



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 03 958 T2 2004.05.27**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 024 159 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 03 958.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 101 446.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.01.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.08.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.05.2004**

(51) Int Cl.7: **C08G 59/54**
C09D 163/00

(30) Unionspriorität:
238191 27.01.1999 US

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

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

(72) Erfinder:
**Starnner, William Edward, Nesquehoning, US;
Dubowik, David Alan, Kempton, US; Walker,
Frederick Herbert, Allentown, US**

(74) Vertreter:
Kador und Kollegen, 80469 München

(54) Bezeichnung: **Auf Gemischen von Fett- und aromatischen Säuren basierende Polyamidoaminhärter**

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

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

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft Polyamidoamin-Härter für Epoxidharze, die für die Herstellung von Beschichtungen und verwandten Produkten vorteilhaft sind.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Auf Epoxidharzen basierende Beschichtungen sind wichtige Industrieprodukte. Den meisten dieser Produkte werden für den Schutz und die Dekoration großer Konstruktionen aus Metall oder Beton, wie Brücken, Schiffe, Industrietanks usw., verwendet, bei denen das Aufbringen der Beschichtung unter Umgebungsbedingungen erfolgen muß. Bei Epoxidbeschichtungen dieses Typs hat sich bestätigt, daß sie eine hervorragende Kombination aus Korrosionsbeständigkeit, Wasserbeständigkeit, Abriebbeständigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit und anderen erwünschten Beschichtungseigenschaften aufweisen und dies in einer kostengünstigen Art und Weise.

[0003] Die meisten Epoxidharzbeschichtungen, die für Anwendungszwecke in der Umwelt gestaltet sind, verwenden polyfunktionelle Amine als Härter, entweder allein oder in einigen Fällen in Kombination mit anderen Härtern. Kommerziell werden verschiedene Klassen von Amin-Härtern verwendet, dazu gehören aliphatische Amine, Amin-Addukte, Mannich-Basen, Polyamide und Polyamidoamine, die auch als Amidoamine bekannt sind. Diese sind ausführlicher bei W.R. Ashcroft; Curing Agents for Epoxy Resins, in B. Ellis (Herausg.), Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Blackie Academic and Professional, London, 1993, S. 37–71 ausführlicher beschrieben.

[0004] Von diesen Härtern stellen Polyamide eine besonders wichtige Klasse von Härtern für die Formulierung von Beschichtungen dar. Polyamide bestehen aus den Reaktionsprodukten einer dimerisierten Fettsäure (Dimersäure) und Polyethylenaminen und gewöhnlich einer bestimmten Menge einer monomeren Fettsäure, die dazu beiträgt, das Molekulargewicht und die Viskosität zu steuern. "Dimerisierte" oder "Dimer-" oder "polymerisierte" Fettsäure steht allgemein für polymerisierte Säuren, die aus ungesättigten Fettsäuren erhalten werden. Diese sind bei T.E. Breuer, 'Dimer Acids', in J.I. Kroschwitz (Herausg.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Aufl., Wiley, New York, 1993, Bd. 8, S. 223–237 ausführlicher beschrieben. Die Dimersäure wird gewöhnlich durch eine von einer Säure katalysierte Oligomerisation bestimmter monomere Fettsäuren, gewöhnlich Talgölfettsäure (TOFA) unter Druck hergestellt, obwohl sie gelegentlich durch andere pflanzliche Säuren ersetzt werden. Kommerzielle Produkte bestehen im allgemeinen hauptsächlich (>70%) aus dimeren Spezies, wobei der Rest weitestgehend aus Trimeren und höheren Oligomeren zusammen mit geringen Mengen (im allgemeinen weniger als 5 %) von monomeren Fettsäuren besteht. Bei der Herstellung von Polyamiden kann irgendein höheres Polyethylenamin, wie Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA), Tetraethylenpentamin (TEPA) oder Pentaethylenhexamin (PEHA) verwendet werden, obwohl das in der gegenwärtigen kommerziellen Praxis am häufigsten verwendete Polyethylenamin TETA ist.

[0005] Polyamidoamine stellen eine weitere wichtige Klasse von Härtern dar. Während kommerzielle Polyamide mit Viskositäten im Bereich von etwa 10000 bis 500000 cP erhältlich sind, liegen die Viskositäten von Polyamidoamin im allgemeinen im Bereich von etwa 100 bis 700 cP. Das ist klar ein Vorteil gegenüber Polyamiden, wenn versucht wird, Beschichtungen und verwandte Produkte ohne Lösungsmittel oder mit einer Mindestmenge Lösungsmittel zu formulieren. Sie sind das Reaktionsprodukt einer monomeren Fettsäure, wie TOFA, und eines Polyethylenamins. Das in diesem Fall am häufigsten verwendete Polyethylenamin ist TEPA, obwohl TETA ein kostengünstigeres Ausgangsmaterial ist. Der Grund dafür, daß TEPA für Polyamidoamine verwendet wird, liegt darin, daß es Produkte erzielt, die bei den Temperaturen vollkommen flüssig bleiben, die normalerweise mit deren Verwendung und Lagerung verbunden sind. Auf TETA basierende Polyamidoamine zeigen andererseits die deutliche Neigung, selbst bei Raumtemperatur zu kristallisieren. Das schafft beträchtliche Probleme für den Endverbraucher, der das Material vor der Verwendung schmelzen muß, um ein gleichmäßiges Gemisch zu erhalten. Andererseits kann das Produkt in einem Lösungsmittel geliefert werden, das ist jedoch ein Nachteil, da Umweltvorschriften nun die in Formulierungen zulässige Lösungsmittelmenge einschränken und viele Anwendungszwecke von Epoxidharzen die Verwendung von Formulierungen erfordern, die kein Lösungsmittel enthalten.

[0006] Polyamide werden verwendet, da sie sehr wahrscheinlich aufgrund der Hydrophobie, die durch die fettige Natur der Ausgangsmaterialien verliehen wird, die Formulierung von Beschichtungen mit einer hervorragenden Kombination aus Wasser- und Korrosionsbeständigkeit ermöglichen. Sie können auch eine hervorragende Flexibilität und vernünftige Härtegeschwindigkeiten (Trocknungszeiten) bieten. Polyamidoamine werden in Beschichtungen viel weniger verwendet als Polyamide, obwohl sie auch hydrophobe Schichten mit einer guten Wasserbeständigkeit ergeben. Der Grund besteht teilweise darin, daß Polyamidoamine im allgemeinen weniger flexible Schichten erzielen als Polyamide. Im Vergleich mit Polyamiden ist jedoch möglicherweise das

schlechte Aussehen der Oberfläche noch wichtiger, das bei der Verwendung von Polyamidoaminen erzielt wird.

[0007] Viele Epoxid-Härter neigen dazu, beim Härten zur Oberfläche der Beschichtung hochzusteigen. Das kann eine fettige Schicht auf der Oberfläche der Beschichtung zurücklassen, der als Ausschwitzungsprodukt bekannt ist, das das Aussehen beeinträchtigt und auch zu einem Haftungsfehler zwischen den Schichten führen kann, wenn das Epoxidharz eine Grundierung oder mittlere Schicht ist. Bei schlechten Anwendungsbedingungen, wie einer hohen Feuchtigkeit, kann eine hohe Konzentration der Amine an der Oberfläche zur Bildung weißlicher Niederschläge auf der Oberfläche führen, die möglicherweise Bicarbonat- und/oder Carbamatsalze sind, ein Problem, das in der Industrie als Weißanlaufen bekannt ist. In diesem Zusammenhang sind Polyamide viel besser als Polyamidoamine. Obwohl sie nicht völlig ohne Weißanlaufen und Ausschwitzungsprodukte sein können, wenn sie unmittelbar nach dem Mischen aufgebracht werden, wird allgemein festgestellt, daß das Weißanlaufen und Ausschwitzungsprodukte eliminiert werden, wenn die Materialien vor dem Auftragen etwa 30 Minuten bis 1 Stunde reagieren können. Diese Wartezeit wird als Induktionszeit bezeichnet.

[0008] Polyamidoamine führen andererseits im allgemeinen zu einem viel stärkeren Weißanlaufen und größeren Mengen von Ausschwitzungsprodukten, und zeigen selbst nach einer mehrstündigen Induktion noch das Weißanlaufen und Ausschwitzungsprodukte. Polyamidoamine zeigen auch eine starke Neigung zum "Kriechen" und zur "Pfützenbildung" auf dem Substrat und erzielen im allgemeinen Schichten mit inakzeptablem Aussehen. Einer solchen Formulierung zugebene Fließmittelzusätze sind bei der Lösung dieses Problems im allgemeinen weniger befriedigend. In Bezug auf diese Eigenschaft sind Polyamide Polyamidoaminen wiederum überlegen.

[0009] Eine weitere wichtige Eigenschaft einer auf Epoxidharz basierenden Beschichtung besteht in der Geschwindigkeit, mit der sie härtet, oder der "Trocknungszeit". Anwender von Epoxidharzbeschichtungen bevorzugen aus naheliegenden Gründen im allgemeinen möglichst kurze Trocknungszeiten.

[0010] Eine weitere wichtige Eigenschaft einer auf Epoxidharz basierenden Beschichtung besteht in der gemischten Viskosität von Epoxidharz und Härter. Das hat ganz klar einen Einfluß darauf, wieviel Lösungsmittel notwendig ist, um die Viskosität der Beschichtungsformulierung so weit zu verringern, daß akzeptable Auftragseigenschaften erreicht werden. Gewöhnlich werden die Härter in stöchiometrischen Äquivalentverhältnissen zwischen Epoxid und Amin-Wasserstoff nahe 1 verwendet. Diese Stöchiometrie ergibt im allgemeinen die höchste Vernetzungsdichte des Endproduktes, und bei diesem Verhältnis sind auch die meisten Eigenschaften bei einem Höchstwert. Polyamidoamine neigen zu Äquivalentgewichten von Amin-Wasserstoff von etwa 65 bis 105. Wenn das Äquivalentgewicht höher ist, hätte der Härter bei einer Stöchiometrie von 1:1 einen höheren Prozentsatz der Gesamtmenge des Materials im Gemisch von Epoxidharz und Härter. Wenn der Härter eine deutlich geringere Viskosität als das Epoxidharz hat, dann führt eine Erhöhung des Äquivalentgewichtes des Härters zu einer geringeren gemischten Viskosität.

[0011] GB 789,108 offenbart Polyamide, die durch Kondensation eines Polyamins mit einer gesättigten aliphatischen Säure der Formel $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, worin n eine ganze Zahl von 3 bis 12 ist, oder einer aromatischen Dicarbonsäure hergestellt werden. Aromatische Dicarbonsäuren schließen Isophthalsäure und Terephthalsäure ein. Es wird beansprucht, daß die Löslichkeits- und Kompatibilitätseigenschaften der Polyamide verbessert werden können, wenn bis zu 60 Mol-% der Dicarbonsäure durch eine Monocarbonsäure ersetzt werden. Geeignete Monocarbonsäuren schließen Fettsäuren und Benzoesäure ein, und es ist "selbstverständlich, daß bei der Herstellung der Polyamide Gemische von Polyaminen und/oder Carbonsäuren verwendet werden können" (S. 2, Spalte 1, Z. 18–19). Ein Beispiel zeigt ein Gemisch aus Adipinsäure und Benzoesäure, das mit TETA umgesetzt wird, und ein anderes gibt die Umsetzung von Dimethylterephthalat mit TETA an.

[0012] US 4,732,966 offenbart Polyamide, die freie Aminogruppen enthalten, die abgeleitet sind von (a) einer mehrbasischen Säurekomponente, die eine polymere Fettsäure (d.h. eine dimere Fettsäure) zusammen mit 10 bis 90 Mol-%, bezogen auf die gesamte Säurekomponente, von einer oder mehreren aromatischen Dicarbonsäuren umfaßt, und (b) einem Polyamin, das mindestens 50 Mol-% von einem oder mehreren aliphatischen Polyaminen enthält, die mindestens drei Aminogruppen pro Molekül enthalten. In dieser Beschreibung wird festgestellt, daß "die Säurekomponente mindestens 10 Mol-% einer polymeren Fettsäure, vorzugsweise mindestens 30 Mol-% davon enthalten sollte" (Spalte 2/51–53).

[0013] US 4,086,197 offenbart Polyaminoamid-Härter, die aus 90 bis 60 Teilen von mindestens einer ungesättigten monomeren Fettsäure mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen, 10 bis 40 Teilen einer Säure mit einem Molekulargewicht von weniger als 200, 20 bis 80 Teilen eines Polyalkylenpolyamins und 80 bis 20 Teilen Iso-phorondiamin hergestellt sind, wobei das Verhältnis zwischen der Säure- und der Aminkomponente 1 bis 2 Äqu. Säure pro Mol Amin beträgt. Benzoesäure gehört zu den Monocarbonsäuren mit einem Molekulargewicht von weniger als 200, die empfohlen werden und auch in den Beispielen verwendet wurden.

[0014] I. Slowikoska, A. Kozlowski und K. Zawalska, Ipolimery-Tworzywa Wielkocząsteczkowe, 1980, S. 291–292 haben die Eigenschaften beim Härten und die mechanischen Eigenschaften von Epoxidharzen untersucht, die mit Polyamidoaminen gehärtet wurden, die auf Benzoesäure und TETA basieren.

[0015] R.H.E. Munn, Journal Oil and Color Chem. Assoc., 1987 (10), S. 300–304 beschreibt die Modifikation

herkömmlicher auf einer Dimersäure basierender Polyamid-Härter mit Terephthal- und insbesondere Isophthalsäure. Eine solche Modifikation führt zu einer guten Kompatibilität und Trocknungsgeschwindigkeit und zum Wegfall von Oberflächenfehlern.

KURZE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0016] Die vorliegende Erfindung stellt Zusammensetzungen aus mit Amin terminierten Polyamidoaminharzen bereit, die zum Härten von Epoxidharzen vorteilhaft sind. Diese Epoxid-Härterzusammensetzungen umfassen das Reaktionsprodukt einer einbasigen Fettsäure, einer aromatischen Monocarbonsäure und einer aromatischen Dicarbonsäure und von Polyethylenamin. Beschichtungszusammensetzungen, die diese Polyamidoaminharze und ein Epoxidharz umfassen, stellen eine weitere Ausführungsform der Erfindung dar.

[0017] Diese Polyamidoamin-Härter besitzen bestimmte erwünschte Eigenschaften, die bei herkömmlichen Polyamidoamin-Härtern nicht festgestellt werden, wie eine Kombination aus einer geringen Viskosität, einer Stabilität gegenüber dem Kristallisieren bei einer Temperatur ausreichend unter Raumtemperatur und ein höheres Äquivalentgewicht. Die gehärteten Epoxidbeschichtungen zeigen bessere Eigenschaften, wie ein geringes Weißanlaufen und wenig Ausschweißungsprodukte, ein gutes Aussehen der Oberfläche und akzeptable kurze Trocknungszeiten.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0018] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Fettsäuren sind jene, die primär aus C_{14} - C_{22} -Monocarbonsäuren bestehen, die 0 bis etwa 4 Nichtsättigungs-Einheiten aufweisen. Solche Fettsäuren sind gewöhnlich Gemische, die von Triglyceriden und Naturprodukten, wie Rizinusöl, Kokosnußöl, Maisöl, Baumwollsaamenöl, Traubenkernöl, Hanfsamenöl, Kapok-Öl, Leinsamenöl, Öl von wildem Senf, Oiticika-Öl, Olivenöl, Palmenöl, Palmenkernöl, Erdnußöl, Perillaöl, Mohnsamenöl, Rapssamenöl, Färberdistelöl, Sesamöl, Sojabohnenöl, Zuckerrohröl, Sonnenblumenöl, Tallöl, Teesamenöl, Tungöl, Uchubaöl (uchuba oil) und Walnußöl abgeleitet sind. Es können auch reine Fettsäuren oder Gemische von reinen Fettsäuren, wie Stearin-, Palmitin-, Olein-, Linol-, Linolensäure und ähnliche Säuren, sowie auch verschiedene Ester von irgendwelchen diesen Fettsäuren, insbesondere die C_1 - C_4 -Ester oder die Triglyceridester, verwendet werden. Auch Isostearinsäure, die auch als Monomersäure bekannt ist, kann verwendet werden. Monomersäure stellt den hauptsächlichsten C_{18} -Monofettsäurestrom dar, der bei der Herstellung von Dimersäure abgeleitet wird.

[0019] Die bevorzugten Fettsäuren sind Talgölfettsäure (TOFA) und Sojafettsäure. Die besonders bevorzugte Fettsäure ist Talgölfettsäure.

[0020] Die aromatischen Monocarbonsäuren sind Verbindungen, die eine Carbonsäuregruppe und mindestens einen Benzolring aufweisen, wobei die Carbonsäuregruppe direkt an den Benzolring gebunden ist. Wenn die Säure zwei Benzolringe enthält, können diese direkt miteinander oder über einen Brückenrest mit einer kurzen Kette, wie ein Sauerstoffatom oder eine Methylengruppe, miteinander verbunden sein. Bestimmte Beispiele von aromatischen Monocarbonsäuren schließen Benzoesäure, Salicylsäure, Naphthoesäure und verschiedene mit Alkyl substituierte Benzoe- und Naphthoesäuren ein, bei denen eine oder zwei Alkylketten am aromatischen Ring vorliegen und bei denen die Alkylketten 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatome haben.

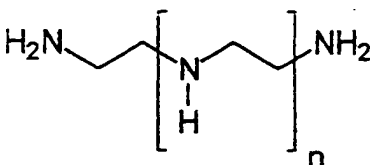
[0021] Die bevorzugte aromatische Monocarbonsäure ist Benzoesäure. Das Verhältnis der Äquivalente (Äqu.) der Fettsäure zu denen des aromatischen Monocarbonsäure kann von etwa 1:0,2 bis 1:1,5 schwanken. Das bevorzugte Äqu.-Verhältnis beträgt etwa 1:0,4.

[0022] Die aromatischen Dicarbonsäuren sind Verbindungen, die zwei Carbonsäuregruppen und mindestens einen Benzolring enthalten, wobei jede Carbonsäuregruppe direkt an einen Benzolring gebunden ist.

[0023] Wenn die Säure zwei Benzolringe enthält, können diese Ringe direkt miteinander oder über einen Brückenrest mit einer kurzen Kette, wie ein Sauerstoffatom oder eine Methylengruppe, miteinander verbunden sein. Bestimmte Beispiele von aromatischen Dicarbonsäuren, die verwendet werden können, schließen Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphensäure (Diphenyl-2,2'-dicarbonsäure) und Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure ein.

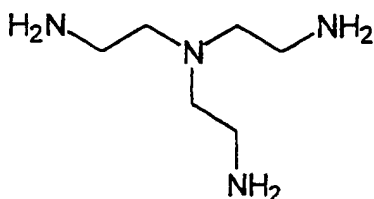
[0024] Die bevorzugten aromatischen Dicarbonsäuren sind Isophthalsäure und Terephthalsäure. Das Verhältnis der gesamten Äqu. der Monocarbonsäuren (einschließlich sowohl vom Fett- als auch vom Aromaten-Typ) zu den Äqu. der aromatischen Dicarbonsäure kann von etwa 1:0,1 bis etwa 1:0,6 variieren. Das bevorzugte Verhältnis beträgt etwa 1:0,35.

[0025] Die Polyethylenamine der vorliegenden Erfindung sind jene mit der

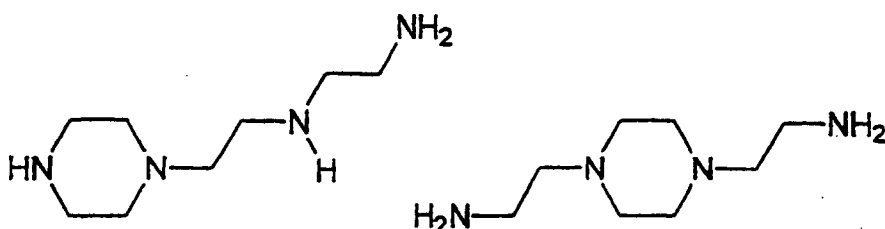


worin n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis etwa 6 ist. Für den Fachmann ist selbstverständlich, daß kommerzielle Polyethylenamine, bei denen $n \geq 2$ ist, keine reinen Produkte sondern Gemische sind, die auch wesentliche Anteile von verzweigten und cyclischen Kongeneren (congeners) enthalten, wobei Kongenere Spezies betrifft, die die gleiche Anzahl von Heteroatomen, in diesem Fall Stickstoff, enthalten.

[0026] Somit enthält Triethylentetramin (TETA) nicht nur die vorstehend gezeigte lineare Struktur mit $n = 2$, sondern auch das verzweigte Isomer:



und die folgenden beiden cyclischen Kongenere:



[0027] Es können auch Gemische von Polyethylenaminen verwendet werden. Beispiele von Polyethylenaminen schließen Ethylendiamin (EDA), Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA), Tetraethylenpentaamin (TEPA), Pentaethylenhexamin (PEHA) und höhere Polyethylenamine ein.

[0028] Weitere vorteilhafte Polyethylenamine schließen einen Piperazin-Ring enthaltende Polyamine mit einer N-H-Funktionalität von 2 oder 3 pro Mol, wie Piperazin, oder N-Aminoalkylpiperazin, wobei die Alkylkette eine C_2 - C_6 -Alkylkette ist, vorzugsweise N-Aminoethylpiperazin (AEP) ein. Es wurde entdeckt, daß die Kondensation von AEP mit Carbonsäuren vorzugsweise am primären Amin erfolgt, wobei nur ein aktives Wasserstoffatom für die Reaktion mit dem Epoxidharz zurückbleibt. Wenn Piperazin nur an einem Ende mit einer Carbonsäure reagiert, läßt es in ähnlicher Weise nur ein aktives Wasserstoffatom für die Reaktion mit dem Epoxidharz zurück. Auf diese Weise nimmt das Äquivalentgewicht des abschließenden Polyamidoamins zu, was zum erwünschten Ergebnis in Form der geringeren Viskosität führt, wenn es mit einem Epoxidharz mit höherer Viskosität formuliert wird.

[0029] Die bevorzugten Polyethylenamine sind ein Gemisch von TETA und AEP in einem Molverhältnis von 1:0,05 bis 1:0,50, und die besonders bevorzugten Polyethylenamine sind ein Gemisch von TETA und AEP in einem Molverhältnis von etwa 1:0,15.

[0030] Das Verhältnis der gesamten Mole von Polyamin (einschließlich den einen Piperazin-Ring enthaltenden Polyaminen) zu den Äquivalenten der Säure ist ein entscheidender Parameter bei der Bestimmung der Eigenschaften der entstehenden Polyamidoamine. Der Fachmann erkennt, daß dieser Parameter das Molekulargewicht und folglich die Viskosität des hergestellten Polyamidoamins stark beeinflusst. Außerdem beeinflusst dieses Verhältnis auch das Äquivalentgewicht von Amin-Wasserstoff (AHEW) des Endproduktes und hat einen Einfluß auf die Menge des unreaktierten Polyamins, die nach Abschluß der Kondensationsreaktion vorliegt. Geeignete Verhältnisse zwischen den gesamten Molen der Polyamine und den gesamten Äquivalenten der Säuren reichen von etwa 0,8:1 bis etwa 1,3:1, vorzugsweise von 0,9:1 bis 1,1.

[0031] Falls erwünscht, kann die Zusammensetzung gegebenenfalls modifiziert werden, indem andere Polyamine eingeführt werden. Beispiele schließen die folgenden ein: m-Xylylendiamin, die verschiedenen Isomere von Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2,4'-Diaminodicyclohexylmethan, das Gemisch von mit Methylen überbrückten Poly(cyclohexyl-aromatischen)aminen (MBPCAA), das in US 5,280,091 beschrieben ist, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,4-Butandiamin, 1,5-Pentandiamin, 1,3-Pentandiamin, 1,6-Hexandiamin, 3,3,5-Trimethyl-1,6-hexandiamin; 3,5,5-Trimethyl-1,6-hexandiamin, 2-Methyl-1,5-pentandiamin, Bis-(3-aminopropyl)amin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-1,2-ethandiamin, N-(3-Aminopropyl)-1,2-ethandiamin, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, die Poly(alkylenoxid)diamine und -triamine, wie zum Beispiel Jeffamine D-230, Jeffamine D-400, Jeffamine D-2000, Jeffamine D-4000, Jeffamine T-403, Jeffamine EDR-148, Jeffamine EDR-192, Jeffamine C-346, Jeffamine ED-600, Jeffamine ED-900 und Jeffamine ED-2001. Die Zusammensetzung kann entweder modifiziert werden, indem diese Polyamine in die Kondensationsreaktion eingebracht werden, oder indem sie nach Abschluß der Kondensationsreaktion dem Polyamidoamin zugesetzt werden. Im ersteren Fall ist es dann erforderlich, das Verhältnis zwischen den Molen von Po-

lyamin und den Äquivalenten der Säure einzustellen, so daß es mit den vorstehend angegebenen Richtlinien übereinstimmt.

[0032] Die Polyamidoamine der vorliegenden Erfindung können nach einer Vielzahl von dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden. Normalerweise werden die Amine und Säuren bei Temperaturen im Bereich von etwa Raumtemperatur bis etwa 100°C kombiniert. Dann wird Wärme zugeführt, um die Temperatur so zu erhöhen, daß das Wasser aus dem Reaktionsgemisch kondensiert. Das Erwärmen wird normalerweise fortgesetzt, bis eine bestimmte Wassermenge entfernt worden ist, dies ergibt ein Produkt mit dem gewünschten Gehalt an Imidazolin und Amid. Eine Erhöhung der Imidazolinmenge erhöht unter anderem im allgemeinen die Zeit, bis es so weit gehärtet ist, daß es berührt werden kann, den Verarbeitungsspielraum und die Beständigkeit gegenüber dem Kristallisieren. Gegebenenfalls kann, besonders in den letzten Stufen des Verfahrens, Vakuum angewendet werden, was zum Entfernen des Wassers aus dem Gemisch beiträgt. Um die Schaumbildung zu vermindern, die besonders bei Vakuumbedingungen ein Problem darstellen kann, können der Polyamidoaminzusammensetzung kleine Mengen von Schaumverhütungsmitteln zugesetzt werden. Geeignete Schaumverhütungsmittel schließen verschiedene Acrylpolymere, die 2-Ethylhexylacrylat als Teil der Copolymerzusammensetzung enthalten, verschiedene Polysiloxanopolymere und dergleichen ein.

[0033] Ein anderer Weg zur Herstellung der Polyamidoaminzusammensetzungen besteht gemäß der vorliegenden Erfindung darin, ein oder mehrere Produkte getrennt herzustellen, wobei die für die Polyamidoaminzusammensetzung erforderlichen Komponenten verwendet werden, die vorstehend beschrieben worden sind, und dann diese getrennt hergestellten Produkte, möglicherweise mit einem Teil der Komponenten, zu mischen, wodurch eine fertige Mischung erzeugt wird, die die Richtlinien erfüllt, die vorstehend für das Äquivalentverhältnis der einbasigen Fettsäure zur aromatischen Monocarbonsäure, das Äquivalentverhältnis der Monocarbonsäuren zur aromatischen Dicarbonsäure und das Verhältnis der gesamten Mole des Polyamins zu den Äquivalenten der Säure aufgeführt wurden.

[0034] Es können zum Beispiel folgende Reaktionsprodukte hergestellt werden, wenn Variationen der einzelnen Komponenten umgesetzt werden:

- ein Polyethylenamin und eine aromatische Monocarbonsäure;
- ein Polyethylenamin und eine aromatische Dicarbonsäure;
- ein Polyethylenamin und eine einbasige Fettsäure;
- ein Polyethylenamin, eine aromatische Monocarbonsäure und eine einbasische Fettsäure;
- ein Polyethylenamin, eine aromatische Dicarbonsäure und eine einbasige Fettsäure; und
- ein Polyethylenamin, eine aromatische Monocarbonsäure und eine aromatische Dicarbonsäure.

[0035] Diese Reaktionsprodukte können dann innerhalb bestimmter Bereiche mit oder ohne den Zusatz von einer oder mehreren einzelnen Komponenten gemischt werden, wodurch Zusammensetzungen erzeugt werden, die im Umfang dieser Erfindung liegen. Das vorstehend beschriebene Verfahren zur Herstellung der Polyamidoamine gemäß der vorliegenden Erfindung kann auch für die Herstellung der vorstehend aufgeführten Reaktionsprodukte angewendet werden, die ferner eingemischt werden.

[0036] Der Polyamidoamin-Härter oder der Härter wird mit einem Epoxidharz kombiniert, das eine Polyepoxyverbindung ist, die mehr als eine 1,2-Epoxygruppe pro Molekül enthält. Solche Epoxide sind auf dem Gebiet der Epoxidbeschichtungen allgemein bekannt und sind bei Y. Tanaka, "Synthesis and Characteristics of Epoxides", in C.A. May, Herausg., Epoxy Resins Chemistry and Technology (Marcel Dekker, 1988) beschrieben. Beispiele schließen jene Epoxide ein, die in US 5,599,855, Spalten 5/6 bis 6/20 offenbart sind, das hier als Bezug erwähnt wird. Die bevorzugten Polyepoxidverbindungen sind die Diglycidylether von Bisphenol A, die weiterentwickelten Diglycidylether von Bisphenol A, die Diglycidylether von Bisphenol F und die Epoxid-Novolakharze.

[0037] Um die Viskosität einer gegebenen Formulierung von Polyamidoaminen der vorliegenden Erfindung mit einem di- oder polyfunktionellen Epoxidharz zu verringern, kann das Epoxidharz mit einem Teil eines monofunktionellen Epoxids modifiziert werden. Auf diese Weise wird die Viskosität weiter verringert, was in bestimmten Fällen vorteilhaft sein kann, um zum Beispiel die Pigmentmenge in einer Formulierung zu erhöhen, wobei noch immer ein einfaches Auftragen möglich ist, oder um die Verwendung eines Epoxidharzes mit einem höheren Molekulargewicht zu ermöglichen. Beispiele von vorteilhaften Monoepoxiden schließen Styroloxid, Cyclohexenoxid und die Glycidylether von Phenol, die Cresole, tert.-Butylphenol und andere Alkylphenole, Butanol, 2-Ethylhexanol und C₈-C₁₄-Alkohole und dergleichen ein.

[0038] Polyamidoamine der vorliegenden Erfindung werden normalerweise in stöchiometrischen Verhältnissen der Epoxygruppen zum Amin-Wasserstoff im Bereich von etwa 1,5 zu 1 bis etwa 1 zu 1,5 mit Epoxidharzen formuliert. Stärker bevorzugt sind Bereiche von 1,2 zu 1 bis 1 zu 1,2 und besonders bevorzugt sind 1,1 zu 1 bis 1 zu 1,1.

[0039] Die Polyamide der vorliegenden Erfindung können auch modifiziert werden, indem ein vernünftiger Teil des Amin-Wasserstoffs mit difunktionellen und monofunktionellen Epoxidharzen, wie den vorstehend beschriebenen, umgesetzt wird. Das stellt eine für den Fachmann übliche Praxis dar und wird allgemein als Adduktion

bezeichnet. Durch die Adduktion mit difunktionellen und monofunktionellen Epoxidharzen kann die Kompatibilität des Polyamidoamins mit dem Epoxidharz verbessert werden und dadurch Probleme, wie das Weißanlaufen, das Carbonisieren und Ausschwitzungsprodukte, verringert werden und der Verarbeitungsspielraum verlängert wird. Andererseits neigen diese Modifikationen dazu, die Viskosität, besonders im Falle von difunktionellen Epoxidharzen, zu erhöhen, und können in einigen Fällen auch die Härtegeschwindigkeit verringern. Für die Adduktion besonders vorteilhafte Epoxidharze schließen die Diglycidylether von Bisphenol A, die weiterentwickelten Diglycidylether von Bisphenol A, die Diglycidylether von Bisphenol F, Styroloxid, Cyclohexenoxid und die Glycidylether von Phenol, die Cresole, tert.-Butylphenol und andere Alkylphenole, Butanol, 2-Ethylhexanol und C₈-C₁₄-Alkohole und dergleichen ein. Das für die Adduktion besonders bevorzugte Epoxidharz ist der Diglycidylether von Bisphenol A.

[0040] Es kann in einigen Fällen vorteilhaft sein, sogenannte Beschleuniger für die Härtereaktion von Epoxy-Amin in Formulierungen einzuführen, die auf den erfindungsgemäßen Polyamidoaminen basieren. Solche Beschleuniger sind bei H. Lee und K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York, 1967 beschrieben. Geeignete Beschleuniger schließen verschiedene organische Säuren, Alkohole, Phenole, tertiäre Amine, Hydroxylamine und dergleichen ein. Zu besonders vorteilhaften Beschleunigern gehören Benzylalkohol, Phenol, mit Alkyl substituierte Phenole, wie Nonylphenol, Octylphenol, t-Butylphenol, Cresol und dergleichen, Bisphenol A, Salicylsäure, Dimethylaminomethylphenol, Bis(dimethylaminomethyl)phenol und Tris(dimethylaminomethyl)phenol. Solche Beschleuniger werden normalerweise in Mengen von 10% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, und noch üblicher in Mengen von weniger als 5% verwendet.

[0041] In einigen Fällen kann es vorteilhaft sein, Weichmacher für das Epoxy-Amin-Netzwerk in Formulierungen einzuführen, die auf den erfindungsgemäßen Polyamidoaminen basieren. Das ist in den Fällen besonders vorteilhaft, in denen ohne einen solchen Weichmacher die Glasübergangstemperatur T_g der Zusammensetzung die Umgebungstemperatur deutlich übersteigt, bevor der erforderliche Reaktionsgrad erreicht worden ist, um bestimmte Anforderungen, wie die Lösungsmittel- und chemische Beständigkeit und die Zugfestigkeit zu erfüllen. Solche Weichmacher sind dem Fachmann allgemein bekannt und sind bei D.F. Cadogan und C.J. Howick, 'Plasticizers', in J.I. Kroschwitz, Herausg., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Aufl., Wiley, New York, 1996, Bd. 19, S. 258–290 ausführlicher beschrieben. Besonders vorteilhafte Weichmacher schließen Benzylalkohol, Nonylphenol und verschiedene Ester von Phthalsäure ein. Die Ester-Weichmacher werden normalerweise in die gleiche Packung wie das Epoxidharz eingeführt, um die Reaktion mit dem Amin-Härter zu minimieren.

[0042] Aus den erfindungsgemäßen Polyamidoaminen und Epoxidharzen hergestellte Beschichtungen können mit einer großen Vielzahl von Bestandteilen formuliert werden, die dem Fachmann auf dem Gebiet der Formulierung von Beschichtungen allgemein bekannt sind, dazu gehören Lösungsmittel, Füllstoffe, Pigmente, Pigment-Dispersionsmittel, Viskositätsveränderer, thixotrope Mittel, Fließ- und Egalisierhilfsmittel, Schaumverhütungsmittel usw. Die Lösungsmittelgemische werden häufig so ausgewählt, daß die beste Kurve der Verdampfungsgeschwindigkeit für dieses System erreicht wird, wobei die Löslichkeit der Komponenten des Bindemittels erhalten bleibt. Geeignete Lösungsmittel schließen Aromaten, Aliphaten, Ester, Ketone, Ether, Alkohole, Glycole, Glycolether und dergleichen ein. Bei der Formulierung besonders vorteilhaft ist eine bestimmte Menge von Ketonen, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisoamylketon, Methylpropylketon, Methylamylketon, Diacetonalkohol und dergleichen, die verwendet werden können, um den Verarbeitungsspielraum bei einem geringen Verlust oder ohne Verlust der Trocknungsgeschwindigkeit zu verbessern. Wenn in der Formulierung Ester-Lösungsmittel enthalten sind, ist es gewöhnlich erforderlich, diese in der Packung zu formulieren, die das Epoxidharz enthält, so daß deren Reaktion mit dem Amin-Härter minimiert wird.

[0043] Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können nach irgendeiner Anzahl von Verfahren aufgebracht werden, einschließlich Sprühen, Streichen, Walzen, mit einem Streichhandschuh (paint mitt) und dergleichen. Für das Aufbringen der erfindungsgemäßen Beschichtungen sind zahlreiche Substrate mit einer angemessenen Vorbereitung der Oberfläche geeignet, wie es auf diesem Fachgebiet allgemein bekannt ist. Solche Substrate schließen viele Arten von Metall, insbesondere Stahl und Aluminium, sowie auch Beton ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt.

[0044] Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können aufgebracht und bei Umgebungstemperaturen im Bereich von etwa 0 bis etwa 50°C gehärtet werden, wobei Temperaturen von 10 bis 40°C bevorzugt sind. Falls es erwünscht ist, können diese Beschichtungen auch bei Temperaturen von bis zu 100°C oder mehr beschleunigt gehärtet werden.

Beispiel 1

[0045] In einen 2000 ml 4-Hals-Rundkolben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer, einer 24 inch (61 cm) Destillationskolonne mit einer versilberten Vakuumummantelung, die mit dem Metallträger Pro-pack gepackt war, einem Vakuumdestillations-Entnahmekopf und einem Heizmantel ausgestattet war;

wurden 46,72 g AEP, 352,49 g TETA, 460,98 g TOFA (Acintol FA-2, Arizona Chemical Co.), 76,26 g Benzoesäure und 63,55 g Terephthalsäure gegeben. Diese Mengen entsprechen 0,94 Mol Amin/Äqu. Säure, 0,15 Mol AEP/Mol TETA, 0,400 Äqu. Benzoesäure/Äqu. Fettsäure und 0,35 Äqu. aromatische Dicarbonsäure/gesamte Äqu. Monocarbonsäuren. Das Gemisch wurde auf etwa 120°C erwärmt, und danach wurde ein Vakuum mit 260 Torr angelegt. Die Temperatur wurde unter Abdestillieren von Wasser erhöht, bis eine Endtemperatur von 250°C erreicht war, zu diesem Zeitpunkt wurde das Erwärmen abgebrochen, und das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt. Durch Wiegen des Reaktionskolbens, der die Bestandteile enthält, vor und nach der Reaktion wurde bestimmt, daß 81,76 g des wäßrigen Destillats entfernt worden waren. Das wäßrige Destillat wurde durch Titration mit 0,1 n HClO₄ in Eisessig analysiert, es enthielt 5,58% AEP. Das Produkt war eine klare, orange Flüssigkeit mit einer Viskosität von 969 cP bei 25°C und einem berechneten Äquivalentgewicht von Amin-Wasserstoff (AHEW) von 115 g/Äqu. N-H. Als das Material für 24 Stunden auf 40°F (4,4°C) abgekühlt wurde, blieb es vollkommen flüssig. Das AHEW wurde mit folgender Formel berechnet:

$$\text{AHEW} = \frac{\text{Gewicht des Produktes}}{[\text{Äqu. Amin-Wasserstoff am Anfang} - (2 \times \text{Äqu. Säure}) - \text{Äqu. erzeugtes Imidazolin}]}$$

worin:

$$\text{Äquivalente Imidazolin} = \text{Mole erzeugtes Wasser} - \text{Äqu. der Säure am Anfang}$$

[0046] Alle Werte in der vorstehenden Gleichung wurden für die gemessene Menge des AEP eingestellt, das im wäßrigen Destillat verlorengegangen war.

Beispiel 2

[0047] Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt. In diesem Fall wurden 80,53 g wäßriges Destillat entfernt, das laut Analyse 7,32% AEP enthält. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemischs auf 100°C wurden dem Gemisch 36,48 g Epon 828 (Diglycidylether von Bisphenol A, Shell Chem. Co.) zugesetzt, das 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten wurde. Das Endprodukt war eine klare, orange Flüssigkeit mit einer Viskosität von 2264 cP und einem berechneten AHEW von 122. Als das Material für 24 Stunden auf 40°F (4,4°C) abgekühlt wurde, blieb es vollkommen flüssig.

Vergleichsbeispiele 3 bis 5

[0048] Polyamidoaminzusammensetzungen wurden nach dem Verfahren von Beispiel 1 hergestellt, wobei die in Tabelle 1 gezeigten Bestandteile verwendet wurden.

Tabelle 1

Beispiel	3	4	5
Bestandteile			
AEP	36,81	61,57	61,57
TETA	277,44	464,06	464,06
TOFA	685,75		
Benzoessäure		474,37	474,37
Verhältnis der Bestandteile			
Amin/Säure (Mol/Äqu.)	0,94	0,94	0,94
AEP/TETA (Mol/Mol)	0,15	0,15	0,15
Reaktionsbedingungen			
Druck (Torr)	260	260	500
Endtemperatur (248°C)	250	250	250
Analyse			
Äquivalentgewicht Destillat	62,90	150,93	100,97
AEP im Destillat, %	0	29,19	7,10
Aussehen bei Raumtemperatur	trüb, halbfest	klare Flüssigkeit	klare Flüssigkeit
Aussehen bei 40°F	trüb, halbfest	klare Flüssigkeit	klare Flüssigkeit
Viskosität, 25°C	nicht meßbar	18020	11790
AHEW (berechnet)	146	111	82

[0049] Unter den Bedingungen, die für die Herstellung der Beispiele 1 bis 3 angewendet wurden, ging bei der Herstellung gemäß Beispiel 4 der größte Teil des AEP verloren. Deshalb wurde es bei höherem Druck wiederholt, um eine besser vergleichbare Probe zu erhalten (Beispiel 5). Die Viskosität des Polyamidoamins, das mit Benzoessäure als einziger Säure hergestellt worden war, ist viel höher (Beispiel 5) als bei der Zusammensetzung von Beispiel 1. Wenn das Polyamidoamin nur aus TOFA hergestellt wird (Beispiel 3), ist es halbfest und kann somit nicht kommerziell mit 100% Feststoffen geliefert werden.

Beispiele 6 bis 11

[0050] Lösungsmittelfreie Klarschichten mit einer Gesamtmasse von 150 g wurden aus den Polyamidoaminen der Beispiele 1 bis 5 mit dem Harz Epon 828 in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 Äqu. Amin-Wasserstoff pro 1 Äqu. Epoxid hergestellt, wobei ein Äquivalentgewicht des Harzes Epon 828 von 190 verwendet wurde. Nach einem bestimmten Induktionszeitraum wurden die Beschichtungen mit einem Abzugsstab auf polierte, kaltgewalzte Q-Stahlplatten (Q-Panel Lab Products Co., Cleveland, OH) abgezogen, wodurch Beschichtungen mit einer Schichtdicke im trockenen Zustand von etwa 2 mil (50 µm) erhalten wurden. Die Eigenschaften der Beschichtungen sind in Tabelle 2 gezeigt. Die Gelzeiten wurden mit einem Techne-Zeitmeßgerät für die Gelbildung gemessen. Die Zeiten zum Festwerden einer dünnen Schicht wurden mit einem BK-Gelzeitmeßgerät gemessen (Paul Gardner Co., Pompano Beach, FL), wobei die Zeit zum Festwerden als die Zeit erfaßt wird, bei der die Nadel des erste Mal die Glasplatte verläßt. Die Ausschwitzungsprodukte wurden qualitativ mit einer Skala von 1 (schlecht) bis 10 (am besten) ausgewertet. Eine Bewertung von 8 gibt eine sehr helle, schwer feststellbare Schicht auf der Oberfläche an. Eine Bewertung von weniger als 5 steht für so viel Ausschwitzungsprodukte, daß die Oberfläche klebrig bleibt.

Tabelle 2

Beispiel	6	7	8	9	10
Polyamidoamin	Bsp. 1	Bsp. 5	Bsp. 3	Bsp. 3	Bsp. 2
Anfängl. Mischviskosität (cP)	2560	10320	938	938	4400
Gelzeit (min)	50	22	192	192	60*
Induktionszeit (min)	30	0	30	60	0
Zeit zum Festwerden einer dünnen Schicht (h)	5,2	2,4	12,8	9,6	6,0
Aussehen der Schicht	Gut	Gut	Starke Krater- und Pfützenbildung	Gut	Gut
Ausschwitzungsprodukte	8	10	1	8	9
Adhäsion (ASTM D 3359)	3B	2B-	NM	4B	
Aufprall vorwärts (in-lb) (ASTM D 2794)	32	12	NM	160	120
Bleistifritzhärte, Ritzen, 7 Tage (ASTM D 3363)	F	H	NM	2B	F
Bleistifritzhärte, Stechen, 7 Tage (ASTM D 3363)	H	2H	NM	B	
Feuchtigkeitsbeständigkeit, 7 Tage (ASTM D 4585)	Kein Einfluß	Weiß geworden, trüb	NM	Kein Einfluß	Kein Einfluß

NM = aufgrund einer schlechten, ungleichmäßigen Qualität der Schicht nicht meßbar

[0051] Die auf dem Polyamidoamin von Beispiel 1 basierende Beschichtung hatte eine viel geringere Viskosität, eine bessere Adhäsion, eine bessere Kerbschlagzähigkeit und eine bessere Feuchtigkeitsbeständigkeit als die auf dem Polyamidoamin von Beispiel 5 basierende Beschichtung. Obwohl letztere keine Induktionszeit erforderte, hatte sie auch eine sehr kurze Gelzeit (Beispiel 7), wodurch sie für den Einsatz bei den meisten Anwendungszwecken ungeeignet wäre. Auf dem Polyamidoamin von Beispiel 3 basierende Formulierungen hatten den Nachteil einer starken Inkompatibilität, was durch das sehr schlechte Aussehen der Schicht und eine große Menge von Ausscheidungsprodukten bei einer Induktionszeit von 30 Minuten deutlich wurde. Sie erforderten eine Induktionszeit von 1 Stunde, wiesen sehr lange Zeiten zum Festwerden der dünnen Schicht auf und führten zu weichen Schichten. Ein besseres Gleichgewicht der Eigenschaften wurde zweifellos mit dem Härter der Beispiele 1 und 2 erreicht.

FESTSTELLUNG DER INDUSTRIELLEN ANWENDUNG

[0052] Die Erfindung stellt Polyamidoamin-Härter für Epoxidharz-Beschichtungszusammensetzungen bereit.

Patentansprüche

1. Epoxid-Härterzusammensetzung, die das Reaktionsprodukt eines Gemischs umfaßt, das folgendes aufweist:

- a) eine einbasige Fettsäure
- b) eine aromatische Monocarbonsäure
- c) eine aromatische Dicarbonsäure und

d) ein Polyethylenamin, die in folgenden Verhältnissen umgesetzt wurden:

- (1) 1:0,2 bis 1,5 Äquivalente einbasige Fettsäure pro Äquivalent aromatischer Monocarbonsäure,
- (2) 1:0,1 bis 0,6 Äquivalente einbasige Fettsäuren pro Äquivalent aromatischer Dicarbonsäure und

(3) 0,8 bis 1,3:1 Mole der gesamten Polyamine pro Äquivalent der gesamten Säure.

2. Epoxid-Härterzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die einbasige Fettsäure Talgölfettsäure und/oder Sojafettsäure ist.

3. Epoxid-Härterzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die aromatische Monocarbonsäure Benzoesäure ist.

4. Epoxid-Härterzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die aromatische Dicarbonsäure Isophthalsäure und/oder Terephthalsäure ist.

5. Epoxid-Härterzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polyethylenamin Triethylentetramin oder ein Gemisch von Triethylentetramin und N-Aminoethylpiperazin in einem Molverhältnis von 1:0,05 bis 0,5 ist.

6. Epoxid-Härterzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die einbasige Fettsäure in einem Äquivalentverhältnis von etwa 1:0,4 mit der aromatischen Monocarbonsäure umgesetzt wird.

7. Epoxid-Härterzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei etwa 0,35 Äquivalente Monocarbonsäuren pro Äquivalent der aromatischen Dicarbonsäure umgesetzt werden.

8. Epoxid-Härterzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei 0,9 bis 1:1 Mole der gesamte Polyamine pro Äquivalente der gesamten Säure umgesetzt werden.

9. Epoxid-Härterzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die einbasige Fettsäure Talgölfettsäure und/oder Sojafettsäure ist, die aromatische Monocarbonsäure Benzoesäure ist, die aromatische Dicarbonsäure Terephthalsäure ist und das Polyethylenamin ein Gemisch von Triethylentetramin und N-Aminoethylpiperazin in einem Molverhältnis von 1:0,05 bis 0,5 ist.

10. Epoxid-Härterzusammensetzung die das Reaktionsprodukt eines Gemischs umfaßt, das folgendes aufweist:

- (a) eine einbasige Fettsäure, die Talgölfettsäure oder Sojafettsäure ist,
- (b) Benzoesäure
- (c) eine aromatische Dicarbonsäure, die Isophthalsäure oder Terephthalsäure ist, und
- (d) ein Polyethylenamingemisch von Triethylentetramin und N-Aminoethylpiperazin in einem Molverhältnis von 1:0,05 bis 0,5, die in folgenden Verhältnissen umgesetzt worden sind:
 - (1) 1:0,2 bis 1,5 Äquivalente einbasige Fettsäure pro Äquivalente Benzoesäure,
 - (2) 1:0,1 bis 0,6 Äquivalente Monocarbonsäuren pro Äquivalent aromatischer Dicarbonsäure und
 - (3) 0,8 bis 1,3:1 Mole der gesamten Polyamine pro Äquivalente der gesamten Säure.

11. Epoxid-Härterzusammensetzung nach Anspruch 10, wobei die einbasige Fettsäure Talgölfettsäure ist.

12. Epoxid-Härterzusammensetzung nach Anspruch 10, wobei die aromatische Dicarbonsäure Terephthalsäure ist.

13. Epoxid-Härterzusammensetzung nach Anspruch 10, bei der das Gemisch von Triethylentetramin und N-Aminoethylpiperazin ein Molverhältnis von etwa 1:0,15 hat.

14. Epoxid-Härterzusammensetzung, die zwei oder mehr Komponenten umfaßt, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus folgendem besteht:

- (a) einer einbasigen Fettsäure,
- (b) einer aromatischen Monocarbonsäure,
- (c) einer aromatischen Dicarbonsäure,
- (d) einem Polyethylenamin,
- (e) dem Reaktionsprodukt von einem Polyethylenamin und einer aromatischen Monocarbonsäure,
- (f) dem Reaktionsprodukt von Polyethylenamin und einer aromatischen Dicarbonsäure,
- (g) dem Reaktionsprodukt von Polyethylenamin und einer einbasigen Fettsäure,
- (h) dem Reaktionsprodukt von Polyethylenamin, einer aromatischen Monocarbonsäure und einer einbasigen Fettsäure,
- (i) dem Reaktionsprodukt von Polyethylenamin, einer aromatischen Dicarbonsäure und einer einbasigen Fettsäure und

(j) dem Reaktionsprodukt von Polyethylenamin, einer aromatischen Monocarbonsäure und einer aromatischen Dicarbonsäure in ausreichenden Mengen, so daß folgende Verhältnisse bereitgestellt werden:

- (1) 1:0,2 bis 1,5 Äquivalente einbasige Fettsäure pro Äquivalente Benzoesäure,
- (2) 1:0,1 bis 0,6 Äquivalente Monocarbonsäuren pro Äquivalent aromatischer Dicarbonsäure und
- (3) 0,8 bis 1,3:1 Mole der gesamten Polyamine pro Äquivalente der gesamten Säure.

15. Epoxid-Härterzusammensetzung nach Anspruch 14, wobei die Verhältnisse lauten:

- (1) etwa 1:0,4 Äquivalente einbasige Fettsäure pro Äquivalente Benzoesäure,
- (2) etwa 1:0,35 Äquivalente Monocarbonsäuren pro Äquivalent aromatischer Dicarbonsäure und
- (3) 0,9 bis 1:1 Mole der gesamten Polyamine pro Äquivalente der gesamten Säure.

16. Beschichtungszusammensetzung, die ein Polyepoxidharz eine Epoxid-Härterzusammensetzung nach Anspruch 1 umfaßt.

17. Beschichtungszusammensetzung, die ein Polyepoxidharz eine Epoxid-Härterzusammensetzung nach Anspruch 10 umfaßt.

18. Beschichtungszusammensetzung, die ein Polyepoxidharz eine Epoxid-Härterzusammensetzung nach Anspruch 15 umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen