



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 141553

DANMARK

(51) Int. Cl.³ C 09 J 3/14



(21) Ansøgning nr. 1127/75 (22) Indleveret den 19. mar. 1975

(23) Løbedag 19. mar. 1975

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 21. apr. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(30) Prioritet begæret fra den

-
- (71) INSTITUT ELEMENTOORGANICHESKIKH SOEDINENY AKADEMII NAUK SSSR, ulitsa Vavilova, 28, Moskva, SU.
- (72) Opfinder: Vasily Vladimirovich Korshak, ulitsa Gubkina, 4, kv. 81, Moskva, SU: Antonina Mikhailovna Polyakova, ulitsa Vavilova, 55/7, kv. 54, Moskva, SU: Kira Alexandrovna Mager, Beskudnikovsky bulvar, 10, korpus 11, kv. 44, Moskva, SU: Vyacheslav Nikolaevich Semyantsev, ulitsa Gorkogo, 28, kv. 6, Moskva, SU.
- (74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Internationalt Patent-Bureau.
-
- (54) Stabilt klæbemiddel på basis af alfa-cyanacrylater.

Den foreliggende opfindelse angår et klæbemiddel på basis af α -cyanacrylater.

Klæbemidler (klæbestoffer) af denne art anvendes til mange formål inden for forskellige områder af teknologien: inden for bygningsvirksomhed, instrumenteringselektronik, minedrift- og flyvemaskineindustrier, ved fremstillingen af ure og i juvelervirksomhed. De anvendes også inden for medicinen, i særdeleshed inden for kirurgien til sømløs forening af levende væv.

Disse klæbestoffer er af alsidig karakter. De er i stand til at binde praktisk talt alle materialer omfattende glas, metal, træ, diverse plastmaterialer osv. Det er ikke nødvendigt at anvende katalysatorer, opvarmning eller tryk for at få disse klæbestoffer til at hærde. De hærder under indvirkning af de spor af fugtighed, der findes på de overflader, der skal behandles, og i omgivel-

serne. Manglende tilstedeværelse af ethvert opløsningsmiddel i det klæbende middel gør det uundgåeligt, at den overflade, der skal klæbes, skal udsættes for luften for at fjerne et opløsningsmiddel, inden de samles. Klæbemidlet hærdet øjeblikkeligt efter samlingen af de overflader, der skal sammenklæbes, hvorved der opnås en stærk klæbende binding.

De ovenfor beskrevne kendte α -cyanacrylatklæbestoffer kan indeholde forskellige modificerende additiver, såsom blødgøringsmidler, viskositetskontrollerende midler og lignende.

Som en inhibitor af radikalpolymerisation kan klæbemidlet indeholde f.eks. hydroquinon, methylhydroquinon og lignende. Klæbemidlerne af denne art kan også indeholde blandinger af forskellige monomere cyanacrylater.

Det er kendt, at klæbemidler ud over monomere α -cyanacrylater kan indeholde andre monomere som modificerende additiver. Det er således velkendt at anvende et kombinationsklæbestof, der indeholder en monomer ester af α -cyanacrylsyre, hvori estergruppen indeholder alkyl med fra 1-8 carbonatomer, alkenyl, cyclohexyl eller phenyl, og et modificerende additiv, såsom vinyl-aromatisk monomer, f.eks. styren, α -methylstyren og andre styrenderivater i i det mindste ækvimolære mængder over for cyanacrylat.

Anvendelsen af sådanne monomere i cyanacrylatklæbestoffet giver en større styrke og vandmodstandsdygtighed af den klæbende binding.

Dette klæbemiddel (klæbestof) har imidlertid en utilstrækkelig stabilitet. Levetiden er sædvanligvis fra 10-30 minutter. Dette er på grund af den kendsgerning, at der efter blandingen af de ovenfor omtalte komponenter, dvs. α -cyanacrylat og vinylaromatiske monomere, sker en hurtig polymerisation. Dette resulterer i, at det er nødvendigt at tilsætte vinylaromatisk monomer til midlet, umiddelbart før sammenklæbningen eller at anvende en af komponenterne til den ene af overfladerne, der skal behandles, og den anden komponent til den anden overflade, hvorefter overfladerne samles. Dette komplicerer anvendelsen af klæbestoffet og begrænser dets anvendelsesområder.

Det er også velkendt at anvende et klæbemiddel, der indeholder monomere α -cyanacrylater, såsom ethyl- α -cyanacrylat, og et modificerende additiv, såsom vinylacetylenmonomer-dimethylvinylethynylcarbinol og dets derivater, i en mængde fra 5-30 vægt% af midlet.

Anvendelsen af disse monomere giver en tilstrækkelig styrke og bøjelighed af den klæbende binding, men med et højt indhold af det modificerende additiv, i størrelsesordenen 30% og mere, reduceres styrken af den klæbende binding, skønt der fås en bedre bøjelighed af denne.

Det er også velkendt at anvende cyanacrylatklæbende midler, der indeholder monomere acrylater.

Således består et middel, der er velkendt i teknikken, af en blanding af monomer α -alkyl- α -cyanacrylat, indeholdende 1-4 carbonatomer i alkylgruppen, anvendt i en mængde på mindst 50 vægt%, 1-49 vægt% monomer alkylacrylat indeholdende fra 1-4 carbonatomer i alkylgruppen og 1-15 vægt% bifunktionel monomer, der anvendes som tværbindingsmiddel, såsom allylacrylat eller divinylbenzen.

Hensigten med kombinationen af monomere α -cyanacrylater med acrylater var at nedsætte omkostningerne af klæbende cyan-acrylatforbindelser og gøre dem lettere anvendelige.

Polymerisation af sådanne forbindelser sker i to trin. Først polymeriseres alkyl- α -cyanacrylat hurtigt for at sikre sammenhærdningen af de to dele, der skal sammenklæbes, og herefter polymeriseres acrylaterne igennem forholdsvis lang tid (adskillige dage). Som et resultat opnås en stærk klæbende binding.

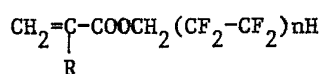
For at fremskynde det andet trin af polymerisationen er det nødvendigt at tilsætte en polymerisationsinitiator, som f.eks. acetylperoxid.

Anvendelsen af en polymerisationsaktivator komplicerer sammenklæbningsprocessen, da peroxid tilsættes lige før sammenklæbningen. Anvendelsen af peroxid selv er farlig, da peroxid indebærer eksplosionsfare. Det bør bemærkes, at lagringen af det klæbende middel i en blanding med aktivatoren er fuldstændig umulig, da det ville resultere i en for tidlig, ukontrolleret polymerisation af komponenterne af klæbemidlet.

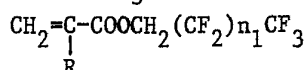
Med hensyn til de mekaniske egenskaber af den opnåede klæbende binding, når der anvendes sådanne klæbemidler, er der ikke rapporteret nogen data om styrke og flexibilitet. Laboratorieforsøg udført med en klæbende binding fremstillet ved anvendelsen af dette klæbemiddel, for at bestemme styrke og flexibilitet heraf, har vist, at styrken af den klæbende binding var temmelig lav. Således var bindingsstyrken for sammenklæbning af plader af duraluminium 90-130 kp/cm².

Den foreliggende opfindelse har til hensigt at bortskaffe disse ulemper.

Dette opnås med klæbemidlet ifølge opfindelsen, som er af den omtalte kendte art indeholdende monomere alkyl- α -cyanacrylater, hvori alkylgruppen har fra 1-7 carbonatomer, og/eller allyl- α -cyanacrylater samt et modificerende additiv, der består af monomere acrylater eller methacrylater, og eventuelt en inhibitor af radikalpolymerisation i en mængde på 0,01-0,05 vægt% af klæbemidlet. Klæbemidlet er kendetegnet ved, at det modificerende additiv til klæbemidlet består af fluoreret methacrylat eller fluoreret acrylat med den almene formel:



hvor $n=1-3$, og R betegner H eller CH_3 eller den almene formel



hvori $n_1=1-2$, og R har de ovenfor beskrevne betydninger, hvorhos de monomere α -cyanacrylater anvendes i en mængde på 70-90 vægt% og det modificerede additiv i en mængde på 10-30 vægt%.

Med dette klæbemiddel sikres en klæbende binding, der har forøget fysiske og mekaniske egenskaber, samtidig med at der opretholdes tilstrækkelig stabilitet af midlet.

Tilsætningen af 10-30 vægt% fluoreret monomer er den optimale mængde; mindre mængder er temmelig ineffektive, og større mængder af additivet vil resultere i en ringere styrke af den klæbende binding.

For at forbedre stabiliteten af klæbemidlet, tilsættes hertil fortrinsvis en inhibitor for radikalpolymerisation i en mængde på 0,01-0,05 vægt% af midlet.

Inhibitoren for radikalpolymerisation kan bestå af eller indeholde hydroquinon eller methylhydroquinon.

Tilsætningen af fluorerede methacrylater eller fluorerede acrylater til klæbemidlet forbedrer de fysiske og mekaniske egenskaber af den klæbende binding betydeligt.

Det er velkendt, at styrken af en klæbende binding kan opnå en betydelig værdi, i de tilfælde hvor overfladespændingen af klæbemidlet er mindre end overfladespændingsværdien af den overflade, der skal sammenklæbes (cf. L. Dimiter, Klebstoffe für Plaste, Leipzig, 1966 p. 59-61).

Det er også velkendt, at substituering af hydrogen med fluor i forbindelser resulterer i en reduceret overfladespænding (cf. Manual on Chemistry of Polymers, Naukova Dumka Publishers, Kiev, 1971, p. 279). Imidlertid har målingerne af overfladespændingen af fluorerede methacrylater, fluorerede acrylater og de respektive monomere, der ikke indeholder fluor, vist, at værdierne for overfladespænding kun varierer ganske lidt. Dette gælder også for klæbemidler, der indeholder disse forbindelser. Således er værdien for overfladespænding for 1,17-tetrahydrododecafluor-n-heptylmethacrylat 23.00 dyn. cm og for n-heptylmethacrylat 24 dyn. cm. Værdierne for overfladespænding for klæbemidler, der indeholder en fluoreret monomer, og klæbemidler, der indeholder en tilsvarende monomer uden fluor, angives nedenfor.

Klæbende middel	Overfladespænding (dyn.cm)
90 g ethyl- α -cyanacrylat	
10 g 1,1,5-trihydrooctafluor-n-amylmethacrylat	31,59
90 g ethyl- α -cyanacrylat	
10 g n-amylmethacrylat	31,91
80 g ethyl- α -cyanacrylat	
20 g 1,1,5-trihydrooctafluor-n-amylmethacrylat	30,31

80 g ethyl- α -cyanacrylat

20 g n-amylmethacrylat

30,94

Det kunne derfor på basis af det ovenstående forventes, at en så ringe forskel i værdierne for overfladespændingen ikke på nogen betydende måde kunne påvirke værdien af styrken for en klæbende binding, der var opnået, når der anvendtes et klæbemiddel ifølge opfindelsen. Det har imidlertid overraskende vist sig, at styrken af en klæbende binding, der opnås, når der anvendes et klæbemiddel, der indeholder fluoreret methacrylat eller fluoreret acrylat, er betydelig større, når der sammenlignes med de tilsvarende klæbemidler, der indeholder ikke-fluorerede monomere. Således var styrken af klæbende binding, der blev opnået ved at anvende midlet, der indeholdt 70 vægt% ethyl- α -cyanacrylat og 30 vægt% 1,1,5-trihydrooctafluor-n-amylmethacrylat 160 kp/cm^2 , medens styrken af en binding, der var opnået ved at anvende et middel, der indeholdt 70 vægt% ethyl- α -cyanacrylat og 30 vægt% methacrylat kun var 90 kp/cm^2 .

Den opnåede forskydningsstyrke af den klæbende binding ved anvendelse af klæbemidlet ifølge opfindelsen var, når den blev undersøgt ved 20°C med duraluminiumplader af størrelsen $6 \times 20 \times 2 \text{ mm}$ målt 24 timer efter sammenklæbningen af størrelsesordenen $180\text{-}190 \text{ kp/cm}^2$.

Den således opnåede klæbende binding udviste en betydelig flexibilitet og hydrolytisk bestandighed. Således var styrken af den klæbende binding, efter at have været udsat for vand i 10 dage, på $110\text{-}115 \text{ kp/cm}^2$ med en begyndelsesstyrke på $125\text{-}190 \text{ kp/cm}^2$.

Klæbemidlet kræver ikke anvendelse af en inhibitor for radikalpolymerisation.

Klæbemidlet ifølge opfindelsen udviser en lav toxicitet, ligesom det er foreneligt med levende væv, således at det kan anvendes inden for medicinen til sammenklæbning af levende væv i legemet.

I et forsøg med 212 rotter (observationsperiode fra 2 timer til 11 måneder) afprøvedes styrken af sammenklæbningen af levervæv bundet sammen under anvendelse af klæbemidlet ifølge opfindelsen.

Reaktionen af vævet over for påvirkningen af klæbemidlet, og virkningen af dette på sårhelingen, blev også studeret. I kontrolgrupper (21 dyr) blev klæbestoffet påført i form af et tyndt ensartet lag på overfladen af Glissons kapsel af intakt lever.

Den histologiske undersøgelse har vist, at i løbet af de to første dage viser der sig en svag inflammatorisk reaktion, hvor klæbemidlet er blevet påført, hvilket viser sig ved hyperæmi og lidt ødem. Ved slutningen af tredje til fjerde uge er symptomerne på reaktiv inflammation fuldstændigt forsvundet. Samtidig observeredes resorption og fordeling af klæbestoffet, hvilket var karakteriseret

ved dannelsen af granuleringsceller rundt om klæbestofspartiklerne med tilstedeværelsen af macrofagi, men uden dannelse af meget store fremmedlegemer mellem dem. Dette tyder på en hurtig resorption af klæbestoffet, der er fuldstændig efter den fjerde måned. I påføringsområdet af klæbestoffet bliver der kun en svag fortykkelse af serøst lag tilbage, på grund af et dannet tyndt stratum af fibrøst væv.

I 181 forsøg blev klæbestoffet påført overfladen af et lineært sår af en længde på 1,5 til 2 mm udført med en skalpel gennem hele organets tykkelse.

Den histologiske undersøgelse har vist, at påførelsen af klæbestoffet ikke medførte nogen forandring i forløbet og morfologien af sårprocessen, det forsinkede ikke sårhelingen og restitutionen af leverparenkym i operationsområdet. Så tidligt som 2-6 dage efter kunne et tyndt stratum af bindevæv observeres mellem såroverfladerne, der indeholdt mindre indeslutninger af klæbestof, der trængte gennem såret fra overfladen af organet. Ved slutningen af den første måned var disse indeslutninger fuldstændigt resorberet. Laget af klæbestof på overfladen af organet, der dækkede såret, undergik de samme forandringer og inden for samme tid som kontrolprøverne under dannelsen af lokal fibrøs fortykkelse af kapslen.

Ved slutningen af den fjerde måned kunne et spinkelt bindevæv, der var dannet i såret, ikke mere observeres, og der kunne kun observeres små cirkulære celleinfiltrater med få makrofager. Enkelte store helende leverceller fandtes også i dette område. I løbet af den syvende til elvte måned blev strukturen af levervævet i sårområdet normal.

Klæbemidlet ifølge opfindelsen er stabilt. Det kan oplagres i lang tid (mindst i 1 år ved +5°C).

I modsætning til, hvad der er tilfældet med fluorcyanater, er metoden til at fremstille fluorerede acrylater og fluorerede methacrylater ikke vanskelig. Disse forbindelser opnås med højt udbytte. Til syntesen af dem anvendes let tilgængelige produkter, såsom acrylater, methacrylater og fluorerede alkoholer.

Fremgangsmåden til fremstilling af klæbemidlet ifølge opfindelsen er meget simpel og kan udføres på følgende måde.

Monomer α -cyanacrylat, der indeholder en stabilisator, der sædvanligvis består af svovldioxid, blandes med fluoreret acrylat af fluoreret methacrylat i en polyethylen-kolbe i en strøm af tør inert gas. En inhibitor over for radikalpolymerisation kan sættes enten til det oprindelige monomere α -cyanacrylat eller til det færdige middel.

I nogle tilfælde, når f.eks. porøse overflader skal sammenklæbes, foretrækkes et mere viskøst klæbemiddel. Til dette formål blandes udgangsstofferne i et kvartskar i en strøm af tør inert gas. Efter blandingen polymeriseres det opnåede klæbemiddel delvist ved at udsættes for UV-bestråling. Bestrålingen ud-

føres ved at anvende f.eks. en kvartskviksølvlampe på 1000 W i en afstand af 30 cm fra bestrålingskilden under afkøling med rindende vand. Herefter tilsættes en inhibitor for radikalpolymerisation, såsom hydroquinon eller methylhydroquinon, til klæbemidlet.

Opfindelsen forklares nærmere i de efterfølgende eksempler.

Eksempel 1

80 g ethyl- α -cyanacrylat og 20 g 1,1,3-trihydrotetrafluorpropylmethacrylat blev blandet i en atmosfære af tør inert gas i en polyethylenkolbe. Det fremstillede middel blev anvendt til at sammenklæbe plader af duralumin (60 x 20 x 2 mm). Forskydningsstyrken ved 20°C 24 timer efter sammenklæbningen var 150 kp/cm². Elasticitetsmodul af det hærdede klæbende middel var 7000 kp/cm².

Forskydningsstyrken med de ovenfor beskrevne plader blev afprøvet på en brudprøvemaskine med en bevægelseshastighed af spændeklemmerne på maskinen på 10 mm pr. minut.

Elasticitetsmodulet blev bestemt ved hældningsvinklen af den første (lige) linie af spændingsdiagrammet, der blev opnået med en sammenpresningshastighed på $1,87 \times 10^{-2}$ mm/sekund med cylindriske prøver af hærdet klæbemiddel på 3 mm i diameter og en højde på 4,5 mm.

Eksempel 2

80 g ethyl- α -cyanacrylat og 20 g 1,1,5-trihydrooctafluor-n-amylmethacrylat blev blandet i en atmosfære af tør inert gas i en kvartsbeholder. Det fremstillede middel blev udsat for UV-bestråling fra en kvartskviksølvlampe på 1000 W i en afstand af 30 cm fra strålingskilden i 2 timer under afkøling af beholderen med rindende vand.

Herefter blev 0,05 g hydroquinon sat til midlet. Den kinetiske viskositet var 15 cSt ved 20°C. Forskydningsstyrken var, målt på lignende måde som beskrevet i eksempel 1, 180 kp/cm². Efter at have været i berøring med vand ved 20°C i 10 dage var forskydningsstyrken 145 kp/cm².

Eksempel 3

80 g allyl- α -cyanacrylat, der indeholdt 0,008 g methylhydroquinon blev blandet med 20 g 1,1,5-trihydrooctafluor-n-amylmethacrylat i en atmosfære af tør inert gas i en polyethylenkolbe. Forskydningsstyrken blev målt på lignende måde som beskrevet i eksempel 1 til 130 kp/cm². Elasticitetsmodul af det hærdede klæbende middel var 6000 kp/cm².

Eksempel 4

Et klæbende middel blev fremstillet ved at anvende 80 g ethyl- α -cyanacrylat og 20 g 1,1,5-trihydrooctafluor-n-amylacrylat. Fremstillingen af det klæbende

middel og afprøvningen heraf blev udført som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 150 kp/cm^2 . Elasticitetsmodul af det hærdede middel var 7000 kp/cm^2 .

Eksempel 5

Et klæbende middel blev fremstillet ved at anvende 90 g ethyl- α -cyanacrylat og 10 g 1,1,5-trihydrooctafluor-n-amy-lacrylat. Fremstillingen af det klæbende middel og afprøvningen af dette blev udført som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 150 kp/cm^2 . Elasticitetsmodul af hærdet klæbende middel var 9000 kp/cm^2 .

Eksempel 6

Et klæbende middel blev fremstillet ved at anvende 80 g ethyl- α -cyanacrylat og 20 g 1,1,7-trihydrododecafluor-n-heptylacrylat.

Fremstillingen af midlet blev udført som beskrevet i eksempel 2. Midlet blev afprøvet som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 175 kp/cm^2 . Elasticitetsmodul af det hærdede middel var 6000 kp/cm^2 .

Eksempel 7

Et klæbende middel blev fremstillet ved at anvende 90 g ethyl- α -cyanacrylat og 10 g 1,1,3-trihydrotetrafluor-n-propylacrylat. Fremstillingen af det klæbende middel og dets afprøvning blev udført som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 125 kp/cm^2 . Elasticitetsmodul af hærdet forbindelse var 10000 kp/cm^2 .

Eksempel 8

Et klæbende middel blev fremstillet ved at anvende 80 g ethyl- α -cyanacrylat og 20 g 1,1-dihydroperfluor-n-butylacrylat. Fremstillingen af det klæbende middel blev udført som beskrevet i eksempel 2. Det klæbende middel blev afprøvet som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 150 kp/cm^2 . Elasticitetsmodul af det hærdede middel var 7000 kp/cm^2 .

Eksempel 9

Et klæbende middel blev fremstillet ved at anvende 80 g ethyl- α -cyanacrylat og 20 g 1,1-dihydroperfluor-n-propylacrylat. Fremstillingen af midlet blev udført som beskrevet i eksempel 2. Det klæbende middel blev afprøvet som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 140 kp/cm^2 . Elasticitetsmodul af det hærdede middel var 8000 kp/cm^2 .

Eksempel 10

Et klæbende middel blev fremstillet ved at anvende 90 g ethyl- α -cyanacrylat og 10 g 1,1,3-trihydrotetrafluor-n-propylmethacrylat. Fremstillingen og af-

prøvningen af det klæbende middel blev udført som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 130 kp/cm^2 . Elasticitetsmodul af det hærdede klæbende middel var 10000 kp/cm^2 .

Eksempel 11

Et klæbende middel blev fremstillet ved at anvende 90 g ethyl- α -cyanacrylat og 10 g 1,1,7-trihydrododecafluor-n-heptylmethacrylat. Fremstillingen af det klæbende middel blev udført som beskrevet i eksempel 2. Det klæbende middel blev afprøvet som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 160 kp/cm^2 . Elasticitetsmodul af det hærdede middel var 9000 kp/cm^2 .

Eksempel 12

Et klæbemiddel blev fremstillet ved at anvende 80 g ethyl- α -cyanacrylat og 20 g 1,1,7-trihydrododecafluor-n-heptylmethacrylat. Det klæbende middel blev fremstillet som beskrevet i eksempel 2. Det klæbende middel blev afprøvet som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 190 kp/cm^2 . Elasticitetsmodul af det hærdede klæbende middel var 7000 kp/cm^2 .

Eksempel 13

Et klæbende middel blev fremstillet ved at anvende 70 g ethyl- α -cyanacrylat og 30 g 1,1,7-trihydrododecafluor-n-heptylmethacrylat. Fremstillingen af det klæbende middel blev udført som beskrevet i eksempel 2. Det klæbende middel blev afprøvet som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 180 kp/cm^2 . Elasticitetsmodul af det hærdede klæbemiddel var 4700 kp/cm^2 .

Eksempel 14

Et klæbemiddel blev fremstillet ved at anvende 80 g n-butyl- α -cyanacrylat og 20 g 1,1,7-trihydrododecafluor-n-heptylmethacrylat. Det klæbende middel blev fremstillet som beskrevet i eksempel 2. Det klæbende middel blev afprøvet som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 145 kp/cm^2 . Elasticitetsmodul af det hærdede klæbende middel var 5000 kp/cm^2 .

Eksempel 15

Et klæbende middel blev fremstillet ved at anvende 70 g n-propyl- α -cyanacrylat og 30 g 1,1,7-trihydrododecafluor-n-heptylmethacrylat. Fremstillingen af det klæbende middel og dets afprøvning blev udført som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 140 kp/cm^2 . Elasticitetsmodul af det hærdede klæbende middel var 4000 kp/cm^2 .

Eksempel 16

Et klæbende middel blev fremstillet ved at anvende 80 g n-amyl- α -cyanacrylat og 20 g 1,1,5-trihydrooctafluor-n-amylmethacrylat. Fremstillingen og afprøvningen af det klæbende middel blev udført som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 130 kp/cm². Elasticitetsmodul af det hærdede klæbende middel var 4000 kp/cm².

Eksempel 17

Et klæbemiddel blev fremstillet ved at anvende 80 g n-amyl- α -cyanacrylat og 20 g 1,1, -dihydroperfluor-n-butylmethacrylat. Fremstilling og afprøvning af det klæbende middel blev udført som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 140 kp/cm². Elasticitetsmodul af det hærdede middel var 4500 kp/cm².

Eksempel 18

Et klæbende middel blev fremstillet ved at anvende 60 g ethyl- α -cyanacrylat, 20 g n-butyl- α -cyanacrylat og 20 g 1,1,5-trihydrooctafluor-n-amylmethacrylat. Det klæbende middel blev fremstillet som beskrevet i eksempel 2. Det klæbende middel blev afprøvet som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 160 kp/cm². Elasticitetsmodul af det hærdede klæbende middel var 6000 kp/cm².

Eksempel 19

Et klæbende middel blev fremstillet, idet der blev anvendt 50 g ethyl- α -cyanacrylat, 20 g n-heptyl- α -cyanacrylat og 30 g 1,1,7-trihydrododecafluor-n-heptylmethacrylat. Det klæbende middel blev fremstillet som beskrevet i eksempel 2. Det klæbende middel blev afprøvet som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 150 kp/cm². Elasticitetsmodul af det hærdede klæbende middel var 3500 kp/cm².

Eksempel 20

Et klæbende middel blev fremstillet, idet der blev anvendt 60 g ethyl- α -cyanacrylat, 20 g allyl- α -cyanacrylat, der indeholdt 0,002 g hydroquinon og 20 g 1,1,7-trihydrododecafluor-n-heptylmethacrylat. Fremstillingen og afprøvningen af det klæbende middel blev udført som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 140 kp/cm². Elasticitetsmodul af det hærdede klæbestof var 5000 kp/cm².

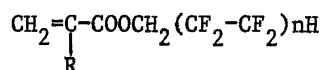
Eksempel 21

Et klæbende middel blev fremstillet, idet der blev anvendt 70 g methyl- α -

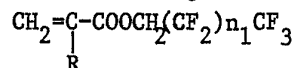
cyanacrylat indeholdende 0,001 g hydroquinon og 30 g 1,1,7-trihydrododecafluor-n-heptylacrylat. Fremstillingen og afprøvningen af det klæbende middel blev udført som beskrevet i eksempel 1. Forskydningsstyrken var 190 kp/cm^2 . Elasticitetsmodul af det hærdede klæbende middel var 9000 kp/cm^2 .

P A T E N T K R A V

Stabilt klæbemiddel indeholdende monomere alkyl- α -cyanacrylater, hvori alkylgruppen indeholder fra 1-7 carbonatomer, og/eller allyl- α -cyanacrylater, samt et modificerende additiv, der består af monomere acrylater eller methacrylater og eventuelt en inhibitor af radikalpolymerisation i en mængde på 0,01-0,05 vægt% af klæbemidlet, k e n d e t e g n e t ved, at det modificerende additiv til klæbemidlet består af fluoreret methacrylat eller fluoreret acrylat med den almene formel:



hvori $n=1-3$, og R betegner H eller CH_3 eller den almene formel



hvori $n_1=1-2$, og R har de ovenfor beskrevne betydninger, hvorhos de monomere α -cyanacrylater anvendes i en mængde på 70-90 vægt% og det modificerende additiv i en mængde på 10-30 vægt%.

Fremdragne publikationer:
