



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 826962

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 24.12.75 (21) 2303211/05

(23) Приоритет - (32) 28.07.75

(31) Р 2533729.5 (33) ФРГ

(51) М. Кл.³

С 09 J 3/16
С 08 J 3/20

Опубликовано 30.04.81 Бюллетень № 16

Дата опубликования описания 30.04.81

(53) УДК 668.395.
.6(088.8)

(72) Автор
изобретения

Иностранец
Иозеф Хефеле
(ФРГ)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Куфнер Текстильверке КГ"
(ФРГ)



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНОГО
КЛЕЯ-РАСПЛАВА

1

Изобретение относится к способу получения порошкообразного клея-расплава на основе сополиамида.

Известно получение модифицированных порошков клеев-расплавов путем добавки к порошкообразным полиаидам средства, снижающего температуру плавления и вязкость расплава. Продукты этого типа применяются для покрытия подклейки. Они состоят из зерновой смеси полученного путем помола сополиамидного порошка с величиной зерен ниже 200 м и из тонкомолотого порошка добавки - мягчителя из амида о, п-толуолсульфокислоты (обычная торговая смесь амида о- и п-толуолсульфокислоты) с размером крупинок ниже 20 м. Эти имеющиеся в продаже смеси получают путем раздельного измельчения обоих продуктов и их смешения. Благодаря добавке мягчителя горячее скрепление может выполняться также при мягких условиях фиксации [1].

Недостаток этих смесей состоит в том, что их можно использовать только для нанесения порошка под давлением, так как при методе рассеивания зерна полиамида и мягчителя укладываются на носитель главным обра-

2

зом бесконтактно, поэтому присутствие добавки не оказывает влияния на точку плавления и вязкость расплава. Однако и при переработке под давлением их использование возможно в том случае, если доля мягчителя не превышает 10 вес. %.

При применении больших количеств мягчителя нельзя избежать постепенно-го образования пустот рифленых валков. Однако при изготовлении фиксированных подклеек, которые применяются для укрепления меха и кожи, является необходимым применение более высоких количеств мягчителя, так как при этом требуются крайне мягкие условия уплотнения, иначе может быть поврежден ворс меха и кожа.

Известны также клеющие порошки горячего плавления, где мягчитель добавляется прямо при полимеризации полиамида, а затем размалывают содержащий мягчитель гранулы [2].

Однако продукты этого типа при более высоком содержании мягчителя лишь с трудом или вообще не перемалываются.

Кроме того, использование известных порошкообразных полиамидных клеев-расплавов не обеспечивает дос-

таточной прочности крепления во времени. Как правило, прочность сцепления сваренного при нагреве соединения из покрытий по способу пропитки порошком под давлением тканевой подклейки с покрытием падает в течение первых 48 ч примерно до 3/4 первоначальной прочности сцепления, а затем при чистке - до 50% исходного значения.

Цель изобретения - упрощение технологии и улучшение качества продукта. 10

Указанная цель достигается тем, что порошкообразный сополиамид с температурой начала плавления 80-145°C и порошкообразную добавку, снижающую температуру плавления и вязкость расплава с температурой начала плавления 50-110°C, выдерживают при температуре от 55°C до температуры на 3°C выше начала плавления конечного продукта до равномерного распределения добавки в порошок сополиамида. Смесь, которая подвергается температурной обработке и имеет различный состав зерен, состоит из 40-97 вес.% сополиамидного порошка и 3-60 вес.% порошкообразной добавки.

Во время процесса темперирования при указанных условиях первоначально порошкообразная добавка диффундирует внутрь зерна сополиамида и после окончания процесса темперирования, который занимает от нескольких часов до нескольких дней, получают однородный конечный продукт в порошкообразной или очень легко переводимой в порошкообразную форму, в котором каждое зерно имеет довольно однородные свойства и каждое первоначально имевшееся сополиамидное зерно молекулярно пронизано добавкой.

В сравнении с исходной смесью при рассеивании различные фракции зерна почти не устанавливаются или устанавливаются лишь слишком малые различия между отдельными фракциями. Зерен, свободных от сополиамида, не имеется или почти не имеется. При температуре обработки примерно 70°C это состояние достигается через 70-120 ч и при температуре примерно 90°C - через 10-18 ч, если использовать зерна полиамида размером 50-200 м.

В то время как величина зерна применяемой добавки, как правило невелика и в среднем лежит ниже 20 м диаметр зерен сополиамидного порошка лежит в области в среднем 120-350 м. К полученному предлагаемому способом модифицированному порошку клея, который является пригодным для нанесения покрытия на эластичную подложку порошковым методом или методом распыления, а также для нанесения покрытий на другие предметы по методу вихревого напыления, в отдельных случаях могут добавляться также и другие добавки,

например отвердитель, наполнители, пигменты или оптические отбеливатели.

В качестве снижающей точку плавления и вязкость расплава добавки в порошкообразной форме для термообработки, с сополиамидами пригодны, например, амид о, п-толуолсульфокислоты, циклогексиламид о, п-толуолсульфокислоты, капролактамы и т.д.

Известные мягчители могут содержаться в смеси до 60 вес.%. 5

В смеси могут содержаться и другие лишь в определенных границах молекулярно-гомогенно впитывающиеся в полиамид средства, которые также снижают точку плавления и вязкость расплава, например дициклогексильный эфир фталевой кислоты и жирные кислоты (пальмитиновая и стеариновая), а также их смеси, стеарин или восковые кислоты, окисленные полиэтилены или окисленные озокериты в количестве 5-10 вес.%. Стеарин, являющийся ограниченно поглощаемым средством хорошо предотвращает снижение прочности сцепления. Добавки могут содержаться в общей смеси как одна, так и в смеси друг с другом. Выгодно применять несколько добавок.

Темперирование обеих порошкообразных составных частей (полиамида и снижающего точку плавления и вязкость расплава средства) проводится соответствующим образом под воздействием температуры в неподвижном или лишь слабо подвижном состоянии, так как при этом мала опасность спекания. При слабом движении с минимальными силами сдвига возможно проводить темперирование в медленно вращающейся трубе, в лежащий выше конец которой вводится исходная смесь, а из лежащего ниже конца отводится готовый темперированный конечный продукт. 15 20 25 30 35 40

Применяемые сополиамиды получают известными способами путем сополимеризации и соконденсации диаминов, дикарбоновых кислот, аминокислот и лактамов. Эти полимеры содержат, часть остаточных мономеров, главным образом, капролактамы в количестве примерно 5 вес.%. При помоле и высеивании к обычным в торговле сополиамидам, как правило, прибавляются вспомогательные вещества на основе жирно-кислых солей щелочноземельных металлов в количестве 0,01-0,05 вес.%, которые необходимы при темперировании. По окончании процесса дополнительно добавляют эти соли до 1% в тех случаях, если полученный порошок полиамида обладает низкой температурой плавления и предусмотрен для растрообразного порошкового нанесения под давлением. 45 50 55 60

Для осуществления процесса необходимо полное распределение добавки в полиамидном порошке, так как мест-

ная сверхвысокая ее концентрация способствует опасности образования комков. По окончании процесса получается легко распадающаяся или слабо слипающаяся порошковая смесь, которая легко может разделяться при воздействии слабых механических сил в первичные зерна. Остающаяся (менее 3%) сильно скомкованная спекшаяся часть может отделяться путем отсеивания.

При ситовом анализе установлено, что сополимерные зерна во время процесса темпериования вырастают и зерновой спектр смещается до более высокого диаметра зерна. Рост зерна соответствует примерно увеличению объема из расчета количества добавляемого вещества.

Хотя можно было бы ожидать, что порошок клея-расплава в присутствии снижающих точку плавления мягчителей, взятых в большом количестве, в результате процесса темпериования вблизи точки плавления будет спекаться с образованием комков, не переводимых в порошкообразное состояние, однако с возрастанием доли мягчителя не наступает трудностей при нанесении покрытий. Кроме того, при использовании предлагаемого способа достигается замедление снижения адгезии. Замедление наступает не только после хранения фиксированной композиции, но также и при чистке частей одежды. Наиболее приемлемыми оказываются прокладки с очень низкой точкой плавления покрытия для фиксирования натурального и искусственного меха.

Пример 1. Получают хорошо диспергированную смесь из 850 ч (85%) порошка 6/6, 6/12-сополиамида, 50 ч (5%) порошка дициклогексильного эфира фталевой кислоты и 100 ч (10%) порошка амида о, п-толуолсульфокислоты. Обе мелко помолотые добавки из дициклогексильного эфира фталевой кислоты и амида о, п-толуолсульфокислоты обладают средней величиной зерна ниже 20 м. Несмешанный сополиамидный порошок имеет мономерное соотношение, %: лауринлактам примерно 30, капролактама примерно 40 и гексаметилендиаммонийадипинат примерно 30.

Гранулометрический состав, %:

Выше 150 м 0,4
180-250 м 17,0

125-180 м 34,0
90-125 м 43,0
Ниже 60 м 0,6
Точка плавления примерно 117°C.
Вязкость расплава, П:
120°C 200000
130°C 120000
140°C 70000

Смесь выдерживают лежащей в пластиковом мешке при 90°C в течение 15 ч и затем оставляют охлаждаться. Через 2-3 дня темпериованная смесь кристаллизуется и разрушается при слабо растирающем движении в порошок. Темпериованный продукт просеивается через 300-щелочное сито. Остается примерно 2% спекшегося остатка.

Гранулометрический анализ просеянного порошка дает следующий гранулометрический состав, %:

Выше 250 м 2,5
180-250 м 27,0
125-180 м 32,0
90-125 м 34,0
60-90 м 4,0
Ниже 60 м 0,5
Точка плавления примерно 108°C.
Суммарная вязкость расплава, П:
при 110°C 200000
при 120°C 90000
при 130°C 32000
при 140°C 17500
Вязкость расплава части зерен, П:
Выше 180 м при 130°C 33000
при 140°C 18000
Ниже 90 м при 130°C 26000
при 140°C 16000

Порошок интенсивно смешивают с 0,05% стеарата магния. Получающийся легкотекучий смешанный растертый продукт в 11 меш в форме точек по способу порошкового давления наносят на штапельную хлопчатобумажную тканевую прокладку, веса примерно 110 г/м². Количество порошка примерно 21 г/м². Параллельно на такую же прокладку наносится то же количество покрытия из чистого сополиамидного порошка без добавки.

В таблице представлены значения адгезии и ее потери при установке прессы на наружном шерстяном материале при температуре 165°C верхней плиты, 100°C нижней плиты, 15 с фиксирования и давления 300 г/см²

Порошок	Адгезия через 30 мин	Потери адгезии	
		через 48 ч	после 1 раза очистки
Чистый порошок			
6/6, 6/12-сополиамида	3000	-23%	-51%
Спекшийся порошок	3500	0%	-35%

Трудностей нанесения покрытия со спекшимся порошком не наблюдается.

Пример 2. Получают хорошо диспергированную смесь из 300 ч. (49,2%) порошка 6/6, 6/12-сополиамида, 30 ч. (4,9%) порошка капролактама и 280 ч (45,9%) порошка амида о, п-толуолсульфокислоты. Обе мелко помолотые добавки из капролактама и амида о, п-толуолсульфокислоты обладают средней величиной зерна ниже 20 μ .

Порошок сополиамида имеет следующие свойства.

Мономерное соотношение, %: лауринлактam, примерно 30, капролактam примерно 40 и гексаметилендиаммонийадипинат примерно 30.

Гранулометрический состав, %:

Выше 250 μ	0,50
180-250 μ	9,0
125-180 μ	29,0
90-125 μ	38,5
60-90 μ	14,0
Ниже 60 μ	9,0

Точка плавления примерно 116°C.

Вязкость расплава, П:

при 120°C	140000
при 130°C	42000
при 140°C	18000

Смесь выдерживают лежащей в пластиковом мешке в течение примерно 80 ч при 68°C и затем оставляют охлаждаться. Примерно через 3 дня темперируемая смесь кристаллизуется и разрушается в порошок при слабом растирании между ладонями. Темперируемый продукт просеивается через 300-щеточное сито. Остается около 1% спекшегося остатка на сите.

Гранулометрический анализ порошка дает следующий гранулометрический состав, %:

Выше 250 μ	5,0
180-250 μ	34,5
125-180 μ	33,0
90-125 μ	22,0
60-90 μ	5,0
Ниже 60 μ	0,5

Точка плавления примерно 66°C.

Вязкость расплава суммарная, П:

при 70°C	35000
при 80°C	9000
при 90°C	4000
при 100°C	2000

Вязкость расплава части зерен, П:

Выше 180 μ	при 180°C	10000
Ниже 90 μ	при 180°C	6000

Порошок интенсивно смешивается с 0,2% стеарата магния и в 11 меш рас-терт, точно по порошковому методу давления наносится на хлопчатобумажную штапельную тканевую прокладку веса примерно 80 г/м². Вес порошка примерно 25 г/м².

Покрывая прокладка применяется для горячего сваривания меха и кожи. при 85°C. Склейка устойчива к чистке

в перхлорэтилене и стойка к стирке при 30°C.

Пример 3. Составляют хорошо распределенную смесь, состоящую из 100 вес.ч. (67,5%) четверного порош-ка сополиамида, 40 вес.ч. (27,0%) тон-ко измельченного о, п-амида толуол-сульфоновой кислоты и 8 вес.ч. (5,5%) тонко измельченного дициклогексил-эфира фталевой кислоты.

Стандартный порошок четверного со-полиамида зернистостью 0-200 получа-ют из мономерного лауринлактама, кап-ролактама, гексаметилендиаммонийади-пата и гексаметилендиаммонийсебацина-та с точкой плавления 80-85°C.

Смесь подвергают термообработке в неподвижном слое продолжительностью 72 ч при 55°C, а затем охлаждают. Через 2-3 дня прокаленная смесь кристаллизуется и рассыпается в поро-шок при слабом растирании между ла-донями. При просеивании механически разрыхленного прокаленного материа-ла на щеточном сите не остается осад-ка. Точка плавления прокаленного ма-териала 60°C. Полученный порошок в отличие от непрокаленного порошка можно беспрепятственно наносить в виде точечного покрытия.

Однородная смесь при температуре выше точки плавления порошка сополи-амида расплавляется в однородную плав-кую массу, экструдирована на стренги и разрезается на гранулы.

Из гранулята невозможно получить номинальные требуемые количества по-рошка даже при охлаждении жидким азо-том.

Пример 4. Готовят хорошо диспергированную смесь из 96 ч (96%) 6/6, 6/12-сополиамидного порошка и 4 ч (4%) стеаринового порошка (тех-нической смеси жирных кислот с боль-шим содержанием стеариновой кислоты.

Сополиамидный порошок имеет сле-дующие свойства.

Соотношение мономеров, %: лаурин-лактam примерно 50, капролактam при-мерно 30 и гексаметилендиаммонийади-пат примерно 20.

Гранулометрический состав, %:

Свыше 250 μ	0,8
180-250 μ	3,2
125-180 μ	31,4
90-125 μ	27,4
80-90 μ	9,0
60-80 μ	4,0
Менее 60 μ	14,2

Точка плавления примерно 134°C.

Вязкость расплава при 160°C, 4500 П.

Смесь в пластиковом мешке подвер-гают термообработке в течение при-мерно 18 ч при 110°C и затем охлаж-дают. После охлаждения порошок рас-падается, просеивания не требуется.

Ситовый анализ порошка дает сле-дующий гранулометрический состав, %:

Выше 250 μ	1,0
180-250 μ	24,6
125-180 μ	32,0
90-125 μ	24,4
80-90 μ	16,0
60-80 μ	1,8
Ниже 60 μ	0,2

Точка плавления примерно 133°C.

Вязкость расплава при 160°C, 2500 П.

Как видно, точка плавления не изменилась, вязкость расплава претерпевает сильное понижение уже при незначительной добавке стеарина (4%).

Порошок может найти применение непосредственно для нанесения прослоек для верхней одежды. В противоположность прослойкам, которые наносятся с помощью необработанного сополиамидного порошка, прослойки с предлагаемым порошком отличаются более легкой фиксацией.

Пример 5. Готовят хорошо диспергированную смесь из 95 ч (95%) 6/6, 6/12-сополиамидного порошка и 5 ч (5%) порошка дициклогексилового эфира фталевой кислоты. Тонко размолотая добавка имеет средний диаметр зерен менее 20 μ и сополиамидный порошок качественно отличается от порошка, полученного по примеру 3.

Смесь обрабатывается аналогично примеру 3. Просеивания подвергнутого термообработке порошка также не требуется.

Ситовый анализ порошка дает следующий гранулометрический состав, %:

Свыше 250 μ	0,4
180-250 μ	28,4
125-180 μ	28,8
90-125 μ	25,4
80-90 μ	14,6
60-80 μ	2,4
Менее 60	0,2

Точка плавления примерно 133°C.

Вязкость расплава при 160°C 2600 П.

Полученный порошок обладает примерно такой же точкой плавления, что и исходный сополиамид. Благодаря обработке также наступает очень

сильное снижение вязкости, примерно до половины исходного значения. Применение порошка как в примере 3.

Получаемые модифицированные клеящие порошки могут применяться для покрытий на эластичные поверхности методом нанесения под давлением и распылением.

С использованием полученного предлагаемым способом клея-расплава изготавливают, например дублированные тканевые и трикотажные прокладки, подкладочные материалы, холсты, пеноматериалы для получения комбинированного материала с наружным материалом частей одежды, с шляпными и для воротников рубашек наружными материалами, с натуральной и искусственной кожей и мехами, а также обуви, для прокладок обивочных чехлов, половых настилов, занавесей, обоев и т.д. Наиболее перспективны тканевые, трикотажные и холстяные соединения.

Формула изобретения

Способ получения порошкообразного клея-расплава путем смешения порошкообразного сополиамида с температурой начала плавления 80-145°C и порошкообразной добавки, снижающей температуру плавления и вязкость расплава с температурой начала плавления 50-110°C, отличающийся тем, что, с целью упрощения технологии и улучшения качества продукта, смесь выдерживают при температуре от 55°C до температуры на 3°C выше начала плавления конечного продукта до равномерного распределения добавки в порошке сополиамида.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Eduard de Jong. Polyamidsehmekledstoffe für textile Verklebungen - "Adhäsion", 1975, № 11, (прототип).

2. К.Н. Sfikendrock. Chemische Grundlagen "Textilveredlung". 1971. 6, № 7.

Редактор Л. Филь

Техред С. Мигунова

Корректор В. Сеницкая

Заказ 2583/85

Тираж 684

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4