



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 17 900 T2 2005.06.09

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 080 119 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 17 900.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/08531

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 919 892.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/055744

(86) PCT-Anmeldetag: 16.04.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 04.11.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 07.03.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 09.06.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 09.06.2005

(51) Int Cl.⁷: C08F 8/46

C08F 255/00

(30) Unionspriorität:

67355 27.04.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, FR, LI, NL

(73) Patentinhaber:

AlliedSignal Inc., Morristown, N.J., US

(72) Erfinder:

LENCES, F., Charles, Parsippany, US; ROMEO, F., Peter, West Orange, US; SEVEN, Manfred, Long Valley, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: EMULGIERBARE POLYOLEFINWACHSE

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 eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein funktionalisiertes Polyolefinwachs. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein emulgierbares Polyolefinwachs, aus dem hochklare Emulsionen hergestellt werden können.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Emulgierbare Polyolefinwachse sind wohlbekannt und werden allgemein in glänzenden, schützenden Substraten wie Bohnerwachs und dergleichen eingesetzt. In der vorliegenden Schrift bezieht sich der Begriff „Wachs“ auf eine Substanz mit folgenden Eigenschaften: (a) bei Zimmertemperatur fest; (b) niedriger Schmelzpunkt; (c) Verfestigung bei Abkühlung; (d) niedrige Viskosität knapp über dem Schmelzpunkt; sowie (e) wasserunlöslich. Unter einem „Polyolefinwachs“ ist in der vorliegenden Schrift eine Substanz mit den vorstehend genannten Eigenschaften zu verstehen, die entweder durch thermischen oder durch chemischen Abbau eines Polyolefins oder durch teilweise Polymerisation von Olefinen hergestellt wird.

[0003] In Bohnerwachs und anderen herkömmlichen Beschichtungsanwendungen wird das Polyolefinwachs emulgiert. Dazu muß das Wachs funktionalisiert werden, damit es in einem wäßrigen Medium emulgierbar wird. Sehr erwünscht ist auch Klarheit und Farblosigkeit der Polyolefinwachsemulsion, damit diese die Oberfläche, die sie überzieht und schützt, nicht verdeckt oder auf andere Weise färbt.

[0004] Leider weisen Emulsionen herkömmlicher Polyolefinwachse eher geringe Klarheit und hohe Färbung auf. Das liegt teilweise an einem allgemeinen Mangel an farblosem Polyolefinwachs. Verschlimmert wird das Problem durch den Funktionalisierungsprozeß, der häufig zu einer Färbung und einer Verringerung der Emulsionsklarheit des Polyolefinwachses führt. Es besteht daher Bedarf an einem emulgierbaren Polyolefinwachs, das nicht nur sehr gut emulgierbar, sondern auch klar und farblos ist. Die vorliegende Erfindung erfüllt unter anderem auch diesen Bedarf.

[0005] US-A-4613679 beschreibt emulgierbare Polyolefinwachse, die durch Umsetzung von niedermolekularen, mindestens ein α-Olefin mit mindestens drei Kohlenstoffatomen enthaltenden Homo- und Copolymerisaten mit einem Maleinsäurediester in Gegenwart einer Radikalquelle hergestellt werden. Die so gebildeten emulgierbaren Polyolefinwachse weisen eine Gardner-Farbe unter 2 und eine Verseifungszahl von mindestens 20 auf. Die Wachse bilden nichtionische Emulsionen, die für Bohnerwachse brauchbar sind.

[0006] US-A-3481910 beschreibt emulgierbare Polyolefine, die durch Umsetzung von Polypropylen und höheren α-Olefinen mit einer ungesättigten Polycarboxylverbindung bei Temperaturen über 200°C ohne Sauerstoff oder Katalysator hergestellt werden. Die so gebildeten emulgierbaren Polyolefine weisen eine Schmelzviskosität von 250 bis 5000 cps bei 190°C und eine Verseifungszahl von mindestens 6, vorzugsweise 7 bis 14 auf.

[0007] WO-A-9404577 beschreibt ein emulgierbares Polypropylenwachs mit einer Schmelzviskosität von 1000 bis 5000 cps bei 190°C. Gebildet wird das Wachs durch Umsetzung eines thermisch abgebauten Polypropylenwachses mit einer Schmelzviskosität von unter 1000 cps mit Maleinsäureanhydrid in Gegenwart einer Radikalquelle. Das so gebildete Wachs ist brauchbar für Bohnerwachse.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0008] [Fig. 1](#) zeigt eine graphische Darstellung der Klarheit/Klett-Zahl einer aus dem erfindungsgemäßen emulgierbaren Polyolefin in Mischung mit einem nichtemulgierbaren Polypropylen hergestellten Emulsion als Funktion des Molekulargewichts des Polypropylens.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG UND BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0009] Die vorliegende Erfindung verschafft ein sehr gut emulgierbares, funktionalisiertes Polyolefinwachs wie in Anspruch 1 umschrieben, das eine außergewöhnlich hohe Emulsionsklarheit aufweist. Insbesondere ist eine Vorgehensweise zur Funktionalisierung eines handelsüblichen Polyolefinwachses mit außergewöhnlich niedriger Farbe als Ausgangsmaterial ohne wesentliche Veränderung der ästhetischen Eigenschaften desselben entwickelt worden. Das so erzeugte, sehr gut emulgierbare Polyolefinwachs bildet nicht nur hochklare

Emulsionen für verschiedenartige Anwendungszwecke, sondern fungiert auch als Träger zum Emulgieren anderer, schwieriger zu emulgierender Substanzen.

[0010] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt in der Bereitstellung des vorstehend beschriebenen, hochklaren, emulgierbaren Polyolefinwachs (in der vorliegenden Schrift als „emulgierbares Polyolefinwachs“ bezeichnet).

[0011] Ein weiterer Aspekt der Erfindung liegt in der Bereitstellung eines Verfahrens wie in Anspruch 6 umschrieben, bei dem ein Polyolefinwachs als Ausgangsmaterial (in der vorliegenden Schrift als „Ausgangsmaterial“ beschrieben) funktionalisiert und so das vorstehende emulgierbare Polyolefinwachs erzeugt wird. Bei dem Verfahren wird ein Ausgangsmaterial mit einer Gardner-Zahl nicht über etwa zwei mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird bei dem Verfahren das Ausgangsmaterial mit einem zweiten Polyolefinwachs mit einem das Molekulargewicht des Ausgangsmaterials übertreffenden Molekulargewicht vermischt und die Mischung durch langsames Eintragen von Maleinsäureanhydrid in einen Rührreaktor, in dem die Mischung vorgelegt wurde, funktionalisiert.

[0012] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt in der Bereitstellung einer das vorstehende emulgierbare Polyolefinwachs enthaltenden Emulsion, wie sie in Anspruch 9 umschrieben ist.

[0013] Ferner liegt ein Aspekt der Erfindung in der Bereitstellung eines die vorstehende Emulsion enthaltenden Bohnerwachs.

[0014] Darüber hinaus liegt ein Aspekt der Erfindung in einer Verwendungsweise des emulgierbaren Polyolefinwachs zum Emulgieren von Substanzen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird bei dem Verfahren das funktionalisierte Polyolefin mit einer zweiten, normalerweise nicht emulgierbaren, Substanz in einem wässrigen Medium unter zur Bildung einer Emulsion hinreichenden Bedingungen vermischt.

[0015] Die vorstehenden Aspekte der vorliegenden Erfindung betreffen ein emulgierbares Polyolefinwachs mit zu dessen Emulgierbarkeit in Wasser hinreichender Funktionalität und verhältnismäßig hoher Emulsionsklarheit und, im Vergleich mit Wachsen aus dem Stand der Technik, geringer Färbung. Das emulgierbare Polyolefinwachs weist eine Emulsionslichtdurchlässigkeit in % bei 525 nm mit einer Lichtweglänge von 20 mm von mindestens 35%, vorzugsweise mindestens 40% und noch weiter bevorzugt mindestens 50% auf. In der am meisten bevorzugten Ausführungsform weist das Wachs eine Emulsionslichtdurchlässigkeit in % von mindestens 55% auf.

[0016] Das erfindungsgemäße emulgierbare Polyolefinwachs weist eine Gardner-Farbzahl von nicht über 9 auf, die vorzugsweise nicht über 8 liegt. In der am meisten bevorzugten Ausführungsform weist das Wachs eine Gardner-Farbe nicht über 7 auf.

[0017] Sowohl die Klarheit als auch die Farbe stehen in gewisser Beziehung mit der Teilchengröße des emulgierbaren Polyolefinwachs in einer Emulsion. Ein relatives Maß für die Teilchengröße stellt die Klett-Zahl dar. Das erfindungsgemäße emulgierbare Polyolefinwachs weist eine Klett-Zahl vorzugsweise nicht über 75, weiter bevorzugt nicht über 50, und noch weiter bevorzugt nicht über 30 auf.

[0018] Das emulgierbare Polyolefinwachs sollte eine zu dessen Emulgierbarkeit in einem wässrigen Medium hinreichende Funktionalität besitzen. Die Art und der Grad der Funktionalisierung können je nach Anwendung und gewünschter Leichtigkeit der Emulgierung variieren. Das soll heißen, daß höher funktionalisierte Wachse zwar im allgemeinen leichter emulgierbar sind, aber auch zu höherer Färbung und Verringerung des Molekulargewichts (Mw) und der Emulsionsklarheit neigen. Der Funktionalisierungsgrad ergibt sich daher durch Optimierung der Färbung, Emulsionsklarheit, Mw und Leichtigkeit der Emulgierung.

[0019] Ein Maß für Emulgierbarkeit einer Verbindung stellt dessen Verseifungszahl dar – je höher die Zahl, desto leichter läßt sich die Verbindung emulgieren. Das emulgierbare Polyolefinwachs weist eine Verseifungszahl von 20 bis 150 KOH/g, vorzugsweise von etwa 40 bis etwa 85 KOH/g auf.

[0020] Das erfindungsgemäße emulgierbare Polyolefinwachs sollte einen solchen Schmelzpunkt/Schmelzpeak (T_m) besitzen, daß es bei Zimmertemperatur fest ist, aber bei einer für die Verarbeitung günstigen Temperatur schmilzt. In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt das Wachs einen T_m von 50 bis 200°C, weiter bevorzugt von 100 bis 150°C und noch weiter bevorzugt von 130 bis 145°C.

[0021] Die Viskosität und das Mw gemäß der vorliegenden Erfindung können je nach den gewünschten Eigenschaften entsprechend dem jeweiligen Anwendungszweck variieren. In der vorliegenden Schrift basiert Mw, wenn nicht anders angegeben, auf Gelpermeationschromatographie (GPC). Es hat sich gezeigt, daß mit Hilfe eines emulgierbaren Polyolefinwachs mit einem Mw nicht über 50000 und einer Viskosität unter 1000 cps bei 190°C befriedigende Ergebnisse in einer Reihe von Anwendungen erzielt wurden. Vorzugsweise weist das Wachs ein Mw nicht über 25000 auf. Weiter bevorzugt besitzt das Wachs ein Mw von 10000 bis 20000 und eine Viskosität von 200 bis 800 cps bei 190°C.

[0022] Eine stark bevorzugte Ausführungsform des emulgierbaren Polyolefinwachs weist die folgenden physikalischen Eigenschaften auf: Mw etwa 14000; Mz etwa 36000; Mn etwa 3100; Verseifungszahl 75 bis 85 KOH/g; Gardner-Farbe unter 7 bis 8; Viskosität 300 bis 800 cps bei 190°C; Tropfpunkt 142–148°C, Schmelzpunkt etwa 133 Tm DSC°C; und Härte 0,1 bis 0,3 DMM.

[0023] Die Herstellung des erfindungsgemäßen emulgierbaren Polyolefinwachs erfolgt durch Funktionalisierung eines aus Polypropylen oder Ethylen-Propylen-Copolymerisat gewählten Ausgangsmaterials mit Maleinsäureanhydrid ohne wesentliche Veränderung der ästhetischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials. Die Eigenschaften des funktionalisierten Wachs hängen abgesehen von dessen Emulgierfähigkeit daher großteils von dem Polyolefinwachs-Ausgangsmaterial ab. Anders gesagt ist es wichtig, daß das Ausgangsmaterial ausgezeichnete Färbung und Klarheit aufweist. Das Ausgangsmaterial besitzt eine Gardner-Farbe nicht über 2 und vorzugsweise nicht über 1.

[0024] Handelt es sich bei dem Ausgangsmaterial um ein Copolymerisat aus Propylen und Ethylen, so liegt die Gewichtskonzentration an Ethylen vorzugsweise unter 10% und stärker bevorzugt unter 2%. Das erfindungsgemäße Ausgangsmaterial ist im Handel erhältlich, beispielsweise über die Firma AlliedSignal (Morristown, NJ) unter der Bezeichnung ACX1089.

[0025] Ein stark bevorzugtes Ausgangsmaterial weist die folgenden physikalischen Eigenschaften auf: Mw etwa 7500; Mz etwa 11 200; Mn etwa 3000; und Garner-Farbe unter 1.

[0026] Das Ausgangsmaterial wird mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiert, wodurch das Wachs emulgierbar wird. Maleinsäureanhydrid ist im Handel erhältlich, beispielsweise über die Firma Monsanto Company (St. Louis, MO) als „Maleic Anhydride“, und die Firma Huntsman Petrochemical Corporation (Chesterfield, MO) als „Manbri Maleic Anhydride“.

[0027] Die Menge des bei der Funktionalisierung des Polyolefinwachs eingesetzten Maleinsäureanhydrids kann von 0,1% bis 25 Gew.-% des Polyolefinwachs variieren und liegt vorzugsweise bei 5 bis 15 Gew.-%, weiter bevorzugt bei 8 bis 12 Gew.-% und besonders bevorzugt bei etwa 10 Gew.-%. Bei erheblich über 10 Gew.-% liegenden Mengen an Maleinsäureanhydrid kommt es häufig zu einer dunklen Färbung des daraus hervorgehenden funktionalisierten Polyolefinwachs, während niedrigere Mengen häufig nicht in der Bereitstellung einer klaren Emulsion hinreichendem Ausmaß mit dem Polyolefinwachs reagieren oder eher sehr langsam reagieren.

[0028] Neben der Überwachung der Menge des in die Umsetzung eingebrachten Maleinsäureanhydrids ist auch eine Überwachung der Konzentration von nicht umgesetztem Maleinsäureanhydrid in der Umsetzung wichtig. Das heißt, daß bei höherer Konzentration Maleinsäureanhydrid zu unerwünschter Homopolymerisations-Polymerisation neigt. Das Polymerisationsprodukt ist außerst unerwünscht, da es eine dunkle Farbe aufweist und zur Dispersion in das funktionalisierte Polyolefinwachs neigt.

[0029] Demgemäß wird durch das erfindungsgemäße Verfahren die Konzentration des Maleinsäureanhydrids mittels mehrerer Vorgehensweisen so gering wie möglich gehalten. Erstens wurde gefunden, daß das Maleinsäureanhydrid langsam in eine viel größere Masse an Polyolefin-Ausgangsmaterial eingetragen werden sollte. Das Vermuten geht dahin, daß die größere Masse an Ausgangsmaterial als Verdünnungsmittel für das nicht umgesetzte Maleinsäureanhydrid dient, dessen Konzentration möglichst gering hält und so dessen Polymerisation möglichst gering hält. Auch wurde gefunden, daß bei langsamer Zugabe von Maleinsäureanhydrid zu der Umsetzung bessere Ergebnisse erzielt werden. Im allgemeinen bevorzugt man eine so langsam wie nur wirtschaftlich vertretbare Zugabe des Maleinsäureanhydrids. Beispielsweise beträgt die Einspeiserate einer diskontinuierlichen Umsetzung vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% des Ausgangsmaterials pro Stunde, weiter bevorzugt 2 bis 4 Gew.-% des Ausgangsmaterials pro Stunde, und noch weiter bevorzugt etwa 3 Gew.-% des Ausgangsmaterials pro Stunde. Eine weitere Vorgehensweise zur Minimierung der Konzentration an nicht umgesetztem Maleinsäureanhydrid liegt darin, sicherzustellen, daß in der Reaktionsmasse keine konzentrierten

„Nester“ von nicht umgesetzter Polycarboxylverbindung vorliegen. Unter dem Begriff „Reaktionsmasse“ ist in der vorliegenden Schrift die Gesamtheit der Materialien im Reaktor, einschließlich nicht umgesetztem Ausgangsmaterial, nicht umgesetztem Maleinsäureanhydrid, Initiatoren, Katalysatoren, Reagentien, Verdünnungsmitteln, Produkt und Nebenprodukten zu verstehen. Um für eine homogene Reaktionsmasse zu sorgen ist es wichtig, daß die Reaktionsmasse gleichmäßig in einem Rührreaktor vermischt wird. Dabei wird ein Kreiselrührer bevorzugt.

[0030] Reaktionsdauer hängt von der Einspeiserate und dem gewünschten Funktionalisierungsgrad ab. Im allgemeinen bevorzugt man längere Reaktionszeiten, um die Einspeisekonzentrationen von Polycarboxylverbindungen, wie vorstehend besprochen, möglichst gering zu halten. Eingeschränkt wird die Länge der Reaktionszeiten jedoch durch wirtschaftliche Überlegungen und Produktivitätsüberlegungen. Gefunden wurde, daß mit einer Reaktionsdauer von 0,5 bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 bis 5 Stunden und stärker bevorzugt 2 bis 4 Stunden annehmbare(s) Produkt/Produktivität erhalten wird.

[0031] Erfindungsgemäße Funktionalisierung erfolgt bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials, aber nicht über etwa 200°C. Die Temperatur hängt von der Art des Polyolefins und der Klasse des Radikalinitiators ab. Bei wesentlich unter 150°C liegenden Temperaturen liegt das Ausgangsmaterial nicht in geschmolzener Form vor und setzt sich daher nicht hinreichend mit dem Maleinsäureanhydrid um. Bei Temperaturen über etwa 200°C hingegen erreichen die Emulgierbarkeit und Schmelzviskosität des daraus hervorgehenden emulgierbaren Polyolefinwachses nicht die bevorzugten hohen Werte. Die Reaktionstemperatur liegt daher im allgemeinen zwischen 150 und 200°C und vorzugsweise zwischen 180 und 190°C. Bei den besagten Temperaturen ist die Polycarboxylverbindung ein Gas oder eine Flüssigkeit mit geringer Löslichkeit im Ausgangsmaterial.

[0032] Der Reaktionsdruck hängt unter anderem von der Reaktionstemperatur und der gewünschten Reaktionsgeschwindigkeit ab. Im allgemeinen wird die Umsetzung unter Drücken von vorzugsweise 5 bis 100 psi, stärker bevorzugt von 2 bis 25 psi, und besonders bevorzugt etwa bei Normaldruck durchgeführt. Durch bei oder etwa bei Normaldruck durchgeführte Umsetzungen vermeidet man die Verwendung von teurer Hochdruckausrüstung.

[0033] Während der Funktionalisierung kann es den Vorzug verdienen, die Radikalbildung zu fördern. Die Förderung der Radikalbildung ist auf dem Fachgebiet bekannt und beinhaltet beispielsweise die Erhitzung der Reaktion oder vorzugsweise die Verwendung einer Radikalquelle. Als Radikalquellen eignen sich beispielsweise unter anderem Dialkylperoxide, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, p-Menthانperoxid, p-Menthانhydroperoxid oder Azoverbindungen wie Azobis(isobutyronitril), oder Strahlungsquellen. Als Strahlungsquellen eignen sich beispielsweise unter anderem jene aus Kobalt-, Uran-, Thoriumquellen und dergleichen sowie ultraviolettes Licht. Bevorzugt als Radikalquellen sind die Peroxide, wobei Butylperoxide stärker bevorzugt werden. Am meisten bevorzugt als Peroxid ist, wegen dessen Verfügbarkeit und entsprechend guten damit erhaltenen Resultaten, das Di-tert.-butylperoxid (Di-t-butylperoxid). Diese Verbindungen sind im Handel erhältlich, beispielsweise über die Firma Elf Atochem, als „Lupersol 101“ oder „Di-t-Butyl Peroxide“ und die Firma Akzo Nobel Chemicals Inc., als „TrigonoX B“.

[0034] Die Menge des eingesetzten Peroxids oder radikalischen Mittels ist im allgemeinen recht niedrig, in der Größenordnung von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Ausgangsmaterial, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, wobei 0,75 bis 1,25 Gew.-% besonders bevorzugt wird. Wesentlich über 5 Gew.-% liegende Mengen sind zur Erzielung guter Eigenschaften nicht erforderlich, während Mengen unter 0,01 Gew.-% zu allzu langsamem unvollständigen Reaktionen führen.

[0035] Wie bei der Maleinsäureanhydrideinspeisung ist auch beim Radikalinitiator eine langsame Zugabe desselben zu der Reaktionsmasse sehr vorzuziehen. Der Radikalinitiator wird in die Umsetzung mit einer Rate von vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-% des Ausgangsmaterials pro Stunde eingebracht, weiter bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% des Ausgangsmaterials pro Stunde, und noch weiter bevorzugt etwa 0,3 Gew.-% des Ausgangsmaterials pro Stunde.

[0036] Der Funktionalisierungsprozeß kann entweder diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden, doch bevorzugt man im allgemeinen diskontinuierliche Reaktionen wegen ihrer Reproduzierbarkeit und besserer Produktqualität.

[0037] Sobald die Funktionalisierung ein annehmbares Ausmaß erreicht hat, kann das nicht umgesetzte Maleinsäureanhydrid durch Spülen des Reaktionsgemischs mit einem Inertgas wie Stickstoff abgetrennt werden,

während die Reaktionsmischung die Reaktionstemperatur hat. Nach Entfernung des nicht umgesetzten Maleinsäureanhydrids kann das funktionalisierte Polypropylenwachs durch Austreiben im Vakuum oder Lösungsmittlextraktion weiter gereinigt werden.

[0038] Zwar ergibt das in der vorliegenden Schrift offenbare Ausgangsmaterial ein emulgierbares Polyolefinwachs mit ausgezeichneter Klarheit und Färbung, doch kann es bei bestimmten Anwendungen den Vorzug verdienen, die Zähigkeit von dem emulgierbaren Polyolefinwachs enthaltenden Zusammensetzungen zu verbessern. Dazu sieht die vorliegende Erfindung das Einmischen mindestens eines zweiten Polyolefinwachses in das Ausgangsmaterial mit nachfolgender, entsprechender Funktionalisierung dieser Mischung vor. Das zweite Polyolefinwachs besitzt vorzugsweise ein jenes des Ausgangsmaterials übertreffendes Mw, auch wenn es eine geringere Klarheit und Färbung aufweisen kann. So kann der Benutzer die Wachse zwecks Optimierung der Klarheit und Zähigkeit der daraus hervorgehenden funktionalisierten Mischung miteinander vermischen. Es ist darauf hinzuweisen, daß die vorstehend für das Maleinsäureanhydrid und den Radikalinitiator vorgesehene Einspeisungsrate entsprechend angepaßt werden sollte, um die Zusammensetzung der zu funktionalisierenden Polyolefinwachsmischung zu berücksichtigen. Die Raten bezügen sich daher auf das Gewicht der Mischung an Ausgangsmaterialien.

[0039] Wachse mit höherem Mw als das erfindungsgemäße Ausgangsmaterial sind wohlbekannt, und viele liegen für den Fachmann auf der Hand. Gefunden wurde jedoch, daß die Vermischung von ACX1089 mit ACX1172 (gleichfalls über die Firma AlliedSignal zu beziehen) gute Ergebnisse gezeigt hat. Die Mischungsverhältnisse der zwei Wachse können erheblich variieren, je nach den gewünschten Eigenschaften. Brauchbare Ergebnisse sind jedoch mit einem Gewichtsverhältnis ACX1089 : ACX1172 von 20 : 80 bis 80 : 20 erzielt worden, wobei ein Verhältnis 50 : 50 stärker bevorzugt wird.

[0040] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der funktionalisierten Mischung von Polyolefinwachsen besitzt die folgenden Eigenschaften: Mw etwa 20600; Mz etwa 41700; Mn etwa 4200; Verseifungszahl 42 bis 44 KOH/g; Gardner-Farbe unter 3 bis 6; Viskosität etwa 1000 cps bei 190°C; Tropfpunkt etwa 150°C; Schmelzpunkt etwa 138 Tm DSC°C; und Härte 0,1 bis 0,3 DMM.

[0041] Aus den erfindungsgemäß hergestellten emulgierbaren Polyolefinwachsen sind leichter Emulsionen zu bilden als aus herkömmlichen Wachsen. Insbesondere wurde gefunden, daß das emulgierbare Polyolefinwachs bei niedrigeren Temperaturen emulgiert werden kann als herkömmlich. Die Emulsionstemperatur liegt vorzugsweise zwischen 140 und 190°C, weiter bevorzugt zwischen 150 und 175°C, während eine Temperatur von 160 bis 170°C am meisten bevorzugt wird.

[0042] Zwar kann die Emulsion bei sauren, neutralen oder basischen pH-Werten hergestellt werden, doch bevorzugt man einen pH-Wert zwischen 7 und 12, vorzugsweise zwischen 8 und 11, wobei ein pH-Wert zwischen 9 und 10 am meisten bevorzugt wird.

[0043] Die erfindungsgemäß hergestellten Emulsionen enthalten 20 bis 40 Gew.-% an emulgierbarem Polyolefinwachs, wobei ein Gewichtsprozentsatz an funktionalisiertem Polypropylenwachs von etwa 25 bis etwa 35 Gew.-% am meisten bevorzugt wird.

[0044] Die Menge an in den erfindungsgemäß Emulsionen eingesetztem Tensid beträgt 8 bis 12 Gew.-%. Als Tenside eignen sich beispielsweise unter anderem die CO-Reihe von Igepal, wie etwa Igepal CO-630 und Igepal CO-710; Nonylphenol und ethoxylierte Alkohole wie Tergitol 15-S-9 und Tergitol 15-S-12.

[0045] Die Wassermenge variiert im allgemeinen je nach der gewünschten Konzentration der Emulsion, liegt jedoch im Bereich von 60 bis 65 Gew.-%.

[0046] In der Emulsion ist eine Base enthalten, damit die wäßrige Lösung basisch wird, die typischerweise aus üblichen Basen wie tertiären Aminen und Kaliumhydroxid gewählt wird. Die Menge an Base liegt im Bereich von 3 bis 4 Gew.-%.

[0047] Auch kann die Emulsion andere Bestandteile wie Bleichmittel oder Weißmacher wie etwa Natriummetabisulfat enthalten. Das Bleichmittel oder der Weißmacher sind zwar im allgemeinen nicht erforderlich, geringe Mengen führen jedoch tatsächlich häufig zu verringelter Färbung. Die Konzentration des Bleichmittels kann bis zu 1 Gew.-% betragen, liegt jedoch vorzugsweise bei 0,1 bis 0,5 Gew.-% und weiter bevorzugt bei 0,2 bis 0,4 Gew.-%.

[0048] Die kommerziellen Anwendungen für erfindungsgemäße Emulsionen erfolgen im breiten Rahmen wie beispielsweise Beschichtungen für spezifische Anwendungen wie in Bohnerwachsen, wo die Emulsion Glanz, Rutsch- und Beschädigungsfestigkeit verleiht, bei der Beschichtung von anorganischen Substraten wie Glas- oder Mineralfüllstoffen, oder bei hoher Klarheit erfordernden „Überdruckungs-“Beschichtungen, oder als Pigmentdispergiermittel in Kunststoffen.

[0049] Erfindungsgemäße Bohnerwachse enthalten Emulsionen des emulgierbaren Polyolefinwachs, aber auch zusätzliche, in üblichen Bohnerwachsen verwendete Materialien wie Koalesziermittel, Acrylpolymerisate, Weichmacher und Polyethylenwachse. Die Mengen an Koalesziermittel wie Glykolether kann von 1 bis 10 Gew.-% variieren, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, wobei eine Menge von etwa 4 Gew.-% am meisten bevorzugt wird. Die Menge an Acrylpolymerisaten wie Styrol-Acryl-Copolymerisaten kann von 10 bis 20 Gew.-% variieren, vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-%, wobei eine Menge von 6 bis 12 Gew.-% am meisten bevorzugt wird. Die Weichmacher können von 1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% variieren, wobei eine Menge von 1,5 bis 3 Gew.-% am meisten bevorzugt wird. Die Menge an Wachs kann von 0,4 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% variieren, wobei eine Menge von 1,2 bis 1,5 Gew.-% am meisten bevorzugt wird.

[0050] Neben Bohnerwachsen und anderen emulgierten Derivaten wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße, leicht zu emulgierende, funktionalisierte Wachs auch als „Träger“ zum Emulgieren anderer Substanzen fungieren kann, die einzeln eher schwierig oder unmöglich zu emulgieren sind. Demgemäß kann das erfindungsgemäße, funktionalisierte Wachs mit mindestens einer zweiten Substanz in einem wäßrigen Medium unter vorstehend zur Bildung einer Emulsion beschriebenen Bedingungen vermischt werden. Die zweite Substanz weist in diesem Fall meist ein höheres Mw auf und verleiht Zusammensetzungen der Emulsion entsprechende Zähigkeit. So kann das erfindungsgemäße emulgierbare Polyolefinwachs eine oder mehrere Substanzen und dadurch deren Eigenschaften einbringen, die ansonsten in Folge des Unvermögens, die Substanzen zu emulgieren, nicht zur Verfügung gestanden sind.

[0051] Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Ausübung der vorliegenden Erfindung.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0052] Dieses Beispiel zeigt die überlegenen physikalischen Eigenschaften erfindungsgemäßer Emulsionen gegenüber aus Wachsen aus dem Stand der Technik hergestellten Emulsionen auf.

[0053] Die thermisch abgebauten Polypropylene (ACX1089, ACX1172 oder Mischungen aus diesen) der Firma AlliedSignal, Inc., wurden bei einer Temperatur von 190°C aufgeschmolzen, mit Stickstoffgas begast und gerührt. Der monomere Reaktionsteilnehmer, Maleinsäureanhydrid, und Katalysator DTBP wurden in die Reaktionsmasse mit sehr präzise gesteuerten Raten über einen Zeitraum von 1 Stunde eingespeist, wobei die Katalysator-Einspeisungsrate die Maleinsäureanhydrideinspeisungsrate um 25% übertraf. Die Produkte wurden mit Stickstoff begast, um Nebenprodukte zu entfernen, und ausgetragen. Die so gebildeten Produkte, die Wachse 597 und 1221, wiesen eine Verseifungszahl von 30 bis 90 mg KOH/g auf, je nach der eingetragenen Menge an Maleinsäureanhydrid, mit einer Ppropfausbeute typischerweise von 70–75%, Viskosität 300 bis 900 cps bei 190°C, und einer Gardner-Farbe von 8 oder darunter. Das Mw der Produkte lag typischerweise unter etwa 25000 und Mw/Mn unter 5.

[0054] Emulsionen (b) aus diesen wurden durch Einbringen von 200 g des Polypropylenwachs in einen Hochdruckreaktor mit „x“ Gramm KOH und „y“ Gramm Tensid (siehe Tabelle 1) und der entsprechenden Menge an Wasser für die gewünschten Feststoffe hergestellt. Zum Bestimmen von x und y wurden gezielte Versuche durchgeführt. Als Kontrolle wurde ein typisches, handelsübliches, maleinisiertes PP, Epolen E43, der Firma Eastman Chemical Comp. eingesetzt. Diese ist hinsichtlich Mw und Viskosität dem Wachs 597 praktisch gleichwertig, war jedoch mittels eines anderen chemischen Prozesses mit anderen Einsatzmaterialien hergestellt worden. Daten zur Emulsionsklarheit sind nachstehend in Tabelle 1 angeführt, und Daten zur Emulsionsteilchengröße sind nachstehend in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 1. Daten zur Emulsionsklarheit

Kampagne	g KOH (a)	g Tensid	Rühren (U/min)	Fest- stoff- gehalt %	pH- Wert	Klett (c, d)	% D (d)
Wachs 597	25	60	300	41	10	28	55
					8,9	27	52,4
Wachs 1221	11	60	300	40	8,7	55	32,5
E43	19	50	200	40	9,5	510	0,1
E43	25	60	300	40	12,8	380	0

Fußnoten

[0055]

- (a) KOH, auf Verseifungszahl korrigiert
- (b) Emulgiertemperatur bei 175°C, 200 Gramm Wachs, Wasser auf entsprechendem Feststoffgehalt (ca. 400 Gramm), Igepal CO710, mit KOH.
- (c) Klett stellt einen weiteren Indikator der Emulsionsklarheit/Teilchengröße dar (niedrigere Zahl, kleinere Teilchengröße)
- (d) Durchlässigkeit und Klett wurden an den Emulsionen ohne Verdünnung gemessen.

Tabelle 2. Daten zur Emulsionsteilchengröße

Wachs	Typische Viskosität des Wachses (cps 190 °C)	Teilchengrößen- verteilung in Nanometern			Klett	% D
		dw	dn	dz		
597	300–400	15,8	6,4	22,0	27	55
1221	600–900	24,4	16,6	41,2	58	32
E43	300–400	36,4	8,9	91,0	380	0

[0056] Die Ergebnisse zeigten, daß sowohl Wachs 597 als auch Wachs 1221 bei Emulgierung unter Verwendung einer bevorzugten Formulierung Emulsionen mit außergewöhnlicher Klarheit und kleiner/einheitlicher Teilchengröße ergaben (d. h. dz/dw für Wachs 597 gegenüber der Kontrolle betrugen 1,39 gegenüber 2,5).

Beispiel 2

[0057] In diesem Beispiel wurden Coemulsionen von Wachs 597 mit einem maleinisierten Polypropylen mit hohem Molekulargewicht, niedriger Verseifungszahl (Mw 50000, VZ etwa 20 mg KOH/g), das intern synthetisiert worden war (handelsübliches Montell-Einsatzmaterial), wie vorstehend in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. [Fig. 1](#) zeigt Klett-Zahl/Klarheit der Emulsion als Funktion der Menge an Wachs 597 in der Emulsion. Die Daten zeigen also, daß Wachs 597 als „Träger“ (Tensid) fungierte, um zum Einbringen des schwer zu emulzierenden Polymers mit hohem Mw in die Emulsion beizutragen und die Emulsionsklarheit insgesamt zu erhöhen.

Beispiel 3

[0058] Dieses Beispiel zeigt die Anwendung der erfindungsgemäßen Wachse in Bohnerwachs. Die Emulsi-

nen wurden in typische, handelsübliche Styrol/Acryl-Bohnerwachsformulierungen der Firma Rohm & Haas eingearbeitet und gegenüber der Kontrolle auf typische Endverwendungseigenschaften geprüft.

Tabelle 3. Bohnerwachsleistungsdaten

Leistungsprüfung	Wachs 597	Wax 1221	E43
WOVC-Fliesen, 20° Glanzwert			
Anfangs	20,6	21	19,2
Blankreiben	24,7	26,2	24,4
Änderung	4,1	5,2	5,2
WOVC-Fliesen, 60° Glanzwert			
Anfangs	57,1	57,7	58,3
Blankreiben	57,2	62,5	59,6
Änderung	0,1	4,8	1,3
SCOF			
Anfangs	0,61	0,58	0,63
Blankreiben	0,48	0,45	0,5
Änderung	-0,13	-0,13	-0,13
Verunstaltung/Verkehr			
Schwarzer Fleck	-1	0	Vergleich/ Kontrolle
Ausradierung	-1	0	Vergleich/ Kontrolle

Zeichenerklärung im Vergleich zur Kontrolle

[0059] -2 schlechter als, -1 etwas schlechter, 0 gleich, +1 etwas besser, +2 besser (zur Beachtung, „Verunstaltungen“ ist eine sehr subjektive Prüfung)

[0060] Die vorstehenden Daten zeigen, daß die Wachse 597 und 1221 vorteilhafte Leistungseigenschaften in Bohnerwachsen besitzen und in handelsübliche Bohnerwachsformulierungen substituiert werden können.

Patentansprüche

- Emulgierbares Polyolefinwachs mit einer Verseifungszahl von 20 bis 150 KOH/g, einer Schmelzviskosität unter 1000 cps bei 190°C, einer Gardner-Farbzahl nicht über 9, das durch die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit entweder Polypropylen oder Ethylen-Polypropylen-Copolymerisat als Ausgangsmaterial erhalten werden kann, wobei das Wachs so beschaffen ist, daß bei Bildung einer Emulsion aus demselben mit einer Konzentration an emulgierbarem Wachs von 20 bis 40 Gew.-%, einer Tensidkonzentration von 8 bis 12 Gew.-%, einer Wasserkonzentration von 60 bis 65 Gew.-% und einer Basenkonzentration von 3 bis 4 Gew.-% die Emulsion eine Emulsionslichtdurchlässigkeit von mindestens 30% bei 525 nm und einer Lichtweglänge von 20 mm aufweist.
- Emulgierbares Polyolefinwachs nach Anspruch 1, wobei das Wachs ein Mw von 10000 bis 20000 und eine Schmelzviskosität von 200 bis 800 cps aufweist.
- Emulgierbares Polyolefinwachs nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, das so beschaffen ist, daß bei Bildung einer Emulsion aus demselben mit einer Konzentration an emulgierbarem Wachs von 20 bis 40 Gew.-%, einer Tensidkonzentration von 8 bis 12 Gew.-%, einer Wasserkonzentration von 60 bis 65 Gew.-% und einer Basenkonzentration von 3 bis 4 Gew.-% die Emulsion eine Emulsionslichtdurchlässigkeit von mindestens 50%

aufweist.

4. Emulgierbares Polyolefinwachs nach Anspruch 1, wobei das emulgierbare Polyolefinwachs einer Gardner-Farbzahl nicht über 8 aufweist.

5. Emulgierbares Polyolefinwachs nach Anspruch 1, wobei das emulgierbare Polyolefinwachs einer Gardner-Farbzahl nicht über 7 aufweist.

6. Verfahren zur Herstellung eines emulgierbaren Polyolefinwachses nach Anspruch 1, wobei das Verfahren die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit entweder Polypropylen oder Ethylen-Propylen-Copolymerisat als Ausgangsmaterial beinhaltet, dieses Ausgangsmaterial eine Gardner-Farbzahl nicht über 2 aufweist, und das Verfahren in einem Rührreaktor durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei es sich bei dem Verfahren um ein diskontinuierliches Verfahren handelt, bei dem das Ausgangsmaterial in dem Reaktor vorgelegt wird, das Maleinsäureanhydrid in den Reaktor über einen Zeitraum von 0,5 bis 10 Stunden mit im wesentlichen konstanter Rate eingespeist wird und die Konzentration an in den Reaktor eingetragenem Maleinsäureanhydrid über diesen Zeitraum 0,1 bis 25 Gew.-% des Ausgangsmaterials beträgt, wobei das Maleinsäureanhydrid in den Reaktor mit einer Rate von 2 bis 4 Gew.-% des Ausgangsmaterials pro Stunde eingespeist wird und die Reaktionsführung in Gegenwart einer Radikalquelle erfolgt, wobei es sich bei dem Radikalinitiator um ein organisches Peroxid handelt und dieses in den Reaktor mit einer Rate von 0,1 bis 1 Gew.-% des Ausgangsmaterials pro Stunde eingespeist wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei in dem Reaktor eine Mischung des Ausgangsmaterials aus Polyolefinwachs mit mindestens einem weiteren Polyolefinwachs vorgelegt wird, wobei das mindestens eine weitere Polyolefinwachs ein höheres Mw aufweist als das das Ausgangsmaterial darstellende Polyolefinwachs.

9. Emulsion mit 20 bis 40 Gew.-% an einem emulgierbarem Polyolefinwachs wie in Anspruch 1 umschrieben, 8 bis 12 Gew.-% Tensid, 60 bis 65 Gew.-% Wasser und 3 bis 4 Gew.-% Base, wobei die Emulsion eine Emulsionslichtdurchlässigkeit von mindestens 30% bei 525 nm und einer Lichtweglänge von 20 mm aufweist.

10. Emulsion nach Anspruch 9, welche eine Emulsionslichtdurchlässigkeit von mindestens 50% bei 525 nm und einer Lichtweglänge von 20 mm aufweist.

11. Zusammensetzung, welche ein emulgierbares Polyolefinwachs nach den Ansprüchen 1 bis 5 oder das Produkt des Verfahrens nach den Ansprüchen 6 bis 8 enthält.

12. Bohnerwachs, welches das emulgierbare Polyolefinwachs nach den Ansprüchen 1 bis 5 oder das Produkt des Verfahrens nach den Ansprüchen 6 bis 8 oder die Emulsion nach Anspruch 9 oder Anspruch 10 enthält.

13. Verfahren zum Einsatz eines emulgierbaren Polyolefinwachses zum Emulgieren von Substanzen, wobei das Verfahren das Vermischen des emulgierbaren Polyolefinwachses mit einer zweiten Substanz in einem wässrigen Medium unter zum Emulgieren sowohl des emulgierbaren Polyolefinwachses als auch der zweiten Substanz, welche für sich allein nicht emulgierbar ist, hinreichenden Bedingungen beinhaltet, wobei das emulgierbare Polyolefinwachs eine Schmelzviskosität unter 1000 cps bei 190°C, eine Verseifungszahl von 20 bis 150 KOH/g sowie eine Gardner-Farbzahl nicht über 9 aufweist und durch die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit entweder Polypropylen oder Ethylen-Propylen-Copolymerisat als Ausgangsmaterial erhalten werden kann.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die zweite Substanz ein höheres Mw aufweist als das emulgierbare Polyolefinwachs.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das emulgierbare Polyolefinwachs ein Mw von 1000 bis 20000 und eine Schmelzviskosität von 200 bis 800 cps aufweist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Coemulsionen aus Wachs 597 mit hochmolekularem PP

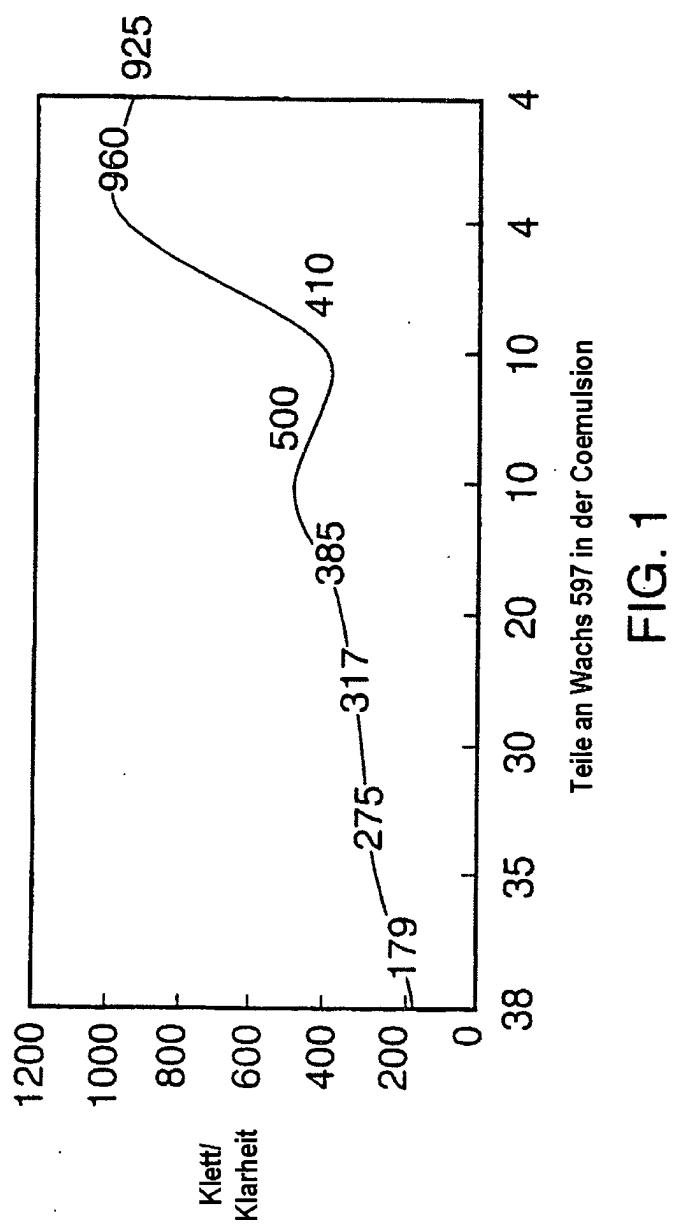


FIG. 1