



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 J 3/16
C 09 K 3/10

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

628 084

⑫① Gesuchsnummer: 2402/77

⑫② Anmeldungsdatum: 25.02.1977

⑫③ Priorität(en): 27.02.1976 DE 2607959

⑫④ Patent erteilt: 15.02.1982

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.02.1982

⑫⑦ Inhaber:
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Düsseldorf-Holthausen (DE)

⑫⑧ Erfinder:
Dr. Werner Gruber, Düsseldorf-Gerresheim (DE)
Dr. Joachim Galinke, Langenfeld (DE)
Dr. Bernd Wegemund, Haan (DE)

⑫⑨ Vertreter:
Bovard & Cie., Bern

⑫⑤④ Bei Sauerstoffausschluss erhärtende Klebstoffe und Dichtungsmassen.

⑫⑤⑦ Die Klebstoffe bzw. Dichtungsmittel enthalten Methacryl- bzw. Acrylsäureester, organische Hydroperoxide und Hilfsstoffe. Der wesentliche Bestandteil sind endständige, esterartig gebundene (Meth)acrylsäurereste aufweisende Polycarbonate. Die Klebstoffe bzw. Dichtungsmittel sind leicht durch Mischen der Komponenten bei Raumtemperatur erhältlich und Monate bis Jahre lang stabil, wenn sie in luftdurchlässigen Gebinden gelagert werden. Nach Einbringen zwischen Metalloberflächen polymerisieren sie rasch unter Bildung einer festen Verbindung. Die Klebstoffe eignen sich für schnell belastbare Verbindungen von gleichartigen oder unterschiedlichen eisenhaltigen Materialien wie auch von Teilen aus Aluminium und Aluminiumlegierungen. Klebe- bzw. Dichtungsfugen zeigen hohe mechanische Festigkeiten, gute Wärmestabilität und Flexibilität.

PATENTANSPRÜCHE

1. Bei Sauerstoffausschluss erhärtende Klebstoffe oder Dichtungsmittel, enthaltend Methacrylsäure- bzw. Acrylsäureester, organische Hydroperoxide und Hilfsstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass sie als wesentlichen Bestandteil endständige, esterartig gebundene (Meth)acrylsäurereste aufweisende Polycarbonate enthalten.

2. Bei Sauerstoffausschluss erhärtende Klebstoffe oder Dichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich die endständige esterartig gebundene (Meth)acrylsäurereste aufweisenden Polycarbonate von solchen Polycarbonaten ableiten, die endständige OH-Gruppen enthalten, und die ein Mol-Gewicht zwischen 300 und 10 000 aufweisen.

3. Bei Sauerstoffausschluss erhärtende Klebstoffe oder Dichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10–40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an polymerisierbaren Anteilen, cycloaliphatische bzw. aliphatische gegebenenfalls freie OH-Gruppen aufweisende (Meth)acrylsäureester enthalten.

4. Bei Sauerstoffausschluss erhärtende Klebstoffe oder Dichtungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,05–3,0 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an Methacrylsäureester, Peressigsäure enthalten.

5. Bei Sauerstoffausschluss erhärtende Klebstoffe oder Dichtungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem weitere polymerisierbare, ungesättigte Verbindungen enthalten.

Es ist bekannt, dass Methacrylsäureester oder Acrylsäureester der verschiedensten Alkohole zusammen mit Hydroperoxiden unter Luftsauerstoffausschluss erhärtende Gemische darstellen, die als Klebstoffe oder Dichtungsmittel verarbeitet werden können. Bei Verwendung von (Meth)acrylsäureestern von cycloaliphatischen Alkoholen werden beachtliche Werte der Zugscherfestigkeit gemessen, wie sie beispielsweise bei der Befestigung von Wellen wichtig sind.

Weiterhin ist es für diese sogenannten anaerob härtenden Klebstoffe von Bedeutung, dass sie auch bei höheren Temperaturen noch feste Verbindungen zwischen den Werkstücken ergeben. Eine weitere Forderung richtet sich auf eine gute Flexibilität der Klebefuge. Demnach müssen unter Luftsauerstoffausschluss erhärtende Klebstoffe oder Dichtungsmittel eine Reihe von technologischen Eigenschaften aufweisen, die teilweise schwer miteinander kombinierbar sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, solche bei Luftsauerstoffausschluss erhärtenden Klebstoffe oder Dichtungsmittel zu finden, die bei Zimmertemperatur polymerisieren, d. h. zu einer Klebeschicht bzw. Dichtungsmasse aushärten und nach kurzer Zeit eine belastbare Verbindung ergeben, auch nichteisenhaltige Materialien, wie Aluminium und Aluminiumlegierung schnell und fest miteinander verbinden sowie eine gute Wärmefestigkeit und Flexibilität aufweisen.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch die im Patentanspruch 1 definierten Klebstoffe oder Dichtungsmittel gelöst. Gute Ergebnisse werden erhalten, wenn man von Polycarbonaten ausgeht, deren durchschnittliches Molgewicht zwischen 300 und 10 000 liegt.

Geeignete Polycarbonate mit endständigen Hydroxylgruppen enthalten als Diolkomponente beispielsweise Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3), Butandiol-(1,4), Hexandiol-(1,6), Neopentylglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, vorzugsweise kurzketzige Dirole, wie Butandiol oder Ätherdirole, wie Triäthylenglykol. Als

günstig hat sich erwiesen, α , ω -Bishydroxypolycarbonate zu verwenden, die sich aus mehreren Diolen in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zusammensetzen, beispielsweise aus Triäthylenglykol und Neopentylglykol. Die α , ω -Bishydroxypolycarbonate können nach den üblichen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Kondensation der entsprechenden Dirole mit Diphenylcarbonat oder anderen gut zugänglichen Carbonaten.

Die Veresterung bzw. Umesterung dieser α , ω -Bishydroxypolycarbonate mit Methyl(meth)acrylat in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie Kationenaustauschern, kann durch azeotropes Abdestillieren des freierwerdenden Methanols mit Methyl(meth)acrylat durchgeführt werden. Die so erhaltenen α , ω -Di(meth)acrylate von Polycarbonaten sind flüssige Substanzen und in Anwesenheit von Sauerstoff bei niederen Temperaturen lagerstabil.

Die wie vorstehend beschrieben erhältlichen Verbindungen, hier kurz als Polycarbonat-Di(meth)acrylester bezeichnet, lassen sich anhand physikalischer Messmethoden charakterisieren. Es sind farblose oder gelbgefärbte zähviskose Substanzen.

Die erfindungsgemässen Klebstoffe bzw. Dichtungsmassen können bis zu 90 Gewichtsprozent, bezogen auf die polymerisierbaren Anteile, der genannten Polycarbonat-Dimethacrylester enthalten. Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthalten sie 10 bis 40 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge an polymerisierbaren Anteilen, cycloaliphatische bzw. aliphatische gegebenenfalls noch freie OH-Gruppen aufweisende Methacrylsäureester. Hier kommen in Betracht Monomethacrylate, wie Tetrahydrofurfurylmethacrylat, 5,6-Dihydrodicyclopentadienylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Äthylhexylmethacrylat, Hydroxyäthylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat oder Dimethacrylate, wie Äthylenglykoldimethacrylat, Triäthylenglykoldimethacrylat, Polyäthylenglykoldimethacrylat. Nach einer günstigen Ausführungsform bestehen die erfindungsgemässen Klebstoffe bzw. Dichtungsmittel aus Mischungen von 70–80 Gew.-% des sogenannten Dimethacrylesters und 20–30 Gew.-% Monomethacrylaten. Günstig auf die Eigenschaften der Klebeverbindung wirkt sich auch ein Zusatz von freie polymerisierbare Doppelbindungen enthaltende Carbonsäuren, wie Methacrylsäure bzw. Acrylsäure, in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% der polymerisierbaren Anteile aus.

Schliesslich sollten die erfindungsgemässen Klebstoffe bzw. Dichtungsmittel in an sich bekannter Weise noch Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid, enthalten. Sie werden im allgemeinen in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf polymerisierbare Anteile, zugesetzt. Ferner enthalten die Klebstoffe und Dichtungsmassen in der konfektionierten Form Stabilisatoren, Inhibitoren und Beschleuniger. Als Inhibitoren eignen sich Chinon oder Hydrochinon in Konzentrationen von 100–1000 ppm, vorzugsweise 200–500 ppm. Als Beschleuniger eignen sich beispielsweise Imidbeschleuniger, wie Benzoessäuresulfimid, insbesondere aber Sulfohydrazidbeschleuniger, wie p-Toluolsulfonsäurehydrazid, in Kombination mit einem tert.-Amin, vorzugsweise N,N-Dimethyl-p-toluidin, und als Stabilisator Peressigsäure. Beschleuniger und Stabilisator müssen in aufeinander abgestimmten Verhältnissen zugesetzt werden, um optimale Eigenschaften zu erzielen. Im allgemeinen werden sie in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.-% bezogen auf den Gesamtgehalt an Methacrylsäureestern, eingesetzt.

Gewünschtenfalls können die Klebstoffe oder Dichtungsmittel Zusätze an Weichmachern, Verdickungsmitteln, wie Polymere auf Basis von Styrol oder Meth(acryl)polymere oder Farbstoffe sowie Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemässen Klebstoffe oder Dichtungsmassen können durch einen Mischprozess der Komponenten bei Zimmertemperatur hergestellt werden und sind monate- bis jahre-

lang stabil, wenn sie in luftdurchlässigen Gefässen, wie Poläthylenflaschen, gelagert werden. Bringt man die Klebstoffe oder Dichtungsmittel zwischen Metalloberflächen, so polymerisieren diese rasch unter Bildung einer festen Verbindung.

Die Vorteile dieser erfindungsgemässen Klebstoffe oder Dichtungsmittel sind folgende: Zur Aushärtung wird keine erhöhte Temperatur benötigt, die zu verbindenden Teile sind schon nach kurzer Zeit belastbar. Es lassen sich neben eisenhaltigen Materialien auch Aluminiumteile mit guter Festigkeit verkleben. Die Wärmefestigkeit und Flexibilität der Klebefuge sind hervorragend. Der erfindungsgemässe Klebstoff ist zum Verbinden von Metallen besonders dann geeignet, wenn hohe Festigkeiten, gute Wärmestabilität und Flexibilität der Klebefuge gefordert werden.

Die erfindungsgemässen Klebstoffe und Dichtungsmittel können eingesetzt werden zum Verkleben von Blechen bzw. Metallteilen aus verschiedenen Materialien, zur Befestigung von Lagerwellen, zum Abdichten von Rohrverbindungen und dergleichen mehr.

Die gemäss den nachfolgenden Beispielen hergestellten unter Ausschluss von Sauerstoff erhärtenden Klebstoffe wurden folgenden Tests unterzogen:

Bei der Stabilitätsprüfung wurde ein 10 cm langes und 10 mm weites Reagenzglas zu 1/2 mit der Mischung nach Beispiel 1 bis 6 gefüllt und in ein auf 80 °C gehaltenes Bad eingehängt. Die Zeitspanne vom Einhängen bis zur ersten Gelbildung wurde gemessen. Alle Proben waren nach 60 Minuten noch gelfrei.

Die Zugscherfestigkeit nach DIN 53 283 wurde an gesandstrahlten einfach überlappenden Prüfkörpern aus Stahlblechen (DIN 1541/ST 1203, 100×20×1,5 mm) und Aluminiumblechen (DIN 1783-AlCuMg 2 pl. 100×25×1,5 mm) (Überlappungslänge 10 mm) nach 72stündiger Aushärtung bei Zimmertemperatur auf einer Zerreissmaschine (Vorschub 20 mm/min) gemessen.

Die Wärmestabilität wurde mit Hilfe der Drehkraftmomente an verklebten Schrauben und Muttern ermittelt. Schrauben (M 10×30 DIN 933-8.8) und Muttern (M 10 DIN 934-5.6) wurden verklebt und nach dreitägiger Aushärtung bei Zimmertemperatur drei Tage lang im Trockenschrank bei 150 °C gelagert und anschliessend in einen Schraubstock eingespannt und mit einem Drehmomentschlüssel das Drehkraftmoment bestimmt.

Zur Bestimmung der Flexibilität wurde ein Dreipunkt-Biegetest durchgeführt: Stahlbleche (DIN 1541 ST 1405 100×20×0,88 mm) wurden einfach überlappend (2 cm²) verklebt und nach 72stündiger Aushärtung bei Zimmertemperatur in der Mitte der Überlappung über einen Dorn (Ø 10 mm) gebeugt, bis Zerreißen eintrat. Der Winkel, bei dem sich die Klebung löste, wurde gemessen; er stellt ein Mass für die Flexibilität der Klebefuge dar.

Alle Tests wurden 5mal durchgeführt und dann der Mittelwert der Prüfungsergebnisse angegeben.

Beispiel 1

30 g eines α , ω -Bishydroxypolycarbonats, hergestellt aus Diphenylcarbonat und Triäthylenglykol (Mol-Gew. ~1400), wurden mit 60 g Methylmethacrylat in Gegenwart von 15 g eines handelsüblichen sauren Kationenaustauschers und 750 mg Hydrochinon durch Abdestillieren des Methanol-Methylmethacrylat-Azeotrops umgeestert. Dabei wurde das Reaktionsgemisch bei der Siedetemperatur des Metharylsäuremethylesters gehalten und der Ester nach Abtrennen von Methanol wieder zugeführt. Der erhaltene Dimethacrylester des Polycarbonats stellt eine farblose viskose Flüssigkeit dar und ist als Basis für anaerob härtende Klebstoffe geeignet.

Zur Herstellung eines Klebstoffes wurden miteinander gemischt:

60 g Polycarbonat-Dimethacrylester

30 g Polyäthylenglykoldimethacrylat, MG ~330

1 g p-Toluolsulfonsäurehydrazid

0,5 g N,N-Dimethyl-p-toluidin

5 g 70%ige Lösung von Cumolhydroperoxid in Cumol

5 0,5 g 40%ige Lösung von Peressigsäure in Essigsäure

3 g Methacrylsäure

Bei Probeverklebungen wurden folgende Durchschnittswerte gefunden:

Zugscherfestigkeit an Stahl: 189 kp/cm²

10 Zugscherfestigkeit an Aluminium: 110 kp/cm²

Wärmefestigkeit: 180 kp/cm

Flexibilität nach dem Biegetest: 120°

Beispiel 2

15 30 g eines α , ω -Bishydroxypolycarbonates, hergestellt aus Diphenylcarbonat und Triäthylenglykol (Mol-Gew. ~700), wurden wie im Beispiel 1 beschrieben mit Methylmethacrylat umgeestert.

Zur Herstellung eines Klebstoffes wurden miteinander

20 gemischt:

60 g Polycarbonat-Dimethacrylester

30 g Hydroxyäthylmethacrylat

1 g p-Toluolsulfonsäurehydrazid

0,5 g N,N-Dimethyl-p-toluidin

25 5 g 70%ige Lösung von Cumolhydroperoxid in Cumol

0,5 g 40%ige Lösung von Peressigsäure in Essigsäure

3 g Methacrylsäure

Bei Probeverklebungen wurden folgende Durchschnittswerte gefunden:

30 Zugscherfestigkeit an Stahl: 207 kp/cm²

Zugscherfestigkeit an Aluminium: 115 kp/cm²

Wärmefestigkeit: 200 kp/cm

Flexibilität nach dem Biegetest: 120°

35 Beispiel 3

30 g eines α , ω -Bishydroxypolycarbonates, hergestellt aus Diphenylcarbonat und einem Gemisch aus Triäthylenglykol und 1,4-Dimethylol-cyclohexan im Mol-Verhältnis 2:1 (Mol-Gew. ~800), wurden wie im Beispiel 1 mit Methylmethacrylat

40 umgeestert.

Zur Herstellung eines Klebstoffes wurden miteinander gemischt:

60 g Polycarbonat-Dimethacrylester

30 g Polyäthylenglykoldimethacrylat, MG ~330

45 1 g p-Toluolsulfonsäurehydrazid

0,5 g N,N-Dimethyl-p-toluidin

5 g 70%ige Lösung von Cumolhydroperoxid in Cumol

0,5 g 40%ige Lösung von Peressigsäure in Essigsäure

3 g Methacrylsäure

50 Bei Probeverklebungen wurden folgende Durchschnittswerte gefunden:

Zugscherfestigkeit an Stahl: 193 kp/cm²

Zugscherfestigkeit an Aluminium: 105 kp/cm²

Wärmefestigkeit: 220 kp/cm

55 Flexibilität nach dem Biegetest: 120°

Beispiel 4

30 g eines α , ω -Bishydroxypolycarbonates, hergestellt aus Diphenylcarbonat und einem Gemisch aus Triäthylenglykol und Neopentylglykol im Mol-Verhältnis 1:2 (Mol-Gew. ~5000), wurden wie im Beispiel 1 mit Methylmethacrylat umgeestert.

Zur Herstellung eines Klebstoffes wurden miteinander gemischt:

70 g Polycarbonat-Dimethacrylester

65 20 g Hydroxyäthylmethacrylat

1 g p-Toluolsulfonsäurehydrazid

0,5 g N,N-Dimethyl-p-toluidin

5 g 70%ige Lösung von Cumolhydroperoxid in Cumol

0,5 g 40%ige Lösung von Peressigsäure in Essigsäure
3 g Methacrylsäure

Bei Probeverklebungen wurden folgende Durchschnittswerte gefunden:

Zugscherfestigkeit an Stahl: 187 kp/cm²
Zugscherfestigkeit an Aluminium: 103 kp/cm²
Wärmefestigkeit: 180 kp/cm
Flexibilität nach dem Biegetest: 110°

Beispiel 5

30 g eines α , ω -Bishydroxypolycarbonates, hergestellt aus Diphenylcarbonat und einem Gemisch aus Triäthylenglykol und Neopentylglykol im Mol-Verhältnis 2:1 (Mol-Gew. ~1000), wurden wie im Beispiel 1 mit Methylmethacrylat umgeestert.

Zur Herstellung des Klebstoffes wurden miteinander gemischt:

50 g Polycarbonat-Dimethacrylat
40 g Polyäthylenglykoldimethacrylat, MG ~330
1 g p-Toluolsulfonsäurehydrazid
0,5 g N,N-Dimethyl-p-toluidin
5 g 70%ige Lösung von Cumolhydroperoxid in Cumol
0,5 g 40%ige Lösung von Peressigsäure in Essigsäure
3 g Methacrylsäure

Bei Probeverklebungen wurden folgende Durchschnittswerte gefunden:

4

Zugscherfestigkeit an Stahl: 227 kp/cm²
Zugscherfestigkeit an Aluminium: 122 kp/cm²
Wärmefestigkeit: 240 kp/cm
Flexibilität nach dem Biegetest: 110°

5

Beispiel 6

30 g eines α , ω -Bishydroxypolycarbonates, hergestellt aus Diphenylcarbonat und Triäthylenglykol und Neopentylglykol im Mol-Verhältnis 1:1 (Mol-Gew. ~7000), wurden wie im Beispiel 1 mit Methylmethacrylat umgeestert.

10 Zur Herstellung des Klebstoffes wurden miteinander gemischt:

70 g Polycarbonat-Dimethacrylat
20 g Tetrahydrofurfurylmethacrylat
15 1 g p-Toluolsulfonsäurehydrazid
0,5 g N,N-Dimethyl-p-toluidin
5 g 70%ige Lösung von Cumolhydroperoxid in Cumol
0,5 g 40%ige Lösung von Peressigsäure in Essigsäure
3 g Methacrylsäure

20 Bei Probeverklebungen wurden folgende Durchschnittswerte gefunden:

Zugscherfestigkeit an Stahl: 205 kp/cm²
Zugscherfestigkeit an Aluminium: 110 kp/cm²
Wärmefestigkeit: 180 kp/cm

25 Flexibilität nach dem Biegetest: 120°