(11) EP 1 160 373 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 05.12.2001 Patentblatt 2001/49 (51) Int CI.⁷: **D06P 5/00**, D06P 1/52, D06P 1/651

(21) Anmeldenummer: 01112429.4

(22) Anmeldetag: 22.05.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 31.05.2000 DE 10027016

(71) Anmelder: CHT R. Beitlich GmbH 72072 Tübingen (DE)

(72) Erfinder:

 Willner, Kurt 72762 Reutlingen (DE)

 Fischer, Thomas, Dr. 72660 Beuren (DE)

(74) Vertreter: Jönsson, Hans-Peter, Dr. et al Patentanwälte, von Kreisling Selting Werner, Deichmannhaus am Dom 50667 Köln (DE)

(54) Polymerdispersion mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit

(57) Die Polymerdispersion enthält ein oder mehrere Polymere und ein synthetisches Trägermedium auf der Basis einer biologisch abbaubaren Komponente

oder einer Mischung biologisch abbaubarer Komponenten oder einer Mischung einer oder mehrerer biologisch abbaubarer Komponenten mit einer oder mehrerer weniger gut abbaubaren Komponenten.

Beschreibung

20

30

35

40

45

50

55

[0001] Gegenstand der Erfindung ist eine Polymerdispersion mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit.

[0002] In Druckereien werden in zunehmendem Maße automatische Farbstationen eingesetzt, mit Hilfe derer Druckpasten vollautomatisch hergestellt werden können. Vorteilhaft für die automatische Dosierung ist das Vorliegen flüssiger Dosierungskomponenten wie beispielsweise flüssigen Farbstoff- und Verdickerformulierungen. Eine Druckpaste besteht im wesentlichen aus Wasser, einem Verdicker und einem Farbstoff sowie in Abhängigkeit des angewandten Druckverfahrens weiteren Hilfsmitteln.

[0003] Textildruckverfahren können in Pigmentdruck, Farbstoffdruck, Teppichdruck, Teppichspritzdruck und weitere unterteilt werden. Verwendete Farbstoffklassen sind beispielsweise Pigmente, Reaktivfarbstoffe, Dispersionsfarbstoffe, Säurefarbstoffe, basische Farbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe und/oder Küpenfarbstoffe. Als Druckanlagen werden beispielsweise Rotationsdruck, Flachdruck, Roleauxdruck, Spritzdruck, Ink-Jet, Space, Vigoureux und weitere eingesetzt.

[0004] Neben Web- und Maschenwaren, Kammgarnen, technischen Geweben, Fliesen, Folien, Papieren etc. werden auch Teppiche bedruckt. Hier wird vor allem der Rotationsdruck und der Teppichspritzdruck eingesetzt. Im Teppichspritzdruck sind zwei Anlagentypen verbreitet, die sich in ihrer Arbeitsweise unterscheiden und von den beiden Herstellern als Chromojet® (Zimmer) und Millitron® (Milliken) bezeichnet werden. Die Chromojet®-Anlage wird heute überwiegend mit synthetischen Druckverdickern betrieben. Vom Prinzip her wird hier eine Druckpaste unter Druck auf eine magnetisch angesteuerte Düse gebracht, deren Taktung von einem Computer in Abhängigkeit vom zu druckenden Muster gesteuert wird. Bei der Millitron®-Anlage wird ein ständiger Strahl an Druckpaste entsprechend dem Druckbild auf das Substrat oder zurück in den Vorlagebehälter abgelenkt. Sowohl Chromojet® als auch Millitron® sind mit einer großen Anzahl an Düsen ausgestattet.

[0005] Alle Druckverfahren benötigen eine bestimmte Viskosität und Rheologie um den jeweils besten Druckausfall zu bekommen. Die Verdickungsmittel sind somit von zentraler Wichtigkeit bei jeder Druckpastenformulierung.

[0006] Prinzipiell können die genannten Druckverfahren, Farbstoffe und Substrate mit nativen oder synthetischen Verdickern angegangen werden.

[0007] Bekannte synthetische Druckverdicker umfassen meist Polyacrylate oder Copolymerisate der Acrylsäure mit weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die noch zusätzlich vernetzt sein können. Die reinen Polyacrylsäurederivate sind pulverförmig und damit für automatische Dosiervorrichtungen nur bedingt geeignet. Desweiteren wurde für pulverförmige Polyacrylsäure ein MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration) in der neu eingeführten Kategorie 4 (nicht gentoxische Kanzerogene mit der Möglichkeit zur Festsetzung von Grenzwerten) aufgestellt. Für die Zukunft sind damit Einschränkungen im Umgang mit pulverförmiger Polyacrylsäure möglich.

[0008] Stand der Technik ist derzeit neben der Verwendung pulverförmiger Verdicker für die Handdosierung der Einsatz von pastösen synthetischen Verdickern, die entweder durch Emulsionspolymerisation von Acrylsäure oder deren Derivaten gewonnen werden können oder durch Dispergieren der pulverförmigen Polyacrylsäure oder ihrer Derivate in einem geeigneten Dispergiermittel. Derzeit auf dem Markt befindliche pastöse Verdicker sind überwiegend auf Mineralölbasis als Wasser-in-Öl Emulsionen mit hohem Feststoffgehalt aufgebaut und führen beim Einsatz zu einer Abwasserbelastung mit biologisch schlecht oder gar nicht abbaubaren Kohlenwasserstoffen. Die Mineralöle werden in den Kläranlagen im Klärschlamm abgelagert und von Mikroorganismen nur in sehr geringen Mengen abgebaut.

[0009] Voraussetzung für die Verwendung pastöser Formulierungen von pulverförmigen Polyacrylsäurederivaten ist die Herstellung einer stabilen Dispersion. Für die Stabilität derartiger Dispersionen sind eine Reihe von Faktoren verantwortlich, beispielsweise Viskosität, Rheologie, Dichte des Trägermediums, pH-Wert, Füllgrad, Einsatz von Dispergatoren und weitere. Bezüglich der Viskosität sind Trägermedien mit zu geringer Viskosität weniger geeignet, weil sich hiermit stabile Dispersionen nur erschwert erhalten lassen. Aber auch eine zu hohe Viskosität ist unvorteilhaft, weil dadurch die pastösen Polyacrylsäurederivate nicht mehr in automatischen Farbküchen verarbeitet werden können.

[0010] Um Polyacrylate mit guter verdickender Wirkung zu erhalten, muss die Polyacrylsäure neutralisiert werden. Der Stand der Technik umfasst insbesondere Ammonium-, Natrium-, Kaliumsalze und quartäre Amine.

[0011] Die derzeit auf dem Markt befindlichen Wasser-in-Öl Emulsionen müssen beim Einbringen in Wasser umgekehrt werden; nur dadurch kann das Polymer ausquellen und in seiner Funktion als Druckverdicker wirksam werden. Diese Umkehrung der Emulsion kann bei selbstquellenden pastösen Verdickersystemen bei Einbringen in Wasser automatisch erfolgen, bei nicht selbstquellenden Systemen muss eine grenzflächenaktive Verbindung zugesetzt werden, oder hohe Scherkräfte angewendet werden.

[0012] In EP 0 208 217 A werden umweltfreundliche Flockungsmittelorganosole auf der Basis von Dicarbonsäureestern beschrieben. Diese werden in großtechnischen Synthesen wirtschaftlich und mit gleichbleibender Qualität hergestellt. Der biologische Abbau geht demzufolge von den sauerstoffhaltigen Zentren des Moleküls, gegebenenfalls nach vorhergehender hydrolytischer Spaltung der Estergruppe, beispielsweise durch Enzyme katalysiert, aus, wobei sowohl die Kohlenstoffketten der Dicarbonsäure als auch die des Alkohols mikrobiell durch β -Oxidation soweit wie möglich abgebaut werden.

EP 1 160 373 A2

[0013] In DE 3 302 069 A sind Präparate beschrieben, bei denen als Ölphase ein Gemisch von aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen mit natürlichen vegetabilen oder tierischen Triglyceriden und aus Fettsäuremonoestern, vornehmlich C_{1-4} -Alkylester von C_{12-24} -Fettsäuren, bestehen kann.

[0014] In EP 0 045 720 A und EP 0 080 976 A sind Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisate zur Verwendung in kosmetischen Mitteln beschrieben, die als Ölphase bei der Polymerisation hydrophobe organische Flüssigkeiten wie beispielsweise aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Öle tierischer oder pflanzlicher Herkunft und die entsprechenden denaturierten Öle benötigen.

[0015] Der vorliegenden Erfindung liegt das Problem der Abwasserbelastung durch Kohlenwasserstoffe durch die pastöse Formulierung von Druckverdickern zugrunde. Zugleich sollten einfacher zu handhabende pastöse Formulierungen von Polymeren entwickelt werden.

[0016] Die Erfindung betrifft in einer ersten Ausführungsform eine Polymerdispersion enthaltend ein oder mehrere Polymere in einem synthetischen vollständig oder teilweise biologisch abbaubare Trägermedium. Für eine gleichbleibende Produktqualität werden vorteilhaft biologisch abbaubare synthetische Trägermedien verwendet.

[0017] Gegenstand der Erfindung ist insbesondere eine Polymerdispersion enthaltend ein oder mehrere Polymere und ein synthetisches Trägermedium auf der Basis einer biologisch abbaubaren Komponente oder einer Mischung biologisch abbaubarer Komponenten oder einer Mischung einer oder mehrerer biologisch abbaubarer Komponenten mit einer oder mehrerer weniger gut abbaubaren Komponenten.

[0018] Der Begriff "Polymerdispersion" im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst auch Emulsionen von Polymeren.

[0019] Natürliche pflanzliche Öle oder deren Derivate bestehen oft aus einer Mischung von verschiedenen Fettsäuren. Sie enthalten Rückstände unterschiedlicher Kettenlänge und unterschiedlichem Sättigungsgrad, abhängend von der jeweiligen pflanzlichen Basis. In manchen Fällen kann in ein pflanzliches Öl auch nur eine geringere Menge an Polymer als in auf Mineralöl oder synthetischen Trägermedien basierenden Formulierungen eingebracht werden. Diese sind daher im Sinne der vorliegenden Erfindung weniger als Trägermedium für die Polymerdispersion geeignet.

20

30

35

40

45

50

[0020] Gegenüber pflanzlichen Ölen haben synthetische Trägermedien den Vorteil, dass sie in einer gleichbleibenden Qualität produziert werden können. Im Regelfall enthalten sie eine oder mehrere definierte Verbindungen oder bei Mehrfachestern die Säure in verschiedenen Veresterungsstufen. Weiterhin wurde gefunden, dass in synthetischen Trägermedien in vielen Fällen ein höherer Aktivgehalt von Polymerdispersionen erzielt werden. Dies bedeutet, dass mehr pulverförmige Polyacrylsäure in einem synthetischen Trägermedium eindispergiert werden kann, bevor dessen Viskosität zu hoch wird oder die resultierende pastöse Formulierung eine ungenügende Lagerstabilität aufweist. Ein weiterer Vorteil bestimmter synthetischer organischer Trägermedien ist die gegenüber einem auf Mineralöl basierenden Trägermedium verbesserte Lagerstabilität. Bei pastösen Formulierungen von Polymeren in Mineralölen kann es Probleme mit der Lagerstabilität in der Form geben, dass die Emulsion/Dispersion instabil wird und zum einen ein Teil des Polymers auf dem Boden des Behälters absitzt und teilweise derart stark sedimentiert ist, dass die pastöse Formulierung nicht mehr in ihren ursprünglichen Zustand versetzt werden kann und damit oft unbrauchbar wird. Zum anderen wird bei mineralölhaltigen Systemen ein Abscheiden des Öls an der Oberfläche gefunden. Beide Erscheinungen bedingen ein Konzentrationsgefälle im Lagerbehälter, welches bei Nichtbeachten zu Anwendungsfehlern führen kann.

[0021] Ein weiterer Vorteil synthetischer organischer Trägermedien ist eine im Vergleich zu Bioölen verbesserte Alterungsbeständigkeit und damit verbunden ein sich nicht verändernder Geruch und Konsistenz. Bioöle dagegen können nach einer gewissen Zeit durch Alterung einen unangenehmen Geruch annehmen, auch kann sich die Konsistenz des Systems ändern (Hautbildung, Viskositätsveränderung).

[0022] Ebenfalls positiv ist die teilweise verbesserte Dispergierbarkeit des Polymers in synthetischen organischen Medien im Vergleich zu Mineralölen, woraus eine vereinfachte und beschleunigte Produktion der pastösen Formulierung auch mit einem verbreiteten pH-Wert-Spektrum resultiert.

[0023] Als synthetische Trägermedien können vorzugsweise Monoester eingesetzt werden, die bei Raumtemperatur und auch bei tieferen Temperaturen flüssig sind. Zu nennen sind insbesondere Ester aus linearen C_1 bis C_{30} Carbonsäuren des "Fett"-Säurerestes, die auch verzweigt oder einfach oder mehrfach ungesättigt sowie in Ether oder Hydroxygruppen substituiert sein können. Die lineare, verzweigte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte, gegebenenfalls mit Ether- oder Hydroxygruppen substituierte Alkoholkomponente kann aus C_1 bis C_{30} Alkoholen mit einer oder mehreren Hydroxygruppen gebildet werden, wie dies bei pflanzlichen Ölen mit der Trihydroxyverbindung Glycerin der Fall ist. In Kombination mit langkettigen Hydroxyverbindungen können auch kurzkettige organische Säuren wie Essigsäure, Propionsäure und weiteren zur Veresterung herangezogen werden. Umgekehrt können genauso auch kurzkettige Alkohole wie Methanol, Ethanol und weitere mit langkettigen Säuren oder Polysäuren verwendet werden. [0024] Die Estergruppierung kann in den Estern von Dicarbonsäuren oder Verbindungen mit 3 und mehr Carboxylgruppen auch mehrfach vorhanden sein wie zum Beispiel in Derivaten der Citronensäure. Dabei müssen nicht zwangsläufig alle Carboxylgruppen verestert sein.

[0025] Als Säurekomponenten kommen neben den bevorzugten gesättigten auch solche mit ungesättigten C-C Bindungen in Frage, beispielsweise Ölsäure. Dies betrifft vor allem auch umgeesterte Ester natürlichen Ursprungs und

auch Mischungen von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren.

20

30

35

50

[0026] Die vorliegende Erfindung umfasst damit auch den Einsatz umgeesterter Produkte natürlichen oder synthetischen Ursprungs.

[0027] Explizit verwendet werden können auch Ester, die aus Glycerin, Diglycerin, Triglycerin oder Tetraglycerin einschließlich an sich bekannter Polyglycerinen als alkoholische Basis hergestellt werden. Dabei können sowohl gemischte Ester als auch Ester einer einzigen Säure hergestellt werden. Glycerin kann dabei ganz oder teilweise verestert sein. Neben Glycerin können auch andere mehrwertige Alkohole als Alkoholkomponente verwendet werden, beispielsweise die Saccharide in der offenkettigen reduzierten Form, wie beispielsweise Mannit oder Sorbit. Dabei können die Polyole nur einfach verestert sein wie im Fall von Sorbitanmonofettsäureestern oder auch mehrfach. Ebenso können Ester aus Sacchariden und Oligosacchariden eingesetzt werden.

[0028] Natürlich können auch Mischungen der genannten Ester eingesetzt werden.

[0029] Gegenstand der Erfindung sind auch Mischungen biologisch abbaubarer synthetischer Trägermedien mit inerten hydrophoben Flüssigkeiten die weniger gut biologisch abbaubar sind, beispielsweise Kerosine, Naphthas, Isoparaffine, Mineralöl oder auch Mischungen von biologisch abbaubaren synthetischen Trägermedien mit natürlich vorkommenden Ölen.

[0030] Als Polymer(e) kommen insbesondere die Polymerisate von Monomeren mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung in Frage, beispielsweise ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureester wie Methylacrylat, Acrylnitrile, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureanhydride wie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide wie Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid. Die Polymere können als Homo- oder auch Copolymere eingesetzt werden. Copolymere können auch weitere ethylenisch ungesättigte Monomere wie z.B. 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), Vinylsulfone, Vinylpyrrolidon und/oder Vinylacetat o. a. enthalten.

[0031] Im Sinne der Erfindung können natürlich auch alle anderen verdickend wirkenden Polymere eingesetzt werden.

[0032] Die Polymere können zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften entsprechend dem Stand der Technik auch quervernetzt sein.

[0033] Ein Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Trägermedien, insbesondere Ester ist die Stabilität mit der neutralisierten, teilneutralisierten und nicht neutralisierten Form der Polyacrylsäure. Im Fall der neutralisierten oder teilneutralisierten Form werden bevorzugt die Natrium-, Kalium- und Ammoniumacrylate sowie die quarternären Amine eingesetzt. Die in nichtneutralisierter Form eindispergierten Polymere können in der dispergierten Form neutralisiert werden. Dies kann durch Einbringen von gasförmigen, festen oder flüssigen Basen wie beispielsweise Ammoniak, Soda oder Aminen erfolgen. Darüber hinaus können die Polymere auch mit weiteren geeigneten Verbindungen neutralisiert oder teilneutralisiert werden.

[0034] Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Polymerdispersion ist auch die freie Einstellbarkeit des pH-Wertes über einen weiten Bereich. Dies bereitet bei Formulierungen mit Trägerölen auf Mineralölbasis Probleme und kann zu einer eingeschränkten Lagerstabilität der Formulierung führen, weil die Stabilität der Emulsion vom pH-Wert abhängig ist. [0035] Der erfindungsgemäßen Polymerdispersion können auch grenzflächenaktive Verbindungen zugesetzt werden, die das Trägermedium bei Herstellung der Druckpasten - meist durch Einbringen der Erfindung in Wasser, emulgieren.

[0036] Für die Herstellung einer pastenförmigen Verdickerformulierung können weiterhin auch Dispergier- und Netzmittel eingesetzt werden, die die Dispersion stabilisieren und den Quellvorgang beim Einbringen in Wasser steuern können. Bekannte Emulgatoren sind beispielsweise Sorbitanmonostearat und Sorbitanmonooleat. Die Emulgatoren können vorzugsweise in Mengen von 0.1 bis 30 %, vorzugsweise 1 bis 15 % bezogen auf die Gesamtmenge eingesetzt werden.

[0037] Sollte es sich für die Herstellung oder Stabilität der pastösen Formulierung als vorteilhaft erweisen, kann der Formulierung gegebenenfalls auch Wasser zugesetzt werden.

[0038] Der pastösen Verdickerformulierung können neben Dispergierhilfsmitteln, Netzmitteln oder Stabilisatoren auch an sich im Stand der Technik bekannte Hilfsmittel aus der Gruppe der Entschäumer, Säurespender, Drucköle, Fixierbeschleuniger, Koazervatbildner und weiterer für Druckverfahren übliche Hilfsmitteln beigemischt werden. Dabei können auch Mischungen dieser Hilfsmittel eingesetzt werden. Hilfsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen somit übliche, aus dem Textilbereich bekannte Additive.

[0039] Das Haupteinsatzgebiet der erfindungsgemäßen Polymerdispersion ist der Farbstoffdruck, insbesondere der Druck mit Dispersions-, Reaktiv-, Säure- und Metallkomplexfarbstoffen auf die Substrate Polyester, Polyamid, Wolle, cellulosische Fasern und insbesondere Teppiche.

[0040] Besonders bevorzugt können die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen für den Teppichspritzdruck eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

[0041] Es wurden 20 kg Triisodecylcitrat in einem Dispergator vorgelegt und 9 kg Polyacrylsäure (Gelacril®703) unter Kühlung eindispergiert. Nach Überführung in einen gasdichten Reaktor mit Ankerrührwerk wurde ca. 1 kg Ammoniak zugesetzt und gelegentlich der pH-Wert überprüft. Mit Hilfe der zugesetzten Menge Ammoniak wurde der pH-Wert auf pH 6.2 eingestellt.

[0042] Man erhielt eine weiße bis hellbeige viskose Paste mit einer Viskosität von 6000 mPas (Brookfield RVT, 20 rpm) und pH 6.2. Die Paste war in Wasser unter Einsatz eines Dispergators selbstinvertierend und ergab 1,4 %-ig in Wasser eine Viskosität von 13600 mPas (Brookfield RVT, 20 rpm).

[0043] Die pastöse Formulierung erwies sich über einen Zeitraum von mehreren Monaten als absolut lagerstabil sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur. Es konnte keine Sedimentation des Polymers und keine Separation des Trägermediums von der Paste beobachtet werden.

Anwendungsbeispiel hierzu:

[0044] Die obige pastöse Formulierung wurde für die Herstellung einer Spritzdruckpaste für den Einsatz auf einer Chromojet® Labordruckanlage CHR LS zum Bedrucken eines Teppichs nach dem Spritzdruckverfahren verwendet.

[0045] Die pastöse Verdickerformulierung aus Beispiel 1 wurde mit deionisiertem Wasser in einem Dispergator zum Ausquellen gebracht und mit den restlichen Komponenten gemischt.

[0046] Die Spritzdruckpaste wurde aus deionisiertem Wasser, der pastösen Formulierung, Zitronensäure zur Regulierung des pH-Wertes, Rapidoprint GT 6 (Entschäumer) und Farbstoff hergestellt.

Bestandteil	eingesetzte Menge		
deionisiertes Wasser	969.72 g		
pastöse Formulierung aus Beispiel 1	7.53 g		
Rapidoprint GT 6	1 g		
Zitronensäure	1.05 g		
Tectilon® Gelb 3R 200%	0.2 g		
Tectilon® Rot 2B 200%	0.2 g		
Tectilon® Blau 4R01 200%	0.4 g		

[0047] Die resultierende Spritzdruckpaste hatte eine Viskosität von 1700 mPas (Brookfield RVT, 20 rpm) und einen pH-Wert von pH 5.8.

[0048] Unter Verwendung der Laborspritzdruckanlage der Firma Zimmer wurde auf einer Teppichprobe ein Spritzdruck hergestellt. Druckbedingungen waren 65 % Schlittengeschwindigkeit und ein Arbeitsdruck von 2 bar. Als Substrat wurde ein Polyamid-Teppich eingesetzt. Nach dem Druck wurde der noch feuchte Teppich mit Sattdampf bei 102 °C im Verlauf von 8 min gedämpft und abschließend mit Wasser gewaschen.

[0049] Das durch den Spritzdruck entstandene Muster hatte einen guten Konturenstand, eine gute Penetration in die Fasern des Teppichmusters und zeigte keine Farbtonverschiebungen.

Beispiele 2 bis 12:

[0050] Es wurden 20 kg Triisodecylcitrat in einem Dispergator vorgelegt und 9 kg Polyacrylsäure (Carbopol® 846) unter Kühlung eindispergiert. Durchführung und Stabilität analog Beispiel 1.

[0051] Man erhielt eine weiße bis hellbeige viskose Paste mit einer Viskosität von 11700 mPas (Brookfield RVT, 20 rpm) und pH 6.2. Die Paste ist in Wasser unter Einsatz eines Dispergators selbstinvertierend und ergab 1,4 %-ig in Wasser eine Viskosität von 20000 mPas (Brookfield RVT, 20 rpm).

[0052] In den folgenden Beispielen wurden die Ester jeweils mit 200 g vorgelegt und die Polyacrylsäure mit einer Geschwindigkeit von 3000 rpm unter Kühlung in einem doppelwandigen Edelstahlgefäß mit einer Zahnscheibe eindispergiert und nicht neutralisiert. Es entstanden stabile Dispersionen, die durch die Zeit für das Eindispergieren des Polymers und ihre Viskosität charakterisiert werden.

20

15

30

35

45

50

	Bsp.	Trägermedium	Polymer	Einrührzeit [min]	Viskositätsofort [mPas]	Viskosität nach 1 Woche [mPas]
5	2	Mischungen aus Dibutylestern von Malon-, Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure	703*	2	9300	8900
10	3	Mischungen aus Dibutylestern von Malon-, Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure	846**	5	17500	19000
	4	Ethylhexylsäureethylhexylester	703*	2	2500	2400
15	5	Isobutyltalgfettsäureester	703*	2	2550	2750
	6	Butylglycolacetat	703*	2	14600	17500
	7	Butylacetat	703*	2	3250	4100
	8	Sorbitanmonooleat	703*	3	13000	11200
20	9	Citronensäuretridecylester / Mineralöl Sdp. >235 °C	703*	2	360	500
	10	Citronensäuretridecylester, Dicarbonsäurebutylester, Isobutyltalgfettsäureester	703*	2	9400	10400
	11	Citronensäuretridecylester	702*	2	6600	5500
	12	Citronensäuretridecylester	1030** NH ₃ neutr.	3	7200	6000

^{*} Gelacril®

30

35

40

45

50

55

Patentansprüche

- Polymerdispersion enthaltend ein oder mehrere Polymere und ein synthetisches Trägermedium auf der Basis einer biologisch abbaubaren Komponente oder einer Mischung biologisch abbaubarer Komponenten oder einer Mischung einer oder mehrerer biologisch abbaubarer Komponenten mit einer oder mehrerer weniger gut abbaubaren Komponenten.
- 2. Polymerdispersion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** diese einen oder mehrere Ester synthetischen oder natürlichen Ursprungs umfasst, die bei Raumtemperatur und bei tieferer Temperatur flüssig sind.
 - 3. Polymerdispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen oder mehrere Monoester synthetischer Herkunft aus linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach- oder mehrfachungesättigten, gegebenenfalls mit Ether- oder Hydroxygruppen substituierten C₁ bis C₃₀-Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach- oder mehrfach-ungesättigten, gegebenenfalls mit Ether- oder Hydroxygruppen substituierten C₁ bis C₃₀ Alkoholen umfasst.
 - 4. Polymerdispersion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermedium Ester von Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach- oder mehrfach-ungesättigten, gegebenenfalls mit Ether- oder Hydroxygruppen substituierten C₂ bis C₃₀ Säurekomponenten und linearen oder verzweigten, gesättigten, verzweigten, gesättigten, einfach- oder mehrfach-ungesättigten, gegebenenfalls mit Ether- oder Hydroxygruppen substituierten C₁ bis C₃₀ Alkoholen umfasst.
 - **5.** Polymerdispersion nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Dicarbonsäurereste einfach und/oder doppelt verestert sind und auch als gemischte Ester vorliegen können.
 - **6.** Polymerdispersion nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** der Verdicker Ester von mehrwertigen Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach- oder mehrfachungesättigten, gegebenenfalls mit

^{**} Carbopol®

EP 1 160 373 A2

Ether- oder Hydroxygruppen substituierten C_3 bis C_{20} Säurekomponenten mit mehr als zwei Carboxylgruppen mit linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach- oder mehrfach-ungesättigten, gegebenenfalls mit Ether- oder Hydroxygruppen substituierten C_1 bis C_{30} Alkoholen umfassen.

- Polymerdispersion nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäurereste einfach und/oder mehrfach verestert sind.
 - **8.** Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 6 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Carbonsäurereste von Citronensäure abgeleitet sind.
 - **9.** Polymerdispersion nach Anspruch 6 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydroxygruppe der Citronensäure durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid verestert sein kann.
 - **10.** Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Alkoholkomponente abgeleitet ist von Glycerin, Diglycerin, Triglycerin oder Tetraglycerin einschließlich der Polyglycerine, die jeweils als gemischte Ester als auch Ester einer Säure vorliegen.
 - **11.** Polymerdispersion nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Alkoholkomponente zweiwertige Alkohole umfasst, vollständig oder teilweise verestert ist, und/oder als reine oder gemischte Ester vorliegt.
 - **12.** Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Alkoholkomponente mehrwertige Alkohole mit mehr als drei oder mehr Hydroxygruppen, insbesondere Saccharide in der offenkettigen reduzierten Form, die ganz oder teilweise verestert sind, umfasst.
- **13.** Polymerdispersion nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Alkoholkomponente Zuckeralkohole, insbesondere Mannit oder Sorbit umfasst.
 - **14.** Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 2 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Ester umgeesterte Ester, die pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sind, umfassen.
 - **15.** Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formulierung Mischungen natürlicher Fette und Öle mit synthetischen Estern umfasst, die mit der eindispergierten verdickend wirkenden Komponente flüssig sind.
- 16. Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung Mischungen synthetischer Ester mit Mineralöl, Kohlenwasserstoffen und/oder Paraffinen umfasst.
 - 17. Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer abgeleitet ist von Monomeren mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, insbesondere ungesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure, ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern, insbesondere Methylacrylat, Acrylnitrilen, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureanhydriden insbesondere Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamiden, insbesondere Acrylsäureamid oder Methacrylsäureamid.
- **18.** Polymerdispersion nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Polymere Homo- oder Copolymere, insbesondere mit ethylenisch ungesättigten Monomeren umfassen.
 - **19.** Polymerdispersion nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die ungesättigten Comonomere ausgewählt sind aus 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), Vinylsulfonen, Vinylpyrrolidon oder Vinylacetat.
 - **20.** Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Polymere, insbesondere durch Einsatz von mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren quervernetzt sind.
 - **21.** Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Polymere Polyacrylate oder Copolymere in neutralisierter Form, teilneutralisierter Form und die nichtneutralisierte Säure umfassen.
 - 22. Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die neutralisierte oder teilneutralisierte Form der Polymere-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumacrylate sowie die guarternären Amine

20

15

10

30

50

55

40

EP 1 160 373 A2

umfasst.

5

10

20

25

30

35

40

45

50

55

- 23. Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die in nichtneutralisierter Form eindispergierten Polymere in der dispergierten oder emulgierten Form neutralisiert werden, insbesondere durch Einbringen von gasförmigen, festen oder flüssigen Basen, vorzugsweise Ammoniak, Carbonate und Hydrogencarbonate oder Aminen.
- **24.** Polymerdispersion nach Anspruch 17 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Polymere in neutralisierter oder teilneutralisierter Form in das Trägermedium eingebracht werden.
- **25.** Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 17 bis 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der Dispersion im Bereich von pH 0 bis pH 14, insbesondere in einem Bereich von pH 1 bis pH 9 liegt.
- 26. Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass diese weiterhin Dispergierhilfsmittel, Stabilisatoren, grenzflächenaktiven Verbindungen, insbesondere Emulgatoren und/oder Hilfsmittel, insbesondere aus der Gruppe der Entschäumer, Säurespender, Drucköle, Fixierbeschleuniger, Koazervatbildner umfasst.
 - 27. Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass diese Wasser enthält.
 - 28. Druckpaste enthaltend Wasser und eine Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 27 und einen oder mehrere Farbstoffe.
 - 29. Verwendung der Polymerdispersion als Verdicker nach einem der Ansprüche 1 bis 28 für den Farbstoffdruck, insbesondere der Druck mit Dispersions-, Reaktiv-, Säure- und Metallkomplexfarbstoffen, insbesondere auf die Substrate Polyester, Polyamid, Wolle, cellulosische Fasern und insbesondere Teppiche.
 - 30. Verwendung nach Anspruch 29 für den Teppichspritzdruck.

8