

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 152845 B

(21) Patentansøgning nr.: 3400/81

(22) Indleveringsdag: 30 jul 1981

(41) Alm. tilgængelig: 04 mar 1982

(44) Fremlagt: 24 maj 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 sep 1980 DE 3033132

(51) Int.Cl.⁴ C 08 G 69/44
C 09 J 3/16

(71) Ansøger: *SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT; Berlin und Bergkamen; Muellerstrasse 170-178; 1 Berlin 65, DE

(72) Opfinder: Manfred *Bolze; DE, Manfred *Drawert; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Polyesteretheramider og deres anvendelse til smelteklæbning af organiske og uorganiske substrater

(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 1719192
GB pat. nr. 1226122

hvor R' er en alifatisk, cykloalifatisk, aromatisk eller
aralifatisk kulbrinterest med 4 - 12 kulstofatomer, og
R'' er hydrogen eller en alkylrest med 1 - 8 kulstofatomer.

Disse polyesteramider er egnede til klæbning af organiske
og uorganiske substrater.

(57) Sammendrag:

3400-81

Opfindelsen angår polyesteramider, fremstillet ved kondensation af

A) dimeriserede fedtsyrer med 16 - 44 kulstofatomer,

B) en diamin med den almene formel I



hvor R er en alifatisk kulbrinterest med 2 - 36 kulstofatomer, og

C) diglycolamin og eventuelt

D) mindst én dicarbonsyre med den almene formel II



DK 152845 B

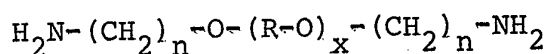
Den foreliggende opfindelse angår polyesteretheramider, fremstillet ved polykondensation af dimeriserede fedtsyrer, alifatiske diaminer, en etheramin og eventuelt co-dicarbonsyrer, og deres anvendelse til klæbning af organiske og uorganiske substrater.

Fra DE-AS 1.520.002 kendes polyesteramider af dimeriserede fedtsyrer af en nøje defineret sammensætning, en dicarbonsyre, en diamin og alkanolaminer med den almene formel $H_2N-R''-OH$, hvor R'' er en alifatisk kulbrinterest. Disse produkter har i kombination med en god slagstyrke en højere afskalningsstyrke på metaller.

I DE-offentliggørelsesskrift nr. 1.719.192 beskrives polyamider eller polyesteramider til fremstilling af klæbefolier, som fremstilles af polymere fedtsyrer med ≥ 80 vægt% dimer fedtsyre, co-dicarbonsyrer, diaminer og eventuelt alkanolaminer. Polyesteramiderne er omtrent sammenlignelige med de ifølge DE-fremlægelsesskrift 1.520.002.

Disse produkter udviser ganske vist ved stuetemperatur en ret god bøjelighed, som dog lader noget tilbage at ønske til bestemte anvendelser, især ved lave temperaturer, omkring eller under $0^\circ C$. Hæftningen til organiske substrater, som f.eks. polyethylen, eller de metaller, der som bekendt er vanskelige at klæbe, såsom bly eller aluminium, opfylder endvidere ikke de krav, der stilles i praksis.

I GB-patentskrift nr. 1.226.122 beskrives polyamider og polyetheramider af polymere fedtsyrer og en blanding af ethylendiamin og etherdiaminer med den almene formel



Disse produkter udviser også ved femperaturer under $0^\circ C$ god afskalningsstyrke på sædvanlige metaller såsom stål. Deres hæftning til de metaller, der er kendt for at være vanskelige at klæbe, f.eks. bly og aluminium, er dog ikke til-

fredsstillende i praksis.

Det er den foreliggende opfindelses opgave at overvinde disse ulemper ved den kendte teknik og tilvejebringe poly= esteretheramider, som i kombination med god udvidelse, hurtige afbindingstider og god fleksibilitet ved lav temperatur har en høj hæftning til organiske og uorganiske substrater.

Denne opgave løses ifølge opfindelsen med polyesteretheramider, fremstillet ved polykondensation af

A) dimeriserede fedtsyrer med 16 - 44 carbonatomer,

B) en diamin med den almene formel I



hvor R er en alifatisk carbonhydridgruppe med 2-36 carbonatomer, og

C) en etheramin og eventuelt

D) mindst én dicarbonsyre eller dicarbonsyreester med den almene formel II



hvor R' er en alifatisk, cykloalifatisk, aromatisk, ar-alifatisk carbonhydridgruppe med 4 - 12 carbonatomer, og R'' er et hydrogenatom eller en alkylgruppe med 1 - 8 carbonatomer, hvilke polyesteretheramider er ejendommelige ved, at der ved polykondensationen er anvendt 2-(2-aminoethoxy)ethanol som etheraminen C), et ækvivalentforhold mellem diaminen B) og 2-(2-aminoethoxy)ethanol mellem 0,9:0,1 og 0,3:0,7 og et ækvivalentforhold mellem de polymere fedtsyrer A) og dicarbonsyrerne eller dicarbonsyreesterne D) mellem 1,0:0 og 0,1:0,9.

Opfindelsen angår endvidere anvendelsen af polyesteramiderne ifølge opfindelsen til klæbning af organiske og uorganiske substrater med sig selv eller med hinanden.

5

De i polyesteretheramiderne ifølge opfindelsen anvendte dimeriserede fedtsyrer har et dimert indhold mellem 55% og 100%, fortrinsvis 70-96%.

10

Udtrykket "dimeriseret fedtsyre" angår generelt polymeriserede syrer, der fås af fedtsyrer. Udtrykket "fedtsyre" omfatter umættede naturlige og syntetiske enbasiske alifatiske syrer med 8 - 22 carbonatomer, fortrinsvis 18 carbonatomer. Disse fedtsyrer kan polymeriseres på kendte måder (jfr. DE-OS 1.443.938, DE-OS 1.443.968, DE-PS 2.118.702 og DE-PS 1.280.852).

15

Typiske i handelen værende polymere fedtsyrer har f.eks. følgende sammensætning:

20	Monomere syrer (Mo)	5 - 15 vægt%
	Dimere syrer (Di)	55 - 80 vægt%
	Trimere syrer (Tri)	10 - 35 vægt%.

25

Indholdet af dimer syre kan på almindeligt kendte destillationsmåder forhøjes til 100 vægt%.

De anvendte dimere fedtsyrer kan også foreligge i hydreret form.

30

Ved anvendelse af destillerede dimere fedtsyrer fås smelteklæbestoffer med forbedret farvetal. På den anden side er anvendelse af i handelen sædvanlige tekniske polymeriserede fedtsyrer mulig til fremstilling af smelteklæbemidler til særlige formål. Ved anvendelse af tekniske dimere fedtsyrer skal blot gøres opmærksom på, at indholdet af trimer fedtsyre ikke må overskride en maksimal grænse. Denne grænseværdi afhænger af indholdet af dimer og monomer fedtsyre i den polymeriserede fedtsyre og kan konstateres ved et orienterende forsøg, som hører til

35

den håndværksmæssige rutine for gennemsnits-fagmanden. Imidlertid foretrækkes destillerede dimere fedtsyrer med et indhold af dimer fedtsyre på 70 - 96%.

5

Den eventuelt allerede tilstedeværende mængde monocarbon-syre i den dimeriserede fedtsyre kan forhøjes yderligere for at indstille en ønsket molekulvægt ved tilsætning af yderligere monocarbonyr. Som med-anvendelige monocarbon-syrer ifølge opfindelsen kan der især være tale om lige-kædede eller forgrenede mættede eller umættede monocarbon-syrer med 2 - 22 carbonatomer, såsom f.eks. eddikesyre, propionsyre, smørsyre, valerianesyre, laurinsyre, palmitinsyre, palmitoleinsyre og erucasyre. I polyesteretheramiderne ifølge opfindelsen foretrækkes C₁₈-monocarbonyr, såsom stearinsyre, olie-syre, linolsyre, linolensyre og de naturlige fedtsyre-blandinger, såsom talloliefedtsyre eller sojaoliefedtsyre.

10

15

Som diamin, der med-anvendes i polyesteretheramiderne ifølge opfindelsen, kan der være tale om diaminer med den almene formel I

20



hvor R er en alifatisk carbonhydridgruppe med 2 - 36, især 2 - 6 carbonatomer, f.eks. 1,2-diaminoethan, 1,6-diaminohexan, 1,9-diaminononan, 1,12-diaminododecan, 1,13-diaminotridecan og dimerfedtsyrediamin (fremstillet på kendt måde af dimere fedtsyrer).

25

Som alkanolamin anvendes i polyesteretheramiderne ifølge opfindelsen ved siden af diaminkomponenten diglycolamin. Forholdet mellem amin og diglycolamin bestemmes i det væsentlige af den ønskede fleksibilitetsgrad ved lave temperaturer, men også af den nødvendige afbindingshastighed og hæftningen til det pågældende substrat. Endvidere påvirkes forholdet af arten og mængden af de med-anvendte syrer.

30

35

Ifølge opfindelsen foretrækkes et ækvivalentforhold mellem diaminen B) og 2-(2-aminoethoxy)ethanol mellem 0,8:0,2 og 0,6:0,4.

Disse forhold er ikke af afgørende betydning, og de kan, når kravene i praksis gør det nødvendigt, overskrides og underskrides inden for de tidligere nævnte grænser for at modificere produkterne.

5

Det er kendt om visse polyamider på basis af dimere fedtsyrer, alkanolamin og co-dicarbonsyre, at disse produkter i forhøjet grad optager luftfugtighed og ved gensmeltning kan undergå en viskositetsnedbrydning (hydrolyse). Med produkterne ifølge opfindelsen på basis af 2-(2-aminoethoxy)ethanol kan denne ulempe overraskende overvindes.

10

Det er overraskende, at der ved med-anvendelse af 2-(2-aminoethoxy)ethanol i stedet for anvendelse af de kendte rent alifatiske alkanolaminer har kunnet opnås en sådan god kombination af ønskelige egenskaber. Det indbefatter især den gode hæftning til polyethylen, der som bekendt er vanskelig at klæbe, samt hæftning til ikke-forvarmede metaller, såsom især bly og aluminium. Hertil er det fordelagtigt at anvende en 2-(2-aminoethoxy)ethanolmængde på 0,4 - 0,6 ækvivalenter. Det er også overraskende, at de korte afbindingstider af produkterne ved stuetemperatur har kunnet bevares trods den forbedrede lavtemperatur-fleksibilitet ved -20°C . Dette gælder overraskende også for produkterne med forholdsvis lave blødgøringspunkter.

15

20

25

Foruden polyethylen, bly og aluminium kan følgende substrater sammenklæbes, med sig selv eller indbyrdes:

Læder, gummi, tekstiler, træ, papir, PVC, polyolefiner, polyesterer, keramik samt de i teknikken sædvanlige jernmetaller og ikke-jernmetaller, såsom stål, kobber, zink, tin, eller deres legeringer.

30

Til polyestererne, der er særligt vanskelige at klæbe, hæves 2-(2-aminoethoxy)ethanolmængden i polyesteramiderne ifølge opfindelsen fortrinsvis over 0,5 ækvivalent.

35

De i polyesteretheramiderne ifølge opfindelsen eventuelt med-anvendelige dicarbonsyrer eller dicarbonsyreestere falder under den almene formel II



5

hvor R' er en eventuelt substitueret alifatisk, cykloalifatisk, aromatisk eller aralifatisk carbonhydridgruppe med 4 - 12 carbonatomer, og R'' er et hydrogenatom eller en alkylgruppe med 1 - 8 carbonatomer.

10

Disse co-dicarbonsyrer eller dicarbonsyreestere anvendes i mængder på 0 - 0,9 ækvivalent, beregnet på den dimeriserede fedtsyre.

15

Som eksempler skal nævnes:

Adipinsyre, pimelinsyre, korksyre, azelainsyre, sebacinsyre, decandicarbonsyre, brassylsyre, 1,4-cyklohexandicarbonsyre, terephthalsyre, isophthalsyre, naphthalendicarbonsyre, 1,4-phenylendieddikesyre.

20

Azelainsyre, sebacinsyre og terephthalsyre foretrækkes i polyesteretheramiderne ifølge opfindelsen.

25

Summen af de molære ækvivalenter af de anvendte amin- og hydroxylgrupper i komponenterne B) og C) er fortrinsvis lig med de molære ækvivalenter af carboxylgrupperne i komponenterne A) og D).

30

Kondensationen af de beskrevne komponenter til polyesteramiderne ifølge opfindelsen sker ved temperaturer mellem 200 og 300°C på sædvanlig måde.

Afprøvningen af afbindingstiden skete på følgende måde. De opnåede resultater er anført i tabellen.

35

Et indspændt 3 mm tykt gummistykke (Noratest[®]-gummi) med en flade på 6 cm² sammenklæbes med et andet gummistykke. Klæbefugen er 70 - 80 µ. På det påklæbede gummistykke griber ved hjælp af fjedertræk en trækraft på 0,067 N/mm². Afbindingstiden er den tid, på hvilken aftrækskraften ik-

ke mere er i stand til at trække det øvre gummistykke fra
det nedre. Afprøvningen på metaller sker med samme forsøgs-
anordning. Afbindingstiderne på metaller er på grund af
deres bedre varmeledningsevne væsentligt kortere end de
5 på gummi konstaterede værdier.

Denne metode har den fordel, at afbindingstiden bestemmes på
en klæbefuge, der svarer til praksis.

10 Målingen af udvidelsen blev udført ifølge ASTM D 1708.

Bedømmelsen af hæftningen (tabel 4) skete subjektivt ef-
ter følgende metode:

15 Den fra smelten på substratet påførte harpiks lader man
afkøle til stuetemperatur (ca. en time) og forsøger så med
en kniv at afskalle harpiksen fra substratet. Bedømmelser-
ne betyder:

20 Meget god til god - ingen afskalning mulig.
Tilfredsstillende - delvis afsplintring af harpiksen
mulig.

De i følgende eksempler anvendte dimere fedtsyrer har følgen-
de sammensætning (ifølge GLC):

25

30

35

	Eksempler 1 - 3, 5, 10	Polymeriseret oliesyre: -----	
		Monomer fedtsyre	3,9%
		Dimer fedtsyre	93,1%
		Trimer og højere polymer fedtsyre	3,0%
5	Eksempler 6 - 9	Polymeriseret talloliefedtsyre: -----	
		Monomer fedtsyre	3,0%
		Dimer fedtsyre	93,0%
		Trimer og højere polymer fedtsyre	4,0%
10	Eksempel 4	Polymeriseret talloliefedtsyre: -----	
		Monomer fedtsyre	4,0%
		Dimer fedtsyre	77,8%
		Trimer og højere polymer fedtsyre	18,2%

EKSEMPLER.15 Eksempel 1.

I en med omrører, termometer og svalerør forsynet 1 liters 3-halset kolbe blev under nitrogen 400 g dimeriseret oliesyre (1 ækvivalent), 38,02 g ethylendiamin (0,9 ækvivalent) og 7,38 g diglycolamin (0,1 ækvivalent) blandet med hinanden og i 2 timer opvarmet til 230°C. Denne temperatur blev holdt i 6 timer.

Under de sidste 4 timer blev der pålagt et vakuum på 20 mm Hg.

25 Det fremkomne polyesteramid udviste et blødgøringspunkt ved ring- og kuglemetoden på 108°C og en smelteviskositet, målt ved 200°C, på 13,6 Pa.s.

Udvidelsesværdien af produktet ved 0°C var 4,8 m/m.

De i følgende tabeller anførte produkter blev fremstillet på analog måde.

TABEL 1.

Eks.	Sammensætning		Ring- og kugle- blød- gørings- punkt	Smelte- visko- sitet ved 200°C	Afbindings- tid på Nor- testgummi ved stuetemp. (påførings- temp.: 200°C)	Udvidelse
	Polymer fedtsyre	Co-dicarbon- syre	Diamin	Diglycol- amin		
2	1,0 ækvivalent poly- meriseret oliesyre	-	0,7 ækviv. ethylendiamin	0,3 ækviv.	93°C 4,0 Pa.s 2 sekunder	6,3 m/m
3	0,9 ækvivalent poly- meriseret oliesyre	0,1 ækviv. azelainsyre	0,6 ækviv. ethylendiamin	0,4 ækviv.	113°C 3,7 Pa.s 1,5 sekund	7,4 m/m
4	0,9 ækvivalent poly- meriseret tallolie- fedtsyre	0,1 ækviv. azelainsyre	0,6 ækviv. ethylendiamin	0,4 ækviv.	107°C 2,0 Pa.s 6 sekunder	6,3 m/m
5	0,7 ækvivalent poly- meriseret oliesyre	0,3 ækviv. azelainsyre	0,6 ækviv. ethylendiamin	0,4 ækviv.	147°C 3,8 Pa.s 3 sekunder	5,7 m/m
6	0,8 ækvivalent poly- meriseret tallolie- fedtsyre	0,2 ækviv. dimethyl- terephthalat	0,5 ækviv. ethylendiamin	0,5 ækviv.	182°C 0,7 Pa.s 3 minutter	12,0 m/m
7	0,7 ækvivalent poly- meriseret tallolie- fedtsyre	0,3 ækviv. phenylen- diethedikesyre	0,6 ækviv. ethylendiamin	0,4 ækviv.	105°C 4,6 Pa.s 2 sekunder	3,7 m/m
8	0,6 ækvivalent poly- meriseret tallolie- fedtsyre	0,2 ækviv. azelainsyre, 0,2 ækviv. sebacinsyre	0,5 ækviv. ethylendiamin	0,5 ækviv.	119°C 1,2 Pa.s 30 sekunder	3,8 m/m
9	0,1 ækvivalent poly- meriseret tallolie- fedtsyre	0,9 ækviv. azelainsyre	0,8 ækviv. dimer diamin	0,2 ækviv.	91°C 2,4 Pa.s 15 sekunder	5,1 m/m
10	0,7 ækvivalent poly- meriseret oliesyre	0,3 ækviv. azelainsyre	0,6 ækviv. hexamethylen- diamin	0,4 ækviv.	115°C 2,1 Pa.s 11 minutter	3,0 m/m

TABEL 2.

Sammenligningseksempler: SAMMENSETNING.

	Polymer fedtsyre	Azelainsyre	Ethylendiamin	Diglycolamin	Ethanolamin
Produkt ifølge opfindelsen, eksempel 2	1,0 ækvivalent polymeriseret oliesyre	-	0,7 ækvivalent	0,3 ækvivalent	-
Sammenlignings- produkt A	1,0 ækvivalent polymeriseret oliesyre	-	0,7 ækvivalent	-	0,3 ækvivalent
Produkt ifølge opfindelsen, eksempel 5	0,7 ækvivalent polymeriseret oliesyre	0,3 ækvivalent	0,6 ækvivalent	0,4 ækvivalent	-
Sammenlignings- produkt B	0,7 ækvivalent polymeriseret oliesyre	0,3 ækvivalent	0,6 ækvivalent	-	0,4 ækvivalent

Sammenligningseksempler: MÅLTE VÆRDIER.

	Ring- og kugle- blødgørings- punkt	Smelte- viskositet ved 200°C	Afbindingstid på Noratestgummi 	Udvidelse ved stuetemperatur 0°C	-20°C
Produkt ifølge opfindelsen, eksempel 2	93°C	4,0 Pa.s	2 sekunder	8,3 m/m	3,2 m/m
Sammenlignings- produkt A	106°C	4,7 Pa.s	1 sekund	6,4 m/m	5,2 m/m
Produkt ifølge opfindelsen, eksempel 5	147°C	3,8 Pa.s	4 sekunder	4,8 m/m	5,7 m/m
Sammenlignings- produkt B	150°C	3,7 Pa.s	7 sekunder	2,1 m/m	5,4 m/m
					2,6 m/m

TABEL 3.

TABEL 4.

Sammenligningseksempler: HÆFTNING.

	Polymer fedtsyre	Azelain= syre	Ethylen= diamin	Diglycol= amin	Ethanol= amin	Ring- og kugle- blød- gørings- punkt	Smelte- viskositet ved 200°C	Hæftning til poly- ethylen	Hæftning til bly
Produkt ifølge opfindelsen, eksempel 2	1 ækviv. polymer oliesyre	-	0,7 ækviv.	0,3 ækviv.	-	93°C	4,0 Pa.s	Meget god	Meget god
Sammenlignings- produkt A	1 ækviv. polymer oliesyre	-	0,7 ækviv.	-	0,3 ækviv.	106°C	4,7 Pa.s	Tilfreds- stillende	Tilfreds- stillende
Produkt ifølge opfindelsen, eksempel 5	0,7 ækviv. polymer oliesyre	0,3 ækviv.	0,6 ækviv.	0,4 ækviv.	-	147°C	3,8 Pa.s	Meget god	Meget god
Sammenlignings- produkt B	0,7 ækviv. polymer oliesyre	0,3 ækviv.	0,6 ækviv.	-	0,4 ækviv.	150°C	3,7 Pa.s	Tilfreds- stillende	God

35 30 25 20 15 10 5

Sammenligningseksempler: Styrke af klæbning af aluminium.

Forsøg	Dfs	EDA	Co-Amin	Modstand mod afskalning x N/mm
1 ifølge opf.	1 mol	0,5 mol	0,5 mol DGA	4,38
2 a kendt teknik	1 mol	0,5 mol	0,5 mol ABOH	1,73
2 b -	1 mol	0,5 mol	0,5 mol ETA	1,40
3 -	1 mol	0,5 mol	0,5 mol DDK	1,11
3 a -	1 mol ^{xx}	0,5 mol	0,5 mol DDK	1,04
4 -	1 mol	0,5 mol	0,5 mol HDA	0,43

Dfs = polymeriseret talloliefedtsyre med 93% dimer fedtsyre

xx = -

EDA = 1,2-diaminoethan

ABOH = 4-amino-1-butanol

ETA = ethanolamin

DDK = 1,12-diamino-4,9-dioxa-dodekan

HDA = 1,6-diaminohexan

x = ifølge DIN 53273

Der blev sammenklæbet ubejdsede aluminiumfolier (tykkelse 100 μ).

Der blev ikke foretaget nogen forvarmning af aluminiumfolierne.

P a t e n t k r a v .

1. Polyesteretheramider, fremstillet ved polykondensation af

A) dimeriserede fedtsyrer med 16 - 44 carbonatomer,

5 B) en diamin med den almene formel I



hvor R er en alifatisk carbonhydridgruppe med 2-36 carbona-
tomer, og

10

C) en etheramin og eventuelt

D) mindst én dicarbonsyre eller dicarbonsyreester med den al-
mene formel II

15



hvor R' er en alifatisk, cykloalifatisk, aromatisk eller
aralifatisk carbonhydridgruppe med 4 - 12 carbonatomer, og
R'' er et hydrogenatom eller en alkylgruppe med 1 - 8 car-
bonatomer,

20

k e n d e t e g n e t ved, at der ved polykondensationen er
anvendt 2-(2-aminoethoxy)ethanol som etheraminen C), et ækvi-
valentforhold mellem diaminen B) og 2-(2-aminoethoxy)ethanol
mellem 0,9:0,1 og 0,3:0,7 og et ækvivalentforhold mellem de
polymere fedtsyrer A) og dicarbonsyrerne eller dicarbonsyre-
esterne D) mellem 1,0:0 og 0,1:0,9.

25

2. Anvendelse af polyesteretheramider ifølge kray. 1 til smel-
tekløbning af organiske og uorganiske substrater.

30

35