

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 538 734 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92117603.8**

51 Int. Cl.⁵: **C10M 105/00**, C09J 4/00,
/(C10M105/00,105:22,105:68),
C10N40:24

22 Anmeldetag: **15.10.92**

30 Priorität: **24.10.91 DE 4135116**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.04.93 Patentblatt 93/17

84 Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Henkelstrasse 67
W-4000 Düsseldorf 13(DE)**

72 Erfinder: **Lier, Rolf
Sophienring 28
W-3057 Neustadt(DE)
Erfinder: Densky, Herbert
Im Lindenfeld 4
W-3013 Barsinghausen 14(DE)**

54 **Lagerstabiler Cyanoacrylat-Klebstoff in Al-Tuben.**

57 Es wird ein Schmierstoff zum Umformen von Al-Halbzeug beschrieben, der ein Fettsäureamid und Fettsäure enthält. Damit können Al-Tuben durch Fließpressen von Ronden problemlos hergestellt werden. Sie sehen fleckenfrei und blank aus. In ihnen kann ein Cyanoacrylat-Klebstoff länger gelagert werden als bei Verwendung der einzelnen Schmierstoff-Komponenten allein.

EP 0 538 734 A1

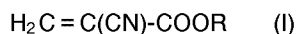
Die Erfindung betrifft einen lagerstabilen Cyanoacrylat-Klebstoff in Al-Tuben, die Al-Tuben, das Al-Halbzeug und ein Schmierstoff für die Al-Umformung.

Cyanoacrylat-Klebstoffe enthalten als wesentliche Komponente 2-Cyanoacrylsäureester. Deren Polymerisation wird sehr leicht und schnell durch Spuren von Anionen initiiert. Wegen dieser sekundenschnellen Reaktion kann die Lagerung von Cyanoacrylat-Klebstoff Schwierigkeiten bereiten. Das gilt insbesondere für die Lagerung in Al-Tuben. Füllt man nämlich in die Al-Tuben einen Cyanoacrylat-Klebstoff derselben Zusammensetzung wie für Kunststoff-Fläschchen, dann beobachtet man häufig bereits nach weniger als 6 Monaten bei 20 °C eine unerwünschte Polymerisation. Der Klebstoff ist damit unbrauchbar. Zur Vermeidung dieser vorzeitigen Polymerisation wird der Klebstoff mit 1 000 ppm an einer Säure (z.B. Phosphonsäure) überstabilisiert. Damit kann zwar die vorzeitige Polymerisation weitgehend vermieden werden, jedoch dauert dann die Verklebung wesentlich länger, z.B. 2 Minuten anstelle von 5 Sekunden.

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht also darin, den Cyanoacrylat-Klebstoff in Al-Tuben zu stabilisieren, ohne den Nachteil einer verlängerten Reaktionszeit in Kauf zu nehmen.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie beruht im wesentlichen auf der Erkenntnis, daß der Schmierstoff zur Herstellung der Al-Tuben für die Lagerstabilität von Bedeutung ist und daß er schwach sauer reagieren muß.

Bei den Cyanoacrylat-Klebstoffen handelt es sich um Klebstoffe auf der Basis von 2-Cyanoacrylsäureestern der allgemeinen Formel I



in der R eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxyalkyl-, Aralkyl- oder Haloalkylgruppe bedeutet, insbesondere eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Allyl-, Methallyl-, Crotyl-, Propargyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Phenyl-, Cresyl-, 2-Chlorethyl-, 3-Chlorpropyl-, 2-Chlorbutyl-, Trifluorethyl-, 2-Methoxyethyl-, 3-Methoxybutyl- und 2-Ethoxyethylgruppe ist. Die vorgenannten Cyanoacrylate sind dem Klebstoff-Fachmann bekannt, vgl. Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, Bd. AI, S. 240, Verlag Chemie Weinheim (1985) sowie US-PS 3 254 111 und US-PS 3 654 340.

Bevorzugte Monomere sind die Methoxyethyl-, Ethoxyethyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl-Ester der 2-Cyanoacrylsäure.

Mit "Tuben" sind verschließbare Behälter zur Aufbewahrung von Cyanoacrylat-Klebstoff gemeint, unabhängig von ihrer Größe, ihrer Form oder der

Art ihres Verschlusses. Hauptsächlich geht es aber um röhrenförmige, biegsame, an einem Ende flach aus laufende Behälter mit einem Schraubverschluß. Die Tuben sind aus "Aluminium" hergestellt. Damit ist Reinaluminium mit den verschiedenen Reinheitsgraden gemeint, vor allem aber Aluminiumlegierungen auf der Basis von Al/Mn, Al/Mg, Al/Mn/Mg, Al/Si/Mg, Al/Zn/Mg, Al/Zn/Mg/Cu und Al/Cu/Mg. Das Al-Halbzeug hat vorzugsweise eine Dicke von 2 bis 5 mm, insbesondere 4,0 bis 4,5 mm

Der Schmierstoff beeinflusst neben dem Halbzeug aus Aluminium, dem Werkzeug und den Maschinen entscheidend das Umformergebnis. Bei seiner Auswahl müssen folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden: Reibkraft, Werkzeugverschleiß, Druckbeständigkeit, Temperaturbeständigkeit, Oberflächenausbildung, Werkzeugverschmutzung, Aufbringen und Entfernen des Schmierstoffes, Werkzeugkorrosion, Wirtschaftlichkeit. Für das Aluminium-Halbzeug wie Bleche, Bänder, Folien und Ronden werden als Tiefziehmittel angegeben (s. Berichte zum Symposium der deutschen Gesellschaft für Metallkunde "Tiefziehen" (1975), S. 180 bis 197):

- a) Schmiermittel mit Schichtgitteraufbau bzw. lamellare Feststoffe wie Molybdädisulfid und Graphit,
- b) Feste organische Metallseifen wie Zinkstearat sowie feste Fettsäuren, z.B. Palmitinsäure oder Stearinsäure, die in flüchtigen Kohlenwasserstoffen gelöst sind,
- c) Mineralöle mit Zusätzen von Fettsäuren oder Mineralöle mit fetten Ölen sowie Zusätzen von Schwefel und Chloriden,
- d) Emulsionen von c) mit Wasser und
- e) Seifenlösungen mit Fettkomponenten.

Üblicherweise werden Stearate als Fließpreßmittel verwendet, vor allem Metallstearate und insbesondere Zinkstearat. Es wird auf die Ronden aufgedudert und nach dem fließpressen bei ca. 300 bis 400 °C ausgebrannt. Zurück bleibt ein unsichtbares Zinkoxid, welches normalerweise nicht für das Füllgut störend wirkt. Für Cyanacrylate wirken jedoch die Metalloxide bzw. Metallhydroxide polymerisationsauslösend.

Man kann auch Stearinsäureamide als Fließpreßmittel für Al-Tuben für Cyanacrylate einsetzen. Es wird auf die Al-Ronden aufgetragen und nach dem Fließpressen bei Temperaturen oberhalb von 460 °C in mehr als 10 Minuten in Gegenwart von Luft zersetzt. Dabei bleiben deutlich sichtbar dunkelbraune Flecken auf der Al-Innenseite zurück. Je mehr davon vorhanden sind, um so geringer ist die Lagerfähigkeit des Cyanoacrylat-Klebstoffes. Ihre Häufigkeit ist von der Korngröße des Stearinsäureamids, der Dicke und Gleichmäßigkeit seines Auftrags, den Zersetzungsbedingungen usw. ab-

hängig. In der großtechnischen Produktion lassen sich derartige Ungleichmäßigkeiten nicht vermeiden. Daher sind damit fließgepreßte Al-Tuben zum Befüllen mit üblichen Cyanoacrylat-Klebstoffen nicht geeignet. Es kommt zu einer vorzeitigen unerwünschten Polymerisation.

Überraschenderweise zeigte es sich nun, daß bei Verwendung eines Gemisches aus Fettsäureamid und Fettsäure als Schmierstoff die Aluminium-Tuben sehr gut zur Lagerung von Cyanoacrylat-Klebstoff geeignet sind.

Unter "Fettsäureamide" werden Amide der allgemeinen Formel $R_3-CO-NR_1R_2$ verstanden, bei denen R_3 für einen Alkylrest mit mehr als 9 C-Atomen steht, insbesondere mit 11 bis 21 C-Atomen. Die Fettsäureamide können auch am Stickstoffatom Alkyl-Substituenten mit 1 bis 6 C-Atomen tragen. In der Regel handelt es sich bei den Fettsäureamiden um Gemische. Bevorzugt wird das Stearinsäureamid.

Zweckmäßigerweise werden langkettige Fettsäuren der allgemeinen Formel $CH_3-(CH_2)_n-COOH$ eingesetzt, wobei $n > 10$ und vorzugsweise 16 ist. Auch hierbei handelt es sich in der Regel um Gemische verschiedener Fettsäuren wie Undecan-, Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margarin-, Stearin-, Nonadecan-, Arachin- und Behen-Säure.

Um sowohl eine ausreichende Lagerstabilität als auch eine ausreichende Schmierwirkung zu erzielen, muß die Fettsäure in einer bestimmten Konzentration in dem Fettsäureamid vorliegen. Im allgemeinen kommen auf 100 Gew.-Teile Fettsäureamid 10 bis 70 Gew.-Teile Fettsäure, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-Teile. Die genauen Grenzen hängen jedoch noch von den konkret eingesetzten Fettsäureamiden und Fettsäuren ab, insbesondere von der Menge der verunreinigenden Basen in dem Fettsäureamid.

Das Fettsäureamid und die Fettsäure werden gemischt, indem beide Stoffe in pulverförmigem Zustand in einer Mischtrommel vermischt werden.

Das erfindungsgemäße Fließpreßmittel wird auf die Al-Ronde aufgetragen, indem das Fließpreßmittel in einer Mischtrommel auf die Al-Ronden aufgedeut wird.

Die Ronde mit dem aufgetragenen Fließpreßmittel wird fließgepreßt, indem ein Stempel auf die Ronde trifft und das Aluminium sich zwischen Stempel und Außenwand der Form legt.

Die fließgepreßte Al-Ronde wird zu einer Tube weiterverarbeitet, indem die Hinterkanten beschnitten und auf dem Vorderteil ein Gewinde aufgebracht wird.

Vorzugsweise schließt sich an das Fließpressen eine Erwärmung in Gegenwart von Luft auf ca. 300 °C für mindestens 10 Minuten an.

Das erfindungsgemäße Fließpreßmittel ermöglicht nicht nur die Herstellung von Al-Tuben ohne Probleme beim Fließpressen, sondern vor allem auch die Lagerung von Cyanoacrylat-Klebstoffen über einen sehr langen Zeitraum von mehr als 12 Monaten bei Raumtemperatur und ermöglicht gleichzeitig eine sehr schnelle Reaktion innerhalb von ca. 3 Sekunden beim Verkleben. Weitere Vorteile sind, daß man Tuben erhält, die optisch fleckenfrei, blank und absolut rückstandsfrei sind. Dies wird auch in der Pharmaindustrie gefordert.

Die Erfindung wird anhand von folgendem Beispiel näher erläutert.

Beispiel

100 Gew.-Teile von Stearinsäureamid mit dem Handelsnamen COSMIC-WAX 84 der Firma Abril Industrial Waxes Ltd. werden mit A) 50 Gew.-Teilen und B) 25 Gew.-Teilen einer Stearinsäure gemischt, indem beide Stoffe im pulverförmigen Zustand in einer Mischtrommel vermischt werden.

25 g der erfindungsgemäßen Fließpreßmittel A und B sowie des Fließpreßmittels Stearinsäureamid (ohne weiteren Zusatz an Stearinsäure) wurden auf 1 kg Al-Ronden mit einer Dicke von ca. 5 mm und einem Durchmesser von 13 mm aufgetragen, indem das Fließpreßmittel in einer Mischtrommel auf die Al-Ronden aufgedeut wird.

Aus den so präparierten Al-Ronden wurden ca. 3 Mill. Tuben hergestellt mit einem Füllvolumen von 3 ml.

Die Al-Tuben wurden bei 460 °C ca. 10 Minuten lang an Luft erwärmt. Die erfindungsgemäßen Fließpreßmittel führten zu blanken hochglänzenden fleckenfreien Oberflächen, das Stearinsäureamid dagegen zu Tuben mit braunen Flecken.

Die Al-Tuben wurden mit Cyanoacrylat-Klebstoff folgender Zusammensetzung gefüllt: 95 Cyanoacrylat, 5 % Polymethylmethacrylat.

Der Cyanoacrylat-Klebstoff wurde in den Al-Tuben bei 80 °C gelagert. Nach 12 Tagen Lagerung war der Klebstoff in den erfindungsgemäß hergestellten Al-Tuben noch ohne weiteres brauchbar. Das entspricht einer Lagerzeit von ca. 2 Jahren bei Raumtemperatur. Der Klebstoff in den üblich behandelten Al-Tuben war dagegen schon nach ca. 4 bis 7 Tagen polymerisiert und damit unbrauchbar.

Die Temperaturbehandlung kann bei den erfindungsgemäßen Fließpreßmitteln auch bei niedrigeren Temperaturen stattfinden, unter Umständen sogar ganz entfallen:

- Eine Verringerung der Temperatur von 460 °C auf 350 °C führte praktisch zu den gleichen Ergebnissen.
- In Al-Tuben ohne jegliche Wärmebehandlung konnte der Cyanoacrylat-Klebstoff 8 bis 10

Tage bei 80 °C ohne Polymerisation gelagert werden. Die mit dem bekannten Tiefziehmittel hergestellten Al-Tuben führte dagegen zu einer Polymerisation in weniger als einem Tag.

5

Die Brauchbarkeit des gelagerten Cyanoacrylat-Klebstoffs wurde geprüft, indem man Aushärtzeiten und Klebkraft überprüft.

Patentansprüche

10

1. Lagerstabiler Cyanoacrylat-Klebstoff in Al-Tuben, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Al-Tube ein Schmierstoff verwendet wird, der ein Fettsäureamid und eine Fettsäure enthält. 15
2. Lagerstabiler Cyanoacrylat-Klebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Fettsäureamid der allgemeinen Formel $R_3\text{-CO-NR}_1\text{R}_2$, wobei R_1 und R_2 unabhängig voneinander H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere in beiden Fällen gleichzeitig H sind, und wobei R_3 eine Alkylgruppe mit mehr als 9, insbesondere 11 bis 21, C-Atomen ist. 20
25
3. Lagerstabiler Cyanoacrylat-Klebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Fettsäure der allgemeinen Formel $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-COOH}$, wobei $n > 10$ ist, vorzugsweise 16. 30
4. Lagerstabiler Cyanoacrylat-Klebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Fettsäure von 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Fettsäureamid, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%. 35
5. Lagerstabiler Cyanoacrylat-Klebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte: 40
 - a) Auftrag des Schmierstoffes auf das Al-Halbzeug und
 - b) Umformen des Al-Halbzeugs, wobei sich vorzugsweise folgender Schritt anschließt:
 - c) Erwärmen auf mehr als 300 °C für mindestens 10 Minuten. 45
6. Al-Tuben, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5. 50
7. Al-Halbzeug mit einem Schmierstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4.
8. Schmierstoff zum Umformen von Al-Halbzeug nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, insbesondere zum Fließpressen. 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 7603
Seite 1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 276 568 (ALCAN INTERNATIONAL LIMITED) * Seite 2, Zeile 47 - Zeile 50 * * Seite 3, Zeile 20 * * Seite 3, Zeile 24 - Zeile 28 * ---	1,3,4,5,7,8	C10M105/00 C09J4/00 /(C10M105/00, 105:22,105:68) (C10N40:24)
A	BE-A-890 553 (LOCTITE CORP) * Seite 13, Zeile 19 * * Anspruch 1 * ---	1	
A	DATABASE WPIL Week 9045, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-338154 & JP-A-2 242 897 (ORIENTAL SANGYO) 27. September 1990 * Zusammenfassung * ---	8	
A	US-A-3 505 844 (J.O MCLEAN) * Spalte 2, Zeile 46 - Zeile 50; Anspruch 1 * ---	1,2,7,8	
A	EP-A-0 192 329 (ALCAN INTERNATIONAL LIMITED) * Seite 4, Zeile 24 - Zeile 28 * * Seite 6, Zeile 7 - Zeile 10 * * Seite 9, Zeile 20; Beispiel 3 * ---	1,3,4,7,8	C10M C09J
A	US-A-4 980 086 (A. HIRAIWA) * Spalte 2, Zeile 32 - Zeile 42 * * Spalte 7, Zeile 24 - Zeile 27 * * Spalte 8, Zeile 54 - Zeile 62 * ---	1,2	
P,A	DE-A-4 109 105 (HENKEL) * Ansprüche 1,4 * ---	1,3	
A	US-A-3 523 895 (H. ISHIBASHI) ---		
		-/--	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04 JANUAR 1993	Prüfer HILGENGA K.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 7603
Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-3 523 628 (R.D COLVIN) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04 JANUAR 1993	Prüfer HILGENGA K.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			