



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29. 03. 77 (P. 197 060)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09. 10. 78

Opis patentowy opublikowano: 30. 04. 1981

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C09J 3/16

Twórcy wynalazku: Henryka Szenfelder, Zdzisław Jacewicz

Uprawniony z patentu: Centralne Laboratorium Przemysłu Artykułów
Technicznych i Galanteryjnych, Łódź; Dolno-
śląskie Zakłady Artykułów Technicznych „Nor-
tech”, Głuszycza (Polska)

Klej poliamidowy

1

Przedmiotem wynalazku jest rozpuszczalnikowy klej poliamidowy otrzymany z kopolimeru składającego się z równych części adypinianu sześciometylenodwuaminy, kaprolaktamu i adypinianu 4,4' — dwuaminodwucykloheksylometanu. Klej ten przeznaczony jest do sklejania folii poliamidowej o strukturze wysokokrystalicznej ze skórą oraz innymi surowcami naturalnymi i syntetycznymi, a zwłaszcza do produkcji materiału wielowarstwowego stosowanego na pasy napędowe, paski rozdzielcze do zgrzeblarek, taśmy przenośnikowe itp.

Znane są różne kleje rozpuszczalnikowe na bazie poliamidów.

Znane są kleje poliamidowe otrzymane przez rozpuszczenie metoksymetylo-polikaprolaktamu lub metoksy-etylo-polikaprolaktamu w alkoholach, glikolach, chlorku metylenu i m-krezolu. Inne kleje poliamidowe wytwarzane są z poliamidu modyfikowanego żywicą fenolowoformaldehydową rozpuszczonego w alkoholu etylowym.

Niedogodnością tych klejów jest mała elastyczność i wytrzymałość połączeń przykładowo: skóra — folia poliamidowa wysokokrystaliczna.

Znane są także kleje wytwarzane przez rozpuszczenie w alkoholu metylowym i glikolu dwumetylowym produktów otrzymanych z dwuamin lub kwasów dwukarboksylowych zawierających atomy tlenu lub siarki w łańcuchach węglowodorowych.

Niedogodnością tych klejów jest to, że uzyskane

2

z nich połączenia są lepkie w ciągu długiego czasu, a po utwardzeniu charakteryzują się skłonnością do płynięcia pod wpływem obciążeń statycznych.

5 Znany jest również klej wytworzony przez rozpuszczenie 10—30% kopolimeru otrzymanego z sześciometylenodwuaminy i kwasu adypinowego w 25-procentowym roztworze chlorku wapnia w alkoholu metylowym.

10 Niedogodnością tego kleju jest niska wytrzymałość statyczna i zmęczeniowa połączeń.

15 Inną kompozycję poliamidową wytwarza się przez rozpuszczenie kopolimeru otrzymanego z równych części adypinianu sześciometylenodwuaminy, kaprolaktamu i adypinianu 4,4' — dwuaminodwucykloheksylometanu w alkoholu metylowym lub mieszaninie alkoholu metylowego i etylowego.

20 Kompozycja ta wytwarzana jest w postaci 5—7-procentowego roztworu oraz przeznaczona jest wyłącznie do impregnacji papieru, tkanin itp.

25 Zwiększenie stężenia kompozycji do 20—30% — tzn. konsystencji koniecznej do produkcji materiału wielowarstwowego — powoduje wytworzenie niestabilnego układu: kopolimer — rozpuszczalnik, łatwo ulegającego zjawisku synerезы tj. przechodzeniu roztworu w żel, który nie nadaje się do stosowania.

30 Niedogodnością tej kompozycji jest mała zdolność zwilżania i przenikania w głąb sklejonnych materiałów, konieczność stosowania jej w temperaturze ok. 60°C oraz niska wytrzymałość statycz-

na i zmęczeniowa połączeń klejowych, a zwłaszcza wytrzymałość na wielokrotne zginanie.

Omówione kompozycje nie nadają się do stosowania w procesie sklejanego folii poliamidowej wysokokrystalicznej ze skórą oraz innymi materiałami naturalnymi i syntetycznymi.

Najczęściej do tego celu stosowane są znane, dwuskładnikowe kompozycje poliuretanowe.

Kompozycje poliuretanowe dają połączenia o dobrych parametrach wytrzymałościowych, jednakże technologia produkcji materiału wielowarstwowego, w oparciu o te kleje, posiada szereg niedogodności.

Podstawową niedogodnością kompozycji poliuretanowych jest konieczność dokładnego odparowywania rozpuszczalników z warstwy nałożonego kleju, przed połączeniem klejonego surowca z folią poliamidową wysokokrystaliczną, która przed sklejeniem poddawana jest aktywacji chemicznej w celu zwiększenia sorpcji oraz pęcznienia.

Niedokładne odparowanie rozpuszczalników z kleju oraz połączenie ich z aktywatorem folii powoduje powstanie, w czasie prasowania termicznego, różnego rodzaju nieciągłości połączeń takich jak: odparzenia, pęcherze itp. Nieciągłości połączeń w materiale wielowarstwowym są przyczyną wystąpienia wad ukrytych wyrobów gotowych oraz znacznego skrócenia ich trwałości w warunkach eksploatacji.

Konieczność odsuszania rozpuszczalników z kleju i aktywatora ogranicza stosowanie klejów poliuretanowych wyłącznie do produkcji materiału wielowarstwowego metodą skokową.

Ponadto, kleje poliuretanowe charakteryzują się małą odpornością na środki hydrolizujące, co ma zasadnicze znaczenie w przypadku produkcji paszków rozdzielczych do zgrzeblarek, będących w eksploatacji pod stałym działaniem wodnych roztworów do apretuowania włókna.

Celem wynalazku jest usunięcie niedogodności znanych kompozycji klejowych przez opracowanie kleju o powinowactwie chemicznym do sklejanego tworzywa i aktywatora, charakteryzującego się dużą adhezją do folii poliamidowej wysokokrystalicznej, nie ulegającego zjawisku synerzy podczas magazynowania oraz umożliwiającego prowadzenie procesu produkcji materiału wielowarstwowego metodą ciągłą.

Cel ten został osiągnięty przez opracowanie kleju poliamidowego według wynalazku.

Klej według wynalazku stanowi roztwór 30 części wagowych kopolimeru składającego się z równych części adypinianu sześciometylenodwuaminy, kaprolaktamu i adypinianu 4,4' — dwuaminodwucykloheksylometanu w rozpuszczalnikach dodawanych do kopolimeru w stosunkach wagowych, alkoholu metylowego lub metylowego z dodatkiem etylowego od 0,66:1 do 1:1, chlorku metylenu przyspieszającego sorpcję kopolimeru od 0,33:1 do 0,77:1, alkoholu benzylowego polepszającego rozlewność kleju i zwilżalność klejowego tworzywa od 0,06:1 do 0,33:1, wody utrudniającej rozdzielanie się składników od 0,06:1 do 0,66:1, dwu-

chloroetyleny lub trójchloroetyleny ucdporniającego kompozycję na żelowanie od 0,06:1 do 0,66:1 oraz kwasu adypinowego od 0,06:1 do 0,66:1 w celu podwyższenia stabilności roztworu kopolimeru.

Zaletą kleju według wynalazku jest wysoka wytrzymałość statyczna i zmęczeniowa połączeń, a zwłaszcza wytrzymałość na wielokrotne zginanie wynosząca powyżej $2 \cdot 10^6$ cykli, duża stabilność kompozycji z racji na zastosowanie rozpuszczalnika wieloskładnikowego zapobiegającego zjawisku synerzy oraz możliwość zwiększenia wydajności produkcji przez wprowadzenie metody ciągłej.

Ponadto dodatkowymi zaletami stosowania kleju według wynalazku jest: znaczne uproszczenie procesu technologicznego przez wyeliminowanie operacji odparowania rozpuszczalników i stosowanie kleju jednoskładnikowego o dużej wytrzymałości natychmiastowej, poprawa jakości wyrobów gotowych oraz zmniejszenie stężenia substancji szkodliwych w pomieszczeniach produkcyjnych.

Przedmiot wynalazku jest opisany w następujących przykładach wykonania.

Przykład I. Do reaktora o pojemności 150 l wyposażonego w mieszadło kotwicowe o 50—60 obr/min, chłodnicę zwrotną i miernik temperatury, ładuje się 30 kg kopolimeru otrzymanego z równych części adypinianu sześciometylenodwuaminy, kaprolaktamu i adypinianu 4,4' — dwuaminodwucykloheksylometanu oraz 40 kg alkoholu metylowego, 30 kg chlorku metylenu, 2,5 kg alkoholu benzylowego, 5 kg wody demineralizowanej i 2 kg dwuchloroetyleny.

Zawartość reaktora ogrzewa się podczas stałego mieszania do temperatury 55—60°C stosując parę wilgotną o temperaturze 100—120°C znajdującą się w płaszczu grzejnym podłączonym do źródła ciepła.

Temperaturę 55—60°C utrzymuje się w ciągu 3 godzin. Następnie wylacza dopływ ciepła oraz dodaje do mieszaniny 1 kg kwasu adypinowego i miesza całość jeszcze dalszą godzinę. Po upływie tego czasu otwiera się zasuwę spustu oraz opróżnia reaktor. Gotowy klej odbiera się do opakowań szklanych lub ocynkowanych. Otrzymuje się około 110 kg kleju poliamidowego o lepkości 120—180 sek. mierzonej według Forda $\phi 6$.

Przykład II. Do reaktora wyposażonego w sposób podany w przykładzie I ładuje się 30 kg kopolimeru otrzymanego z równych części adypinianu sześciometylenodwuaminy, kaprolaktamu i adypinianu 4,4' — dwuaminodwucykloheksylometanu oraz 20 kg alkoholu metylowego, 20 kg alkoholu etylowego, 30 kg chlorku metylenu, 2,5 kg alkoholu benzylowego, 5 kg wody demineralizowanej, 2 kg trójchloroetyleny i 1 kg kwasu adypinowego.

Dalsze postępowanie prowadzi się jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Klej poliamidowy, zawierający kopolimer otrzymany z równych ilości adypinianu sześciometylenodwuaminy i kaprolaktamu oraz adypinianu 4,4' — dwuaminodwucykloheksylometanu i rozpuszczony w alkoholu metylowym lub z dodatkiem alkoholu

etylowego, znamienny tym, że zawiera dodatkowe składniki w stosunkach wagowych do użytego kopolimeru: chlorek metylenu od 0,33:1 do 0,77:1, alkohol benzylowy od 0,06:1 do 0,33:1, wodę od 0,06:1 do 0,66:1, dwuchloroetylen lub trójchloroetylen od 0,06:1 do 0,66:1, kwas adypinowy od 0,06:1 do 0,66:1.