



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 20 249 T2** 2006.01.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 214 369 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 20 249.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/24136**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 959 788.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/018096**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.09.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **15.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.06.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **18.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08J 3/05** (2006.01)

C08L 79/02 (2006.01)

C08G 73/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

389509 03.09.1999 US

(73) Patentinhaber:

Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:

König & Köster Patentanwälte, 80469 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

SCHMIDT, C., Dale, Midland, US

(54) Bezeichnung: **WÄSSRIGE LÖSUNG ODER DISPERSION EINES POLYETHERAMINSALZES**

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

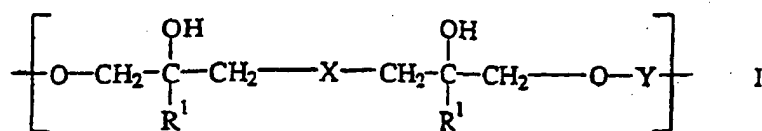
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Bei Papierverpackungsanwendungen ist es wünschenswert, Sperrschichten gegen Wasser, Sauerstoff und Kohlendioxid bereitzustellen. Die Benetzbarkeit einer Papieroberfläche kann mit Hilfe von Leimungsmitteln vermindert werden, während Gassperrschichten durch Beschichten des Papiers mit einem durchgehenden Film aus einem geeigneten Material gebildet werden können. Beispiele für solche sperrschichtproduzierenden Filme sind Paraffinwachs, Polyethylen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und Poly(vinylidenchlorid) (PVDC). Davon hat PVDC die besten Eigenschaften im Sinne einer Wasser-, Dampf- und Sauerstoffundurchlässigkeit. Im Gegensatz zu anderen Materialien mit einer hohen Sauerstoffundurchlässigkeit ist PVDC darüber hinaus fast unempfindlich gegen Wasser. Wegen seines hohen Chlorgehalts neigt PVDC jedoch dazu, Produktionseinrichtungen zu korrodieren, was die Herstellungskosten erhöht.

[0002] Es wäre auf diesem Gebiet ein Vorteil, einen chlorfreien selbstdispergierenden Latex oder eine solche Lösung bereitzustellen, mit dem/der eine Beschichtung hergestellt werden kann, die wirksam ist als Sperrschicht gegen kleine Moleküle. Ferner wäre es von Vorteil, wenn die Sperrschichteigenschaften durch Kontakt mit Wasser nicht nachteilig beeinflusst würden. Es wäre wünschenswert, wenn die Beschichtung ohne die Hilfe eines zusätzlichen Klebstoffs an einem Substrat haften würde. Schließlich wäre es bei einigen Anwendungen wünschenswert, daß diese Beschichtung biologisch abbaubar ist, damit das Produkt nach seiner Verwendung kompostiert werden kann.

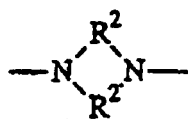
[0003] Bei der vorliegenden Erfindung handelt es sich um eine stabile wäßrige Dispersion oder Lösung eines sauren Salzes eines Polyetheramins mit Struktureinheiten, die repräsentiert werden durch die folgende Formel:



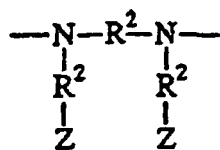
wo R^1 bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl ist; Y ist vorwiegend eine Hydrocarbylengruppe; und X ist



oder

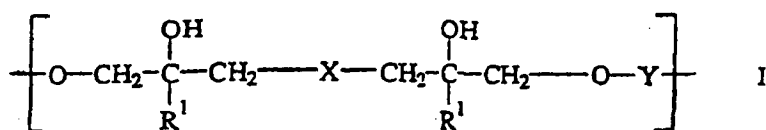


oder



wo R^2 bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander C_2 - C_{20} -Hydrocarbylen ist; Z ist bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander H, Alkylamido, Hydroxyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Aryloxy, Arylcarbonyl, Halogen oder Cyan.

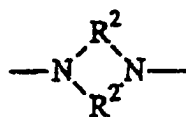
[0004] In einer weiteren Ausgestaltung handelt es sich bei der vorliegenden Erfindung um ein Verfahren zur Herstellung einer stabilen wäßrigen Dispersion oder Lösung eines sauren Salzes eines Polyetheramins, bei dem das Polyetheramin mit Wasser und einer Säure unter solchen Bedingungen in Kontakt gebracht wird, daß sich die stabile wäßrige Dispersion oder Lösung bildet, wobei das Polyetheramin Struktureinheiten aufweist, die repräsentiert werden durch die folgende Formel:



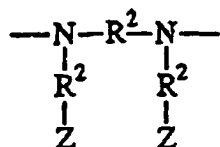
wo R^1 bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{12} -Alkyl ist; und X ist



oder



oder



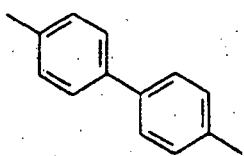
wobei R^2 bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander C_2 - C_{20} -Hydrocarbylen ist; Z ist bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander H, Alkylamido, Hydroxyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Aryloxy, Arylcarbonyl, Halogen oder Cyan; und Y ist vorwiegend eine Hydrocarbylengruppe.

[0005] Die Lösung oder stabile Dispersion des sauren Salzes des Polyetheramins kann ohne weiteres auf viele verschiedene Oberflächen aufgebracht werden, um ihnen eine dünnere und gleichmäßigere Sperrschicht zu verleihen als im allgemeinen mit einer extrudierten Folie möglich ist. Die aus der Lösung oder Dispersion gebildeten Beschichtungen haben im allgemeinen bessere physikalische Eigenschaften, weil ein zusätzlicher oberflächenaktiver Stoff fehlt, der die Unversehrtheit der Beschichtung beeinträchtigen könnte.

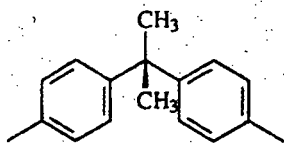
[0006] Das saure Salz des Polyetheramins kann hergestellt werden, indem man das durch Formel I repräsentierte Polyetheramin unter solchen Bedingungen mit einer Säure in Kontakt bringt, daß das Polyetheramin wenigstens teilweise neutralisiert wird. Mit Bezug auf Formel I ist X vorzugsweise



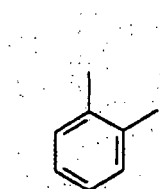
R^1 ist vorzugsweise H oder Methyl; R^2 ist vorzugsweise verzweigtes oder lineares C_2 - C_6 -Alkyl, mehr bevorzugt Ethylen; und Z ist vorzugsweise Hydroxyl. Y ist vorzugsweise eine zweiwertige aromatische Einheit wie zum Beispiel:



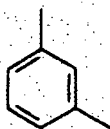
4,4'-Bisphenylen



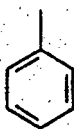
4,4'-Isopropylidendiphenylen



1,2-Phenylen



1,3-Phenylen



1,4-Phenylen

[0007] Das durch Formel I repräsentierte Polyetheramin kann hergestellt werden, indem man einen oder mehrere der Diglycidylether eines zweiwertigen Phenols mit einem Amin mit zwei Wasserstoffatomen unter Bedingungen in Kontakt bringt, die ausreichen, damit die Amingruppen mit Epoxygruppen reagieren, um ein Polymergerüst mit Aminverknüpfungen, Etherverknüpfungen und Hydroxylseitengruppen zu bilden. Beispiele für Diglycidylether von zweiwertigen Phenolen umfassen die Diglycidylether von Bishydroxyphenylpropanen, von 4,4'-Dihydroxybiphenyl, von Resorcin, von Catechin und von Hydrochinon, und Kombinationen davon. Bevorzugte Diglycidylether von zweiwertigen Phenolen sind die Diglycidylether von Resorcin und von Bisphenol A und Kombinationen davon. Das Amin ist vorzugsweise ein Monoalkanolamin, mehr bevorzugt Monoethanolamin. Viele dieser Polyetheramine werden beschrieben in dem US-Patent Nr. 5,275,853. Sie können auch hergestellt werden, indem man einen Diglycidylether oder ein Epihalogenhydrin mit einem difunktionel(en) Amin in Kontakt bringt.

