c, 4d, 5a, 5b, 5c, 5d.

Derpå blev hver af disse blandinger prøvet for at måle styrken ved sluttende trykforskydning "fitting-compressive-shear" og ved trækforskydning. Resultaterne er angivet i tabel 1. Målingerne blev udført under følgende betingelser. Tryk-forskydningsstyrke ("fitting-compressing-shearing adhesive force").

Hvert af midlerne blev påført på indervæggen af ringen eller på akslen af nedennævnte prøveemner (begge former for påføring er tilladelige). Akslen blev indsat i ringen, således at den passede heri, og det samlede prøvestykke blev henstillet i en temperatur på 120°C i 1 time til anaerob hærkning af det påførte middel ved polymerisation. Det således hærkede emne blev udsat for tryk under de nedenfor anførte betingelser til måling af den i overskriften nævnte styrke.

Prøvemaskine: "Tensilon" (fremstillet af Toyo Sokki Co., Ltd., Japan).

Sammentrykningshastighed: 10 mm/min.

Klæbeareal: 2,8 cm<sup>2</sup>.

Prøvestykke: ring -længde: 15 mm

ydre diameter: 15 mm

indre diameter: 6,02 mm

aksel:længde: 50 mm, diameter: 6 mm.

Trækforskydningsklæbestyrke.

Hvert af midlerne blev påført på det nedennævnte prøvestykke, og de således overtrukne prøvestykker blev henstillet ved 120°C i 1 time til hærkning. De hærkede prøvestykker blev underkastet en trækforskydningsprøve til måling af trækforskydningsklæbestyrken.

Prøvemaskine: "Tensilon" (fremstillet af Toyo Sokki Co., Ltd., Japan).

Træk-hastighed: 10 mm /min.

Klæbeareal: 2,5 cm<sup>2</sup>.

Prøvestykke: Japan Industrial Standard (J I S) G 3141, 1,0 x 25 x 100 mm  
koldvalsestålplade.

Tabel 1

Bestanddele	Eksempel nr.		1				2				3			
	1a	1b	1c	1d	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d		
Anaerobt polymeriserbare monomere	100	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-		
					100	100	100	100	-	-	-	-		
	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100		
	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100		
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Phosphorforbindelser	-	0,2	0,4	-	-	0,2	0,4	-	-	0,2	0,4	-		
	-	0,2	-	0,4	-	0,2	-	0,4	-	0,2	-	0,4		
Organiske peroxider	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
Acceleratorer	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-		
	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5		
Resultater	140	348	348	347	80	150	140	141	280	350	345	351		
	38,9	114	115	115	22,3	56,0	55,0	55,5	59	110	108	116		

Tabel 1 (fortsat)

Bestanddele	Eksempel nr.		4				5			
	Prøve nr.		4a	4b	4c	4d	5a	5b	5c	5d
Anaerobt polymeriserbare monomere		2,2-bis-(4-methacryloxy-diethoxy-phenyl)propan Trimethylol-propan-trimethacrylat 2-hydroxyethyl-methacrylat Tetra-ethylen-glycol-dimethacrylat	80	80	80	80	-	-	-	-
Phosphorforbindelser		Bis-(2-hydroxyethyl-methacrylat)-hydrogenphosphat (JPA 514) 2-hydroxyethyl-methacrylatsyrephosphat (JPA 515) Cumenhydroperoxid	-	0,2	0,4	-	-	0,2	0,4	-
Organiske peroxider			2	2	2	2	2	2	2	2
Acceleratorer		Ortho-sulfo-benzimid 1,2,3,4-tetra-hydro-quinolin Triethylamin	1	1	1	1	1	1	1	1
Resultater		Trykforskydningsklæbestyrke Trækforskydningsklæbestyrke	260	510	505	520	190	341	340	341
			40	211	210	220	35	160	160	163

Talangivelserne, som vedrører midlernes sammensætning, angiver vægt%, og tallene, som vedrører de opnåede resultater angiver kg/cm<sup>2</sup>.

Det fremgår af tabel 1, at hver af prøverne 1b, 1c, 1d, 2b, 2c, 2d, 3b, 3c, 3d, 4b, 4c, 4d, 5b, 5c og 5d, til hvilke der var sat phosphorforbindelse (samt lige disse prøver svarer til midler ifølge opfindelsen), var fremragende såvel hvad angår den ovenfor definerede trykforskydningsklæbestyrke som trækforskydningsklæbestyrken, sammenlignet med alle prøverne 1a, 2a, 3a, 4a og 5a, til hvilke der ikke var sat de pågældende phosphorforbindelser, og som svarede til den kendte teknik.

Det fremgår således, at midlerne ifølge opfindelsen har en særdeles tilfredsstillende klæbestyrke.

#### Eksempel 6

100 dele tetra-ethylenglycoldimethacrylat som anaerobt polymeriserbar monomer, 2 dele cumenhydroperoxid som organisk peroxid og bis-(2-hydroethyl-methacrylat)-hydrogenphosphat "(J P A 515)" og 2-hydroxyethyl-methacrylat-hydrogenphosphat "(J P A 515)" som phosphorforbindelser blev blandet homogent i de forhold, der er angivet i tabel 2 til opnåelse af sammensætningerne angivet for prøverne 1-20.

Derpå blev hvert af disse midler prøvet til måling af klæbestyrken ved trykforskydnings og trækforskydning. Resultaterne er anført i tabel 2. Målingerne blev udført på lignende måde som nævnt ovenfor.

Tabel 2

Prøve nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Phosphorforbindelser	0,01	-	0,03	0,05	0,07	0,1	0,3	-	0,3	-
	0,01	0,02	0,02	-	0,03	-	0,2	0,5	0,7	1,0
Resultater	191	186	285	286	350	355	340	341	341	340
	38	36	151	150	161	163	165	165	165	162

Tabel 2 (fortsat)

Prøve nr.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Phosphorforbindelser										
Bis-(2-hydroxyethyl-methacrylat)-hydrogenphosphat (JPA 514)	3	5	5	10	10	15	10	-	20	-
2-hydroxy-ethyl-methacrylat-hydrogenphosphat (JPA 515)	2	-	5	-	5	-	10	20	5	25
Resultater										
Trykforskydningsklæbestyrke	351	340	351	410	380	390	410	340	351	358
Trækforskydningsklæbestyrke	161	165	163	163	163	161	163	160	163	165

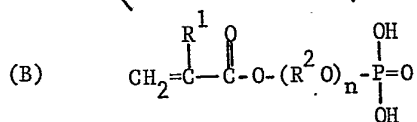
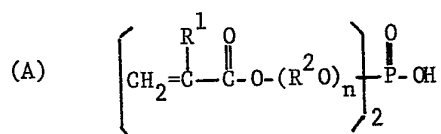
Talangivelsen vedrørende mængden af phosphorforbindelse angiver vægt% i forhold til monomeren, medens talangivelserne vedrørende klæbestyrken angiver  $\text{kg/cm}^2$ .

Det fremgår af tabel 2, at tilsætningen af phosphorforbindelser skal andrage mindst 0,05 vægt% i forhold til vægten af monomer. Når tilsætningen er mindre end denne værdi, fås der en væsentligt svagere klæbestyrke, se eksemplerne 1 og 2.

Endvidere fremgår det af tabel 2, at samtlige prøver indeholdende phosphorforbindelserne udviser fremragende egenskaber såvel ved enkeltvis anvendelse af "J P A 514" eller "J P A 515" eller ved kombination af disse.

#### P A T E N T K R A V

1. Anaerobt klæbemiddel omfattende en anaerobt polymeriserbar acryl-estermonomer og et organisk peroxid, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 0,05-20 vægt%, beregnet på vægten af monomeren, af mindst en phosphorforbindelse med en af nedenstående almene formler (A) eller (B)



hvor  $R^1$  betegner H,  $CH_3$  eller  $C_2H_5$ ,  $R^2$  betegner  $-CH_2-$ ,  $C_2H_4-$ ,  $-C_3H_6-$  eller  $-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-$ , og n betegner et helt tal fra 1-10.

2. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske peroxid er cumenhydroperoxid.

3. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at phosphorforbindelsen med den almene formel (A) er bis-(2-hydroxyethyl-methacrylat)-hydrogenphosphat.

4. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at phosphorforbindelsen med den almene formel (B) er 2-hydroxyethyl-methacrylat-hydrogenphosphat.

5. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at phosphorforbindelsen er tilsat i en mængde på fra 0,1 til 10 vægt%.

Fremdragne publikationer: