



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 142149

DANMARK

(51) Int. Cl.³ C 09 J 3/16



(21) Ansøgning nr. 3765/74 (22) Indleveret den 12. jul. 1974

(24) Løbedag 12. jul. 1974

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 8. sep. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(30) Prioritet begæret fra den
10. dec. 1973, 2361486, DE

(71) SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, Berlin und Bergkamen, Muellerstrasse 170-T78, 1 Berlin 65, DE.

(72) Opfinder: Wolfgang Imoehl, Bornstr. 16, 475 Unna, DE: Manfred Drawert, Alte Kreisstr. 13, 5758 Froendenberg, DE.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Firmaet Chas. Hude.

(54) Anvendelsen af copolyamidsmelteklæbemidler som kantlim til varmebestandig kantlimning i møbelindustrien.

Den hurtige og rationelle kantlimning af møbelplader på automatiske kantlimmaskiner har allerede i nogle år udgjort en væsentlig bestanddel af den industrielle møbelfremstilling. Til fastgørelse af kantmaterialerne anvender man smelteklæbemidler, som smeltes i opvarmede beholdere og påføres på træet som smelte.

Som kantmateriale anvendes ikke alene træfinér, men også plast af enhver art.

De til klæbningen hovedsageligt benyttede smelteklæbemidler er baseret på copolymerisater af ethylen og vinylacetat.

En væsentlig ulempe disse smelteklæbemidler er det kraftige fald i styrke af klæbningen i varmen.

Da mange møbelemner efter lakeringen tørres ved høje temperaturer eller er udsat for højere temperaturer under brug, er der i møbelindustrien stor interesse for varmebestandige smelteklæbemidler til kantlimning. Foruden en god varmebestandighed skal disse klæbemidler imidlertid også tilvejebringe gode klæbeværdier ved lave temperaturer og ved anvendelse af de forskellige kantmaterialer.

Fra canadisk patentskrift nr. 887.138 kendes en polyamidharpiks med anvendelighed som smelteklæbemiddel, hvilken polyamidharpiks i det væsentlige består af reaktionsproduktet af en polymer syre, der har et indhold af dimer syre på mindst 90 ækvivalent%, og en diaminblanding af mindst 50 ækvivalent% ethylendiamin og en anden højere diamin valgt blandt xylylendiamin og piperazin samt blandinger deraf, idet der anvendes hovedsagelig det samme antal syreækvivalenter og aminækvivalenter til fremstilling af polyamidet.

En polyamidharpiks som den i canadisk patentskrift nr. 887.138 omhandlede må ved en påtænkt anvendelse som kantlim til varmebestandig kantlimning i møbelindustrien vurderes med hensyn til, om blødgøringspunktet er for højt, om viskositeten er for høj, om anvendelsesbredden er for ringe, dvs. om polyamidets klæbeevne til flertallet af de materialer, som skal sammeklæbes, er tilstrækkelig, og frem for alt om varmebestandigheden er tilstrækkelig.

Selv om polyamidharpikserne ifølge ovennævnte patentskrift er varmestabile og ikke nedbrydes i smeltet tilstand, hvormed menes, at harpikserne i smeltet tilstand er stabile overfor oxidation med luftens oxygen og de dermed forbundne nedbrydnings- eller tværhindingsreaktioner, er dette ikke ensbetydende med, at de

med polyamidharpikserne opnåede sammenklæbninger i varmen er bestandige overfor angribende kræfter. De i nævnte canadiske patentskrift omhandlede polyamidharpikser er ganske vist ved deres anvendelse som smelteklæbemidler karakteriseret ved gode udvidelses- og elasticitetsegenskaber ved uændret viskositet, men der foreligger intet om de således kendte smelteklæbemidlers anvendelighed til sammenklæbning af de indenfor møbelindustrien benyttede materialer, hvilken anvendelighed beror på sammenklæbningernes bestandighed i varmen overfor angribende kræfter.

Fyldstoffer bliver i mange produkter medanvendt i forskellige mængder til modificering af de fysiske egenskaber samt af omkostningsgrunde. Som erfaringerne i praksis imidlertid har vist, forandrer indholdet af især uorganiske fyldstoffer polyamidens fysiske egenskaber ret betydeligt.

Allerede i tilfælde af små tilsætninger bevirker de "en til den praktiske anvendelse for det meste ikke længere forsvarlig styrkeformindskelse hos polyamiderne", så at disse "i reglen forarbejdes uden eller kun med meget ubetydelig tilsætning", jf. Hopff, Müller og Wenger, Dipolyamide, Springer Verlag, 1954, side 192, 2, Füll- und Farbstoffe, oplag 2 + 3.

Det har nu ifølge opfindelsen overraskende vist sig muligt at indarbejde betydelige mængder uorganiske fyldstoffer ved anvendelse af bestemte smelteklæbemidler på basis af polyamidharpikser, og opfindelsen angår i overensstemmelse hermed anvendelsen af copolyamidsmelteklæbemidler som kantlim til varmebestandig kantlimning i møbelindustrien, hvilke smelteklæbemidler består af en polyamidharpiks dannet af

a) 0,5 - 0,8 ækvivalenter af en polymer fedtsyre med et indhold af dimer fedtsyre på 70 - 100 vægt%,

b) 0,2 - 0,5 ækvivalenter af en co-dicarboxylsyre med den almene formel HOOC-R-COOH , hvori R betegner en alkylgruppe med 4 - 10 carbonatomer,

c) 0 - 0,6 ækvivalenter ethylendiamin, og

d) 0,4 - 1,0 ækvivalenter piperazin,

hvor der anvendes ækvivalente mængder carboxylsyrer og diaminer, samt

sædvanlige fyldstoffer, idet smelteklæbemidlerne er karakteriseret ved, at de indeholder 30 - 70 vægt% uorganiske fyldstoffer.

Det har desuden vist sig, at disse ifølge opfindelsen anvendte smelteklæbemidler tilvejebringer det ønskede brede egenskabsspektrum, idet de med disse klæbemidler frembragte klæbninger udviser en overraskende høj varmebestandighed og samtidig en god klæbeværdi i kulden.

Endvidere kan de sædvanlige kantmaterialer klæbes problemløst med de ifølge opfindelsen anvendte klæbemidler.

Som kantmateriale kan der eksempelvis anvendes de forskelligste arter af træfinér - også ahorn og teak - melaminformaldehyd - eller urinstofformaldehydharpikser, polyestere samt polyvinylchlorid.

Polyamidharpiksbindemidlet, som skal anvendes ifølge opfindelsen, kan tilsættes en række uorganiske fyldstoffer. Sådanne fyldstoffer er f.eks. kridt eller tungspat.

Overraskende og teknisk yderst fordelagtig er den kendsgerning, at selv ved høje fyldstofmængder opnås der også gode klæbeværdier - også i kulden. Således kan der selv ved en fyldstofmængde på 70 vægt% stadig iagttages udmærkede klæbestyrker såvel ved høje som ved lave temperaturer.

Til påvisning af, at de i stort antal til rådighed stående og i handelen gående polyamidharpikser i tilfældet af fyldstofmængder mellem 30 og 70 vægt% ikke opfylder de krav, som stilles til og opfyldes af de ifølge opfindelsen benyttede smelteklæbemidler,

er de nedenfor anførte sammenligningsforsøg blevet udført.

Sammenligningsforsøg.

Der blev fremstillet et polyamid af:

Dimer talloliefedtsyre (di-indhold 96%)	100 vægtdele
Dimethylterephthalat	6 vægtdele
Ethylendiamin	0,6 ækvivalenter
1,12-diamino-4,9-dioxa-dodecan	0,4 ækvivalenter

Polyamidets egenskaber:

Amintal	2,6
Syretal	7,2
Ring- og kugle-blødgøringspunkt	188°C
Viskositet ved 200°C	219 poise

Der blev fremstillet blandinger af polyamidharpiksen med kridt i forholdet 50:50 vægtdele, og blandingerne blev anvendt til udførelse af kantlimninger. Man gik frem på tilsvarende måde med polyamidharpiksen A (se side 8) ifølge opfindelsen

Sammenligningsforsøg						Anvendelse af polyamidharpiks A ifølge opfindelsen
Temperatur	Vedhæftning til kanter af "Tacon" *) "Standopal" +) "Formica" +) PVC træ					Vedhæftning til kanter af det samme materiale
0°C	-	-	-	-	0	+
20°C	-	-	-	-	-	+
70°C	-	-	-	0	-	+

+) Lamineret melaminharpiks med slebet klæbeside

*) Polyesterharpiks indeholdende en vedhæftningsformidler

Signaturforklaring:

- = mangelfuld

0 = tilstrækkelig

+ = god

Yderligere forsøg med i handelen gående polyamider:

Produkt	Fyldt med % kridt	Klæbning til kanter af	Vedhæftning, 20°C
"Versamid"® 930	50	"Standopal" +)	-
"Versalon"® 1175	50	"Standopal" +)	-
"Eurelon"® 1155	50	"Tacon" *)	-
"Eurelon"® 1166	50	"Tacon" *)	-
"Eurelon"® 2130	70	"Formica" +)	-
"Eurelon"® 2170	30	PVC	-

+) Lamineret melaminharpiks med slebet klæbeside

*) Polyesterharpiks indeholdende en vedhæftningsformidler

Sammenligningseksempel vedrørende ring- og kugle-blødgøringspunkter og WPS (varmebestandighed):

Produkt	Ring- og kugle- blødgøringspunkt	WPS (uden fyldstof)
"Eurelon"® 1175	175°C	105 - 120°C
Polyamidharpiks B ifølge opfindelsen (se side 8)	137°C	125 - 135°C

Fagmanden måtte på grundlag heraf antage, at kun forsøg med smelteklæbemidler på basis af polyamider med ringe fyldstofmængder ville føre til det ønskede resultat.

For at opnå særlige klæbeindstillinger kan de ifølge opfindelsen anvendte klæbestoffer også anvendes i kombination med andre termoplastiske materialer, såsom f.eks. polyamidharpikser, som er anderledes opbygget end de ifølge opfindelsen anvendte bindemidler, eller med polymere eller copolymere af ethylen samt med harpikser, såsom f.eks. kolofoniumestere, phenolharpikser eller ketonharpikser, eller med blødgørere, såsom f.eks. sulfonamider. Også tilsætning af ældningsbeskyttelsesmidler, farvestoffer og pigmenter er mulig.

Den til fremstillingen af ovennævnte polyamidharpikser anvendte polymere fedtsyre fremstilles ved kendte fremgangsmåder ved hjælp af

radikalisk eller ionisk polymerisation eller ved hjælp af termisk polymerisation. Den ifølge opfindelsen anvendte polymere fedtsyre opnås ved destillation og har ca. følgende sammensætning:

0 til 10 vægt% monomer fedtsyre
80 til 100 vægt% dimer fedtsyre
0 til 10 vægt% trimer fedtsyre.

Som udgangsstoffer til den polymere fedtsyre kommer naturlige, umættede monofedtsyrer med en kædelængde på 14-22 carbonatomer, især med 18 carbonatomer, i betragtning.

Polymerisationen gennemføres fortrinsvis med katalysatorer, navnlig med lerarter.

De opnåede dimere fedtsyrer eller blandinger med små mængder monomere, såvel som tri- og højere polymere fedtsyrer kan også hydrogenes ved hjælp af kendte metoder.

Som eksempel på de medanvendte co-dicarboxylsyrer kan nævnes: adipinsyre, pimelinsyre, korksyre, azelainsyre, sebacinsyre samt decanedicarboxylsyre.

Såvel de polymeriserede fedtsyrer som co-dicarboxylsyren kan i stedet for de frie syrer også benyttes i form af deres amiddannende derivater, navnlig deres syreestere. Det foretrækkes selvsagt at anvende sådanne, som let kan underkastes en aminolyse, såsom methyl- eller ethylesteren.

De ifølge opfindelsen anvendte polyamider kan fremstilles ved smeltekonensation under indifferent gas ved temperaturer fra 140 til 250°C, navnlig ved 230°C.

De ifølge opfindelsen anvendte kantlim kan fremstilles ved smeltning af den karakteriserede polyamidharpiks og indarbejdning af fyldstoffer og eventuelt benyttede tilsætningsstoffer.

Kantlimningen kan foretages ved hjælp af de sædvanlige dertil benyttede kantlimmaskiner, hvorved kantlimen fra smelten påføres enten på kanten af pladen eller på det materiale, som skal sættes på kanten, idet der opnås en sammenklæbning ved påfølgende tilpresning af materialet, som skal sættes på kanten, mod kanten.

Det er imidlertid også muligt at anvende sådanne materialer, som skal sættes på en kant, der forinden er belagt med den kantlim, som skal anvendes ifølge opfindelsen. I dette tilfælde presses kantmaterialet mod kanten under opvarmning.

Opfindelsen forklares nærmere i det følgende ved hjælp af nogle eksempler.

Fremstilling af polyamidharpiksen A

400 g (0,65 ækvivalenter) polymer talloliefedtsyre med et indhold af dimer talloliefedtsyre på 96 vægt%, 71,66 g (0,35 ækvivalenter) azelainsyre, 26,0 g (0,4 ækvivalenter) ethylendiamin, 55,96 g (0,6 ækvivalenter) piperazin samt 8 g antioxidant i form af en dialkylet diphenylamin blev i løbet af 2 timer under omrøring opvarmet til 230°C i en nitrogenatmosfære i en med termometer, omrører, køler og forlag forsynet trehalset kolbe.

Temperaturen på 230°C blev holdt i yderligere 4 timer. I løbet af de sidste 2 timer frembragtes et vakuum på 20 torr.

Det opnåede produkt havde et amintal på 1,5, et syretal på 3,1 og et ring- og kugle-blødgøringspunkt på 141°C. De i den efterfølgende tabel anførte produkter B til E blev fremstillet på analog måde.

Polyamidharpiks B

0,55 ækvivalenter polymer talloliefedtsyre med et indhold af dimer fedtsyre på 92 vægt%,
0,45 ækvivalenter azelainsyre,
0,25 ækvivalenter ethylendiamin,
0,75 ækvivalenter piperazin,
amintal 0,9,
syretal 5,4,
ring- og kugle-blødgøringspunkt 137°C.

Polyamidharpiks C

0,75 ækvivalenter polymer talloliefedtsyre med et indhold af dimer
fedtsyre på 98 vægt%,
0,25 ækvivalenter korksyre,
0,50 ækvivalenter ethylendiamin,
0,50 ækvivalenter piperazin,
amintal 1,2,
syretal 3,5,
ring- og kugle-blødgøringspunkt 151°C.

Polyamidharpiks D

0,75 ækvivalenter polymer talloliefedtsyre med et indhold af dimer
fedtsyre på 96 vægt%,
0,25 ækvivalenter adipinsyre,
0,20 ækvivalenter ethylendiamin,
0,80 ækvivalenter piperazin,
amintal 0,5,
syretal 8,9,
ring- og kugle-blødgøringspunkt 139°C.

Polyamidharpiks E

0,50 ækvivalenter polymer talloliefedtsyre med et indhold af dimer
fedtsyre på 80 vægt%,
0,50 ækvivalenter decandicarboxylsyre,
0,20 ækvivalenter ethylendiamin,
0,80 ækvivalenter piperazin,
amintal 0,8,
syretal 5,2,
ring- og kugle-blødgøringspunkt 154°C.

Fremstilling af smelteklæbemidlet

De i nedenstående tabel 1 opførte smelteklæbemidler blev fremstillet ved intensiv blanding af bindemiddel og fyldstof ved temperaturer på 200°C.

Tabel 1

<u>nr.</u>	<u>Bindemiddel</u>	<u>Fyldstof</u>	<u>Dele bindemiddel : dele fyldstof</u>
1	Polyamidharpiks A	Kridt	50 : 50
2	Polyamidharpiks A	Kridt	30 : 70
3	Polyamidharpiks A	Kridt	70 : 30
4	Polyamidharpiks A	Tungspat	70 : 130
5	Polyamidharpiks B	Kridt	35 : 65
6	Polyamidharpiks C	Kridt	50 : 50
7	Polyamidharpiks D	Kridt	50 : 50
8	Polyamidharpiks E	Tungspat	50 : 50

Afprøvning af varmebestandigheden

Hos klæbeforbindelser med termoplastiske bindemidler erkender man bedst varmebestandigheden ved et tidsforsøg, da den længere vedvarende kraftvirkning tydeligt viser den mere eller mindre kraftige flydning.

Et sådant varme-tidsforsøg til afprøvning af smelteklæbemidler til kantlimning (WPS 68) beskrives i Adhæsion, hæfte 1, (1969).

De ved denne metode med sædvanlige kantlim på basis af copolymere af ethylen og vinylacetat opnåede varmebestandigheder ligger normalt ved 80-90°C.

Følgende varmebestandigheder opnåedes for de til anvendelsen ifølge opfindelsen benyttede kantlim.

<u>Kantlim nr.</u>	<u>Varmebestandighed (WPS 68)</u>
1	135 - 140°C
2	135 - 145°C
3	130 - 135°C
4	125 - 135°C
5	135 - 140°C
6	110 - 120°C
7	130 - 140°C
8	125 - 130°C

De nævnte kantlim har ved 0°C, stuetemperatur og 70°C en god vedhæftning til ahorn-, teak-, polyesterharpikslaminat-, melaminharpikslaminat-, polyvinylchlorid- og poly-acrylnitril-butadien-styren-kantlister.

P a t e n t k r a v

Anvendelsen af copolyamidsmelteklæbemidler som kantlim til varmebestandig kantlimning i møbelindustrien, hvilke smelteklæbemidler består af en polyamidharpiks dannet af

- a) 0,5 - 0,8 ækvivalenter af en polymer fedtsyre med et indhold af dimer fedtsyre på 70 - 100 vægt%,
- b) 0,2 - 0,5 ækvivalenter af en co-dicarboxylsyre med den almene formel HOOC-R-COOH , hvori R betegner en alkylgruppe med 4 - 10 carbonatomer,
- c) 0 - 0,6 ækvivalenter ethylendiamin, og
- d) 0,4 - 1,0 ækvivalenter piperazin,

hvor der anvendes ækvivalente mængder carboxylsyrer og diaminer, samt sædvanlige fyldstoffer, idet smelteklæbemidlerne er karak-

teriseret ved, at de indeholder 30 - 70 vægt% uorganiske fyldstoffer.

Fremdragne publikationer:

Canadisk patent nr. 887138.