[0008] Das teilweise Neutralisieren wird bevorzugt. Vorzugsweise sind nicht weniger als etwa 20 Prozent, mehr bevorzugt nicht weniger als etwa 30 Prozent und am meisten bevorzugt nicht weniger als etwa 40 Prozent der Stickstoffatome in dem Polyetheramin protoniert; vorzugsweise sind nicht mehr als etwa 80 Prozent, mehr bevorzugt nicht mehr als etwa 70 Prozent und am meisten bevorzugt nicht mehr als etwa 60 Prozent der Stickstoffatome in dem Polyetheramin protoniert. Vorzugsweise wird das Polyetheramin bei einer Temperatur von nicht weniger als etwa 70°C, mehr bevorzugt nicht weniger als etwa 90°C und am meisten bevorzugt nicht weniger als etwa 110°C und vorzugsweise nicht mehr als etwa 200°C und mehr bevorzugt nicht mehr als etwa 150°C mit Wasser und Säure in Kontakt gebracht. Ein Hochdruckreaktor wie zum Beispiel ein PARR-Reaktor kann praktischerweise für die Durchführung der Reaktion, vor allem unter den am meisten bevorzugten Bedingungen, verwendet werden.

[0009] Die Säure kann eine protische oder aprotische Säure sein, ist aber vorzugsweise eine protische Säure. Beispiele für geeignete protische Säuren umfassen Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Flußsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Toluolsulfonsäure, Kohlensäure, Kohlendioxid, Fumarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Zitronensäure.

[0010] Überraschenderweise wurde entdeckt, daß eine selbstdispergierende stabile wäßrige Dispersion, nicht nur eine wäßrige Suspension, des Polyetheramins unter den hierin beschriebenen Bedingungen hergestellt werden kann. Infolgedessen kann eine wasserhaltige Dispersion, die frei bzw. im wesentlichen frei ist von jeglichem organischem Lösungsmittel oder zusätzlichem oberflächenaktivem Stoff, auf die Oberfläche eines Substrats aufgebracht werden, um eine Beschichtung zu bilden.

[0011] Die wäßrige Dispersion oder Lösung des Polyetheraminsalzes eignet sich als Beschichtung für Substrate wie zum Beispiel Holz, Metall, Keramik, Glas, sonstige Polymere, Papier, Pappe, Stoff, gewebte Fasern, Faservliesbahnen, synthetische Fasern und Kohlefasern. Die wäßrige Dispersion oder Lösung eignet sich auch als Film, Schaumstoff, Bindemittel, Klebstoff, Leimungsmittel, Laminat, Formkörper, extrudierter Gegenstand, biegsamer oder starrer Behälter oder als Verpackungsmaterial.

[0012] Die folgenden Beispiele dienen lediglich der Veranschaulichung und sollen den Umfang dieser Erfindung nicht einschränken.

Beispiele 1–5

Herstellung von Lösungen oder Dispersionen eines Polyetheramins unter Verwendung eines Diglycidylethers von Bisphenol A

[0013] Ein Polyetheraminpolymer wird hergestellt durch Umsetzen eines Diglycidylethers von Bisphenol A (Harz DERT™ 332, ein Warenzeichen der Dow Chemical Company) mit Monoethanolamin in einem Molverhältnis von 1:1 gemäß dem US-Patent Nr. 5,275,853, Spalte 11, Zeilen 29–40.

[0014] Polymerpellets, Wasser und Säure werden in ein PARR-Gefäß gegeben. Das Gefäß wird verschlossen und dann unter kontinuierlichem Mischen über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten auf die eingestellte Temperatur erwärmt. Die Temperatur wird weitere 30 Minuten gehalten, und der Reaktor wird dann auf etwa Raumtemperatur abkühlen gelassen (was etwa 1 Stunde dauert). Tabelle 1 zeigt die eingestellte Temperatur, die Art der Säure, den Schmelzindex (MI) des Harzes, die Gewichtsprozent des Polyetheramins (PEA, bezogen auf das Gewicht von Wasser, Säure und Polyetheramin), die Gewichtsprozent der Säure (bezogen auf das Gewicht von Polyetheramin), den pH-Wert, die Leitfähigkeit, den Prozentsatz an Feststoffen (gemessen mit einem Mikrowellenanalysegerät für Feuchtigkeit/Feststoffe vom Typ CEM LabWave 9000) und die Viskosität.

[0015] Die Säuren wurden in folgenden Konzentrationen verwendet: 100% Essigsäure, 85 Gew.-% Milchsäure und 85 Gew.-% Phosphorsäure. Wenn also 3,5 g Milchsäurelösung mit 10,0 g Polyetheramin kombiniert wird, wird dies als Milchsäurekonzentration von 30% ($0,85 \times 35$) angesehen.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	Sollwert °C	Säure	MI von PEA	Gew.-% PEA	Gew.-% Säure	pH-Wert	Leitfähigkeit mS/cm	% Feststoffe	Visk. cP
1	130	Milchsäure	20	10	38	3	4,5	14,0	236
2	130	Milchsäure	5	10	64	3	4,5	16,8	262
3	130	Essigsäure	20	20	150	3	4,0	25,4	1380
4	130	Essigsäure	5	20	150	3	3,8	25,2	1880
5	125	Phosphors.	5	10	17	4	1,4	10,1	16

[0016] In Beispiel 1–4 bildet sich eine klare orangefarbene Lösung. In Beispiel 5 bildet sich eine weiße, milchige Dispersion.

Beispiel 6–7

[0017] Herstellung von Lösungen oder Dispersionen eines Polyetheramins unter Verwendung einer Mischung aus Diglycidylether von Bisphenol A und Resorcindiglycidylether im Verhältnis 1:1.

[0018] Ein Polyetheramin wird hergestellt durch Umsetzen des Diglycidylethers von Bisphenol A (Harz DERT™ 332, ein Warenzeichen der Dow Chemical Company) und Resorcindiglycidylether mit Monoethanolamin in einem Gewichtsverhältnis von 41:41:18 unter den in dem US-Patent Nr. 5,275,853, Spalte 11; Zeilen 29–40, beschriebenen Reaktionsbedingungen. Das Molverhältnis des gesamten Diglycidylethers zu Monoethanolamin beträgt ungefähr 1:1.

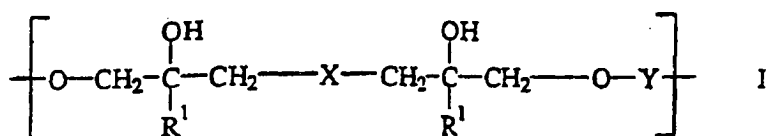
[0019] Die Dispersion des sauren Salzes des Polyetheramins wird nach dem Verfahren der Beispiele 1–5 hergestellt. Tabelle 2 zeigt die eingestellte Temperatur, die Art der Säure, die Gewichtsprozent des Polyetheramins (bezogen auf das Gewicht von Wasser, Säure und Polyetheramin), die Gewichtsprozent der Säure (bezogen auf das Gewicht des Polyetheramins), den pH-Wert, die Leitfähigkeit, den Prozentsatz an Feststoffen (gemessen mit einem Mikrowellenanalysegerät für Feuchtigkeit/Feststoffe vom Typ CEM LabWave 9000) und die Viskosität. Bei beiden Beispielen 6 und 7 bildet sich eine weiße, milchige Dispersion.

Tabelle 2

Bsp. Nr.	Sollwert °C	Säure	Gew.-% PEA	Gew.-% Säure	pH-Wert	Leitfähigkeit mS/cm	% Feststoffe	Visk. cP
6	130	Milchsäure	20	10	5,5	3,5	22,2	120
7	125	Phosphors.	20	11	5	1,7	22,5	14

Patentansprüche

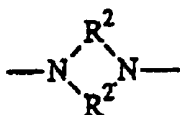
1. Zusammensetzung mit einer stabilen wäßrigen Dispersion oder Lösung eines sauren Salzes eines Polyetheramins mit Struktureinheiten, die repräsentiert werden durch die folgende Formel:



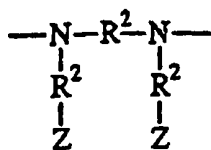
wo R¹ bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl ist; Y ist vorwiegend eine Hydrocarbylengruppe; und X ist



oder



oder



wo R² bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander C₂-C₂₀-Hydrocarbylen ist; Z ist bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander H, Alkylamido, Hydroxyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Aryloxy, Arylcarbonyl, Halogen oder Cyan.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der X Folgendes ist:



R¹ ist H oder Methyl; R² ist lineares oder verzweigtes C₂-C₆-Alkyl; und Z ist OH.

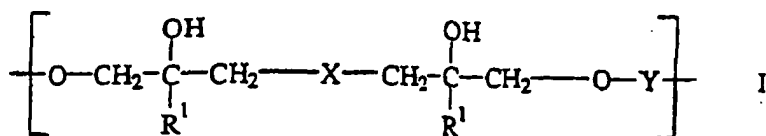
3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei der Y 4,4'-Bisphenylen, 4,4'-Isopropylidendiphenylen, 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen oder 1,4-Phenylen ist.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der Y 4,4'-Isopropylidendiphenylen oder 1,3-Phenylen ist, R¹ H ist und R² Ethylen ist.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die hergestellt wird, indem man das Polyetheramin mit Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Toluolsulfonsäure, Kohlensäure, Kohlendioxid, Fumarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Zitronensäure oder einer Kombination davon in Kontakt bringt.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der die Säure Milchsäure oder Phosphorsäure oder eine Kombination davon ist.

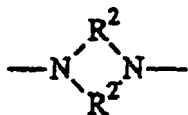
7. Verfahren zur Herstellung einer stabilen wäßrigen Dispersion oder Lösung eines sauren Salzes eines Polyetheramins, bei dem das Polyetheramin mit Wasser und einer Säure unter solchen Bedingungen in Kontakt gebracht wird, daß sich die stabile wäßrige Dispersion oder Lösung bildet, wobei das Polyetheramin Struktureinheiten aufweist, die repräsentiert werden durch die folgende Formel:



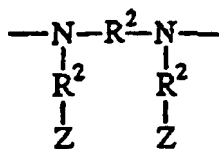
wo R¹ bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl ist; Y ist vorwiegend eine Hydrocarbylengruppe; und X ist



oder



oder



R² ist bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander C₂-C₂₀-Hydrocarbylen; Z ist bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander H, Alkylamido, Hydroxyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Aryloxy, Arylcarbonyl, Halogen oder Cyan.

8. Verfahren nach Anspruch 7, das bei einer Temperatur von nicht weniger als etwa 90°C und nicht mehr als etwa 200°C durchgeführt wird, wobei X Folgendes ist:



R¹ ist H oder Methyl, R² ist lineares oder verzweigtes C₂-C₆-Alkylen; Z ist OH; und Y ist 4,4'-Bisphenylen,

4,4'-Isopropylidendiphenylen, 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen oder 1,4-Phenylen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, das bei einer Temperatur von nicht weniger als etwa 110°C und nicht mehr als etwa 150°C durchgeführt wird, wobei Y 4,4'-Isopropylidendiphenylen oder 1,3-Phenylen ist, R¹ H ist und R² Ethylen ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen