

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **78100311.6**

⑤① Int. Cl.²: **C 09 J 3/00, C 08 J 5/12**

⑱ Anmeldetag: **06.07.78**

③① Priorität: **18.08.77 DE 2737270**
08.10.77 DE 2745420

⑦① Anmelder: **Röhm GmbH, Kirschenallee, D-6100**
Darmstadt (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.03.79**
Patentblatt 79/5

⑦② Erfinder: **Kleine Doepke, Wolfgang, Dr.,**
Martinstrasse 39, D-6100 Darmstadt (DE)
Erfinder: **Martin, Reinhold, Nieder-Kinziger-Strasse 42,**
D-6121 Ober-Kinzig (DE)

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB NL SE**

⑤④ **Klebstoffe für Methacrylesterkunststoffe.**

⑤⑦ Als flüssige Klebstoffe für Methacrylesterkunststoffe oder als Zusatz für solche Klebstoffe werden Nitromethan und/oder Nitroäthan verwendet, gegebenenfalls im Gemisch mit bis zu 70 Gew.% anderen flüchtigen, organischen Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt nicht über 200°, beispielsweise Dichlormethan und Glykolläther. Die Klebstoffe können gelöste Polymerisate enthalten. Es werden Verklebungen mit höherer Festigkeit und verbesserter Klarheit erhalten.

EP 0 000 867 A1

Klebstoffe für Methacrylesterkunststoffe

- Zum Verkleben von Methacrylesterkunststoffen untereinander oder mit anderen Kunststoffen werden flüchtige organische Lösungsmittel verwendet, die diese Kunststoffe zu lösen vermögen. Die Lösungsmittel quellen oder lösen die Grenzschichten der zu verklebenden Kunststoffteile und ergeben unter günstigen Bedingungen nach dem Verdunsten einen optisch nahezu homogenen Verbund.
- Es gibt zahllose organische Lösungsmittel für Polymethacrylate, jedoch sind nur wenige davon als Klebstoffe verwendbar. Das Lösungsmittel soll die zu verklebenden Kunststoffflächen schnell auflösen, rasch eine ausreichende Standfestigkeit erreichen lassen, um unbeabsichtigtes Verrücken der verklebten Teile auszuschließen, und zu einer optisch klaren, blasenfreien und zugfesten Verklebung aushärten. Die Mehrzahl der organischen Lösungsmittel erfüllt nur einen Teil dieser Forderungen.
- Die meisten Lösungsmittel erzeugen im oberflächennahen Bereich rasch einen hohen Quellungsdruck.

Er verursacht besonders bei spannungsreichen, beispielsweise gebogenen, Teilen sogenannte Spannungsrisse, die senkrecht von der Klebfläche ausgehen. Nur wenige Lösungsmittel, z.B.

5 einige aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe, erzeugen keine Spannungsrisse. Die meisten davon verdunsten jedoch an der Luft so schnell, daß sich infolge der Verdunstungskälte die Luftfeuchtigkeit in der Klebnaht

10 niederschlägt und eine bleibende Trübung hervorruft. Oft entstehen Luftblasen infolge der Schrumpfung der angequollenen Kunststoffoberfläche beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels.

15 In allen Fällen ist die Zugfestigkeit der Klebnaht geringer als die der verklebten Kunststoffe selbst, so daß bei Belastung die Klebnaht abreißt.

20 Unter Berücksichtigung dieser zahlreichen Gesichtspunkte hat sich Methylenchlorid (Dichlormethan) als das bisher bestgeeignete Klebmittel für Acrylesterkunststoffe erwiesen. Es

25 löst den Kunststoff schnell an und ergibt innerhalb von 10 sec eine standfeste Verklebung, so daß oft sogar erwünschte Korrekturen der gegenseitigen Stellung der Kunststoffteile nicht mehr möglich sind. Nach zwei Tagen ist die Endfestig-

30 keit der Verklebung erreicht, jedoch ist der Rand der Klebfläche leicht trüb, was sich nur vermeiden läßt, wenn in einer Atmosphäre von

niedriger absoluter Luftfeuchtigkeit gearbeitet wird.

5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Klebmittel für Methacrylesterkunststoffe bereitzustellen, die die Nachteile der bekannten Lösungsmittel nicht aufweisen und trübungs- und blasenfreie Verklebungen von erhöhter Zugfestigkeit ergeben.

10

Erfindungsgemäß werden Nitromethan und/oder Nitroäthan als Klebmittel oder als Klebmittelzusatz für Methacrylesterkunststoffe verwendet.

15 Darunter werden Polymethylmethacrylat und Mischpolymerisate aus überwiegenden Anteilen, insbesondere mehr als 80 Gew.-%, Methylmethacrylat und geringeren Anteilen, insbesondere weniger als 20 Gew.-%, an damit mischpolymerisierbaren ungesättigten Comonomeren, wie anderen
20 Methacrylsäureestern, Estern der Acrylsäure, Styrol, Acryl- oder Methacrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylestern, verstanden.

Die zu verklebenden Kunststoffe sollen in geeigneten organischen Lösungsmitteln löslich oder
25 zumindest stark quellbar sein, d.h. sie dürfen nicht oder nur wenig vernetzt sein. Das

Molekulargewicht der Kunststoffe spielt für die Verklebbarkeit eine nur untergeordnete Rolle. Daher können unschmelzbare Substanzpolymerisate
30 ebenso verklebt werden wie extrudierte oder spritzgegossene Kunststoffteile. Die Verklebbarkeit von Spritzgußteilen gehört zu den besonderen

Vorzügen der Klebmittel der Erfindung.

- Nitroäthan wirkt auf Methacrylesterkunststoffe etwas langsamer ein als Nitromethan. Dadurch wird
- 5 die Zeitspanne verlängert, in der sich die gegenseitige Stellung der zu verklebenden Kunststoffteile nach dem Zusammenfügen korrigieren läßt. Infolge seines höheren Siedepunktes verdunstet Nitroäthan langsamer
- 10 als Nitromethan, erzeugt daher weniger Verdunstungskälte und setzt die Gefahr, daß sich die Klebnaht bei hoher Luftfeuchtigkeit durch Kondenswasser trübt, noch weiter herab. Das gilt besonders in dem Fall, daß Nitroäthan im
- 15 Gemisch mit anderen Lösungsmitteln, wie z.B. Methylenchlorid, als Klebmittel oder Klebmittelzusatz verwendet wird. Nitroäthan kann in jedem beliebigen Mischungsverhältnis mit Nitromethan für alle beschriebenen Anwendungsarten eingesetzt werden. Die erwähnten Unterschiede hinsichtlich der Einwirkungs- und der Verdunstungsgeschwindigkeit treten dann nach Maßgabe des Mischungsverhältnisses ein.
- 20
- 25 Obwohl Nitromethan oder Nitroäthan jeweils allein als Klebmittel verwendet werden können, wird es bevorzugt, Gemische des Nitromethans und/oder Nitroäthans mit anderen flüchtigen organischen Flüssigkeiten mit Siedepunkten nicht
- 30 über 200° , vorzugsweise unter 150° , zu verwenden. Diese Flüssigkeiten können selbst Lösungsmittel für die zu verklebenden Kunststoffe sein und

den Klassen der Ketone, Ester, Äther oder aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffe angehören, z.B. Aceton, Cyclohexanon, Methylacetat, Butylacetat, Tetrahydrofuran, Chloroform, Tetra-

5 chlorkohlenstoff, Dichlormethan, Dichloräthan usw. Diese Lösungsmittel haben für sich allein als Klebmittel die oben geschilderten Nachteile. Im Gemisch mit wenigstens 30 Gew.-% Nitromethan

10 oder -äthan (berechnet auf das Gewicht des Gemisches) werden diese Nachteile erheblich unterdrückt. So nimmt die Spannungsrißbildung deutlich ab und die Klebfestigkeit wird erhöht. In der nachfolgenden Tabelle ist die

15 Klebzugfestigkeit von verklebten Teilen aus extrudiertem Acrylglas 14 Tage nach der Verklebung angegeben.

20	Lösungsmittel	Klebzugfestigkeit N/mm ²	Gemisch mit Nitromethan Gewichtsverhältnis Lösungsm./Nitromethan	Klebzugfestigkeit N/mm ²
	Aceton	23,9	40 : 60	34,0
25	Cyclohexanon	16,5	20 : 80	35,2
	Toluol	19,8	40 : 60	32,4
	Tetrahydrofuran	22,8	60 : 40	33,3
30	Dichlormethan (Methylenchlorid)	35,9	60 : 40	42,4
35	1,2-Dichloräthan	34,2	60 : 40	36,4

Nitromethan allein läßt unter den gleichen Bedingungen eine Klebzugfestigkeit von $36,6 \text{ N/mm}^2$ erreichen. Die aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffe, die allein ähnlich hohe Festigkeiten
5 ergeben, lassen im Gemisch mit Nitromethan oder -äthan höhere Festigkeitswerte erreichen als mit jeder der Komponenten allein. Gemische aus Nitromethan oder -äthan und Dichlormethan in einem Gewichtsverhältnis zwischen 30 : 70
10 bis 80 : 20 werden bevorzugt im Sinne der Erfindung verwendet.

Man kann Nitromethan oder Nitroäthan auch im Gemisch mit solchen organischen Flüssigkeiten
15 anwenden, die keine Lösungsmittel für die zu verklebenden Kunststoffe sind und keine eigene Klebwirkung entwickeln. Sie können so gewählt werden, daß sie die Quellzeit oder die Zeit bis zum Erreichen der Standfestigkeit verlängern,
20 was bei schwierigen Verklebungen zuweilen erwünscht ist. Diese Zusätze können weniger flüchtig als Nitromethan oder -äthan sein. Die geringere Verdunstungsgeschwindigkeit verhindert die Blasenbildung in der Klebnaht
25 und die Trübung durch Kondensation von Luftfeuchtigkeit.

Beispiele für derartige Mischungen und die bei der Verklebung von extrudiertem Acrylglas erzielten Festigkeiten sind in der nachfolgenden
30 Tabelle angegeben:

	Lösungsmittel	Zusatz	Gewichts- verhältnis (Lösungsm. :Zus.)	Kleb- festig- keit in N/mm ²
5	Nitromethan	Äthanol	80 : 20	31,5
	Nitromethan	Trichlor- äthan	60 : 40	27,8
	Nitromethan	Dimethyl- formamid	70 : 30	31,3
10	Nitromethan + Dichlormethan (40:55 G.Teile)	Phenoxy- äthanol	95 : 5	43,0
15	Wenn Nitromethan oder Nitroäthan oder dessen Gemisch mit flüchtigen organischen Flüssig- keiten als Klebmittel eingesetzt werden, wird die Klebverbindung durch das Material der zu verklebenden Kunststoffe selbst hergestellt.			
20	Man kann auch sogenannte Kleblacke verwenden, die in dem Lösungsmittel ein gelöstes Polymeri- sat enthalten.			
25	Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bildet das Polymerisat die Klebverbindung. Die er- findungsgemäß verwendeten Klebmittel können als derartige Polymerisatzusätze z.B. Polymethyl- methacrylat, Polyvinylacetat, Polyvinyläther oder Celluloseacetobutyrat enthalten. Dem Poly- merisatanteil ist durch die Viskosität der Lösung eine obere Grenze gesetzt. Die Lösungsviskosität bei 20° soll im allgemeinen nicht über 10.000 mPa.s liegen. Mit Vorteil werden etwa 3 bis 30 Gew.-% eines solchen Polymeren verwendet, das eine Viskosität der Lösung im Bereich von 500			
30				
35				

bis 2000 mPa.s ergibt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Klebmittel dienen in erster Linie dazu, Teile aus Meth-
5 acrylesterkunststoffen untereinander zu ver-
kleben. Um diese mit anderen Werkstoffen, wie Holz, Papier, Karton, Leder, Metall, keramischem Material, Glas, Porzellan oder andersartigen Kunststoffen, z.B. Phenolharz-
10 oder Aminoplastharz-Formkörpern, Polycarbonat, PVC, Urethanschaumstoffen und dergl., zu verkleben, werden, wenn Nitromethan oder Nitroäthan allein oder deren Gemische mit flüchtigen organischen Flüssigkeiten nicht die erwünschte
15 Klebfestigkeit erreichen lassen, mit Vorteil Kleblacke verwendet.

Die Verklebung von Teilen aus Acrylglas, insbesondere extrudiertem Acrylglas, unterein-
20 ander stellt ein bevorzugtes Anwendungsgebiet der Erfindung dar. Dabei werden unter Acrylglas gegossenes oder extrudiertes Polymethylmethacrylat oder Mischpolymerisate des Methylmethacrylats mit höchstens 10 Gew.-% an anderen
25 ungesättigten Monomeren verstanden. Die Verwendung von Nitromethan oder -äthan im Gemisch mit Dichlormethan wird für diesen Zweck bevorzugt.

30 In der zweiten Tabelle ist bereits auf die Verwendung eines Lösungsgemisches, bestehend aus 40 Gew.-Teilen Nitromethan und 55 Gew.-Teilen

Dichlormethan, dem 5 Gew.-Teile Phenoxyäthanol zugesetzt wurden, hingewiesen. Eine solche Nitromethan oder -äthan enthaltende Dreierkombination, die hinsichtlich ihrer mengenmäßigen Zusammensetzung variieren kann, verdient hervorgehoben zu werden, da bei ihrer Anwendung auch beim Arbeiten in einer Atmosphäre mit hoher relativer Luftfeuchtigkeit klare Klebnähte erhalten werden. Phenoxyäthanol kann unter Erzielung des gleichen Effekts durch andere Glykoläther, wie Methylglykol oder Alkyldiglykoläther, ersetzt werden. Zur Erhaltung einer hohen Klebfestigkeit sollen diese Zusätze in Mengen bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch, zur Anwendung kommen.

In den nachfolgenden Beispielen werden jeweils eine Verklebung unter Verwendung von Nitromethan und eine zweite Verklebung unter Verwendung von Nitroäthan unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Bei den Festigkeitsergebnissen wird jeweils zuerst der mit Nitromethan und danach der mit Nitroäthan erhaltene Wert angegeben.

Beispiel 1

Die Längsseiten zweier Probekörper (10 mm x 270 mm x 60 mm) aus Polymethylmethacrylat werden ca. 60 sec. in Nitromethan bzw. Nitro-
5 äthan getaucht und zusammengefügt. Der Verbund ist innerhalb von 120 sec. standfest, d.h. er verrutscht nicht mehr. Durch Belastung eines Fügeteils mit einem Gewicht von 150 g/cm^2 werden die Klebflächen in
10 innigen Kontakt gebracht. Die Belastung wurde 24 Std. aufrechterhalten. Nach 13 Tagen Lagerung ohne Belastung bei Raumtemperatur werden 10 Probekörper (8 mm x 20 mm x 120 mm) aus der Verklebung herausgearbeitet
15 und die Zugfestigkeit in Anlehnung an DIN 53455 ermittelt. Ergebnis $36,6 \text{ N/mm}^2$ bzw. $34,8 \text{ N/mm}^2$.

Beispiel 2

20 Durchführung der Verklebung wie in Beispiel 1. Als Lösungsmittelkleber wird eine Mischung aus Methylenchlorid und Nitromethan bzw. Nitroäthan (60/40) angewendet. Die Probe ist in 20 sec. standfest. Die Zugfestigkeit nach 14 Tagen
25 Lagerung beträgt $43,7 \text{ N/mm}^2$ bzw. $36,4 \text{ N/mm}^2$.

Beispiel 3

Durchführung wie in Beispiel 1 beschrieben. Zur Verklebung wird das Lösungsmittelgemisch
30 Methylenchlorid/Nitromethan bzw. -äthan/Phenoxyäthanol (55/40/5) verwendet. Die Klebnaht

ist völlig klar und blasenfrei. Nach 14 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur wird eine Festigkeit von 43 N/mm^2 bzw. $33,7 \text{ N/mm}^2$ erreicht.

5 Beispiel 4

Durchführung wie in Beispiel 1 beschrieben.
Zur Anwendung kommt eine Lösung von 30 Teilen Polymethylmethacrylat in 70 Teile eines Lösungsmittelgemisches, bestehend aus Methylen-
10 chlorid/Nitromethan bzw. -äthan/Phenoxyäthanol (57/40/3).

Die Verklebung ist nach 3 Minuten standfest.
Nach 14 Tagen Lagerung wird eine Festigkeit von 37 N/mm^2 bzw. $31,8 \text{ N/mm}^2$ erreicht.

Patentansprüche

1. Verwendung von Nitromethan und/oder Nitro-
äthan als Klebmittel oder als Klebmittel-
zusatz für Methacrylesterkunststoffe.
5
2. Verwendung eines Gemisches aus wenigstens
30 Gew.-% Nitromethan und/oder Nitroäthan
und bis zu 70 Gew.-% anderen flüchtigen,
organischen Flüssigkeiten mit einem Siede-
punkt nicht über 200°C als Klebmittel oder
10 Klebmittelzusatz gemäß Anspruch 1.
3. Verwendung von Nitromethan und/oder Nitro-
äthan oder deren Gemische gemäß Anspruch 2
15 mit einem Gehalt an gelösten Polymerisaten
und einer Lösungsviskosität von höchstens
10.000 mPa.s bei 20°C, als Klebmittel oder
Klebmittelzusatz gemäß Anspruch 1.
- 20 4. Verwendung eines Gemisches aus Nitromethan
und/oder Nitroäthan und Dichlormethan in
einem Gewichtsverhältnis zwischen 30 : 70
bis 80 : 20 als Klebmittel oder Klebmittel-
zusatz gemäß Anspruch 1.
- 25 5. Verwendung von Nitromethan und/oder Nitro-
äthan oder deren Gemischen gemäß den An-
sprüchen 1 bis 4 zum Verkleben von Acrylglas.
- 30 6. Verwendung von Nitromethan und/oder Nitro-
äthan gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 unter
Zusatz eines Glykoläthers in Mengen bis

zu 10 %, bezogen auf das gesamte Lösungs-
mittelgemisch, zum Verkleben von Acryl-
glas.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>BE - A - 818 205 (FIRESTONE)</u> * Seite 36, Zeilen 1-9; Seite 10, Zeilen 12-16 * -----	1	C 09 J 3/00 C 08 J 5/12
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 09 J 3/00 C 09 J 5/00 C 08 J 5/12 C 08 J 7/02
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	18-10-1978	GIRARD	