

P 0 1 0 4 9 4 0 .

EPOXIGYANTÁK VIZES DISZPERZIÓI

KIVONAT

A találmány tárgyát epoxigyanták olyan stabil, vizes diszperziói képezik, amelyekben epoxi-funkciós felületaktív anyagot használunk oly módon, egy (I), (II) vagy (III) általános képlet szerinti amidoamint reagáltatunk, ahol R^1 egy alkil, aril vagy arilalkil csoport vagy azok keveréke 1-15 szénatommal, R^2 egy alifás, cikloalifás vagy aromás csoport 2-18 szénatommal, amely adott esetben nem-reaktív oxigént, vagy legfeljebb átlagosan 4 szekunder és/vagy tercier nitrogénatomot tartalmaz főláncában szerkezetenként, X és Y egymástól függetlenül egy hidrogént, metil vagy etilcsoportot jelent azzal a megkötéssel, hogy ha X metil vagy etil, akkor Y hidrogén, vagy ha Y etil vagy metil, X hidrogén, és $m+n+o$ egy 40 és 400 közti valós szám, és $n+o$ egy valós szám olyan mértékben, hogy elegendő legyen a gyanta emulgeálására, és (I)-nek (II)-hez viszonyított tömegaránya 100:0 és 0:100 között van, és (I)-nek (III)-hoz viszonyított tömegaránya 100:0 és 0:100 között van, és (II)-nek (III)-hoz viszonyított tömegaránya 100:0 és 0:100 között van, és legalább egy epoxigyanta funkcionalitása 0,8 epoxidcsoporttól molekulánként egy aminhoz képest 1:2-es epoxi-egyenérték hányadig terjed. A találmány tárgya még eljárás a vizes diszperzió előállítására és egy epoxi funkcionális kompozíció, amelyet úgy állítunk elő, hogy a korábban említett amidoamint egy epoxigyantával reagáltatjuk.

2001 DEC. 12

Dombi Ilona

2001 DEC. 12

Jeli. d.: (1)
(10)
(10)



DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
Budapest

A2

EPOXIGYANTÁK VIZES DISZPERZIÓI

A találmány tárgyát epoxigyanták vizes diszperziói képezik. Közelebbről, a találmány tárgyát epoxigyanták javított tulajdonságú vizes diszperziói képezik, amelyek javított bevonó tulajdonságokkal rendelkeznek. A találmányi vonatkozik ilyen diszperziók előállítási eljárására is.

Epoxigyanták vizes diszperziói évek óta ismertek. Az ilyen diszperziók bevonat-alkotórészként való viselkedése azonban gyengébb volt oldószer-alapú társaikénál. Ismeretes, hogy az epoxi-komponens emulgeálhatóságának javítására használt felületaktív anyagok, például nonilfenol-etoxilátok, alkilfenol-iniciált poli(oxietilén)-etanolok, alkilfenol-iniciált poli(oxipropilén) poli(oxietilén)-etanolok és egy belső poli(oxipropilén) blokkot és két külső poli(oxietilén) etanol blokkot tartalmazó kopolimerek könnyen kivándorolnak a külső határfelületekre, és úgy gondolják, hogy ott negatívan hatnak a film viselkedésére.

Továbbá, ahogy epoxigyanták vizes diszperzióit szélesebb körben használták fel az iparban egyre kívánatosabbak voltak a jobb kezelhetőségi jellemzők, mint a tárolási stabilitás, egyenletesség, kis részecskeméret, magasabb inverziós hőmérséklet, viszkozitás-reprodukálhatóság és a diszperziók könnyű szállíthatósága. Ezért egyre nagyobb szükség van epoxigyanták olyan vizes diszperzióira, amelyeknek jobb, felhasználó-barát tulajdonságai vannak.



A találmány tárgya egy epoxigyanta egy vizes diszperziója, amely a következő komponensekből áll:

- a) víz;
- b) legalább egy epoxigyanta, amelynek funkcionalitása nagyobb, mint molekulánként 0,8 epoxi csoport, és
- c) az epoxigyantára vonatkoztatva 0,1 és 2 tömeg% közti mennyiségben legalább egy, (I), (II) vagy (III) általános képlet szerinti szerkezettel jellemezhető amidoamin reakciójával kapott epoxi-funkciós felületaktív anyag, ahol R^1 egy alkil, aril vagy arilalkil csoport, vagy azok keveréke 1-15 szénatommal, R^2 egy alifás, cikloalifás, vagy aromás csoport 2-18 szénatommal, amely adott esetben nem reaktív oxigénatomokat tartalmaz vagy legfeljebb átlagosan 4 szekunder és/vagy terciér nitrogénatomot a főláncban szerkezetenként, X és Y egymástól függetlenül hidrogén, metil- vagy etilcsoportok azzal a megkötéssel, hogy ha X metil vagy etil, akkor Y hidrogén, vagy ha Y metil vagy etil, akkor X hidrogén, és $n+m+o$ egy 40 és 400 közti valószínű szám, és $n+o$ olyan valószínű szám, hogy elegendő mennyiség legyen a gyanta emulgeálásához, és legalább egy epoxigyanta, amelynek funkcionalitása egy aminhoz képest molekulánként 0,8 epoxidcsoporttól 1:2-es epoxi-egyenérték hányadig terjed, előnyösen 1:6 és 1:500 között. (I)-nek (II)-hez viszonyított tömegaránya 100:0 és 0:100 között van, és (I)-nek (III)-hoz viszonyított tömegaránya 100:0 és 0:100 között van, és (II)-nek (III)-hoz viszonyított tömegaránya 100:0 és 0:100 között van.

A találmány tárgyát képezik még ezen túl olyan térhálósítható epoxi kompozíciók, amelyek ezeket az epoxigyanta diszperziókat és vízzel összeférhető térhálósítókat tartalmaznak.



Úgy találtuk, hogy egy bizonyos epoxi-funkciós felületaktív anyag használatával egy hatékony vizes epoxigyanta diszperziót kaphatunk, amelynek átlagos részecskemérete általában kisebb, mint $1\text{ }\mu\text{m}$, és amelynek jó a tárolási élettartama és jól kezelhető. Ezek a diszperziók stabilak, és megfelelő ideig megtartják konzisztens viszkozitásukat és epoxi funkcionalitásukat. Ezen túl azt találtuk, hogy ezeket a diszperziókat, amelyeket ezeknek a felületaktív anyagoknak a felhasználásával készítünk, magasabb inverziós hőmérsékleteknél és nagyobb gyanta-koncentrációknál kaphatjuk, ami rövidebb készítési időt, könnyebb kezelhetőséget és magasabb hőmérsékletű tárolási stabilitást eredményez.

A találmány szerinti epoxi-funkciós felületaktív anyagot a következő komponensek reakciójával állíthatjuk elő: (i) legalább egy, (I), (II) vagy (III) általános képlet szerinti amidoamin, ahol R^1 egy alkil, aril vagy arilalkil csoport 1-15 szénatommal, előnyösen 1-4 szénatomos alkil vagy nonilfenil, legelőnyösebben metil, R^2 egy alifás, cikloalifás, vagy aromás csoport 2-18 szénatommal, amely adott esetben nem reaktív oxigén- vagy nitrogén atomokat tartalmaz a főláncban, X és Y egymástól függetlenül hidrogén, metil- vagy etilcsoportok azzal a megkötéssel, hogy ha X metil vagy etil, akkor Y hidrogén, vagy ha Y metil vagy etil, akkor X hidrogén, és $n+m+o$ egy 40 és 400 közti valós szám, m egy 0 és 70 közti valós szám, előnyösen 0 és 50 közötti, legelőnyösebben 0, és $n+o$ olyan valós szám, hogy elegendő mennyiség legyen a gyanta emulgeálásához, amely legalább 15, és (I)-nek (II)-hez viszonyított tömegaránya 100:0 és 0:100 között van, és (I)-nek (III)-hoz viszonyított tömegaránya 100:0 és 0:100 között van, és (II)-nek (III)-hoz viszonyított tömegaránya 100:0 és 0:100 között van, és (ii) legalább egy epoxigyanta, amelynek funkcionalitása lega-



lább 0,8 epoxi csoport molekulánként. Az epoxi-funkciós amidoamin felületaktív anyag molekulatömege előnyösen 1700 és 40000 között van, előnyösen legfeljebb 20000. Egy előnyös megvalósításban $n+o$ és m aránya 100:1 és 55:45 között van.

Az (I) általános képletben m előnyösen egy 0 és 70 közötti valós szám és n és o egymástól függetlenül 5 és 395 közti valós számok. A (II) általános képletben m előnyösen egy 0 és 70 közti valós szám, n egy 0 és 395 közti valós szám és o egy 0 és 400 közti valós szám, előnyösebben 20 és 380 közötti. A (III) általános képletben m előnyösen egy 0 és 70 közti valós szám, n egy 0 és 395 közti valós szám és o egy 0 és 400 közti valós szám, előnyösebben 20 és 380 közti. Bármelyik fenti (I), (II) vagy (III) általános képletben $n+o$ -nak olyan valós számnak kell lennie, hogy a mennyiség elég legyen a gyanta-emulgeálás biztosításához, ami tipikusan legalább 15, előnyösen legalább 35. Egy előnyös megvalósításban m értéke 0.

Egy megvalósításban a felületaktív anyagot úgy állítjuk elő, hogy (I) és (II) általános képlet szerinti szerkezetű amidoaminokat reagáltatunk 99:1-től 1:99-ig terjedő tömegarányban, előnyösen 20:80-tól 80:20-ig terjedő tömegarányban, legalább egy epoxigyantával. Egy másik megvalósításban a felületaktív anyagot úgy állítjuk elő, hogy (II) és (III) általános képlet szerinti szerkezetű amidoaminokat reagáltatunk 99:1-től 1:99-ig terjedő tömegarányban, előnyösen 20:80-tól 80:20-ig terjedő tömegarányban, legalább egy epoxigyantával. Egy ismét másik megvalósításban a felületaktív anyagot úgy állítjuk elő, hogy (I) és (III) általános képlet szerinti szerkezetű amidoaminokat reagáltatunk 99:1-től 1:99-ig terjedő tömegarányban, előnyösen 20:80-tól 80:20-ig terjedő tömegarányban legalább egy epoxigyantával. Ezen felül a felületaktív anyagot előállíthatjuk (I), (II)



és (III) általános képletek szerinti amidoaminokat reagáltatunk úgy, hogy (I) 4-98 tömeg%-ban, (II) 1-95 tömeg%-ban, (III) 1-95 tömeg%-ban van jelen, egy epoxigyantával.

Az amidoamint olyan körülmények között hozzuk érintkezésbe az epoxigyantával, hogy az amin csoport reagálni tudjon az epoxi csoporttal. Az aminnek az epoxira vonatkoztatott egyenérték-hányada tipikusan legalább 1:2, előnyösen 1:6-tól 1:500-ig terjed, még előnyösebben 1:6-tól 1:30-ig. A reakciót tipikusan olyan hőmérsékleten hajtjuk végre, amely szobahőmérséklettől olyan, magasabb hőmérsékletig terjed, amely elegendő az amin csoport és az epoxi csoport reakciójához, előnyösen 50 °C és 150 °C között, annyi ideig, amely elegendő a reakciótermékek képződéséhez. A reakció előrehaladását követhetjük a reakció-keverék amin egyenérték-tömegének és epoxi egyenérték-tömegének mérésével, és oly módon irányíthatjuk, hogy a kívánt reakciótermékek keletkezzenek. Általánosságban a reakciókeveréket addig hevítjük, amíg a hozzáadott amin-egyenértékkel egyenlő epoxi-egyenérték fel nem használódik, ami általában egy óra, vagy több.

Egynél több epoxigyanta reagáltatható az amidoaminnal. Például az amidoamint reagáltathatjuk először egy monoepoxid gyantával, majd egy diepoxid gyantával. Egy másik példában az epoxigyantát lépcsőzetesen vagy egyidejűleg, tetszőleges sorrendben reagáltathatjuk egy novolak epoxigyantával és egy diepoxid gyantával.

Ha kell, a felületaktív anyagot kinyerhetjük a reakciókeverékből vagy készíthetjük *in situ*. Annak érdekében, hogy *in situ* létrehozuk a felületaktív anyagot a kívánt epoxigyanta komponensben, az amidoamint reakcióval bevihetjük a kívánt epoxigyanta komponensbe. Az *in situ* módszer előnyösebb egy epoxi-funkciós amidoamin felüle-



taktív anyag létrehozására akkor, ha az amidoaminnal reagáltatott epoxigyanta maradéka (hidrofób része) megegyezik a diszpergált tömb epoxigyantával. Az epoxigyanta maradéka (hidrofób része) akkor egyezik meg a tömb epoxigyantával, ha a felületaktív anyag hidrofób részének IR spektruma ugyanaz, mint a tömb gyantáé. Ha a felületaktív anyagot kinyerjük, az aminnak az epoxira vonatkoztatott egyenérték aránya előnyösen 1:30 és 1:6 között van.

Az *in situ* módszerhez az epoxigyantának elegendő mennyiségben kell jelen lennie ahhoz, hogy kiadja a nem reagált epoxigyantát és a felületaktív-anyag adduktumot is. Ezen felül ahhoz, hogy a felületaktív anyagot *in situ* hozzuk létre egy megnövelt epoxigyantában, az amidoamint reakcióval bevihetjük diepoxid gyantáknak, például dihidro-fenolok diglicidil étereinek, és dihidro fenoloknak keverékeibe a növekedési reakció során, vagy reakcióval bevihetők a gyantába a növekedési reakció után. Egy növekedési reakcióban általánosságban a diepoxid gyantát és a dihidro-fenolt reagáltatjuk 7,5:1 és 1,1:1 közti molarányban egy növekedést elősegítő katalizátor jelenlétében, aminek hatására megnövelt epoxigyanta jön létre, amelynek tömege egy epoxi csoportonként 225 és 3500 között van. Tipikusan az epoxigyantára vagy az epoxigyantára és a fenolra együttesen vonatkoztatva az amidoamint 0,1 és 15 tömeg%-nyi mennyiségben alkalmazzuk. Előnyösebb, ha az amidoamint a növekedési reakció után adjuk hozzá akár úgy, hogy elkülönítjük a növekedési reakció termékeit, akár úgy, ahogy vannak.

Az előnyös amidoamint úgy állítjuk elő, hogy egy (IV), (V) vagy (VI) általános képlet szerinti, sav-végcsoportot tartalmazó poli(alkilén-glikolt), ahol R^1 1-15 szénatomot tartalmazó alkil, aril vagy arilalkil csoport, X, Y, n, m és o jelentését fentebb leírtuk, rea-



gáltatunk legalább egy diaminnal úgy, hogy az aminnak a savra vonatkoztatott egyenérték hányada 6:1 és 25:1 között legyen.

Az előnyös amidoamin egy megvalósításában az amidoamin úgy állítjuk elő, hogy egy (VII) általános képlet szerinti, savvégcsoportot tartalmazó polialkilénglikol metilétert, ahol R^1 definíciója megegyezik a fentiekkel, előnyösen metil, k egy 40 és 400 közti pozitív valós szám, reagáltatunk legalább egy diaminnal úgy, hogy az aminnak a savra vonatkoztatott egyenérték hányada 6:1 és 25:1 között legyen.

Előnyös diamin a (VIII) általános képlettel jellemezhető, ahol R^2 definíciója megegyezik a fentiekkel. Megfelelő diaminok lehetnek például *m*-xililén-diamin, 1,3-bisz-aminometil-ciklohexán, 2-metil-1,5-pentándiamin, 1-etil-1,3-propándiamin, etiléndiamin, dietilén-triamin, trietilén-tetramin, polioxi-propiléndiamin, 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexán-diamin, izoforon-diamin, 2,4(6)-toluol-diamin, 1,6-hexán-diamin, és 1,2-diamino-ciklohexán.

A sav végcsoportot tartalmazó polialkilénglikol tartalmú vegyületet egy polietilénglikol monoalkil-éterének vagy egy etilén-oxid és propilén-oxid vagy butilén-oxid "polialkilénglikol" blokk kopolimer monoalkil-éterének oxidációjával állíthatjuk elő, vagy egy polietilénglikol vagy egy etilén-oxid és propilén-oxid vagy butilén-oxid "polialkilénglikol" blokk kopolimer legalább részleges oxidációjával.

Polialkilénglikolok általában egy bizonyos eloszlásban tartalmaznak vegyületeket változó számú oxietilén egységgel (n vagy o) és/vagy oxipropilén vagy oxibutilén egységgel (m). Az idézett egység-szám általában a statisztikai átlaghoz és az eloszlás maximumához legközelebb eső teljes szám. Pozitív valós szám alatt olyan számot



értünk, amely pozitív, és amely magába foglalja az egészeket és azok törtjeit.

A sav végcsoportot tartalmazó polialkilénglikol tartalmú vegyületek előállítására szolgáló eljárás, amely a polialkilénglikolok oxidációjára épül, lehet például (de nem kizárólag) az 5,250,727 és az 5,166,423 számú USA szabadalmakban leírt eljárás. Általában oxigéntartalmú gázt adunk a polialkilénglikolhoz egy szabad gyök (pl. 2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi) és egy szervetlen sav (pl. salétromsav) jelenlétében, hogy karbonsav képződjön, legalább addig, amíg molekulánként egy hidroxil, vagy ha di-sav végződésű poli(alkilénglikolt) kívánunk, amíg lényegében minden alkohol csoport nem oxidálódik karboxil csoporttá. Sav végcsoportot tartalmazó polialkilénglikol tartalmú vegyületet Williamson éter szintézissel is készíthetünk, amelyben egy poli(alkilén-glikolt) reagáltatunk klórecetsavval és/vagy észterekkel egy bázis jelenlétében.

A felületaktív anyag előállításához használható epoxigyanta lehet bármilyen reaktív epoxigyanta, amelynek 1,2-epoxi egyenértéke (funktionalitása) előnyösen, átlagosan, nagyobb molekulánként 0,8 epoxi csoportnál, bizonyos alkalmazásokban előnyösen molekulánként legalább 1,5-től előnyösen 6,5-ig terjedő epoxicsoportot tartalmaz. Az epoxigyanta lehet telített vagy telítetlen, lineáris vagy elágazó, alifás, cikloalifás, aromás vagy heterociklusos és tartalmazhat olyan szubsztituenseket, amelyek lényegében nem befolyásolják a karbonsavval való reakciót. Ilyen szubsztituensek lehetnek például bróm és fluor. Lehetnek monomerek és polimerek, folyadékok vagy szilárdak, de előnyösen folyadékok vagy alacsony olvadáspontú szilárd anyagok szobahőmérsékleten. Megfelelő epoxigyanták lehetnek például glicidil-éterek, amelyeket epiklórhidrin és egy olyan vegyület



reakciójával nyerünk, amely legalább 1,5 aromás hidroxilcsoportot tartalmaz, és a reakciót lúgos reakciókörülmények között végezzük. A találmányban alkalmazható epoxigyantákra példák még monoepoxidok, dihidro-vegyületek diglicidil-éterei, epoxi-novolakok és cikloalifás epoxi vegyületek. Általában az epoxi vegyületek egy bizonyos eloszlásban tartalmazznak vegyületeket, amelyekben az ismétlődési egységek száma változó. Ezen felül az epoxigyanta lehet epoxigyanták egy keveréke is. Az egyik megvalósításban az epoxigyanta tartalmazhat egy monoepoxid-gyantát és di- és/vagy multifunkciós epoxigyantát, előnyösen egy olyan epoxigyantát, amelynek funkcionalitása 0,7 és 1,3 között van és egy olyan epoxigyantát, amelynek a funkcionalitása legalább 1,5, előnyösen legalább 1,7, még előnyösebben 1,8 és 2,5 közötti. A keverék lépcsőzetesen vagy egyidejűleg is hozzáadható az amidoaminhoz vagy elreagáltatható vele.

Előnyös epoxigyanták lehetnek például (nem kizárólagos jelleggel) az (A) általános képlettel jelölt gyanták, ahol R^3 a (IXa), (IXb) vagy (IXc) képletekkel, a (X) képlettel (ahol $u=5-20$) vagy a (XI), (XII), (XIIIa), (XIIIb) általános képlettel jellemezhető, ahol r egy 0 és 6 közti valós szám, R^3 egy lineáris vagy elágazó, 1-22 szénatomos alkilcsoport, egy arilalkilcsoport, egy alkilszilán vagy egy halogénezett aril- vagy alkilcsoport, R^4 egy kétértékű alifás, kétértékű cikloalifás, kétértékű aril vagy kétértékű arilalifás csoport, előnyösen R^4 8-120 szénatomot tartalmaz, R^5 függetlenül egy hidrogén vagy egy 1-10 szénatomos alkilcsoport, R^6 egy kétértékű alifás csoport, amely adott esetben éter vagy észtercsoport(ka)t tartalmaz, vagy R^7 -tel vagy R^8 -cal együtt egy spiro-gyűrűt alkot, amely adott esetben heteroatomokat is tartalmazhat, és R^7 és R^8 függetlenül lehet hidro-



gén, vagy R^7 és R^8 függetlenül R^6 -tal együtt spiro-gyűrűt képezhet, amely adott esetben heteroatomot, például oxigént tartalmaz, előnyösen R^6 1-20 szénatomot tartalmaz. Alifás és cikloalifás alatt olyan vegyületeket is értünk, amelyek főláncukban oxigén és/vagy kénatomokat is tartalmaznak. R^4 például lehet egy kétértékű cikloalifás csoport, amely a (XIa) vagy (XIb) általános képlettel jellemezhető, ahol R^9 és R^{10} egymástól függetlenül alkilén csoportok, vagy egy (XIc) általános képletű kétértékű arilalifás csoport, ahol R^{11} egy alkilén csoport.

Az epoxigyanta előnyösen egy kétfunkciós epoxigyanta, például egy dihidro-fenol diglicidil-étere, egy hidrogénezett dihidro-fenol diglicidil étere, egy alifás glicidil-éter, epoxi-novolak vagy egy cikloalifás epoxi.

Dihidro-fenolok diglicidil-étereit előállíthatjuk például úgy, hogy epihalohidrint reagáltatunk egy dihidro-fenollal egy lúg jelenlétében. Megfelelő dihidro-fenolok lehetnek például: 2,2-bisz(4-hidroxifenil)-propán (biszfenol-A); 2,2-bisz(4-hidroxi-3-terc-butilfenil)-propán; 1,1-bisz(4-hidroxifenil)-etán; 1,1-bisz(4-hidroxifenil)-izobután; bisz(2-hidroxi-1-naftil)-metán; 1,5-dihidroxi-naftalin; 1,1-bisz(4-hidroxi-3-alkilfenil)-etán és hasonló. Megfelelő dihidro-fenolokat kaphatunk fenolnak aldehidekkel, például formaldehiddel való reakciójából (biszfenol-F). Dihidro-fenolok diglicidil étereit között lehetnek a fenti dihidro-fenolok diglicidil étereinek dihidro-fenolokkal, például biszfenol-A-val megnövelt termékei, amint azt a 3,477,990 és 4,734,468 számú USA szabadalmak leírják.

Hidrogénezett dihidro-fenolok diglicidil étereit előállíthatjuk például dihidro-fenolok hidrogénezésével, majd glicilezési reakcióval egy epihalohidrinnel egy Lewis sav katalizátor jelenlétében, majd



ezután képezzük a glicidil étert nátrium-hidroxiddal történő reakcióval. Megfelelő dihidro-fenolokat fentebb soroltunk fel.

Alifás glicidil étereket például epihalohidrin és egy alifás diol reakciójával állíthatunk elő egy Lewis sav katalizátor jelenlétében, majd a halohidrin köztterméket nátriumhidroxiddal történő reakcióval glicidiléterrre konvertáljuk. Előnyös alifás glicidil-éterek lehetnek például a (XIV) és (XV) általános képletű vegyületek, ahol

p 2 és 12 közti egész szám, előnyösen 2 és 6 közötti

q 4 és 24 közti egész szám, előnyösen 4 és 12 közötti.

Megfelelő alifás glicidil-éterek lehetnek például 1,4-butándiol, neopentil-glikol, ciklohexán-dimetanol, hexándiol, poli(propilén-glikol) és hasonló diolok és glikolok diglicidil-étere; és trimetilol-etán és timetilol-propán triglicidil étere.

Megfelelő monoepoxidok lehetnek például fenol, t-butilfenol, krezol, nonilfenol és alifás alkoholok glicidil-étere. Egyéb megfelelő monoepoxidok lehetnek például glicilezett monosavak és alfa-olefinek epoxidált formái és glicidoxi-alkil-alkoxi-szilánok.

Epoxi-novolakokat formaldehid és fenol kondenzációjával állíthatunk elő, amely után egy epihalohidrinrel való glicilezés következik egy lúg jelenlétében. A fenol lehet például fenol, krezol, nonilfenol és t-butilfenol. Előnyös epoxi novolak lehet például a (XII) általános képletű vegyület, ahol R^5 függetlenül egy hidrogén vagy egy 1-10 szénatomos alkilcsoport, r egy 0 és 6 közti valós szám. Epoxi novolakok általában egy bizonyos eloszlásban tartalmaznak vegyületeket különböző számú glicilezett fenoximetilén csoportokkal (r). Az idézett egység-szám a statisztikai átlaghoz és az eloszlás maximumához legközelebb eső szám.



Cikloalifás epoxikat úgy állíthatunk elő, hogy egy cikloalként tartalmazó vegyületet, amely egynél több olefinkötést tartalmaz, peracetsavval epoxidálunk. Az előnyös cikloalifás epoxikra példaként a (XIIIa) és (XIIIb) képletekkel leírható vegyületeket említhetjük, ahol R^6 egy kétértékű alifás csoport, amely adott esetben éter vagy észter csoporto(ka)t tartalmaz, vagy R^7 -tel vagy R^8 -cal együtt egy spirogyűrűt alkot, amely adott esetben heteroatomokat is tartalmazhat, és R^9 és R^{10} függetlenül lehet hidrogén vagy R^7 és R^8 R^6 -tal együtt spirogyűrűt képezhet, amely adott esetben heteroatomot, például oxigént tartalmaz, előnyösen R^6 1-20 szénatomot tartalmaz. Cikloalifás epoxik lehetnek például 3,4-epoxiciklo-hexilmetil-(3,4-epoxi)-ciklohexán karboxilát, dicikloalifás diéter-diepoxi [2-(3,4-epoxi)-ciklohexil-5,5-spiro(3,4-epoxi)-ciklohexán-m-dioxán], bisz(3,4-epoxiciklohexil-metil)-adipát, bisz(3,4-epoxiciklohexil)-adipát és vinilciklohexén-dioxid [4-(1,2-epoxietil)-1,2-epoxiciklohexán]. Cikloalifás epoxi-vegyületek közé tartoznak a B, C, D és E képletekkel jellemezhető vegyületek.

Kereskedelmileg elérhető, előnyös epoxigyanták lehetnek például EPON-gyanták: DPL-862, 828, 826, 825, 1001, 1002, EPONEX gyanta 1510, HELOXY módosító anyagok 32, 62, 63, 64, 65, 67, 68, 71, 107, 116, EPON gyanta DPS155, EPON gyanta HPT 1050 és CARDURA gyanta E-10, amelyek mind elérhetők a Shell cégtől és Union Carbide gyanták ERL-4221, -4289, -4299, -4234 és -4206 (az EPONEX, HELOXY, EPON és CARDURA védett márkanevek).

A hidrofil amidoamint olyan körülmények között hozzuk érintkezésbe a hidrofób epoxigyantával, hogy létrejöjjön a reakció az aminocsoport és az epoxi csoport között, hogy létrejöjjenek az epoxi-funkciós poliéterek.



Az epoxigyanta-komponens lehet bármilyen epoxigyanta, amelynek funkcionalitása nagyobb, mint 0,8 epoxi csoport molekulánként, előnyösen legalább 1,2 epoxi csoport molekulánként, előnyösen legfeljebb 6,5 epoxi csoport molekulánként. Ezek az epoxigyanták tartalmazzák azokat, amelyeket fentebb említettünk a felületaktív anyag elkészítésénél. Megfelelő epoxigyanták lehetnek például glicidil éterek, amelyeket lúgos reakciókörülmények között, epiklórhidrinnek olyan vegyülettel való reakciójával nyerünk, amely átlagosan egynél több hidroxil csoportot tartalmaz. A találmányban a fent említett epoxigyanták mellett használhatunk például olyan epoxigyantákat, mint polikarbonsavak poliglicidil-észterei, glicidilmetakrilát tartalmú akrilgyanta. Polikarbonsavak poliglicidil-észtereit említjük az alábbiakban.

A találmány szerinti, bevonásra használható tipikus vizes diszperzióban az epoxi (b) komponens mennyisége 20 és 75 tömeg% között változik, előnyösen 55 és 65 tömeg% között a teljes diszperzió tömegéhez viszonyítva. Általánosságban a) vizet és b) egy molekulánként legalább 0,8 epoxicsoportot tartalmazó epoxigyantát keverünk össze olyan körülmények között, hogy olaj-a-vízben típusú emulziót kapjunk, c) az epoxigyantára vonatkoztatva legalább 0,1, előnyösen legalább 0,5, még előnyösebben legalább 1 és legfeljebb 20, legelőnyösebben legfeljebb 6 tömegszázaléknyi, fentebb említett epoxi-funkciós amidoamin felületaktív anyag jelenlétében. Egy vagy több epoxi-funkciós amidoamint használhatunk. Adott esetben a felületaktív anyaggal együtt egy másik felületaktív anyagot is használhatunk (ko-tenzid).

A diszperzió előnyösen acetont is tartalmaz. Előnyösebben a diszperzió acetont és legalább egy nem-illékony hidrofób folyékony



gyantát vagy gyanta-módosítót tartalmaz. Az aceton legalább 0,1, előnyösen legalább 0,5, még előnyösebben 1, de legfeljebb 5, előnyösebben legfeljebb 3 %-ban van jelen a teljes vizes diszperzióra vonatkoztatva. A nem illékony folyékony hidrofób gyanta vagy gyanta-módosító legalább 0,1, előnyösen legalább 1 és legfeljebb 10, előnyösen legfeljebb 25% mennyiségben van jelen a b), c) és d)ii) komponensek összes mennyiségére vonatkoztatva.

Úgy találtuk, hogy a találmány eredményeként olyan diszperzió jön létre, amelynek átlagos részecskemérete előnyösen kisebb, mint 2 μm , még előnyösebben kevesebb, mint 1 μm .

A hidrofób folyékony gyanta vagy gyanta-módosító lehet bármilyen nem illékony, hidrofób vegyület, amely folyékony, szobahőmérsékleten önthető akár tiszta állapotban, akár hidrofób, xilolos vagy butanolos oldatban. Egy anyag nem illékony, ha kielégíti az ASTM D 2369-93 vagy ASTM D 3960-93 szerinti definíciókat. Bevonat kompozíció esetében a hidrofób folyékony gyantának vagy gyanta-módosítónak összeférhetőnek (kompatibilisnek) kell lennie (vagyis pl. nem ronthatja a korrózióállóságot vagy a nagy fényességet, stb.) a bevonat kompozícióban használt térhálósítókkal, például amin térhálósítókkal. Előnyös hidrofób folyékony gyanták vagy gyanta-módosítók lehetnek például egy alifás monoglicidil-éter, karbamid-formaldehid gyanta vagy egy alifás monoglicidil-észter. Előnyös hidrofób folyékony gyanta vagy gyanta-módosító lehet például:

HELOXY 7 módosító (8-10 szénatomos alkil glicidil-éter), HELOXY 9 módosító (10-11 szénatomos alkil-glicidiléter), a Shell Chemicals termékei és BEETLE 216-10 gyanta (BEETLE a Cytec Industries Inc.-től származó karbamid-formaldehid tartalmú, nagy szilárd anyag tartalmú oldat márkaneve).



Ezeket a diszperziókat úgy készíthetjük el, hogy hozzáadjuk a felületaktív anyagot és a vizet a diszpergálandó epoxigyantához vagy a felületaktív anyagot *in situ* állítjuk elő, ahogyan fentebb leírtuk. Ezeket a diszperziókat úgy is elkészíthetjük, hogy az epoxigyantát adjuk az amidoamin prekursorhoz és vízhez. A felületaktív anyagot *in situ* is előállíthatjuk oly módon, hogy amidoamin prekuzort adunk az epoxigyantához olyan hőmérsékleten, hogy az amidoamin elreagáljon az epoxigyantával vagy úgy, hogy az amidoamin prekuzort egy két-funkciós epoxigyantához és dihidro-fenolhoz adjuk a növekedési reakció előtt vagy alatt, amint azt fentebb leírtuk.

A találmány szerinti epoxigyanta bevonat kompozíció tartalmazhat egyéb adalékokat, például elasztomereket, stabilizátorokat, töltőanyagokat (extender), lágyítókat, pigmenteket, pigment-pasztákat, antioxidánsokat, szintező és sűrítőanyagokat, habzágátlókat és/vagy együttes oldószereket (ko-szolvenseket), nedvesítő anyagokat, más felületaktív anyagokat (ko-tenzideket), reaktív hígítókat, töltőanyagokat, katalizátorokat és hasonlókat. A vizes diszperzió tartalmazhat egy monoepoxid hígítót reaktív hígítóként.

Előnyös monoepoxid hígítók azok, amelyek vízzel nem elegyedő glicilezett 8-20 szénatomos alifás alkoholt, 1-18 szénatomos alkilfenol-glicidilétert, vagy glicilezett VERSATIC savat (a VERSATIC sav egy védett márkanév) tartalmaznak. A monoepoxid komponens tartalmazhat aliciklusos és aromás szerkezeteket, valamint halogént, ként, foszfort és egyéb ilyen heteroatomokat. Reaktív hígítók lehetnek például epoxidált telítetlen szénhidrogének, például epoxidált decén és ciklohexén; monohidro-alkoholok, például 2-etilhexanol, dodekanol és eikozanol glicidil étere; monokarbonsavak, mint hexánsav glicidil-észterei; glicidaldehid acetáljai és hasonlóak. Az



előnyös reaktív hígító lehet 8-14 szénatomos alifás monohidro-alkoholok glicidil-étere.

Hasznos bevonó kompozíciókat kaphatunk ha összekeverünk egy amin-funkciós epoxigyantát a fentebb említett vizes epoxigyanta diszperzióval.

Az epoxi térhálósító lehet bármilyen térhálósító, amely térhálósítani képes a vizes oldatban diszpergált epoxigyantát. Ezek a térhálósítók általában vízzel kompatibilisek (vagyis hígíthatók és/vagy diszpergálhatók). A diszperziókban használható megfelelő térhálósítók lehetnek olyanok, amelyeket általában használnak epoxigyantákkal kapcsolatban, például alifás, arilalifás és aromás aminok, poliamidok, amidoaminok és epoxi-amin adduktumok. Vízzel való kompatibilitásuk különböző mértékű, a készítésükkor alkalmazott kiindulási anyagoktól függően. Sok esetben arra van szükség, hogy ecetsavval, propionsavval vagy hasonlóval részlegesen ionizáljuk őket ahhoz, hogy elérjük a vízzel való kompatibilitást vagy emulgeálhatóságot.

Ha szobahőmérsékleten vagy alacsonyabb hőmérsékleten akarunk térhálósítani, általában előnyösen 1:0,75-től 1:1,5-ig terjedő epoxid egyenérték: amin hidrogén egyenérték arányt használunk. Megfelelő polialkén-amin térhálósítók azok, amelyek oldhatók vagy diszpergálhatók vízben, és amelyek molekulánként 2-nél több aktív hidrogénatomot tartalmaznak, például dietilénamin, trietilén-tetramin, tetraetilén-pentamin, stb. Egyéb megfelelő térhálósítók lehetnek például 2,2,4- és/vagy 2,4,4-trimetil-hexametilén-diamin, 1,6-hexándiamin, 1-etil-1,3-propándiamin, 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexándiamin, bisz(3-aminopropil)-piperazin, N-aminoetil-piperazin, N,N-bisz(3-aminopropil)-etiléndiamin, 2,4(6)-toluol-diamin és cikloalifás aminok, például 1,2-diamino-ciklohexán, 1,4-diamino-3,6-



dietil-ciklohexán, 1,2-diamino-4-etil-ciklohexán, 1,4-diamino-3,6-dietil-ciklohexán, 1-ciklohexil-3,4-diaminociklohexán, izoforon-diamin, norbornán-diamin, 4,4'-diamino-diciklohexil-metán, 4,4'-diamino-diciklohexil-metán, 4,4'-diamino-diciklohexil-propán, 2,2-bisz(4-aminociklohexil)-propán, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciklohexil-metán, 3-amino-1-ciklohexán-aminopropán, 1,3- és 1,4-bisz(aminometil)-ciklohexán. Arilalifás aminként különösen olyan aminokat alkalmazunk, amelyekben az aminocsoportok az alifás gyökön vannak rajta, amilyen például a p-xililén-diamin vagy ezek hidrogénezett termékei. Az aminokat használhatjuk magukban vagy keverékekben.

Megfelelő amin-epoxi adduktumok például diaminok, mint pl. etilédiamin, dietilén-triamin, trietilén-tetramin, m-xililén-diamin és/vagy bisz(aminometil)-ciklohexán reakciótermékei végcsoportot tartalmazó epoxidokkal, mint amilyenek pl. a fentebb felsorolt polihidro-fenolok poliglicidil-éterei.

Poliamidoamin térhálósítókat kaphatunk pl. poliaminok és polikarbonsavak, pl. dimerizált zsírsavak reakciójával. A fenti poliaminok mellett a 190 és 2000 közti molekulatömegű, vízzeloldható poli(oxipropilén)-diaminok és vízben könnyen oldható térhálósítók, mint amilyeneket pl. a 2,332,177 számú német közzétételi irat és a 0,000,605 számú európai szabadalom leír, ugyancsak használhatók. Előnyösen alkalmazhatunk módosított amin adduktumokat. A bevonat teljes térhálósításához a diszperziókból nyerhető bevonatokat 30 és 120 perc közti ideig felmelegíthetjük magasabb hőmérsékletre, előnyösen 50 °C és 120 °C közé.

Magasabb térhálósítási hőmérsékletet igénylő alkalmazásokhoz aminoplaszt gyantákat használhatunk epoxigyanta térhálósítóként,



amelynek nagy az egyenérték tömege, vagyis nagyobb 700-nál. Általában legalább 5, előnyösen legalább 10 és legfeljebb 40, előnyösen legfeljebb 30 tömeg% aminoplaszt gyantát használunk az epoxigyanta és az aminoplaszt gyanta összes tömegére vonatkoztatva. Megfelelő aminoplaszt gyanták karbamidoknak és melaminoknak aldehidekkel való reakciótermékei időnként egy alkohollal tovább étereztve.

Aminoplaszt gyanta komponensek például karbamid, etilén-karbamid, tiokarbamid, melamin, benzoguanamin és acetoguanamin. Aldehidek lehetnek például formaldehid, acetaldehid és propionaldehid. Az aminoplaszt gyantákat alkalmazhatjuk az alkilol alakban, de előnyösen az éter formában alkalmazzuk, ahol az éterező szer egy monohidro-alkohol, amely 1-8 szénatomot tartalmaz. Megfelelő aminoplaszt gyanták például metilol-karbamid, dimetoxi-metilol-karbamid, butilezett polimer karbamid-formaldehid gyanták, hexametoximetil-melamin, metilezett polimer melamin-formaldehid gyanták és butilezett polimer melamin-formaldehid gyanták.

Kereskedelmileg elérhető, vízzel kompatibilis térhálósítók például az EPI-CURE 8535, 8536, 8537, 8290 és 8292 térhálósítók (a Shell Chemicals Ltd. termékei), ANQUAMINE 401, CASAMID 360 és 362 térhálósítók (Air Products); EPILINK 381 és DP660 térhálósítók (Akzo Chemical Co.), HZ350, 92-113 és 92-116 térhálósítók (Ciba Geigy); BECKOPOX EH659W, EH623W, VEH2133W térhálósítók (Hoechst Celanese) és EPOTUF 37-680 és 37-681 térhálósítók (Reichhold Chemical Co.) (az EPICURE, CASAMID, EPILINK, BECKOPOX és EPOTUF védett márkanevek).

A térhálósítható epoxigyanta kompozíciót 5 °C-tól, előnyösen 20 °C-tól 200 °C-ig, előnyösen 175 °C-ig terjedő hőmérséklettartó-



mányban térhálósíthatjuk annyi ideig, amennyi szükséges az epoxigyanta hatékony térhálósításához.

A találmány szerinti vizes diszperziók és a fent leírt térhálósítók festékek és bevonatok komponenseiként szolgálhatnak olyan szubsztrátumokra, mint például fémek és cement-szerű szerkezetek. Ahhoz, hogy ilyen festékeket és bevonatokat készítsünk, a gyantákat primer, extender és korrózióvédő pigmentekkel keverjük össze és adott esetben adalékokat, például felületaktív anyagokat, habzásgátlókat, reológiai módosító anyagokat és kopásellenes valamint csúsztatószerkeket adunk hozzá. Ezeknek a pigmenteknek és adalékanyagoknak a kiválasztása és mennyisége a festék tervezett alkalmazástól függ és a szakember számára általánosan ismert.

Primer pigmentek lehetnek például rutil titándioxid, például KRONOS 2160 (Kronos, Inc.) és TI-PURE a Du Ponttól, barnássárga (buff) titándioxid, vörös vasoxid, sárga vasoxid és korom. Extender pigment lehet például kalcium-metaszilikát, például 10ES WOLLASTOKUP (NYCO Minerals, Inc.), bárium-szulfát, például SPARMITE (Harcos Pigments, Inc.) és alumínium-szilikát, például ASP 170 (Engelhard Corp.). Korrózió elleni pigmentek lehetnek például kalcium-stroncium foszfoszilikát, például HALOX SW111 (Halox Pigments), cinkionnal módosított alumínium-trifoszfát, például K-WHITE 84 (Tayca Corp.) és bázisos alumínium-cink-foszfát hidrát, például HEUCOPHOS ZPA (Heuco Tech. Ltd.). (A KRONOS, TI-pure, WOLLASTOKUP, NYCO, SAPRMITE, ASP, HALX, K-WHITE, HEUCOPHOS-ZPA védett márkanevek).

További felületaktív anyagokat vihetünk be vízalapú epoxi festékekbe és bevonatokba, hogy javítsuk mind a pigment, mind a szubsztrátum nedvesítését. Az ilyen felületaktív anyagok általában



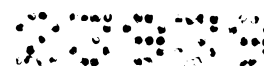
nemionosak, lehetnek például Triton X-100 és triton X-450 (Union Carbide), PLURONIC F-88 (BASF) és SURFYNOL 104 (Air Products and Chemicals) (A TRITON, PLURONIC, SURFYNOL védett márkanevek).

Habzágátlók és habmentesítők elnyomják a habképződést a festék vagy bevonat gyártása során. Használható habmentesítők például DREWPLUS L-475 (Drew Industrial Div.), DE FO PF-4 koncentrátum (Ultra Additives) és BYK 033 (BYK-Chemie), (A DREWPLUS, DE FO-PF és BYK védett márkanevek).

Reológiai adalékokat alkalmazunk, hogy megfelelő alkalmazási tulajdonságokat kapjunk. Három fajta adalék van, amely a kívánt sűrűsödési és nyírási-hígulási jellemzőket biztosítja vizes epoxi bevonatokban; ezek hidroxietil-cellulóz, szerves anyaggal módosított hektorit agyagok és asszociatív sűrítők. NATROSOL 250 MBR és NATROSOL Plus (AQUALON) példák módosított hidroxietil-cellulózra és BENTONE LT (RHEOX, Inc.) képvisel egy Hektorit agyagot. ACRY SOL QR-708 (Rohm and Haas Co.) egy gyakran hasznos asszociatív sűrítő (A NATROSOL, AQUALON, BENTONE, RHEOX, ACRY SOL QR védett márkanevek).

A kopásállóság-javítók és csúsztatók javítják a korai ellenálló képességet a dörzsöléssel szemben valamint a könnyű lábbal való igénybevétellel szemben. E tekintetben poli(dimetil- sziloxánokat) és polietilén viaszokat használunk. Kereskedelmileg elérhető viasz például MICHEM LUBE 182 (MICHELMAN, INC.) (A MICHEM LUBE védett márkanev).

A térhálósítható festék és bevonat kompozíciók a felületre felvihetők ecsettel, szórással vagy hengerekkel.



A találmány szerinti vizes diszperziók használhatók még ragasztók és szál érezőanyagok alkotórészeként.

A következő illusztratív példák leírják a találmány szerinti eljárást, és azokat illusztrációként szánjuk, a találmány nem korlátozódik ezekre.

Az A-N példák a találmány szerinti epoxigyanta diszperziókat mutatják be, amelyek tartalmazzák az epoxi-funkciós amidoamin felületaktív anyagot. A találmány szerinti vizes diszperzió képződését az A-C összehasonlító példákban karboxilezett poli(etilén-glikol)/epoxi adduktumból készült felületaktív anyaggal, a D és E összehasonlító példákban JEFFAMINE-alapú felületaktív anyaggal hasonlítjuk össze (a JEFFAMINE védett márkanév). Az I példa más összehasonlító példákkal együtt festék-formulációkat mutat be a találmány szerinti epoxigyanta diszperziók felhasználásával.

Az EPON 828 gyanta (dihidro-fenol diglicidil-étere 187-188-as epoxi-egyenérték tömeggel), az EPON 1001F gyanta (olyan epoxigyanta, amelyet dihidro-fenol diglicidil éteréből nyerünk biszfenol-A-val növelve, amelynek epoxi-egyenérték tömege 525-550), az EPON 1002 gyanta (olyan epoxigyanta, amelyet dihidro-fenol diglicidil éteréből nyerünk biszfenol-A-val növelve, amelynek epoxi-egyenérték tömege 600-700), a HELOXY 64 módosító (nonilfenol-glicidiléter), a HELOXY 62 módosító (orto-krezol-glicidiléter), a HELOXY 7 módosító (8-10 szénatomos alkil-glicidiléter), a HELOXY 9 módosító (10-11 szénatomos alkil-glicidiléter) vagy epoxi-hígító a Shell Chemical Company-tól származik. A DEN 438 (fenol-novolak glicidiléter, amelynek epoxi egyenérték tömege 176-181) a Dow Chemical Company-tól származik. A poli(etilén-glikol)-monometil éter és poli(etilén-glikol) az Aldrich Chemical Company-tól származik. A



2-metil-1,5-pentadiamin (DYTEX A) a DuPont-tól származik. A m-xililén-diamin a Mitsubishi Gas Chemical Co.-tól származik. (A DYTEX védett márkanév).

Vizsgálati módszerek

I. Viszkozitás A viszkozitásokat a kapott emulziókon vagy diszperziókon egy, a Brookfield Engineering Laboratories-tól származó Brookfield Synchro Lectric viszkoziméterrel határozzuk meg.

II. Részecskeméret Az emulziók és diszperziók részecskenyiségát egy a Brookhaven Instruments Corporation-tól származó Bi-DCP részecskeméret meghatározó műszerrel határozzuk meg (a BROOKHAVEN Bi-DCP védett márkanév). D_n a számátlag-részecskeméret és D_w a tömegátlag részecskeméret. Minden részecskeméret adatot mikronban (μm) adunk meg.

III. Szárazanyag tartalom A termékek szárazanyag tartalmát úgy mértük meg, hogy a termék 0,5 g-os mintáját szétterítettük egy alumíniumfóliára, a bevont fóliát egy mesterségesen szellőztetett szárítószekrénybe helyeztük és 10 percig $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on tartottuk, majd meghatároztuk a film maradék tömegét úgy, hogy a maradék tömeget elosztottuk a teljes tömeggel és szoroztuk 100-zal.

IV. Epoxid egyenérték Az egy epoxidcsoportra jutó tömeget, vagy epoxid-egyenérték tömeget úgy határoztuk meg a termékekre, hogy metilénkloridos azeotrópos desztillációval megszárítottunk egy bemért mintát, majd a maradékot ismert módszerekkel megtitráltunk és a szárazanyag tartalommal korrigálva meghatároztuk a 100%-os szilárdanyag tartalomhoz tartozó epoxid egyenérték tömeget.

V. Ülepedés Az ülepedést gyorsított körülmények között határoztuk meg úgy, hogy egy 4 unciás üvegedényben megfigyeltük a



gyorsított ülepedést az idő függvényében. A mintákat általában 1000 fordulat/perc sebességgel centrifugáltuk.

Felületaktív anyag prekursor előállítása

1. példa

Alfa-(2-karboximetil)-omega-metoxi-poli(oxi-1,2-etándiil)

Egy 3000 ml-s négynekű lombikba, amelyet felszerelünk keverővel, termoelemmel, légbevezető csővel, hűtővel és egy adagolótölcsérrel, 495,6 g (0,099 egyenértéknyi), kb. 5000-es Mn móltömegű poli(etilén-glikol)-monometil étert (Aldrich Chemical Co.), 15,4 g (0,099 egyenértéknyi) 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi szabadgyököt (Aldrich Chemical Co., TEMPO szabadgyök) és 1000 g diklórmétánt teszünk. A keveréket refluxig melegítjük, majd levegőt vezetünk be a keverékbe a légbevezető csövön keresztül. Ezután tömény salétromsavat (15,4 g) adagolunk be 15 perc alatt és a keveréket 19 óráig refluxáltatjuk. Ezután az illékony komponenseket rotációs desztillálóval eltávolítjuk. A maradék hűtéskor megszilárdul. Porrá őröljük, 2-propanollal mossuk és vákuum szárítószekrényben, 40 °C-on tömegállandóságig szárítjuk. NMR analízissel igazoljuk a hidroxilcsoport karboxilcsoporttá való átalakulását. A szilárd anyag savegyenérték tömege 5025.

2. példa

Amidoamin előállítása az 1. példa termékéből

Az 1. példa szerinti karbonsav 750 g-ját 62%-os NV-nél (NV= nonvolatile, nem illékony anyag tartalom) CCl₄-ban feloldjuk 1500 g spektroszkópiailag tisztaságú izopropanolban 43 °C-on. A terméket 23-25 °C-on egy éjszakán át hagyjuk kicsapódni. A csapadékot egy szűrőn összegyűjtjük és 300 g friss, szobahőmérsékletű izopropanollal mossuk. A szűrőpogácsát vákuumszáritóba helyezzük több napig szo-



bahőmérsékleten, amíg állandó tömegű nem lesz (378,4 g). A szárított termék savegyenérték tömege közelítőleg 4696.

Keverővel, vákuummal és nitrogén bevezető csővel ellátott 1 literes lombikba 370 g szárított terméket és 91,3 g DYTEK A-t teszünk. A keveréket 192 °C-ra hevítjük és 3 óra 11 percig refluxáltatjuk. A keveréket 84 °C-ra hűtjük és a DYTEK A feleslegét ledesztilláljuk 5 Hgmm-s vákuumban. A keveréket ezután 200 °C-ra melegítjük és nitrogénnel 3 óra 15 percig átöblítjük. Ekkor az aktív amin nitrogén egyenérték tömege 5642. Ezt a poli(etilén-glikol)-amidoamin terméket használjuk az A példában diszperziók készítéséhez *in situ* reakcióval, epoxigyantákkal, a víz hozzáadása előtt.

3. példa

α -(Karboximetil)- ω -(karboximetil)-poli(oxi-1,2-etándiil) előállítás

Egy 2000 ml-s négynyakú lombikba, amelyet felszerelünk keverővel, termoelemmel, légbevezető csővel, hűtővel és egy adagolótölcsérrel, 500 g (0,125 egyenértéknyi), kb. 8000-es Mn móltömegű poli(etilén-glikolt) (Aldrich Chemical Co.), 19,5 g (0,125 egyenértéknyi) 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi szabadgyököt (Aldrich Chemical Co., TEMPO szabadgyök) és 1000 g diklórmétánt teszünk. A keveréket refluxig melegítjük, majd levegőt vezetünk be a keverékbe a légbevezető csövön keresztül. Ezután tömény salétromsavat (7,8 g) adagolunk be 15 perc alatt és a keveréket 17 óráig refluxáltatjuk. Ezután 550 g 2-propanolt adunk hozzá és a keveréket rövid ideig kevertetjük. Ezután az illékony komponenseket rotációs desztillálóval eltávolítjuk. A maradék (510,9 g) hűtésekor megszilárdul. A szilárd anyagot 2-propanollal mossuk, porrá őröljük, és vákuum szárítószekrényben, 40 °C-on tömegállandóságig szárítjuk (484 g). NMR anali-



zissel igazoljuk a hidroxilcsoport karboxilcsoporttá való teljes átalakulását. A szilárd anyag savegyenérték tömege 4168.

4. példa

Amidoamin előállítása az 3. példa termékéből

Egy 4 l-s gömbfenekű lombikba 300 g, 3. példa szerinti anyag 300 g-ját adjuk (0,1439 egyenérték sav). A lombikot keverővel, hőmérséklet-szabályzóval, desztilláló készülékkel és a folyadékszint alatti gázbevezető csővel látjuk el. A savhoz 83,5 g (2,874 egyenértéknyi amin-hidrogén) DYTEK A amint (2-metil-1,5-pentándiamin) teszünk. A lombik tartalmát 190 °C-on 5 óráig reagáltatjuk, majd a fölösleges amint és az amid-kondenzációs során képződött vizet 4.88 cm-s vákuumban eltávolítjuk. A maradék reagálatlan amint és vizet úgy távolítjuk el, hogy 200 °C-on nitrogénnel 2 óra 35 percen át öblítjük. Az amido-aminezett anyagot ezután alumínium tálkába öntjük és hagyjuk megszilárdulni. A kapott anyagban titrálható nitrogén van, amelynek amin hidrogén egyenérték tömege 2032,5.

5. példa

α -(Karboximetil)- ω -(karboximetroxi)-poli(oxi-1,2-etándiil) előállítása

Az 1. példában leírthoz hasonló eljárással a monometoxi-poli(etilén-glikol) 2000 (Aldrich Chemical Co.) karboxilátját átalakítjuk karboxiláttá 2039-es sav egyenérték tömeggel.

6. példa

Amidoamin előállítása az 5. példa termékéből

A 2. példában leírthoz hasonló eljárással az 5. példa szerinti karboxilát DYTEK A amidoaminját állítjuk elő 2371-es titrálható nitrogén egyenérték tömeggel.

7.példa



Amidoamin előállítása poli(etilén-glikol)4600 karboxilátjának felhasználásával

Egy 4600-as átlag molekulatömegű poli(etilén-glikolt) oxidálunk a megfelelő savvá 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi szabadgyök felhasználásával az 1. példában leírthoz hasonló módon. A kapott anyag savegyenérték tömege 2735. Ezt az anyagot azután sav-egyenértékenként 10 egyenértéknyi primer aminnal amidáljuk DYTEK A amint használva. Ezt az amidoamint izoláljuk; a primer aminok 25%-át CARDURA E-10 epoxi (glicilezett neodekánsav a Shell Chemical Co.-tól) csoporttal látjuk el, majd kb. 65% NV-re hígítjuk ionmentes vízzel.

8. példa

Részlegesen végcsoporttal ellátott amidoamin előállítása

4600 átlagos molekulatömegű poli(etilén-glikolt) oxidálunk a megfelelő savvá 4-hidroxi-2,2,6,6-tertametil-1-piperidiniloxi szabadgyök felhasználásával az 1. példában leírthoz hasonló módon. A kapott anyag savegyenérték tömege 2735. Ezt az anyagot aztán sav-egyenértékenként 10 egyenértéknyi primer aminnal amidáljuk DYTEK A amin felhasználásával. Ezt az amidoamint izoláljuk; a primer aminok 25%-át CARDURA E-10 epoxi csoporttal látjuk el, majd kb. 65% NV-re hígítjuk ionmentes vízzel.

9. példa

Amidoamin előállítása dietilén-triaminból

4600-as átlag molekulatömegű poli(etilén-glikolt) karbonsavformába oxidálunk a fentebbi, 8. példában leírthoz hasonló módon. A savfunkciós kiindulási anyag sav-egyenérték tömege 2847. Ezt az anyagot később 10 mól dietilén-triamin (111-40-0) felhasználásával amidáljuk. A fölösleges amint desztillációval eltávolítjuk és a kapott



amidoamin tömege titrálható nitrogénre vonatkoztatva 2416. Ezt a 65 g amidoamint feloldjuk 35 gramm ionmentes vízben. Ehhez az oldathoz 2,0 g CARDURA E-10 monoepoxidot adunk. A keveréket két napig hagyjuk keveredni, majd felhasználjuk egy epoxi-diszperzió elkészítéséhez.

10. példa

Amidoamin előállítása trietilén-tetraminból

Egy 4600 átlagos molekulatömegű poli(etilén-glikol) (PEG 4600) nátrium-oxalátját elkészítjük oly módon, hogy 230 g PEG4600 és 4,8 g 50%-os vizes NaOH keverékét dehidratáljuk 100 g toluolban. Ezt a nátrium-oxalátot aztán metil-klóracetáttal reagáltatjuk 0,23 g tetrabutyl-ammoniumbromiddal 100 °C-on 3 órán keresztül. A toluolt vákuumban ledesztilláljuk, majd 73 g trietilén-tetramint (112-24-3) adunk hozzá. Ezeket a reaktánsokat 190 °C-on tartjuk 6 óráig és a felesleges amint vákuum alatt 230 °C-on eltávolítjuk. A kapott amidoaminra, titrálható amin nitrogénre vonatkoztatva, 2153-as egyenérték-tömeget mérünk. Ezt a 65 g amidoamint 35 g ionmentes vízben feloldjuk. Ezt a vizes oldatot használjuk egy epoxi-diszperzió elkészítéséhez.

1. összehasonlító példa

Epoxi-funkciós felületaktív anyag előállítása

80,9 g (0,433 egyenérték), a Shell Chemical Co.-tól származó EPON 828 gyantát, 75,38 g (0,015 egyenérték) 1. példa szerinti karbonsavat és 0,16 g etil-trifenil-foszfónium jodidot (ETPPI) reagáltatunk nitrogén alatt 120 °C-on 2,5 óráig, majd a keveréket izoláljuk. A termék epoxi-egyenérték tömegét meghatározva 378-at kapunk.

Felületaktív anyag és vizes diszperzió előállítása

A példa



Keverővel és automatikus hőmérséklet-szabályozással ellátott 2 literes gyanta-lombikba a következőket adjuk, ebben a sorrendben: 90,91 g ARCOSOLV PE (propilén-glikol-monoetiléter az Arco Chemical Co.-tól), 50,47 g EPON 828, 563,75 g lemezes EPON 1001 gyanta és 15,03 g CARDURA E-10 epoxi hígító. Ezt a keveréket lassan 120 °C-ra hevítjük 45 percen át és akkor megindítjuk a keverést. A keveréket hagyjuk 100 °C-ra hűlni. Miután minden EPON 1001 gyanta feloldódott, 40,0 g 2. példa szerinti amidoamint és 26,7 g vizet adunk a keverékhez. Ezután hagyjuk, hogy a keverék 93 °C-ra hűljön 20 percen át. Ekkor 81,6 g ionmentes vizet adunk hozzá 1 perc alatt, miközben a hőmérséklet 87 °C-ra esik. Ennél a pontnál a keverék gyanta-a-vízben emulzióvá alakul (inverzió). A keveréket 12 órán át 65-34 °C-on tartjuk. Ekkor a keveréket ionmentes vízzel 1840 cP viszkozításra hígítjuk 58,8% NV értéknél 1 óra és 40 perc alatt. Ennek a diszperzióknak az átlagos részecskemérete $D_n = 0,741$, $D_w = 1,271 \mu m$.

B példa

Epoxigyanta diszperzió előállítása izolált EPON 828 gyanta és a 2. példa szerint előállított, addicionált felületaktív anyag felhasználásával

A 2. példa szerint karboxilezett metoxi PEG 5000 és DYTEK A-amin addíciójával készült adduktumot adunk EPON 828 gyantához olyan arányban, hogy 5 egyenérték epoxi jusson 1 egyenérték aktív amin hidrogénre.

Ezt a fölös epoxi tartalmú adduktumot használjuk arra, hogy egy epoxi-diszperziót készítsünk úgy, hogy 42,4 g EPON 828 gyanta/DYTEK-A amidoamin adduktum és fölös EPON 828 keveréket adunk hozzá 357,81 g olvasztott biszfenol-A epoxi gyantához, amely-



nek epoxi egyenérték súlya 504. Ehhez a megolvasztott keverékhez 116 °C-on hozzáadunk 32,4 g etilén-glikol-monopropil-éter oldószert. Ehhez az oldathoz 82 °C-on 55,1 g ionmentes vizet adunk 10 perc alatt. Ennek a hozzáadásnak a végén a keverék 70 °C-os lesz és átalakul gyanta-a-vízben emulzióvá (inverzió). Ezt az emulziót 54 percig hagyjuk keveredni, majd 12 perc alatt további 45,8 g vizet adunk hozzá. A keveréket 78 percig hagyjuk keveredni majd hozzáadunk 7,27 g HELOXY 7 monoepoxid hígítót jó keverés mellett. 15 perc után a keveréket hígítjuk 25 perc alatt, először 145,6 g ionmentes vízzel, majd 43,0 g etilén-glikol-monopropil-éterrel. Az emulziót a hozzáadagolások alatt 42 °C-ra hagyjuk hűlni. A keveréket további 15 perc kevertetés után jellemezzük. A kapott emulzió Dn részecskemérete 0,514 µm, a Dw érték 0,653 µm. A viszkozitás 1636 centipoise (mPa.s) 55% NV értéknél, és a szilárd anyag epoxi-egyenérték tömege 487.

C példa

Epoxigyanta diszperzió előállítása "in situ" készített felületaktív anyag adduktum felhasználásával

A 2. példában leírt eljárással készített amidoamin felhasználásával diszperziót készítünk a fent leírt B példához hasonló módon. Egy COWLES típusú keverővel ellátott literes gyanta-lombikba 285,8 g EPON 828 gyantát, és 84,8 g olyan biszfenol-A-t teszünk, amelyet etil-trifenil-foszfónium jodid katalizátorral hozzávetőleg 550-es epoxi-egyenérték tömegre növeltünk. Ehhez a megolvasztott gyantához 32,8 g EASTMAN EP-t (etilén-glikol-monopropil éter az Eastman Chemical Co.-tól) adunk. Ehhez az oldathoz 29,4 g-t adunk az amidoaminból. Miután hagyjuk, hogy az amidoamin reagáljon az epoxival, 125,2 g ionmentes vizet adunk hozzá 132 perc alatt, miköz-



ben a keveréket 68 °C-ra hagyjuk hűlni jó keverés közben. Ennél a pontnál a gyanta olaj-a-vízben típusú emulziót képez. A keverékhez ekkor hozzáadunk 13,0 g EPON 828 gyantát és 7,27 g HELOXY 7 módosítót hígítóként. Az emulziót gondosan kevertetjük 36 percig. A keveréket ekkor 128,4 g ionmentes vízzel és 42,6 g EASTMAN EP-vel hígítjuk, miközben a keveréket 42 perc alatt 48 °C-ra hagyjuk hűlni.

A kapott diszperzió részecskemérete $D_n = 0,395 \mu\text{m}$ és $D_w = 0,572 \mu\text{m}$. A keverék viszkozitása további vízzel 50,7% NV-re beállítva 15260 centipoise.

D példa

Epoxigyanta diszperzió előállítása "in situ" készített addicionált felületaktív anyag felhasználásával

A fenti, 2. példa szerinti amidoamin felhasználásával, a C példában leírthoz hasonló módon, minden komponensre ugyanazt a tömeget használva diszperziót készítünk azzal a különbséggel, hogy az amidoamint az EPON 828 gyantával és a biszfenol-A-val együtt adjuk be a polimerizáció során. Miután a cél egyenérték-tömeget elérjük, a keveréket Eastman EP-vel és megfelelő mennyiségű vízzel hígítjuk, hogy emulziót képezzünk. Akkor ugyanannyi HELOXY 7 módosítót adunk hozzá hígítóként, majd a keveréket tovább hígítjuk EASTMAN EP-vel és ionmentes vízzel, hogy ugyanazt az összetételt érjük el, mint a C példában. Ennek a diszperzió részecskemérete $D_n = 0,405 \mu\text{m}$ és $D_w = 0,623 \mu\text{m}$. A diszperzió viszkozitása 12320 centipoise (mPa.s) ha további vízzel 52,0 %-ra állítjuk be.

E példa

Epoxigyanta emulzió előállítása monoepoxid és a 2. példa szerinti, addicionált felületaktív anyag felhasználásával



A 2. példa szerinti eljárással előállított amidoaminból 150 g-hoz 18,1 g HELOXY 64 módosítót adunk, amely nonil-fenol glicidil éter. Ezeket az anyagokat 120 °C-on egy óráig addicionáltatjuk.

Ugyanazzal a módszerrel, mint amit a B példában leírtunk, diszperziót készítünk ennek a felületaktív anyagnak a felhasználásával, a poli(etilén-glikol) felületaktív anyag ugyanolyan koncentrációját alkalmazva, mint a B példában. A kapott emulzió részecskemérete $D_n = 0,698 \mu\text{m}$ és $D_w = 0,974 \mu\text{m}$. A viszkozitása 54,7 % NV-nél 508 centipoise.

F példa

Epoxigyanta diszperzió előállítása multifunkciós epoxid és az A példa szerint előállított addicionált felületaktív anyag felhasználásával

Diszpergált DEN 438-at (glicilezett fenol novolak a Dow Chemical Co.-tól) felületaktív anyaggá alakítunk a B példában leírt felületaktív anyag előállítás ismétlésével. 503,08 g DEN 438 gyantát és 18,52 g EPON 1002 gyantát együtt megömlesztünk egy 2 literes gyanta-lombikban. Ehhez a keverékhez hozzáadunk 65,97 g-t a felületaktív anyagból. Az anyagot 139 °C-ra melegítjük, majd 125 °C-ra hűtjük, ahol 108 perc alatt 126 g ionmentes vizet adunk hozzá, miközben a keverék hőmérsékletét 68 °C-ig hagyjuk hűlni. Amikor a keverék hőmérséklete eléri a 68 °C-ot, a keverék gyanta-a-vízben emulzióvá alakul (inverzió). Miközben a keverék 25 °C-ra hűl, 63.6% NV-re hígítjuk további ionmentes víz hozzáadásával, jó keveredés fenntartása mellett. Az emulzió részecskemérete $D_n = 0,523 \mu\text{m}$ és $D_w = 0,716 \mu\text{m}$. Az epoxi-egyenérték tömeg 195 a nem illékony gyantatömegre vonatkoztatva és a viszkozitás 14380 centipoise (mPa.s). Az emulzió kitűnő hő-öregedési stabilitást mutat a technika



állításának megfelelő, hasonló novolak epoxikhoz képest, amelyek az 4,122,067 számú USA szabadalom 12., igénypontjában leírt (7. példa) felületaktív anyagokat alkalmazzák. Az 5,118,729 számú USA szabadalom 5. példájában leírt, DEN438 alapú diszperzióhoz képest az F példa szerinti diszperzió kevesebb, mint fele annyi felületaktív anyagot tartalmaz, mégis hasonló részecskemérettel rendelkezik.

G példa

Epoxigyanta előállítása a 4. példa szerinti felületaktív anyag hozzáadásával egy epoxi oldathoz

Az A példában leírt elrendezést használva gyantát készítünk 294,3 g EPON 828 gyantából, 85,85 g biszfenol-A-ból és 0,22 g etil-trifenil-foszfónium jodid katalizátorból. Miután ezt az epoxit 463 egyenértékig polimerizáljuk, a 4. példa szerinti diamido-amin felületaktív anyagból 25,06 g-ot adunk hozzá 120 °C-on, közvetlenül aztán, hogy 57,24 g EASTMAN EP glikol-étert adtunk hozzá a keverékhez. A keveréket hagyjuk lehűlni 73 °C-ra, majd 3 óra és 20 perc alatt 185,4 g ionmentes vizet adunk hozzá. A keveréket hagyjuk 58 °C-ra hűlni, ahol az gyanta-a-vízben emulzióvá alakul (inverzió). A keveréket ekkor egy éjszakára elzárjuk. Másnap reggel a keveréket 76 °C-ra melegítjük jó keverés mellett és 75,8 g további ionmentes vizet adunk hozzá. Ezután 7,36 g HELOXY 7 epoxi-hígítót adunk hozzá. Ezen a hőmérsékleten a keverék meglehetősen híg, és gyorsan 19,08 g EASTMAN EP-t keverünk hozzá. A keveréket tovább hígítjuk, hogy 45% nem illékony tartalmú emulziót kapjunk, amely szobahőmérsékleten nem folyékony. Ennek az emulziónak a részecskemérete $D_n = 0,744 \mu\text{m}$ és $D_w = 1,032 \mu\text{m}$.

H példa



Epoxigyanta diszperzió előállítása izolált EPON 828/4. példa szerinti addicionált felületaktív anyag felhasználásával

1 literes lombikba 200 g, 4. példa szerinti amidoamint és 91,8 g EPON 828 gyantát adunk. Hagyjuk ezeket az anyagokat reagálni, miközben jó keverés mellett, nitrogén atmoszférában 110 °C-ra melegítjük őket. Miután a keveréket 4,5 óráig 110 °C-on tartottuk, az epoxid-egyenérték tömeget meghatározva 720-at kapunk.

A B példához hasonló módon egy epoxi emulziót készítünk egy megnövelt epoxigyantából. Ennek a gyantának az összetétele 821,8 g EPON 828 gyanta, 85,85 g biszfenol A, 0,21 g ETPPI, 37,5 g fenti felületaktív anyag, 76,33 g EASTMAN EP glikol-éter, 7,36 g HELOXY 7 hígító és 336,1 g ionmentes víz. Gyanta-a-vízben emulzió képződik 67% NV-nél és 72 °C-on. 50% nem illékony anyag tartalomnál ez az emulzió túl sűrű ahhoz, hogy önthető legyen. A kapott részecskeméret $D_n = 0,391 \mu m$ és $D_w = 0,985 \mu m$.

I példa

Epoxigyanta diszperzió előállítása izolált EPON 828 gyanta/ 6. példa szerinti felületaktív anyag felhasználásával

Ugyanazon berendezés és ugyanazon tömegek felhasználásával epoxi diszperziót készítünk az A példában leírthoz hasonló módon. Ebben a diszperzióban a 6. példa szerinti amidoamint (karboxilezett metoxi PEG2000-nek a DYTEK A diamido aminja) használunk, ugyanazokkal a tömegekkel, mint az A példában. Ez a diszperzió 53 °C-on alakul át (invertálódik), miután 152 g ionmentes vizet adunk hozzá. A keveréket inverzió után körülbelül két óráig kevertetjük 53-54 °C-on, utána az átlagos részecskeméret $D_n = 0,577 \mu m$ és $D_w = 0,742 \mu m$. A keveréket ezután további ionmentes vízzel 12500 cP (mPa.s) viszkozításúra hígítjuk 57,9% NV koncentrációra.



J példa

*Epoxigyanta diszperzió előállítása a 8. példában leírt
addicionált felületaktív anyag felhasználásával*

Egy 4 l-s gyanta-lombikban egy biszfenol-A epoxi polimert állítunk elő és diszpergálunk a következő módon:

1095,34 g EPON 828 gyantát (folyékony epoxigyanta) összekeverünk 404,66 g Biszfenol A-val és 0,53 g etil-trifenil-foszfónium jodid katalizátorral. Ezt a keveréket megközelítőleg 650-es epoxi-egyenérték tömegig polimerizáljuk. Ezt az epoxi polimert 210,58 g EPON 828 gyantával, 28,95 g CARDURA E-10-zel és 52,50 g ARCOSOLV PE glikoléterrel keverjük össze (az ARCOSOLV védett márkanév). Ezt a keveréket hagyjuk kb. 100 °C-ra lehűlni, majd 26,25 g acetont adunk hozzá. Akkor 121,74 g, 8. példa szerinti felületaktív anyag oldatot adunk hozzá és hagyjuk, hogy 100 °C-on 1,5 óráig reagáljon az epoxi polimerrel. Ezt a felületaktív anyagot tartalmazó epoxi polimert diszpergáljuk úgy, hogy 225 g ionmentes vizet adunk hozzá. A polimert mérsékelt keverés közben emulgeáljuk. Miután körülbelül egy óráig kevertetjük 70-80 °C-on, a polimer emulzió homogénné válik. Az emulziót ekkor 875 g vízzel, 10 g acetonnal és 5,66 g, a 8. példában leírt felületaktív anyag oldattal hígítjuk. A kapott epoxi diszperzió a következő mért tulajdonságokkal rendelkezik: 1) % NV 56,4, 2) epoxi-egyenérték tömeg 915, 3) Brookfield viszkozitás 3600 centipoise (mPa.s) és a mért átlagos Dn részecskeméret 0,499 µm.

K példa

*Epoxi diszperzió előállítása a 9. példában leírt (DETA
amidoamin) adicionált felületaktív anyag felhasználásával*

360,66 g EPON 1001 gyantát oldunk fel 55,77 g ARCOSOLV PE-ben 100 °C-on. Ehhez az oldathoz adunk 35,7 g, 9. példa szerinti

vizes oldatot. Miután 40 percig hagyjuk a 9. példa szerinti oldatot összekeveredni az epoxi oldattal 101-93 °C-on, az epoxi-felületaktív anyag oldatot diszpergáljuk oly módon, hogy 4 perc alatt 47,34 g ionmentes vizet adunk hozzá; hagyjuk, hogy a keverék 65 °C-ra hűljön, majd 1 óra 35 perces jó keverés mellett 45 g ionmentes vizet adunk hozzá. Eddigre a keverék gyanta-a-vízben diszperzióvá válik. A keveréket még egy óráig 63-66 °C-on kevertetjük és akkor 7,43 g CARDURA E-10-et keverünk a diszperzióhoz. Miután még egy óráig kevertetjük, a keveréket további 165 g ionmentes víz hozzáadásával hígítjuk. A kapott stabil diszperzió átlagos részecskemérete $D_n = 0,526 \mu\text{m}$ és $D_w = 0,746 \mu\text{m}$. A diszperzió NV% értéke 54,0, szobahőmérsékletű viszkozitása 16720 centipoise (mPa.s) és a gyanta mért epoxi egyenérték tömege 564.

L példa

Epoxi diszperzió előállítása karboxilezett PEG4600 TETA amidoaminjának felhasználásával

Ugyanolyan módon, ahogy a DETA felületaktív anyagot az I példában felhasználtuk, 36,05 g, 10. példa szerinti TETA oldatot használunk arra, hogy 360,66 g EPON 1001F gyantát diszpergáljunk 55,77 g ARCOSOLV PE-ben. A kapott epoxi diszperzió átlagos részecskemérete $D_n = 1,68 \mu\text{m}$ és $D_w = 2,08 \mu\text{m}$. A szobahőmérsékletű viszkozitás 18200 centipoise (mPa.s) 48,1 % NV értéknél. A gyanta mért epoxi egyenérték tömege 585.

M példa

Epoxigyanta diszperzió előállítása a 8. példa szerinti addicionált felületaktív anyag felhasználásával

Egy 3 literes gyanta-lombikba 532,76 g EPON 828 gyantát, 196,82 g biszfenol A-t és 0,27 g etil-trifenil-foszfónium jodidot te-

szünk. Ezt a katalizált epoxit addig növesztjük 170-191 °C-on, amíg 675-ös epoxi-egyenérték tömeget nem kapunk. Ezt a keveréket hagyjuk 149 °C-ra hűlni, és a következőket adjuk hozzá, ebben a sorrendben: 80,53 g EPON 828 gyantát, 24,55 g ACROSOLV PM glikolétert és 89,12 g, a 8. példában leírt felületaktív anyag oldatot. Az oldatkeveréket 2 óra alatt hagyjuk 104 °C-ra hűlni, majd jó keverés mellett, 10 perc alatt 110,19 g ionmentes vizet adunk hozzá. Ekkor a keveréket további 30 percig kevertetjük, miközben a hőmérséklet 90 °C-ra csökken. Ezalatt a gyanta emulgeálódik a vizes folytonos fázisban. További 10 perces keverés után az emulzió részecskeméretét COULTER LS230-as részecskeátmérő berendezéssel megmérjük. Ennél a pontnál a felületátlag részecskeméret 1,016 μm úgy, hogy 90% kisebb 2,502 μm -nél és 99% 4,753 μm -nél. Ehhez az emulzióhoz 16,35 g HELOXY 9 folyékony epoxi-hígítót és 27,76 g acetont adunk 10 perc alatt, 76-84 °C-on. A részecskeméretet 25 perccel a hozzáadás után megmérjük és a felületátlag részecskeméret 0,621 μm úgy, hogy 90% kisebb 1,332 μm -nél és 99% 2,529 μm -nél. Miután a keveréket (a HELOXY 9/aceton hozzáadása után) 55 percig kevertetjük 76-81 °C-on, a felületátlag részecskeméret 0,526 μm úgy, hogy 90% kisebb 0,923 μm -nél és 99% 2,234 μm -nél. A keveréket ekkor további 475 g ionmentes vízzel hígítjuk, miközben hagyjuk, hogy a hőmérséklet 85 °C-ra csökkenjen. A keverék végső tulajdonságait 25 °C-on mérjük, miután egy 80-as szítaszámú (80 mesh) poliészter szűrőn átszűrtük. A mért értékek 42000 cP (mPa.s) viszkozitás, 57,4% NV és a felületátlag részecskeméret 0,411 μm úgy, hogy 90% kisebb 0,572 μm -nél és 99% 0,865 μm -nél.

N példa



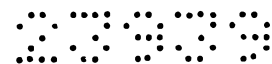
*Epoxigyanta diszperzió előállítása a 8. példában leírt
addicionált felületaktív anyag felhasználásával*

Az M példában leírt kompozíciót léptéknöveléssel 11 gallonra bővítjük, ugyanazt a találmány szerinti eljárást alkalmazva. A részecskeméret gyorsan csökken a HELOXY 9 folyékony epoxi hígító és az aceton hozzáadása után (N-1), az inverzió után 17 órával a részecskeméret eléri a 0,73 mikront 22 órán belül (?) és (N-2) 22 órával az inverzió után a 0,52 mikront. A részecskeméretet egy COULTER LS230 részecskeméret meghatározó berendezéssel mérjük.

A összehasonlító példa

Emulzió elkészítése

262,6 g (1,405 egyenérték) EPON 828 gyantát, 81,6 g (0,716 egyenérték) biszfenol A-t és 0,2 g etil-trifenil-foszfónium jodidot teszünk egy 1 literes gyanta-üstbe. Az üstöt nitrogénnel öblítjük, majd annak tartalmát 101 °C-ra melegítjük és ott tartjuk, amíg oldat nem képződik. A tartalmat lassan 170 °C-ra melegítjük és ott tartjuk, amíg el nem érjük az 510-es epoxi-egyenérték tömeget. A keveréket 75 °C-ra hűtjük, ami alatt 51 g EASTMAN EP-t adunk hozzá. Amikor a hőmérséklet eléri a 75 °C-ot, 55,6 g, az 1. összehasonlító példában előállított felületaktív anyagot adunk hozzá. Ezután megkezdjük 98,4 g ionmentes víz hozzáadását és a keveréket addig hagyjuk hűlni, amíg a keverék át nem alakult (invertálódott) víz-az-olajban típusú keverékből olaj-a-vízben típusúvá. Az invertálódott keveréket 60 °C-on tartjuk 1,5 óráig, majd 7,27 g HELOXY 7 hígítót adunk hozzá. Ezután 24,4 g EASTMAN EP-t és 147,6 g ionmentes vizet adunk hozzá. Az emulziót ekkor izoláljuk és a következő jellemzőket mérjük rajta: viszkozitás 1700 cP (mPa.s); %-os szárazanyag tartalom 56,7; epoxi-egyenérték tömeg 482 és számátlag részecskeméret 0,89 mikron.



B összehasonlító példa

Epoxi emulzió előállítása az "in situ" módszerrel

283,9 g (1,52 egyenérték) EPON 828 gyantát és 36,0 g (0,0076 egyenérték) oxidált poli(etilén-glikol) metilétert (molekulatömeg 5000), amelyet az 1. példa szerinti eljárással állítunk elő, egy 1 literes gyanta-üstbe teszünk és vákuum alatt 43 percre 90 °C-ra melegítjük. Ezután 80,1 g (0,703 egyenérték) biszfenol A-t és 0,27 g etil-trifenil-foszfónium jodidot adunk hozzá. A keveréket lassan felmelegítjük 183 °C-os csúcshőmérsékletre, ahol a keverék epoxi-egyenérték tömege 497. Miközben 75 °C-ra hűtjük, 51 g EASTMAN EP-t adunk hozzá, majd 98,4 g ionmentes vizet adunk lassan hozzá és hagyjuk tovább hűlni. Annak ellenére, hogy 50 °C-ig hűtjük, az inverzió nem következik be, ezért még 13,8 g vizet adunk hozzá, majd a keveréket ismét 69 °C-ra melegítjük. Még 8,0 g vizet adunk hozzá, ekkor megtörténik a fázisinverzió. Miután 50 percig 48-70 °C-on kevertetjük, újabb 8,0 g vizet adunk hozzá, ezt követően 7,27 g HELOXY 7 hígítót, 24,4 g EASTMAN EP-t és 118,1 g vizet.

A végterméken a következő tulajdonságokat mérhetjük: viszkozitás 67600 cP (mPa.s); %-os szilárd anyag tartalom 57; epoxi-egyenérték tömeg 480 és számátlag részecskeméret 0,80 mikron.

C összehasonlító példa

Összehasonlításként keveréket állítunk elő az 1. példa szerinti termékből és EPON 828 gyantából 4/96 tömeg/tömeg arányban, amely azonban nem képez emulziót, ha a következőképpen kezeljük. A keverés megszüntetése után a vizes és a szerves fázis szétválk. Az 1. példa szerinti terméket tartalmazó keveréket rövid ideig 60 °C-ra melegítjük, hogy befolyásoljuk az elegyíthetőséget, majd szobahőmérsékletre hűtjük. DISPERMAT keverőt használva (a DISPERMAT



a BYK GARDNER Inc. védett márkaneve) 2000 fordulat/perc sebességgel kevertetjük, miközben lassan vizet adunk hozzá, amíg sor nem kerül az inverzióra. Ezután gyorsan további vizet adunk hozzá, hogy beállítsuk a 60%-os szilárd anyag tartalmat. A keverés megszüntetése után a vizes és szerves fázisok szétválnak.

D összehasonlító példa

Epoxi diszperzió a teljes nem illékony tartalomra vonatkoztatott 6% JEFFAMINE ED2001-gyel

Egy keverővel, nitrogén bevezetéssel, vákuummal és reflux hűtővel felszerelt 1 literes gyanta-lombikba 294,25 g EPON 828 gyantát (1,565 egyenérték), 81,75 g biszfenol A-t (0,717 egyenérték) és etil-trifenil-foszfónium jodid katalizátort teszünk. A keveréket 445-ös epoxi egyenérték tömegig polimerizáljuk majd 168 °C-ról 126 °C-ra hagyjuk hűlni. Ekkor 24,0 g JEFFAMINE ED-2001-et (Texaco Chemical Co.) adunk a keverékhez és egy óráig 119-132 °C-on tartjuk. Ekkor 50,98 g etilén-glikol-monopropil étert adunk a keverékhez és jó keverés mellett 68 °C-ra hagyjuk hűlni. 1 óra 20 perc alatt 112,4 g ionmentes vizet adunk a keverékhez. A keverék hőmérséklete 51 °C. A keveréket 31 °C-ra kell hűteni ahhoz, hogy kiváltsuk a keverék inverzióját gyanta-a-vízben diszperzióvá. Miközben a keveréket hagyjuk 55 °C-ra melegedni, 7,27 HELOXY 7 epoxi hígítót teszünk hozzá és két óráig kevertetjük. Ekkor 134,2 g ionmentes víz és 24,4 g etilén-glikol-monopropil éter oldatát adjuk hozzá, hogy a diszperziót 120 cP (mPa.s) viszkozításúra hígítsuk. A mért % NV érték 56,6%, és az átlagos részecskeméret $D_n = 0,984 \mu m$ és $D_w = 1,484 \mu m$. Kismértékű ülepedés figyelhető meg ennél a diszperziónál egy hónapos szobahőmérsékletű tárolás után.

E összehasonlító példa



Epoxi diszperzió előállítása JEFFAMINE M2070-epoxi addukt felületaktív anyag alkalmazásával

A JEFFAMINE M2070 - EPON 828 gyanta adduktumot úgy készítjük, hogy a JEFFAMINE M2070 (Texaco Chemical Co.) 0,145 egyenértékét 110 °C-on 3 óráig reagáltatjuk 1,452 egyenérték EPON 828 gyantával. A B és H példákban leírthoz nagyon hasonló módon polimerizálunk 253,7 g EPON 828 gyantát, 78,9 g biszfenol A-t és 0,20 g ETPPI katalizátort és 67,4 g JEFFAMINE M2070-EPON 828 gyanta felületaktív anyagot adunk hozzá azelőtt, hogy 51,6 g etilénlikol-monopropil éterrel hígítanánk. Ahhoz, hogy invertált gyanta-a-vízben diszperzió jöjjön létre 75 °C-on, 228,3 g ionmentes vízre van szükség. 7,27 g Heloxy 7 hígítót adunk a rendszerhez. A keveréket még további 2 óráig kevertetjük, de az átlagos részecske-méret 5 mikronnál nagyobb marad.

1. Táblázat
Az epoxigyanta diszperziók tulajdonságai

Diszperziók	Viszkozitás (mPa.s)	%NV	Dn (µm)	Dw (µm)
A példa	18400	58,8	0,741	1,271
B példa	1636	55,0	0,514	0,653
C példa	15620	50,7	0,395	0,572
D példa	12320	52,0	0,405	0,623
E példa	508	54,7	0,698	0,974
G példa	>100000	<45,0	0,744	1,032
H példa	>100000	50,0	0,319	0,985
I példa	12500	57,9	0,577	0,742
J példa	3600	56,4	0,499	0,685
K példa	16720	54,0	0,526	0,746
L példa	18200	48,1	1,68	2,08
M példa	42000	57,4	0,357	0,44
N-2 példa	15320	53,8	0,523	0,684



Összehasonlító A példa	1700	56,7	0,89	1,64
Összehasonlító B példa	67600	57	0,802	1,08
Összehasonlító C példa	--	--	>5	--
Összehasonlító D példa	120	56,6	0,984	1,484

Festék előállítása

I példa és összehasonlító példák

két komponensű festék-formulációk

Az EPI-REZ 3520 gyanta/EPI-CURE 8536 térhálósító festéket úgy készítjük, ahogy azt a Shell Chemical Company 1805 számú kiindulási festék-formulációra vonatkozó (standard közlemény SC:1893-94) leírja, ahol a titándioxidot a térhálósítóban diszpergáljuk. Az EPI-REZ 5522 gyanta/EPI-CURE 8290 térhálósító festéket úgy készítjük, ahogy azt a Shell Chemical Company 1804 számú kiindulási festék-formulációra vonatkozó (standard közlemény SC:1892-94) leírja, ahol a pigmentet a térhálósítóban diszpergáljuk. A B példában leírt epoxi-gyanta diszperziót alkalmazó festékeket ugyanazon általános útmutatások alapján készítjük azzal a különbséggel, hogy az 1804 típus-formulációban ARCOSLV PnP glikol-étert (1-etoxi-2-propanol az ARCO Chemical Co.-tól) használunk a CYCLO SO1 63 helyett, (a CYCLO védett márkanév) és nem adunk hozzá még Eastman EP-t. Nem adunk kenőanyagot a festékekhez, csak 0,5% FC431-et (a 3M-től) adunk a festékekhez folyásmódosító anyagként.

Amikor a B példa szerinti diszperziót formuláljuk 1:1 pigment/kötőanyag arányban (R-960 a Du Ponttól) titándioxid festékké, az hasonlóan, vagy jobban viselkedik, mint az EPI-REZ 3520 alapú



diszperzió metil-etil-keton állóság szempontjából és jobb, mint az EPI-REZ 5522 alapú diszperzió százalékos fényesség szempontjából. A festék-tulajdonságokat a 2. táblázat foglalja össze.

Az N-2 példában bemutatott epoxi-diszperzióra és az E térhálósítóra épülő fehér zománc-festék tulajdonságokat úgy kapjuk, hogy a térhálósítóba diszpergáljuk a titándioxidot, amelyhez ecetsavat, pigment-nedvesítőt és habzásgátlót adunk. Az ecetsavat olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy 0,12 egyenérték ecetsavat adunk a térhálósító teljes titrálható nitrogénjének egyenértékére. Ebben a festékben a pigmentnek a kötőanyaghoz viszonyított aránya 0,7: 1,0, a VOC (illékony szerves anyag tartalom) 1,2 font/gallon (amely acetontól és dipropilén-glikol - normál butiléterből áll 1:1 arányban, valamint az N-2 példa szerinti epoxi diszperzióval a festékben már bevitt VOC-ból); az epoxi-egyenértéknek az amin nitrogénre vonatkozó keverési aránya 1,1 - 1,0.

Az E térhálósító olyan térhálósító diszperzió, amelyet az alábbiakban írunk le:

Részletes eljárás:

Egy 4 nyakú, gömbfenekű lombikot felszerelünk egy vízcsapdával ellátott visszafolyó hűtővel, nitrogén bevezetéssel, gyantaoldat adagolóval és amin adagolóval. A lombikot nitrogénnel öblítjük.

Az amint (468,72 g trietilén-tetramin) bejuttatjuk a reaktorba és 93 °C-ra melegítjük. 93 °C-on megkezdjük az EPON 1001-X-75 gyanta (670 g) mért adagolását az aminhoz olyan sebességgel, hogy a reakciókeverék hőmérséklete ne haladja meg a 121 °C-ot.

A beadagolás befejezése után a keveréket további 60 percig 93 °C-on tartjuk. A fölösleges amint és xilolt kb. 140 °C hőmérsékleten ledesztilláljuk kb. 1,5 Hgmm nyomáson. A reakciótermék aminszáma



kb. 300 mg KOH/g. Ezután a reakciókeveréket 121 °C-ra hűtjük és 80,63 g sav-végződésű polialkilénglikol felületaktív anyagot adunk a lombikhoz (szilárd formában), ami kb. 3,2% végső felületaktív anyag mennyiséget jelent a szilárd gyanta tömegére vonatkoztatva, és 2 órára kb. 200 °C-ra melegítjük. A reakciókeverék savszámát 2 órás reakció után mérjük és 2 mg KOH/g-t mérünk, ami azt jelzi, hogy a reakció végbement.

Ezután a reakciókeveréket 93 °C-ra hűtjük, ezután 176,5 g HELOXY 62 módosítót adunk a reakcióedénybe, ami kb. 1 epoxi-egyenértéket jelent az amin-adduktum primer aminjára vonatkoztatva, olyan sebességgel, hogy a maximális hőmérséklet ne haladja meg a 121 °C-ot. A beadagolás befejezése után a reakciót 60 percig 93 °C-on tartjuk. A reakciókeveréket hagyjuk kb. 78 °C-ra lehűlni. Vízet adagolunk cseppenként, amíg a reakciókeverék nem invertálódik víz-az-olajban típusú emulzióból olaj-a-vízben típusúvá. További vizet adunk hozzá, amíg 882,37 g teljes mennyiséget nem kapunk, ami 45% végső szilárd anyag tartalomnak felel meg. Az átlagos részecskeméret 0,5 µm.

A 2. táblázat is mutatja, hogy az N-2 példa és egy térhálósító diszperzió alkalmazásával kitűnő festék védelmi tulajdonságok alakulnak ki a találmánynak megfelelően.

2. táblázat

MPEG5000/DYTEK A amido-amin alapú epoxigyanta diszperziók felhasználásával készült festék diszperziók viselkedése

Epoxi	Térhálósító	Száradási idő	szobahőmérsékletű keményedés	60°-os fényesség	Ceruza keménység	MEK D. dörzsölés
A ^a	C ^a	1 óra	7 nap	100	F	24
B példa	C	1 óra	7 nap	100	F	30



B ^a	D ^a	1 óra	7 nap	88	H	71
B példa	D	0,5 óra	7 nap	96	F	54
N-2 péld- da	E	0,5 óra	5 nap	95	F	60

^aA. EPI-REZ 3520 gyanta (biszfenol-A diglicidil éterének egy vizes epoxigyanta diszperziója, epoxi egyenérték tömeg 535) a Shell Chemical Co.-tól

B: EPI-REZ 5522 gyanta (biszfenol-A diglicidil éterének egy vizes módosított epoxigyanta diszperziója, epoxi egyenérték tömeg 625) a Shell Chemical Co.-tól.

C: EPI-CURE 8536 térhálósító (alifás amidoamin térhálósító, amelynek amin hidrogén egyenérték tömege 324) a Shell Chemical Co.-tól.

D: EPI-CURE 8290 térhálósító (aminnal addicionált novolak térhálósító, amelynek amin hidrogén egyenérték tömege 163) a Shell Chemical Co.-tól.

Szál írezőanyag előállítása

II példa

Írezőanyag formuláció

Egy 1 literes gyanta-lombikba, amelyet változtatható fordulatszámú Cowles típusú keverővel látunk el, 248,6 g EPON 828 gyantát, 94,4 g biszfenol A-t és 0,21 g etil-trifenil-foszfónium jodidot teszünk. A gyantát 693-as epoxi-egyenérték tömegig növeljük 170 °C-on. A keveréket ekkor 106 °C-ra hűtjük és a B példában leírt, epoxi-funkciós izolált felületaktív anyag (egy mól DYTEK A/5000-es móltömegű karboxilezett poli(etilén-glikol) és 5 mól EPON 828 adduktuma) 45,0 g-ját adjuk hozzá. Ezt a keveréket hagyjuk 86 °C-ra hűtjük és 97 g ionmentes vizet adunk hozzá 53 perc alatt, miközben a



keverék 77 °C-ra hűl. A keverőt 200 fordulat/percre állítva a keverékből gyanta-a-vízben emulzió keletkezik közvetlenül azelőtt, hogy elérjük a 80% nem illékony anyag tartalmat. A rendszert hagyjuk keveredni 75 percig, majd 10 perc alatt 75% nem illékony anyag tartalomig hígítjuk ionmentes vízzel, miközben a keveréket 77 °C-on, 400 fordulat/perc sebességgel kevertetjük. A keverékhez ekkor 12,0 g CYMEL 300 melamint adunk (a CYMEL a CYTEC Industries védett márkaneve). Ezt az anyagot 13 perc alatt adjuk hozzá, miközben a keveréket folyamatosan 400 fordulat/perc sebességgel kevertetjük és 77-78 °C-on tartjuk. Ezt a keveréket aztán 137,2 g ionmentes vízzel hígítjuk, miközben a keveréket 400 fordulat/perc sebességű kevertetés mellett 52 °C-ra hagyjuk hűlni.

A kapott diszperzió részecskemérete $D_n = 0,964 \mu\text{m}$ és $D_w = 1,317 \mu\text{m}$. A kapott nem illékony anyag tartalom 59,0% és a Brookfield 6 viszkozitás 50 fordulat/percnél 9320 cP (mPa.s). Ennek a diszperziónak jó a tárolhatósága. 7 hónap után a viszkozitás 10220 cP (mPa.s) és a mérhető epoxi egyenérték 693 és a nem illékony anyag tartalom csak 0,5%-kal nő. 10 hét után 120 °F (49 °C)-on a viszkozitás 4800 cp (mPa.s), a mérhető epoxi egyenérték tömeg 883 és a nem illékony anyag mennyiség 1,4%-kal nő.

Ez a példa mutatja a találmány hasznosságát vizes alapú epoxigyanták készítésénél, hőre térhálósodó szál érzőanyag vagy ragasztó formulációkba, amelyeket tipikusan 200 és 400 °F (93-204 °C) közötti hőmérsékleten, 0,1-3,0% imidazol vagy dicián-diamid katalizátor vagy térhálósító jelenlétében térhálósítunk.



Szabadalmi igénypontok

1. Vizes diszperzió, amely a következőket tartalmazza:

a) víz;

b) legalább egy epoxigyanta, amelynek funkcionalitása nagyobb, mint 0,8 epoxid csoport molekulánként;

c) az epoxigyanta tömegére vonatkoztatott 0,1 és 20 tömeg% közti mennyiségben legalább egy epoxi funkciós felületaktív anyag, amelyet (I), (II) vagy (III) általános képlettel jellemezhető amidoamin - ahol R^1 egy alkil, aril vagy arilalkil csoport vagy azok keveréke 1-15 szénatommal, R^2 alifás, cikloalifás vagy aromás csoport 2-18 szénatommal, amely adott esetben nem reaktív oxigént vagy legfeljebb átlagosan négy szekunder és/vagy tercier nitrogénatomot tartalmaz szerkezetenként a főláncban, X és Y függetlenül hidrogén, metil- vagy etilcsoport azzal a megkötéssel, hogy ha X metil vagy etil, akkor Y hidrogén vagy ha Y metil vagy etil, akkor X hidrogén, és $n+m+o$ egy 40 és 400 közötti valós szám, és $n+o$ olyan valós szám, hogy elegendő mennyiség legyen a gyanta emulgeálásához és ahol (I) és (II) tömegaránya 100:0 és 0:100 közötti, és (I) és (III) tömegaránya 100:0 és 0:100 közötti és (II) és (III) tömegaránya 100:0 és 0:100 közötti - és legalább egy epoxigyanta reakciójával nyerünk, amelynek funkcionalitása legalább molekulánként 0,8 epoxicsoporttól legalább 1:2-es amin:epoxi egyenérték hányadig terjed.

2. Az 1. igénypont szerinti vizes diszperzió, ahol az (I) általános képletben m egy 0 és 70 közötti valós szám és n és o függetlenül egy 5 és 395 közötti valós szám, a (II) általános



képletben m egy 0 és 70 közötti valós szám, n egy 0 és 395 közötti valós szám és o egy 0 és 400 közötti valós szám, vagy a (III) általános képletben m egy 0 és 70 közötti valós szám, n egy 0 és 395 közötti valós szám és o egy 0 és 400 közötti valós szám.

3. Az 1. igénypont szerinti vizes diszperzió, ahol legalább egy epoxi-funkciós felületaktív anyagot úgy állítunk elő, hogy reagáltatunk (I) és (II) általános képlet szerinti amidoamint, ahol (I) és (II) tömegaránya 20:80 és 80:20 közötti és legalább egy epoxigyantát, vagy ahol legalább egy epoxi-funkciós felületaktív anyagot úgy állítunk elő, hogy reagáltatunk (I) és (III) általános képlet szerinti amidoamint, ahol (I) és (III) tömegaránya 20:80 és 80:20 közötti és legalább egy epoxigyantát, vagy ahol legalább egy epoxi-funkciós felületaktív anyagot úgy állítunk elő, hogy reagáltatunk (II) és (III) általános képlet szerinti amidoamint, ahol (II) és (III) tömegaránya 20:80 és 80:20 közötti és legalább egy epoxigyantát.

4. Az 1. igénypont szerinti vizes diszperzió, ahol legalább egy epoxi-funkciós felületaktív anyagot úgy állítunk elő, hogy reagáltatunk (I), (II) és (III) általános képlet szerinti amidoamint, ahol (I) 4 és 98 tömeg% közti mennyiségben, (II) 1 és 95 tömeg% közti mennyiségben, és (III) 1 és 95 tömeg% közti mennyiségben szerepel, és legalább egy epoxigyantát.

5. Az 1.-4. igénypontok bármelyike szerinti vizes diszperzió, ahol legalább egy epoxi-funkciós felületaktív anyagot úgy állítunk elő, hogy reagáltatunk egy (I) általános képlet szerinti amidoamint, vagy egy (II) általános képlet szerinti amidoamint



vagy egy (III) képlet szerinti amidoamint, ahol mindegyik képletben $m=0$, és legalább egy epoxigyantát.

6. Az 1.-5. igénypontok bármelyike szerinti vizes diszperzió, ahol a (III) általános képlet szerinti amidoamint úgy állítjuk elő, hogy reagáltatunk egy (VII) általános képletű savvégződésű polialkilénglikol tartalmú vegyületet - ahol R^1 egy alkil, aril vagy arilaklil csoport 1-15 szénatommal, k egy 40 és 400 közötti pozitív való szám - legalább egy diaminnal úgy, hogy az amin:sav egyenérték arány 6:1 és 25:1 között legyen.

7. 2. igénypont szerinti vizes diszperzió, ahol a diamin a (VIII) általános képlettel jellemezhető, ahol R^2 alifás, cikloalifás, vagy aromás csoport 2-18 szénatommal, amely adott esetben nem reaktív oxigént vagy legfeljebb molekulánként átlagosan négy szekunder és/vagy tercier nitrogénatomot tartalmaz a főláncban.

8. Térhálósítható epoxigyanta kompozíció, amely tartalmazza az 1.-7. igénypontok bármelyike szerinti vizes diszperziót és egy vízzel kompatibilis térhálósítót az epoxigyanta számára.

9. Térhálósítható epoxigyanta kompozíció amely tartalmazza a vizes diszperziót, ahol a legalább egy epoxi-funkciós felületaktív anyag (II) és (III) általános képlet szerinti amidoamin, ahol (II) és (III) tömegaránya 20:80 és 80:20 között van, és legalább egy epoxigyanta reagáltatásával van előállítva, és egy vízzel kompatibilis térhálósítót az epoxigyanta számára.

10. 8. vagy 9. igénypontok szerinti, térhálósított kompozíció.

11. Az 1. igénypont szerinti vizes diszperzió, ahol a c) szerinti epoxigyanta egy epoxigyanta-keveréket tartalmaz, amely-



nek funkcionalitása 0,8 és 0,3 között van, és egy epoxigyanta funkcionalitása legalább 1,7.

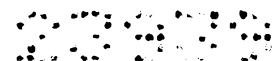
12. Vizes diszperzió, amely a következőket tartalmazza:

a) víz;

b) legalább egy epoxigyanta, amelynek funkcionalitása nagyobb, mint 0,8 epoxi csoport molekulánként;

c) a b) komponensből való epoxigyanta és az epoxigyanta tömegére vonatkoztatva 0,1 -15 tömeg%-nyi amidoamin - ahol az amidoamin az (I), (II) vagy (III) általános képlettel írható le, ahol R^1 egy alkil, aril vagy arilalkil csoport vagy azok keveréke 1-15 szénatommal, R^2 alifás, cikloalifás vagy aromás csoport 2-18 szénatommal, amely adott esetben nem reaktív oxigént vagy legfeljebb átlagosan négy szekunder és/vagy tercier nitrogénatomot tartalmaz szerkezetenként a főláncban, X és Y függetlenül hidrogén, metil- vagy etilcsoport azzal a megkötéssel, hogy ha X metil vagy etil, akkor Y hidrogén vagy ha Y metil vagy etil, akkor X hidrogén, és $n+m+o$ egy 40 és 400 közötti valós szám, és $n+o$ olyan valós szám, hogy elegendő mennyiség legyen a gyanta emulgeálásához és ahol (I) és (II) tömegaránya 100:0 és 0:100 közötti, és (I) és (III) tömegaránya 100:0 és 0:100 közötti és (II) és (III) tömegaránya 100:0 és 0:100 közötti - és legalább egy epoxigyanta reakcióterméke, amelynek funkcionalitása legalább molekulánként 0,8 epoxicsoporthól legalább 1:2-es amin:epoxi egyenérték hányadig terjed.

13. Eljárás egy vizes diszperzió előállítására, amely szerint olaj-a-vízben típusú emulzió előállításához megfelelő körülmények között összekeverünk a) vizet, b) egy molekulánként 1,0 epoxidcsoportnál nagyobb funkcionalitású epoxigyantát c) egy az epoxigyanta tömegére vonatkoztatott 1-20 tömeg%-nyi, le-



galább egy epoxi-funkciós felületaktív anyag jelenlétében, amelyet egy (I), (II) vagy (III) általános képlettel jellemezhető amidoamin - ahol R^1 egy alkil, aril vagy arilalkil csoport vagy azok keveréke 1-15 szénatommal, R^2 alifás, cikloalifás vagy aromás csoport 2-18 szénatommal, amely adott esetben nem reaktív oxigént vagy legfeljebb átlagosan négy szekunder és/vagy tercier nitrogénatomot tartalmaz szerkezetenként a főláncban, X és Y függetlenül hidrogén, metil- vagy etilcsoport azzal a megkötéssel, hogy ha X metil vagy etil, akkor Y hidrogén vagy ha Y metil vagy etil, akkor X hidrogén, és $n+m+o$ egy 40 és 400 közötti valós szám, és $n+o$ olyan valós szám, hogy elegendő mennyiség legyen a gyanta emulgeálásához és ahol (I) és (II) tömegaránya 100:0 és 0:100 közötti, és (I) és (III) tömegaránya 100:0 és 0:100 közötti és (II) és (III) tömegaránya 100:0 és 0:100 közötti - és legalább egy epoxigyanta reakciójával nyerünk, amelynek funkcionalitása legalább molekulánként 0,8 epoxicsoporttól legalább 1:2-es amin:epoxi egyenérték hányadig terjed.

14. Epoxi-funkciós kompozíció, amelyet úgy állítunk elő, hogy egy (I), (II) vagy (III) általános képlettel jellemezhető amidoamint reagáltatunk - ahol R^1 egy alkil, aril vagy arilalkil csoport vagy azok keveréke 1-15 szénatommal, R^2 alifás, cikloalifás vagy aromás csoport 2-18 szénatommal, amely adott esetben nem reaktív oxigént vagy legfeljebb átlagosan négy szekunder és/vagy tercier nitrogénatomot tartalmaz szerkezetenként a főláncban, X és Y függetlenül hidrogén, metil- vagy etilcsoport azzal a megkötéssel, hogy ha X metil vagy etil, akkor Y hidrogén vagy ha Y metil vagy etil, akkor X hidrogén, és $n+m+o$ egy 40 és 400 közötti valós szám, és $n+o$ olyan valós szám, hogy



elegendő mennyiség legyen a gyanta emulgeálásához és ahol az (I), (II) és (III) amidoamin szerkezetek közül (I) 4-98 tömeg%-ban, (II) 1-95 tömeg%-ban, (III) 1-95 tömeg%-ban van jelen - legalább egy epoxigyantával, amelynek funkcionalitása legalább molekulánként 0,8 epoxicsoporttól legalább 1:2-es amin:epoxi egyenérték hányadig terjed.

15. Az 1.-7. igénypontok bármelyike szerinti vizes diszperzió, amely tartalmaz még (d) egy oldószert, amely i) acetont tartalmaz.

16. A 15. igénypont szerinti vizes diszperzió, ahol az aceton a teljes vizes diszperzió tömegére vonatkoztatva 0,5-5 tömeg%-ban van jelen.

17. A 15. igénypont szerinti vizes diszperzió, ahol az oldószert tartalmaz továbbá ii) egy nem illékony hidrofób folyékony gyantát vagy gyantamódosítót.

18. A 17. igénypont szerinti vizes diszperzió, ahol a nem illékony hidrofób gyantamódosító a b), c) és d)ii) komponensek össztömegére vonatkoztatva 1-10 tömeg%-nyi mennyiségben van jelen.

19. A 18. igénypont szerinti diszperzió, ahol a nem illékony hidrofób folyékony gyanta vagy gyantamódosító egy alifás monoglicidiléter karbamid formaldehid gyanta vagy egy alifás monoglicidil észter.

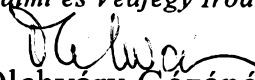
2001 DEC. 12 

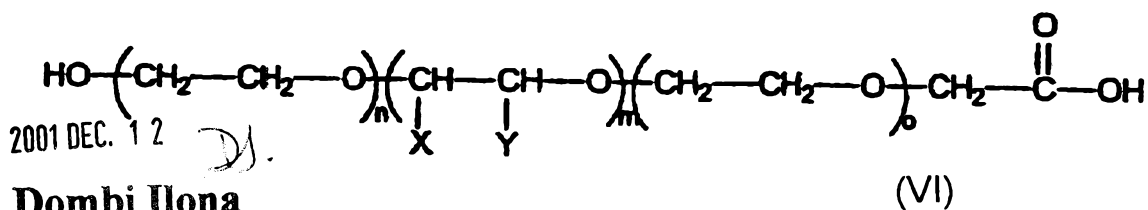
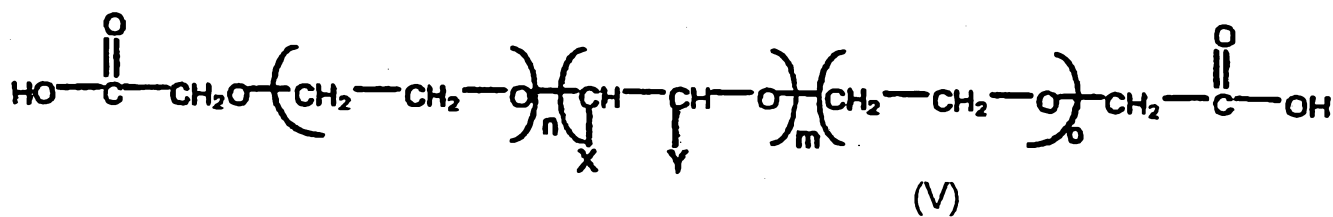
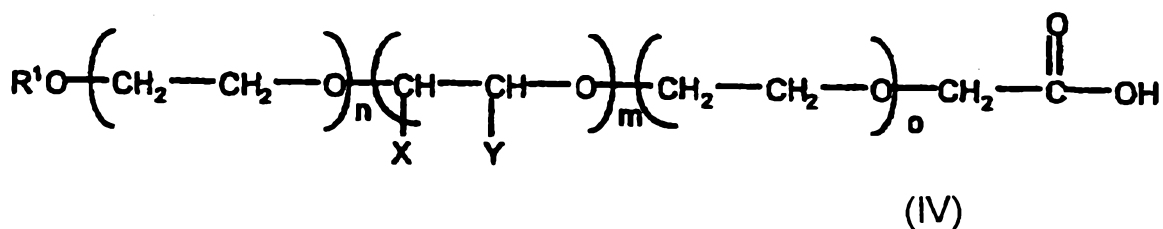
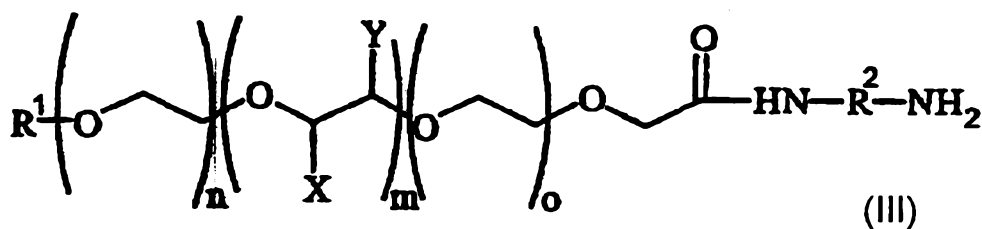
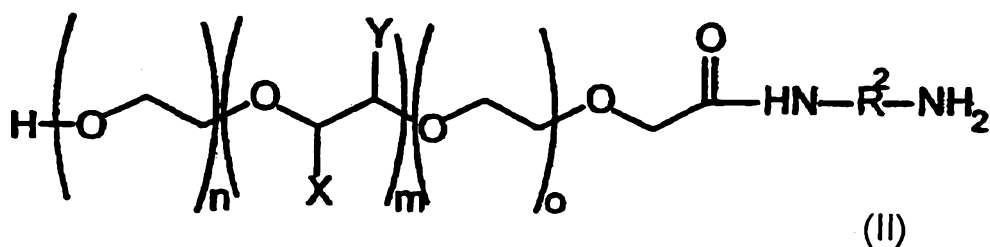
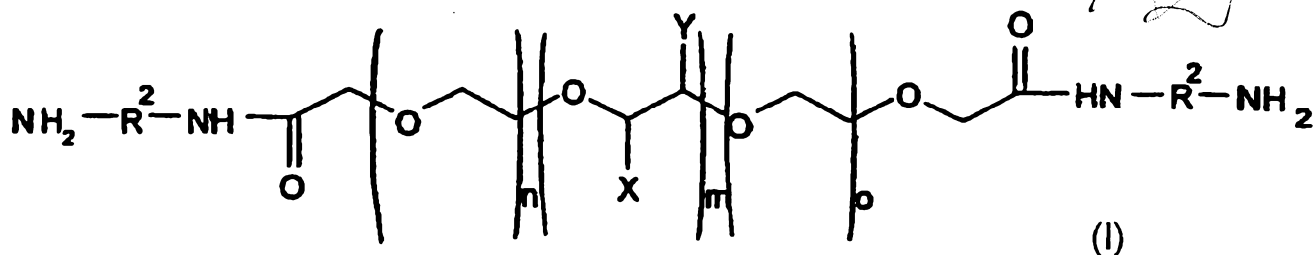
Dombi Ilona

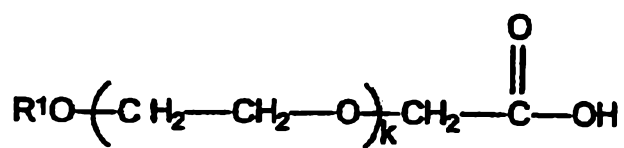
A meghatalmazott:

DANUBIA

Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.


Olchváry Gézané
szabadalmi ügyvivő





(VII)



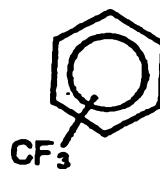
(VIII)



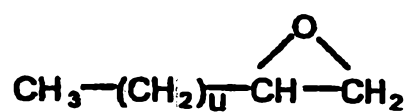
(IXa)



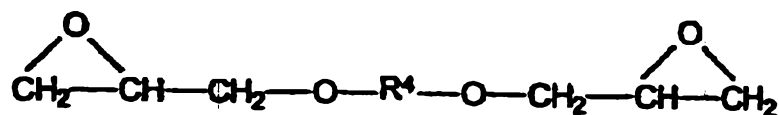
(IXb)



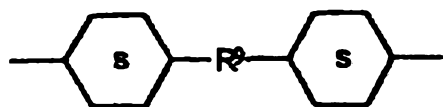
(IXc)



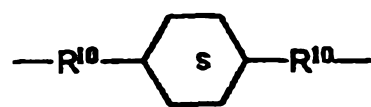
(X)



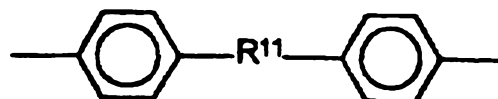
(XI)



(Xla)



(Xlb)



(Xlc)

