

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 160884 B

(21) Patentansøgning nr.: 4705/85

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> C 09 J 153/02

(22) Indleveringsdag: 15 okt 1985

(41) Alm. tilgængelig: 17 apr 1986

(44) Fremlagt: 29 apr 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 16 okt 1984 FR 8415845

(71) Ansøger: \*Atochem; 12-16 Allee des Vosges; 92400 Courbevoie, FR

(72) Opfinder: Patrick \*Borg; FR, Jacques \*Boutillier; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) **Termosmelteligt klæbemiddel, der hovedsageligt består af en klæbriggørende kunstharpiks og termoplastiske elastomere blokcopolymerer bestående af blokke af polystyren og polydien, samt anvendelse deraf**

(56) Fremdragne publikationer

EP off. g. skrift nr. 88932

(57) Sammendrag:

4705-85

Klæbemidler bestående af en klæbrig kunstharpiks og mindst en termoplastisk elastomer blok-copolymer af polystyren og en polydien, der eksempelvis er en polybutadien-, polyisopren- eller poly(ethylen-butylen)blok i den centrale del af en treblok, indeholder yderligere mindst et polyetheramid, herunder et polyetheresteramid, i 0,1-50 vægtdele, fortrinsvis 3-20 vægtdele, pr. 100 dele copolyamid. Klæbemidlerne er egnede som trykfølsomme klæbemidler med god varmebestandighed.

DK 160884 B

Den foreliggende opfindelse angår et termosmelte-  
klæbemiddel, der hovedsageligt består af en klæbrig-  
gørende kunstharpiks og mindst en elastomer termoplastisk  
blokcopolymer bestående af blokke af polystyren og en  
5 polydien. Opfindelsen angår endvidere anvendelsen af  
klæbemidlet som trykfølsomt klæbemiddel.

Trykfølsomme i varmen smeltelige klæbemidler og selvklæ-  
bende klæbestrimler er velkendte. Man har hidtil frem-  
10 stillet i varmen smeltelige klæbemidler ved at sammen-  
blende de to hovedbestanddele deri: elastomere og klæbri-  
ge kunstharpikser. De mest anvendte elastomere er:

- blokcopolymere af typen A-B-A indeholdende endestillede  
15 blokke af polystyren og en central blok bestående enten  
af polybutadien eller af polyisopren eller af poly-  
(ethylen-butylen),

- eller copolymere i blokke i stjerneform indeholdende  
20 flere grene, hvori blokkene er baseret på polystyren og  
polybutadien.

Disse blokcopolymere kan være formuleret med klæbrige  
kunstharpikser og med blødgøringsmidler til opnåelse af  
25 trykfølsomme klæbemidler, således som det er omtalt i US  
patentskrift nr. 3 239 478 (Harlan) og US patenskrift nr.  
4 097 434 (Coker) og i artiklerne af J.B. Borthwick (1976  
TAPPI International Hot Melt Pressure Sensitive Adhesives  
Short Course, Amsterdam, 3-5 Nov. 1976) og af R. Delme  
30 (Technology of Plastics and Rubber Interface, Bruxelles,  
september 1976).

Disse klæbemidler udviser gode sammenlimningsegenskaber,  
med en permanent sammenlimningsevne og med modstands-  
35 dygtighed mod afrivning, men deres modstandsdygtighed mod  
udflydning og mod overrivning nedsættes hurtigt ved for-  
højet temperatur.

Det er imidlertid velkendt, at man kan forøge temperaturbestandigheden af sammenlimninger gennemført med sådanne i varmen smeltelige klæbemidler ved tilsætning af en vis mængde krystallinske polymere med høj molekylvægt og med  
5 højt smeltepunkt. Men denne tilsætning fremkalder en for voldsom forøgelse af viskositeten i smeltet tilstand og tab af evnen til permanent sammenlimning.

I europæisk patentansøgning nr. EP 88932 omtales tilsætningen af et polyamid, som er resultatet af amidificering af en diamin og dicarboxylsyre, til kombination af en klæbrig kunstharpiks og en ikke-elastomerisk blokpolymer.  
10

Den foreliggende opfindelse er baseret på den erfaring, at klæbeegenskaberne for termosmelteklæbemidler af den ovenfor angivne art i betydelig grad kan forbedres ved tilsætning af polyetheramid. Klæbemidlet ifølge opfindelsen er således ejendommeligt ved det i den kendetegnende del af krav 1 anførte.  
15

20

Det har således vist sig, at modstandsdygtigheden ved høj temperatur af de med klæbemidlerne gennemførte sammenlimninger takket være den nævnte tilsætning i stor udstrækning forbedres, uden at der forekommer et tab af den permanente sammenlimningsevne; derudover foreligger der kun en meget beskedent forhøjelse af viskositeten i smeltet tilstand.  
25

De således opnåede klæbemidler kan derfor anvendes mere tilfredsstillende ved fremstillingen af klæbestrimler til de mest forskelligartede anvendelsesområder.  
30

Ved polyetheramid forstår man såvel statistiske polyetheramider (dvs. dannet ved tilfældig sammenkædning af forskellige monomer-bestanddele) som blokpolyetheramider, dvs. dannet i blokke eller sekvenser udvisende en vis  
35

kædelængde af de forskellige bestanddele.

5 Blok- eller sekvenspolyetheramider, som er opnået ved  
blokopolykondensation af polyamider med reaktionsdygtige  
ender og blokpolyethere med reaktionsdygtige ender, såsom  
blandt andre:

10 1) Blokke af polyamid med diaminkædeender og blokke af  
polyoxyalkylener med dicarboxylsyrekædeender.

2) Blokke af polyamider med dicarboxylsyrekædeender og  
blokke af polyoxyalkylener med diaminkædeender opnået ved  
cyanoethylering og hydrogenering af polyetherdioler.

15 3) Blokke af polyamider med dicarboxylsyrekædeender og  
sekvenser af  $\alpha, \omega$ -dihydroxylerede alifatiske polyoxyalkyl-  
ener eller polyetherdioler, idet de således opnåede poly-  
etheramider i dette særlige tilfælde er polyetherester-  
amider.

20 S sammensætningen og fremstillingen af sådanne polyether-  
esteramider er beskrevet i de franske patentansøgninger  
nr. 7 418 913 og 7 726 678 tilhørende opfinderen, og hvis  
indhold herved kombineres med indholdet i den foreliggen-  
25 de beskrivelse.

De hidtil ukendte klæbemidler, som er genstand for den  
foreliggende opfindelse, består af mindst en blokopoly-  
mer af polystyren og polydien, af klæbrige kunstharpikser  
30 og af mindst et polyetheramid, hvilket polyetheramid  
foreligger i sådanne mængdeandele, at der er 0,1 til 50  
vægtdele deraf, fortrinsvis 3 til 20 vægtdele, pr. 100  
vægtdele copolymer.

35 Udover disse hovedbestanddele kan klæbemidlerne indeholde  
blødgøringsmidler, stabilisatorer over for varme eller  
over for lys, fyldstoffer, farvestoffer etc.

Ved en udførelsesform for opfindelsen er den blokcopoly-  
mere en tre-blok lineær polymer af typen A-B-A, hvori de  
endestillede blokke består af polystyren og den centrale  
5 blok er enten en polybutadien, eller en polyisopren eller  
en poly(ethylen-butylen). Sådanne produkter forhandles af  
firmaet Shell Chemicals under navnene "CARIFLEX TR<sup>®</sup>"  
eller "KRATON<sup>®</sup>".

Den copolymeren kan også være sammensat af blokke af  
10 polystyren og af polybutadien anbragt i stjerneform.

Man kan ved en anden udførelsesform blande indbyrdes  
blokcopolymerne, f.eks. en tre-blok styren-butadien-  
styren med en tre-blok styren-isopren-styren.

15 Ved en udførelsesform for opfindelsen er det til blok-  
elastomeren knyttede polyetheramid et blokpolyetherester-  
amid med en molekylvægt større end 10 000, som er dannet  
af produktet af copolykondensationen af et  $\alpha,\omega$ -di-  
20 carboxylsyrepolyamid eller copolyamid udvisende en mole-  
kylvægt på 300-15000, som er anvendt i en mængde på 95-15  
vægt-%, og en polyetherdiol udvisende en molekylvægt på  
100-6000, fortrinsvis 200-3000, som er anvendt i en  
mængde på 5-85 vægt-%, hvilket produkt udviser et smel-  
25 tepunkt på mellem 80 og 210 °C, fortrinsvis 120-180 °C,  
og en viskositet i smeltet tilstand på 500-5000 Pa x sek.  
ved 210 °C for en forskydningshastighed på 10 s<sup>-1</sup>.

Ved en anden udførelsesform består dette polyetherester-  
30 amid ved 80-20% af det omtalte polyamid eller copolyamid  
og 20-80% af den omtalte polyetherdiol, idet polyamidet  
er et polyamid 6 (PA6), som er resultatet af polykonden-  
sationen af caprolactam, eller et polyamid 11 (PA11) ba-  
seret på 11-aminoundecansyre, eller et PA12 baseret på  
35 lauryllactam, og idet polyetherdiolen er polyoxytetra-  
methylen glycol (PTMG).

Man kan ligeledes blande indbyrdes polyetheramiderne eller polyetheresteramiderne og således, idet man kan variere på deres sammensætning og som følge deraf deres egenskaber (blandt andet deres smeltepunkt), føre til en 5 reguleret formulering for klæbemidlet, som gør det muligt at svare til visse tekniske fordringer.

Man kan i klæbemidlerne ifølge opfindelsen anvende enhver klæbrig kunstharpiks, idet man ved, at klæbrige kunst- 10 harpikser ifølge deres sammensætning og kemiske struktur fortrinsvis knytter sig til polystyrenfasen eller til elastomerfasen, hvilket er omtalt i den tekniske dokumentation udsendt af firmaet Shell Chemicals. På samme måde vil blødgøringsmidlerne, afhængigt af om det drejer sig 15 om en aromatisk eller alifatisk olie, knytte sig fortrinsvis til den ene eller den anden af blokelastomerfaserne og således modificere disses mekaniske og klæbende egenskaber.

20 Fordelene ved den foreliggende opfindelse vil fremgå af det følgende og de eksempler, der er anført til belysning af opfindelsen.

I den foreliggende beskrivelse og i de tilhørende patent- 25 krav gælder følgende forhold:

- Andelene er udtrykt i vægtdele.
- Viskositeten i smeltet tilstand er bestemt ved hjælp af 30 et apparat Rheomat 30, som er et rotationsviskosimeter fremstillet af det svejtsiske firma Contraves.
- Blødgøringspunktet er bestemt efter kugle- og ringmetoden, således som den er defineret i den amerikanske standard 35 ASTM E-28.

- Modstandsdygtigheden mod flydning og mod forskydning måles, idet man er blevet inspireret af de respektive normer AFERA 4012 P2 og PSTG-7, ved at klæbemidlet er blevet påført et underlag (f.eks. en polyesterfolie), og den således fremstillede klæbestrimmel anbringes på glas på en overflade, der måler 25 x 25 mm, ved hjælp af en 2 kg valse PSTC. Prøven anbringes i en ovn, og man ophænger i strimlen en belastning på 500 g.

10 Målingen kan gennemføres på to måder:

- Ovnens temperatur forøges med 5 °C/min., og man opnoterer den temperatur, ved hvilken klæbestrimlen falder (hvilket i det følgende er betegnet ved udtrykket "temperaturen for modstandsdygtighed mod flydning").

- Temperaturen holdes konstant (40-50-60-70 °C), og man opnoterer den tid, efter hvilket forløb klæbestrimlen falder (som i det følgende er beskrevet med udtrykket "modstandsdygtighed mod flydning under isotherme forhold").

- Modstandsdygtigheden mod afrivning ved 180 °C bestemmes efter normerne AFERA 4001 P 11 og PSTC-1.

25

#### EKSEMPLERNE 1-4

I efterfølgende tabel I er anført resultaterne af de målinger, som er blevet gennemført på forskellige klæbemidler med et varierende indhold af polyetheramid. Disse klæbemidler er fremstillet ved sammenblanding ved en temperatur i størrelsesordenen 150-200 °C af de forskellige bestanddele, som de består af, idet denne blanding er blevet gennemført i et ælteapparat igennem den tid, som er nødvendig til opnåelse af et homogent produkt.

35

Disse bestanddele er:

5 - En blokelastomer - "CARIFLEX TR 1107®", en tre-blok styren-isopren-styren-elastomer fra firmaet Shell Chemicals.

10 - En klæbriggørende kunstharpiks - "FORAL 85®", colophoniumester med stærkt hydrogenet glycerin fra firmaet Hercules.

10 - Et antioxidant "IRGANOX 1010®", pentaerythrityl-tetra-kin (3-(3,5-di-ter-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat) fra firmaet Ciba Geigy.

15 - Et polyesteramid, som i det foreliggende tilfælde er et polyetheresteramid, der af bekvemmelighedsgrunde vil blive betegnet som PEEA-A, og som er opnået ved copolykondensation i overensstemmelse med den fremgangsmåde, der er beskrevet i fransk patentansøgning nr. 7 418 913,  
20 ud fra 30 vægtdele af en præpolymer af PA 12-dicarboxylsyre (opnået ud fra lauryllactam og adipinsyre) med molekylvægt 850 og 70 vægtdele polyoxytetramethylenglycol (PTMG) med molekylvægt 2000, hvilket polyetheresteramid har et logaritmisk viskositetstal på 1,80 dl/g (måling  
25 gennemført ved 25 °C på en opløsning indeholdende 0,5 vægtdele af denne polymer i 10 dele m-cresol).

30

35

TABEL I

Eksempler	1	2	3	4
Sammensætning - vægtdele				
CARIFLEX TR 1107	100	100	100	100
FORAL 85	100	100	100	100
IRGANOX 1010	5	5	5	5
PEEA-A	0	10	20	30
Fysiske egenskaber				
Viskositet ved 200 °C				
21,5 s <sup>-1</sup> (Pa x s)	25	35	45	35
Blødgøringspunkt (°C)	92	105	110	115
Temp. for modstand mod flydning (°C)	105	110	115	120
Modstand ved 40 °C	1020	3945	>4000	>4000
mod flydning ved 50 °C	180	430	1950	2000
isotermt ved 60 °C	13	24	140	420
(min.) ved 70 °C	5	7,5	30	50

Når det drejer sig om disse fire klæbemidler, gør deres permanente klæbeevne det muligt at anvende dem industrielt som trykfølsomme klæbemidler.

EKSEMPLERNE 5 OG 6

I efterfølgende tabel II er anført måleresultaterne gennemført på forskellige klæbemidler fremstillet analogt med eksemplerne 1-4.

Bestanddelene heri er:

- en sekvens-elastomer: "CARIFLEX TR 1107<sup>®</sup>", som allerede er beskrevet,

- en klæbrig kunstharpiks: "ESCOREZ 1310<sup>®</sup>", en alifatisk petroleumsharpiks fra firmaet Esso Chimie,

- et blødgøringsmiddel: "SHELLFLEX 451<sup>®</sup>", en alifatisk olie fra firmaet Shell Chemicals,

- en antioxydant: "IRGANOX 1010<sup>®</sup>", som allerede er beskrevet,

- et polyetheresteramid: PEEA-A, som allerede er beskrevet.

EKSEMPEL 7

Den senere følgende tabel III angår klæbemidler, som er identiske med midlerne i eksemplerne 1-4, med den forskel, at polyetheresteramidet PEEA-A er blevet erstattet med et andet polyetheresteramid, som her vil betegnes PEEA-B, og som er opnået ved copolykondensation i overensstemmelse med den fremgangsmåde, der er beskrevet i fransk patentansøgning nr. 7 418 913, ud fra 67 vægtdele af en præpolymer af PA 12-dicarboxylsyre (opnået ud fra lauryllactam og adipinsyre) med molekylvægt 2000, og 23 vægtdele PTMG med molekylvægt 1000, hvilket polyetheresteramid har et logaritmisk viskositetstal på 1,60 dl/g.

TABEL II

Eksempler	5	6
Sammensætning - vægtdele		
CARIFLEX TR 1107	100	100
ESCOREX 1310	125	125
SHELLFLEX 451	15	15
IRGANOX 1010	5	5
PEEA-A	0	20
Fysiske egenskaber		
Viskositet ved 200 °C 1,0 s <sup>-1</sup> (Pa x s)	15	20
Blødgøringspunkt (°C)	115	125
Modstand mod afrivning ved 180°C (i N/cm)	0,4	0,3
Temp. for modstand mod flydning (°C)	120	135
Modstand mod flydning isotermt ved 70 °C (i minutter)	120	250

I tilfældet angående disse to klæbemidler, gør den permanente klæbende evne det muligt at anvende disse inden for industrien som trykfølsomme klæbemidler.

TABEL III

Eksempler	1	7
Sammensætning - vægtdele		
CARIFLEX TR 1107	100	100
FORAL 85	100	100
IRGANOX 1010	5	5
PEEA-B	0	5
Fysiske egenskaber		
Viskositet ved 200 °C 1,0 s <sup>-1</sup> (i Pa x s)	33	31
Blødgøringspunkt (°C)	92	98
Modstand ved afrivning ved 180 °C (i N/cm)	1,8	2,4
Temp. for modstand mod flydning (°C)	105	110
Modstand mod flydning isotermt ved 70 °C (i minutter)	5	15

I tilfælde af disse to klæbemidler gør den permanente klæbeevne det muligt at anvende disse industrielt som trykfølsomme klæbemidler.

## P a t e n t k r a v :

-----

1. Termosmelteligt klæbemiddel, der hovedsageligt består af en klæbriggørende kunstharpiks og mindst en elastomer termoplastisk blokcopolymer bestående af blokke af polystyren og en polydien, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder pr. 100 vægtdele blokcopolymer 0,1-50 dele, fortrinsvis 3-20 dele, af mindst en klæbriggørende kunstharpiks, der er en polyetheramid-blokcopolymer, som er dannet ved polykondensation af et polyamid med reaktionsdygtige endestillede grupper med en polyether med reaktionsdygtige endestillede grupper.
2. Klæbemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den termoplastiske blokcopolymere er en copolymer med 3 blokke, hvori de endestillede blokke er polystyrenblokke og den midterste blok er en blok af polybutadien, polyisopren eller poly(ethylen-butylen).
3. Klæbemiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den blokcopolymere består af blokke af polystyren og polybutadien arrangeret i stjerneform.
4. Klæbemiddel ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at polyetheramidet er et blokcopolykondensat af polyamid-diaminer og dicarboxyliske polyoxalylener.
5. Klæbemiddel ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at polyetheramidet er et blokcopolykondensat af dicarboxyliske polyamider og diamin-polyoxalylener.
6. Klæbemiddel ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at polyetheramidet er et polyetheresteramid dannet ved polykondensation af  $\alpha, \omega$ -dicarboxyli-

ske polyamider og alifatiske  $\alpha, \omega$ -dihydroxylerede polyoxy-alkylener.

5 7. Klæbemiddel ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at polyetheresteramidet er dannet ved blokcopolykondensation af dicarboxyliske polyamider med molekylvægt mellem 600 og 5000, som er polyamid 6, polyamid 11 eller polyamid 12 i en mængde på 95-15 vægt-%, og 5-85 vægt-% polyoxytetramethylenglycol med molekylvægt mellem 200 og 10 3000.

8. Anvendelse af det termosmelteklæbemiddel ifølge ethvert af kravene 1-7 som trykfølsomt klæbemiddel.

15

20

25

30

35