

25782

Közzététel

pelldóly A

2384/q4

59.018/SZE

68204

Kivonat

Poliamidoaminok alkalmazása nedves leválasztók keringő vizeiben

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, DÜSSELDORF,

NÉMETORSZÁG

A bejelentés napja: 1993. 02. 09.

Elsőbbsége: 1992. 02. 18. /P 42 04 804.4/

NÉMETORSZÁG

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP93/00304.

~~A nemzetközi közzététel száma: WO 93/16140.~~

A találmány vízzoldható poliamidoaminoknak, amelyek alkil-diaminok, poliaminok vagy polialkil-aminok etilénesen telítetlen karboxivegyülettel alkotott adduktumának a vázában amid- és aminrészeket tartalmaznak, az alkalmazására vonatkozik nedves leválasztók keringő vizeiben lakkszóró berendezések számára lakkok, viaszok és/vagy szerves bevonóanyagok leválasztására és koagulálására.

delhiby éva

25782

Közzététel

S.B.G. & K.

Budapesti Nemzetközi

Patentiroda
1133 Budapest, Dunaárok 10.
Tel: 153-3733, Fax: 153-3604

59.018/SZE

68204

2384/94

USO6 CO9 D 7/00

Poliamidoaminok alkalmazása nedves leválasztók keringő vízeiben

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, DÜSSELDORF,

NÉMETORSZÁG

Feltalálók: BREUER Wolfgang, DÜSSELDORF,

FEHR Hans, DÜSSELDORF,

GEKE Jürgen, DÜSSELDORF,

MARGEIT Ragnar, DUISBURG,

SCHIEFERSTEIN Ludwig, RATINGEN,

NÉMETORSZÁG

A bejelentés napja: 1993. 02. 09.

Elsőbbsége: 1992. 02. 18. /P 42 04 804.4/

NÉMETORSZÁG

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP93/00304.

A nemzetközi közzététel száma: WO 93/16140.

A találmány tárgya poliamidoaminok alkalmazása lakkszóró berendezések nedves leválasztói keringő vizeiben.

Lakkok, viaszok vagy hasonló, nem vízoldható szerves anyagokat tartalmazó, réteges bevonóanyagok fémes felületekre, például a gépkocsigyártó iparban, való felhordásánál nem sikerül a lakkolat, illetve a réteges bevonóanyagokat maradéktalanul felvinni a rétegesen bevonandó felületre. Így gépjárműkarosszériák lakkozásánál a lakkszóró fülkében úgynevezett "Overspray" keletkezik, amelyet vízzel eltávolítanak a lakkszóró fülkéből és egy úgynevezett "pihentető medencébe" öblítenek. Annak érdekében, hogy egyrészt a vizet szállító vezeték-, fuvóka- és permetezőrendszerek működését a ragadó lakkrészek ne zavarják és másrészt a keringő vizet a felvett anyagoktól megszabadítsák, az említett anyagok koagulálása érdekében a vízhez megfelelő anyagokat adnak hozzá. Ennek a hozzáadott anyagnak egy munkamenetben lehetővé kell tennie a szórással bevitt és a víz által felvett lakkrészecskéknek a leválasztását és kihordható koagulátummá történő agglomerálását.

A hagyományos - mindenek előtt a gépkocsigyártó iparban alkalmazott - lakkok koagulálására egy sor semleges és alkalikus termék áll rendelkezésre. Annak érdekében, hogy a lakkrészecskék koagulálását, azaz a leválását és azok kihordható koagulátummá történő agglomerálódását lehetővé tegyék, a lakkszóró fülkékben, a csatlakozó vezetékekben és az aggregátumokban keringő vízhez eddig polalakú vagy folyékony lúgos vagy semleges termékeket adtak.

Az eddig ismert szerek a hagyományos lakkok koagulálásához történő alkalmazásuk esetén egy sor hátrányt mutattak, például

aránylag hosszú időt igényeltek ahhoz, hogy a lakkrészecskéket koagulálják és a felesleges lakk-köd kihordásához alkalmazott vizet kielégítően eltávolítsák. A gyakran szükséges fűrdőváltást fokozottan hátrányosnak kell tekinteni. Mivel víztechnikai okokból szükséges a leválasztó fürdők állásidejének a meghosszabbítása, ezért olyan korrozív anyagokat kell alkalmazni, amelyek gyorsan feldúsulnak a leválasztó fürdőkben és ezzel a berendezés működését különböző okokból befolyásolják, amely nem kívánatos.

A technika állásából a lakkok és a bevonóanyagok koagulálására eddig ismert eljárásoknál messzemenően a meglévő technikai berendezésektől függ az, hogy olyan lakk-koaguláló szert alkalmaznak-e, amely a koagulátumot a pihentető medencében floatálja, azaz felúsztatja, vagy olyan koaguláló szert kell alkalmazni, amely a koagulátum ülepedését elősegíti. Az első esetben lehetséges a koagulátum eltávolítása a víz felületéről, míg a második esetben a leülepedett koagulátumot kaparószalaggal hordják ki a medence aljáról. Mindinkább mégis olyan lakkeltávolító módszerek jönnek használatba, amelyeknél az a követelmény, hogy a leválasztott és koagulát lakkrészecskéket egyenletes diszperzióban tartsák. Lakkminőség és lakkfajta szerint így szükségessé vált a lakkrészecskék specifikus viselkedését az egyes esetekben azáltal befolyásolni, hogy a flotálásra hajlamos lakkokat erőteljesebben ülepítsék azért, hogy egyenletes diszperziót kapjanak, vagy az ülepedésre hajlamos lakkokat jobban felúsztatták és ezzel ugyancsak diszperzióban hagyták /J. Geke in Oberfläche + JOT, 11, 1986, 43 - 46. oldal/.

A hagyományos, mindenek előtt a gépkocsigyártó iparban alkalmazott, lakkok koagulálására egy sor semleges és alkalikus termék áll rendelkezésre. Annak érdekében, hogy a lakkrészecskék koagulálását és azok kihordható koagulátummá történő agglomerálódását lehetővé tegyék, a technika állása szerint, a keringő vízhez poralakú és lúgos folyékony termékeket vagy poralakú semleges termékeket adtak. Így a GB-A-1 512 022. számú brit szabadalmi leírásban olyan flukkuláló szereket ismertetnek, amelyek a részecskék összezáródását segítik molekulaközi hídkepző makromolekulák hatására. Ezek derítőszerként működő szervesetlen fémsókból, így vagy /II/-kloridból vagy alumínium-szulfátból, és szerves kationos polimerekből, így polivinil-piridinből vagy poliaminokból tevődnek össze vízes oldatban.

A DE-A-33 16 878. számú német közzétételi íratból folyékony egykomponensű koaguláló szerek ismertek, amelyek kalcium- és/vagy magnézium-nitrátokat, -kloridokat és/vagy -szulfátokat, valamint polietilén-imineket tartalmaznak, amelyek protonizálás vagy alkilezés útján kationosan módosítva vannak.

Kétkomponensű poliuretánlakkoknak az eltávolítása rendszerint mindig nehézségeket okozott a múltban. Ilyenféle lakkokból és bevonóanyagokból álló ködök eltávolítására a DE-A-34 12 263. számú német közzétételi íratban olyan szereket javasolnak, amelyek ciánamidot és/vagy dician-diamidot és/vagy cianamidsókat tartalmaznak szokásosan az ilyen koaguláló szerekben lévő anyagokkal együtt.

Az utóbbi időkben a legkülönbözőbb fajta rétegszilikátok kerülnek fokozódó mértékben alkalmazásra lakk-koaguláló és -leválasztó szerekként. Ilyenek például a bentonit /4 220 456. számú

USA-beli szabadalmi leírás/, a hektorit /EP-B-193 668. számú európai szabadalmi leírás/, a montmorillonit/a 4 629 572. számú USA-beli szabadalmi leírás/, a kaolinit /a 4 380 495. számú USA-beli szabadalmi leírás vagy a szmektit /a 4 701 220. számú USA-beli szabadalmi leírás/. A DE-C-38 17 251. számú német nyilvánossághozatali írat szerint agyagföld, különösen bőmit vagy pszeudobőmit is alkalmazható lakkleválasztó és ülepítő szerként.

A 4 496 374. számú USA-beli és az EP-A-117 586. számú európai szabadalmi leírásokból ismert, hogy talkum használható kalcium-oxiddal, -hidroxiddal, -karbonáttal és/vagy cink-sztearáttal kombinációban nagy szilárdságú lakkok koagulálására és leválasztására. A DE-C-34 21 289. számú és a DE-C-27 58 873. számú német nyilvánossághozatali íratból ismert, hogy viasz, különösen montánviasz vagy karnaubaviasz ugyancsak alkalmazható paraffin-származékokkal kombinációban műgyantalakkrészek leválasztására és koagulálására szóróbevonó berendezések nedves leválasztóiban.

A DE-A-38 10 166. számú német közzétételi íratból továbbá olyan vízes koncentrátumok ismertek, amelyek etilén-akrilsav-kopolimerizátumot tartalmaznak lakkok és más szerves bevonószerek koagulálására.

A technika állásában javasolt recepturák nagy száma ellenére megmutatkozott azonban, hogy ezeknek a lakkoknak vagy más bevonóanyagoknak a koaguláláshoz történő alkalmazásánál jelentős hátrányokkal kell számolni. Egy sor recepturánál egyes komponensek a szokásos körülmények közötti alkalmazás esetén hid-

rolizálódnak. Ennek során hidrolizistermékek válnak szabaddá, amelyek jelentős habképződést okoznak. Ez azután azt eredményezi, hogy a berendezéseket a lakkozófülkék vízzel való permetezése végett időnként le kell állítani. Ilyenféle kiesések ilyen módon nem elkerülhetők.

Egy sor más recepturánál az is kiderült, hogy ezek nincsenek olyan helyzetben, hogy bizonyos lakkok Overspray-it kielégítően leválasszák, illetve koagulálják és ezzel megelőzzék a permetezőrendszereknek a berendezések vagy a berendezésrészek beragadása vagy eltömődése által okozott kiesését. Ismételten nehézségeket okoznak például az egy- vagy kétkomponensű poliuretánlakkok és az úgynevezett "High Solid" lakkok, továbbá olyan lakkok is, amelyek kifejezetten nagy szilárdanyagtartalommal rendelkeznek. Ilyen lakkok leválasztása során a berendezések nem kívánt ismételt leállítása válik szükségessé a lakkok nem kielégítő leválasztása vagy nem kihordható, kemény agglomerálódott koagulumok képződése miatt.

A találmány kidolgozásával az a célunk, hogy a módszerrel teljes leválasztást és koagulálást érjünk el a problémás lakkoknál, különösen az úgynevezett vízes lakkoknál is. Ehhez a használatos koaguláló szereknek alkalmasnak kell lenniök szokásos, vízbázison vagy olajbázison konfekcionált lakkrendszerek eltávolítására is. Ezenkívül a szereknek alkalmazhatóknak kell lenniök olyan modern, automatikusan adszorptív alapon leválasztó berendezésekben /például az úgynevezett "ESKA"-berendezésekben/ is, amelyekben a leválasztott lakkrészecskék nem flotálódnak vagy nem ülepednek, hanem diszperzióban tarthatók. A leválasztott lakk-

részecskék kielégítő diszpergálása szintén célunk volt a találmány kidolgozásánál.

Meglepő módon azt találtuk, hogy a szokásos lakkok, a problémás lakkok lakkrészecskéinek kitűnő eltávolítása, valamint diszpergálódásra képes, adszorpciós úton eltávolítható lakkrészecskék képzése akkor lehetséges, ha a nedves leválasztók keringő vízeihez a lakkszórókban a lakkok, viaszok és/vagy a szerves bevonóanyagok leválasztására és koagulálására olyan vízzoldható poliamidoamint adunk, amely alkil-diaminok, poliaminok vagy polialkil-poliaminok etilénesen telítetlen karboxivegyülettel alkotott adduktum vázában amid- és aminrésszel rendelkezik.

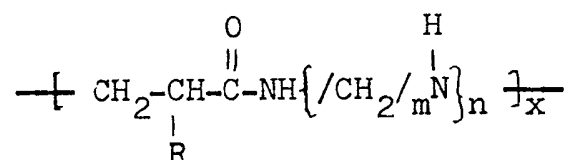
A koaguláláshoz használt szervetlen termékekkel ellentétben a lakkiszap további alkalmazásánál, például a hőenergiatartalom kihasználásánál, semmiféle nehézségek nem jelentkeznek. A technika állása szerint alkalmazott melamin-formaldehid alapú polimerekkel szemben a körfolyamati vízben nem találunk szabad formaldehidet. Meglepő módon felismertük, hogy az említett poliamidoaminok különösen alkalmasak vízzel diszpergálható és oldószeres fedőlakkok koagulálására. Kvaternerezett formában alkalmasak ezenkívül a szokásosan nehezen koagulálható töltő és átlátszó lakkok koagulálására is.

A találmány szerint alkalmazásra kerülő poliamidoaminok előállítását, különösen az egyenes és elágazó láncú poliamidoaminok előállítását a 3 305 493. számú USA-beli szabadalmi leírásban ismertetik. Általában az egyenes láncú poliamidoaminokat úgy állítják elő, hogy alkil-diaminokat, poliaminokat vagy polial-

kil-poliaminokat etilénesen telítetlen polikarboxivegyületekkel érintkeztetnek. Különösen előnyös karboxivegyületek a találmány szempontjából az alkil-akrilát- vagy -metakrilát, az akril-amid, az akrilsav és a metakrilsav vegyületek közül kerülnek ki.

Egy további előnyös kiviteli formában az aminok az etilén-diamin, dietilén-diamin, trietilén-tetramin, tetraetilén-pentamin, pentaetilén-hexamin, hexametilén-heptamin, az l-aminoetil-piperazil-dietilén-triamin, az l-aminoetil-piperazil-trietilén-tetramin, a propilén-diamin, a dipropilén-triamin, a butilén-diamin, az aminoetil-propilén-diamin, a polietilén-poliamin és a polipropilén-poliamin, amelyeknek az átlagos molekulatömege 100 és 15000 között van.

Az előállított poliamidoaminok különösen az alábbi általános képletnek felelnek meg:



Ebben a képletben

R hidrogénatom vagy alkilcsoport, különösen metilcsoport,

m értéke 2 és 6 közötti egész szám,

n értéke 1 és 3 közötti egész szám, és

x értéke 10 és 500 közötti tartományban lévő szám.

Az ilyen poliamidoaminoknak a végcsoportjai az alkalmazott monomerek közül kerülnek ki.

A találmány szerint alkalmazandó poliamidoaminok a lakk-koagolásánál kimagasló tulajdonságokat mutatnak: így például a

lakrészececskék nem csak tökéletesen leválaszthatók, hanem a keringő vizekben kihordható formává alakíthatók. A koagulátumok kihordó eszközök segítségével problémamentesen eltávolíthatók a pihentető medencékből. Alkalmazástechnikai előnyként jelentkezik továbbá az, hogy a leírt termékek folyékony formában vízes oldatként kezelhetők.

Különösen előnyösek a lineáris poliamidoaminok, elsősorban azok, amelyeknek a tömegátlag-molekulatömege legalább 500, különösen pedig legalább 1000. Előnyösen a tömegátlag-molekulatömegnek körülbelül 2000 - 10000 nagyságúnak kell lennie.

Hatásukban összehasonlíthatók, sőt bizonyos alkalmazási célokra további előnyökkel rendelkeznek a kvaternerezett poliamidoaminok. Megfelelő poliamidoaminoknak a kvaternerezése a technika állásában leírt, aminocsoporttartalmú vegyületeknek, például az alkil-halogenidekkel való kvaternerezésére alkalmas eljárás szerint történik. Ennek a reakciónak a tényleges kivitelezése a szerves kémia szabványos tankönyveiben le van írva.

A poliamidoaminok előnyösen vízben diszpergálható oldószerek lakkok koagulálásához kerülnek alkalmazásra. Ennek során ezeket a lakeltávolító keringő vizekhez folyamatosan vagy szakaszosan adják hozzá. A poliamidoamin alkalmazásra kerülő mennyiségét úgy választják meg, hogy a koaguláló szer mennyisége 3 - 30 % legyen a lakkspray-ra vonatkoztatva. A koaguláló szer mennyisége a fürdő keringő vizében ezután szokásosan 1 g/liter nagyságrendben van jelen.

A koaguláló szerekben egy vagy több rétegszilikát, például a 4 220 456. számú, a 4 629 572. számú és a 4 701 220. számú

USA-beli, valamint az EP-B-193 558. számú európai szabadalmi leírásokból ismert vegyület lehet jelen, amelyek előnyös kiviteli formákban a bentonit, a hektorit és/vagy a kaolin, valamint a montmorillonit közül kerülnek ki.

A bentonit és a kaolin vagy a bentonit és a hektorit kombinációi a koaguláló szerekben nagyon előnyös koaguláló képességgel rendelkeznek. Olyan koaguláló szerekkel, amelyek poliamidoaminok mellett ilyenfajta rétegszilikátok kombinációját tartalmazzák, még egykomponensű lakkok, poliészterlakkok vagy egykomponensű-poliuretánlakkok, amelyek nagy szilárdanyaghányaddal rendelkeznek, "High Solid-Qualität"-ben is, amelyek különben nem kielégítően választhatók le és nem megfelelően koagulálhatók, maradéktalanul eltávolíthatók a szórókabinok keringési vizéből.

A poliamidoaminoknak a szokásos koaguláló szerekben történő találmány szerinti alkalmazásánál a fent megnevezett komponensek helyett vagy azok mellett, amelyek a GA-A- 1 512 022. számú brit szabadalmi leírásból ismert anyagok, egy vagy több vízzoldható aluminiumsó és/vagy kalciumsó és/vagy magnéziumsó lehet jelen, mimellett ezeknek a fémeknek az említett sói a nitrátok, a kloridok és/vagy a szulfátok csoportjából kerülnek ki. Az ilyen sók - amennyiben teljesen vízzoldhatók - ilyen lakkok részecskéinek jó leválasztásához és diszpergálásához hozzájárulhatnak, amelyek különben a technika állásából ismert módszerekkel nem vagy nem megfelelő módon távolíthatók el.

A találmány értelmében a poliamidoaminok a szakirodalomból ismert következő koaguláló szerekben és/vagy azokkal együtt alkalmazhatók:

- 11 -

- vizes diszperziók, amelyek a DE-C-27 58 873. számú és a DE-C-34 21 289. számú német nyilvánossághozatali íratból ismertek, lényegében montánviaszokból, karnaubaviaszokból és/vagy paraffinszármazékokból állnak;

- etilén-akrilsav-kopolimerizátumok vizes koncentrátumai, amelyek a DE-A-38 10 166. számú közzétett német találmányi bejelentés szerint 8 - 25 % akrilsavegységből és 92 - 75 % etilénegységből állnak a kopolimerizátum savformájára vonatkoztatva, és valamely szervetlen vagy szerves bázis sójaként, előnyösen alkálifém-, ammónium-, amin- vagy alkanolaminsókként vannak jelen;

- vizes talkumdiszperziók, amelyek az EP-B-117 586. számú európai, a DE-A-34 05 451. számú német közzétételi iratokban és a 4 496 374. számú USA-beli szabadalmi leírásban ismerttetettek szerint lényegében talkumból, vízoldható polihidroxivegyületekből, kalciumsókból és cink-sztearátból állnak;

- vizes agyagfölddiszperziók, amelyek a DE-C-38 17 251. számú német nyilvánossághozatali irat szerint pszeudo-bőmitet vagy bőmit-agyagföldet Al_2O_3 tartalmaznak a szokásos habzásgátlók mellett.

A fent megnevezett egy vagy több ilyen koaguláló szerben szokásosan jelenlévő anyagokkal együtt vagy azok helyett, a koaguláló szerek olyan polietilén-imineket tartalmaznak, amelyeket protonozással vagy alkilezéssel kationosan módosítottak. Olyan polietilén-iminek, amelyek például a DE-A-33 16 878. számú német közzétételi íratból ismertek, előnyösen alkalmazásra kerülnek a fentiekben megnevezett kalciumsókkal és/vagy magnéziumsókkal együtt és előnyösen olyan mennyiségben vannak jelen, amelyben

a só:polietilén-imin mólarány 50:1 és 1:1 között változik. A polietilén-imineket protonozással vagy alkilezéssel, rendszerint a nitrogén metilezése útján kationosan módosítjuk, azaz a megfelelő aminsókká alakítjuk. A módosítási fok emellett különböző és függ a kiindulási polimerektől, a protonozáshoz használt megfelelő savtól, illetve az alkilezéshez alkalmazott alkilreagenstől. Az ilyenfajta polimerek tercier nitrogénatomjait teljesen nem protonozzuk, illetve alkilezzük. Olyan protonozott és/vagy alkilezett, előnyösen metilezett polietilén-iminek alkalmazhatók, amelyeknek a molekulatömegei 5×10^4 és 5×10^7 , előnyösen $7,5 \times 10^4$ és 5×10^6 közötti tartományban vannak.

A poliamidoaminok mellett a koaguláló szerekben molibdátok is, különösen vízzoldható molibdátsók, a találmány előnyös kivitelei formáiban pedig a molibdénsav és/vagy az izopropil-molibdénsav alkálifém- és/vagy ammóniumsói, szintén alkalmazhatók. Ezek közül a nátrium- vagy az alumínium-molibdát, különösen az Na_2MoO_4 , előnyös elsősorban. Olyan koaguláló szerek, amelyek más, ilyenféle szerekben szokásos anyagok mellett nátrium-molibdátot tartalmaznak, abban a helyzetben vannak, hogy az olyan típusú lakkokból keletkezett ködöket tökéletesen szintén leválasszák és eltávolítják, amelyeknek a kezelése a technika állásából ismert koaguláló szerekkel problémás, sőt gyakran lehetetlen. Molibdénvegyületeknek a folyamatos adagolása a lakkszóró kabinok keringési vizébe óránként 0,02 - 5 ppm mennyiségben, előnyösen 0,5 - 2,5 ppm mennyiségben, különösen jól bevált. Ilyen molibdénvegyületeknek az alkalmazása lakk-koaguláláshoz a bejelentő P 40 25 729.0. számú

nyilvánosságra hozott találmányi bejelentésében le van írva.

Jóllehet azokkal a koaguláló szerekkel, amelyek a fenti leírásban megadott összetételnek felelnek meg, kimagasló színergetikus eredmények érhetők el, mégis ezen túlmenően lehetséges különleges követelmények teljesítése oly módon, hogy a koaguláló szerekhez még további hatóanyagokat és/vagy segédanyagokat adunk. A koaguláló szerek például a találmány szerint tartalmazó poliamidoaminokkal együtt a DE-A-34 12 763. számú német közzétételi íratból ismert anyagokat, így ciánamidot és/vagy dicián-diamidot és/vagy ciánamidsókat is tartalmazhatnak. Lakkok és más szerves bevonóanyagok, különösen kétkomponensű poliuretánlakkok, rendkívül hatásos koagulálása meglepő módon sikerrel jár olyan kombináció alkalmazása esetén, amely a találmány szerint alkalmazandó poliamidoaminok mellett ciánamidot vagy dicián-diamidot /1-ciano-guanidint/ vagy kalcium-ciánamidot tartalmaz, mimellett ezek a komponensek különösen jó hatást mutatnak akkor is, ha ezek a lakkszóró kabinok keringő vizében, tehát vízes oldatban, 3 - 12 pH-értéknél, előnyösen 6,5 - 8,5 pH-értéknél, vannak jelen. A lakkrészecskék meglepően jó leválasztása jól diszpergált és ilyen formában kihordásra alkalmas koagulátummá való agglomerálása mellett az említett ciánamid-származékok azzal az előnnyel is rendelkeznek, hogy azokat a feleslegeket, amelyek nem vesznek részt a lakkrészecskék leválasztásában és agglomerálásában, vízben lassan és folyamatosan maradékmentesen NH_3 -má és CO_2 -vé feloldják és ennél fogva a keringő vizet semmilyen módon nem terhelik. A keletkező ammónia mind oldatban, mind a gőzáramlási térben emellett korroziógátlóként hat a vasból és acélból készült berendezésrészek

számára.

További hatóanyagokként sikerrel alkalmazhatók a DE-15 17 409. számú német közzétételi íratból ismert alkálifém- és alkáliföldfém-sók is, valamint hidroxidok, karbonátok és/vagy hidrogénkarbonátok poliamidoaminokkal együtt a koaguláló szerekben. További speciális követelmények a lakk-koaguláló szerekkel szemben például meghatározott pH-érték beállítása vagy a koaguláló szerek mikrobaellenesé tétele. Egy alkalmas adalék lehet erre a célra például a bórsav, amely mikrobaellenes hatású és adott esetben a pH-beállításhoz is hozzájárulhat. A pH beállítására szolgálnak adott esetben a foszforsav, a szerves savak, így a citromsav, vagy más nem-korrodeáló savak, illetve ezek savanyú sói. Savas oldatok pH-értékének a beállítására előnyösen használhatók bázikus vegyületek, így alkálifém-hidroxidok, aminok vagy alkanol-aminok. Ezek mellett vagy ezek helyett biocidok is alkalmazhatók. Ilyenek például a formaldehid, az izotiazolin és ezek származékai, valamint a piridin-N-oxid és ennek származékai.

A poliamidoamint tartalmazó koaguláló szerek további lehetséges alkotórészeiként számításba jönnek korróziógátló anyagok is, továbbá habzástgátló szerek. Korróziógátló anyagokként foszforsavak vízzoldható sói és cinksók jönnek számításba, előnyösen alkalmazható a 2-foszfonobután-1.2.4-trikarbonsav nátriumsója vagy a 2-piridintiol-1-oxid cinksója. Habzástgátló szerekként erre a célra a technika állásából ismert szerek, így a Dehyran R^R /Henkel KGaA/, jól beváltak.

A találmány egy különösen előnyös kiviteli formája szerint a lakk-koaguláló szerek legalább egyet tartalmaznak a következő

a/ - i/ pontokban megnevezésre kerülő komponensek közül hatóanyagként.

a/ 0,5 - 99 % szervetlen rétegszilikátot előnyösen a montmorillonit, a bentonit, a hektorit vagy a kaolin közül,

b/ 0,5 - 99 % kalcium-, magnézium-, alumínium- vagy vassót, előnyösen nitrát, klorid vagy szulfát formában,

c/ 5 - 20 % viaszt, előnyösen vízes diszperzió formájában,

d/ 2 - 25 % olyan etilén-akrilsav-kopolimerizátumot, amely 8 - 25 % akrilsavegységet és 92 - 75 % etilénegységet tartalmaz a kopolimerizátum savformájára vonatkoztatva és valamely szervetlen vagy szerves bázis sójaként van jelen, előnyösen vízes koncentrátum formájában,

e/ 0,5 - 99 % talkumot,

f/ 0,5 - 99 % agyagföldet,

g/ 0,5 - 5 % polietilén-imint és/vagy valamely polietilén-imin protonozott vagy alkilezett származékot,

h/ molibdénsav és/vagy izopolimolidénsav vízoldható alkálifém és/vagy ammóniumsót, előnyösen nátrium-molibdátot, és

i/ polielektrolitokat, amelyek kvaterner metakrilsavészter alapúak, például a ROHAFLOC^R-sorozat /Röhm GmbH/ közül.

A találmány egy további kiviteli formájában az előzőekben megnevezett poliamidoamin tartalmú koaguláló szerek legalább még egyet tartalmaznak a következő j/ - l/ pontokban megnevezett komponensek közül:

j/ legalább egy vegyületet a ciánamid, a dicián-diamid vagy a ciánamidsók, előnyösen a dicián-diamid vagy a kalcium-ciánamid közül,

k/ legalább egy vegyületet az alkálifém- vagy alkáliföld-fém-hidroxid, -karbonát vagy hidrogénkarbonát közül, és a

l/ lakk-koaguláló szerekben szokásos ható- és/vagy segédanyagokat, előnyösen biocidokat, pH-szabályozó anyagokat, korróziógátló szereket, habzágató szert vagy szolubilizáló szert.

A lakk-koaguláló szerek előállítására az egyes komponensekből a szakember számára ismert a technika állásából.

A találmány szerinti koaguláló szerek adagolását végezhetjük folyamatosan valamely alkalmas, adott esetben automatizált adagoló eszközzel, vagy szakaszosan, például egyszer naponta. Emellett a találmány szerinti koaguláló szereket olyan mennyiségben adjuk a keringő vízhez, hogy a tömege például a lakkspray-re számítva 3 - 100 %, előnyösen 5 - 30 % legyen. Összességében az adagolást úgy kell beállítani, hogy a keringő vizekben elegendő poliamidoamin legyen annak érdekében, hogy adott esetben más megadott anyagokkal együtt a lakkrészecskék teljes leválását és koagulálását biztosítsuk.

A találmány további tárgya eljárás lakkok, viaszok és más szerves bevonóanyagok leválasztására és koagulálására, amelyre jellemző, hogy a lakkszóró berendezések nedves leválasztóiban keringő vízhez poliamidoaminokat adunk az előzőekben leírt módon, adott esetben a szakirodalomban ismert további koaguláló szerekkel és/vagy koaguláló segédanyagokkal kombinációban.

A találmány szerinti eljárás egy előnyös kiviteli módja szerint a keringő víz pH-értékét vagy 2,5 - 5 közötti gyengén savas tartományban vagy 7,5 - 9,5 közötti gyengén lúgos tartományban állítjuk be.

Az adott koncentrációk alapul vételénél a lakkrészecskék teljes leválasztását előnyösen elérhetjük olyan lakkoknál is, amelyek a technika állásából eddig ismert koaguláló szerekkel nem vagy nem kielégítően voltak leválaszthatók. A leválasztott lakkrészecskék nagyobb agglomerátumokká koagulálhatók, amelyek nem tapadnak meg a vezetékek, a szivattyúk és a tartályok falain, hanem diszperzióban egyenletesen eloszlanak és automatikus berendezések útján problémamentesen eltávolíthatók. Az utóbbi követelmény terjesztése különösen előnyös a növekvő mértékben használatra kerülő automatikus lakkeltávolító vonalaknál, amelyek a lakkspray-k adszorptív leválasztása alapján működnek /"ESKA"-berendezések/.

A találmányt a következő példák segítségével közelebbről is bemutatjuk.

A leírásban, a példákban és az igénypontokban a részek, százalékok és az arányok tömegrészeket, tömegszázalékokat és tömegarányokat jelentenek, amennyiben másként nem adjuk meg.

Példák

Előállítási példa

A 3 305 493. számú USA-beli szabadalmi leírásban megadott módon 36,9 rész 1,2-diaminoetánt visszafolyató hűtővel ellátott rozsdamentes reakcióedénybe viszünk. Ezután 52,8 rész metil-akrilátot folytatunk a reakcióedénybe. Eközben a belső hőmérséklet emelkedik, amelyet külső hűtéssel $65 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on tartunk. Az edény tartalmát fél óra alatt $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra melegítjük és további

- 18 -

fél óra hosszát visszafolyatási körülmények között tartjuk. Metanolképződés következtében a belső hőmérséklet $90 - 95^{\circ}\text{C}$ -ra csökken.

Desztillálásra állítás után 19,7 rész metanolt távolítunk el oly módon, hogy a metanolt körülbelül $130 - 140^{\circ}\text{C}$ -os palást-hőmérsékleten kihordjuk. Ezt követően 120°C -os belső hőmérséklet elérésénél további fél óra hosszát további hőmérsékletemelkedést tartunk fenn, majd a hőmérsékletet fokozatosan emeljük. Mihelyt a 150°C -os belső hőmérsékletet elérjük, egy óra hosszát ezen a hőmérsékleten és 165°C -os belső hőmérséklet elérésekor további fél óta hosszát ezen a hőmérsékleten tartjuk az elegyet.

Az elegyet ezután 100°C -ra hűtjük és erőteljes keverés közben 30 rész ásványmentesített vizet folytatunk hozzá.

Ily módon gyengén aminillatú, átlátszó, narancsszínű, szirupszerű folyadékot kapunk.

Kvaternerezés

Az EP-B-0 092 883. számú európai szabadalmi leírásban megadott módon molárisan egyenlő mennyiségű metil-kloriddal kvaternerezést végzünk epiklórhidrin helyett.

Kiviteli példák

A következő példáknak megfelelően a mindenkor megadott mennyiségű koaguláló szert 500 ml vízben oldjuk és 2,5 g szórásra kész vízes lakkot adunk hozzá /Hydrofüller Hellgrau BASF, EQ 89/600/.

- 19 -

Az elegyet 10 percig keverjük 100 ford/perc sebesség mellett és a következők szerint értékeljük:

Koagulálás K1 = leválasztva

K2 = kihordható /felület nem ragad, belül még
ragadós/

K3 = nem vált le

Megjelenés A1 = finom diszperzió

A2 = közepes diszperzió

A3 = durva diszperzió

A4 = csómós

1 literes rázóhengerbe 500 ml vízhez körülbelül 300 mg vizsgálandó vegyületet adunk és 10-szer kirázzuk. A keletkező habmagasságot megmérjük és a 10 perc alatt történő habcsökkenést meghatározzuk.

5 literes lakkszóró kabinban az alább megadott mennyiségű vizsgálandó koaguláló szert feloldjuk a keringő vízben. Ezt követően a fent megnevezett vízes lakkot, illetve oldószerlakkot /LM Daimler Benz, Einbrennlack Artikweiss DB-9147/ beporlaszjuk. A koaguláló hatást a fenti módszer szerint állapítjuk meg.

1. példa

1,5 g/liter poliamidoamin az előállítási példa szerint

2. példa

1,5 g/liter poliamidoamin a kvaternerezés szerint

3. példa

6,4 g/liter poliamidoamin kvaternerezéssel az oldalláncban

4. példa

3,0 g/liter poliamidoamin kvaternerezéssel az oldalláncban

5. példa

1,7 g/liter poliamidoamin előállítási példa szerint, amelynek a vízes oldatát tömény H_2SO_4 -gyel 7 pH-ra állítottuk be

6. példa

1,4 g/liter poliamidoamin az 1. példa szerint, 20 g vízzel diszpergálható lakk

7. példa

1,4 g/liter poliamidoamin az 1. példa szerint, 20 g oldószeres lakk

8. példa

0,9 g/liter poliamidoamin a 2. példa szerint, 20 g vízzel diszpergálható lakk

9. példa

1,1 g/liter poliamidoamin sz 5. példa szerint, 20 g vízzel

- 21 -

diszpergálható lakk

10. példa

1,1 g/liter poliamidoamin az 5. példa szerint, 20 ml oldószeres lakk

1. táblázat

<u>Példaszám</u>	<u>Habvizsgálat</u>	<u>Értékelés</u>
1	0 ⁺ /0	K1/A2
2	50/0	K1/A3
3	-	K3/A1
4	-	K3/A2
5	0/0	K1/A1 ⁺⁺

+ 10 másodperc után

++ flotált

2. táblázat

<u>Példaszám</u>	<u>Értékelés</u>
6	K1/A2
7	K1/A2-4 ⁺
8	K1/A1 ⁺
9	K1/A1 ⁺
10	K2/A1 ⁺

+ flotált

A következő kísérleteket technikai lakkszórá berendezésben viteleztük ki, amely 90 liter vizet tartalmazott.

A keringő vízhez működő szivattyúval mindenkor 0,2 g/liter 11. példa szerinti, illetve 0,3 g/liter 12. és 13. példa szerinti koaguláló szert adtunk. Ezt követően egy lakkszórá pisztollyal mindenkor 1 g/liter szórható lakkot vittünk rá a víz felületére a keringő vízre vonatkoztatva. Ez 20 % /11. példa/, illetve 30 % /12. és 13. példa/ adagnak felelt meg a bevitt lakkspray-re számítva. A 11., 12. és a 13. példákánál 2K-Klarlack-ot, FF 95-0110-et használtunk /100 : 30 keverési aránynál Härter SC-vel/, amely a BASF terméke, míg a 11a, 12a és a 13a példák esetében vízes lakként Indischrot, Hydro-Basecoat, illetve Fa. Herberts lakkot alkalmaztunk.

Az értékeléshez a fent megnevezett értékelési skála szolgált. A kapott eredményeket a 3. táblázatban foglaljuk össze, amelyet csatlakozva a példák térfogatanyagaihoz megadunk.

11. példa

30 % 70 %-os poliamidoamidin az előállítási példa szerint.
2 % nátrium-molibdát.

12. példa

30 % 70 %-os poliamidoamidin az előállítási példa szerint.
15 % ROHAFLOC^R-sor-beli polielektrolitok egyike /Polielektrolit egy kvaterner metakrilsavészter alapon, Rohm GmbH, ROHAFLOC^R K1 915/.

- 23 -

13. példa

15 % 70 %-os poliamidoamin az előállítási példa szerint.

15 % 12.példa szerinti polielektrolit,

2 % dician-diamid.

3. táblázat

<u>Példaszám</u>	<u>Értékelés</u>
11	K2/A3
11a	K1/A1
12	K1/A1
12a	K1/A1
13	K1/A1
13a	K1/A1

14. példa

Az első kiviteli példák szerint 1,3 g 58 %-os kvaternezett poliamidoaminhoz 500 ml vízben fokozatosan hozzáadtunk vízzel diszpergálható lakkot. Összesen 22 g lakk hozzáadása után már nem volt megállapítható koagulálás. Ez 3,4 % koaguláló szer adagolásnak felel meg a lakk-Overspray-re vonatkoztatva.

15. példa

A 14. példának megfelelően 1,1 g 70 %-os előállítási példa szerinti poliamidoaminhoz 500 ml vízben hozzáadunk 12 g vízben diszpergálható lakkot egészen a koagulálás végének az eléréséig.

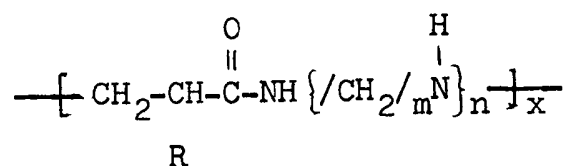
- 24 -

Ez 6,2 % koaguláló szer adagolásának felel meg a lakk-Overspray-re vonatkoztatva

Szabadalmi igénypontok

1. Vízoldható poliamidoaminoknak, amelyek alkil-diaminok, poliaminok vagy polialkil-aminok etilénesen telítetlen karboxivegyülettel alkotott adduktumának a vázában amid- és aminrészeket tartalmaznak, az alkalmazása nedves leválasztók kerिंगő vizeiben lakkszóró berendezések számára lakkok, viaszok és/vagy szerves bevonóanyagok leválasztására és koagulálására.
2. Az 1. igénypont szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy a karboxivegyület alkil-akrilát vagy -metakrilát, akrilamid, akrilsav vagy metakrilsav közül kerül ki.
3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy az aminok etilén-diamin, trietilén-tetramin, tetraetilén-pentamin, pentaetilén-hexamin, hexametilén-heptamin, 1-aminoetil-piperazil-dietilén-triamin, 1-aminoetil-piperazil-trietilén-tetramin, propilén-diamin, dipropilén-triamin, butilén-diamin, aminoetil-propilén-diamin, polietilén-poliamin és polipropilén-aminok közül kerülnek ki, amelyeknek az átlagos molekulatömege 100-tól 15000-ig terjed.
4. Az 1 - 3. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy a poliamidoaminok az alábbi általános képletnek felelnek meg:

- 26 -



Ebben a képletben

R hidrogénatom vagy alkilcsoport, különösen metilcsoport,

m értéke 2 és 6 közötti egész szám,

n értéke 1 és 3 közötti egész szám, és

x értéke 10 és 500 közötti tartományban lévő szám.

5. A 4. igénypont szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy lineáris poliamidoaminok kerülnek alkalmazásra.

6. Az 5. igénypont szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy olyan lineáris poliamidoaminok kerülnek alkalmazásra, amelyeknek a tömegátlag-molekulatömege legalább 500, különösen pedig legalább 1000.

7. A 6. igénypont szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy a poliamidoaminok tömegátlag-molekulatömege 2000 és 10000 között van.

8. Az 1 - 7. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy a poliamidoaminok teljesen vagy részben kvaternerezett formában kerülnek alkalmazásra.

9. Az 1 - 8. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás,

- 27 -

azzal jellemezve, hogy a poliamidoaminok a keringési vizekben 3 - 30 %-ban kerülnek alkalmazásra a lakkok, viaszok és/vagy a bevonóanyagok tömegére vonatkoztatva.

10. Az 1 - 9.igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy a poliamidoaminok szokásos lakk-koaguláló szerekkel együtt kerülnek alkalmazásra.

11. Az 1 - 10. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy a lakk-koaguláló szerek a következőkben megnevezett a/ - i/ komponensek közül legalább egyet foglalnak magukban hatóanyagként:

a/ 0,5 - 99 % szervetlen rétegszilikátot előnyösen a montmorillonit, a bentonit vagy a kaolin közül,

b/ 0,5 - 99 % kalcium-, magnézium-, alumínium- vagy vassót, előnyösen nitrát, klorid vagy szulfát formában,

c/ 5 - 20 % viaszt, előnyösen vízes diszperzió formájában,

d/ 2 - 25 % olyan etilén-akrilsav-kopolimerizátumot, amely 8 - 25 % akrilsavegységet és 92 - 75 % etilénegységet tartalmaz a kopolimerizátum savformájára vonatkoztatva és valamely szervetlen vagy szerves bázis sójaként van jelen, előnyösen vízes koncentrátum formájában,

e/ 0,5 - 99 % talkumot,

f/ 0,5 - 99 % agyagföldet,

g/ 0,5 - 5 % polietilén-imint és/vagy valamely polietilén-imin protonozott vagy alkilezett származékot,

h/ molibdénsav és/vagy izopolimolibdénsav vízoldható alkáli-

fém- és/vagy ammóniumsót, előnyösen nátrium-molibdátot, és

i/ polielektrolitokat, amelyek kvaterner metakrilsavészter alapúak.

12. A 11. igénypont szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy a koaguláló szerek legalább még egyet tartalmaznak a következő j/ - l/ pontokban megnevezett komponensek közül:

j/ legalább egy vegyületet a ciánamid, a dician-diamid vagy a ciánamidsók, előnyösen a dician-diamid vagy a kalcium-ciánamid közül,

k/ legalább egy vegyületet alkálifém- vagy alkáliföldfém-hidroxid, -karbonát vagy hidrogénkarbonát közül, és a

l/ lakk-koaguláló szerekben szokásos ható és/vagy segédanyagokat, előnyösen biocidokat, pH-szabályozó anyagokat, korróziógátló szereket, habzástgátló szert vagy szolubilizáló szert.

13. Az 1 - 12. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy a szerek porok, vízes oldatok vagy vízes diszperziók formájában vannak kiszerelve.

14. Eljárás lakkok, viaszok és más szerves bevonóanyagok leválasztására és koagulálására, azzal jellemezve, hogy a lakk-szóró berendezések nedves leválasztóinak a keringő vízeihez valamely 1 - 13. igénypont szerinti poliamidoamin vegyületet adunk hozzá.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve,

- 29 -

hogy a keringő víz pH-értékét 1 - 14 tartományban, különösen 2,5 - 5 tartományban vagy elsősorban 7,5 - 9,5 tartományban tartjuk.

29 oldalról víz nélkül
Keltető Eva

A meghatalmazott:

Dr. Keltető Eva
Keltető Eva