



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 135477

(51) Int. Cl.² C 09 J 3/16

(21) Patensøknad nr. 3004/70

(22) Inngitt 04.08.70

(23) Løpedag 04.08.70

(41) Alment tilgjengelig fra 08.02.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 03.01.77

(30) Prioritet begjært 05.08.69, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 19 39 758

(54) Oppfinnelsens benevnelse Smeltekleber på polyamidbasis.

(71)(73) Søker/Patenthaver VEB-CHÉMIE AG,
Dorstener Strasse 227,
D-466 Gelsenkirchen-Buer,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner KARL SCHMITT, Herne,
FRITZ GUDE, Wanne-Eickel,
SIEGFRIED BRANDT, Herne,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Delmonte, John: The technology of
adhesives, Reinhold Publ. 1947, side 175.

Oppfinnelsen vedrører anvendelsen av et kopolyamid av bestemt sammensetning som smeltekleber.

Av en smeltekleber venter man blant annet at dens egenskaper, spesielt smelteforholdet og dermed dens termiske fasthet ikke vesentlig forandres ved omgivelsesinnvirkninger. Inneholder en smeltekleber hydrofile grupper så innsvelles ved lagring i vann eller i fuktig atmosfære vann. Ved polyamider hvis smeltetemperatur ligger under ca. 180°C fører vannopptaket til en sterk nedsettelse av varmefastheten således at de sammenklebede deler ved innvirkning av vann, spesielt varmt vann, faller fra hverandre.

Smelteklebere på polyamidbasis som skal være bestandige overfor vann, spesielt overfor varmt vann, har derfor minst mulig innhold av for vannopptaket ansvarlige CONH-grupper. De fremstilles under anvendelse av mest mulig langkjedede dikarboksylysyrer, f.eks. dimeriserte fettsyrer eller også langkjedede aminosyrer som f.eks. ω -aminolaurinsyre, resp. deres laktam. Det forholdsvis lille innhold av disse polyamider av CONH-grupper tillater ikke et høyt vannopptak.

I mange tilfeller er det imidlertid ønsket med et høyest mulig vannopptak. Det gjelder f.eks. for bestemte smelteklebere, spesielt for slike som skal anvendes for sammenklebning av tekstiler og ikke skal influere på fuktighetsutligningen mellom hud og den omgivende luft. Også for sammenklebede tredeler er ofte denne egenskap viktig for overholdelse av pustaktiviteten. Tilveiebringelsen av en slik kleber på polyamidbasis var den oppgave som lå til grunn for oppfinnelsen.

Kopolyamider med en stor mengde likeartet ufor-grenede strukturenheter er delkrystalline og har ofte smelte-temperaturer som ligger langt over 200°C. Slike høye smelte-

En fuktighetsopptaksevne på 8 - 12% oppnår man med smelteklebere av følgende sammensetning:

1. 10 - 40 mol% rester av alifatiske, åpenkjedede og/eller cykliske dikarboksylysyrer med 4 - 12 C-atomer og til disse ekvivalente rester av alifatiske, åpenkjedede og/eller cykliske diaminer med 2 - 15 C-atomer, idet minst halvparten av diaminrestene er forgrenet, og
2. 10 - 40 mol% rester av ω -aminokapronsyre
25 - 80 mol% rester av ω -aminokarboksylysyrer med 7 - 12 C-atomer.

Disse smelteklebere kan på tross av relativt høye smeltetemperaturer forarbeides ved temperaturer ned til 110°C da de har et bredt mykningsområde.

En spesielt høy vannopptakelsesevne inntil ca. 15% er oppnåelig med smelteklebere av følgende sammensetning:

1. 10 - 40 mol% alifatiske, åpenkjedede og/eller cykliske dikarboksylysyrer med 4 - 12 karbonatomer og til disse ekvivalente rester av alifatisk, åpenkjedede og/eller cykliske diaminer, med 2 - 15 C-atomer, idet minst halvparten av diaminrestene er forgrenet, og
2. 90 - 60 mol% rester av ω -aminokapronsyre.

Denne spesielt interessante smeltekleber har smeltetemperaturer helt ned til 110°C og er på tross av det høye vannopptak bestandig overfor vaskelut inntil 80°C, i tilfelle høyt innhold av aminokapronsyrerester på 85 - 70 mol% også bestandig overfor kokende vaskelut. Restene av følgende dikarboksylysyrer kan være inneholdt i smeltekleberne ifølge oppfinnelsen:

Åpenkjedede og cykliske, forgrenede og uforgrenede alifatiske dikarboksylysyrer med 4 - 12 C-atomer, resp. ravsyre, adipinsyre, 2,2,4-trimetyladiipinsyre, azelainsyre, dodekansyre, cykloheksan-1,4-dikarboksylysyrer.

Restene av følgende diaminer kan være inneholdt i smeltekleberne ifølge oppfinnelsen:

Inntil 50 mol% av diamindelen av åpenkjedede eller cykliske alifatiske uforgrenede diaminer med 2 - 12 C-atomer, f.eks. etylendiamin, heksametylendiamin, dodekametylendiamin, 50 - 100 mol% av diamindelen av forgrenede diaminer med 3 - 15 C-atomer, f.eks. 1,2-propylendiamin, 3-metylheksametylendiamin, 3,3-dimetylheksametylendiamin, 2,4,4- og 2,2,4-

trimetylheksametylendiamin, 3,6-diamino-2-metylcykloheksan, 1-amino-3-aminometyl-3,5,5-trimetylcykloheksan, 4,4'-bisaminometyl-2,2'-dimetyldicykloheksylmetan.

Restene av følgende ω -aminokarboksylysyrer kan være inneholdt i smeltekleberne ifølge oppfinnelsen: ω -aminokarboksylysyrer med 4 - 12 C-atomer, f.eks. ω -aminobutansyre, ω -aminokapronsyre, ω -aminoundekansyre, ω -aminolaurinsyre.

Tilsetning av ytterligere polyamiddannere for oppnåelse av bestemte egenskaper er mulig. Således lar f.eks. ved tilsetning av små mengder av aromatiske dikarboksylysyrer eller diaminer smeltetemperaturen seg øke ved behov.

De midlere molvekter ved polyamidene som anvendes ifølge oppfinnelsen som smelteklebere ligger mellom 2000 og 40000. De for tekstilklebning best egnede polyamider har midlere molvekter mellom 6000 og 25000.

De ifølge oppfinnelsen anvendte polyamider kan meget lett fremstilles etter kjente fremgangsmåter f.eks. ved smeltekonkonsasjon. Molvektene innstilles på kjent måte ved anvendelse av et diamin- eller dikarboksylsyre-overskudd eller ved tilsetning av monofunksjonelle aminer resp. karboksylysyrer ved kondensasjonen.

Angivelsen av molprosentene refererer seg til CONH-gruppene, dvs. summen av 0,5 mol dikarboksylsyrerester og 0,5 mol diaminrester behandlet som 1 mol.

Molprosentene beregnes på følgende måte:

x mol% aminokarboksylsyre
resp. laktamer

+ $\frac{y \text{ mol\%}}{= 100 \text{ mol\%}}$ dikarboksylsyre (+ekvivalent mengde diamin).

Smeltetemperaturene bestemmes med varnebordmikroskop. Ved de angitte temperaturer begynner prøvene å klebe på underlaget.

Eksempel 1.

Et kopolyamid av
1,05 mol adipinsyre
0,70 mol 1-amino-3-aminometyl-3,5,5-trimetyl-
cykloheksan
0,30 mol 2,2,4-trimetylheksametylendiamin
6,00 mol kaprolaktam

fremstilles ved smeltekonkonsasjon ved 200 - 230°C. Den midlere

molvekt utgjør ca. 15000. Smeltetemperaturen ligger ved 130°C. Kopolyamidet opptar maksimalt ca. 12% vann.

Produktet knuses i en blåsemølle til en kornstørrelse på 0,1 til 0,44 mm. Til undersøkelse av klebefastheten strøes pulveret i tynne jevne sjikt på 4 x 10 cm store stykker linstoff og dekkes med like store stykker av samme stoff. Ved kort påpressing med et strykejern ved 130°C sammenklebes de to stofflag.

Etter en halv times oppvarming og omrøring av dette prøvelegeme i vann av 95 - 100°C som inneholder 0,4% av et husholdningsvaskemiddel fastslås ingen nedsettelse av klebingen. Likeledes er en halv times omrøring i trikløretylen ved 60°C uten innvirkning på klebefastheten.

Eksempel 2.

Et kopolyamid av
1,04 mol azelainsyre
0,30 mol 1,3-bisaminometylcykloheksan
0,30 mol 2-metylheksametylendiamin
0,40 mol 3,3-dimetylheksametylendiamin
5,20 mol kaprolaktam

fremstilles ved smeltekondensasjon ved 200 - 230°C. Den midlere molekylvekt ligger ved 12000. Smeltetemperaturen utgjør 140°C, vannopptaket 11%. En 0,2 mm tykk folie av dette material legges mellom to tynne treplater som presses i en dampoppvarmet presse med et trykk på 10 kg/cm². Den sammenklebede tredeler lagres 10 timer i vann av 60°C. Sammenklebningen løsner ikke.

Eksempel 3.

Ved erstatning av 1,3-bisaminometylcykloheksan i eksempel 2 med heksametylendiamin får man et polyamid hvis smelte- og forarbeidelsestemperatur ligger rundt 10°C høyere. Varmefastheten øker likeledes med 10°C.

Eksempel 4.

Et kopolyamid av
1,08 mol adipinsyre
0,60 mol 2,4,4-trimetylheksametylendiamin
0,40 mol 1-amino-3-aminometyl-3,5,5-cykloheksan
7,00 mol kaprolaktam

fremstilles ved smeltekondensasjon ved 200 - 230°C. Den midlere molvekt ligger ved 10000. Smeltetemperaturen utgjør 130°C, det

maksimale vannopptak 12%. Kopolyamidet kan anvendes til sammenklebning av foringsstoffer i bekledningsstykker. De sammenklebede deler løsnar ikke i kokende vaskelut.

Eksempel 5.

Et kopolyamid av
1,06 mol adipinsyre
0,60 mol 1-amino-3-aminometyl-3,5,5-trimetyl-
cykloheksan
0,20 mol dodekanmetylendiamin
0,20 mol 2,4,4-trimetylheksametylendiamin
2,00 mol kaprolaktam
4,00 mol ω -aminoundekansyre

fremstilles ved smeltekonkonsasjon ved 200 - 230°C. Den midlere molvekt ligger ved 17000. Smeltetemperaturen utgjør 140°C, det maksimale vannopptak 8%. Kopolymerisatet oppløses i etanol og påsprøytes på et flor av cellulosefibre. Etter kort pressing ved 150°C får man et fast florstoff som ved vasking med vaskelut på 80°C holder fastheten.

Eksempel 6.

Et kopolyamid av
0,70 mol adipinsyre
0,30 mol azelainsyre
1,08 mol 1-amino-3-aminometyl-3,5,5-trimetyl-
cykloheksan
1,00 mol kaprolaktam
5,00 mol ω -aminoundekansyre

fremstilles ved smeltekonkonsasjon ved 200 - 230°C. Den midlere molvekt ligger ved 14000. Smeltetemperaturen utgjør 150°C, det maksimale vannopptak 12%. Av dette polyamid fremstilles stabelfibre og disse tilsettes ved fremstillingen av et flor av nylon 6,6 til en vektmengde på 5%. Ved pressing ved 120°C fastgjøres floret. Ved vasking i vaskelut av 100°C ble det ikke iaktatt fasthetstap.

Eksempel 7.

Av
1,04 mol sebacinsyre,
0,50 mol heksametylendiamin,
0,25 mol 1:1 isomerblanding av 2,2,4- og 2,4,4-
trimetyl-heksametylendiamin,

0,25 mol 3-aminometyl-3,5,5-trimetyl-cykloheksyl-amin,

0,20 mol ϵ -kaprolaktam

fremstilles ved smeltekondensasjon ved 200 - 240°C et polyamid, hvis midlere molekylvekt utgjorde ca. 10.000. Smeltetemperaturen lå ved ca. 140°C. Det maksimale vannopptak ble bestemt til ca. 11%.

Polyamidet ble applisert som smeltekleber på den i eksempel 1 omtalte måte, idet presstemperaturen utgjorde 140°C. Det kunne ikke fastslås noen påvirkning av fastheten ved den i eksempel 1 omtalte vaskeprosess.

Eksempel 8.

Av

1,03 mol dodekandikarboksylsyre,

0,50 mol 1:1 isomerblanding av 2,2,4- og 2,4,4-trimetyl-heksametylendiamin,

0,50 mol 3-aminometyl-3,5,5-trimetyl-cykloheksyl-amin,

0,50 mol ω -laurinlaktam

ble det fremstillet ved smeltekondensasjon ved 200 - 270°C et polyamid hvis midlere molvekt utgjorde ca. 12.000. Smeltetemperaturen lå ved ca. 135°C. Det maksimale vannopptak ble bestemt til ca. 12%.

P a t e n t k r a v :

1. Anvendelse av et kopolyamid av
 - 1) 10 - 90 mol% alifatisk og/eller cykloalifatisk dikarboksylsyre med 4 - 12 C-atomer og til disse ekvivalente mengder alifatiske og/eller cykloalifatiske diaminer med 2 - 15 C-atomer, idet minst halvparten av diamin delen er forgrenet, dvs. at den har alkylgrupper bundet til hovedkjedens eller ringens C-atomer, og
 - 2) 90 - 10 mol% rester av ω -aminokarboksylsyrer med 4 - 12 C-atomer og/eller tilsvarende laktamer som smelteklebere.
2. Anvendelse ifølge krav 1, hvor i kopolyamidets komponent 1) inneholder minst halvparten av diaminrestene minst 2 alkylgrupper bundet til karbonatomer i hovedkjeden eller ringen.
3. Anvendelse ifølge krav 1 og 2, hvor i kopolyamidets

komponent 1) inneholder minst halvparten av diaminrestene minst tre alkylgrupper bundet til karbonatomer i hovedkjeden eller ringen.

4. Anvendelse ifølge krav 1 - 3, hvor det i kopolyamidets komponent 1) er inneholdt åpenkjededede og cykliske diaminrester i molforhold 80:20 til 20:80.

5. Anvendelse ifølge krav 1 av et kopolyamid som smeltekleber, hvor kopolyamidet er sammensatt på følgende måte:

1. 10 - 40 mol% rester av alifatiske, åpenkjededede og/eller cykliske dikarboksylysyrer med 4 - 12 C-atomer og til disse ekvivalente rester av alifatiske, åpenkjededede og/eller cykliske diaminer med 2 - 15 C-atomer, idet minst halvparten av diaminrestene er forgrenet, og
2. 10 - 40 mol% rester av ω -aminokapronsyre og 25 - 80 mol% rester av ω -aminokarboksylysyrer med 7 - 12 C-atomer.

6. Anvendelse av et kopolyamid ifølge krav 1 - 5, som smeltekleber, hvor kopolyamidet har følgende sammensetning:

1. 10 - 40 mol% rester av alifatiske, åpenkjededede og/eller cykliske dikarboksylysyrer med 4 - 12 C-atomer og til disse ekvivalente rester av alifatiske, åpenkjededede og/eller cykliske diaminer med 2 - 15 C-atomer, idet minst halvparten av diaminrestene er forgrenet og
2. 90 - 60 mol% rester av ω -aminokapronsyre.