



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 57 677 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 J 4/06**  
C 09 J 161/00  
C 09 J 9/00

⑳1 Aktenzeichen: 199 57 677.7  
⑳2 Anmeldetag: 30. 11. 1999  
⑳3 Offenlegungstag: 8. 6. 2000

**DE 199 57 677 A 1**

⑥6 Innere Priorität:  
198 55 272. 6      02. 12. 1998  
  
⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Klauck, Wolfgang, Dr., 40670 Meerbusch, DE; Beuer,  
Bernd, 40789 Monheim, DE; Maier, Wolfgang,  
40233 Düsseldorf, DE; Klein, Johann, Dr., 40593  
Düsseldorf, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤4 Masse zum Verkleben, Beschichten und Dichten aus Cyanacrylaten und Aldehyd- bzw. Keton-Kondensationsprodukten
- ⑤7 Bei Verwendung von Gel-bildenden Kondensationsprodukten von Aldehyden bzw. Ketonen mit Polyolen in Cyanacrylaten erhält man formbeständige Klebstoffe, Beschichtungs- und Dichtungsmassen. Sie sind lagerstabil und eignen sich vor allem zum Verkleben von porösen Substraten wie Papier oder Holz. Die Handhabung ist besonders einfach, wenn man daraus abreibbare Klebestifte formt.

**DE 199 57 677 A 1**

Die Erfindung betrifft eine Masse zum Verkleben, Beschichten und Dichten auf der Basis einer Mischung aus A) Cyacrylaten und B) Kondensationsprodukten von Aldehyden und Ketonen.

5 Derartige Cyanacrylat-Klebstoffe sind bekannt. So wird in der DE 43 17 886 ein Cyanacrylat-Klebstoff beschrieben, der zur Verminderung der Haftung auf der Haut 1 bis 40 Gew.-% an Fettderivaten enthält, und zwar entweder bestimmte aliphatische Alkohole oder bestimmte aliphatische Carbonsäure-Ester. Dieser Mischung werden 10 bis 100 000 ppm eines anionischen Polymerisationsbeschleunigers zugesetzt. Es wird eine große Anzahl von konkreten Stoffen genannt, unter anderem auch Formaldehyd- und Acetaldehyd-Kondensationsprodukte sowie Ether von Polyalkylenoxiden, z. B. mit Sorbitol als hydroxylgruppenhaltiger Verbindung. Konkret werden Polyoxyethylensorbitan-Ester und Polyoxyethylensorbit-Additionsprodukte genannt. Um das Cyanacrylat, welches eine niedrigviskose Flüssigkeit darstellt, viskoser zu machen oder zu thixotropieren, wird ein Verdicker gelöst oder dispergiert, z. B. Polymethylmethacrylat, Acrylatgummi, Cellulosederivat oder Silikat. Davon werden gemäß der Beispiele 0 bis 10 Gew.-% zugesetzt. Nachteilig an dieser Zusammensetzung ist, daß auch bei einer hohen Verdicker-Konzentration der Cyanacrylat-Klebstoff flüssig ist und daher 15 z. B. als Dichtungsmasse nicht zu gebrauchen ist oder sich zum Verkleben von porösen Substraten nur schlecht eignet und sich ganz allgemein nur umständlich applizieren läßt.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ergibt sich als Aufgabe, eine Cyanacrylat-Masse mit verbesserter Handhabbarkeit zur Verfügung zu stellen, die natürlich zumindest brauchbare, wenn nicht gar gute Gebrauchseigenschaften zum Verkleben, Beschichten und Dichten mit sich bringt, in erster Linie eine ausreichende Lagerstabilität bei Raumtemperatur. Darüber hinaus sollte die Herstellung einfach sein.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Verwendung eines Gelbildners auf der Basis eines Kondensationsproduktes von Aldehyden bzw. Ketonen mit Polyolen für Cyanacrylate, um bei 20°C formstabile Massen herzustellen.

Formstabil heißt, daß die Masse bei 20°C ihre Form innerhalb einer Zeit von 10 Tagen nicht allein aufgrund des eigenen Gewichtes verändert, wenn man die zylindrische Masse in einer offenen Hülse mit einem Durchmesser von 1,5 cm und einer Länge von 5 cm bei 20°C in waagerechter Stellung lagert, zumindest ragt der Stift dann weniger als 10 mm, vorzugsweise weniger als 0,1 mm über die Hülse hinaus. Andererseits sollte die Formstabilität aber auch nur so groß sein, daß bei einem leichten äußeren Druck ein bei handelsüblichen Klebestiften üblicher Abrieb auf Papier eintritt.

Als Gelbildner kommen bestimmte Kondensationsprodukte von Aldehyden bzw. Ketonen mit Polyolen in Frage.

30 Als Gelbildner werden Verbindungen verwendet, die mindestens eine Acetal- oder Ketalgruppe enthalten. Derartige Verbindungen sind durch Kondensationsreaktionen herstellbar und werden auch üblicherweise z. B. durch partielle oder vollständige Umsetzung von Polyolen im Umsetzungsverhältnis (OH: = C = O) 1 : 0,5 bis 1 : 0,01, vorzugsweise 1 : 0,5 bis 1 : 0,1, mit Aldehyden oder Ketonen durch Dehydratisierung, z. B. unter saurer Katalyse hergestellt. Die erfindungsgemäßen Acetale und Ketale können auch durch Umsetzung der Polyole mit Derivaten der Aldehyde oder Ketone, z. B. durch Reaktion von geminalen Dichloriden unter Chlorwasserstoffabspaltung oder Acetalen bzw. Ketalen unter Alkoholabspaltung hergestellt werden. Geeignete Verbindungen besitzen einen Schmelzpunkt von mindestens 50°C, insbesondere mindestens 100°C, vorzugsweise mindestens 150°C. Es können auch Gemische der Acetale und Ketale verwendet werden.

Geeignete Polyole enthalten mindestens eine 1,2-Diol, 1,3-Diol oder 1,4-Diolgruppe. Daneben können sie noch andere funktionelle Gruppen wie z. B. Ether-, Säure-, Ester-, Amid-, Cyano-, Hemiacetal- und Halogenidgruppen enthalten. Als Beispiele für derartige Polyole seien genannt: 1,2-Ethandiol, 1,3-Propanediol, 1,2-Propanediol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propanediol, 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propanediol, 2-(Brommethyl)-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol, 1,3,4-Butantriol, 1-Phenyl-1,2,3-propantriol, 1,2-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-Propanediol, Hexantriol-(1,2,6), 2-(2-Hydroxyethoxy)butan-1,3,4-triol, Glycerin, Di- und Polyglycerin, Diglycerindiacetat, Trimethylolpropan, Di-(Trimethylolpropan), Trimethylolathan, Pentaerythrit, Bicyclo[2,2,1]heptane-2,3,5,6-tetrol, 2,2,3,3-Tetrahydroxybutandisäure, Dipentaerythrit, Sorbit, Formit, Xylit, Inosit, Glucit, Glucose, Saccharose, Stärke, Cellulose, Ascorbinsäure, partiell oder vollständig hydrolysiertes Polyvinylacetat; 9,10-Dihydroxystearinsäuremethylester, Diacetylsorbit und Methylglycosid.

Bevorzugte Polyole sind: Sorbit, Xylit und Mannit, insbesondere Sorbit.

50 Geeignete Aldehyde oder Ketone enthalten mindestens einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen, heteroaromatischen oder alicyclischen Ring. Daneben können weitere funktionelle Gruppen wie z. B. Ether-, Ester-, Amid-, Cyano-, und Halogenidgruppen enthalten sein.

Als Beispiele für geeignete Ketone seien genannt: Cyclopentanon, Cyclohexanon, Cycloheptanon, 1-(3,3-Dimethylcyclohexyl)-ethanon, 1-Cyclopropylethanon, 3-Methyl-5-propylcyclohex-2-en-1-on, Dicyclopropylmethanon, 4-tert-Butylcyclohexanon, Dicyclohexylmethanon, 4-Methylcyclohexanon, 1-(1-Methylcyclopropyl)-ethanon, (4-Chlorphenyl)-cyclopropyl-methanon, 1-(1H-Pyrrol-2-yl)-ethanon, 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-ethanon, 1-(2-Furanyl)-2-propanon, 1-(2-Naphthalenyl)-ethanon, 1-(2-Thienyl)-1-propanon, 1-(4-Bromphenyl)-ethanon, 1-(4-Methoxyphenyl)-ethanon, 1-(Naphthalenyl)-ethanon, 1,1-Diphenyl-2-propanon, 1,2-Diphenylethanon, 1,3-Diphenyl-2-propanon, 1-Phenyl-1-butanon, 1-Phenyl-1-decanon, 1-Phenyl-1-dodecanon, 1-Phenyl-1-hexanon, 1-Phenyl-1-octanon, 1-Phenyl-1-pentanon, 1-Phenyl-1-penten-3-on, 1-Phenyl-1-tetradecanon, 1-Phenyl-2-butanon, 1-Phenyl-2-propanon, 1-Pyrazinyl-ethanon, 2,2,2-Trifluor-1-phenyl-ethanon, 1-(2-Furanyl)-ethanon, 1-(2-Pyridinyl)-ethanon, 1-(2-Thienyl)-ethanon, 4-Chlor-1-(4-fluorphenyl)-1-butanon, 4-Phenyl-2-butanon, 1-Phenyl-ethanon, Bis-(2-hydroxyphenyl)-methanon, Bis-(4-chlorphenyl)-methanon, Cyclopentylphenylmethanon, Cyclopropyl(4-methoxyphenyl)-methanon, Cyclopropyl-(4-methylphenyl)-methanon, Cyclopropyl-2-thienyl-methanon, Cyclopropylphenylmethanon, 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on, Phenyl-2-pyridinyl-methanon, 2-Brom-1-(4-nitrophenyl)-ethanon, 2-Naphthalenylphenyl-methanon, 3-Chlor-1-phenyl-1-propanon, 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-butanon, 4-(4-Methoxyphenyl)-3-buten-2-on, 1-(4-Pyridinyl)-ethanon, 1-(4-Hydroxyphenyl)-ethanon, 1-Phenyl-1-propanon, 4-Phenyl-3-buten-2-on, Diphenylmethanon, 1-Phenyl-2-butanon, 1-Phenyl-2-buten-1-on, Bis-(4-methylphenyl)-methanon, 2-Methyl-1-phenyl-1-propanon, 2-Chlor-1-phenyl-ethanon, Cyclopro-

pyl-(4-fluorphenyl)-methanon, 1-(p-Methoxyphenyl)-2-propanon, Cyclohexylphenylmethanon und Phenyl-(2-thienyl)-methanon.

Als Beispiele seien für geeignete Aldehyde genannt: Benzaldehyd, 3-Chlorbenzaldehyd, 4-Chlorbenzaldehyd, 2,6-Dichlorbenzaldehyd, 2,4-Dinitrobenzaldehyd, 3,4-Dichlorbenzaldehyd, 3-Fluorbenzaldehyd, 4-Brombenzaldehyd, 2-Methyltetrahydrobenzaldehyd, Tetrahydrobenzaldehyd, 2-Methyl-5-isopropylcyclopenten-1-aldehyd, 2,2,4-Trimethylcyclohexa-4,6-dien-1-aldehyd, 3(4)-Methyl-1-propylcyclohexen-3-aldehyd, 1,3(4)-Dimethylcyclohexen-3-aldehyd, 2-Methyl-1-propylcyclohexen-3-aldehyd, 3-Cyclohexen-1-aldehyd, 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 4-Tolylacetaldehyd, 2-Methylbenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, 3-Methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Methylbenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, Zimtaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd, 2-Pentylzimtaldehyd, 4-Diethylaminobenzaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, 2-Phenylpropionaldehyd, 2-Methoxyzimtaldehyd, 4-Methylbenzaldehyd, Phenoxyacetaldehyd, Methylpyrrol-2-aldehyd, 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran-3-aldehyd, 2,5-Dipropyl-3,4-dihydropyran-2-aldehyd, 2,5-Diethyl-3,4-dihydropyran-2-aldehyd, 2,5-Diisopropyl-3,4-dihydropyran-2-aldehyd, 2,5-Dimethyl-3,4-dihydropyran-2-aldehyd, 2,5-Dibutyl-3,4-dihydropyran-2-aldehyd, Thiophen-3-aldehyd, Indol-3-aldehyd, Thiophen-3-aldehyd, Pyridin-3-aldehyd, Pyridin-4-aldehyd und N-Methylpyrrol-2-aldehyd.

Bevorzugte Aldehyde sind: Benzaldehyd, 3-Chlorbenzaldehyd und 3-Fluorbenzaldehyd, insbesondere Benzaldehyd.

Als Beispiele für erfindungsgemäße Acetale und Ketale seien genannt: Di-O-benzylidenmannit, Di-O-(2-chlorbenzyliden)mannit, Di-O-(4-nitrobenzyliden)mannit, Di-O-(3-fluorbenzyliden)mannit, O-Benzylidensorbit, Di-O-benzylidensorbitdiacetat, Di-O-(2-chlorbenzyliden)sorbitdiacetat, Tri-O-(4-chlorbenzyliden)sorbit, O-Benzylidenthreitol, O-Benzylidenweinsäuredimethylester, O-Cyclohexylidenglycerin, O-Cyclohexylidenascorbinsäure und O-Benzyliden-9,10-dihydroxystearinsäuremethylester.

Bevorzugte Acetale bzw. Ketale sind: Di-O-benzylidenmannit, Di-O-(3-fluorbenzyliden)mannit und Di-O-benzylidensorbit, insbesondere Di-O-benzylidensorbit.

Der Anteil der Aldehyd- bzw. Keton-Kondensationsprodukte beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,4 bis 6 und insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Cyanacrylat-Masse insgesamt.

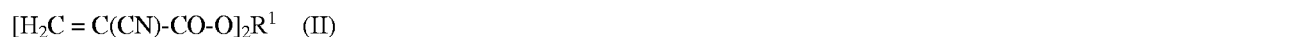
Die Cyanacrylat-Masse basiert im wesentlichen auf üblichen Cyanacrylaten, d. h. auf Monoacrylsäureestern und/oder Biscyanoacrylaten. Ihr Anteil beträgt mindestens 29,5, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf die Cyanacrylat-Massen insgesamt.

Unter "üblichen Monocyanoacrylsäureestern" sind folgende Stoffe der allgemeinen Formeln zu verstehen:



In ihr ist R eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxyalkyl-, Aralkyl- oder Haloalkylgruppe, bis zu 2 konjugierten C-C-Doppelbindungen, mit einem cycloaliphatischen 6-Ring, mit einem aromatischen Kern, der sich vom Benzol ableitet sowie vorzugsweise mit Br oder Cl als Halogen, mit 1 bis 18, vorzugsweise 2, 3 oder 4 C-Atomen, insbesondere eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, Oxononyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl-, 2, 2,2-Trifluorethyl-, Hexafluorisopropyl-, Allyl-, Methallyl-, Crotyl-, Propargyl-, Benzyl-, Phenyl-, Cresyl-, 2-Chlorethyl-, 3-Chlorpropyl-, 2-Chlorbutyl-, Tetrahydrofurfuryl-, 2-Methoxyethyl-, Butoxy-ethoxyethyl-, 3-Methoxybutyl- und 2-Ethoxyethylgruppe. Die vorgenannten Cyanoacrylate sind dem Klebstoffachmann bekannt, vgl. Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, Bd. A1, S. 240, Verlag Chemie Weinheim (1985) sowie US 3 254 111. Bevorzugte Monomere sind die Allyl-, Methoxyethyl-, Ethoxyethyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Butyl-Ester der 2-Cyanoacrylsäure.

