



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143857 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Ansøgning nr. 3708/74 (51) Int.Cl.³ C 09 J 5/06
(22) Indleveringsdag 10. jul. 1974 C 09 J 3/14
(24) Løbedag 10. jul. 1974
(41) Alm. tilgængelig 11. jul. 1975
(44) Fremlagt 19. okt. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 10. jan. 1974, 2400978, DE

(71) Ansøger RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, Oberhausen 13, DE.

(72) Opfinder Hans-Walter Birnkrant, DE: Werner Kluy, DE.

(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

(54) Fremgangsmåde til sammenklæbning eller overtrækning af materialer under anvendelse af et olefinblandingspolymerisat som klæbe- eller overtræksmiddel.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til sammenklæbning eller overtrækning af materialer under anvendelse af et olefinblandingspolymerisat som klæbe- eller overtræksmiddel, hvorved materialerne ved forøget temperatur og eventuelt ved forøget tryk sammenklæbes ved hjælp af det smeltede blandingspolymerisat eller overtrækkes med dette.

Det er kendt til sammenklæbning og overtrækning at anvende olefinpolymerisater, som er opnået ved blandingspolymerisation af ethylen og en ethylenisk umættet carboxylsyre (se U.S.A. patentskrift nr. 3.132.120) eller ethylen, en ethylenisk umættet carboxylsyre og estere deraf (se tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.669.685). Som umættet carboxylsyre anvendes navnlig acrylsyre. Man har anset til-

DK 143857 B

stedeværelsen af carboxylsyregrupper i polymerisatet for nødvendig, fremfor alt når metaller skal overtrækkes eller holdbart sammenklæbes med plaster. I virkeligheden egner de som klæbemidler beskrevne ethylen-vinylacetat-copolymerisater sig ikke til overtrækning af metaller, men udelukkende til overtrækning af papir og til fremstilling af flerlagsfolier og kombinationsfolier (se Coating, bind V, 1972, 11, side 330 til 331).

Fremstillingen af acrylsyreholdige co- og terpolymerisater er forbundet med betydelige vanskeligheder, som i hovedsagen kan føres tilbage til, at acrylsyre ligesom dens homologe virker korroderende og på grund af disse forhold forårsager skader på doseringsmekanismer og reaktorer. Det har ikke manglet på forsøg på at afhjælpe disse ulemper. Således beskrives i fransk patentskrift nr. 1.596.991 en fremgangsmåde til fremstilling af blandingspolymerisater af ethylen, acrylsyre og acrylsyreestere, ved hvilken man går ud fra ethylen og acrylsyreestere af tertiære alkoholer, som ved høje polymerisationstemperaturer delvis fraspalter alken og således danner frie carboxylsyregrupper i polymerisatet. På denne måde opnås imidlertid polymerisater, som ikke er tilstrækkelig homogene og derfor ikke egner sig til fremstilling af tynde folier. En forbedret arbejdsmetode, som ganske vist kræver yderligere fremgangsmådeskridt, kendes fra beskrivelsen til tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.119.047.

Fremstillingen af acrylsyreholdige ethylenblandingspolymerisater kan også ske ved behandling af blandingspolymerisater af ethylen og isopropylacrylater ved 320°C i nærværelse af vanddamp og ammoniak (se U.S.A. patentskrift nr. 3.681.313). Også denne fremgangsmåde er teknisk omstændelig og ikke tilfredsstillende i økonomisk henseende.

Foruden problemerne ved fremstillingen udviser acrylsyreholdige binære og ternære blandingspolymerisater også grundlæggende mangler, som viser sig ved tilstedeværelsen af carboxylsyregrupper i macromolekylet. Carboxylsyregrupperne begunstiger nemlig som følge af dannelse af hydrogenbroer ansamling af vand mellem overtræk og materiale, hvilket fører til en løsnelse af polymerisatet fra ma-

teriale. Dette indtræffer i særlig kraftigt omfang, når bindingsmekanismen berører klæbemidlets carboxylsyregrupper, hvilket er tilfældet ved adhæsionen til metaller. (Se W.H. Smarrok og S. Bonotto, Polym. Engin. And Science, Jan. 1968, side 45).

Formålet med fremgangsmåden ifølge opfindelsen er at opnå overtræk eller klæbelag med god vedhæftning og udprægede hydrofobe egenskaber for at sikre, at der ikke trænger vand ind mellem belægningsmidlet og materialet og bevirker løsning af overtrækket eller forringelse af sammenklæbningen.

Anvendelsen af de i nærværende patentansøgning definerede blandingspolymerisater til sammenklæbning og overtrækning kendes ikke i teknikken, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er på ingen måde nærliggende. DE offentliggørelsesskrift 16 69 685 angår en fremgangsmåde til sammenklæbning eller belægning af materialer under anvendelse af et olefinpolymerisat som klæbemiddel. Ved denne arbejdsmåde anvendes der som olefinpolymerisat et terpolymerisat af ethylen, en ethylenisk umættet carboxylsyre og en ester af en ethylenisk umættet carboxylsyre. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen afviger fra denne kendte teknik ved manglen på en fri ethylenisk, umættet carboxylsyre i polymerisatet og den yderligere nærværelse af et amid af en ethylenisk umættet carboxylsyre. Herved skal der tages hensyn til, at fremstillingen af blandingspolymerisater indeholdende frie umættede carboxylsyrer er forbundet med store vanskeligheder, som hovedsagelig kan henføres til, at den umættede carboxylsyre virker korroderende og forårsager skader på polymerisationsanordningerne. Desuden optræder der som følge af det korroderende angreb kraftige misfarvninger af polymerisatet.

I DE offentliggørelsesskrift nr. 19 32 834 hævdes det ganske vist, at polymerisater, som indeholder en ethylenisk umættet carboxylsyre, er modstandsdygtige overfor indvirkningen af vand. Denne angivelse er dog i modstrid til den kendte teknik (jvf. litteraturhenvisningen i patentbeskrivelsen side 3 øverst).

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen giver således store fordele i forhold til den fremdragne kendte teknik.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til sammenklæbning eller overtrækning af materialer under anvendelse af et olefinblandingspolymerisat som klæbe- eller overtræksmiddel, hvorved materialerne ved forøget temperatur og eventuelt ved forøget tryk sammenklæbes ved hjælp af det smeltede olefinblandingspolymerisat eller overtrækkes med dette, er ejendommelig ved, at man anvender et terpolymerisat, som indeholder 70 til 90 vægtdele ethylen 0,5 til 10 vægtdele af amidet af en ethylenisk umættet C_3-C_5 -carboxylsyre samt 0,5 til 20 vægtdele af en ester af en ethylenisk umættet C_3-C_5 carboxylsyre, hvorhos summen af vægtdelene andrager 100.

Den gode klæbevirkning af terpolymerisater indeholdende syreamidgrupper kunne ikke forudses af fagmanden, fordi copolymerisater af ethylen og estrene af umættede carboxylsyrer og copolymerisater af ethylen og amidet af umættede carboxylsyrer har henholdsvis ingen og kun en meget ringe klæbeevne til de forskellige substrater.

Den fortrinlige adhæsionsvirkning af de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen benyttede terpolymerisater kan ikke føres tilbage til dannelsen af carboxylsyregrupper ud fra syreamid- eller estergrupperne. Ved analyse blev det fastslået, at polymerisaterne indeholder mindre end 0,5 og i de fleste tilfælde mindre end 0,1 vægt% syre i polymerbundet form, en mængde, som ifølge den almindelige erfaring ikke er tilstrækkelig til at frembringe en høj klæbeevne.

En fordelagtig udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen består i, at der som olefinblandingspolymerisat anvendes et terpolymerisat, som indeholder 80 til 90 vægtdele ethylen, 2,5 til 8 vægtdele af amidet af en ethylenisk umættet C_3-C_5 -carboxylsyre samt 7-15 vægtdele af en C_1-C_8 -alkylester af en ethylenisk umættet C_3-C_5 -carboxylsyre, hvorhos summen af vægtdelene skal andrage 100.

Da polymerisater indeholdende 80-90 vægtdele ethylen har polyethylenlignende egenskaber, har det vist sig særlig hensigtsmæssigt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen at anvende et olefinblandingspolymerisat, som indeholder 80 til 90 vægtdele ethylen, 2,5 til 8 vægtdele acrylamid samt 7 til 15 vægt af en C_2-C_5 -alkylester af acrylsyre, hvorhos summen af vægtdelene skal andrage 100.

Som C_2-C_5 -alkylester af acrylsyre anvendes hensigtsmæssigt tert.-butylacrylat, da denne ester særlig let varmedekomponeres.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen egner sig til overtrækning og sammenklæbning af de mest forskellige substrater, navnlig til metaller, polyolefiner, glas, træ, tekstiler, papir og andet. Fremgangsmåden muliggør ikke blot sammenføjning af ens, men også forskellige materialer med hinanden.

Således kan metaller ikke alene sammenklæbes med sig selv eller med andre metaller, men f.eks. også med glas eller plastmaterialer. Også sammenklæbning af ens eller forskellige plastmaterialer med hinanden er mulig. Sammenklæbning af glas ved hjælp af de beskrevne terpolymerisater har betydning for fremstillingen af sikkerhedsglas.

De ved anvendelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnåede forbindelser mellem de sammenføjede materialer er særdeles holdbare. Fremgangsmåden kan derfor med godt resultat bl.a. benyttes ved fremstilling af sandwich-konstruktioner af bestanddelene metal-plast-metal. Sådanne kombinationsmaterialer har en række fordelagtige egenskaber, som muliggør materialernes anvendelse på talrige anvendelsesområder, såsom køretøjs- og flyvemaskinefremstilling samt skibsbygning og til lyd- og varmeisolation.

En særlig fordel ved den hidtil ukendte arbejdsmåde er, at adhæsionen af de som klæbe- og overtræksmidler benyttede terpolymerisater næsten ikke påvirkes af vand, heller ikke ved langvarig indvirkning af vand. Påføringen af de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen benyttede terpolymerisater på de til sammenklæbning eller overtrækning bestemte materialer kan ske ved de kendte metoder. Egnede er f.eks. ekstrusionsovertrækning, kaschering eller flammesprøjtning.

Metaldeler, som er overtrukket ved den omhandlede hidtil ukendte arbejdsmåde, kan ved sammenklæbning med masser indeholdende andre olefinpolymerisater yderligere beskyttes mod mekanisk påvirkning. Blandt andet skal fremhæves overtrækningen af stålrør med polyethylen, hvilket idag har fået stor betydning.

Ligesom ved andre til teknikens standpunkt hørende fremgangsmåder er det heller ikke ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen nødvendigt at anvende de ved sammenklæbning eller overtrækning af materialer sædvanlige forbehandlingsforanstaltninger, såsom affedtning, mekanisk at gøre ru eller oxidative kemiske forbehandlinger.

Fremstillingen af de til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen bestemte blandingspolymerisater er kendt. Deres fremstilling ved højtryksprocessen er f.eks. beskrevet i tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.645.018.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen belyses i det efterfølgende ved hjælp af nogle forsøg, som er sammenfattet i tabellen. Til bestemmelse af klæbestyrken gik man frem som følger:

Rengjorte aluminiumstrimler med længde 100 mm, bredde 100 mm og tykkelse 1,5 mm blev over en længde på 70 mm sammenklæbet ved hjælp af 0,2 mm tykke folier bestående af de omhandlede ethylenblandingspolymerisater under presning (tryk 3 kp/cm^2 , pressetid 30-40 sek., pressetemperatur 180°C). I et andet tilfælde blev aluminiumstrimler med samme dimensioner og under de samme betingelser sammenføjet med en LDPE-plade med tykkelse 4 mm. De ikke sammenklæbede længder af aluminiumstrimlerne blev bøjet retvinklet i modsatte retninger.

Klæbningen beskrives i første række ved hjælp af afrivningsstyrken. Denne størrelse angiver den kraft pr. længdeenhed, som er nødvendig for at løsne forbindelsen. Ligesom der ved gnidning skelnes mellem klæbning og glidning, er det også ved klæbeprocessen hensigtsmæssigt at differentiere mellem begyndelsesrive- og vidererivekraften pr. rivelængde. Vidererivekraften er af betydning for et produkts gode klæbeevne.

Disse fysiske størrelser blev bestemt med en afrivningsmaskine. De udbøjede aluminiumpladedele ($30 \times 100 \text{ mm}^2$) blev indspændt i maskinens

ospændingsbakker, således at klæbefladen (70 x 100 mm²) stod orthogonalt i forhold til ospændingsbakkerne. Med en hastighed på 50 mm/min. blev systemet trukket fra hinanden. Samtidig blev der ved hjælp af en skriver registreret de rivekræfter, som er karakteristiske for styrkeforholdene.

Af tabellen fremgår følgende i enheltheder:

Klæbefolien ved forsøg nr. 1 bestående af et polymerisat af ethylen, acrylsyre og et C₂-C₅-alkylacrylat svarer til teknikens standpunkt. Copolymerisater, som består af ethylen og et C₂-C₅-alkylacrylat eller af ethylen og acrylamid, viser kun ringe klæbestyrke (forsøg 2 og 3).

Terpolymerisater af ethylen, C₂-C₅-alkylacrylat og ringe mængder acrylamid har ringe klæbeevne på aluminiumplader (forsøg 4 og 5). Klæbeevnen forbedres væsentligt ved forøgelse af acrylamidmængden til ca. 8 vægt% (forsøg 6 til 10), uden at polymerisatets fysiske egenskaber påvirkes på ugunstig måde.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen belyses i det efterfølgende ved hjælp af en række eksempler.

Eksempel 1

Ethylenblandingspolymerisater indeholdende acrylsyreamid og acrylsyreester blev forarbejdet ved presning eller ekstrudering til ca. 0,2 mm tykke folier.

Pressefolier blev fremstillet ud fra malet blandingspolymerisat, som blev lagt mellem et glasfiberforstærket teflonovertræk og på en laboratoriepresse presset tosidigt med 4 mm jernplader under følgende betingelser:

Pressetryk:	20 kp/cm ²
Pressetid:	2 minutter
Pressetemperatur:	180°C

Man opnåede udmærket gennemplastificerede folier.

Til fremstillingen af klæbefolien ved ekstrusionsprocessen benyttes granuleret blandingspolymerisat, og via en Collin-ekstruders bred=slidsdyse forarbejdes der ved 170°C til en 0,2 mm tyk flad folie.

En ved den overfor beskrevne fremgangsmåde fremstillet folie (sammensætning: 80,3 vægt% ethylen, 12,5 vægt% tert. butylacrylat og 7,1 vægt% acrylamid) med ca. 0,2 mm tykkelse lægges mellem to ren-gjorte aluminiumplader med dimensionerne 100 x 100 x 0,15 mm³ og presses ved 180°C med et tryk på 20 kp/cm² i to minutter. Til vur=dering af klæbningen bestemmes afrivningsstyrken ved hjælp af den i det foregående anførte fremgangsmåde. Målingen viser en afrivnings=styrke på 11,2 kp/cm og en vidererivestyrke på 2,8 kp/cm. Et terpoly=merisat på basis af ethylen/acrylsyre/tert. butylacrylat til sammen=ligning med 8,3 vægt% acrylsyre og 7 vægt% tert. butylacrylat gav ved den samme prøvemethode værdier fra 7,2-8 kp/cm for afrivnings=styrken og 3 kp/cm for vidererivestyrken.

Eksempel 2

Svarende til eksempel 1 fremstilles et kombinationsmateriale med opbygningen Al/klæbefolie/Al, idet terpolymerisatet består af 83,4 vægt% ethylen, 10,5 vægt% n-butylacrylat og 6,1 vægt% acrylamid. Af=rivningsstyrken andrager 7,2-7,5 kp/cm og vidererivestyrken 2,7 kp/cm.

Eksempel 3

Ud fra en 4 mm tyk LDPE-plade, to aluminiumplader samt klæbefolie fremstilles et sandwich-system aluminium/terpolymerisat/polyethylen/ter-polymerisat/aluminium med et blandingspolymerisat med sammensæt=ningen 84,2 vægt% ethylen, 8,9 vægt% tert. butylacrylat og 6,9 vægt% acrylamid.

Den bedste klæbeevne opnås ved anvendelse af et tryk på 2-3 kp/cm², pressetider på 30-45 sek. og temperaturer på 180°C, da LDPE-pladen under disse betingelser kun bliver plastisk på pladerne, som skal klæbes sammen, og systemet derfor opnås i sin totale tykkelse.

Man opnår sandwich-systemer med lav specifik vægt og gode fysiske egenskaber. Vidererivestyrken andrager 3,8 kp/cm i forhold til 3,5

kp/cm ved et på samme måde fremstillet sandwich-element, i hvilket der anvendes et terpolymerisat af 89 vægt% ethylen, 7 vægt% acrylsyre-tert. butylester og 4 vægt% acrylsyre.

Eksempel 4

Svarende til de i eksempel 3 angivne betingelser fremstilles et sandwich-element jern/terpolymerisat/polyethylen/terpolymerisat/jern under anvendelse af et blandingspolymerisat med smelteindekset 4,5 og sammensætningen 85 vægt% ethylen, 8,2 vægt% tert. butylacrylat og 6,2 vægt% acrylamid. Som polyethylen til mellemlaget benyttes en højtrykspolyethylen med smelteindeks 0,2 og vægtfylde 0,918.

Sandwich-systemet har en afrivningsstyrke i klæbefladen jern/polyethylen på 2,3 og en vidererivestyrke på 1,6 kp/cm.

Eksempel 5

Mellem to krydsfinerplader med tykkelse 5 mm lægges en ca. 200 μ tyk folie bestående af et terpolymerisat med smelteindeks 4,5 og sammensætningen 85,5 vægt% ethylen, 8,4 vægt% n-butylacrylat og 6,1 vægt% acrylamid. Krydsfinerpladerne sammenspændes ved hjælp af en skruetvinge, og systemet opvarmes i 15 minutter til 200°C i en ovn. Ved afprøvning af kombinationspladen i en afrivningsmaskine afrives krydsfineren ved 40 kp/cm, medens klæbningen stadig er i orden.

Tablel

Polymersammensætning af ethylenblandingspolymeriseraterne samt klæbestyrke

Forsøgs nr.	Acrylsyre vægt%	Acrylsyreester vægt%	Alkoholgruppe	Acrylamid vægt%	Ethylen vægt%	Klæbestyrke med Alu-folie som forbindelsesmateriale			LDPE som mellem-lag	
						Begyndelsesrivning kg/cm	Vidererivning kg/cm	Klæbestyrke med Alu-folie som forbindelsesmateriale	Begyndelsesrivning kg/cm	Videre-rivning kg/cm
1	8,3	7,0	t.-C ₄	-	84,7	7,5	3,0	7,1	3,5	
2	<0,1	16,8	n-C ₄	-	83,2	ingen klæbning	-			
3	<0,1	-	-	8,1	91,9	2,3	0,3			
4	<0,1	7,8	n-C ₄	1,0	91,2	1,5	0,2			
5	0,1	7,9	"	1,4	90,7	2,5	0,2			
6	0,1	7,6	"	2,7	89,7	3,8	1,1			
7	<0,1	10,5	"	6,1	83,4	7,3	2,7			
8	0,45	7,7	t.-C ₄	6,9	85,95	9,7	2,7	10,0		3,8
9	0,45	12,6	"	7,1	79,85	11,2	2,8			
10	<0,1	10,1	C ₂	6,5	83,4	7,5	2,8			

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til sammenklæbning eller overtrækning af materialer under anvendelse af et olefinblandingspolymerisat som klæbe- eller overtræksmiddel, hvorved materialerne ved forøget temperatur og eventuelt ved forøget tryk sammenklæbes ved hjælp af det smeltede blandingspolymerisat eller overtrækkes med dette, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes et terpolymerisat, som indeholder 70 til 90 vægtdele ethylen, 0,5 til 10 vægtdele amid af en ethylenisk umættet C₃-C₅ carboxylsyre samt 0,5 til 20 vægtdele af en ester af en ethylenisk umættet C₃-C₅-carboxylsyre, hvorhos summen af vægt-delene skal andrage 100.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes et terpolymerisat, som indeholder 80 til 90 vægtdele ethylen, 2,5 til 8 vægtdele acrylamid samt 7 til 15 vægtdele af en C₂-C₅-alkylester af acrylsyre, hvorhos summen af vægtdelene skal andrage 100.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at C₂-C₅-alkylesteren af acrylsyre er tert.-butylacrylat.

Fremdragne publikationer:

Tysk fremlæggelsesskrift nr. 1645018
Tyske offentliggørelsesskrifter nr. 1669685, 1932834
USA patent nr. 3546016.