

A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl. 2: C 09 J 3/00  
C 09 K 3/10

CH 615453



11

12 PATENTSCHRIFT A5

615453

21 Gesuchsnummer: 11269/75

73 Inhaber:  
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,  
Düsseldorf-Holthausen (DE)

22 Anmeldungsdatum: 01.09.1975

72 Erfinder:  
Dr. Werner Gruber, Düsseldorf-Gerresheim (DE)  
Dr. Joachim Galinke, Düsseldorf-Holthausen  
(DE)  
Dr. Jürgen Keil, Monheim-Hitdorf (DE)

24 Patent erteilt: 31.01.1980

74 Vertreter:  
Kirker & Cie, Genève

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 31.01.1980

54 Anaerob härtende Klebstoffe und Dichtungsmassen.

57 Klebstoffe und Dichtungsmassen auf Basis von (Meth)-acrylsäureestern und organischen Peroxiden sowie Schwefel und Stickstoff enthaltenden organischen Verbindungen als Polymerisationsbeschleuniger und Hilfsstoffen sind anaerob härtend. Die Sulfonsäurehydrazide, die dabei als Polymerisationsbeschleuniger dienen, begünstigen eine sehr schnelle und kraftschlüssige Verbindung an zu verbindenden Teilen, ohne die Lagerbeständigkeit der Klebstoffe bzw. Dichtungsmassen ungünstig zu beeinflussen.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Anaerob härtende Klebstoffe und Dichtungsmassen auf Basis von (Meth)-acrylsäureestern und organischen Peroxiden und Schwefel und Stickstoff enthaltenden organischen Verbindungen als Beschleuniger für die Polymerisation sowie Hilfsstoffen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an organischen Sulfonsäurehydraziden.

2. Anaerob härtende Klebstoffe und Dichtungsmassen nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an aromatischen Sulfonsäurehydraziden.

3. Anaerob härtende Klebstoffe und Dichtungsmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Sulfonsäurehydrazide in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf (Meth)-acrylsäureester, vorliegen.

4. Anaerob härtende Klebstoffe und Dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie organische Persäuren, insbesondere Peressigsäure und/oder Nitron, in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf (Meth)-acrylsäureester, enthalten.

Die Erfindung betrifft unter Sauerstoffausschluss beschleunigt erhärtende Klebstoffe und Dichtungsmassen auf Basis von (Meth)-acrylsäureestern und organischen Peroxiden, insbesondere Hydroperoxiden. Sie werden vorzugsweise in lösungsmittelfreier Form für die genannten Zwecke verwendet.

Als wesentliche Bestandteile enthalten diese Systeme die im Oberbegriff des Anspruchs 1 genannten Bestandteile. Damit bei Ausschluss von Sauerstoff eine genügend schnelle Härtung einsetzt, enthalten diese Systeme zusätzlich Beschleuniger.

Es ist bekannt, als Beschleuniger bestimmte Schwefel und/oder Stickstoff enthaltende organische Verbindungen zu verwenden. Mit derartigen Verbindungen erzielt man nach nicht allzu langer Zeit eine Festigkeit, die das Hantieren mit den verbundenen Gegenständen erlaubt. Sie wird meist nach der sogenannten Handfestigkeitsprüfung beurteilt. Dabei werden mehrere Tropfen der anaerob härtenden Massen z. B. auf die Gewindegänge einer entfetteten Schraube aufgebracht und diese anschliessend mit der dazugehörenden Mutter zusammengeschraubt. Von Zeit zu Zeit wird die Mutter etwas gegen die Schraube gedreht. Die Zeit, die verstreicht, bis sich die Mutter nicht mehr von Hand drehen lässt, wird als Mass für die Handfestigkeit verwendet.

Von grösserer Aussagekraft für den Einsatz der anaerob härtenden Klebstoffe oder Dichtungsmittel ist aber die Zeit, die benötigt wird, bis eine Drehkraft von mindestens 50 kp cm zum Aufbrechen der verklebten Schrauben notwendig ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, solche Beschleuniger zu finden, die nach Zusammenfügen der zu verbindenden Teile sehr schnell zu einer kraftschlüssigen Verbindung führen, darüber hinaus aber nicht die Lagerbeständigkeit der Klebstoffe bzw. Dichtungsmittel ungünstig beeinflussen.

Erfindungsgemäss enthalten die neuen anaerob härtenden Klebstoff- und Dichtungssysteme auf Basis von (Meth)-acrylsäureestern neben den üblichen Hilfsstoffen organische Sulfonsäurehydrazide, wobei die aromatischen Sulfonsäurehydrazide bevorzugt sind. Zweckmässig liegen die Sulfonsäurehydrazide in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die (Meth)-acrylester vor.

Praktisch sind alle Aryl- und Alkylsulfonsäurehydrazide brauchbar, sofern sie in den Acryletern in hinreichender

Menge löslich sind und sofern sie die Stabilität der anaeroben Mischungen nicht ungünstig beeinflussen.

Geeignete Sulfonsäurehydrazide leiten sich beispielsweise von Benzolsulfonsäure, o- und p-Toluolsulfonsäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure, p-Chlorbenzolsulfonsäure, p-Brombenzolsulfonsäure und dergleichen mehr ab. Auch die Hydrazide von Cyclohexylsulfonsäuren, Camphersulfonsäure, Hexadecansulfonsäure können eingesetzt werden.

Ferner können die Sulfonsäurehydrazide am Stickstoff substituiert sein, beispielsweise durch Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen oder durch aromatische Reste, wie dem Phenylrest.

Die Alkylgruppen bzw. Cycloalkylgruppen sollen vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten. Demnach kommen in Frage Methyl-, Äthyl-, Propyl-, i-Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen. Erfundungsgemäss in Betracht kommende Sulfonsäurehydrazide sind etwa N,N-Dimethyl-N'-benzolsulfonsäurehydrazid,

N-Methyl-N'-p-toluolsulfonsäurehydrazid,  
20 N-Methyl-N'-p-toluolsulfonsäurehydrazid,  
N,N-Dimethyl-N'-p-toluolsulfonsäurehydrazid,  
N-Isopropyl-N'-p-toluolsulfonsäurehydrazid,  
N-Cyclohexyl-N'-p-toluolsulfonsäurehydrazid,  
N,N-Di-n-butyl-N'-p-toluolsulfonsäurehydrazid,  
25 N-n-Hexyl-N'-p-chlorbenzolsulfonsäurehydrazid,  
N,N-Diäthyl-N'-p-chlorbenzolsulfonsäurehydrazid.

Die in den erfundungsgemässen Systemen enthaltenen Sulfonsäurehydrazide lassen sich prinzipiell in allen sogenannten anaerob härtenden Klebstoffen und Dichtungsmassen verwenden.

Derartige Systeme sind aufgebaut beispielsweise aus (Meth)-acrylsäureestern von mehrwertigen Alkoholen, wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykol, Glycerin, Pentandiol, Di-, Tri- oder Tetrapropylenglykol oder auch den (Meth)-acrylsäureestern von dimerisiertem oder polymerisiertem Cyclopentadien oder von Tetrahydrofurfurylalkohol oder Cyclopentanol oder Cyclohexanol. Eine weitere Gruppe anaerob härtender Klebstoffe stellen die von Epoxidgruppen freien Umsetzungsprodukte, OH-Gruppen enthaltende Ester aus Glycidyläthern mehrwertiger Phenole mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäure dar.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der anaerob härtenden Systeme sind die Peroxidinitiatoren. Es handelt sich hier insbesondere um Hydroperoxide, die sich von Kohlenwasserstoffen ableiten, welche eine Kettenlänge von 3 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweisen. Beispielsweise sind geeignet Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methyläthylketonhydroperoxid, Diisopropylbenzolhydroperoxid. Weiter sind auch solche Peroxide geeignet, die bei einer Temperatur zwischen etwa 80 und 140° C eine Halbwertzeit von 10 Stunden haben.

Hier kommen in Betracht tert.-Butylperpenzoat, Di-tert.-butyl-diperoxyphthalat, 2,5-Dimethyl-2,5-bis-(tert.-butylperoxy)-hexan, Bis-(1-hydroxy-cyclohexyl)-peroxid, tert.-Butylperoxyacetat, 2,5-Dimethylhexyl-2,5-di-(peroxybenzoat), tert.-Butylvalerat, 2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan und Di-tert.-butylperoxid.

Die Peroxide sollen im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 20 %, insbesondere 1,0 bis 10 %, bezogen auf das Gesamtgemisch, vorhanden sein. Sie werden meist als phlegmatisierte Lösungen oder Pasten eingesetzt, d. h. mit einem relativ geringen Gehalt an inerten Substanzen wie Dimethylphthalat oder Cumol.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mischungen zudem Stabilisatoren. Sie sollen eine vorzeitige Polymerisation verhindern, d. h. die Lagerfähigkeit der Mischungen verbessern. Darüber hinaus sollen sie unter anaeroben Bedingungen beschleunigend auf die Poly-

merisation der (Meth)-acrylsäureester wirken. Den Stabilisatoren kommt somit eine Doppelfunktion zu. Geeignete Stoffe mit diesen Eigenschaften sind beispielsweise aliphatische Monopercarbonsäuren, insbesondere Peressigsäure. Ein Gehalt von geringen Mengen, nämlich 0,1 bis 5,0 Gew.-%, ist im allgemeinen ausreichend. Diese Stabilisatoren werden in der Regel der fertigen Mischung als letzter Bestandteil zugefügt.

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich ein organisches Amin 10 als Hilfsbeschleuniger zusammen mit den erfundungsgemäss enthaltenen Beschleunigern verwendet werden. In diesem Fall zeigen die Systeme ihre besten Eigenschaften bezüglich einer raschen Aushärtungszeit. Als Hilfsbeschleuniger seien N,N-Dimethyl-o-toluidin, N,N-Dimethyl-p-toluidin und Tri-n-butylamin erwähnt. Sie sollen nur in sehr kleinen Mengen von 0,1 oder bis zu 2,5 Gew.-% verwendet werden. Die Hilfsbeschleuniger werden zweckmässig gemeinsam mit den vorstehend genannten Stabilisatoren verwendet.

Die Menge des Stabilisators ist abhängig von den Mengen- 20 verhältnissen zwischen Sulfonsäurehydrazid und den aminischen Hilfsbeschleunigern. Sie können durch einfache Vorversuche leicht aufeinander abgestimmt werden, um zu optimalen Aushärtungszeiten und guter Stabilität zu gelangen.

Schliesslich können den erfundungsgemässen Klebstoffen 25 und Dichtungsmitteln auch Verdickungsmittel, Weichmacher, anorganische Füllstoffe und Farbstoffe zugesetzt werden. Als Verdickungsmittel sind geeignet polymere Verbindungen, wie etwa Polymethylmethacrylat, Polyäthylacrylat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, synthetischer Kautschuk und dergleichen. 30 Als Füllstoffe eignen sich beispielsweise feinverteiltes Siliciumdioxid, Silikate, Bentonite, Calciumcarbonat, Titandioxid.

Die erfundungsgemässen anaeroben Klebstoffe und Dichtungsmassen lassen sich in nur teilweise gefüllten Flaschen aus Glas, Polyäthylen oder dergleichen monatelang unverändert aufbewahren. Ein relativ geringer Sauerstoffpartialdruck ist ausreichend, um die Polymerisation zu inhibieren. Es hat sich, wie in anderen Fällen, auch hier als zweckmässig erwiesen, die Flaschen einzufärben, um somit kurzwelliges 40 Licht fernzuhalten. Dadurch wird die Stabilität günstig beeinflusst.

Die anaerob härtenden Klebstoffe finden in der Technik Anwendung zum Verkleben von Blechen bzw. Metallteilen aus verschiedensten Materialien oder auch zur Befestigung von Gewinden, zum Abdichten von Rohrverbindungen und dergleichen mehr. Durch die erfundungsgemässen Kombination ist es nicht erforderlich, auch bei relativ inaktiven Metalloberflächen noch einen zusätzlichen Beschleuniger aufzubringen. Selbstverständlich ist es möglich, auch mit an sich bekannten Hilfsmitteln, beispielsweise durch geringes Erwärmen, die Aushärtung zu beschleunigen.

Im allgemeinen werden bei Anwendung der erfundungsgemässen anaeroben Klebstoffe bereits nach wenigen Minuten sogenannte handfeste Verbindungen erreicht. Hervorzuheben ist, dass die Zeit zur Erreichung einer wirklichen Festigkeit, die eine praktische Handhabung ermöglicht, nämlich ein Drehkraftmoment von mindestens 50 kpcm zum Aufbrechen von Schraubverbindungen, zwischen ca. 10 und 30 Minuten liegt.

#### Beispiele 1—10

100 g technisches Polyäthylenglykoldimethacrylat (MG ca. 330), das 200 ppm Hydrochinon enthielt, wurden unter Röhren mit den in Tabelle 1, Spalte 2, angegebenen Mengen Sulfonsäurehydrazid vermischt. Anschliessend wurde den Mischungen der Beispiele 4—9 1,1 g N,N-Dimethyl-p-toluidin zugesetzt. Dann erfolgte jeweils die Zugabe von 5,5 g einer handelsüblichen 70%igen Cumolhydroperoxidlösung. Als letz-

te Komponente wurde in den Beispielen 4—9 die in Spalte 3 angegebene Menge an 40%iger handelsüblicher Peressigsäure in Eisessig zugesetzt.

Tabelle 1

Bei- spiel	Hydrazid	Stabilisator
1	0,5 g p-Toluolsulfonsäurehydrazid	—
2	0,5 g Benzolsulfonsäurehydrazid	—
3	1,0 g p-Toluolsulfonsäurehydrazid	—
4	0,5 g Benzolsulfonsäurehydrazid	0,5 g Peressigsäure
5	0,5 g Benzolsulfonsäurehydrazid	1,0 g Peressigsäure
6	0,25 g Benzolsulfonsäurehydrazid	0,5 g Peressigsäure
7	0,25 g Benzolsulfonsäurehydrazid	0,25 g Peressigsäure
8	1,0 g p-Toluolsulfonsäurehydrazid	1,0 g Peressigsäure
9	0,5 g p-Toluolsulfonsäurehydrazid	0,5 g Peressigsäure
10	0,25 g N-Methyl-N'-p-toluol- sulfonsäurehydrazid	—

Diese Formulierungen der Beispiele 1 bis 10 wurden untersucht auf

- A) Handfestigkeit
- B) Zeitdauer bis zum Erreichen eines Drehmoments von 50 kpcm
- C) Festigkeit nach 24 Stunden
- D) Stabilität

#### A) Handfestigkeitsprüfung

Bei der Handfestigkeitsprüfung werden mehrere Tropfen der anaerob härtenden Masse auf die Gewindegänge einer entfetteten Schraube (M 10 × 30 DIN 933 — 8,8) aufgebracht und anschliessend mit der dazugehörigen Mutter zusammengeschraubt. Von Zeit zu Zeit wird die Mutter etwas gegen die Schraube gedreht, um festzustellen, von welcher Zeit an die Mutter sich nicht mehr von Hand auf der Schraube drehen lässt. Die bis dahin verstrichene Zeitspanne als Mass für die Handfestigkeit ist in der nachstehenden Tabelle 2 in der zweiten Spalte wiedergegeben.

#### B) Zeitdauer bis zum Erreichen eines Drehmoments von wenigstens 50 kpcm

Die Festigkeitsprüfung wird an entfetteten Schrauben (M 10 × 30 DIN 933 — 8,8) und Muttern durchgeführt. Nach dem Zusammenfügen der mit einigen Tropfen Klebstoff versehenen Schraube mit der dazu passenden Mutter wird in Abständen von einigen Minuten mit einem Drehmomentschlüssel die zum Aufbrechen der Klebverbindung notwendige Drehkraft bestimmt. Als Mass für die Festigkeit wird die Zeit angesehen, nach der eine Drehkraft von kpcm oder mehr gefunden wurde. Mittelwerte von 5 Messungen sind in Spalte 3 der Tabelle 2 aufgeführt.

#### C) Festigkeit nach 24 Stunden

An verklebten Schrauben und Muttern wurde nach 24-stündiger Lagerung bei Raumtemperatur mittels eines Drehmomentschlüssels die Drehkraft in kpcm bestimmt, die zum Aufbrechen der Bindung benötigt wird. Sie ist in der Spalte 4 der Tabelle 2 wiedergegeben.

## D) Stabilität

Tabelle 2

Bei der Stabilitätsprüfung wurde ein 10 cm langes und 10 mm weites Reagenzglas zu  $\frac{9}{10}$  mit der Mischung nach Beispiel 1 bis 9 gefüllt und in ein auf  $80^\circ\text{C}$  gehaltenes Bad eingehängt. Die Zeitspanne vom Einhängen bis zur ersten Gelbildung wurde gemessen. Alle Proben waren länger als 60 Minuten noch gelfrei. Die Werte hinsichtlich der Handfestigkeit, der Zeitdauer bis zur 50-kpcm-Festigkeit und der Festigkeit nach 24 Stunden waren unverändert. Von einer Fortsetzung der beschleunigten Alterung wurde abgesehen, da diese Prüfung bedeutet, dass die Produkte bei Raumtemperatur in der Regel mehr als ein Jahr unverändert haltbar sind.

Beispiel	Handfestigkeit (min)	50 kpcm Drehmoment (min)	Festigkeit nach 24 Std. (kpcm)
5	1	15	140
	2	15	180
	3	15	180
	4	10	140
	5	15	140
	6	15	120
	7	30	120
	8	10	160
	9	10	140
	10	20	140