



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 225 425** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁷ **C 09 J 9/02//C 09 D 5/23, C 09 K 3/10**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ
ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2002131146/04 , 20.11.2002

(24) Дата начала действия патента: 20.11.2002

(46) Дата публикации: 10.03.2004

(56) Ссылки: WO 0034404 A1, 15.06.2000. EP 0424132 A2, 24.04.1991. SU 594157, 25.02.1978. SU 763427, 15.09.1980. RU 2090585 C1, 20.09.1997.

(98) Адрес для переписки:
113114, Москва, Дербеневская наб., 7/3,
оф.303, ООО "Перспективные магнитные
технологии и консультации"

(72) Изобретатель: Тишин А.М.,
Сидоров С.Н., Спичкин Ю.И.

(73) Патентообладатель:
Общество с ограниченной
ответственностью "Перспективные
магнитные технологии и консультации"

(54) **АДГЕЗИВНАЯ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

(57) Реферат:

Предлагаемое изобретение относится к технологии получения различных адгезивных композиций (клеев, компаундов, герметиков), обладающих магнитными свойствами, и может найти применение в различных областях промышленности, в том числе при монтаже различных магнитных систем, электромагнитных исполнительных устройств и создании покрытий, способных поглощать электромагнитное излучение. Композиция содержит связующее - термоактивный или термопластичный адгезив на основе эпоксидной смолы, фенолформальдегидной смолы, перхлорированной смолы, кремнийорганической смолы, бутадиенакрилонитрильного каучука,

акриловой смолы; частицы магнитного материала (размером 1-1000 нм), стабилизированные поверхностно-активным веществом; технический углерод с размером частиц 0,2-0,3 мкм. При необходимости композиция может содержать пигмент, пластификатор. Композиция обладает стабильностью при хранении, хорошими адгезионными свойствами к различным поверхностям (металл, стекло, керамика, бетон, пластмассы), повышенными магнитными характеристиками. Полученный на ее основе магнитный материал может обеспечивать коэффициент поглощения электромагнитного поля не менее 30 дБ в диапазоне частот 100 кГц - 2 ГГц, 1 з. п. ф-лы.

RU 2 225 425 C1

RU 2 225 425 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 225 425** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁷ **C 09 J 9/02//C 09 D 5/23, C 09
K 3/10**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2002131146/04 ,
20.11.2002

(24) Effective date for property rights: 20.11.2002

(46) Date of publication: 10.03.2004

(98) Mail address:
113114, Moskva, Derbenevskaja nab.,
7/3, of.303, OOO "Perspektivnye
magnitnye tekhnologii i konsul'tatsii"

(72) Inventor: Tishin A.M.,
Sidorov S.N., Spichkin Ju.I.

(73) Proprietor:
Obshchestvo s ogranichennoj
otvetstvennost'ju "Perspektivnye
magnitnye tekhnologii i konsul'tatsii"

(54) **ADHESIVE POLYMER COMPOSITION POSSESSING MAGNETIC PROPERTIES**

(57) Abstract:

FIELD: production of various adhesive compositions (glues, compounds, sealants) possessing magnetic properties; mounting of various magnetic systems, electromagnetic actuators; application of coats absorbing electromagnetic radiation. SUBSTANCE: proposed composition contains binder-thermosetting or thermoplastic adhesive on base of epoxy resin, phenol formaldehyde resin, vinyl perchloride resin, silicon organic resin, acryl nitrile-butadiene rubber and acryl resin, as well as particles of magnetic material, 1 to

1000 nm in size which are stabilized by surfactant and commercial carbon at size of particles 0.2-0.3 mcm. If necessary, composition may contain pigment and plasticizing agent. Composition possess stability at storage, good adhesive properties to various surfaces (metal, glass, ceramics, concrete, plastics) and improved magnetic characteristics. Magnetic material made on its base ensures electromagnetic field absorption coefficient no less than 30 dB with range of frequencies from 100 kHz to 2 HHz. EFFECT: enhanced efficiency. 2 cl, 9 ex

RU 2 2 2 5 4 2 5 C 1

RU ? 2 2 5 4 2 5 C 1

Изобретение относится к технологии получения различных адгезивных композиций (клеев, герметиков, компаундов, составов для покрытий), которые обладают магнитными свойствами и могут найти широкое применение в электронной и радиоэлектронной промышленности, приборостроении, авиации, строительстве, при изготовлении и ремонте бытовой техники.

В частности, адгезивная композиция с магнитными свойствами может быть использована при ремонте и монтаже устройств энергоснабжения, электрических машин, аппаратов управления, например, для склеивания сердечников катушек, дросселей, трансформаторов, электромагнитов и акустических систем, при изготовлении магнитопроводов, а также в качестве материалов (клеев, компаундов, покрытий), поглощающих электромагнитное излучение и т.д.

Известен ферромагнитный клей, содержащий эпоксидную диановую смолу, отвердитель (триэтанолламин), дибутилфталат и карбонильное железо [Хрулев В.М. Синтетические клеи и мастики. - М.: Высшая школа, 1970, с.350]. Однако ввиду того что частицы входящего в его состав наполнителя (карбонильного железа) имеют достаточно большой размер (около 3-4 мкм), данный клей имеет недостаточную магнитную проницаемость и не удовлетворяет повышенным требованиям к материалам такого назначения. Известна ферромагнитная краска, содержащая олифу или лак на основе синтетического полимера (30-40 мас.%) и керамическое карбонильное железо или феррит помола от 30 до 80 мкм (60-70 мас.%) [RU 2090585, 20.09.97]. Однако эта ферромагнитная краска предназначена только для покрытия учебных досок. Известен клеящий компаунд специального назначения, применяемый, в частности, в тепло- и электронной технике при изготовлении пленочных микросхем, содержащий эпоксидную смолу диановую (20-60 мас.%), канифоль (13-45 мас.%) и остальное - порошкообразный теплопроводный наполнитель (медь, вольфрам, алюминий, окись бериллия, окись алюминия) с размером частиц 0,2-35 мкм [SU 763427, С 09 J 9/00, 15.09.1980]. Однако данный клеящий компаунд хотя и имеет хорошую теплопроводность и электропроводность, не обладает всем необходимым комплексом магнитных свойств, определяющих возможность его использования в качестве магнитных материалов широкого назначения. Известен способ склеивания ферромагнитных пластин (при изготовлении магнитопроводов) с помощью различных клеев (фенольно-поливинил-ацетатные, эпоксидные), при котором после нанесения клея на склеиваемые поверхности осуществляют последующую обработку в постоянном магнитном поле 1100-1350 Э [SU 594157, С 09 J 5/08, 25.02.1978]. Однако этот способ технологически сложен и имеет ограниченное назначение. Известен адгезив, поглощающий микроволновое излучение, содержащий рассеивающие частицы с размером 0,1-150 мкм (в виде волокон, чешуек и т.д.), диспергированные в полимерном диэлектрическом материале, например терморезистивном или термoplastичном адгезиве (полиамидном,

этилен-винилацетатном). В качестве рассеивающих частиц адгезив содержит материал, выбранный из группы, включающей в себя хром, алюминий, медь, титан, нитрид титана, железо, никель, углерод, магнитные металлические волокна [EP 0424132, С 09 J 9/00, 24.04.1991]. Адгезив поглощает излучение $\geq 0,252$ ккал при частоте $\sim 2-20$ ГГц.

Наиболее близким по технической сущности к заявленному изобретению является адгезионная композиция, содержащая клеевое связующее (полиамидное, полиакрилаты, полиметакрилаты, полиуретаны, полиэферы сложные, полиэтилен, сополимер этилена с винилацетатом) и магнитные наночастицы с размером 1-1000 нм. Адгезионная композиция может быть в виде органической или водной дисперсии и может дополнительно содержать различные целевые добавки, такие как стабилизаторы и антиоксиданты, пигменты, эмульгаторы. Наночастицы могут состоять из парамагнитных и ферромагнитных материалов: Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; ферритов типа $MeOFe_3O_3$ (Me= Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg или Cd), и содержаться в адгезионной композиции в количестве 0,1-40 мас. % [WO 00/34404, С 09 J 9/00, 15.06.2000]. В заявке не содержится каких-либо конкретных сведений (например, в виде примеров) о получении этой композиции и ее свойствах, что могло бы позволить оценить возможность ее использования в качестве магнитного материала широкого спектра назначения и действия. Данный патент практически представляет собой теоретическую разработку, касающуюся клеевых композиций (адгезивов), содержащих магнитные наночастицы.

Технической задачей заявленного изобретения является получение адгезивной композиции с повышенной жизнеспособностью и стабильностью, высокой магнитной проницаемостью и индукцией насыщения, обладающей также способностью поглощать высокочастотное электромагнитное излучение.

Поставленная техническая задача достигается тем, что адгезивная полимерная композиция с магнитными свойствами в качестве полимерного связующего содержит термoplastичный или терморезистивный адгезив, включающий основу, выбранную из группы, состоящей из эпоксидной смолы, фенол-формальдегидной смолы, кремнийорганической смолы, перхлорвиниловой смолы, бутадиенакрилонитрильного каучука, акриловой смолы; частицы магнитного материала размером 1-1000 нм, стабилизированные поверхностно-активным веществом, а также технический углерод с размером частиц 0,2-0,3 мкм при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

- вышеуказанный термоактивированный или термoplastичный адгезив 100;
- вышеуказанные стабилизированные наночастицы магнитного материала 100-800;
- технический углерод 1-200.

Композиция дополнительно может содержать различные целевые добавки, такие как пигменты и пластификаторы (дибутилфталат или диоктилфталат).

В качестве частиц магнитного материала

композиция содержит частицы с размером 1-1000 нм, состоящие, например, из Fe, Co, Ni, Cr, редкоземельных и других металлов, различных ферритов, таких как ферриты MFe_3O_4 ($M=Mn, Fe, Ni, Cu$), Ni-Zn и Mn-Zn ферриты, гексаферрит бария и стронция, другие ферриты, сплавы Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Pt, сплавы на основе редкоземельных металлов Nd-Fe-B и Sm-Co; Fe-B-Co-R (R - редкоземельный элемент) и т.д.

Указанные частицы могут быть получены различными известными методами: распылением и испарением металлов и их сплавов в вакууме, измельчением больших частиц металлов или их сплавов с помощью соответствующих устройств (коллоидные мельницы, ультразвуковые генераторы и т.д.), химическими методами: восстановлением в растворе ионов металлов до атомов в условиях, благоприятных последующему формированию малых металлических кластеров или агрегатов (химические восстановители - гидразин, борогидриды, водород; радиационные и электрохимические восстановители); синтезом в мицеллах в растворах сополимеров; термическим разложением металлосодержащих соединений (карбонилы, формиаты, ацетаты и т.д.) в расплавах и растворах полимеров. При использовании химических методов в качестве поверхностно-активных веществ используют как низкомолекулярные вещества, например жирные кислоты, такие как олеиновая кислота, стеариновая кислота, в виде 0,1-0,5%-ного раствора в углеводородном растворителе, а также высокомолекулярные соединения, такие как белки, карбоксиметилцеллюлоза, поливинилпирролидон, блок-сополимеры, например, состоящие из блоков полиэтиленоксида, поли(4-винилпиридина), полистирола, полиэтиленimina, в любом сочетании, как в растворе, так и в сухом состоянии. Перечисленные методы получения частиц известны и описаны в литературных источниках [Топорко А.В. и др. - Журнал физической химии, 1996, т. 70, 10, 1894; Пилени М. и др. Наноразмерные частицы в коллоидных системах. - Лангмюр, 1997, т. 13, 3266; Бутенко Л.В. и др. Цайт. Физ. Д. Атомы, молекулы и кластеры, 1990, т. 17, с.283; Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы полимеров в металлах. - М.: Химия, 2000, 672с.; Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications (Eds.: Edelstein A.S. and Cammarata R. C.). - Institute of Physics Publishing (Bristol and Philadelphia, 1998)]. Например, наночастицы металлического железа получают восстановлением соединения железа водородом (при 250-400°C) с последующей стабилизацией в 0,1-0,5%-ном растворе олеиновой или стеариновой кислоты в углеводородном растворителе (например, гексане, ксилоле, бензоле, ацетоне, метаноле), фильтрацией, промывкой и сушкой конечного продукта.

В качестве термореактивных или термопластичных адгезивов предлагаемая композиция содержит эпоксидные клеи (жидкие и порошкообразные), преимущественно горячего отверждения на основе эпоксидных смол, отверждаемые дициандиамидом или фталевым, малеиновым ангидридами, растворенными в

этилцеллозольве с возможной добавкой пластификаторов (клеи Д-15, Д-23. ВК-32-ЭМ и др.) [Хрулев В.М. Синтетические клеи и мастики. - М., Высшая школа, 1970, с. 58]; однокомпонентные компаунды горячего отверждения (УП-503А, УП 503 Б, УП-528с - по ВТУ 5-250-68); компаунды холодного отверждения УП-584У (ТУ 6-05-241-72) на основе эпоксидной модификаторной смолы и имидозолиновых отвердителей И-6М, И-5М, а также различные лаки эпоксидные.

В качестве адгезивов на основе фенол-формальдегидных смол (резольных и новолачных) предлагаемая композиция содержит, например, клеи БФ-2, БФ-4, на основе фенол-формальдегидных смол, модифицированных поливинилбутиралем; фенол-каучуковые клеи (ВК-3 и ВК-4, ВК-32-200), которые содержат фенол-формальдегидные смолы и растворы синтетического кучука (бутадиенакрилонитрильные каучуки); фенол-формальдегидные клеи, модифицированные кремнийорганическими соединениями, например алкокисиланом (клеи ВС-10Т, ВС-350) [Хрулев В.М. Синтетические клеи и мастики. - М.: Высшая школа, 1970, с. 65-70]; кремнийорганические клеи, например ВКТ-2 и ВКТ-3, ВК-2 и П-9, на основе кремнийорганической смолы (полиорганосилоксаны) и сополимера БМК-5 (бутилметакрилата с метакриловой смолой) или в смеси с эпоксидной смолой [Хрулев В.М. Синтетические клеи и мастики. - М.: Высшая школа, 1970, с.87-89]; перхлорвиниловые клеи [Хрулев В.М. Синтетические клеи и мастики. - М.: Высшая школа, 1970, с.97-98].

В качестве пигмента композиция может содержать двуокись титана, окись цинка и др. Композицию готовят последовательным смешиванием исходных компонентов, например, в клеемешалках, смесителях и т.д. до получения однородного состава. В результате экспериментально подобранного качественно-количественного состава адгезионной композиции частицы осаждаются на поверхности частиц технического углерода, который приобретает магнитные свойства, что в целом способствует повышению стабильности композиции и улучшению магнитных свойств конечного материала (увеличивается магнитная проницаемость и способность поглощать электромагнитное излучение) при небольшой толщине слоя композиции порядка 1-5 мкм. Адгезивную композицию наносят на различные подложки (поверхности): металл, стекло, керамику, пластмассу, бетон, известными способами (распылением, поливом, кистью и т.д.), предпочтительно на предварительно подогретые поверхности.

Представленные ниже примеры иллюстрируют, но не ограничивают существо предлагаемого изобретения.

Пример 1. В 100 мас. ч. клея на основе эпоксидной диановой смолы ЭД-6 и дициандиамида, растворенных в этилцеллозольве, вводят частицы Ni-Zn феррита, стабилизированные в 0,3%-ном растворе олеиновой кислоты, имеющие средний размер 10 нм, в количестве 100 мас. ч. и 10 мас. ч. технического углерода с размером частиц 0,2-0,3 мкм. Перемешивают в клеемешалке до получения однородного состава (2-5 часов). Получают стабильную

композицию с жизнеспособностью 120 часов. Данной композицией склеивают разрезные сердечники катушек и дросселей, нанося на предварительно нагретые до 120-130°C поверхности слой клея толщиной 2-3 мкм. Относительная магнитная проницаемость композиции 250.

Пример 2. Смешивают 100 мас. ч. клея ВС-10Т (раствор полиацетала, фенол-формальдегидной смолы и алкоксисилана в смеси органических растворителей; содержание сухого вещества 15-30%, вязкость 120 сек по ВЗ-1), 200 мас. ч. частиц железа размером 200 нм (стабилизированы 0,5%-ным раствором стеариновой кислоты) и 20 мас. ч. технического углерода с размером частиц 0,2-0,3 мкм. Состав стабилен, жизнеспособность 6 мес. Склеивают шлифованные магнитопроводы, набираемые из круглых пластин, материал пластин - электротехнический сплав пермаллой марки 45 Н, сердечники электромагнитов. Прочность склеивания (предел прочности при отрыве) 190-195 кг/см², относительная начальная магнитная проницаемость композиции 800, магнитная индукция насыщения 0,8 Т.

Пример 3. В резольный лак Р-300К (МРТУ 6-05-1290-70), представляющий собой раствор смолы в этиловом спирте, взятом в количестве 100 мас. ч., вводят частицы магнитного материала Sm-Co размером 200 нм, стабилизированные олеиновой кислотой (0,2%-ный раствор в декане) в количестве 200 мас. ч. и 10 мас. ч. технического углерода. Смесь перемешивают до получения однородного состава. Состав стабилен, жизнеспособность 2-3 месяца. Клей может быть использован для склеивания изделий из фарфора, стекла, металлов, пластмасс. Магнитная индукция насыщения 0,8 Т.

Пример 4. В клей БФ-2 (на основе фенол-формальдегидной смолы, модифицированной поливинилбутиралем), взятым в количестве 100 мас. ч., вводят частицы магнитного материала размером 30 нм на основе смесей окислов Ni, Zn, Co и Fe (стабилизированы 0,3%-ным раствором олеиновой кислоты) в количестве 300 мас. ч. и технический углерод в количестве 10 мас. ч. Перемешивают до получения однородного состава. Наносят на различные поверхности (стекло, фарфор, дерево, металл, пластмассы) тонким слоем; склеивание осуществляют при 100-150 °С в течение 1,5-2 часов или при комнатной температуре с выдержкой (в скрепленном состоянии) 3-4 суток. Прочность склеивания (сопротивление сдвигу стальных пластин) 200-350 кг/см².

Пример 5. Поступают аналогично примеру 4, только в качестве адгезива используют кремнийорганические клеи ВКТ-2, ВКТ-3 (смесь модифицированной кремнийорганической смолы - полиметилфенилсилоксановой - и сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой в органическом растворителе), в качестве магнитного наполнителя используют стабилизированные 0,5%-ным раствором в гексане олеиновой кислотой наночастицы гексаферрита бария или сплава Nd-Fe-B с размером 20 нм и технический углерод. Жизнеспособность композиции 6 месяцев и более. Композиция может быть использована для склеивания металлов с пластмассами, стекловолокнами

и другими теплоизоляционными материалами. Отверждается 3 суток при комнатной температуре. Магнитная индукция насыщения 0,8 Т.

Пример 6. Поступают так же, как в примерах 1-5, только в качестве адгезива используют перхлорвиниловые клеи (раствор перхлорвиниловой смолы в растворителе (ацетон, дихлорэтан, толуол, этилацетат и др.), добавляют пластификатор (дибутилфталат) в количестве 20-30% от веса сухой смолы (например, клей ПВ-6); в качестве наночастиц магнитного материала используют частицы магнитного материала Fe-B-Co-R (R - редкоземельный металл), стабилизированные 0,2%-ным раствором олеиновой кислоты в гексане, с размером частиц 300 нм, а также технический углерод. Жизнеспособность состава 1-2 месяца. Таким клеем можно склеивать светопрозрачные пластики при нормальной температуре в течение 4 часов под давлением 1-2 кг/см².

Пример 7. Поступают так же, как в примерах 1 - 6, только в качестве адгезива используют каучуковые клеи (на основе бутадиенакрилонитрильного каучука - клей ВДУ-3, клей ГЭН-150/В - на основе смеси бутадиенитрильного каучука СКН-40 и смолы ВДУ), в качестве магнитных частиц - частицы из смеси оксидов Ni, Co, Fe (стабилизированные 0,1%-ным раствором олеиновой кислоты в декане) с размером 100 нм. Жизнеспособность композиции не ограничена. Клей можно использовать для крепления различных облицовочных материалов и термоакустической изоляции, для крепления керамических плиток, для склеивания резин с металлами, стеклом, бетоном, для приклеивания полистирола, слоистых пластиков.

Пример 8. Поступают так же, как в примерах 1-6, только в качестве магнитного наполнителя используют частицы Fe-Co феррита размерами 10 нм, стабилизированные блок-сополимерами полистирола и поли(4-винилпиридина), а в качестве адгезива - любые из вышеупомянутых клеевых основ. Наивысшая жизнеспособность в бутадиеновых каучуковых основах (свыше 6 месяцев), наименьшая - в фенол-формальдегидных и перхлорвиниловых (около 1 месяца). Клей обладает относительной начальной магнитной проницаемостью 250 и может быть использован для специальных приложений, в частности для склеивания сердечников катушек индуктивности.

Пример 9. В анаэробный клей Анатерм-110 (100 мас. ч.) на основе диметакриловых эфиров полиалкиленгликолей с монофункциональными акрилатами (акриловая кислота, метакриламид) в сочетании с акриловым загустителем, инициатор - перекись бензоила, активатор - хлористая медь, ингибитор - фенол, вводят частицы Mn-Zn феррита, стабилизированные поливиниловым спиртом, в количестве 200 мас. ч. и углерод в количестве 10 мас. ч. Смесь перемешивается, в результате чего получается состав, стабильный при хранении на воздухе не менее года. Состав отверждается при самопроизвольной полимеризации без доступа воздуха. Состав имеет хорошую адгезию к металлическим поверхностям и имеет работоспособность в интервале температур от -200 до +300°C.

Начальная относительная проницаемость композиции 500.

Полученные на основе предлагаемой адгезивной композиции магнитные материалы (клеи, компаунды, герметики) обладают высокой начальной относительной магнитной проницаемостью (до 850) и индукцией насыщения (до 1 Т) и могут обеспечивать коэффициент поглощения электромагнитного поля не менее 30 дБ в диапазоне частот от 100 кГц до 2 ГГц для слоя толщиной 6 мм.

Формула изобретения:

1. Адгезивная полимерная композиция с магнитными свойствами, включающая полимерное связующее, частицы магнитного материала и, при необходимости, целевые добавки, отличающаяся тем, что в качестве полимерного связующего композиция содержит термопластичный или терморезистивный адгезив, включающий основу, выбранную из группы, состоящей из

эпоксидной смолы, фенолоформальдегидной смолы, кремнийорганической смолы, перхлорвинилового смолы, бутадиеннитрильного каучука, акриловой смолы, в качестве частиц магнитного материала композиция содержит частицы магнитного материала размера 1-1000 нм, стабилизированные поверхностно-активным веществом, и дополнительно технический углерод с размером частиц 0,2-0,3 мкм при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

Вышеуказанный терморезистивный или термопластичный адгезив 100
Вышеуказанные стабилизированные частицы магнитного материала 10-1000
Технический углерод с размером частиц 0,2-0,3 мкм 1-200

2. Адгезивная полимерная композиция по п.1, отличающаяся тем, что она содержит в качестве возможных целевых добавок пигмент и/или пластификатор дибутилфталат или диоктилфталат.

RU 2 2 2 5 4 2 5 C 1

RU ? 2 2 5 4 2 5 C 1