Unter "Biscyanoacrylaten" sind Stoffe mit folgender allgemeiner Formel zu verstehen:



Darin ist R<sup>1</sup> ein verzweigter oder unverzweigter zweiwertiger Alkan-Rest mit 2 bis 18, insbesondere 6 bis 12 C-Atomen, der auch noch Heteroatome wie Halogene und Sauerstoff oder aliphatische oder aromatische Ringe enthalten kann.

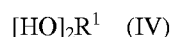
Vorzugsweise ist R<sup>1</sup> jedoch ein reiner Kohlenwasserstoff.

Es ist wichtig, daß die Biscyanoacrylate besonders rein sind. Diese Forderung wird erfüllt, z. B. durch folgende Herstellungs- und Reinigungsmethoden: Im wesentlichen werden Monocyanoacrylate mit Diolen umgeestert und die Reaktionsgemische durch fraktionierte Kristallisation anschließend aufgearbeitet.

Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von Biscyanoacrylaten besteht also darin, daß man 2-Cyanoacrylsäure oder deren Alkylester der allgemeinen Formel



worin R<sup>2</sup> ein verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen ist, mit Diolen der allgemeinen Formel



wobei R<sup>1</sup> ein verzweigter oder unverzweigter zweiwertiger Alkan-Rest mit 2 bis 18 C-Atomen ist, der auch noch Heteroatome wie Halogene und Sauerstoff oder aliphatische oder aromatische Ringe enthalten kann, zu Biscyanoacrylate der allgemeinen Formel II umestert und dann das Reaktionsgemisch durch fraktionierte Kristallisation reinigt.

Ein Ausgangsprodukt ist also die monofunktionelle Cyanoacrylsäure oder deren Alkylester gemäß der Formel III. Der Alkylrest ist so zu wählen, daß der entstehende Alkohol leicht entfernt werden kann. Die dazu geeigneten Möglichkeiten sind dem Fachmann aus der allgemeinen Umesterungsreaktion bekannt.

Vorzugsweise wird der Alkohol destillativ entfernt. Daher ist R<sup>2</sup> ein verzweigter oder unverzweigter Alkoholrest mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise mit einem oder zwei C-Atomen. Der monofunktionelle Cyanoacrylsäureester ist wie üblich stabilisiert.

Bei den Diolen (Formel IV) handelt es sich um zweiwertige primäre oder sekundäre Alkohole, vorzugsweise um primäre Alkohole. Die Hydroxylgruppen können zueinander in beliebiger Stellung stehen, vorzugsweise jedoch in Alpha/Omega-Stellung. Die Diole enthalten 2 bis 18 C-Atome, vorzugsweise 6 bis 12 C-Atome. Sie können linear, verzweigt oder zyklisch angeordnet sein. Der aliphatische Rest kann auch eine aromatische Gruppe enthalten oder neben den Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen auch noch Heteroatome, wie z. B. Chlor- oder Sauerstoff-Atome, vorzugsweise in Form von Polyethylen- oder Polypropylenglykoleinheiten. Als konkrete Diole seien genannt: Hexandiol, Octandiol, Dekandiol und Dodecandiol.

Der Cyanoacrylsäureester wird im Überschuß eingesetzt. Das molare Verhältnis von monofunktionellem Cyanoacrylsäureester zum Diol beträgt also mindestens 2,0 : 1,0, vorzugsweise jedoch 2,5 : 1,0, insbesondere 2,2 : 1,0.

Die Umesterung wird durch starke Säuren katalysiert, insbesondere durch Sulfonsäuren, vorzugsweise durch aromatische Sulfonsäuren, wie z. B. p-Toluolsulfonsäure. Aber auch Naphthafinsulfonsäure und Benzolsulfonsäure sowie saure Ionenaustauscher sind möglich. Die Konzentration des Umesterungskatalysators sollte zwischen 1 und 20 Gew.-% liegen, bezogen auf das monofunktionelle Cyanoacrylat.

Die Umesterung erfolgt – wie auch sonst üblich – in Lösung. Als Lösungsmittel dienen Aromaten und Halogenkohlenwasserstoffe. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Toluol und Xylol. Die Konzentration der Lösung liegt im Bereich von 10 bis 50, vorzugsweise von 10 bis 20%.

Der entstehende einwertige Alkohol bzw. das entstehende Wasser werden auf bekannte Art und Weise entfernt, vorzugsweise mit dem Lösungsmittel abdestilliert. Der Umsatz der Umesterung wird kontrolliert z. B. anhand von NMR-Spektren. Wie auch sonst dauert die Reaktion mehrere Stunden. Im Falle von Toluol als Lösungsmittel und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator ist die Reaktion nach 10 bis 15 Stunden beendet, d. h. es scheidet sich kein Alkohol mehr ab.

Sehr wichtig ist nun die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches. Im Falle von sauren Ionenaustauschern als Katalysator können diese einfach abfiltriert werden. Im Falle von löslichen Sulfonsäuren als Katalysator z. B. von p-Toluolsulfonsäure wird diese durch Lösungsmittelsubstitution abgetrennt: Toluol wird gegen eine Mischung aus Hexan, Heptan oder Dekan ersetzt. Nach zweimaliger fraktionierter Kristallisation erhält man reines Biscyanoacrylat. Die Reinheit beträgt nach NMR-Spektren mehr als 99%.

Das erhaltene Biscyanoacrylat ist mit den üblichen Stabilisatoren und in den üblichen Konzentrationen lagerstabil, d. h. es verändert bei 20°C innerhalb von 6 Monaten seinen Schmelzpunkt praktisch nicht.

Die erhaltenen Biscyanoacrylate polymerisieren aber in Gegenwart von Basen sehr schnell, vorzugsweise praktisch gleich schnell wie die entsprechenden Monocyanoacrylate. Wie bei den monofunktionellen Cyanoacrylaten reichen Spuren von Wasser bereits aus. Es entsteht dann ein dreidimensional vernetztes Polymer mit relativ guten thermischen Eigenschaften.

Erfindungsgemäß wird es daher in bekannten Cyanoacrylat-Massen mitverwendet und zwar in einer Menge von 0,5 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere von 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Cyanoacrylat-Masse insgesamt.

Bekanntlich sind Cyanoacrylsäureester sowohl einer anionischen als auch einer Radikalketten-Polymerisation zugänglich, und es ist daher ratsam, die Estermassen gegen beide Arten der Polymerisation zu schützen, damit keine vorzeitige Härtung des Esters erfolgt, wodurch Schwierigkeiten bei der Lagerung vermieden werden. Um eine anionische Polymerisation zu verhindern, kann den Klebstoffen gemäß der Erfindung ein anionischer Polymerisationsinhibitor zugesetzt werden. Geeignet hierfür sind alle anionischen Polymerisationsinhibitoren, die bisher auf dem Gebiet der Cyanoacrylsäureester-Klebstoffe verwendet worden sind. Beispielsweise kann der anionische Polymerisationsinhibitor ein saures Gas, eine protonische Säure oder ein Anhydrid davon sein. Der bevorzugte anionische Polymerisationsinhibitor für die Klebstoffe gemäß der Erfindung ist Schwefeldioxid, vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 0,5%, bezogen auf den Klebstoff. Weitere verwendbare anionische Polymerisationsinhibitoren sind Distickstoffmonoxid, Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, organische Sulfon- und Carbonsäuren und Anhydride davon, Phosphorpentoxid und Säurechloride. Zweckmäßigerweise wird den Klebstoffen gemäß der Erfindung auch ein Radikalkettenpolymerisationsinhibitor in einer Menge von 0,01 bis 0,05% zugesetzt. Dieser Radikalkettenpolymerisationsinhibitor kann irgendeiner der für Cyanoacrylsäureestermassen bekannten Radikalkettenpolymerisationsinhibitoren sein. Gewöhnlich werden Phenolverbindungen, beispielsweise Hydrochinon, t-Butylcatechinon, Pyrocatechin und p-Methoxyphenol verwendet werden. Die obengenannten, im Handel erhältlichen 2-Cyanoacrylsäureethylesterzubereitungen sind bereits stabilisiert. Falls es sich als notwendig erweisen sollte, bei Verwendung dieser im Handel erhältlichen Zubereitungen die Konzentration am Stabilisator einzustellen, so bietet dies dem Fachmann keine Schwierigkeiten.

Zweckmäßigerweise werden den erfindungsgemäßen Cyanacrylat-Massen noch Polymere zugesetzt, z. B. um deren Viskosität zu erhöhen (Verdicker) bzw. um die Klebeeigenschaften zu variieren. Die Polymere können in einer Menge von 1 bis 60, insbesondere 10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Gesamtformulierung eingesetzt werden. Geeignet sind vor allem Polymere auf Basis von Vinylethern, Vinylestern, Estern der Acrylsäure und Methacrylsäure mit 1 bis 22 C-Atomen in der Alkohol-Komponente, Styrol bzw. daraus abgeleitete Co- und Terpolymere mit Ethen, Butadien. Bevorzugt sind Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymere mit einem Vinylchlorid-Anteil von 50 bis 95 Gew.-%. Die Polymere können in flüssiger, harzartiger oder auch in fester Form vorliegen. Besonders wichtig ist, daß die Polymere keine Verunreinigungen aus dem Polymerisationsprozeß enthalten, die die Aushärtung des Cyanacrylats inhibieren. Wenn die Polymere einen zu hohen Wassergehalt aufweisen, muß gegebenenfalls getrocknet werden. Das Molekulargewicht kann in einem breiten Rahmen gestreut sein, sollte mindestens bei  $M_w = 1500$ , höchstens jedoch bei 1.000.000 liegen, weil sonst die Endviskosität der Klebstoffformulierung zu hoch ist. Es können auch Gemische der obengenannten Polymere eingesetzt werden. Insbesondere die Kombination von niedrig- und hochmolekularen Produkten hat besondere Vorteile in Bezug auf die Endviskosität der Klebstoff-Formulierung. Als Beispiele für geeignete Polymere auf Basis Vinylacetat seien genannt: die Mowilith-Typen 20, 30, und 60, die Vinnapas-Typen B1,5, B100, B17, B5, B500/20VL, B60, UW10, UW1, UW30, UW4 und UW50. Als Beispiele für geeignete Polymere auf Basis Acrylat seien genannt: Acronal 4F und die Laromer-Typen 8912, PE55F und PO33F. Als Beispiele für geeignete Polymere auf Basis Methacrylat seien genannt: Elvacite 2042, die Neocryl-Typen B724, B999 731, B735, B811, B 813, B817 und B722, die

Plexidon MW134, die Plexigum-Typen M825, M527, N 742, N80, P24, P28 und PQ610. Als Beispiel für geeignete Polymere auf Basis Vinylother sei genannt: Lutonal A25. Zur Verdickung können auch Cellulosederivate und Kieselgel verwendet werden. Besonders hervorzuheben ist der Zusatz von Polycyanoacrylaten.

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäßen Cyanoacrylat-Masse noch weitere Hilfsstoffe enthalten, um bestimmte Effekte entsprechend dem Einsatzzweck zu erzielen. Dazu zählen in erster Linie die Polymerisationsbeschleuniger, wie sie in der DE 43 17 886 beschrieben werden, nämlich Polyalkylenoxide und deren Derivate, insbesondere deren Ester und Ether. Weitere Polymerisationsbeschleuniger sind: CROWNETHER und deren Derivate, Silicacrown-Verbindungen und Cyclo-Schwefel-Verbindungen. Diese Polymerisationsbeschleuniger werden bekanntlich in einer Menge von 10 bis 100 000 ppm, insbesondere 30 bis 10 000 ppm zugesetzt, bezogen auf die Cyanacrylat-Masse. Ein weiterer Beschleuniger ist Cyclodextrin.

Weiterhin können als Weichmacher Fettderivate eingesetzt werden, wie sie in der DE 197 52 893 oder in der DE 43 17 886 beschrieben sind. Dabei handelt es sich um Fette und Fettderivate, insbesondere um aliphatische Alkohole, aliphatische Carbonsäureester oder um Carbonsäureester einer carbocyclischen Verbindung. Nähere Angaben sind den genannten Patentschriften direkt zu entnehmen. Natürlich kommen auch die üblichen Weichmacher in Frage, z. B. Phthalate, Citronensäureester, Chlorparaffin und Trimellithsäureester.

Es können auch Lösungsmittel zugesetzt werden, insbesondere um die Löslichkeit des Aldehyd- bzw. Keton-Kondensationsproduktes zu erhöhen bzw. um dieses Produkt in Form einer Lösung leichter einzuarbeiten. Geeignete organische Lösungsmittel sind z. B. Alkohole, Ether, Ketone und Alkylester mit niedrigem Molekulargewicht. Brauchbar sind insbesondere Isopropanol, Methoxypropanol, Ethoxypropanol, Ethoxyethanol, Propoxyethanol, Butoxyethanol, Methyl-Ethyl-Keton und N-Methyl-2-pyrrolidon. Der Gehalt an Lösungsmittel in der Cyanacrylat-Masse sollte jedoch möglichst niedrig sein, um die Formbeständigkeit nicht zu gefährden, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%.

Weitere Hilfsstoffe sind Aktivatoren, Farbstoffe, Farbpigmente, Geruchsstoffe, Konservierungsmittel, Antiseptika und Füllstoffe.

Die erfindungsgemäße Cyanacrylat-Masse wird im wesentlichen dadurch hergestellt, daß die Cyanacrylsäureester und die Aldehyd- bzw. Keton-Kondensationsprodukte mit einem Polyol durch Erwärmen gelöst und dann durch Abkühlen verfestigt werden. Im allgemeinen wird zunächst eine stabilisierte Cyanacrylat-Masse aus einem Acrylsäureester und einem anionischen Polymerisationsinhibitoren mit N<sub>2</sub> als Schutzgas hergestellt und auf 50 bis 90°C erwärmt. Nun werden die gewünschten Komponenten unter intensivem Rühren darin aufgelöst bzw. suspendiert, bis eine homogene Mischung erhalten wird. Darin wird portionsweise bei 80 bis 95°C das Kondensationsprodukt zugesetzt und bei 90 bis 95°C weitgehend gelöst. Diese Mischung wird dann abgekühlt, vorzugsweise auf ca. 80°C, filtriert und anschließend in die gewünschten Formen gegossen. Nach ca. 1 Stunde wird die Masse in der Regel fest und ist nach ca. 24 Stunden ausreichend formstabil für den Gebrauch als Klebestift. Trotz dieser Formstabilität kann die Cyanacrylat-Masse mit geringem Druck auf einer Unterfläche, z. B. Papier, abgerieben werden.

Aufgrund dieser Formstabilität eignet sich die Cyanacrylat-Masse in eine geometrische Form gebracht zu werden, insbesondere in eine Stift-Form. Bevorzugt ist die Herstellung von Klebestiften in zylindrischer Form. Zweckmäßigerweise wird die Form auf die spätere Anwendung ausgerichtet. Möglich sind aber alle Formen, insbesondere geometrische Formen mit wenigstens einer Symmetrie-Achse oder -Ebene, z. B. Kugeln, Quader, Pyramiden, Kegel, Zylinder, Stifte, Bänder, Plättchen, Folien und Kissen. Vorzugsweise ist die Form in zwei Dimensionen kleiner als in der dritten. Solche Formen sind z. B. Stifte (Hotmelt-Stick) bzw. Minen in der Art von Wachsstiften. Die Grundfläche bzw. das geometrische Element kann eckig, speziell drei-, vier- oder sechseckig oder rund sein (z. B. kreisförmig oder elliptisch). Der Durchmesser kann 2 bis 100 mm und die Länge bis 150 mm betragen. Die Form und die Menge der erfindungsgemäßen Cyanacrylat-Massen ist also sehr variabel und richtet sich im wesentlichen danach, was für den jeweiligen Anwendungszweck als handlich gilt.

Durch Scheren der gebrauchsfertigen Cyanacrylat-Masse unter hoher Drehzahl sind flüssige Cyanacrylat-Massen mit stark thixotropen Eigenschaften herstellbar. Die erfindungsgemäßen Cyanacrylat-Massen eignen sich zum Kleben, Beschichten und Dichten, insbesondere zum Verkleben von porösen Substraten, wie z. B. Leder, Textilien, Papier, Karton, Pappe, Holz und Haut. Aufgrund der Stiftform können die erfindungsgemäßen Cyanacrylat-Massen besonders vorteilhaft als Klebstoff für die Schuhreparatur, PVC-Rohre und künstliche Fingernägel verwendet werden. Das Verkleben von Wunden, insbesondere bei Verwendung von länger-kettigen Cyanacrylsäureestern, ist ebenfalls gut möglich. In Verbindung mit Primern wie z. B. aliphatischen Aminen können auch Polyolefine gut verklebt werden. Die Primer können dabei ebenfalls mit den erfindungsgemäßen Gelierungsmitteln in Stiftform gebracht werden. Durch Zusatz deckender Pigmente und/oder Farbstoffe können Farb- und Korrekturstifte hergestellt werden. Derartige Stifte sind durch das Fehlen von Lösemitteln besonders umweltverträglich. In portionierter Form ist auch der Einsatz als Füllmaterial zur Überbrückung von Rissen und Löchern in diversen Materialien denkbar. Zweckmäßigerweise werden beide Substrate mit dem Klebstoff beschichtet, z. B. durch Abrieb eines Klebestiftes. Auch spaltfüllende Verklebungen sind möglich.

Bei der Verwendung als Dichtungsmasse ist die schnelle Durchhärtung bemerkenswert.

Überraschenderweise ist die erfindungsgemäße Cyanacrylatmasse außergewöhnlich lagerstabil. Sie konnte z. B. in herkömmlichen Klebestift-Hülsen bei Raumtemperatur viele Wochen lang gelagert und gehandhabt werden, ohne daß die Klebkraft herabgesetzt wurde.

Weitere Vorteile der erfindungsgemäßen Cyanacrylat-Masse sind: Einfache Applikation, sichere Handhabung (keine Spritzer, z. B. in die Augen oder auf die Haut), flächiger Auftrag, Verklebungen von senkrecht stehenden Substraten. Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im einzelnen beschrieben:

Nach 6 Monaten bei 2 bis 5°C waren die Klebestifte noch brauchbar, d. h. die Konsistenz und die Klebeeigenschaften waren gut.

Nach 9 Monaten bei -18°C waren die Klebestifte ebenfalls noch brauchbar, d. h. es wurde keine Zerstörung der Gelstruktur und keine Polymerbildung beobachtet: Nach der Erwärmung auf 20°C ließen sich die Verschlusskappen leicht von den Hülsen nehmen. Die Abbindezeit und die Klebkraft waren bei Versuchen mit Papier praktisch unverändert (Papierriß). Die Lagerstabilität bei -18°C von mehr als 9 Monaten ist vor allem für die medizinische Anwendung von Be-

deutung.

## Beispiele

5

### 1. Herstellung von Cyanacrylat-Massen

In einem Dreihalskolben wurde unter  $N_2$ -Schutzgas der stabilisierte Cyanacrylsäureester vorgelegt und bei  $50^\circ C$  unter intensivem Rühren portionsweise mit Polymethacrylat versetzt. Nach 10 Minuten war die Lösung klar und homogen.

10 Zur Herstellung eines Gels wurde die Temperatur auf  $85^\circ C$  erhöht und portionsweise Dibenzylidensorbitol zugefügt, um die Bildung von Klumpen zu vermeiden. Nach 10 Minuten war das Gelierungsmittel weitgehend gelöst. Nach dem Abkühlen auf etwa  $80^\circ C$  wurden ungelöste Partikel durch Filtration entfernt. Die noch heiße Lösung wurde in übliche Klebestift-Hülsen gefüllt und dann abgekühlt. Nach ca. 1 Stunde lag eine feste Konsistenz vor. Am nächsten Tag war der Klebestift gebrauchsfertig und über mehrere Wochen trotz mehrfachen Öffnens und Schließens haltbar.

15

### 2. Untersuchungen

a) Zur Prüfung der Lagerstabilität wurde eine Cyanacrylat-Masse in einer Klebestifthülse bei  $23^\circ C$  bei einer rel. Luftfeuchtigkeit von 50% wöchentlich auf ihre Klebfähigkeit bezüglich Papier geprüft.

20 b) Zur Bestimmung der Abbindezeit wurde die Cyanacrylat-Masse einseitig auf einen 30 cm langen Papierstreifen aufgetragen und unmittelbar danach ein zweiter Papierstreifen aufgelegt und gedrückt. Es wurde die Zeit festgehalten, die nötig ist, bis das Papier beim Trennen der Klebeverbindung reißt.

25 c) Zur Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Längsklebung wurden auf eine Fläche von  $10 \times 25$  mm des Substrates a) 2 Tropfen des flüssigen Klebstoffes aufgetragen und verrieben oder b) eine vergleichbare Menge durch Abreiben mit dem Klebestift einseitig appliziert. Unmittelbar danach wurde das zweite Substrat leicht aufgedrückt. Nach einer Verweilzeit von 2 Tagen bei  $23^\circ C$  und 50% rel. Luftfeuchtigkeit wurden das Buchenholz und auch die nicht holzartigen Proben in Anlehnung an EN205 bezüglich der Zugscherfestigkeit geprüft (Geschwindigkeit: 10 mm/Min.).

Es wurden die Mittelwerte von 5 Messungen angegeben. Die Substrate wurden folgendermaßen vorbehandelt

30

- Buchenholz: unbehandelt,
- PMMA: entfettet,
- ABS-Kunststoff: entfettet,
- PVC: entfettet und
- 35 - Alu: sandgestrahlt und entfettet

### 3. Ergebnisse

40

Die Untersuchungsergebnisse sind der Tab. 1 zusammengefaßt. Sie zeigen:

Es werden in jedem Fall brauchbare Festigkeit erhalten, die im Falle von Buchenholz herkömmliche Cyanacrylat-Klebstoffe noch übertreffen.

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Zusammensetzung (in Gew.-Teilen) und Eigenschaften von Cyanacrylat-Massen

	B1	B2	
<b>I Zusammensetzungen</b>			5
1. Cyanacrylsäureethylester	100	100	
2. SO <sub>2</sub>	+	+	10
3. Phosphorsäure, Methansulfonsäure	+	+	
4. Polymethacrylat	5	5	15
5. Dibenzylidensorbital	0	1,8	
<b>II Eigenschaften</b>			20
a) Lagerstabilität [Wochen]	-	> 10	
b) Abbindezeit [Sek.]	keine	20	25
	Verklebung		
c) Zugscherfestigkeit [MPa]			
- Buchenholz	7,33 TA	7,75	30
- PMMA	7,01 MB	6,11 MB	
- ABS-Kunststoff	8,10 MB	6,21 teilw. MB	35
- Aluminium (gestrahlt)	14,75	7,08	
- PVC	14,59 MB	4,90 MB	40

TA = Materialausriß

MB = Materialbruch

teilw. MB = Materialbruch bei einzelnen Prüfkörpern

## Patentansprüche

1. Cyanacrylat-Masse zum Kleben, Beschichten und Dichten auf der Basis einer Mischung aus
  - A) mindestens einem Cyanacrylat und
  - B) mindestens einem Aldehyd- bzw. Keton-Kondensationsprodukt mit einem Polyol.
2. Masse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch mindestens einen Stoff der folgenden Gruppe an Aldehyden bzw. Ketonen: Benzaldehyd, 3-Chlorbenzaldehyd und 3-Fluorbenzaldehyd, insbesondere Benzaldehyd.
3. Masse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch mindestens einen Stoff der folgenden Gruppe an Polyolen: Sorbit, Xylit und Mannit, insbesondere Sorbit.
4. Masse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch mindestens einen Stoff der folgenden Gruppe an Aldehyd- bzw. Keton-Kondensationsprodukten mit Polyolen: Di-O-benzylidenmannit, Di-O-(3-fluorbenzyliden)mannit und Di-O-benzylidensorbital, insbesondere Di-O-benzylidensorbital.
5. Masse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (bezogen auf die Cyanacrylat-Masse insgesamt):
  - A) 99,8 bis 29,5 Gew.-% mindestens eines Cyanacrylates und
  - B) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Aldehyd- bzw. Keton-Kondensationsproduktes mit einem Polyol sowie
  - C) 0,001 bis 0,5 Gew.-% an Stabilisatoren,
  - D) 0 bis 60 Gew.-% an Verdickern, Lösungsmitteln, Weichmachern, Füllstoffen und sonstigen Hilfsstoffen.
6. Masse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine geometrische Form, insbesondere eine Stift-Form.

# DE 199 57 677 A 1

7. Herstellung der Masse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man aus den Komponenten A) und B) durch Erwärmen zunächst eine Lösung herstellt, die dann anschließend abgekühlt wird.
8. Verwendung der Massen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Kleben, Beschichten und Dichten.
9. Verwendung nach Anspruch 8 zum Verkleben von porösen Substraten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65