



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 276 985 A3

4(51) C 09 J 5/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

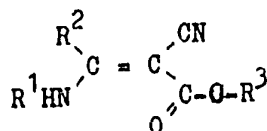
(21)	WP C 09 J / 304 437 5	(22)	02.07.87	(45)	21.03.90
(71)	VEB Kolloidchemie Leipzig, Angerstraße 26/28, Leipzig, 7033, DD				
(72)	Hartung, Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Weber, Gunther, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Pollandt, Siglind, Dipl.-Chem.; Deutrich, Ruthardt, Dipl.-Chem.; Beyer, Lothar, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Aktivator für Cyanacrylatklebstoffe				

(55) Aktivator, Cyanacrylat, Klebstoff, Beschleunigung, Aushärtvorgang, Klebefestigkeit, Vorbehandlung, Fixiergeschwindigkeit, Klebspalt, Acidität, α -Cyano- β -aminoacrylsäureester, Klebeverbindung, Lösungsmittel

(57) Die Erfindung betrifft einen Aktivator für Cyanacrylatklebstoffe, der neben der Beschleunigung des Aushärtvorganges eine erhöhte Klebefestigkeit hervorruft. Erfindungsgemäß wird eine 0,1–10%ige Lösung von α -Cyano- β -aminoacrylsäureestern in einem organischen Lösungsmittel zur Vorbehandlung der zu verklebenden Flächen verwendet. Die Erfindung ist überall dort einsetzbar, wo eine schnellere Aushärtung von Cyanacrylaten erfolgen soll und/oder eine Erhöhung der Festigkeit der Klebeverbindung erzielt werden soll.

Erfindungsanspruch:

Aktivator für Cyanacrylat, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine 0,1–10%ige Lösung von α -Cyano- β -aminoacrylsäureestern der allgemeinen Formel



worin

$\text{R}^1 = \text{H}$, Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Hetaryl,

$\text{R}^2 = \text{H}$

$\text{R}^3 = \text{Alkyl}$

sein können, in einem organischen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch, vorzugsweise aus den Klassen der Ketone und chlorierten Kohlenwasserstoffe, zur Behandlung mindestens einer der zu verklebenden Flächen vor dem üblichen Klebevorgang mit Cyanacrylatklebstoffen verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Anwendungsgebiet der Erfindung ist die Klebtechnik mit Cyanacrylaten. Die Erfindung ist überall dort anwendbar, wo eine Beschleunigung des Aushärtvorganges dieser Klebstoffe erfolgen soll und/oder eine Erhöhung der Festigkeit der Klebeverbindung erzielt werden soll.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Klebstoffe auf der Basis von Cyanacrylaten der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$, worin R ein – gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest bedeutet, sind allgemein bekannt. Die Klebstoffformulierungen zählen zu den sogenannten „Sekundenklebern“, auch wenn die Aushärtezeit in vielen Fällen sich im Minutenbereich bewegt. Die Härtung erfolgt durch anionische Polymerisation, die durch die Feuchtigkeit an den zu verklebenden Oberflächen, speziell durch die hier gegenwärtigen Hydroxidionen, initiiert wird.

Um solche Klebstoffformulierungen lagerfähig zu machen, werden neben radikalisch wirkenden Inhibitoren vor allem saure Stoffe zur Stabilisierung zugesetzt.

Beim Klebevorgang kann nun eine zu große Acidität der zu verklebenden Oberflächen die Aushärtung ebenfalls verlangsamen bzw. ganz verhindern. Aus diesem Grunde werden Aktivator zur Vorbehandlung von Oberflächen vorgeschlagen, die allgemein der Gruppe basischer Substanzen zugeordnet werden können. Aus der PS GB 2078763 sind als geeignete Verbindungen Alkalihydroxide, Verbindungen von Alkalien mit schwachen Säuren, Erdalkalihydroxide, Metallseifen und Amine bekannt.

Andererseits ist jedoch allgemein bekannt, daß mit zwangsläufig beschleunigter Verfestigung kurzfristig erhöhte Spannungen in den Klebeschichten auftreten, die sich über Schrumpfprozesse abbauen und zu vorzeitigen Löseerscheinungen führen können (ENDLICH, W.: Zeitgemäße Acrylatklebstoffe, Limeshain, 1985). Je höher die Beschleunigung ist, um so mehr verringert sich die Festigkeit der Klebeverbindung (LOCTITE-Anwenderseminar: Kleben – die rationelle Verbindungstechnik, LOCTITE Europa GmbH, Wien)

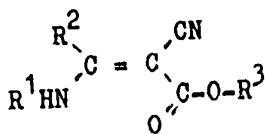
Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, mittels eines Aktivators eine beschleunigte Aushärtung von Cyanacrylatklebstoffen zu erreichen, wobei gleichzeitig die Festigkeit der Klebeverbindung erhöht werden soll.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung hat die Aufgabe, mittels eines Aktivators, der die anionische Polymerisation beschleunigt und so beeinflusst, daß ein guter Haftverbund zwischen Werkstoff-Polymer-Werkstoff entsteht, eine schnellere und gleichzeitig festere Klebeverbindung beim Kleben mit Cyanacrylaten zu erreichen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß α -Cyano- β -aminoacrylsäureester der allgemeinen Formel



worin

$\text{R}^1 = \text{H}$, Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Hetaryl

$\text{R}^2 = \text{H}$

$\text{R}^3 = \text{Alkyl}$

sein können, verwendet werden.

Diese Verbindungen sind nach bekannten Literaturvorschriften (s. Beilstein H. 3, 788; z. B. Nach Bull. Chim. Soc. France 3 25, 40) einfach darstellbar.

Erfindungsgemäß werden diese Verbindungen in einem organischen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch gelöst, so daß eine 0,1–10%ige Lösung entsteht. Als Lösungsmittel werden Ketone bzw. chlorierte Kohlenwasserstoffe bevorzugt verwendet.

Mit dieser Lösung wird mindestens eine der zu verklebenden Flächen behandelt, z. B. durch Tauchen oder Aufpinseln.

Nach dem Ablüften des Lösungsmittels wird der Cyanacrylatklebstoff auf eine Fläche aufgetragen und beide Flächen sofort miteinander in Kontakt gebracht. Dadurch erreicht man eine drastische Verkürzung der Fixierzeit, d. i. die Zeit, nach der die verklebten Teile aneinander haften und nur unter Anwendung größerer Kraft wieder getrennt werden können, ohne daß schon die Endfestigkeit der Klebeverbindung erreicht ist.

Eine Prüfung der Klebestelle auf Zugscherfestigkeit nach 24 h ergibt deutlich bessere Werte, als eine Verklebung ohne Aktivator.

Die Erfindung soll nachstehend an einem Beispiel erläutert werden:

Ausführungsbeispiel

Zwei Aluminiumstreifen mit 25 mm × 125 mm Fläche werden mit einer Überlappung von 10 mm verklebt (Klebefläche 250 mm²). Um reproduzierbare Oberflächenbeschaffenheit zu erreichen, werden alle Probestreifen in einem sauren Beizbad jeweils gleich vorbehandelt.

Ein Streifen wird in eine 1%ige Lösung des entsprechenden α -Cyano- β -aminoacrylsäureesters in Aceton getaucht und das Lösungsmittel anschließend abgelüftet.

Auf die Klebefläche des anderen Aluminiumstreifens wird Methylcyanacrylat, stabilisiert mit 300 ppm SO₂, aufgetragen und beide Flächen in Kontakt gebracht. In Abhängigkeit der unterschiedlichen Substituenten R ergeben sich folgende Werte für die Fixierzeit bzw. für die nach 24 h gemessene Zugscherfestigkeit:

R^1	R^2	R^3	Fixierzeit/s	Zugscherfest./Nmm ⁻²
C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	60	19,7
p-H ₃ CO-C ₆ H ₄	H	C ₂ H ₅	30	18,6
H	H	CH ₃	60	17,4
p-NH ₂ -C ₆ H ₄	H	C ₂ H ₅	30	16,7
p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	H	C ₂ H ₅	10	16,3
als Vergleich ohne Aktivator:			240–270	12,1