



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 27 540 T2 2004.03.04**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 928 317 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 27 540.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/18283**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 940 790.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/047686**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.11.1996**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **18.12.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.07.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **16.04.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.03.2004**

(51) Int Cl.7: **C08L 77/00**
C08J 3/07

(30) Unionspriorität:

665179	14.06.1996	US
19926 P	14.06.1996	US
738425	25.10.1996	US
738402	25.10.1996	US

(73) Patentinhaber:

Henkel Corp., Gulph Mills, Pa., US

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

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

(72) Erfinder:

**FISCHER, A., Stephen, Yardley, US; DEVORE, I.,
David, Langhorne, US; ARORA, S., Kartar, Racine,
US; HEUCHER, Reimar, Westmont, US; WIGGINS,
S., Michael, Lansdale, US; BOUDREAUX, J.,
Chase, North Wales, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WÄSSRIGEN POLYAMIDDISPERSIONEN**

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] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf wässrige Dispersionen von Polyamiden und auf Verfahren zur Herstellung und Verwendung solcher wässrigen Dispersionen.

[0002] Polyamidharze sind als eine Klasse von Harzen wohlbekannt, ebenso wie zahlreiche Verfahren zu ihrer Herstellung. Polyamidharze werden typischerweise durch Umsetzung eines di- oder polyfunktionellen Amins mit einer di- oder polyfunktionellen Säure hergestellt. Die meisten der üblicherweise verwendeten Disäuren und Diamine ergeben Polyamidharze, die im Wesentlichen linear sind.

[0003] Die Eigenschaften von Polyamidharzen variieren beträchtlich, und zwar in Abhängigkeit von den speziell verwendeten Synthesereagenzien. Polyamidharze, die aus relativ kurzkettigen Disäuren und Diaminen hergestellt werden, die z. B. 5 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen, sind häufig relativ kristallin und haben ausgezeichnete faserbildende Eigenschaften. Diese Typen von Polyamidharzen werden typischerweise als Nylons bezeichnet.

[0004] Polyamidharze werden auch aus relativ langkettigen polyfunktionellen Säuren und Diaminen hergestellt. Eine besonders wichtige Klasse von Polyamidharzen dieses Typs wird als polymerisierte Fettsäure-Polyamidharze bezeichnet. Die polymerisierten Fettsäure-Polyamidharze sind in Produkten, wie Heißschmelzklebern, wasserbeständigen Beschichtungen und Bindemitteln für Drucktinten, besonders brauchbar, und zwar aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften, einschließlich einer hohen Festigkeit, einer ausgezeichneten Flexibilität, Wasser- und Lösungsmittelbeständigkeit und der Fähigkeit zur Bildung glatter, nichtklebriger Beschichtungen und Filme.

[0005] Die polyfunktionellen Säuren, die bei der Herstellung polymerisierter Fettsäure-Polyamidharze verwendet werden, werden durch Polymerisation höhermolekularer ungesättigter Fettsäuren erhalten. In dem Polymerisationsverfahren vereinigen sich die Fettsäuren, die Doppelbindungsfunktionalitäten haben, um Mischungen von höhermolekularen polymeren Säuren zu bilden. Gesättigte Fettsäuren können auch unter bestimmten Reaktionsbedingungen unter Bildung von Polycarbonsäuren polymerisieren.

[0006] Die polymerisierten Fettsäure-Polyamidharze wiederum werden typischerweise durch Umsetzung eines oder mehrerer geeigneter Diamine – am gebräuchlichsten relativ kurzkettiger Diamine – mit der polymerisierten Fettsäure hergestellt. Oft wird auch eine andere Disäure umgesetzt, um den Erweichungspunkt, die Zugfestigkeit oder andere Eigenschaften zu erhöhen. Die polymerisierten Fettsäure-Polyamidharze, die erhalten werden, sind häufig amorpher als die Nylon-Typen von Polyamidharzen und im allgemeinen flexibler. Die Unterschiede der physikalischen Eigenschaften der polymerisierten Fettsäure-Polyamidharze, verglichen mit denjenigen

der Nylon-Typen von Polyamidharzen, beziehen sich auf die lange Kettenlänge und Strukturabänderungen der polymerisierten Fettsäure-Komponente.

[0007] Einer der strittigen Punkte, die mit der Verwendung von Polyamidharzen, insbesondere den polymeren Fettsäure-Polyamiden, verbunden sind, bezieht sich auf die Verfahren, die verwendet werden, um die Harze auf Substrate aufzubringen. Ein Verfahren, das verwendet wird, umfasst das Erwärmen der Polyamidharze über ihren Schmelzpunkt und das anschließende Auftragen der geschmolzenen Harze auf das Substrat. Diese Technik weist jedoch bestimmte ihr innewohnende Probleme auf. Z. B. haben Polyamidharze typischerweise hohe Schmelzpunkte, die oft höher sind als die Verformungstemperaturen der Substrate, auf die sie aufgetragen werden sollen.

[0008] Demgemäß kann das Heißschmelzverfahren nur bei bestimmten, eingeschränkten Anwendungen verwendet werden, bei denen relativ kostspielige Anwendungsgerätschaften notwendig sind.

[0009] Es wurde erkannt, dass es vorteilhaft wäre, wenn die Polyamide bei Umgebungstemperaturen als Lösungen oder Dispersionen aufgetragen werden könnten. Bei vielen Anwendungen sind Lösungen von Polyamidharzen jedoch unbefriedigend. Polyamidharze als eine Klasse haben eine ausgezeichnete Lösungsmittelbeständigkeit; selbst in Bezug auf solche Lösungsmittel, in denen die Polyamidharze löslich sind, ist die Löslichkeit typischerweise relativ gering. Weiterhin reagieren die Lösungsmittel, die zur Herstellung von Polyamidharz-Lösungen verwendet werden, oft in negativer Weise mit den Substraten, auf die die Polyamidharz-Lösungen aufgetragen werden. Weitere Probleme, die mit Lösungsmittel-Lösungen verbunden sind, bestehen darin, dass die meisten verwendeten Lösungsmittel relativ kostspielig sind, es häufig schwierig oder unmöglich ist, dieselben aus den aufgetragenen Beschichtungen zu entfernen, und dieselben Probleme bezüglich Brand, Toxizität und Umweltverschmutzung darstellen.

[0010] Um die Probleme zu lösen oder wenigstens zu reduzieren, die mit solchen Systemen auf Lösungsmittelbasis verbunden sind, wurde vorgeschlagen, Emulsionen oder Dispersionen der Polyamidharze in Wasser herzustellen. Anfängliche Emulsionen wurden hergestellt, indem man zuerst das Polyamidharz in einem organischen Lösungsmittel löste und dann ausgewählte Emulgatoren verwendete, um eine Emulsion der Lösungsmittel-Lösung und Wasser zu bilden. Die sich ergebenden Lösungsmittel/Wasser/Polyamidharz-Emulsionen wiesen jedoch noch die Probleme auf, die mit dem Vorliegen von Lösungsmitteln verbunden sind, und waren relativ instabil. Der Fachmann wird erkennen, dass Instabilität sich bei wässrigen Harzemulsionen oder -dispersionen durch Phänomene wie Phasentrennung, Aufrahmen, Koaleszenz, Ausflocken oder Gelieren äußert. Aus lösungsmittelhaltigen Emulsionen gebildete Filme wiesen auch häufig eine unerwünschte Klebrigkeit

keit auf.

[0011] Im Britischen Patent 1,491,136 wird ein Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen von verschiedenen Kunststoffpulvern, einschließlich Polyamidharz-Pulvern, offenbart. In dem offenbarten Verfahren wurde das Polyamidharz zuerst mechanisch zu einer Pulverform zerkleinert und dann mit Wasser und einem Verdickungsmittel vermischt. Das Verfahren war weniger als zufriedenstellend. Die mechanische Zerkleinerung der Harze zu der erforderlichen Teilchengröße war sowohl kostspielig als auch schwierig zu steuern, insbesondere bei flexiblen Polymeren, und verursachte oft einen thermischen Abbau der Polymere.

[0012] Weiterhin hatten die sich ergebenden verdickten Dispersionen eine begrenzte Gebrauchsfähigkeit bei vielen Anwendungen, und zwar aufgrund der relativ hohen Viskosität wegen des Verdickungsmittels.

[0013] Das US Patent Nr. 2,430,860 (Cairns) und das US Patent Nr. 2,714,075 (Watson et al.) offenbaren das leichtere Dispergierbarmachen eines Polyamidharzes in Wasser durch chemisches Modifizieren des Harzes, um so solubilisierende Gruppen einzuschließen, z. B. Alkoxyethyl-Gruppen einzufügen.

[0014] Im US Patent Nr. 2,811,459 (Wittcoff et al.) wird ein Verfahren zur Herstellung von polymerisierten Fettsäure-Polyamid-Dispersionen offenbart, wobei das Polyamid aus einem beträchtlichen Überschuss an Diamin gebildet wird. Die sich ergebenden Polyamidharze werden dann in einer wässrigen Lösung einer Säure dispergiert, so dass die Säure Ammoniumsalzgruppen bildet, die als innere Tenside wirken, welche die Bildung einer wässrigen Dispersion ermöglichen.

[0015] Im US Patent Nr. 2,768,090 (Wittcoff et al.) wird ein ähnliches Verfahren offenbart, wobei die überschüssigen Amingruppen eines Polyamidharzes mit einer Säure umgesetzt werden, um innere Ammoniumsalzgruppen zu bilden und somit eine kationische Dispersion zu bilden, die durch Ladungsumkehr in eine anionische Dispersion überführt wird. Ein ähnliches salzbildendes Verfahren unter Verwendung freier Aminogruppen wurde im US Patent Nr. 2,824,848 (Wittcoff) offenbart.

[0016] Im US Patent Nr. 2,926,117 (Wittcoff) wird ein Verfahren offenbart, in dem das Polyamidharz, das mit einem absichtlichen Überschuss an Säuregruppen gebildet wird, dann in einem wässrigen Medium dispergiert wird, das eine alkalische Substanz enthält, um die Bildung von Carboxylatsalzgruppen zu bewirken, die als innere Tenside agieren.

[0017] Das US Patent Nr. 4,886,844 (Hayes) und das US Patent Nr. 4,853,421 (Hayes) offenbaren die Herstellung stabiler wässriger Dispersionen von nicht solvatisierten, nicht neutralisierten polymerisierten Fettsäure-Polyamidharzen, die eine geringe Säure- und Aminzahl haben. Wie hierin offenbart wird, werden geschmolzenes Harz, Wasser und ein Tensid ausreichenden Zerkleinerungskraften unterworfen,

um eine Emulsion zu bilden, in der Harztröpfchen ein Volumenmittel der Größenverteilung von etwa 20 µm oder weniger haben.

[0018] Die US Patente Nr. 5,025,043 (Smith) und 5,109,054 (Smith) offenbaren ein Verfahren zur Herstellung stabiler wässriger Dispersionen von nicht solvatisierten, nicht neutralisierten polymerisierten Fettsäure-Polyamidharzen mit niedriger Amin- und Säurezahl, wobei ein polymerisiertes Fettsäure-Polyamidharz, das so hergestellt wurde, dass es eine niedrige Säurezahl und eine niedrige Aminzahl hat, verflüssigt wird, indem man das Polyamidharz auf eine Temperatur erwärmt, bei der es sich bei seinem Schmelzpunkt oder oberhalb seines Schmelzpunkts befindet. Das verflüssigte polymerisierte Fettsäure-Polyamidharz wird dann mit einer vorher bestimmten Menge an Wasser vermischt, das auf eine derartige Temperatur erwärmt wird, dass die sich ergebende Mischung eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts des Polyamidharzes hat. Ein Tensid, das das Emulgieren des Polyamidharzes erleichtert, und Wasser werden in der Mischung eingeschlossen. Die sich ergebende Mischung wird dann ausreichenden Zerkleinerungskraften ausgesetzt, um eine Emulsion zu bilden, in der Tröpfchen des Polyamidharzes ein Volumenmittel der Größenverteilung von etwa 20 µm oder weniger des Durchmessers und vorzugsweise 5 µm oder weniger haben. Die sich ergebende Emulsion wird dann auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts des Polyamidharzes gekühlt, was bewirkt, dass die emulgierten Tröpfchen des Polyamidharzes sich als fein verteilte Teilchen verfestigen, die gleichmäßig in der wässrigen Phase verteilt sind.

[0019] Die US Patente Nr. 5,095,058 (Smith) und 5,236,996 (Smith) offenbaren das Bereitstellen wässriger Dispersionen von Polyamidharzen, die eine verbesserte Stabilität bezüglich des Gelierens und der Phasentrennung haben, zusammen mit präparativen Verfahren für dieselben. Die verbesserte Stabilität der bereitgestellten wässrigen Dispersionen wird erreicht, indem man zu einer solchen Dispersion eine chemische Komponente, wie eine wasserlösliche amphotere Aminosäure, anionische und kationische Salze einer Aminosäure oder Mischungen derselben in wässrigen Lösungen, gibt.

[0020] Das US Patent Nr. 5,407,985 (Smith) offenbart stabile wässrige Mikrodispersionen von fein zerteilten Polyamidharz-Teilchen, und es werden Verfahren zur Herstellung derselben bereitgestellt. Die Eigenschaften dieser Mikrodispersionen werden durch Verfahren erreicht, die denjenigen ähnlich sind, welche in den US Patenten Nr. 5,095,058 und 5,236,996 beschrieben werden, wobei man aber weiterhin eine wirksame Menge eines Co-Tensids, wie eines Niederalkylalkohols, dazu gibt.

[0021] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Dispersion eines Polyamids in Wasser, wobei das Verfahren folgendes umfasst:

– das Lösen eines Polyamids mit einem Aminwert

von wenigstens 2 in einem organischen Lösungsmittel, um eine Lösung des Polyamids in demselben zu bilden, wobei sich beide während des Lösens bei einer Temperatur unterhalb des Erweichungspunkts des Polyamids befinden und die Lösung weiterhin ein Tensid und ein anorganisches, alkalisches Material umfasst;

– die Zugabe einer ausreichenden Menge von säurehaltigem Wasser zu der sich ergebenden Lösung unter Vermischen, um eine Öl-in-Wasser-Dispersion zu bilden, wobei die Temperatur der beiden während der Zugabe unterhalb des Erweichungspunkts des Polyamids liegt und die Menge der Säure ausreichend ist, um einen Teil des anorganischen, alkalischen Materials zu neutralisieren, dieselbe aber ungenügend ist, um das Polyamid aus der sich ergebenden Öl-in-Wasser-Dispersion zu koagulieren; und
– das Entfernen wenigstens einer wesentlichen Menge des organischen Lösungsmittels aus der Öl-in-Wasser-Dispersion.

[0022] Das Polyamid umfasst vorzugsweise das Produkt der Kondensation einer dibasischen Säure-Mischung mit einer Diamin-Mischung, wobei die Äquivalente der Diamin-Mischung größer sind als die Äquivalente der dibasischen Säure-Mischung (z. B. ein Verhältnis von 1,02 : 1 bis 1,1 : 1), die dibasige Säure-Mischung folgendes umfasst: (i) eine dibasige C₂₀-C₄₄-Säure-Mischung, die aus etwa 60 bis 100% Dimeren, 0 bis 40% Trimeren und 0 bis 5% Monomeren besteht (vorzugsweise etwa 0,5 bis 0,8 Äquivalente der dibasischen C₂₀-C₄₄-Säure-Mischung) und (ii) wenigstens eine dibasige C₆-C₁₂-Säure (vorzugsweise etwa 0,2 bis 0,7 Äquivalente), wobei die Diamin-Mischung Piperazin oder ein substituiertes Piperazin umfasst (vorzugsweise etwa 0,5 bis 0,8 Äquivalente), und der Rest aus wenigstens einem C₂-C₁₂-Alkyldiamin besteht.

[0023] Es ist klar, dass zahlreiche Typen von Polyamidharzen existieren, die zur Herstellung wässriger Dispersionen gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können. Der Ausdruck "Polyamidharz" oder "Harz", wie er hierin verwendet wird, soll Zusammensetzungen einschließen, die individuelle, chemisch unterschiedliche polymerisierte Fettsäure-Polyamidharze sowie Mischungen derselben umfassen. Polyamidharze können im Handel erhalten werden oder durch allgemein wohlbekannte Verfahren hergestellt werden.

[0024] Der Ausdruck "polymerisierte Fettsäure" soll von allgemeiner Natur sein und sich auf polymerisierte Säuren beziehen, die aus Fettsäuren erhalten werden. Der Ausdruck "Fettsäuren" bezieht sich auf gesättigte, ethylenisch ungesättigte und acetylenisch ungesättigte, natürlich vorkommende und synthetische, einbasige aliphatische Carbonsäuren, die etwa 8 bis etwa 24 Kohlenstoffatome enthalten. Obwohl in dieser Anmeldung speziell auf polymerisierte Fettsäure-Polyamidharze Bezug genommen wird, die aus C₁₈-Fettsäuren erhalten werden, ist es klar, dass

die Verfahren der Erfindung gleichermaßen auf andere polymerisierte Fettsäure-Polyamide angewendet werden können.

[0025] Die bevorzugten Ausgangsmaterialien zur Herstellung der polymerisierten Fettsäuren, die in der Erfindung verwendet werden, sind Öl- und Linolsäure, und zwar aufgrund ihrer leichten Verfügbarkeit und relativ leichten Polymerisation. Mischungen von Öl- und Linolsäure werden in Tallöl-Fettsäuren gefunden, die eine zweckmäßige kommerzielle Quelle dieser Säuren sind. Fettsäuren können unter Verwendung zahlreicher wohlbekannter katalytischer und nichtkatalytischer Polymerisationsverfahren polymerisiert werden. Eine typische Zusammensetzung der polymerisierten C₁₈-Tallöl-Fettsäuren, die als Ausgangsmaterialien für die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polyamidharze verwendet werden, ist:

monobasige C ₁₈ -Säuren (Monomer):	0 bis 15 Gew.-%
dibasige C ₃₆ -Säuren (Dimer):	60 bis 95 Gew.-%
trimere C ₅₄ (oder höher)-Säure oder mehrfachbasige Säuren:	0,2 bis 35 Gew.-%

[0026] Bei der Herstellung von polymerisierten Fettsäure-Polyamidharzen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden sollen, wird es bevorzugt, dass die polymerisierte Ausgangs-Fettsäure einen Prozentgehalt der Dimer (C₃₆-dibasischen)-Säure enthält, der so hoch möglich ist, z. B. wenigstens etwa 90 Gew.%, um optimale physikalische Eigenschaften in dem Endprodukt zu erhalten.

[0027] Zusätzlich zu den polymerisierten Fettsäuren kann eine breite Vielfalt von Dicarbonsäuren verwendet werden, um polymerisierte Fettsäure-Polyamidharze herzustellen, die aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Dicarbonsäuren einschließen. Repräsentativ für solche Säuren, die 2 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten können, sind Oxal-, Glutar-, Malon-, Adipin-, Bernstein-, Suberin-, Sebacin-, Azelain-, Pimelin-, Terephthal-, Isophthal-, Dodecandi- und Phthalsäure, Naphthalindicarbonsäuren und 1,4- oder 1,3-Cyclohexandicarbonsäure. Bevorzugte Dicarbonsäuren, die in der Erfindung verwendet werden, sind geradkettige aliphatische Dicarbonsäuren mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen und mehr bevorzugt 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie Azelain-, Sebacin- und Dodecandicarbonsäure. Es sollte klar sein, dass die Verwendung der entsprechenden Säureanhydride, Ester und Säurechloride dieser Säuren in dem Begriff "Dicarbonsäure" eingeschlossen ist. Diese Säuren und Anhydride sind leicht aus kommerziellen Quellen erhältlich, und Verfahren zu ihrer Herstellung sind wohlbekannt.

[0028] Monocarbonsäuren können zugefügt werden, um die Molmasse zu steuern. Bevorzugte Monocarbonsäuren sind linear und haben 2 bis 22 Kohlenstoffatome. Am meisten bevorzugt sind Stearinsäure,

Tallöl-Fettsäure und Ölsäure.

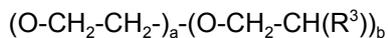
[0029] Die Diamine, die zur Herstellung der in der vorliegenden Erfindung verwendeten polymerisierten Fettsäure-Polyamidharze verwendet werden, können eines oder mehrere der bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diamine sein, die etwa 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatome aufweisen. Bevorzugt werden Alkylendiamine, wie Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, Terephthalyldiamin, bekannt als p-Xyloldiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, Bis(4-cyclohexylamin)methan, 2,2-Bis(4-cyclohexylamin)propan, Polyglycoldiamine, Isophorondiamin, Isophthalyldiamin, bekannt als m-Xyloldiamin, Cyclohexanbis(methylamine), 1,4'-Bis(2-aminoethyl)benzol, Dimer-Diamin, Polyetherdiamine, Methylpentamethylendiamin und Piperazin. Diese Diamin-Verbindungen werden alle durch wohlbekannte Verfahren hergestellt und viele sind im Handel erhältlich. Besonders bevorzugt werden die geradkettigen aliphatischen Diamine mit 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere Ethylendiamin und Hexamethylendiamin, und cycloaliphatische Diamine, insbesondere 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin), und Piperazin.

[0030] In bestimmten Ausführungsformen wird das Polyamid aus Reaktionsteilnehmern hergestellt, die weiterhin ein Polyoxyalkylendiamin umfassen. Der Polyoxyalkylendiamin-Reaktionsteilnehmer umfasst eine oder mehrere Amino-Verbindungen, wobei die Amino-Verbindung sowohl Amingruppen als auch eine im Wesentlichen wasserlösliche Polyetherkette umfasst. Der Polyoxyalkylenamin-Reaktionsteilnehmer ist in Wasser löslich oder wenigstens teilweise in Wasser löslich.

[0031] Beispiele brauchbarer Polyoxyalkylendiamine haben die Strukturformel:



, in der R^1 eine Polyoxyalkylenkette der Strukturformel:



darstellt, in der

R^3 ein einbindiger organischer Rest ist, der aus der aus aliphatischen C_1 - C_4 -Kohlenwasserstoffen bestehenden Gruppe ausgewählt ist,

'a' eine Anzahl von Ethoxygruppen ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$) bezeichnet,

'b' eine Anzahl von einfachsubstituierten Ethoxygruppen ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^3)$) bezeichnet,

die Summe von 'a' und 'b' gleich oder größer 10 ist, aber kleiner oder gleich 300 ist,

mit der Maßgabe, dass für beliebige Werte von a und b die Reihenfolge von Ethoxygruppen und einfachsubstituierten Ethoxygruppen in einer Polyoxyalkylenkette vollständig zufällig sein kann und/oder Blöcke von Ethoxygruppen und einfachsubstituierten Ethoxygruppen vorliegen können, und

R^2 Wasserstoff oder einen einbindigen organischen Rest bezeichnet, der aus der aus aliphatischen C_1 - C_4 -Kohlenwasserstoffen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

[0032] Die Techniken zur Herstellung geeigneter Polyoxyalkylenamine sind in der Technik bekannt und schließen folgendes ein: die Umsetzung eines Initiators, der zwei Hydroxylgruppen enthält, mit Ethylenoxid und/oder einfachsubstituiertem Ethylenoxid und die nachfolgende Umwandlung der sich ergebenden terminalen Hydroxylgruppen in Amine. Beispielhaft für die Polyoxyalkylenamin-Reaktionsteilnehmer, die in der Erfindung verwendet werden, ist die JeffamineTM-Marke von Polyoxyalkylenaminen, die von Huntsman Corporation, Houston, Texas erhältlich sind. Diese Polyoxyalkylenamine werden durch Umsetzungen von bifunktionellen Initiatoren mit Ethylenoxid und Propylenoxid und die nachfolgende Überführung der terminalen Hydroxylgruppen in Amine hergestellt. Die am meisten bevorzugten Polyoxyalkylenamine ist die JeffamineTM-D-Reihe von Polyoxyalkylenaminen von Huntsman Chemical Company, die ein ungefähres Zahlenmittel der Molmasse zwischen 600 und 6000 haben.

[0033] In dem Verfahren der vorliegenden Erfindung ist es wünschenswert, als polymerisiertes Fettsäure-Polyamid ein Material zu verwenden, welches das Ergebnis einer so vollständig wie möglichen Amidierungsreaktion zwischen der polymerisierten Ausgangsfettsäure und dem Diamin ist. Der Fachmann wird erkennen, dass der Grad der Vervollständigung des Amidierungsverfahrens ermittelt werden kann, indem man die Säurezahl und die Aminzahl des fertigen Polymers bestimmt. Idealerweise sollte die Säurezahl des verwendeten Polyamidharzes Null sein. Es ist jedoch oft schwierig, wenn nicht unmöglich, eine vollständige Umsetzung zu erreichen, und dieser Wert sollte nicht größer als 2, vorzugsweise Säurezahl nicht größer als 1,0 sein. Das Polyamidharz sollte eine relativ niedrige Aminzahl haben, typischerweise geringer als 40 und größer als 4. Die bevorzugten Polyamide haben Aminzahlen von etwa 6 bis etwa 12, typischer von etwa 7 bis etwa 10.

[0034] Die Anzahl der freien Säuregruppen und der freien Amingruppen, die in dem polymerisierten Fettsäure-Polyamidharz vorliegen, stehen im direkten Zusammenhang zur relativen Menge der polymeren Fettsäuren, Dicarbonsäuren und Diamine, die in die Polymerisationsreaktion verwickelt sind, und dem Vervollständigungsgrad der Umsetzung. Wegen der obigen Gründe sollten etwa stöchiometrische Mengen (typischerweise mit einem geringen Überschuss an Amingruppen, z. B. ein Verhältnis der gesamten Amingruppen zu den gesamten Säuregruppen von etwa 1,02 : 1 bis etwa 1,1 : 1, typischer von etwa 1,04 : 1 bis etwa 1,08 : 1) der polymerisierten Fettsäuren plus der Dicarbonsäuren und der Diamine, bezogen auf die Gesamtzahl verfügbarer Säure- und Amingruppen, verwendet werden, um die Polyamidharze der Erfindung herzustellen, und die Reaktionsbedin-

gungen sollten ausgewählt werden, um eine Vervollständigung oder eine wesentliche Vervollständigung der Amidierungsreaktion zu gewährleisten. Die für die Amidierungsreaktion erforderlichen Reaktionsbedingungen sind im allgemeinen in der Technik wohlbekannt, wobei die Umsetzung im allgemeinen etwa 1 bis etwa 8 Stunden lang bei Temperaturen von etwa 100°C bis etwa 300°C durchgeführt wird. Die Verwendung von sauren Katalysatoren, wie Phosphorsäure, und Vakuum kann durchgeführt werden, insbesondere im letzteren Teil der Umsetzung, um eine vollständigere Amidierungsreaktion zu erreichen.

[0035] Beispiele brauchbarer Polyamidharze schließen solche ein, die z. B. in den US Patenten Nr. 3,377,303, 4,777,238 und 5,154,760 offenbart werden, auf die hierin Bezug genommen wird.

[0036] Im allgemeinen haben die hierin brauchbarsten Polyamidharze eine mäßige Molmasse, d. h. eine Molmasse, die geringer als diejenige der hochmolekularen Polyamidpolymere, wie Nylons, ist, die aber größer als diejenige von Polyamid-Oligomeren ist, z. B. der Aminopolyamide, die als Epoxy-Härtungsmittel verwendet werden. Bevorzugte Polyamide haben typischerweise ein Massenmittel der Molmasse von größer als etwa 35,000, typischer von größer als etwa 40,000, aber kleiner als etwa 200,000, typischer kleiner als etwa 150,000, und typischer als etwa 50,000 bis 100,000. Bevorzugte Polyamide haben auch eine Polydispersität (die als Massenmittel der Molmasse dividiert durch das Zahlenmittel der Molmasse definiert ist) von kleiner als etwa 4, typischer von kleiner als etwa 3,5, noch typischer von kleiner als etwa 3,0, und typischerweise zwischen etwa 1,5 und etwa 3,0, noch typischer zwischen etwa 2,0 und etwa 2,8. Die Molmassen des Polyamids können durch Größenausschlusschromatographie bestimmt werden, wie nachstehend ausführlicher beschrieben wird.

[0037] Der erste Schritt des Verfahrens der Erfindung ist die Bildung einer Lösung eines Polyamidharzes in einem organischen Lösungsmittel. Das organische Lösungsmittel hat typischerweise einen Hildebrand-Löslichkeitsparameter von etwa 9 bis etwa 12, typischer von etwa 10 bis etwa 11,5, und am typischsten von etwa 10,5 bis etwa 11,0. Das organische Lösungsmittel sollte mit Wasser mischbar sein oder wenigstens geringfügig darin löslich sein. Beispiele brauchbarer Lösungsmittel, schließen die folgenden ein: oxygenierte Kohlenwasserstoffe, wie Ketone (z. B. Aceton, Methylethylketon und Cyclohexanon), Ester (z. B. Methylacetat und Ethylacetat), Ether (z. B. Ethylenglycolmonoethylether, 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran) und Heterocyclen, z. B. N-Methyl-2-pyrrolidon. Bevorzugte Beispiele der organischen Lösungsmittel sind die Alkanole mittlerer Kettenlänge (z. B. C₃-C₅-Alkanole), die n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und Isobutanol einschließen. Bevorzugte Lösungsmittel bilden ein niedrigsiedendes Azeotrop mit Wasser, um das Entfernen des Lösungsmittels aus der Dispersion durch Abdestillation desselben zu

erleichtern. Bevorzugte Lösungsmittel haben auch einen Siedepunkt bei atmosphärischem Druck von wenigstens etwa 100°C, um ein Erwärmen – ohne Unterdrucksetzen – der Lösung des Polyamids auf eine Temperatur unterhalb des Erweichungspunktes (z. B. durch die Kugel-und-Ring-Arbeitsweise von ASTM E28-67) des Polyamids zu ermöglichen. Dieses Erwärmen reduziert die Viskosität der Lösung des Polyamids, was das Vermischen der Lösung mit den anderen Inhaltsstoffen der Dispersion erleichtert. [0038] Das organische Lösungsmittel wird typischerweise in einer Menge verwendet, die gerade ausreichend ist, um das gesamte zu dispergierende Polyamid zu lösen und um eine fluide Viskosität bei einer Temperatur bei etwa dem atmosphärischen Siedepunkt des Wassers, z. B. etwa 90°C bis etwa 100°C, bereitzustellen. Typischerweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Polyamidharz-Feststoffen zu Lösungsmittel etwa 1 : 2 bis 5 : 1, typischer etwa 1 : 1 bis etwa 3,1 und am typischsten etwa 1,5 : 1 bis etwa 2,5 : 1.

[0039] Ein Tensid wird auch bei der Herstellung der Dispersion verwendet, und typischerweise wird es in der Lösung von Polyamid und organischem Lösungsmittel gelöst, es kann aber als Vormischung mit dem Polyamid und/oder Lösungsmittel vorliegen. Das Tensid wird typischerweise in einer Menge von etwa 0,15 bis etwa 20%, typischer von etwa 1% bis etwa 15%, und noch typischer von etwa 5 bis 10 Gew.-% der Polyamidharz-Feststoffe verwendet.

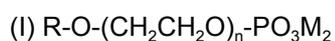
[0040] Das Tensid ist typischerweise ein nichtionisches Tensid, aber ein anionisches Tensid kann zusammen mit dem nichtionischen Tensid verwendet werden. Wenn ein anionisches Tensid mit einem nichtionischen Tensid verwendet wird, reicht das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu anionischem Tensid typischerweise von etwa 20 : 1 bis 1 : 1, typischer von etwa 9 : 1 bis etwa 1 : 1, und noch typischer von etwa 4 : 1 bis etwa 2 : 1.

[0041] Nichtionische Tenside sind Verbindungen, die eine hydrophobe Gruppe und eine nichtionische hydrophile Gruppe, typischerweise eine Polyoxyethylengruppe, enthalten. Beispiele nichtionischer Tenside schließen die folgenden ein: Alkylphenoxypolyethoxyethanole, die Alkylgruppen mit etwa 7 bis 18 Kohlenstoffatomen und etwa 6 bis 60 Oxyethylen-Einheiten aufweisen, wie Heptylphenoxypolyethoxyethanole, Methyl-octylphenoxypolyethoxyethanole und dergleichen; Polyethoxyethanol-Derivate von Methylen-verbundenen Alkylphenolen; schwefelhaltige Reagenzien, wie solche, die durch Kondensation von etwa 6 bis etwa 60 (typischer von etwa 20 bis etwa 50) mol Ethylenoxid mit Nonylmercaptan, Dodecylmercaptan und dergleichen oder mit Alkylthiophenolen, in denen die Alkylgruppen 6 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten, hergestellt werden; Ethylenoxid-Derivate von langkettigen Carbonsäuren, wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und dergleichen; oder Mischungen von Säuren, wie solche, die in Tallöl gefunden werden, die 6 bis 60

Oxyethylen-Einheiten pro Molekül enthalten; analoge Ethylenoxid-Kondensate von langkettigen Alkoholen, wie Octyl-, Decyl-, Lauryl- oder Cetylalkohol, analoge Ethylenoxid-Kondensate von langkettigen sekundären Alkoholen, wie Mischungen von sekundären C₁₁-C₁₅-Alkoholen; ein Ethylenoxid-Derivat von veretherten oder veresterten Polyhydroxy-Verbindungen, die eine hydrophobe Kohlenwasserstoffkette aufweisen, wie Sorbitanmonostearat, das 6 bis 60 Oxyethylen-Einheiten aufweist; auch Ethylenoxid-Kondensate von langkettigen oder verzweigten Aminen, wie Dodecylamin, Hexadecylamin und Octadecylamin, die 6 bis 60 Oxyethylen-Einheiten haben; Blockcopolymeren von Ethylenoxid-Bereichen kombiniert mit einem oder mehreren hydrophoben Propylenoxid-Bereichen. Bevorzugte Tenside sind ethoxylierte Fettalkohole, die etwa 20 bis etwa 50 Ethylenoxy-Repetiereinheiten und eine Alkylgruppe mit etwa 10 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen aufweisen.

[0042] Anionische Tenside sind Verbindungen, die eine hydrophobe Gruppe und eine anionische Gruppe enthalten, typischerweise ein Carboxylat-, Sulfonat-, Sulfatoder Phosphatgruppe. Typische Beispiele von anionischen Tensiden sind Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, z. B. Laurylsulfat, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxyethersulfat-Gemische, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und Salze derselben, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarconisate, Fettsäuretauride, Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate, Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Protein-Fettsäure-Kondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Alkyl(ether)phosphate und Alkaryl(ether)phosphate.

[0043] Bevorzugte anionische Tenside sind Phosphatester von ethoxylierten Alkanolen oder Alkylphenolen. Eine besonders bevorzugte Klasse von anionischen Tensiden sind Mischungen von Verbindungen der Formeln



und



, wobei n eine Zahl von 1 bis 40 ist, R eine Alkyl- oder Aralkylgruppe ist und M Wasserstoff, Ammoniak oder ein Alkalimetall ist. Vorzugsweise ist R ein C₄-C₁₂-Alkylphenyl und n ist etwa 5 bis etwa 15. Ein besonders bevorzugter Repräsentant dieser bevorzugten Klasse von anionischen Tensiden ist im Handel als Rhodafac RE-610 von Rhone-Poulenc, Cranbury, New Jersey erhältlich, von dem angenommen wird, dass es eine 4 : 1-Mischung von Verbindungen der Formeln (I) bzw. (II) ist, wobei R Nonylphenyl ist und n

durchschnittlich etwa 9 ist.

[0044] Die Lösung von Polyamid in organischem Lösungsmittel enthält ein anorganisches alkalisches Material in einer Menge, die ausreichend ist, damit die Lösung eine Öl-in-Wasser-Dispersion bildet. Typischerweise liegt das anorganische alkalische Material in der Lösung in einer Menge vor, die ausreichend ist, damit die Lösung einen pH von wenigstens etwa 10 aufweist, typischer von wenigstens etwa 11, und noch typischer von wenigstens etwa 12, bevor Wasser zu der Dispersion gegeben wird, um eine Öl-in-Wasser-Dispersion zu bilden. Beispiele des anorganischen alkalischen Materials schließen wässrige Lösungen mit hohem Feststoffgehalt von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, kalzinierter Soda und dergleichen ein. Typischerweise wird die wässrige Lösung des anorganischen alkalischen Materials zu einer Lösung des Polyamids und des Tensids in einem organischen Lösungsmittel unter Vermischen gegeben. Das alkalische Material kann jedoch vorher mit irgendeinem der anderen Materialien vermischt werden. Das bevorzugte anorganische alkalische Material ist Natriumhydroxid, und die Menge des Natriumhydroxids ist typischerweise größer als etwa 0,75% des Gewichts des Polyamids, und typischerweise wenigstens etwa 0,80%, noch typischer etwa 0,90%, und vorzugsweise wenigstens etwa 1 Gew.-% des Polyamids.

[0045] Wasser, das eine Säure enthält, wird dann unter Vermischen zu der Mischung in einer Menge gegeben, die ausreichend ist, um eine Öl-in-Wasser-Dispersion zu bilden. Die wässrige Säure befindet sich typischerweise bei Raumtemperatur, wenn sie zugegeben wird, um die Öl-in-Wasser-Dispersion zu bilden. Die Temperatur der sich ergebenden Mischung befindet sich so typischerweise weit unterhalb des Erweichungspunkts des Polyamidharzes, typischer mehr als etwa 50°C unterhalb des Erweichungspunkts des Polyamidharzes, z. B. ist die Temperatur der sich ergebenden Mischung typischerweise etwa 60°C bis etwa 85°C. Die wässrige Säure wird typischerweise langsam zugegeben, um die Öl-in-Wasser-Dispersion zu bilden, typischerweise mit einer Rate von 1 bis 5 Gewichtsteilen wässriger Säure pro 100 Gewichtsteile Polyamidharz- Feststoffe pro Minute. Die Mischung wird während der Zugabe der wässrigen Säure typischerweise erwärmt, um die sich ergebende Mischung bei einer erhöhten Temperatur zu halten, d. h. die sich ergebende Mischung befindet sich typischerweise bei einer Temperatur von etwa 60°C bis etwa 85°C während der Zugabe des wässrigen Säure. Die erhöhte Temperatur liegt typischerweise mehr als etwa 50°C unterhalb des Erweichungspunkts des Polyamidharzes. Die Gesamtmenge an zugefügter wässriger Säure ist ausreichend, um eine Mischung bereitzustellen, die typischerweise ein Gewichtsverhältnis von Wasser zu Polyamidharz-Feststoffen im Bereich von etwa 1 : 1 bis 5 : 1, typischer von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1, und am typischsten von etwa 1,5 : 1 bis etwa 2,85 : 1 hat.

Wenn die Abdestillation des organischen Lösungsmittels einen Teil des Wassers entfernt, z. B. als Azeotrop mit dem organischen Lösungsmittel, dann sollte natürlich die Menge des zugefügten Wassers so eingestellt werden, dass eine Dispersion nach der Destillation erhalten wird, die die erwünschte Wassermenge aufweist.

[0046] Die wässrige Säure kann als verdünnt charakterisiert werden. Die Konzentration der Säure in Wasser sollte ausreichend niedrig sein, so dass der pH der Öl-in-Wasser-Dispersion vor dem Entfernen des organischen Lösungsmittels ausreichend hoch ist, um eine Öl-in-Wasser-Dispersion ohne Koagulation des Polyamids aus derselben zu bilden. Die Konzentration der Säure in dem Wasser sollte ausreichend niedrig sein, so dass der pH der Öl-in-Wasser-Dispersion vor dem Entfernen des organischen Lösungsmittels wenigstens etwa 9 ist, und typischer wenigstens etwa 9,5 ist und vorzugsweise wenigstens etwa 10,0 ist.

[0047] Die Säure kann jede Säure sein, die mit der Dispersion verträglich ist. Beispiele schließen Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, und organische Säuren, wie Carbonsäuren und Sulfonsäuren, ein. Bevorzugte Säuren sind die Niederalkylmonocarbonsäuren, wie Essigsäure und Propionsäure, und die Niederalkylendicarbonsäuren, wie Oxasäure. Die bevorzugte Säure ist Essigsäure, und die Menge der Essigsäure, die verwendet wird, um das anorganische alkalische Material teilweise zu neutralisieren, ist typischerweise größer als etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 1 Gew.-% des Polyamids, wobei das Stoffmengenverhältnis des anorganischen alkalischen Materials zur Säure etwa 1,25 : 1 bis etwa 3 : 1, typischer etwa 1,5 : 1 bis etwa 2,5 : 1 beträgt.

[0048] Das zur Herstellung der Dispersion verwendete Mischen muss nicht ein Mischen unter hohem Scheren sein. Somit besteht typischerweise keine Notwendigkeit, konventionelle Homogenisatoren oder Dispergiervorrichtungen zu verwenden, um eine Dispersion der erwünschten Teilchengröße zu erhalten. Typischerweise ist das Vermischen ein Mischen unter geringen bis mäßigem Scheren, wie dasjenige, welches durch einen Propellerrührer bereitgestellt wird, der bei niedrigen bis mäßigen U/min betrieben wird, z. B. ein einfacher Schaufelmischer eines Durchmessers von 5 bis 10 cm, der bei 350 bis 450 U/min arbeitet.

[0049] Das organische Lösungsmittel wird dann durch Abdestillation desselben aus der sich ergebenden Öl-in-Wasser-Dispersion im Wesentlichen vollständig entfernt. Die Destillation ist typischerweise eine herkömmliche fraktionierte Destillation bei atmosphärischem oder reduziertem Druck, damit der Hauptgewichtsteil des Wassers in der Dispersion zurückbleibt. Die Destillation sollte wirksam sein, um im Wesentlichen das gesamte organische Lösungsmittel zu entfernen, z. B. verbleiben weniger als etwa 2 Gew.-%, typischer weniger als etwa 1 Gew.-%, des

restlichen organischen Lösungsmittels in der Dispersion. Das Entfernen von Mengen, die geringer als 1 Gew.-% sind, ist im allgemeinen nicht notwendig oder wirksam, so dass die Menge des restlichen Lösungsmittels typischerweise im Bereich von etwa 0,5% bis etwa 0,95% liegt. Nach der Destillation wird das Produkt Öl-in-Wasser-Dispersion gekühlt. Der pH der Dispersion kann dann auf einen im Wesentlichen neutralen pH, z. B. typischerweise einen pH von etwa 4 bis etwa 8,5, typischer von etwa 6,0 bis 8,0, mit einem sauren Material, z. B. einer Mineralsäure, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, oder einer organischen Säure, wie Essigsäure oder Propionsäure, neutralisiert werden.

[0050] Die sich ergebende Dispersion hat typischerweise ein Volumenmittel der Teilchengröße von weniger als etwa 20 µm, typischerweise von etwa 0,01 bis etwa 20 µm, typischer von etwa 0,01 bis etwa 5 µm, und noch typischer von etwa 0,05 bis etwa 1 µm. Es wurde auch gefunden, dass das Verfahren der Endung eine geringe oder keine Auswirkung auf die Molmasse des Polyamids hat, d. h. es findet im Wesentlichen keine Hydrolyse des Polyamids während des Verfahrens des Dispergierens des Polyamids statt.

[0051] Die Menge an Koagulat, die gebildet wird, kann gemessen werden, indem man die Dispersion durch ein Sieb von 60 mesh (250 µm) führt. Man nimmt an, dass das Polyamid aus der Dispersion ausgeflockt ist, wenn die Menge an gesammeltem Material größer als 2 Gew.-% der Dispersion ist.

[0052] Die wässrigen Polyamid-Dispersionen der Erfindung können zusätzlich zu den oben erwähnten Materialien verschiedene Additive enthalten, wie wasserlösliche Alkalimetallsalze von polymeren organischen Säuren und Schutzkolloide, wie Lignin-Derivate, Proteine, wasserlösliche Cellulose-Derivate, Stärke, Alginsäure und langkettige Alkohole und Lecithin. Die Menge solcher verwendeten Additive kann in Mengen von etwa 0% bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyamidharzes, variieren.

[0053] Die wässrige Dispersion kann auch ein Verdickungsmittel enthalten. Die Menge des Verdickungsmittels kann eingestellt werden, um eine Dispersion zu erhalten, die eine wie erwünschte Viskosität hat. Das Verdickungsmittel ist typischerweise eines von zwei Typen, d. h. ein wasserlöslicher Gum oder ein assoziatives Verdickungsmittel. Wasserlösliche Gummen werden in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Band, 7, S.589-613 (John Wiley & Sons, Inc., N.Y., N.Y., 1987) beschrieben, auf die hierin Bezug genommen wird. Diese Materialien sind hochmolekulare Polymere, typischerweise Polysaccharide, die in Wasser löslich sind und durch Polymerketten-Verhakung verdicken. Beispiele solcher Polymere schließen Hydroxyethylcellulose und Carboxymethylcellulose ein.

[0054] Synthetische Polymere, die auch durch Kettenverhakung verdicken, sind auch erhältlich. Bei-

spiele schließen die in Alkali quellbaren Acrylpolymeren ein, z. B. Copolymere von Niederalkyl (z. B. Methyl, Ethyl oder Butyl)-Acrylatester mit Acrylsäure oder Methacrylsäure. Diese Polymere verdicken typischerweise Wasser bei einem neutralen oder alkalischen pH, z. B. einem pH von größer als etwa 6.

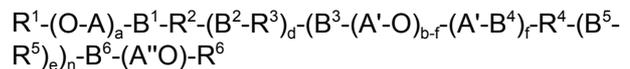
[0055] Das Verdickungsmittel ist vorzugsweise ein assoziatives Verdickungsmittel. Assoziative Verdickungsmittel werden so genannt, weil der Mechanismus, durch den sie verdicken, hydrophobe Assoziationen zwischen den hydrophoben Spezies in den Verdickungsmittel-Molekülen und anderen hydrophoben Oberflächen beinhalten kann, und zwar entweder auf anderen Verdickungsmittel-Molekülen oder auf Molekülen in dem zu verdickenden System. Die unterschiedlichen Typen von assoziativen Verdickungsmitteln schließen die folgenden ein, sind aber nicht auf dieselben beschränkt: hydrophob-modifizierte Polyurethane, hydrophobmodifizierte Polyether, hydrophob-modifizierte, alkalilösliche Emulsionen, hydrophob-modifizierte Hydroxyethylcellulose oder andere Produkte, und hydrophob-modifizierte Polyacrylamide. Molmasse und HLB dieser assoziativen Verdickungsmittel, die üblicherweise wasserlösliche oder dispergierbare Polymere sind, werden so ausgewählt, dass sie ausreichend hoch sind, um einer wässrigen Zusammensetzung, die das Verdickungsmittel enthält, die erwünschten rheologischen Eigenschaften zu verleihen. Typischerweise hat das Polymer eine solche Struktur, dass eine Lösung, die bis zu 2 bis 3 Gew.-% dieses Polymers enthält, eine Viskosität von wenigstens 5000, vorzugsweise von wenigstens 15,000 und am meisten bevorzugt von wenigstens 20,000 cP aufweist (gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter mit einer Spindel Nr. 3 bei 10 U/min bei 25°C). Beispiele von assoziativen Verdickungsmitteln werden im US Patent Nr. 5,425,806 (Doolan et al.) offenbart, auf das hierin Bezug genommen wird.

[0056] Exakte Gehalte des Verdickungsmittels in der Dispersion variieren in Abhängigkeit von der Art und Wirksamkeit des Verdickungsmittels und der erwünschten Viskosität der Dispersion, im allgemeinen variieren sie aber zwischen 0,1% und etwa 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu verdickenden Systems, typischer von etwa 0,1% bis etwa 5%. Die Viskosität der Dispersionen ohne zugefügtem Verdickungsmittel liegt typischerweise im Bereich von 10 bis 100 cP. Die Menge des Verdickungsmittels ist typischerweise ausreichend, um der Dispersion eine Viskosität von größer als 100 cP, z. B. etwa 150 cP bis etwa 5000 cP, zu verleihen.

[0057] Von den assoziativen Verdickungsmitteln werden zwei chemische Typen bevorzugt, d.h. Urethan-Verdickungsmittel und Polyether-Verdickungsmittel. Die in der Erfindung brauchbaren Urethan-Verdickungsmittel sind Urethan-funktionelle Verbindungen, die wenigstens zwei hydrophobe Bereiche aufweisen, die durch wenigstens einen hydrophilen Bereich getrennt sind. Diese Bereiche ermög-

lichen es, dass das Polymer als assoziatives Verdickungsmittel für eine Öl-in-Wasser-Dispersion wirkt. Beispiele solcher Verbindungen werden im US Patent Nr. 4,079,028 (Emmons et al.) gefunden, auf das hierin Bezug genommen wird. Typischerweise haben die Polymere wenigstens drei niedermolekulare hydrophobe Gruppen, von denen wenigstens zwei terminale (äußere) hydrophobe Gruppen sind. Viele der Polymere enthalten auch eine oder mehrere innere hydrophobe Gruppen. Die hydrophoben Gruppen enthalten zusammen typischerweise wenigstens 20 Kohlenstoffatome und sind typischerweise durch hydrophile (wasserlösliche) Gruppen verbunden, die Polyether-Bereiche einer Molmasse von jeweils wenigstens etwa 1500, vorzugsweise von wenigstens etwa 3000 enthalten, so dass die Polymere sich leicht in Wasser lösen, entweder durch Selbstsolubilisierung oder durch Wechselwirkung mit einem bekannten Solubilisierungsmittel, wie einem mit Wasser mischbaren Alkohol oder Tensid. Die Molmasse der Polyurethane liegt typischerweise in der Größenordnung von etwa 10,000 bis 200,000.

[0058] Die Polyether-Verdickungsmittel sind Polyether-funktionelle Verbindungen, die wenigstens zwei hydrophobe Bereiche aufweisen, die durch wenigstens einen hydrophilen Bereich getrennt sind. Diese Bereiche ermöglichen es dem Polymer, als assoziatives Verdickungsmittel für eine Öl-in-Wasser-Emulsion zu wirken. Beispiele solcher Verbindungen werden in US Serial No. 07/787,905, angemeldet am 7. November 1991, und US Serial No. 08/236,328, angemeldet am 9. Mai 1994, gefunden, auf die hierin ausdrücklich Bezug genommen wird. Die letztere Anmeldung offenbart Verbindungen der Formel (I):



in der

R^1 und R^6 einbindige hydrophobe Gruppen sind, die unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus einer aliphatischen Gruppe, einer substituierten aliphatischen Gruppe, einer aromatischen Gruppe und einer substituierten aromatischen Gruppe;

R^2 und R^4 unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus einer aliphatischen Gruppe, einer substituierten aliphatischen Gruppe, einer aromatischen Gruppe oder einer substituierten aromatischen Gruppe, wobei jede Gruppe zweibindig oder dreibindig ist;

R^3 und R^5 unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Wasserstoff, Niederalkyl und Niederaralkyl;

B^1 , B^2 , B^3 , B^4 , B^5 und B^6 Linkergruppen sind, die unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus einem Sauerstoffatom (um die Etherbindung -O- zu bilden), einer Carboxylatgruppe (um eine Esterbindung $R^2-C(O)-O-$ und/oder $R^4-C(O)-O-$ zu bilden), einer Aminogruppe (um die

Aminbindung R²-N(R)- und/oder R⁴-(N)R- zu bilden, wobei R Wasserstoff, Niederalkyl, Niederaalkyl oder Niederacyl ist), und einer Amidogruppe (um die Amidbindung R²-N(R)-C(O)- und/oder R⁴-N(R)-C(O)- zu bilden, wobei R Wasserstoff, Niederalkyl, Niederaalkyl oder Niederacyl ist);

jedes von a, b, c, d, e, f und n ganze Zahlen sind, wobei jedes von a und c unabhängig voneinander irgendeine ganze Zahl von größer als 20 bis etwa 200 ist; b irgendeine ganze Zahl von größer als 20 bis etwa 450 ist; d, e und f Null oder 1 sind, und n irgendeine ganze Zahl von 1 bis etwa 5 ist, und jedes von A, A' und A'' unabhängig voneinander eine Ethylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butyleneinheit oder Kombinationen derselben ist.

[0059] In bevorzugten Verbindungen ist jede aus R¹ und R⁶ ausgewählte Gruppe unabhängig voneinander eine aliphatische, substituierte aliphatische, aromatische oder substituierte aromatische Gruppe mit 4 bis etwa 50 Kohlenstoffatomen; jeder aus B¹ bis B⁶ ausgewählte Rest ist ein Sauerstoffatom; R² und R⁴ sind beide entweder Propantriyl oder m-Xylyl; d und e sind entweder (i) beide Null (z. B. wenn R² und R⁴ beide m-Xylyl sind, oder (ii) beide 1, und R³ und R⁵ sind Wasserstoff, Methyl oder Benzyl (z. B. wenn R² und R⁴ beide Propantriyl sind); f ist Null; jede aus von A, A' und A'' ausgewählte Gruppe ist Ethylen, n ist 1, b ist etwa 50 bis etwa 450, mehr bevorzugt etwa 90 bis etwa 450, und die Werte von a und c reichen unabhängig voneinander von etwa 50 bis etwa 150.

[0060] Die Polyamid-Dispersion kann gleichermaßen andere Materialien enthalten, wie Viskositätsverbesserer, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente und dergleichen. Die Dispersion ist typischerweise frei von Aminosäure-Stabilisatoren, wie solchen, die in dem oben diskutierten US Patent Nr. 5,407,985 offenbart werden. Die wässrigen Dispersionen können z. B. in Überdrucklacken und wässrige Tinten sowie für Struktur- und Kaschierklebstoffe verwendet werden.

[0061] Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, sollten aber nicht so ausgelegt werden, dass die Erfindung darauf beschränkt ist, wenn es nicht ausdrücklich in den beigefügten Ansprüchen beschrieben wird. Alle Teile, Prozente und Verhältnisse sind auf das Gewicht bezogen, falls in diesem Zusammenhang nichts Anderweitiges angegeben ist. Der hierin verwendete Ausdruck "Hauptmenge" soll wenigstens 50 Gew.-% bedeuten, und der Ausdruck "geringere Menge" soll weniger als 50 Gew.-% bedeuten.

Beispiele Testmethoden

Bestimmung der Molmasse und Molmassenverteilung (MWD) von Polyamid-Dispersionen durch SEC

[0062] Probenherstellung: Man wiegt etwa 60 mg der Probe in eine wegwerfbare Szintillationsampulle ein. 5 ml der Lösungsmittel-Mischung (Tetrahydrofu-

ran/ Methanol 75/25 mit 0,5% Triethylamin) werden unter Verwendung einer wegwerfbaren 5 ml Messpipette dazu gegeben. Nach dem Lösen werden etwa 1 ml der Lösung durch eine 0,5 µm Metallfritte in eine Autosampler-Ampulle filtriert.

[0063] Molmassenkalibrierung und -berechnung: Die SEC-Säule wurde mit einem Dutzend Polystyrol-Standards mit enger MWD kalibriert, deren Molmasse von 1000 Dalton bis 2,000,000 reicht. Die durchschnittlichen Molmassen der Probe wurden aus der Detektorantwort und der Retentionszeit gegen die Kalibrierungskurve mittels PE Nelson SEC Software berechnet.

Chromatographische Bedingungen

Gerät:	Spectra Physics IsoChrom LC Pump + Perkin Elmer Auto sampler
Säule:	Jordi DVB Linear
Mobile	THF/MeOH 75/25 mit 0,5% TEA
Phase:	
Fließrate:	1,0 ml/min
Einspritzvolumen:	100 µl
Detektor:	Erma DRI bei 35°C

Beispiel 1

[0064] Ein Polyamidharz kann in einem Harzkessel aus einer Mischung von dibasischen Säuren und Diaminen wie folgt hergestellt werden. Die Mischung der dibasischen Säuren ist 54 Äquivalent-% Dimersäure, erhältlich von Henkel Corp. als VERSA-DYME 288 mit einem minimalen Dimergehalt von etwa 90 Gew.-%, und 46 Äquivalent-% Azelainsäure. Die Diamin-Mischung ist 24,5 Äquivalent-% Ethylendiamin und 74,5 Äquivalent-% Piperazin. Das Verhältnis der gesamten Säure-Äquivalente zu den gesamten Amin-Äquivalenten ist etwa 0,95 : 1. Die Mischung, die auch 0,022 Gewichtsteile Phosphorsäure-Katalysator pro 100 Gewichtsteile Dimersäure und 0,0005 Gewichtsteile eines Antischaummittels pro 100 Gewichtsteile Dimersäure enthält, wird während einer Zeitspanne von etwa 1,5 bis 2 Stunden unter Stickstoffschutzgas auf 225°C erwärmt. Nach etwa 1,5 Stunden bei 225°C wird etwa 1 Stunde lang ein Vakuum von 40 mm Hg angelegt. Das Vakuum wird dann aufgehoben, und die Mischung wird aus dem Harzkessel abgelassen.

[0065] Eine Dispersion des Polyamidharzes wird wie folgt hergestellt:

Zusammensetzung	Teile
festes Polyamidharz	26,50
Tensid (Trycol 6969, 70 Gew.-% aktiv, Henkel Corp.)	2,65
Isobutanol (entflammbares Lösungsmittel, Sdp.: 108°C)	13,26
50%ige Natriumhydroxid-Lösung	0,53
wässrige Essigsäure-Lösung (0,33 %)	79,09
Entschäumungsmittel (Foamaster VF, Henkel Corp.)	0,04
(minus Azeotrop aus 50 : 50 Isobutanol-Wasser-Mischung)	(-26,50)
Ethylenglycol	3,00
10%ige Essigsäure-Lösung	<u>1,43</u>
	100,00

Arbeitsweise

[0066] Festes Polyamidharz, Tensid und Isobutanol werden in den Reaktor gegeben (das Trycol-6969-Tensid ist 30 mol Nonylphenol-Ethoxylat mit 70% Feststoffen und hat ein HLB von etwa 17,1). Es wird vorsichtig gerührt, auf 100°C erwärmt und 15 Minuten dabei gehalten. Man kühlt auf 85°C ab. Natriumhydroxid-Lösung wird zugegeben und man vermischt 15 Minuten lang. Eine wässrige Essigsäure-Lösung (0,33% in Wasser) wird mit 1,32 Teilen/min in den Reaktor gegeben, wobei ein Absenken der Temperatur im Reaktor auf 70°C bis 75°C ermöglicht wird. Das Entschäumungsmittel wird zugefügt, man erwärmt zum Rückfluss und entfernt Azeotrop. Es wird auf 40°C abgekühlt und Ethylenglycol zugegeben.

[0067] Der pH der Dispersion wird mit Essigsäure auf 7,0 bis 7,5 eingestellt. Man kühlt auf 25°C bis 30°C und lässt die Dispersion ab.

Beispiel 2

[0068] Beispiel 1 kann wiederholt werden, aber unter Verwendung einer Säure-Komponente, die 60,5 Äquivalent-% Dimersäure, 0,5 Äquivalent-% Stearinsäure und 39 Äquivalent-% Azelainsäure ist, und einer Amin-Komponente die 55 Äquivalent-% Piperazin, 25 Äquivalent-% Ethylendiamin und 20 Äquivalent-% eines N-Alkyl-1,3-propylendiamins ist, wobei die Alkylgruppe in der Kettenlänge und der Kettenlängenverteilung der Tallöl-Fettsäure entspricht.

Beispiel 3

[0069] Eine Dispersion des Polyamidharzes des Beispiels 1 wird wie folgt hergestellt:

Zusammensetzung	Teile
festes Polyamidharz	25,50
Tensid (Trycol 6969, 70 Gew.-% aktiv, Henkel Corp.)	2,36
Isopropanol	12,75
50%ige Natriumhydroxid-Lösung	0,96
wässrige Essigsäure-Lösung (0,33 %)	76,11
Entschäumungsmittel (Foamaster VF, Henkel Corp.)	0,05
(minus Azeotrop aus 50 : 50 Isobutanol-Wasser-Mischung)	(-25,50)
Ethylenglycol	2,89
10%ige Essigsäure-Lösung	<u>4,93</u>
	100,00

Arbeitsweise

[0070] Festes Polyamidharz, Tensid und Isopropanol werden in den Reaktor gegeben (das Trycol-6969-Tensid ist 30 mol Nonylphenol-Ethoxylat mit 70% Feststoffen und hat ein HLB von etwa 17,1). Es wird vorsichtig gerührt, zum Rückfluss (etwa 85°C) erwärmt und 15 Minuten dabei gehalten. Man kühlt auf 75°C ab. Natriumhydroxid-Lösung wird zugegeben und man vermischt 15 Minuten lang. Eine wässrige Essigsäure-Lösung (0,33% in Wasser) wird mit 1,32 Teilen/min bei 70°C in den Reaktor gegeben. Das Entschäumungsmittel wird zugefügt, man erwärmt zum Rückfluss und entfernt Azeotrop. Es wird auf 40°C abgekühlt und Ethylenglycol zugegeben. Der pH der Dispersion wird mit Essigsäure auf 7,0 bis 7,5 eingestellt. Man kühlt auf 25°C bis 30°C und lässt die Dispersion ab. Es wird durch ein Sieb einer Maschenweite von 60 mesh filtriert.

Beispiel 4

[0071] Eine Dispersion des Polyamidharzes des Beispiels 2 wird wie folgt hergestellt:

Zusammensetzung	Teile
festes Polyamidharz	25,50
Tensid (Trycol 6969, 70 Gew.-% aktiv, Henkel Corp.)	2,36
Isopropanol	12,75
50%ige Natriumhydroxid-Lösung	0,96
wässrige Essigsäure-Lösung (0,33 %)	76,11
Entschäumungsmittel (Foamaster VF, Henkel Corp.)	0,05
(minus Azeotrop aus 50 : 50 Isobutanol-Wasser-Mischung)	(-25,50)
Ethylenglycol	2,89
10%ige Essigsäure-Lösung	<u>4,93</u>
	100,00

Arbeitsweise

[0072] Festes Polyamidharz, Tensid und Isopropa-

nol werden in den Reaktor gegeben (das Trycol-6969-Tensid ist 30 mol Nonylphenol-Ethoxylat mit 70% Feststoffen und hat ein HLB von etwa 17,1). Es wird vorsichtig gerührt, zum Rückfluss (etwa 85°C) erwärmt und 15 Minuten dabei gehalten. Man kühlt auf 75°C ab.

[0073] Natriumhydroxid-Lösung wird zugegeben und man vermischt 15 Minuten lang.

[0074] Eine wässrige Essigsäure-Lösung (0,33% in Wasser) wird mit 1,32 Teilen/min bei 70°C in den Reaktor gegeben. Das Entschäumungsmittel wird zugefügt, man erwärmt zum Rückfluss und entfernt Azeotrop. Es wird auf 40°C abgekühlt und Ethylenglycol zugegeben. Der pH der Dispersion wird mit Essigsäure auf 7,0 bis 7,5 eingestellt. Man kühlt auf 25°C bis 30°C und lässt die Dispersion ab. Es wird durch ein Sieb einer Maschenweite von 60 mesh filtriert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion eines Polyamids in Wasser, wobei das Verfahren folgendes umfasst:

– das Lösen eines Polyamids mit einem Aminwert von wenigstens 2 in einem organischen Lösungsmittel, um eine Lösung des Polyamids in demselben zu bilden, wobei sich beide während des Lösens bei einer Temperatur unterhalb des Erweichungspunkts des Polyamids befinden und die Lösung weiterhin ein Tensid und ein anorganisches, alkalisches Material umfasst;

– die Zugabe einer ausreichenden Menge von säurehaltigem Wasser zu der sich ergebenden Lösung unter Vermischen, um eine Öl-in-Wasser-Dispersion zu bilden, wobei die Temperatur der beiden während der Zugabe unterhalb des Erweichungspunkts des Polyamids liegt und die Menge der Säure ausreichend ist, um einen Teil des anorganischen, alkalischen Materials zu neutralisieren, dieselbe aber ungenügend ist, um das Polyamid aus der sich ergebenden Öl-in-Wasser-Dispersion zu koagulieren; und

– das Entfernen wenigstens einer wesentlichen Menge des organischen Lösungsmittels aus der Öl-in-Wasser-Dispersion.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, in welchem das Polyamid eine polymerisierte Fettsäure ist oder eine solche einschließt.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, in welchem das Polyamid einen Säurewert von nicht größer als 2 und einen Aminwert von weniger als 40 aufweist.

4. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem das Polyamid das Produkt der Reaktion ist, in welcher das Verhältnis der gesamten Amingruppen zu den gesamten Säuregruppen 1,02 : 1 bis 1,1 : 1 ist.

5. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem die Säure nicht ausreichend ist, um den pH der Öl-in-Wasser-Dispersion auf einen Wert von weniger als 9 herabzusetzen.

6. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem das anorganische, alkalische Material in einer Menge vorliegt, die ausreichend ist, um der Lösung einen pH von wenigstens 10 zu verleihen, bevor das säurehaltige Wasser dazu gegeben wird.

7. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem das organische Lösungsmittel einen Hildebrand-Löslichkeitsparameter im Bereich von 9 bis 12 hat.

8. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem das organische Lösungsmittel ein oxygenierter Kohlenwasserstoff ist.

9. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem das organische Lösungsmittel ein C₃-C₅-Alkanol ist oder einen solchen einschließt.

10. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem das verwendete organische Lösungsmittel ein solches ist, das ein niedrigsiedendes Azeotrop mit Wasser bildet.

11. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem das organische Lösungsmittel einen Siedepunkt bei atmosphärischem Druck von wenigstens 100°C hat.

12. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem die Menge des organischen Lösungsmittels ausreichend ist, um das gesamte zu dispergierende Polyamid zu lösen, und um eine dünnflüssige Viskosität bei einer Temperatur im Bereich von 90°C bis 100°C bereitzustellen.

13. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem das Gewichtsverhältnis der Polyamidharz-Feststoffe zum organischen Lösungsmittel im Bereich von 1 : 2 bis 5 : 1 liegt.

14. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem das Tensid in einer Menge im Bereich von 0,15 Gew.-% bis 20 Gew.-% der Polyamidharz-Feststoffe vorliegt.

15. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem das Tensid ein nichtionisches Tensid ist oder ein solches einschließt.

16. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem das anorganische, alkalische Material Natriumhydroxid ist und die Men-

ge desselben größer als 0,75 Gew.-% des Polyamids ist.

17. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem die Temperatur unterhalb des Erweichungspunktes des Polyamids während des Lösens mehr als 50°C unterhalb des Erweichungspunktes des Polyamidharzes liegt.

18. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem die gesamte Wassermenge, die in der Dispersion vorliegt, derartig ist, dass das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Polyamidharz-Feststoffen im Bereich von 1 : 1 bis 5 : 1 liegt.

19. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem das organische Lösungsmittel durch Abdestillation im Wesentlichen vollständig aus der sich ergebenden Öl-in-Wasser-Dispersion entfernt wird, so dass weniger als 2 Gew.-% der Dispersion an restlichem organischen Lösungsmittel in der Dispersion zurückbleiben.

20. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem nach dem Entfernen des organischen Lösungsmittels der pH der Dispersion auf einen pH im Bereich von 4 bis 8,5 eingestellt wird.

21. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem die sich ergebende Dispersion ein Volumenmittel der Teilchengröße von weniger als 20 µm hat.

22. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem das Tensid sowohl ein nichtionisches Tensid als auch ein anionisches Tensid einschließt.

23. Verfahren gemäß Anspruch 22, in welchem das anionische Tensid ein Alkylsulfat und/oder ein Phosphatester eines ethoxylierten Alkylphenols ist.

24. Verfahren gemäß Anspruch 22, in welchem das anionische Tensid eine Mischung von Verbindungen der Formeln:



und



ist, wobei n eine Zahl von 1 bis 40 ist, R eine Alkyl- oder Aralkylgruppe ist und M Wasserstoff, Ammoniak oder ein Alkalimetall ist.

25. Verfahren gemäß Anspruch 24, wobei R ein C₄-C₁₂-Alkylphenyl ist.

26. Verfahren gemäß den Ansprüchen 24 oder 25, wobei R Nonylphenyl ist.

27. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem die sich ergebende Dispersion ein Volumenmittel der Teilchengröße im Bereich von 0,01 µm bis 20 µm hat.

28. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem:

– das Polyamid eine von Carbonsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen abgeleitete polymerisierte Fettsäure ist, einen Säurewert von nicht größer als 1,0, einen Aminwert von größer als 4 aufweist und das Produkt der Reaktion ist, in welchem das Verhältnis der gesamten Amingruppen zu den gesamten Säuregruppen 1,04 : 1 bis 1,08 : 1 ist;

– die Säure ungenügend ist, um den pH der Öl-in-Wasser-Dispersion auf einen Wert von weniger als 9,5 herabzusetzen;

– das anorganische, alkalische Material in einer Menge vorliegt, die ausreichend ist, um der Lösung einen pH von wenigstens 11 zu verleihen, bevor das säurehaltige Wasser dazu gegeben wird; das organische Lösungsmittel einen Hildebrand-Löslichkeitsparameter im Bereich von 10 bis 11,5 hat und aus einer der folgenden Verbindungen oder einer Mischung von mehr als einer der folgenden Verbindungen ausgewählt ist, d. h. Alkanol(en), Keton(en), Ester(n), Ether(n) und Heterocyclus (Heterocyclen);

– das Gewichtsverhältnis der Polyamidharz-Feststoffe zum organischen Lösungsmittel im Bereich von 1 : 1 bis 3 : 1 liegt;

– das Tensid in einer Menge im Bereich von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% der Polyamidharz-Feststoffe vorliegt und ein ethoxyliertes Alkylphenol ist, das 20 bis 50 Ethylenoxy-Repetiereinheiten und eine Alkylgruppe mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweist;

– die gesamte in der Dispersion vorliegende Wassermenge derartig ist, dass das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Polyamidharz-Feststoffen im Bereich von 1 : 1 bis 3 : 1 liegt;

– das organische Lösungsmittel durch Abdestillation im Wesentlichen vollständig aus der sich ergebenden Öl-in-Wasser-Dispersion entfernt wird, so dass weniger als 1 Gew.-% der Dispersion an restlichem organischen Lösungsmittel in der Dispersion zurückbleibt;

– nach dem Entfernen des organischen Lösungsmittels der pH der Dispersion auf einen pH im Bereich von 6,0 bis 8,0 eingestellt wird;

– die sich ergebende Dispersion ein Volumenmittel der Teilchengröße von 0,01 µm bis 20 µm aufweist, und

– das Tensid sowohl ein nichtionisches Tensid als auch ein anionisches Tensid einschließt, und zwar in einem Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu anionischem Tensid im Bereich von 9 : 1 bis 1 : 1.

29. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, in welchem

- das Polyamid eine polymerisierte Fettsäure ist oder eine solche einschließt, die von Carbonsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen abgeleitet ist und einen Aminwert im Bereich von 7 bis 10 hat;
- die Säure ungenügend ist, um den pH der Öl-in-Wasser-Dispersion auf einen Wert von weniger als 10 herabzusetzen;
- das anorganische, alkalische Material in einer Menge vorliegt, die ausreichend ist, um der Lösung einen pH von wenigstens 12 zu verleihen, bevor das säurehaltige Wasser dazu gegeben wird.;
- das organische Lösungsmittel einen Hildebrand-Löslichkeitsparameter im Bereich von 10,5 bis 11,0 hat und eine der folgenden Verbindungen oder eine Mischung von mehr als einer der folgenden Verbindungen einschließt: d. h. Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Methylacetat, Ethylacetat, Ethylenglycolmonoethylether, 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran, N-Methyl-2-pyrrolidon, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und/oder Isobutanol;
- das Gewichtsverhältnis der Polyamidharz-Feststoffe zum organischen Lösungsmittel im Bereich von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1 liegt;
- das Tensid in einer Menge im Bereich von 5 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Polyamidharz-Feststoffe vorliegt;
- die gesamte in der Dispersion vorliegende Wassermenge derartig ist, dass das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Polyamidharz-Feststoffen im Bereich von 1,5 : 1 bis 2,85 : 1 liegt;
- das organische Lösungsmittel durch Abdestillation im Wesentlichen vollständig aus der sich ergebenden Öl-in-Wasser-Dispersion entfernt wird, so dass eine Menge im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 0,95 Gew.-% der Dispersion an restlichem organischen Lösungsmittel in der Dispersion zurückbleibt, und
- die sich ergebende Dispersion ein Volumenmittel der Teilchengröße von 0,1 µm bis 1 µm aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen