(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 21 208 T2** 2006.02.16

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 930 346 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 21 208.1**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 100 825.1**
(96) Europäischer Anmeldetag: **18.01.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.07.1999**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **20.10.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.02.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C09D 5/02*** (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
9099 **20.01.1998** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa., US

(74) Vertreter:
Kador & Partner, 80469 München

(72) Erfinder:
Lassila, Kevin Rodney, Macungie, PA 18062, US;
Minnich, Kristen Elaine, Allentown, PA 18104, US;
Van Court Carr, Richard, Allentown, PA 18104, US

(54) Bezeichnung: **Reduzierung der Oberflächenspannung durch N,N'-Dialkylendiamine**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf die Benutzung von alkylierten Alkylendiaminen, um die Oberflächenspannung wasserbasierter Systeme zu verringern.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Die Fähigkeit, die Oberflächenspannung von Wasser zu reduzieren, ist bei wäßrigen Beschichtungen, Tinten, Klebstoffen und landwirtschaftlich genutzten Zusammensetzungen von großer Wichtigkeit, da eine verringerte Oberflächenspannung bei tatsächlichen Zusammensetzungen zu einer verbesserten Benetzung mit dem Substrat führt. Die Verringerung der Oberflächenspannung bei auf Wasser basierenden Systemen wird hauptsächlich durch die Zugabe von oberflächenaktiven Stoffen erreicht. Leistungseigenschaften, die aus der Zugabe von oberflächenaktiven Stoffen entstehen, umfassen eine verbesserte Oberflächenbedeckung, weniger Fehler und eine gleichmäßigere Verteilung. Die Leistung der Oberflächenspannung im Gleichgewicht ist wichtig, wenn das System ruht. Jedoch ist die Fähigkeit, die Oberflächenspannung unter dynamischen Bedingungen zu reduzieren, für Anwendungen, bei denen hohe Oberflächenbildungsraten genutzt werden, von großer Wichtigkeit. Solche Anwendungen schließen das Aufsprühen von Beschichtungen oder landwirtschaftlich genutzte Zusammensetzungen oder Hochdruckgravur- oder Tintenstrahldrucken mit ein. Die dynamische Oberflächenspannung ist eine fundamentale Quantität, die einen Größenwert der Fähigkeit eines oberflächenaktiven Stoffs bereitstellt, die Oberflächenspannung zu reduzieren und bei solchen Hochgeschwindigkeitsauftragungsbedingungen eine Benetzung zu gewährleisten.

[0003] Herkömmliche nicht-ionische oberflächenaktive Stoffe wie Alkylphenol oder Alkoholethoxylate und Ethylenoxid (EO)/Propylenoxid (PO) Copolymere zeigen hervorragende Leistungen bei der Oberflächenspannung im Gleichgewicht, aber werden üblicherweise als schlecht bei der Reduzierung der dynamischen Oberflächenspannung angesehen. Im Gegensatz dazu können bestimmte anionische oberflächenaktive Stoffe wie Natriumdialkylsulfosuccinate gute dynamische Ergebnisse liefern, jedoch schäumen diese stark und verleihen der fertigen Beschichtung Wasserempfindlichkeit.

[0004] Das Ziel dieser Erfindung ist es, eine Familie von oberflächenaktiven Stoffen die gute Eigenschaften bei sich im Gleichgewicht befindlichen und bei dynamischen Oberflächenspannungen bieten und wenig schäumen und so bei der Industrie für Beschichtungen, Tinten und landwirtschaftlich genutzten Zusammensetzungen weitläufig akzeptiert werden.

[0005] Die Wichtigkeit, die Oberflächenspannung im Gleichgewicht und die dynamische Oberflächenspannung bei Anwendungen wie Beschichtungen, Tinten und landwirtschaftlich genutzten Zusammensetzungen ist auf diesem Gebiet gut anerkannt.

[0006] Eine niedrige dynamische Oberflächenspannung ist bei der Aufbringung wassergetragener Beschichtungen von großer Wichtigkeit. In einem Artikel, [Schwartz, J. "The Importance of Low Dynamic Surface Tension in Waterborne Coatings", Journal of Coatings Technology, September 1992] ist eine Diskussion von Eigenschaften der Oberflächenspannung bei wassergetragenen Beschichtungen und eine Diskussion der dynamischen Oberflächenspannung bei solchen Beschichtungen. Die Oberflächenspannung im Gleichgewicht und die dynamische Oberflächenspannung wurden für einige oberflächenaktive Stoffe bestimmt. Es wird herausgestellt, daß eine niedrige dynamische Oberflächenspannung ein wichtiger Faktor beim Erreichen von Filmbildung im Zusammenhang mit wassergetragenen Beschichtungen ist. Dynamische Beschichtungsauftragungsverfahren benötigen oberflächenaktive Stoffe mit niedriger dynamischer Oberflächenspannung, um Fehler wie Rückzug, Krater und Schaum zu vermeiden.

[0007] Eine effiziente Aufbringung von landwirtschaftlich genutzten Produkten ist auch sehr abhängig von den Eigenschaften des dynamischen Oberflächenspannung der Zusammensetzung. In einem Artikel [Wirth, W.; Storp, S.; Jacobsen, W. "Mechnisms Controlling Leaf Retention of Agricultural Spray Solutions", Pestic. Sci. 1991, 33, 411–420] wird der Zusammenhang zwischen der dynamischen Oberflächenspannung landwirtschaftlich genutzter Zusammensetzungen und der Fähigkeit dieser Zusammensetzungen auf einem Blatt zu verbleiben, untersucht. Die Autoren beobachteten eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten des Verbleibens und der dynamischen Oberflächenspannung, wobei Zusammensetzungen die niedrige dynamische Oberflächenspannung zeigten effektiver zurück gehalten wurden.

[0008] Eine niedrige dynamische Oberflächenspannung ist auch beim Hochgeschwindigkeitsdrucken wichtig, wie im Artikel "Using Surfactants to Formulate VOC Compliant Waterbased Inks" [Medina, S. W.; Sutovich, M. N. Am. Ink Maker 1994, 78 (2), 32–38] diskutiert wird. In diesem Artikel wird festgestellt, daß die Oberflächenspannungen im Gleichgewicht (EST) nur auf Tintensysteme zutreffen, die sich im Ruhezustand befinden. EST Werte sind jedoch keine guten Indikatoren der Leistung in dynamischen Hochgeschwindigkeitsumgebungen bei denen die Tinte genutzt wird. Die dynamische Oberflächenspannung ist eine geeignetere Eigenschaft. Diese dynamische Messung ist ein Indikator der Fähigkeit des oberflächenaktiven Stoffs zu einer neu gebildeten Tinten/Substratgrenzfläche migrieren, um eine Benetzung während des Hochgeschwindigkeitsdrucks zu gewährleisten.

[0009] US 5.098.478 offenbart wasserbasierte Tintenzusammensetzungen, die Wasser, ein Pigment, einen nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff und einen Lösungsvermittler für den nichtionischen oberflächenaktiven Stoff umfassen. Die dynamische Oberflächenspannung bei Tintenzusammensetzungen für Rotationstiefdruck für Publikationen muß auf einen Wert von ungefähr 25 bis 40 Dyn/cm gesenkt werden, um sicherzustellen, daß keine Probleme bei der Bedruckbarkeit auftreten.

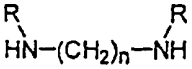
[0010] US 5.562.762 offenbart eine wäßrige Strahltinte aus Wasser, gelösten Farbstoffen und einem tertiären Amin, welches zwei Polyethoxylatsubstituenten hat, und offenbart daß eine niedrige dynamische Oberflächenspannung wichtig beim Tintenstrahldrucken ist.

[0011] US 3.192.113 und Shepherd, R. G.; Wilkenson, R.G. J. Med. Pharm. Chem. 1962, 5, 823–35 offenbart eine Serie von N,N'-Dialkylethylendiaminen und ihrer durch Säurezugabe erzeugten Salze als in vivo aktiv gegen Mycobacterium tuberculosis. Ähnliche Materialien werden auch in Brit 898.928 offenbart. Keine oberflächenaktiven Eigenschaften von N,N'-Dialkylethylendiaminen werden in diesen Offenbarungen beschrieben.

[0012] US 2.868.833 offenbart, daß N,N'-Dialkylethylendiamine und ihre Salze genutzt werden können, um Penicillin aus wäßrigen Lösungen zu isolieren und aufzureinigen.

[0013] US 2.767.168 offenbart die Nutzungen von N,N'-Dialkylethylendiaminen bei der Aufreinigung von Streptomycin.

[0014] Murata, Y.; Miyamoto, E.; Ueda, M. Yakuzaigaku 1989, 49 (4), 327–330 und Murata, Y.; Miyamoto, E.; Kawashima, S. Caries Res. 1990, 24, 254–255 offenbaren oberflächenaktive Eigenschaften von Dihydrochloriden von N,N'-Dialkylpolymethylendiaminen der Form von



wobei R eine lineare Alkylgruppe von 6 bis 10 Kohlenstoffen ist und n = 2 bis 5. In diesen Veröffentlichungen wird die Oberflächenspannung der Dihydrochloride von N,N'-Dialkylpolymethylendiaminen mit einem Flächen-Oberflächentensiometer gemessen. Diese Messung liefert Werte für die Oberflächenspannung im Gleichgewicht, die keinen Hinweis auf die Eignung dieser Materialien bei Anwendungen, die eine dynamische Leistung benötigen, liefern. Die gemessenen Oberflächenspannungen im Gleichgewicht der Lösungen der Dihydrochloride von N,N'-Dialkylpolymethylendiaminen korrelierten grob mit den Abtötungszeiten für Streptococcus Sobrinus (OMZ 176) und Streptococcus Mutans (MT5091) und der Antiplaqueaktivität dieser Materialien.

[0015] US 5.371.288 offenbart das MI BK-reduktive Alkylat von 1,3-Propandiamin als Zwischenprodukt für die Herstellung von Härtungsmitteln für Polyurethanguß-Elastomeren.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0016] Diese Erfindung stellt wasserbasierende Zusammensetzungen bereit, die eine organische Verbindung enthalten, insbesondere organische Beschichtungen, Tinte und landwirtschaftlich genutzte Zusammensetzungen, die eine reduzierte Oberflächenspannung im Gleichgewicht und dynamische Oberflächenspannung haben, indem sie eine wirksame Menge einer alkylierten Diaminverbindung der folgenden Struktur enthalten:

R-HN-G-NH-R'

wobei R und R' unabhängig voneinander C5 bis C8 Alkyle sind und G eine C2–C6 lineare oder zyklische Alkylengruppe, die C1–C4 Alkylsubstituenten enthalten kann, ist; und wobei das alkylierte Diamin kein HCl Salz ist.

[0017] Es wird auch ein Verfahren bereitgestellt, eine wasserbasierte, organische Verbindungen enthaltende Zusammensetzung auf eine Oberfläche aufzubringen, insbesondere die Oberfläche teilweise oder vollständig mit der wasserbasierten Zusammensetzung zu beschichten, wobei die Zusammensetzung eine wirksame Menge einer N,N'-Dialkylalkylendiaminverbindung der oben erwähnten Struktur enthält, um die dynamische Oberflächenspannung der wasserbasierten Zusammensetzung zu reduzieren.

[0018] Es gibt signifikante Vorteile, die mit der Benutzung dieser alkylierten Diamine bei wasserbasierten organischen Beschichtungen, Tinten und landwirtschaftlich genutzte Zusammensetzungen verknüpft sind, und diese Vorteile schließen mit ein:

- Eine Fähigkeit wassergetragene organischen Beschichtungen, Tinten und landwirtschaftlich genutzte Zusammensetzungen zuzubereiten, die auf eine Vielzahl von Substraten aufgebracht werden können, mit hervorragender Benetzung der Substratoberflächen, einschließlich kontaminierter und energiearmer Oberflächen;
- Eine Fähigkeit eine Reduzierung von Beschichtungs- oder Druckfehlern wie Orangenhaut oder Fließ/Egalisierungsdefizienzen zu gewährleisten;
- Eine Fähigkeit, wassergetragene Beschichtungen und Tinten herzustellen, die einen niedrigen Anteil an leicht flüchtigen organischen Bestandteilen aufweisen, um diese oberflächenaktiven Stoffe so umweltverträglich zu machen.
- Eine Fähigkeit Beschichtungen und Tinten herzustellen, die für Hochgeschwindigkeitsanwendungen geeignet sind;
- Eine Fähigkeit Zusammensetzungen herzustellen, die in stark basischen Hochtemperaturumgebungen ihrer dynamischen Oberflächenspannungseigenschaften behalten.
- Eine Fähigkeit Beschichtungen, Tinten und Klebstoffe herzustellen, bei denen der oberflächenaktive Stoff während der Aushärtung reaktiv ist, und so die Wasserempfindlichkeit des fertigen Produkts senkt, die aus der Anwesenheit von freien oberflächenaktiven Stoffen resultiert.

[0019] Aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften als oberflächenaktive Stoffe und niedrigen Schaumbildungseigenschaften ist es wahrscheinlich, daß diese Materialien bei vielen Anwendungen genutzt werden, bei denen die dynamische Oberflächenspannung und die Oberflächenspannung im Gleichgewicht und wenig Schaum wichtig sind. Solche Anwendungen schließen viele Naßverfahren mit Textilien, wie Färben von Fasern, Säuern von Fasern und Beuchen mit ein, bei denen die Eigenschaften des niedrigen Schäumens besonders vorteilhaft wären, sie können auch Anwendung in Seifen, wasserbasierten Parfums, Shampoos und verschiedenen Waschmitteln finden, wo ihre ausgeprägte Fähigkeit die Oberflächenspannung zu senken, während sie gleichzeitig fast keinen Schaum produzieren sehr wünschenswert wäre.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0020] Diese Erfindung bezieht sich auf die Benutzung der Verbindungen der Formel

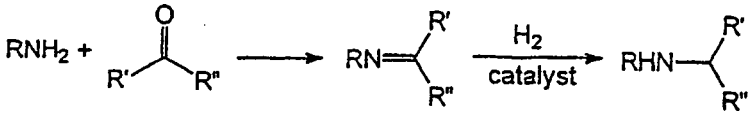
R-HN-G-NH-R'

wobei R und R' unabhängig voneinander C5 bis C8 Alkyle sind und G eine C2–C6 lineare oder zyklische Alkylengruppe, die C1–C4 Alkylsubstituenten enthalten kann, ist, wobei die Verbindung kein HCl Salz ist, zur Reduktion von Oberflächenspannung im Gleichgewicht und dynamischer Oberflächenspannung, bei wasserbasierten Zusammensetzungen, die eine organische Verbindung enthalten, insbesondere organische Beschichtungen, Tinte und landwirtschaftlich genutzte Zusammensetzungen, die organische Verbindungen wie polymere Harze, Herbizide, Pestizide oder das Pflanzenwachstum verändernde Mittel enthalten. Es ist wünschenswert, daß eine wäßrige Lösung der alkylierten Polyamine eine dynamische Oberflächenspannung von weniger als 45 mN/m (45 Dyn/cm) bei einer Konzentration von 5 Gewichtsprozent oder weniger in Wasser bei 23 °C und eine Blase/Sekunde gemäß der Maximal-Blasen-Druck Methode aufweist. Die Maximal-Blasen-Druck Methode zur Messung der Oberflächenspannung wird in Langmuir, 1986, Vol. 2, Seite 428–432 beschrieben, welche hier als Referenz eingebracht wird.

[0021] Geeignete Alkylengruppen umfassen Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Cyclopentylen, Hexylen und Cyclohexylen, die wahlweise C1–C4 Alkylsubstituenten wie Methyl- und Ethylgruppen enthalten können. Die bevorzugten N,N'-Dialkylalkylendiamine sind jene, bei denen G Ethylen oder Propylen ist.

[0022] Die alkylierten Diamine können durch reduktive Akylierung der Diamine mit Aldehyden und Ketonen hergestellt werden, indem gut etablierte Verfahren genutzt werden. Die essentiellen Aspekte der Herstellung sind die Reaktion eines Aldehyds oder Ketons mit einem Diamin um ein Imin- oder Enaminzwischenprodukt

zu erzeugen, welches dann, in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators für die Hydrierung, mit Wasserstoff reagiert, um das entsprechende gesättigte Derivat zu bilden.

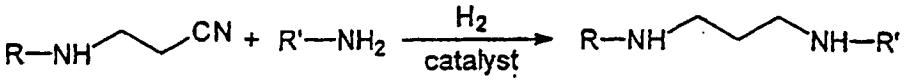


[0023] Die Imin- oder Enaminderivate können vorher gebildet werden oder in situ gebildet werden. Das reduktive Alkylierungsverfahren ist das Verfahren der Wahl für die Herstellung dieser Materialien, aber die Produkte können auch durch die Reaktion eines Diaminderivats mit einem Alkylhalid oder durch die Reaktion eines Diamins mit einem Alkohol in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators erzeugt werden, wobei alle Synthesen einem organischen Chemiker wohl bekannt sind.

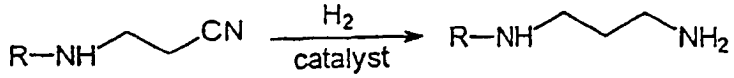
[0024] Ausgangsmaterialien für das Diamin, die geeignet für die Herstellung der Verbindungen dieser Erfindung sind, schließen 1,2 Ethylendiamin, 1,3-Propandiamin, 1,2-Propandiamin, 1,4-Butandiamin, 1,5-Pentandiamin, 2-Methyl-1,5-Pentandiamin, 1,6-Hexandiamin und 1,2-Cyclohexandiamin mit ein.

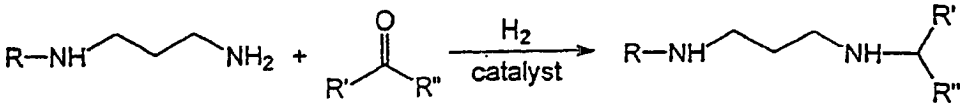
[0025] N,N'-Dialkylalkylendiamine, die 3-Kohlenstoff Bindungsgruppen enthalten, können auch durch Cyanoethylierung von geeigneten Aminen, gefolgt von einer reduktiven Amination des Nitrils gebildet werden:





[0026] Alternativ kann das Cyanoethylierungsprodukt zu einem Amin reduziert werden und es kann eine reduktive Alkylierungsreaktion mit einem geeigneten Aldehyd oder Keton durchgeführt werden.





[0027] Alkylgruppen, die für die Benutzung mit den Diaminen geeignet sind, sollten genügend Kohlenstoffatome aufweisen, um dem Material Oberflächenaktivität zu verleihen (daß heißt, eine Fähigkeit die Oberflächenspannung von Wasser zu senken), jedoch nicht genug Kohlenstoffatome, um die Löslichkeit zu einem solchen Grad zu senken, daß die Fähigkeit des Materials, die Oberflächenspannung zu senken, für eine bestimmte Anwendung nicht ausreicht. Im Allgemeinen steigert eine Steigerung der Anzahl der Kohlenstoffatome die Effizienz des entstehenden oberflächenaktiven Stoffs aus alkylierten Diaminen (daß heißt, es wird weniger oberflächenaktiver Stoff benötigt, um eine festgelegte Absenkung der Oberflächenspannung zu erreichen) aber senkt die Fähigkeit, die Oberflächenspannung bei hohen Oberflächenbildungsraten zu reduzieren (daß heißt, weniger effektiv bei der Reduzierung der dynamischen Oberflächenspannung). Der letztere Effekt ist ein Ergebnis des Fakts, daß eine erhöhte Kohlenstoffanzahl im Allgemeinen die Wasserlöslichkeit des Materials senkt und deshalb den diffusen Fluß des oberflächenaktiven Stoffs auf die neugebildete Oberfläche senkt. Üblicherweise ist es in der Anwendung dieser Erfindung wünschenswert, alkylierte Diamine die in Wasser eine Löslichkeit von mindestens 0,005 Gewichtsprozent, besser von 0,01 bis 2 Gewichtsprozent und am besten von 0,05 bis 1,5 Gewichtsprozent aufweisen, zu benutzen.

[0028] Die Alkylgruppen können gleich oder unterschiedlich sein. Sie können linear oder verzweigt sein und der Anheftpunkt an den Stickstoff des Diamins kann sowohl am internen oder terminalen Kohlenstoff sein. Geeignete Alkylgruppen werden aus reduktiven Alkylierungsreaktionen eines C5 bis C8 Aldehyds oder Ketons,

vorzugsweise aus reduktiven Alkylierungsreaktionen von Methylisobutylketon oder Methylisoamylketon gewonnen. Spezielle Beispiele geeigneter C5 bis C8 Aldehyde oder Ketone schließen 1-Pentanal, 2-Pentanon, 3-Pentanon, Methylisopropylketon, 1-Hexanal, 2-Hexanon, 3-Hexanon, Methyl-tert-butylketon, Ethylisopropylketon, 1-Heptanal, 2-Methylhexanal, 2-Heptanon, 3-Heptanon, 4-Heptanon, 1-Octanal, 2-Octanon, 3-Octanon, 4-Octanon, 2-Ethylhexanal und so weiter, mit ein. Die spezifischen Carbonylverbindungen und Diamine, die ausgewählt werden, hängen von den Eigenschaften des oberflächenaktiven Stoffs ab, der für eine bestimmte Anwendung benötigt wird.

[0029] Die alkylierten Diamine sind für die Benutzung in einer wäßrigen Zusammensetzung geeignet, welche in Wasser eine anorganische Zusammensetzung, die ein mineralisches Erz oder ein Pigment ist, oder eine organische Verbindung die ein Pigment, ein polymerisierbares Monomer, wie ein Additions- Kondensations- oder Vinylmonomer, ein oligomeres Harz, ein polymeres Harz, ein Waschmittel, ein Herbizid, ein Pestizid oder ein das Wachstum von Pflanzen beeinflussendes Mittel umfassen. Eine Menge der alkylierten Diaminverbindung, die wirksam die Oberflächenspannung im Gleichgewicht und/oder die dynamische Oberflächenspannung reduziert, wird zu der wasserbasierten, anorganische und/oder organische Verbindungen enthaltenden Zusammensetzung zugegeben. Eine solche wirksame Menge kann von 0,001 bis 20 g/100 ml, vorzugsweise von 0,01 bis 2 g/100 ml, der wässrigen Zusammensetzung reichen. Selbstverständlich hängt die wirksamste Menge von der jeweiligen Anwendung und der Löslichkeit des alkylierten Diamins ab.

[0030] In den folgenden wasserbasierten organischen Beschichtungen, Tinten und landwirtschaftlich genutzten Zusammensetzungen, die ein alkyliertes Diamin, gemäß der Erfindung enthalten, sind die anderen aufgelisteten Bestandteile der Zusammensetzungen solche Materialien, die den auf diesem Gebiet arbeitenden wohl bekannt sind.

[0031] Eine typische wasserbasierte Beschichtungszusammensetzung zu welcher die alkylierten Diamine der vorliegenden Erfindung zugegeben werden können, umfassen die folgenden Bestandteile in einem wäßrigen Medium bei 30 bis 80 % Feststoffgehalt:

Typische wasserhaltige Beschichtungszusammensetzung

0 bis 50 Gewichtsprozent	Pigmentdispergens / Schleifharz
0 bis 80 Gewichtsprozent	Farbpigmente / Verschnittpigmente / korrosionshemmende Pigmente / andere Pigmentarten
5 bis 99,9 Gewichtsprozent	wassergetragene / wasserdispergierbare / wasserlösliche Harze
0 bis 30 Gewichtsprozent	Gleitmittel / antimikrobiell wirkende Mittel / Verarbeitungshilfsstoffe / Antischaummittel
0 bis 50 Gewichtsprozent	Koaleszenz- oder andere Lösungsmittel
0,01 bis 10 Gewichtsprozent	oberflächenaktive Stoffe / Benetzungsmittel / Fließ- und Egalisierungsmittel
0,01 bis 5 Gewichtsprozent	alkylierte Diamine

[0032] Eine typische wasserbasierende Tintenzusammensetzung, zu welcher die alkylierten Diamine der vorliegenden Erfindung zugegeben werden können, umfassen die folgenden Bestandteile in einem wäßrigen Medium bei 20 bis 60 % Feststoffgehalt:

Typische wasserhaltige Tintenzusammensetzung

1 bis 50 Gewichtsprozent	Pigment
0 bis 50 Gewichtsprozent	Pigmentdispergens / Schleifharz
0 bis 50 Gewichtsprozent	Tongrundstoff in einer passenden Harzbindemittellösung;
5 bis 99,9 Gewichtsprozent	wassergetragene / wasserdispergierbare / wasserlösliche Harze
0 bis 30 Gewichtsprozent	Koaleszenzlösungsmittel
0,01 bis 10 Gewichtsprozent	oberflächenaktive Stoffe / Benetzungsmittel
0,01 bis 10 Gewichtsprozent	Verarbeitungshilfsstoffe / Antischaummittel / Lösungsvermittler
0,01 bis 5 Gewichtsprozent	alkylierte Diamine

[0033] Eine typische wasserbasierende Zusammensetzung für landwirtschaftlich genutzte Stoffe, zu welcher die oberflächenaktiven Stoffe mit alkylierten Diaminen der Erfindung zugegeben werden können, würde die folgenden Bestandteile in einem wäßrigen Medium bei 0,01 bis 80 % Zutatengehalt umfassen:

Typische wasserhaltige Zusammensetzung für landwirtschaftlich genutzte Stoffe

0,1 bis 50 Gewichtsprozent	Pestizide oder den Pflanzenwuchs beeinflussende Mittel
0,01 bis 10 Gewichtsprozent	oberflächenaktive Mittel
0 bis 5 Gewichtsprozent	Farbstoffe
0 bis 20 Gewichtsprozent	Verdickungsmittel / Stabilisierungsmittel / Cotenside / Gelinhibitorstoffe / Antischaummittel
0 bis 25 Gewichtsprozent	Frostschutzmittel
0,1 bis 50 Gewichtsprozent	alkylierte Diamine

Beispiel 1

[0034] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung des reduktiven Alkylierungsprodukts von 1,2-Ethylendiamin und Methylisobutylketon (EDA/MIBK).

[0035] 1,2-Ethylendiamin (1,6 Mol), Methylisobutylketon (3,7 Mol) und 5 % Pd/C (2 Gewichtsprozent des gesamten Einsatzmaterials) werden in einen 1 l Autoklaven aus rostfreiem Stahl gegeben. Der Reaktor wurde verschlossen und mit Stickstoff und dann Wasserstoff gespült. Der Inhalt des Reaktors wurde auf 90 °C unter 7 Bar (100 psig) H_2 erhitzt. Der Druck wurde auf 55 Bar (800 psig) angehoben und während der Reaktion (31 h) durch die Zugabe von Wasserstoff bei Bedarf aus einer Gallone Ballast durch einen Haubenregler aufrechterhalten. Der Inhalt des Reaktors wurde durch GC/FID analysiert und als N,N'-dialkyliertes Ethylendiamin mit 87,6 Oberflächenprozent bestimmt. Das Produkt wurde durch eine Destillation bei 112–114 °C, 6,6 Millibar (5 Torr) aufgereinigt.

Beispiel 2

[0036] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung des reduktiven Alkylierungsprodukts von 1,3-Propandiamin und

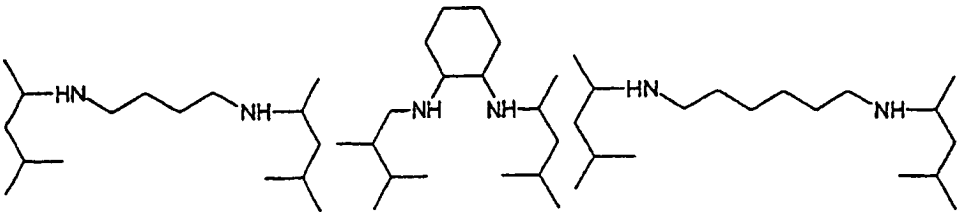
Methylisobutylketon (PDA/MIBK).

[0037] 1,3-Propandiamin (1,0 Mol), Methylisobutylketon (2,2 Mol) und 10 % Pd/C (4 Gewichtsprozent des gesamten Einsatzmaterials) werden in einen 1 l Autoklaven aus rostfreiem Stahl gegeben und wie in Beispiel 1 für 5 Stunden zur Reaktion gebracht. Der Inhalt des Reaktors wurde durch GC/FID analysiert und als N,N'-dialkyliertes 1,3-Propandiamin mit 92,6 Oberflächenprozent bestimmt. Das Produkt wurde durch eine Destillation bei 113–115 °C, 2,7 Millibar (2 Torr) aufgereinigt.

Beispiel 3

[0038] Dieses Beispiel zeigt die Herstellung des reduktiven Alkylierungsprodukts einer Mischung aus Butan-, Cyclohexan-, und Hexandiamin.

[0039] Ein 1,6-Hexandiaminstrom mit Verfahrensnebenprodukten, die eine Mischung aus 1,4-Butandiamin, 1,2-Cyclohexandiamin und 1,6-Hexandiamin (0,9 Mol) enthalten, Methylisobutylketon (2,0 Mol) und 10 % Pd/C (4 Gewichtsprozent des gesamten Einsatzmaterials) werden in einen 1 l Autoklaven aus rostfreiem Stahl gegeben und wie in Beispiel 1 für 4 Stunden zur Reaktion gebracht. Der Inhalt des Reaktors wurde durch GC/FID analysiert und als monoalkyliertes 1,2-Cyclohexandiamin mit 11,3 Oberflächenprozent und dialkylierten Materialien mit 77,4 Oberflächenprozent bestimmt. Das monoalkylierte Produkt wurde durch eine Destillation bei 126–128 °C, 2,7 Millibar (2 Torr) entfernt. Das dialkylierte Produkt wurde durch eine Destillation bei 130–137 °C, 1,3 Millibar (1 Torr) aufgereinigt, um eine Probe bereitzustellen, die die (GC FID Oberflächenprozentanalyse) reduktiven Alkylierungsprodukte von 1,4-Butandiamin (11,5 %), 1,2-Cyclohexandiamin (46,6 %) und 1,6-Hexandiamin (38,7 %). Die Struktur dieser Materialien wird unten gezeigt.



[0040] In den folgenden Beispielen wurden Daten über die dynamische Oberflächenspannung von wäßrigen Lösungen der angegebenen Verbindungen erzeugt, indem die Maximal-Blasen-Druck Methode bei den angegebenen Blasenraten, daß heißt Blasen/Sekunde (b/s), und einer Raumtemperatur von 23 °C benutzt wurde. Das verwendete Gerät war ein Krüss BP 2 Blasendrucktensiometer.

Vergleichendes Beispiel 4

[0041] Eine wäßrige Lösung der Dihydrochloride von EDA/MIBK (Beispiel 1) wurde durch Zugabe von 0,1026 g des Diamins, 102,6 g Wasser und 0,0878 g von 37 % HCl in ein geeignetes Gefäß, erzeugt. Das molare Verhältnis von Diamin zu HCl, das in diesem Beispiel verwendet wurde, war 1:2; das heißt, es wurde genügend Säure zugegeben, um das Dihydrochlorid des reduktiven EDA/MIBK Alkylierungsprodukts zu erzeugen. Die Werte über die dynamische Oberflächenspannung wurden mit einer 0,1 Gewichtsprozent wäßrigen Lösung des Dihydrochlorids unter Benutzung der Maximal-Blasen-Druck Methode bei Blasenraten von 0,1 Blasen/Sekunde (BIS) bis 20 B/S bestimmt. Diese Werte geben Aufschluß über die Leistung eines oberflächenaktiven Stoffs bei Bedingungen von nahezu Gleichgewicht (0,1 B/S) bis hin zu extrem hohen Oberflächenbildungsraten (20 B/S). In der praktischen Anwendung entsprechen hohe Blasenraten hohen Druckgeschwindigkeiten in der Lithographie oder beim Tintenstrahldrucken, hohen Spray- oder Rollgeschwindigkeiten bei Beschichtungsanwendungen und schnellen Auftragsraten für landwirtschaftlich genutzte Produkte. Die Werte werden in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1 EDA-MIBK Dihydrochlorid

	Dynamische Oberflächenspannung (Dyn/cm) (mN/m)				
Konzentration	0,1 B/S	1 B/S	6 B/S	15 B/S	20 B/S
0,1 Gew- %	70,3	70,7	71,0	71,1	70,1

[0042] Die Oberflächenspannungen dieser Lösung sind fast nicht von Wasser zu unterscheiden. Die schlech-

te Fähigkeit dieses Materials die Oberflächenspannung von Wasser zu reduzieren, war aufgrund der Arbeit von Murata erstaunlich, da dort angegeben wird, daß ähnliche Dihydrochloride als kationische oberflächenaktive Stoffe arbeiten.

Beispiel 5

[0043] Es wurde ein Lösung des reduktiven Alkylierungsprodukts von 1,2-Ethylendiamin und Methylisobutylketon (EDA/MIBK; Bsp. 1) in destilliertem Wasser hergestellt und die Eigenschaften ihrer dynamischen Oberflächenspannung wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren gemessen. Die Werte werden in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2 EDA-MIBK

	Dynamische Oberflächenspannung (Dyn/cm) (mN/m)				
Konzentration	0,1 B/S	1 B/S	6 B/S	15 B/S	20 B/S
0,1 Gew- %	32,0	32,5	33,7	35,7	35,9

[0044] Diese Ergebnisse zeigen, daß bei einer Konzentration von 0,1 Gewichtsprozent die Oberflächenspannung bei 0,1 b/s bei 32 mN/m (32 Dyn/cm) lag, und daß bei einer hohen Bildungsrate der Oberfläche von 20 b/s, die Oberflächenspannung der Verbindung aus Beispiel 1 bei 35,9 mN/m (35,9 Dyn/cm) lag. Das dieser Stoff eine Oberflächenaktivität aufweist wäre gemäß des Standes der Technik nicht zu erwarten gewesen. Weiterhin ist es überraschend, daß die Leistung dieses Materials unter dynamischen Bedingungen so gut war.

Beispiel 6

[0045] Es wurde ein Lösung des reduktiven Alkylierungsprodukts von 1,3-Propandiamin und Methylisobutylketon (PDA/MIBK; Bsp. 2) in destilliertem Wasser hergestellt und die Eigenschaften ihrer dynamischen Oberflächenspannung wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren gemessen. Die Werte werden in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3 PDA-MIBK

	Dynamische Oberflächenspannung (Dyn/cm) (mN/m)				
Konzentration	0,1 B/S	1 B/S	6 B/S	15 B/S	20 B/S
0,1 Gew- %	31,3	31,8	33,1	34,8	35,5

[0046] Diese Ergebnisse zeigen, daß bei einer Konzentration von 0,1 Gewichtsprozent die Oberflächenspannung bei 0,1 b/s bei 31,3 mN/m (31,3 Dyn/cm) lag, und daß bei einer hohen Bildungsrate der Oberfläche von 20 b/s, die Oberflächenspannung der Verbindung aus Beispiel 2 bei 35,5 mN/m (35,5 Dyn/cm) lag. Die Leistung dieses Materials unter dynamischen Bedingungen war gut.

Beispiel 7

[0047] Es wurde ein Lösung des reduktiven Alkylierungsprodukts von Beispiel 3 in destilliertem Wasser hergestellt und die Eigenschaften ihrer dynamischen Oberflächenspannung wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren gemessen. Die Werte werden in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4 Dialkyliertes Diamin aus Bsp. 3

	Dynamische Oberflächenspannung (Dyn/cm) (mN/m)				
Konzentration Gew- %	0,1 B/S	1 B/S	6 B/S	15 B/S	20 B/S
0,1	40,3	42,1	45,3	48,2	48,4
0,5	34,5	35,0	36,2	37,1	37,5
1,0	32,2	32,6	33,7	33,9	33,4

[0048] Diese Ergebnisse zeigen, daß eine Reduzierung der Oberflächenspannung durch die Benutzung eines gemischten Materials das Verbindungsgruppen von C4, C6 und Cyclohexyl enthält, erreicht werden kann. Obwohl die Effizienz dieses Materials nicht so gut ist wie jene die aus Ethylendiamin und 1,3-Propandiamin gewonnen werden und relativ große Nutzungsmengen notwendig sind, um eine gleichwertige Reduzierung der Oberflächenspannung zu erreichen, wird dieses Produkt aus einem extrem kostengünstigen Nebenprodukt gewonnen.

Beispiel 8

[0049] Die Schäumungseigenschaften einer Lösung mit 0,1 Gewichtsprozent des reduktiven Alkylierungsprodukts von Ethylendiamin mit Methylisobutylketon (Beispiel 1) wurde mit einem Verfahren untersucht, welches auf ASTM D 1173–53 basiert. Bei diesem Test wird eine Lösung mit 0,1 Gewichtsprozent des oberflächenaktiven Stoffs aus einer erhöht angebrachten Schaumpipette in ein Schaumempfängergefäß gegeben, welches die gleiche Lösung enthält. Die Schaumhöhe wird nach Beendigung der Zugabe gemessen („Anfängliche Schaumhöhe") und die Zeit, die nötig ist, dass der Schaum sich auflöst wird aufgezeichnet („Zeit bis 0 Schaum"). Dieser Test gibt einen Vergleich zwischen den Schaumeigenschaften von verschiedenen Lösungen oberflächenaktiver Mittel. Im Allgemeinen ist Schaum bei Beschichtungen, Tinten und landwirtschaftlich genutzten Zusammensetzungen unerwünscht, da er die Handhabung erschwert und zu Beschichtungs- und Druckfehlern und zu ineffizienter Auftragung landwirtschaftlich genutzter Zusammensetzungen führen kann.

Tabelle 5		
Verbindung	Anfängliche Schaumhöhe	Zeit bis 0 Schaum
EDA/MIBK; Bsp. 1	1,0	1 Sec
PDA/MIBK; Bsp. 2	0,8	2 Sec
Mischung/MIBK; Bsp.3	1,7	3 Sec

[0050] Die Daten in Tabelle 5 zeigen, daß die Verbindungen dieser Erfindung Schaum bilden, welcher sich schnell auflöst. Deshalb wäre es zu erwarten, daß diese Stoffe die vorausgesetzten Eigenschaften für die Nutzung bei Beschichtungen, Tinten und landwirtschaftlich genutzten Zusammensetzungen erfüllen.

[0051] Die Fähigkeit eines oberflächenaktiven Stoffs in wässrigen Systemen die Oberflächenspannung zu reduzieren, sowohl im Gleichgewicht als auch unter dynamischen Bedingungen, ist für die Leistung von wasserbasierten Beschichtungen, Tinten, Klebstoffen und landwirtschaftlich genutzten Zusammensetzungen von größter Wichtigkeit. Eine niedrige Oberflächenspannung im Gleichgewicht erlaubt die Entwicklung von hervorragenden Eigenschaften nach der Anwendung. Eine niedrige dynamische Oberflächenspannung resultiert in verbesserter Benetzung und Verteilung unter den dynamischen Bedingungen in der Anwendung, was zu einer effizienteren Verwendung der Zusammensetzungen und weniger Fehlern führt. Bei wassergetragenen Be-

schichtungen, Tinten, Klebstoffen und landwirtschaftlich genutzten Zusammensetzungen, ist die Bildung von Schaum normalerweise unerwünscht, da sie die Handhabung erschwert und zu Fehlern führen kann oder ineffiziente Aufbringung zur Folge haben kann.

AUSSAGE ZUR INDUSTRIELLEN ANWENDBARKEIT

[0052] Die Erfindung liefert Material, welches sich dafür eignet, die Oberflächenspannung im Gleichgewicht und die dynamische Oberflächenspannung in wasserbasierten Zusammensetzungen zu senken.

Patentansprüche

1. Bei einer Methode zur Aufbringung einer wasserbasierten Zusammensetzung auf eine Oberfläche, wobei die Zusammensetzung eine organische Verbindung und eine wirksame Menge eines oberflächenaktiven Mittels, um die dynamische Oberflächenspannung der Zusammensetzung zu reduzieren, enthält, die Verbesserung, die die Nutzung eines alkylierten Diamins der Struktur

R-HN-G-NH-R'

umfaßt, wobei R und R' unabhängig voneinander ein C5- bis C8-Alkyl sind und G eine C2–C6 lineare oder zyklische Alkylengruppe, die C1–C4 Alkylsubstituenten enthalten kann, ist; und wobei der alkylierte Diamin oberflächenaktive Stoff kein HCl Salz ist.

2. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem die wäßrige Lösung des alkylierten Diamins eine dynamische Oberflächenspannung von weniger als 45 mN/m (45 Dyn/cm) bei einer Konzentration von ≤ 5 Gewichtsprozent in Wasser, bei 23 °C und 1 Blase/Sekunde gemäß der Maximal-Blasen-Druck Methode zeigt.

3. Das Verfahren gemäß Anspruch 2, bei welchem die Alkylengruppe Ethylen oder Propylen ist.

4. Das Verfahren gemäß Anspruch 2, bei welchem die Alkylengruppe Ethylen ist.

5. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das alkylierte Diamin das reduktive Alkylierungsprodukt von Ethylendiamin und Methylisobutylketon ist.

6. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das alkylierte Diamin das reduktive Alkylierungsprodukt von Ethylendiamin und Methylisoamylketon ist.

7. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das alkylierte Diamin das reduktive Alkylierungsprodukt von 1,3-Propylendiamin und Methylisobutylketon ist.

8. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das alkylierte Diamin das reduktive Alkylierungsprodukt von 1,4-Butandiamin, 1,2,-Cyclohexadiamin, 1,6-Hexandiamin oder jeder Mischung davon, ist.

9. Das Verfahren gemäß Anspruch 2 bei welchem die Messung mit 20 Blasen/sekunde durchgeführt wird.

10. Eine wäßrige Zusammensetzung welche in Wasser ein anorganische Verbindung welche ein mineralisches Erz oder ein Pigment ist, oder eine organische Verbindung welche ein Pigment, ein polymerisierbares Monomer, ein oligomeres Harz, ein polymeres Harz, ein Detergenz, ein Herbizid, ein Pestizid oder ein den Pflanzenwuchs beeinflussendes Mittel ist, und eine wirksame Menge eines alkylierten Diamins, um die dynamische Oberflächenspannung der Zusammensetzung zu reduzieren, umfaßt, wobei das alkylierte Diamin die Struktur gemäß der Formel:

R-HN-G-NH-R'

hat, wobei R und R' unabhängig voneinander ein C5- bis C8-Alkyl sind und G eine C2–C6 lineare oder zyklische Alkylengruppe, die C1–C4 Alkylsubstituenten enthalten kann, ist; und wobei der alkylierte Diaminoberflächenaktive Stoff kein HCl Salz ist.

11. Die Zusammensetzung von Anspruch 10, bei welchem die wäßrige Lösung des alkylierten Diamins eine dynamische Oberflächenspannung von weniger als 45 mN/m (45 Dyn/cm) bei einer Konzentration von ≤ 5 Gewichtsprozent in Wasser, bei 23 °C und 1 Blase/Sekunde gemäß der Maximal-Blasen-Druck Methode

zeigt.

12. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, bei welcher die Alkylengruppe Ethylen oder Propylen ist.

13. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 11, bei welcher die Alkylengruppe Ethylen ist.

14. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, bei welcher das alkylierte Diamin das reduktive Alkylierungsprodukt von Ethylendiamin und Methylisobutylketon ist.

15. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, bei welcher das alkylierte Diamin das reduktive Alkylierungsprodukt von Ethylendiamin und Methylisoamylketon ist.

16. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, bei welcher das alkylierte Diamin das reduktive Alkylierungsprodukt von 1,3-Propylendiamin und Methylisobutylketon ist.

17. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, bei welcher das alkylierte Diamin das reduktive Alkylierungsprodukt von 1,4-Butandiamin, 1,2,-Cyclohexandiamin, 1,6-Hexandiamin oder jeder Mischung davon, ist.

18. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, welche eine organische Beschichtungszusammensetzung ist, welche 30 bis 80 Gewichtsprozent Bestandteile umfaßt, wobei die Bestandteile umfassen:
0 bis 50 Gewichtsprozent Pigmentdispergens, Schleifharz, oder Mischungen davon;
0 bis 80 Gewichtsprozent Farbpigmente, Verschnittpigmente, korrosionshemmende Pigmente, andere Pigmentarten, oder Mischungen davon;
5 bis 99,9 Gewichtsprozent wassergetragene, wasserdispergierbare oder wasserlösliche Harze, oder Mischungen davon;
0 bis 30 Gewichtsprozent Gleitmittel, antimikrobiell wirkende Mittel, Verarbeitungshilfsstoffe, Antischaummittel, oder Mischungen davon;
0 bis 50 Gewichtsprozent Koaleszenz- oder andere Lösungsmittel;
0,01 bis 10 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe, Benetzungsmittel, Fließ- und Egalisierungsmittel, oder Mischungen davon; und
0,01 bis 5 Gewichtsprozent alkylierte Diamine.

19. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, welche eine Tintenzusammensetzung ist, welche 20 bis 60 Gewichtsprozent Bestandteile umfaßt, wobei die Bestandteile umfassen:
1 bis 50 Gewichtsprozent Pigment;
0 bis 50 Gewichtsprozent Pigmentdispergens, Schleifharz, oder Mischungen davon;
0 bis 50 Gewichtsprozent Tongrundstoff in einer Harzbindemittellösung;
5 bis 99,9 Gewichtsprozent wassergetragene, wasserdispergierbare oder wasserlösliche Harze, oder Mischungen davon;
0 bis 30 Gewichtsprozent Koaleszenzlösungsmittel;
0,01 bis 10 Gewichtsprozent Verarbeitungshilfsstoffe, Antischaummittel, Lösungsvermittler oder Mischungen davon;
0,01 bis 10 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe oder Benetzungsmittel, oder Mischungen davon; und
0,01 bis 5 Gewichtsprozent alkylierte Diamine.

20. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, welche eine Zusammensetzung für die Landwirtschaft ist, welche 0,01 bis 80 % Bestandteile umfaßt, wobei besagte Bestandteile umfassen:
1 bis 50 Gewichtsprozent Pestizide oder den Pflanzenwuchs beeinflussende Mittel oder Mischungen davon;
0 bis 5 Gewichtsprozent Farbstoff;
0 bis 20 Gewichtsprozent Verdickungsmittel, Stabilisierungsmittel, Cotenside, Gelinhibitorstoffe, Antischaummittel oder Mischungen davon;
0 bis 25 Gewichtsprozent Frostschutzmittel;
0 bis 50 Gewichtsprozent Koaleszenz- oder andere Lösungsmittel
0,01 bis 10 Gewichtsprozent oberflächenaktive Mittel; und
0,1 bis 50 Gewichtsprozent alkylierte Diamine.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen