



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 28 771 T2 2007.05.24**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 195 410 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 28 771.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP00/02568**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 919 141.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/064979**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.04.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **02.11.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.04.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.05.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 77/00 (2006.01)**

C08J 3/03 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

C09D 177/00 (2006.01)

C09J 177/00 (2006.01)

C10M 107/44 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

11305699 21.04.1999 JP

(73) Patentinhaber:

Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd., Hyogo, JP

(74) Vertreter:

Grosse Bockhorni Schumacher, 45133 Essen

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, FR, IT, LI

(72) Erfinder:

**ARAKI, Ltd., Eiichi Sumitomo Seika Chem. Co.,
Himeji-shi Hyogo 672-8076, JP; SUGIHARA, Ltd.,
Norihiro Sumitomo Seika Chem. Co., Himeji-shi
Hyogo 672-8076, JP; NAKAO, Ltd., Kaichiro
Sumitomo Seika Chem. Co., Himeji-shi Hyogo
672-8076, JP; MANABE, Ltd., Hiroshi Sumitomo
Seika Chem. Co., Himeji-shi Hyogo 672-8076, JP**

(54) Bezeichnung: **WÄSSRIGE POLYAMIDHARZDISPERSION UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

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

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Polyamidharz-Dispersion, bei der Polyamidharz-Partikel in einem wässrigen Dispergiermedium dispergiert werden, und ein Verfahren zur Herstellung davon.

STAND DER TECHNIK

[0002] Wässrige Polyamidharz-Dispersionen können eine Öl-Widerstandsfähigkeit, eine Lösungsmittelwiderstandsfähigkeit, eine chemische Widerstandsfähigkeit, eine Widerstandsfähigkeit gegen Abrieb und Gassperr- und Klebe-Eigenschaften und dergleichen fördern, wenn sie als Basis in der Bildung von Beschichtungsfilmen verwendet werden. Folglich werden wässrige Polyamidharz-Dispersionen weitläufig in Wasserfarben-Tinten, bei der Behandlung von Textilien, in Textiltüfllmitteln, bei der Behandlung von Papier, in Bindemitteln, Schmiermitteln, Stahlplatten-Ausrüstungsmitteln, Oberflächen-Modifizierungsmitteln, heißschmelzenden Klebern und dergleichen verwendet.

[0003] Es ist schwierig eine Polyamid-Dispersion in einem wässrigem Dispergiermedium durch einen direkten Prozess einer Emulsions-Polymerisation im wässrigen Dispergiermedium herzustellen, und zwar wegen des Herstellungsprozesses. Daher sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, um wässrige Polyamidharz-Dispersionen durch Dispersion in einem wässrigen Polyamidharz-Medium, das durch Kondensationspolymerisation oder ringöffnende Polymerisation gebildet ist, herzustellen. Mögliche Verfahren zum Dispergieren von Polyamidharz in einem wässrigem Medium umfassen das Wiederausfällen und das Nach-Emulsionieren.

[0004] Das Wiederausfällen ist ein Verfahren zum Auflösen von Polyamidharz in einem organischen Lösungsmittel, wobei das Polyamidharz wieder ausgefällt und das organische Lösungsmittel mit einem wässrigen Medium ersetzt wird (siehe z.B. die japanischen offengelegten Patentanmeldungen Nr. S61-223059 und S63-186738).

[0005] Die Hauptprobleme mit dem Wiederausfällen sind die folgenden. Erstens sind die durch das Wiederausfällen erhaltenden Polyamidharz-Partikel groß in Bezug auf ihren Durchmesser, wodurch die Verwendungen der hergestellten wässrigen Polyamidharz-Dispersionen beschränkt sind. Zweitens häufen sich Polyamidharz-Partikel häufig erneut, wenn das organische Lösungsmittel durch ein wässriges Medium ersetzt wird, so dass es der durch Wiederausfällen erhaltenden wässrigen Polyamidharz-Dispersion an Stand-Stabilität mangelt. Drit-

tens macht das Einbinden des Schritts des Ersetzens des organischen Lösungsmittels durch ein wässriges Medium den Herstellungsprozess in Wiederausfällen-Verfahren kompliziert.

[0006] Beim Nach-Emulsionieren-Verfahren wird Polyamidharz in einen wässrigen Medium wie folgt dispergiert. In dem ersten Schritt wird Polyamidharz in einem wasserunlöslichen oder nur geringfügig wasserlöslichen organischen Lösungsmittel aufgelöst, um eine Polyamidharz-Lösung herzustellen. In dem zweiten Schritt wird die Polyamidharz-Lösung mit einem Emulgator in einem wässrigen Medium zusammengemischt, um eine Mischung herzustellen. In dem dritten Schritt wird die Mischung durch Bewegen bei einer höheren Scherkraft in einer speziellen Emulsionsvorrichtung emulgiert. In dem vierten Schritt wird das organische Lösungsmittel aus der Mischung entfernt, was zu einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion führt.

[0007] Die mit dem Nach-Emulsionieren verbundenen Hauptprobleme sind die folgenden. Erstens weist das Nach-Emulsionsverfahren eine niedrige Produktivität auf und kann nicht als wirtschaftlich bezeichnet werden, weil Polyamidharz in Bezug auf organische Lösungsmittel nicht sehr löslich ist. Zweitens ist ein Prozess erforderlich, um eine Blasenbildung zu steuern, da beim Entfernen des organischen Lösungsmittels im Nach-Emulsionieren-Verfahren eine Blasenbildung auftritt, wodurch der Betrieb kompliziert wird und das Verfahren wenig wirtschaftlich macht. Drittens enthält die wässrige Polyamidharz-Dispersion, die durch Nach-Emulsionieren erhalten wird, unvermeidlich Reste organischer Lösungsmittel und Emulgatoren. Viertens verwendet das Nach-Emulsionieren-Verfahren große Mengen organischer Lösungsmittel, die die Arbeitsumgebung kontaminieren und eine Umweltverschmutzung bewirken könnten.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0008] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die verschiedenen vorstehend diskutierten Nachteile zu lösen.

[0009] Die durch den ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung geschaffene wässrige Polyamidharz-Dispersion enthält dispergierte Polyamidharz-Partikel, Grundmaterial und Wasser, wobei der gewichtete durchschnittliche Durchmesser der dispergierten Polyamidharz-Partikel 0,1 bis 10 µm beträgt und ein Verhältnis von Carboxyl-Endgruppen zu Amino-Endgruppen zwischen 60/40 und 100/0 sich bewegt und wobei die Menge des Grundmaterials 0,2 bis 3,0 mol pro Mol der Carboxyl-Endgruppen beträgt.

[0010] Polyamidharz weist Carboxyl- und/oder

Aminogruppen an den Enden auf. Im allgemeinen weisen Carboxylgruppen einen verhältnismäßig niedrigen Gradelektrolytischer Dissoziationen in Bezug auf Wasser auf. Allerdings treiben mit dem Grundmaterial gleichfalls vorhandene Carboxylgruppen eine elektrolytische Dissoziation von Carboxylgruppen in Wasserlösung (wässrige Dispersion) voran. Folglich treibt das Hinzufügen von Grundmaterial zu der vorgenannten wässrigen Polyamidharz-Dispersion eine elektrolytische Dissoziation von Carboxyl-Endgruppen an den dispergierten Polyamidharz-Partikeln voran und verbessert die dispersive Kraft in Bezug auf ein wässriges Dispergiermedium.

[0011] Die Ursache für die Ansammlung dispergierter Polyamidharz-Partikel ist eine anziehende Kraft, die auf die Partikel wirkt. Eine derartige anziehende Kraft kann der Wasserstoffbindung zugeschrieben werden. Die vorgenannten dispergierten Polyamidharz-Partikel weisen verhältnismäßig wenige Aminogruppen im Verhältnis zu Carboxylgruppen auf. Folglich wirkt mit der vorgenannten wässrigen Polyamidharz-Dispersion eine verhältnismäßig geringe Wasserstoffbindungskraft unter den dispergierten Polyamidharz-Partikeln und eine exzessive Ansammlung der dispergierten Polyamidharz-Partikel wird damit verhindert.

[0012] Somit ist die Standstabilität hervorragend, da die exzessive Ansammlung der dispergierten Polyamidharz-Partikel mit der der vorgenannten wässrigen Polyamidharz-Dispersion gesteuert wird.

[0013] Als das Grundmaterial wird ein Alkalimetallhydroxid oder eine Aminoszusammensetzung bevorzugt.

[0014] Beispiele möglicher Alkalimetallhydroxide umfassen Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid.

[0015] In der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff „Aminoszusammensetzung“ auch Ammoniak.

[0016] Das Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion, das durch den zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung geschaffen wird, ist gekennzeichnet durch das Hinzufügen von Polyamidharz zu einem wässrigen Dispergiermedium, das 0,2 bis 3,0 mol Grundmaterial pro Mol Carboxyl-Endgruppen am Polyamidharz enthält.

[0017] Wie bereits erwähnt wird die elektrolytische Dissoziation von Carboxylgruppen durch das gleichzeitige Vorhandensein von Grundmaterial mit Polyamidharz vorangetrieben, wodurch es möglich wird, eine exzessive Ansammlung zwischen Polyamidharz-Partikeln zu verhindern. Das vorgenannte Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion verwendet ein wässriges Disper-

giermedium, das ein Grundmaterial enthält, wodurch eine wässrige Polyamidharz-Dispersion mit Polyamidharz-Partikeln mit kleinem Durchmesser und einer hervorragenden Standstabilität geschaffen wird.

[0018] Die Menge des Grundmaterials im vorgenannten wässrigen Dispergiermedium sollte im Bereich von 0,2 bis 3,0 mol pro Mol der Carboxyl-Endgruppen sein. Wenn die Menge des Grundmaterials unter diesen Bereich fällt, wird die Ansammlung von Polyamidharz-Partikeln nicht ausreichend gesteuert, was es schwierig macht, eine wässrige Polyamidharz-Dispersion zu erhalten. Wenn die Menge des Grundmaterials den Bereich überschreitet wird die entstehende wässrige Polyamidharz-Dispersion infolge hoher Alkalinität unpraktisch.

[0019] Vorzugsweise sollte die Menge des Grundmaterials zwischen 0,4 und 2,0 mol pro Mol der Carboxyl-Endgruppen betragen. Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden erhalten, wenn die Menge des Grundmaterials 0,6 bis 1,5 mol ist.

[0020] Das Verhältnis der Carboxyl-Endgruppen zu den Amino-Endgruppen im Polyamidharz sollte zwischen 60/40 und 100/0 betragen.

[0021] Wie vorstehend erwähnt sind Aminogruppen eine Ursache für eine Ansammlung von Polyamidharz-Partikeln infolge ihrer Anfälligkeit für Wasserstoffbindungen. Das im vorgenannten Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion verwendete Polyamidharz weist eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Amino-Endgruppen im Verhältnis zu Carboxyl-Endgruppen auf. Folglich vermeidet das vorgenannte Herstellungsverfahren eine exzessive Ansammlung, die durch Amino-Endgruppen hervorgerufen wird, und schafft eine wässrige Polyamidharz-Dispersion mit hervorragender Standstabilität.

[0022] Das im vorgenannten Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion verwendete Polyamidharz sollte 50 bis 3000 mmol Carboxyl-Endgruppen pro kg des Polyamidharz aufweisen. Wenn die Menge der Carboxyl-Endgruppen unter diesen Bereich fällt, wird es unmöglich, das Polyamidharz im wässrigen Dispergiermedium ausreichend zu dispergieren. Die obere Grenze ist bei 3000 mmol gesetzt, da es Grenzen für die Menge von Carboxyl-Endgruppen gibt, die in Polyamidharz eingebracht werden können. Allerdings sollte die Menge von Carboxyl-Endgruppen so groß sein, wie es wirtschaftlich möglich ist, weil die Dispergierkraft von Polyamidharz im wässrigem Dispergiermedium steigt, wenn die Menge von Carboxyl-Endgruppen in Polyamidharz steigt.

[0023] Um noch bessere Ergebnisse zu erhalten ist die Menge von Carboxyl-Endgruppen in Poly-

midharz im Bereich von 100 bis 2000 mmol pro kg Polyamidharz.

[0024] Im Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion gemäß der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise ein Polyamidharz verwendet, welches als eine Struktureinheit wenigstens einen aus der Gruppe von $-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$ und $-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$ enthält.

[0025] Spezielle Beispiele von Polyamidharz umfassen 6-Nylon, 66-Nylon, 610-Nylon, 11-Nylon, 12-Nylon, 6/66-Kopolymer-Nylon, 6/610-Kopolymer-Nylon, 6/11-Kopolymer-Nylon, 6/12-Kopolymer-Nylon, 6/66/11-Kopolymer-Nylon, 6/66/12-Kopolymer-Nylon, 6/66/11/12-Kopolymer-Nylon und 6/66/610/11/12-Kopolymer-Nylon. Im Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion können die genannten Polymere oder Kopolymere als das Polyamidharz einzeln oder mehrere zusammen als das Polyamidharz verwendet werden.

[0026] Das in Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion verwendete Polyamidharz kann durch ein bekanntes Verfahren hergestellt sein. Beispielsweise enthalten Verfahren, die zum Herstellen des Polyamidharzes verwendet werden können, eine Polykondensation von Diaminen mit Dikarbonsäuren, eine Polykondensation von ω -Amino- ω' -Karbonsäuren oder eine ringöffnende Polymerisation von Ring-Laktamen.

[0027] Spezielle Beispiele von Diaminen enthalten Ethylendiamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, 1,7-Diaminoheptan, 1,8-Diaminooctan, 1,9-Diaminononan, 1,10-Diaminodecan, Phenylendiamin, und Methaxhylendiamin.

[0028] Spezielle Beispiele von Dikarbonsäuren enthalten Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Nonan-Dikarbonsäure, Decan-Dikarbonsäure, Tetradecan-Dikarbonsäure, Octadecan-Dikarbonsäure, Fumarsäure, Phthalsäure und Xylen-Dikarbonsäure.

[0029] Spezielle Beispiele von ω -Amino- ω' -Karbonsäuren umfassen 6-Amniocapron- oder -hexansäure, 7-Aminoheptansäure, 9-Aminononansäure, 11-Aminoundecansäure und 12-Aminododecansäure.

[0030] Spezielle Beispiele von Ring-Laktamen umfassen ω -Caprolaktam, ω -Enantholaktam und ω -Lauryllaktam.

[0031] Um das Verhältnis von Carboxyl-Endgruppen zu Amino-Endgruppen im Polyamidharz auch zwischen 60/40 und 100/0 einzustellen kann eine be-

stimmte Menge einer Dikarbon- oder Monokarbonsäure als ein Polymerisationsregler während der Polykondensation oder der ringöffnenden Polymerisation hinzugefügt werden.

[0032] Spezielle Beispiele von Dikarbonsäuren, die als der Polymerisationsregler verwendet werden können, umfassend Glutarsäure, und Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Nonan-Dikarbonsäure, Decan-Dikarbonsäure, Tetradecan-Dikarbonsäure, Octadecan-Dikarbonsäure, Fumarsäure, Phthalsäure und Xylen-Dikarbonsäure.

[0033] Spezielle Beispiele von Monokarbonsäuren, die als der Polymerisationsregler verwendet werden können, umfassen Hexansäure, Heptansäure, Nonansäure, und Undekansäure und Dodekansäure.

[0034] Mögliche Grundmaterialien zum Mischen mit dem wässrigen Dispergiermedium umfassen Alkalimetallhydroxide oder Aminoverbindungen.

[0035] Beispiele der Alkalimetallhydroxide umfassen Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Rubidiumhydroxid, Cäsiumhydroxid und Frankiumhydroxid. Von diesen Alkalimetallhydroxiden werden Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid vorzugsweise in der vorliegenden Erfindung verwendet, da sie die Dispergierkraft des Polyamidharzes wirksam verstärken.

[0036] Bekannte Aminoverbindungen einschließlich Ammoniak können als die Aminoverbindungen verwendet werden.

[0037] Die Menge vom Wasser im flüssigen Dispergiermedium sollte 30 bis 1500 Gewichtsteile basierend auf 100 Gewichtsteilen Polyamidharz betragen. Wenn die Menge von Wasser unter diesen Bereich fällt, kann das Polyamidharz nicht ausreichend im wässrigen Dispergiermedium dispergiert werden, während dann, wenn die Menge von Wasser diesen Bereich überschreitet, die Konzentration von Polyamidharz in der resultierenden wässrigen Polyamidharz-Dispersion außerordentlich niedrig ist.

[0038] Um noch bessere Ergebnisse zu erhalten wird die Menge von Wasser im Bereich zwischen 100 bis 500 Gewichtsteilen basierend auf 100 Gewichtsteilen von Polyamidharz gehalten.

[0039] Verschieden Additive einschließlich hochpolymerigen Dispergiermitteln, inorganischen Dispergiermitteln, anionischen Surfactanten, nicht ionischen Surfactanten, ampholytischen Surfactanten und Antioxidationsmittel können zum wässrigen Dispergiermittel hinzugefügt werden, solange sie die Eigenschaften der resultierenden wässrigen Polyamidharz-Lösung nicht beeinträchtigen.

[0040] Beispiele von hochpolymerigen Dispergiermitteln umfassen Polyacrylat, Polystyrenulfonat, wasserfreies Styren-Maleate, Polyvinylalkohol und Hydroxyethylcellulose.

[0041] Beispiele inorganischer Dispergiermedien umfassen Aluminiumoxid-Sol, Silika-Sol und Calciumphosphat.

[0042] Beispiele von anionischen Surfactanten enthalten Resinosäuresalze, Fettsäuresalze und Alkylbenzensulfonat.

[0043] Beispiele von nicht ionischen Surfactanten enthalten Polyoxyethylenalkylether, Glycerinfettsäureester und Polyoxyethylenfettsäureethanolamid.

[0044] In der bevorzugten Ausführungsform wird das Polyamidharz auf eine Temperatur oberhalb des Erweichungspunktes des Polyamidharzes für eine Dispersion im wässrigen Dispergiermedium erhitzt. Das Erhitzen des Polyamidharzes auf eine Temperatur oberhalb dieses Erweichungspunktes löst die Verbindungen zwischen Molekülen und Ansammlungen zwischen Partikeln. Folglich kann der Durchmesser der Polyamidharz-Partikel minimiert werden. Wie vorstehend erklärt wird die Anhäufung (oder Wider-Anhäufung) zwischen Polyamidharz-Partikeln durch Hinzufügen von Grundmaterial und durch das Vorhandensein von Carboxylgruppen gesteuert, so dass Polyamidharz-Partikel mit einem kleinen Durchmesser in einem geeigneten dispergierten Zustand in der wässrigen Dispersion gehalten werden.

[0045] Die Erwärmungstemperatur des Polyamidharzes kann nicht allgemein gültig benannt werden, da sie beispielsweise entsprechend dem Schmelzpunkt des Polyamidharzes (dem Typ und dem Grad der Polymerisation der Struktureinheiten) bestimmt wird. Allerdings erweicht das Polyamid nicht ausreichend, wenn die Erwärmungstemperatur zu niedrig ist, und kann im wässrigen Dispergiermedium nicht dispergiert werden, während dann, wenn die Erwärmungstemperatur zu hoch ist, das Polyamidharz anfällig für einen Abbau ist. Folglich bewegt sich die Erwärmungstemperatur des Polyamidharzes im Allgemeinen im Bereich von 70 bis 300°C oder vorzugsweise 90 bis 220°C.

[0046] Idealerweise wird das Polyamidharz im wässrigen Dispergiermedium durch Anwendung von Scherkräften auf ein wässriges Dispergiermedium, in das das Polyamidharz hinzugefügt worden ist, dispergiert.

[0047] Scherkräfte lösen Verbindungen zwischen Molekülen und/oder Anhäufungen unter Polyamidharz-Partikeln, wenn sie in einem wässrigen Dispergiermedium, in das Polyamidharz hinzugefügt worden ist, angewendet werden. Dies führt nicht nur

zu Polyamidharz-Partikeln mit kleinem Durchmesser, sondern zudem zu einer gleichförmigen Dispersion der Polyamidharz-Partikel im wässrigen Dispergiermedium.

[0048] Die Anwendung von Scherkraft auf das wässrige Dispergiermedium kann beispielsweise durch Rühren des wässrigen Dispergiermediums erreicht werden. Das wässrige Dispergiermedium kann beispielsweise durch Rotieren von Mischschaufeln gerührt werden. In diesem Fall wird die Rotationsfrequenz der Mischschaufeln beispielsweise bei 100 bis 500 mal pro Minute eingestellt. Die Rotationsfrequenz der Mischschaufel wird oberhalb von 100 mal pro Minute eingestellt, um einen ausreichenden Rühreffekt zu erhalten. Eine Rotation der Mischschaufeln über 500 mal pro Minute schafft keinen Vorteil der proportional zur erhöhten Rotation ist und erhöht lediglich die Kosten.

BESTE AUSFÜHRUNGSFORM ZUM AUSFÜHREN DER ERFINDUNG

[0049] Es folgen zwei mögliche Mittel zum Herstellen der wässrigen Polyamidharz-Dispersion der vorliegenden Erfindung.

[0050] Das erste Herstellungsverfahren umfasst die folgenden Schritte.

[0051] Im ersten Schritt werden spezielle Mengen von Polyamidharz, Wasser und Grundmaterial in einer Charge in einen Dispergiertank geliefert.

[0052] Im zweiten Schritt wird das wässrige Dispergiermedium unter Verwendung einer Mischschaufel bei 100 bis 500 UPM gerührt, während es auf eine Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur des Polyamidharzes im wässrigen Dispergiermedium erhitzt wird, wobei die Temperatur sowohl des wässrigen Dispergiermediums als auch des Polyamidharzes erhöht wird.

[0053] Im dritten Schritt wird die Temperatur sowohl des wässrigen Dispergiermediums als auch des Polyamidharzes auf einer Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur des Polyamidharzes gehalten, während das Rühren für etwa 10 bis 60 Minuten unter Verwendung einer Mischschaufel bei 100 bis 500 UPM fortgesetzt wird.

[0054] Das zweite Herstellungsverfahren umfasst die folgenden Schritte:

Im ersten Schritt wird ein Dispergiertank zuerst auf eine Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur der Polyamidharzes im wässrigen Dispergiermedium erhitzt und unter Druck gehalten.

Im zweiten Schritt werden die Hitze- und Druckbedingungen des Dispergiertanks aufrecht erhalten und feste Mengen geschmolzenen Polyamidharzes,

Wasser- und Grundmaterial getrennt nacheinander in den Dispergiertank mit einer Mischschaufel, die bei 100 bis 500 UPM rotiert wird, hinzugefügt.

Im dritten Schritt wird das Rühren für etwa 10 bis 60 Minuten unter Verwendung einer Mischschaufel bei 100 bis 500 UPM fortgesetzt, während der Dispergiertank bei einer Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur des Polyamidharzes im wässrigen Dispergiermedium gehalten wird.

[0055] Der in den vorgenannten Verfahren verwendete Dispergiertank kann ein beliebiger druckdichter Behälter sein, der mit einem Mittel zum Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur des Polyamidharzes im wässrigen Dispergiermedium und einem Mittel zum Rühren, das ausreicht, um eine Scherkraft auf den Inhalt auszuüben, ausgestattet ist. Beispielsweise kann ein druckdichtes Autoklav, das mit einem Rührwerk ausgestattet ist, als der Dispergiertank in den vorgenannten Herstellungsverfahren verwendet werden.

[0056] In jedem der vorgenannten Herstellungsverfahren wird das Polyamidharz einer Scherkraft in Folge Rührens ausgesetzt, während es sich in einem erweichten Zustand im flüssigen Dispergiermedium befindet. Folglich werden die Verbindungen zwischen Molekülen und Anhäufungen von Polyamidharz-Partikeln gelöst, der Partikeldurchmesser wird minimiert und das Dispergieren ist einheitlich im wässrigen Dispergiermedium. Zudem wird eine elektrolytische Auflösung von Carboxyl-Endgruppen im Polyamidharz durch die Wirkung des Grundmaterials verstärkt. Die gelösten Carboxylgruppen (Carboxylationen) dienen als stabilisierter Emulgator in dem wässrigen Dispergiermedium, wodurch die Hydrophilie des Polyamidharzes insgesamt erhöht wird und eine übermäßige Anhäufung zwischen Molekülen im Herstellungsprozess verhindert wird. Im Ergebnis führt jede der vorgenannten Herstellungsverfahren zu einer Dispersion in einem wässrigen Dispergiermedium von feinen Polyamid-Partikeln mit einem gewichteten durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,1 bis 10 µm.

[0057] Die wässrige Polyamidharz-Dispersion, die auf diese Weise erhalten wird, kann auf die gewünschte Konzentration eingestellt werden, indem ein geeignetes Konzentrationsmittel wie etwa eine semipermeable Membran verwendet wird.

[0058] Es ist ferner möglich, die resultierende wässrige Polyamidharz-Dispersion in Form eines feinen Pulvers zu verwenden, das durch ein Trocknungsverfahren wie etwa Sprühtrocknen erhalten wird, entweder so wie es ist oder nach einer Festkörper-Flüssigkeits-Trennung durch Zentrifugieren oder Filtern.

[0059] Als nächstes wird die vorliegende Erfindung detaillierter unter Verwendung von Beispielen und

Vergleichsbeispielen erklärt. Allerdings ist der Schutzbereich des technischen Konzepts der vorliegenden Erfindung durch diese Beispiele nicht beschränkt.

[Beispiel 1]

[0060] In diesem Beispiel sind die Rohmaterialien in einem Autoklav angeordnet worden, der mit einem Rührwerk von Turbinen-Typ und einem Wärmemantel ausgestattet ist, der Autoklav wurde abgedichtet und eine wässrige Polyamidharz-Dispersion wurde durch Erhitzen der Rohmaterialien unter Anwendung von Scherkraft hergestellt.

[0061] Der Autoklav hatte einen Innendurchmesser von 700 mm, eine Höhe von 1500 mm und ein Inhattsvolumen von 450 l. Die Mischschaufel hatte einen Durchmesser von 350 mm. Der Wärmemantel arbeitete durch Umwälzen von erwärmten Öl.

[0062] Die Rohmaterialien waren 120 kg 6/66/12 Kopolymernylon, 179,6 kg Wasser und 0,4 kg (10 mol) Natriumhydroxid. Im 6/66/12 Kopolymernylon war das Verhältnis von Carboxyl-Endgruppen zu Amino-Endgruppen 87/13 und die Menge von Carboxyl-Endgruppen war 130 mmol pro kg von Polyamidharz.

[0063] Der Autoklav wurde auf 150°C erhitzt und dann für 30 Minuten auf 150°C gehalten. Die Rotationsgeschwindigkeit der Mischschaufel war 150 mal pro Minute.

[0064] Nachdem der Inhalt auf diese Weise erwärmt und gemischt worden ist, wurde er auf 50°C abgekühlt und aus dem Autoklav als die erfindungsgemäße wässrige Polyamidharz-Dispersion entnommen.

[0065] In dieser wässrigen Polyamidharz-Dispersion war der gewichtete durchschnittliche Partikeldurchmesser des Polyamidharzes 1,2 µm, gemessen mit einem Laser-Diffraktions-Partikelgrößenverteilungsmesser (Shimadzu Seisakusho SALD 2000). Eine Beobachtung der wässrigen Polyamidharz-Dispersion, nachdem für die einen Monat bei 50°C stehen gelassen worden war, zeigte eine exzellente Standstabilität mit überhaupt keiner anhäufenden oder fließenden Dissoziation des Polyamidharzes.

[Beispiel 2]

[0066] In diesem Beispiel wurde eine wässrige Polyamidharz-Dispersion unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 hergestellt mit der Ausnahme, dass die Rohmaterialien 6/66/12 Kopolymernylon mit einem Verhältnis von Carboxyl-Endgruppen zu Amino-Endgruppen von 92/8 und einer Menge Carboxyl-Endgruppen von 165 mmol pro kg Polyamidharz, zusammen mit 178 kg und 1,2 kg (21,8 mol) Kalium-

hydroxid gewesen sind.

[0067] In dieser wässrigen Polyamidharz-Dispersion war der gewichtete durchschnittliche Partikeldurchmesser des Polyamidharzes 0,3 µm, gemessen mit einem Laser-Diffraktions-Teilchengrößenverteilungsmessgerät (Shimadzu Seisakusho SALD 2000). Eine Beobachtung der wässrigen Polyamidharz-Dispersion, nachdem sie für einen Monat bei 50°C stehen gelassen worden ist, zeigte eine hervorragende Standstabilität mit überhaupt keiner anhäufenden oder fließenden Dissoziation des Polyamidharzes.

[Beispiel 3]

[0068] In diesem Beispiel waren die Rohmaterialien 120 kg 6/66/11/12 Kopolymernylon, 179,2 kg Wasser und 0,8 kg (20,0 mol) Natriumhydroxid. Das 6/66/11/12 Kopolymernylon hatte ein Verhältnis von Carboxyl-Endgruppen zu Amino-Endgruppen von 72/28 und eine Menge von Carboxyl-Endgruppen von 170 mmol pro kg Polyamidharz. Unter Verwendung dieser Rohmaterialien und einem Autoklav, der ähnlich zu dem in Beispiel 1 verwendeten ist, wurde eine wässrige Polyamidharz-Lösung hergestellt. Das innere des Autoklaven wurde auf 170°C erhitzt und dann bei dieser Temperatur für 30 Minuten gehalten. Die Drehgeschwindigkeit der Mischschaufel war 150 mal pro Minute.

[0069] In der resultierenden wässrigen Polyamidharz-Dispersion war der gewichtete durchschnittliche Partikeldurchmesser des Polyamidharzes 1,1 µm, gemessen mit einem Laser-Diffraktions-Teilchengrößenverteilungsmessgerät (Shimadzu Seisakusho SALD 2000). Eine Beobachtung der wässrigen Polyamidharz-Dispersion, nachdem für sie ein Monat bei 50°C stehen gelassen worden war, zeigte eine hervorragende Standstabilität, mit überhaupt keiner anhäufenden oder fließenden Dissoziation des Polyamidharzes.

[Beispiel 4]

[0070] In diesem Beispiel waren die Rohmaterialien 120 kg 6/12 Kopolymernylon, 179,4 kg Wasser und 0,6 kg (10,7 mol) Kaliumhydroxid. Das 6/12 Kopolymernylon hatte ein Verhältnis von Carboxyl-Endgruppen zu Amino-Endgruppen von 88/12 und eine Menge von Carboxyl-Endgruppen von 120 mmol pro kg Polyamidharz. Unter Verwendung dieser Rohmaterialien und eines Autoklaven, der ähnlich zu dem in Beispiel 1 verwendeten ist, wurde eine wässrige Polyamidharz-Dispersion hergestellt. Das innere des Autoklaven wurde auf 170°C erhitzt und dann für 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Die Drehgeschwindigkeit der Mischschaufel war 150 mal pro Minute.

[0071] In der resultierenden wässrigen Polyamidharz-Dispersion war der gewichtete durchschnittliche Partikeldurchmesser des Polyamidharzes 1,8 µm, gemessen mit einem Laser-Diffraktions-Teilchengrößenverteilungsmessgerät (Shimadzu Seisakusho SALD 2000). Eine Beobachtung der wässrigen Polyamidharz-Dispersion, nachdem sie einen Monat bei 50°C stehen gelassen worden war, zeigte eine hervorragende Standstabilität, mit keinerlei anhäufender oder fließender Dissoziation des Polyamidharzes.

[Beispiel 5]

[0072] In diesem Beispiel waren die Rohmaterialien 120 kg 6/66/610/11/12 Kopolymernylon, 179,5 kg Wasser und 0,5 kg (12,5 mol) Natriumhydroxid. Das 6/66/610/11/12 Kopolymernylon hatte ein Verhältnis von Carboxyl-Endgruppen zu Amino-Endgruppen von 66/34 und eine Menge von Carboxyl-Endgruppen von 120 mmol pro kg Polyamidharz. Unter Verwendung dieser Rohmaterialien und eines Autoklavs, der ähnlich zu dem in Beispiel 1 verwendeten ist, wurde eine wässrige Polyamidharz-Dispersion hergestellt. Das innere des Autoklaven wurde auf 150°C erhitzt und dann für 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Drehgeschwindigkeit der Mischschaufel war 150 mal pro Minute.

[0073] In der resultierenden wässrigen Polyamidharz-Dispersion war der gewichtete durchschnittliche Partikeldurchmesser des Polyamidharzes 2,3 µm, gemessen mit einem Laser-Diffraktions-Teilchengrößenverteilungsmessgerät (Shimadzu Seisakusho SALD 2000). Eine Beobachtung der wässrigen Polyamidharz-Dispersion, nachdem sie einen Monat bei 50°C stehen gelassen worden ist, zeigte eine hervorragende Standstabilität, mit keinerlei anhäufender oder fließender Dissoziation des Polyamidharzes.

[Beispiel 6]

[0074] In diesem Beispiel waren die Rohmaterialien 120 kg 12-Nylon, 179,2 kg Wasser und 0,4 kg (10,0 mol) Natriumhydroxid. Das 12-Nylon hatte ein Verhältnis von Carboxyl-Endgruppen zu Amino-Endgruppen von 85/15 und eine Menge von Carboxyl-Endgruppen von 90 mmol pro kg Polyamidharz. Unter Verwendung dieser Rohmaterialien und eines Autoklaven, der ähnlich zu dem in Beispiel 1 verwendeten ist, wurde eine wässrige Polyamidharz-Dispersion hergestellt. Das innere des Autoklaven wurde auf 200°C erhitzt und dann für 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Drehgeschwindigkeit der Mischschaufel war 150 mal pro Minute.

[0075] In der resultierenden wässrigen Polyamidharz-Dispersion war der gewichtete durchschnittliche Partikeldurchmesser des Polyamidharzes 3,8 µm, gemessen mit einem Laser-Diffraktions-Teil-

chengrößenverteilungsmessgerät (Shimazu Seisakusho SALD 2000). Eine Beobachtung der wässrigen Polyamidharz-Dispersion, nachdem sie einen Monat bei 50°C stehen gelassen worden ist, zeigte eine hervorragende Standstabilität, mit keinerlei anhäufender oder fließender Dissoziation des Polyamidharzes.

[Vergleichsbeispiel 1]

[0076] In diesem Vergleichsbeispiel waren die Rohmaterialien 120 kg 6/66/12 Kopolymernylon und 180,0 kg Wasser. Mit anderen Worten war in den Rohmaterialien dieses Vergleichsbeispiels keine Grundverbindung enthalten. Das 6/66/12 Kopolymernylon war ähnlich zu dem in Beispiel 1 verwendeten.

[0077] Unter Verwendung dieser Rohmaterialien und eines Autoklaven, der ähnlich zu dem in Beispiel 1 verwendeten ist, wurde eine wässrige Polyamidharz-Dispersion hergestellt. Das innere des Autoklaven wurde auf 150°C erhitzt und dann für 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Drehgeschwindigkeit der Mischschaufel war 150 mal pro Minute.

[0078] Der Inhalt, der auf diese Weise erhalten worden ist, war ein Klumpen Polyamidharz an Stelle einer wässrigen Dispersion.

[Vergleichsbeispiel 2]

[0079] In diesem Vergleichsbeispiel waren die Rohmaterialien 120 kg 6/66/12 Kopolymernylon und 179,6 kg Wasser und 0,1 kg (2,5 mol) Natriumhydroxid. Das 6/66/12 Kopolymernylon war ähnlich zu dem in Beispiel 1 verwendeten Punkt.

[0080] Unter Verwendung dieser Rohmaterialien und eines Autoklaven, der ähnlich zu dem in Beispiel 1 verwendeten ist, wurde eine wässrige Polyamidharz-Dispersion hergestellt. Das innere des Autoklaven wurde auf 150°C erhitzt und dann für 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Die Drehgeschwindigkeit der Mischschaufel war 150 mal pro Minute.

[0081] Der auf diese Weise erhaltene Inhalt hatte die Form eines angehäuftes Polyamidharzes, nicht jedoch einer wässrigen Dispersion.

[Vergleichsbeispiel 3]

[0082] In diesem Vergleichsbeispiel waren die Rohmaterialien 120 kg 6/66/12 Kopolymernylon, 179,6 kg Wasser und 0,14 kg (3,5 mol) Natriumhydroxid. Das 6/66/12 Kopolymernylon hatte ein Verhältnis von Carboxyl-Endgruppen zur Amino-Endgruppen von 18/82 und eine Menge von Carboxyl-Endgruppen von 30 mmol pro kg Polyamidharz.

[0083] Unter Verwendung dieser Rohmaterialien und eines Autoklaven, der ähnlich zu dem in Beispiel 1 verwendeten ist, wurde eine wässrige Polyamidharz-Dispersion hergestellt. Das innere des Autoklaven wurde auf 150°C erhitzt und dann für 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Die Drehgeschwindigkeit der Mischschaufel war 150 mal pro Minute.

[0084] Der auf diese Weise erhaltene Inhalt hatte die Form eines angehäuftes Polyamidharzes, nicht jedoch einer wässrigen Dispersion.

[Vergleichsbeispiel 4]

[0085] In diesem Vergleichsbeispiel waren die Rohmaterialien 120 kg 6/66/12 Kopolymernylon, 179,6 kg Wasser und 0,4 kg (10,0 mol) Natriumhydroxid. Das 6/66/12 Kopolymernylon war ähnlich zu dem in Vergleichsbeispiel 3 verwendeten.

[0086] Unter Verwendung dieser Rohmaterialien und eines Autoklaven, der ähnlich zu dem in Beispiel 1 verwendeten ist, wurde eine wässrige Polyamidharz-Dispersion hergestellt. Das innere des Autoklaven wurde auf 150°C erhitzt und dann für 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Die Drehgeschwindigkeit der Mischschaufel war 150 mal pro Minute.

[0087] Der auf diese Weise erhaltene Inhalt hatte die Form eines angehäuftes Polyamidharzes, nicht jedoch einer wässrigen Dispersion.

Patentansprüche

1. Wässrige Polyamidharz-Dispersion, umfassend:
 dispergierte Polyamidharz-Partikel, Grundmaterial und Wasser;
 wobei der gewichtete durchschnittliche Durchmesser der dispergierten Polyamidharz-Partikel 0,1 bis 10 µm beträgt;
 wobei das Verhältnis von Carboxyl-Endgruppen zu Amino-Endgruppen im Polyamidharz sich zwischen 66/34 und 92/8 bewegt;
 wobei die Menge der Carboxyl-Endgruppen 90 bis 170 mmol pro kg des Polyamidharzes beträgt;
 wobei die Menge des hinzugefügten Grundmaterials 0,2 bis 3,0 mol pro Mol der Carboxyl-Endgruppen beträgt;
 wobei das Polyamidharz als eine Struktureinheit wenigstens eine aus der Gruppe ausgewählte umfasst, die aus $-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$, $\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$ und $-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$ besteht.

2. Wässrige Polyamidharz-Dispersion nach Anspruch 1, wobei das Grundmaterial ein Alkalimetall-

hydroxid oder eine Aminozusammensetzung ist.

3. Wässrige Polyamidharz-Dispersion nach Anspruch 2, wobei das Alkalimetallhydroxid, Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid ist.

4. Wässrige Polyamid-Dispersion nach Anspruch 1, wobei die Proportion des Wassers 30 bis 1.500 Gewichtsteile basierend auf 100 Gewichtsteilen von Polyamidharz beträgt.

5. Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion, umfassend die Schritte: Hinzufügen eines Polyamidharzes zu einem wässrigen Dispergiermedium, das 0,2 bis 3,0 mol Grundmaterial pro Mol Carboxyl-Endgruppen in dem Polyamidharz enthält, und bewirken, dass das Polyamidharz im Dispergiermedium als Polyamidharz-Partikel dispergiert; wobei der gewichtete Durchschnittsdurchmesser der dispergierten Polyamidharz-Partikel 0,1 bis 10 µm beträgt; wobei das Verhältnis von Carboxyl-Endgruppen zu Amino-Endgruppen im Polyamidharz sich zwischen 66/34 und 92/8 bewegt; wobei die Menge der Carboxyl-Endgruppen 99 bis 170 mmol pro kg des Polyamidharzes beträgt; wobei das Polyamidharz als eine Struktureinheit wenigstens eine aus der Gruppe, die aus $-\text{[NH(CH}_2\text{)}_5\text{CO]-}$, $-\text{[NH(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO(CH}_2\text{)}_4\text{CO]-}$, $\text{NH(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO(CH}_2\text{)}_8\text{CO-}$, $-\text{[NH(CH}_2\text{)}_{10}\text{CO]-}$ und $-\text{[NH(CH}_2\text{)}_{11}\text{CO]-}$ besteht, ausgewählt aufweist.

6. Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion nach Anspruch 5, wobei das Grundmaterial ein Alkalimetallhydroxid oder eine Aminozusammensetzung ist.

7. Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion nach Anspruch 6, wobei das Alkalimetallhydroxid Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid ist.

8. Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion nach Anspruch 5, wobei das wässrige Dispergiermedium 30 bis 1.500 Gewichtsteile von Wasser basierend auf 100 Gewichtsteilen des Polyamidharzes enthält.

9. Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion nach Anspruch 5, wobei das Polyamidharz im wässrigen Dispergiermedium in einem Zustand dispergiert wird, in dem das Polyamidharz auf eine Temperatur bei oder oberhalb der Erweichungstemperatur des Harzes erhitzt wird.

10. Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion nach Anspruch 9, wobei das Polyamidharz auf eine Temperatur von 70 bis 300°C erhitzt wird.

11. Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion nach Anspruch 10, wobei das Polyamidharz in dem wässrigen Dispergiermedium unter Übertragung einer Scherkraft auf das wässrige Dispergiermedium, zu dem das Polyamidharz hinzugefügt worden ist, dispergiert wird.

12. Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion nach Anspruch 11, wobei die Scherkraft durch Drehen einer Mischschaufel auf das wässrige Dispergiermedium übertragen wird.

13. Verfahren zum Herstellen einer wässrigen Polyamidharz-Dispersion nach Anspruch 12, wobei die Drehgeschwindigkeit der Mischschaufel 100 bis 500 UPM beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen