

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 1652/2005** (51) Int. Cl.⁸: **C09D 7/12** (2006.01)
(22) Anmeldetag: **11.10.2005**
(43) Veröffentlicht am: **15.05.2007**

(73) Patentanmelder:

ZUCKERFORSCHUNG TULLN
GESELLSCHAFT M.B.H.
A-3430 TULLN (AT)

(54) **VERDICKER FÜR FARBSYSTEME**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die kombinierte Verwendung von Stärke(n) bzw. Stärkederivaten zusammen mit mindestens einer hochviskosen Cellulose als Verdicker in dispersionsbindemittelbasierenden Farbsystemen, wobei die Cellulose eine Viskosität > 50.000 mPa.s aufweist, gemessen mittels Brookfield – Rotationsviskosimeter als 2%ige gequollene wässrige Lösung bei 5 Upm und 25°C. Weiters betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von dispersionsbindemittelbasierenden Farbsystemen sowie eine Dispersionsfarbverdickerkombination sowie eine Dispersionsfarbe enthaltend die Dispersionsvarverdickerkombination.

AT 502 676 A4 2007-05-15

Zusammenfassung:

Die Erfindung bezieht sich auf die kombinierte Verwendung von Stärke(n) bzw. Stärkederivaten zusammen mit mindestens einer hochviskosen Cellulose als Verdicker in dispersionsbindemittelbasierenden Farbsystemen, wobei die Cellulose eine Viskosität $> 50.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ aufweist, gemessen mittels Brookfield - Rotationsviskosimeter als 2%ige gequollene wässrige Lösung bei 5 Upm und 25°C . Weiters betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von dispersionsbindemittelbasierenden Farbsystemen sowie eine Dispersionsfarbverdickerkombination sowie eine Dispersionsfarbe enthaltend die Dispersionsvarverdickerkombination.

Die vorliegende Erfindung betrifft den kombinierten Einsatz von Stärken oder Stärkederivaten mit hochviskosen Cellulosen als Verdicker in Farbsystemen, welche sich durch überraschend hohe, nicht zu erwartende Verdickerleistungen auszeichnen sowie die daraus resultierenden Innen- und Außen- Dispersionsfarben.

Dem Fachmann ist bekannt, dass gängige Innen- und Außenwandfarben auf Basis wässriger Systeme häufig vier Hauptkomponenten, nämlich Füllstoffe, Pigmente, Bindemittel und Wasser, sowie eine Vielzahl wichtiger Kleinkomponenten, wie Dispergiermittel, Netzmittel, Entschäumer, Filmbildehilfsmittel, Verzögerer, Konservierungsmittel, Biozide, Salze, Säuren, Basen, Puffer, Stabilisatoren, Wasserglas, Silica, organische Lösungsmittel, Verdickungsmittel u.a. enthalten.

Auch kennt der Fachmann die verschiedensten Differenzierungen bzw. Synonyme für solche dispersionsbindemittel-basierende Farben, wie Dispersionsfarbe, Wandfarbe, Innenfarbe, scheuerfeste Farbe, waschbare Farbe, Emulsionsfarbe, Glanzfarbe, Hochglanzfarbe, Satinfarbe, Außenfarbe, Fassadenfarbe, Füllfarbe, Silikatfarbe, Einschichtfarbe, Zweischichtfarbe, Lösungsmittelfarbe, Baufarbe, Bautenanstrich, Betonbeschichtung, kunstharzgebundener Putz, mineralischer Putz, Trockendispersionsfarbe, Spritzfarbe, Grundierfarbe, Sandpaint u.a.

Weiters ist dem Fachmann bekannt, dass in solchen Innen- und Außenwandfarben überwiegend Cellulosederivate als Verdicker und Rheologiegeber eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um Hydroxyethylcellulosen (HEC), Methylcellulosen (MC), Methylhydroxyethylcellulosen (MHEC), Ethylhydroxyethylcellulosen (EHEC), Hydroxypropylcellulosen (HPC), Carboxymethylcellulosen (CMC), Carboxymethylhydroxyethylcellulose (CMHEC), aminierte Cellulosen u.a.. Häufig sind diese Pulverprodukte zusätzlich quellverzögernd modifiziert.

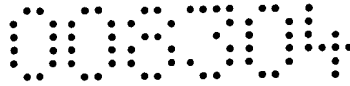
Je nach Verdickerwirkung kann man zwischen hochviskosen, mittelviskosen und niedrigviskosen Cellulosen unterscheiden. Um dem Farbhersteller einen Richtwert der Verdickerleistung zu geben, werden oft die Viskositäten von 2%igen Lösungen zur groben

Klassifizierung herangezogen. Eine Cellulose mit einer, mittels Brookfield-Rotationsviskosimeter bei 5 Upm und 25°C gemessenen, Viskosität von ca. 2.000 mPa.s (und darunter) bedeutet demnach eine niedrigviskose Variante und ein Produkt mit 50.000 mPa.s (und höher) stellt eine hochviskose Cellulose dar. Produkte, die Viskositäten aufweisen, die dazwischen liegen, können als mittelviskose Cellulosen klassifiziert werden. Diese Viskositätsklassifizierung erlaubt auch einen Vergleich von unterschiedlich substituierten Cellulosen, so dass auch z.B. Methylcellulosen und Hydroxyethylcellulosen damit vergleichend bewertet werden können. Üblicherweise werden niederviskose und mittelviskose Celluloseether als Verdicker in Dispersionsfarben eingesetzt. Dies ist besonders der Fall bei qualitativ hochwertigen Farben. Vereinzelt werden aber auch hochviskose Celluloseether zur Einstellung der Rheologie von Farben verwendet, insbesondere in qualitativ minderwertigen Farben.

Neben den Cellulosen werden vereinzelt auch noch andere Verdicker, wie anorganische Bentonite, synthetische Polymere und Copolymere auf Basis Methacryl, Acryl, Vinyl und PUR, und organische, modifizierte Materialien auf Basis Guar, Alginate, Pektin, Xanthan, Traganat Gum und auch Stärke, eingesetzt.

Stärken und Stärkederivate können in Einfachfarben, nach dieser Definition sind das Farben, welche keine synthetischen Bindemittel enthalten, zudem als Bindemittel eingesetzt werden. In der WO 97/12946 wird neben der Verwendung von Milchcasein, Eiproteinen und Eidotter auch der Einsatz von Kartoffelmehl und Stärkepasten in wasserbasierenden Außen- und Innenwandfarben beschrieben. In Summe werden dabei bis 30% an natürlichen Bindemitteln eingesetzt. Ähnliches wird in der EP-A 1 477 535 geoffenbart. Auch hier hat die Stärke in Einfachfarbsystemen die Funktion des Bindemittels.

Die US-A-4 716 186 betrifft kaltwasserlösliche, granuläre Stärkederivate und ihre Verwendung als Verdickungsmittel in Dispersionsfarben. Die Stärkederivate sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus granulären methylierten, ethylierten



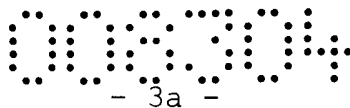
oder carboxymethylierten Stärkematerialien, wobei die Verdickungsmittel (1) zu zumindest 90% löslich sind in 25°C. Wasser (2) einen mittleren Methyl-, Ethyl- oder Carboxymethyl-Substitutionsgrad im Bereich von etwa 0,15 bis etwa 1,0 derartiger Substituenten pro Anhydroglucoseeinheit im Stärkemolekül und (3) ein Verhältnis von anorganischen Anionengehalt (in Masseprozent basierend auf Trockenmasse des Stärkederivats) zu Methyl-, Ethyl- oder Carboxyl-Substitutionsgrad (D.S.) von etwa 14 oder darunter aufweisen.

In der EP-A-0 979 850 werden assoziative Verdicker offenbart. Assoziative Verdicker bilden nicht von sich aus ein Netzwerk, sondern führen zur Assoziation von Teilchen, die bereits in der Flüssigkeit vorhanden sind. Sie haben Tensidcharakter, da sie sowohl hydrophile als auch hydrophobe End- und Seitengruppen aufweisen. Dadurch bilden sie z.B. Micellen und tragen so zur Viskositätserhöhung bei. Darüber hinaus können sie in Dispersionen, z.B. in Wasserlacken, mit den vorhandenen Latexteilchen in Verbindung treten und diese über "Micellbrücken" verbinden.

Die DE-A-2 005 591 schließlich betrifft Textildruckpasten bestehend aus Wasser, einem Farbstoff, mindestens einem polymeren organischen Verdickungsmittel, das sich nahezu vollständig in Wasser löst, und mindestens einem in Kaltwasser quellenden, vernetzten, jedoch in Kalt- und/oder Heißwasser praktisch unlöslichen Stärkederivat.

Die US 5 118 732 betrifft eine regenresistente Dichtungszusammensetzung, welche wässrige Polymer-Dispersionen, nicht-ioni-sche Zellulose-Ether ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxyethyl, Hydroxyethyl-Methyl, Hydroxypropyl-Methyl und Hydroxypropyl-Zellulose sowie gegebenenfalls typische Additive, wie Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher, usw. enthält.

In der EP 0 307 915 A2 werden anionische wasserlösliche Carboxymethyl-Hydroxyethyl-Derivate von Zellulose-Ethern offenbart, welche als Verdicker in wässrigen Zusammensetzungen, wie auf Wasser basierenden Farben, verwendbar sind und welche eine hydrophobe Alkyl, Alphahydroxyalkyl oder Azyl-Modifizierungs-



R 42911

- 3a -

A 1652/2005,4B,C09D

gruppe mit 8-25 Kohlenstoffatomen aufweisen und in der Polymer-Struktur ein Masseverhältnis von etwa 0,1 bis etwa 4% darstellen, wobei der Carboxymethyl-Substitutionsgrad zwischen etwa 0,05 bis < 1 ist.

Die EP 0 601 404 A1 betrifft bestimmte hochsubstituierte Carboxymethyl-Sulfoethylcelluloseether (CMSEC) und ein vereinfachtes und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung solcher hochsubstituierter Ether sowie deren Verwendung als Verdickungsmittel im Textildruck.

Die JP 03-0348971 A schließlich betrifft aufschäumende Feuerschutzfarbe auf Wasserbasis, welche eine Emulsion aus synthetischem Harz, ein Aufschäummittel und ein Carbonisierungsmittel sowie Viskositätsregler enthält, welche Zellulose-Derivate enthalten und eine Viskosität von 10-400 Pa.Sekunde aufweisen.

Der prinzipielle Vorteil der Verwendung von Stärke, modifizierter Stärke und Stärkederivaten in technischen Produkten ist der, dass es sich bei Stärke um einen natürlichen und sich jährlich erneuernden Rohstoff handelt, der kostengünstig und im Überschuss vorhanden ist, und unter umweltschonenden Verfahren gewonnen und modifiziert werden kann. Daher wird in der Technik die Stärke auch tatsächlich häufig für die verschiedensten Verwendungszwecke eingesetzt.

Die Stärkederivate können dabei in technischen Applikationen verschiedenste Funktionen erfüllen. So werden Stärken und Stär-

Fortsetzung auf Seite 4 der eingereichten Unterlagen

kederivate als Kleber, als Beschichtungsstoff und u.a. als Rheologiegeber, insbesondere als Verdickungsmittel, bereits in vielen Applikationen verwendet. Je nach Anforderung und gewünschten Zusatzeigenschaften werden dafür die Stärken mehr oder weniger stark modifiziert. Für die Verwendung als Verdicker werden dabei häufig veretherte und/oder veresterte Produkte eingesetzt. Solche Produkte sind auch oft vernetzt. Die Vernetzung führt dabei zu einer gewissen Stabilisierung und damit Scherstabilität des Produktes. Die Substitution soll andererseits eine starke Quellung und damit eine starke Wasserbindung hervorrufen, was zu Produkten mit starker Verdickungswirkung führt.

In Dispersionsfarben haben Verdickungsmittel auf Stärkebasis kaum eine Bedeutung. Alle großen Stärkehersteller verweisen zwar darauf, dass bestimmte Produkte in Farben eingesetzt werden können, im Gegensatz zu den Papier-, Bau- und Textilanwendungen hat jedoch kein Hersteller eigene Produkte, geschweige denn eigene Produktpaletten für den Farbenbereich. Die Stärkeprodukte weisen im alleinigen Einsatz als Rheologiegeber eine zu geringe Verdickerleistung auf, um mit den Cellulosen konkurrieren zu können. Dementsprechend konnten sich solche Produkte nicht am Markt durchsetzen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die kombinierte Verwendung von Stärke(n) bzw. Stärkederivaten zusammen mit mindestens einer hochviskosen Cellulose, wobei die Cellulose eine Viskosität $> 50.000 \text{ mPa.s}$, vorzugsweise $> 60.000 \text{ mPa.s}$, insbesondere $> 75.000 \text{ mPa.s}$, gemessen mittels Brookfield - Rotationsviskosimeter als 2%ige gequollene wässrige Lösung bei 5 Upm und 25°C , aufweist, als Verdicker in dispersionsbindemittelbasierenden Farbsystemen besondere Vorteile bringt. Mit dem erfindungsgemäßen kombinierten Einsatz von Stärke - Cellulose Verdickern werden auch die Stärken konkurrenzfähig. Solche Farbverdickerkombinationen führen, im Vergleich zu reinen Cellulosen, beinahe zu identen Viskositäten und zeigen damit überraschenderweise viel höhere Viskositäten, als auf Basis der

großen Differenz der Einzelkomponenten zu erwarten wäre. Im wässrigen System können zwischen 25 und annähernd 40% der Cellulosen durch Stärkederivate ersetzt werden, ohne dass das wässrige System an Viskosität verliert. Im Farbsystem können ebenfalls die erfindungsgemäßen Kombinationen an Farbverdicker in Anteilen von 0,1 - 30%, bevorzugt bis 25% Stärke die hochviskosen, bzw. in Anteilen von 0,1 - 65%, bevorzugt bis zu 50% Stärke die mittelviskosen Cellulosen substituieren.

In Farbsystemen werden üblicherweise zwischen 0,05 - 1,2%, bevorzugt 0,2 - 0,5 % an Celluloseverdicker eingesetzt. Bei der erfindungsgemäß vorgesehenen Substituierung von bis zu 65%, bevorzugt 20 - 50% der Cellulosemenge durch Stärke, würde dies einem Stärkeinsatz von ~ 0,01 - 0,78 %, bevorzugt 0,1% - 0,25% im Farbsystem bedeuten.

Neben den erwähnten, offenkundigen Viskositätsnachteilen der Stärken bei alleinigem Einsatz als Verdicker in Dispersionsfarben gibt es noch einen zweiten daraus resultierenden, viel wesentlicheren Grund für die geringe Marktakzeptanz, nämlich jenen der Verschlechterung der Farbqualität. Die geringere Verdickerleistung der Stärken kann man zwar durch die zwei bis dreifache Einsatzmenge an Produkt ausgleichen, diese erhöhte Menge führt jedoch zu dramatisch schlechteren Farbeigenschaften, insbesondere der Wasch- und Scheuerbeständigkeit.

Der erfindungsgemäße kombinierte Einsatz von Stärken mit Cellulosen bzw. die daraus resultierende Farbe, zeigt diese Nachteile jedoch nicht. Dadurch, dass nur für Cellulosen übliche Einsatzmengen an kombiniertem Verdicker eingesetzt werden, kommt es zu keinem „Überschuss“ an löslichem Polymer, und in der Folge auch zu keinen Verschlechterungen der Wasch- und Scheuerbeständigkeit gegenüber Farben mit reinem Celluloseinsatz. Ein wesentliches Hindernis für den Einsatz von Stärken in diesen Systemen fällt damit weg.

Weiters betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von dispersionsbindemittelbasierenden Farbsystemen, wobei dem Farbsystem eine Kombination von Stärke(n) zusammen mit

mindestens einer hochviskosen Cellulose als Verdicker trocken oder als Lösungen zugesetzt wird, wobei die Cellulose eine Viskosität $> 50.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, vorzugsweise $> 60.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, insbesondere $> 75.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ aufweist, gemessen mittels Brookfield - Rotationsviskosimeter als 2%ige gequollene wässrige Lösung bei 5 Upm und 25°C .

Alternativ kann dem Farbsystem Stärke(n) und mindestens eine hochviskose Cellulose mit einer Viskosität $> 50.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, vorzugsweise $> 60.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, insbesondere $> 75.000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, gemessen mittels Brookfield - Rotationsviskosimeter als 2%ige gequollene wässrige Lösung bei 5 Upm und 25°C , getrennt zu unterschiedlichen Zeitpunkten als Verdicker zugemischt werden.

Die in Farben eingesetzten Cellulosen sind üblicherweise quellverzögert, was ein homogenes Einrühren im Wasser ohne Klumpenbildung ermöglichen soll. Diese Quellverzögerung bricht bei alkalischen pH Werten sehr rasch auf. Folglich können solche quellverzögerten Cellulosen in Trockenform nur am Beginn der Farbherstellung eingebracht werden. Eine spätere Zugabe in das Farbsystem, insbesondere nach der Zugabe der Pigmente und Füllstoffe, würde zu einem zu raschen Anquellen der Cellulosen, und folglich zu einem Verklumpen der Cellulose führen. Üblicherweise wird in das vorgelegte Wasser die Cellulose eingerührt, gefolgt von Laugen oder Ammoniak, Dispergier- und Netzmittel, Pigmenten, Füllstoffen, Entschäumer, Konservierungsmittel und Bindemittel. Nichtquellverzögerte Cellulosen sind nur mit einem hohen technologischen Aufwand in ein wässriges System einzubringen, weshalb solche Produkte im Farbenmarkt kaum anzutreffen sind.

Die Stärkeprodukte können jedoch auch zu einem späteren Zeitpunkt dem Farbsystem zugeführt werden, ohne zu Inhomogenitäten zu führen. So können die in den eigenen Versuchen verwendeten Stärken am Beginn zusammen mit der Cellulose, nach den Füllstoffen oder sogar nach dem Bindemittel eingebracht werden. Dies bringt Vorteile durch eine flexiblere Rezeptierung bzw. die Möglichkeit, die Viskosität am Ende der Rezeptur mit der Stärke einzustellen. Vorzugsweise wird dabei die Stärke der Stärke -

Cellulose Kombination dem Farbsystem am Ende der Farb Rezeptur, vor der Zugabe des Bindemittels, zugemischt.

Am Markt sind Cellulosen mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden und Viskositäten anzutreffen, wobei in der EU die mittelviskosen Produkte im Farbensektor den Hauptanteil darstellen. Letztere werden vor allem in Qualitätsfarben mit höherer Einsatzmenge eingesetzt, während in Billigfarben eher hochviskose Produkte mit geringen Einsatzmengen verwendet werden. Die Qualitätsfarben zeichnen sich durch hohe Viskositäten, einen geringen Ablauf (Sagging), einen guten Verlauf (Leveling), gute Wasch- und Scheuerbeständigkeiten (scrub resistance), geringe Spritzneigung (spatter resistance) und gute Deckkraft aus. Die Billigfarben zeigen meist neben einer geringeren Deckkraft und einer mäßigen Wasch- und Scheuerbeständigkeit eine schlechtere Ablaufresistenz und eine hohe Spritzneigung, wobei die schlechtere Ablaufresistenz und die Spritzneigung durch die geringe Menge an Verdicker hervorgerufen wird.

Mit dem erfindungsgemäßen kombinierten Einsatz von Cellulose - Stärke Verdickern können solche mittelviskose Cellulosederivate sehr gut ersetzt, und in einigen Eigenschaften, wie vermindertem Schimmer (Sheen) und hervorragender Rolleigenschaft, sogar überraschenderweise Verbesserungen in den daraus resultierenden Farben erzielt werden. Demgemäß wird erfindungsgemäß eine Dispersionsfarbverdickerkombination vorgesehen, umfassend Stärke(n) bzw. Stärkederivaten zusammen mit mindestens einer hochviskosen Cellulose, wobei die Cellulose eine Viskosität $> 50.000 \text{ mPa.s}$, vorzugsweise $> 60.000 \text{ mPa.s}$, insbesondere $> 75.000 \text{ mPa.s}$ aufweist, gemessen mittels Brookfield - Rotationsviskosimeter als 2%ige gequollene wässrige Lösung bei 5 Upm und 25°C . Durch die möglichen Kombinationen an hochviskoser Cellulose mit Stärke können sehr hohe Anteile, konkret bis etwa 60%, an Stärke eingebracht werden, wobei die Gesamteinsatzmenge jener der mittelviskosen Cellulosen entspricht, und somit die guten Eigenschaften der Qualitätsfarben garantiert. Zusätzlich sind

dabei noch Verbesserungen in der Rolleigenschaft erzielbar. Somit sind mit der erfindungsgemäßen Farbverdickerkombination Farben herstellbar, welche hervorragende Eigenschaften in der Wasch- und Scheuerbeständigkeit sowie im Verarbeitungsverhalten aufweisen.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäß eingesetzten hochviskosen Cellulosen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxyethylcellulose (HEC), Methylcellulose (MC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Carboxymethylcellulose (CMC), kationische Cellulosen sowie Kombination hievon.

Manchmal wird es vom Kunden gewünscht, dass das Verdickungsmitteln besondere rheologische Eigenschaften aufweist. Dies kann durch Zusatz von speziellen Hilfsmittel und Rheologiegeber zum Verdickersystem erreicht werden. In diesem Fall können der Stärke und/oder der hochviskosen Cellulose der Farbverdickerkombination noch weitere Hilfsstoffe und Rheologiegeber, wie Salze, Säuren, Basen, Polyurethane, synthetische Polymerisate und Copolymerisate auf Basis Acryl- und Methacrylsäure, natürliche und halbnatürliche Polymere auf Basis Chitosan, Pektin, Tragant, Guar, Alginat zugesetzt werden. Gerade in Kombination mit Stärke können verstärkte Verbesserungen in der Farbstabilität, dem Verlauf, dem Ablauf, dem Roll- und Spritzverhalten erreicht werden.

Die beschriebenen Farbverdickerkombinationen können auch in Trockendispersionsfarben bzw. ähnlichen Trockenfarbensystemen eingesetzt werden. Gerade in diesem Anwendungsbereich, weist die Stärke durch ihre gute Löslichkeit große Vorteile auf.

Solche Farbverdickerkombinationen sind zudem für die Anwendung in dispersionbindemittelgebundenen Anstrichen und Grundierungen von Deckenplatten bzw. anderen Baumaterialien prädestiniert. Hier kommen die besonderen rheologischen Eigenschaften der Stärke zu tragen.

Für den Einsatz als Stärke - Cellulose Farbverdickerkombination in Dispersionsfarben eignen sich verschiedenste Stärken

und Stärkederivate. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung basiert die Stärke bzw. die Stärkederivate auf Maisstärke, Weizenstärke, Kartoffelstärke, Tapiokastärke, Maniokstärke, Erbsenstärke, Reisstärke, Amaranthstärke, Roggenstärke, Gerstenstärke bzw. deren natürlichen und transgenen Waxyformen bzw. deren natürlichen und transgenen Hochamyloseformen.

Prinzipiell ist Stärke ein pflanzliches Naturprodukt. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Glucosepolymer, das in der Regel eine Zusammensetzung aus zwei Bestandteilen darstellt, nämlich Amylopektin und Amylose. Diese sind ihrerseits wieder keine einheitlichen Substanzen, sondern sind Gemische von Polymeren mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Amylose besteht im Wesentlichen aus unverzweigten Polysacchariden, in denen die Glucose in alpha-1,4-Bindung vorliegt. Amylopektin ist dagegen ein stark verzweigtes Glucosepolymer, bei dem die Glucoseeinheiten neben den alpha-1,4-Bindungen an den Verzweigungsstellen in 1,6-Bindung enthalten sind.

Natürliche Stärken haben in der Regel einen Amylosegehalt von 15 bis 30 %. Es gibt aber auch Stärken des Waxytyps, welche einen erhöhten Amylopektingehalt aufweisen bzw. Amylo-Produkte, welche einen erhöhten Amylosegehalt enthalten. Neben den natürlichen bzw. gezüchteten natürlichen Waxytypen und Hochamylosetypen (natürliche Hybriden oder Mutanten) gibt es auch über chemische und/oder physikalische Fraktionierung gewonnene bzw. über gentechnisch veränderte Pflanzen hergestellte Waxystärken und Hochamylosestärken. All diese Stärken können prinzipiell als solche oder derivatisiert in Kombination mit hochviskosen Cellulosen als Verdicker in Dispersionsfarben eingesetzt werden.

Bevorzugterweise sind diese Stärken für den erfindungsgemäßen, kombinierten Einsatz mit hochviskosen Cellulosen als Verdicker in Dispersionsfarben modifiziert. Aus der Literatur ist eine Vielzahl von Derivaten bekannt, deren Herstellung u.a. in dem Werk "Starch: Chemistry and Technology", R.L. Whistler, Kapitel X und XVII, 1984, und in "Modified Starches: Properties

and Uses", herausgegeben von O.B. Wurzburg, Kapitel 2-6, und 9-11, CRC Press, 1986, gut zusammengefasst ist. Im Allgemeinen unterscheidet man bei Stärkederivaten zwischen Stärkeether und Stärkeester. Desweiteren kann auch zwischen nichtionischen, anionischen, kationischen und amphoteren als auch hydrophoben Stärkederivaten differenziert werden, welche über eine Slurry-Kleister-, Halbtrocken- oder Trockenderivatisierung, als auch einer Derivatisierung in organischen Lösungsmitteln, hergestellt werden können.

Vorzugsweise ist die erfindungsgemäß eingesetzte Stärke das Produkt einer Veresterung, alternativ hiezu ist die Stärke das Produkt einer Veretherung. Die nachfolgenden Derivatisierungsmöglichkeiten sind dabei Stand der Technik.

Unter anionischer und nichtionischer Modifizierung der Stärke, werden jene Derivate zusammengefasst, wo die freien Hydroxylgruppen der Stärke durch anionische oder nichtionische Gruppierungen substituiert werden. Im Unterschied zur Mais- und Wachsmaisstärke haben die Kartoffel- und Amylopektin-Kartoffelstärken natürlich gebundene anionische Gruppen, so dass im eigentlichen Sinne hier bei den anionischen Stärkederivaten von einer zusätzlichen anionischen Modifizierung gesprochen werden muss. Es handelt sich dabei um natürlich chemisch gebundene Phosphatgruppen, die damit den Kartoffel- und Amylopektin-Kartoffelstärken eine zusätzliche spezifische Polyelektrolyteigenschaft verleihen.

Die anionische und nichtionische Derivatisierung lässt sich prinzipiell auf zwei Arten durchführen:

a) Die Modifizierung erfolgt dermaßen, dass es zu einer Veresterung der Stärke kommt. Als Modifizierungsmittel dienen anorganische oder organische verschiedenwertige, meist zweiwertige, Säuren bzw. Salze davon bzw. Ester davon bzw. Anhydride davon. So sind u.a. folgende Säuren, ihre Aufzählung ist nur beispielhaft, geeignet: o-Phosphorsäure, m-Phosphorsäure, Poly-Phosphorsäure, unterschiedlichste Schwefelsäuren, verschiedenste Kieselsäuren, die unterschiedlichsten Borsäuren, Essigsäure,

Oxalsäure, Bernsteinsäure und ihre Derivate, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Citronensäure, etc.. Auch gemischte Ester oder Anhydride können verwendet werden. Bei der Veresterung der Stärke kann diese auch mehrfach erfolgen, so dass beispielsweise Distärkephosphorsäureester hergestellt werden können. Vorzugsweise ist die erfindungsgemäß eingesetzte Stärke dabei das Produkt einer Veresterung mit Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit einer Alkylkette mit 1 - 30 Kohlenstoffatomen oder ein Carbamat, besonders bevorzugt acyliert, wie succinyliert, octenylsuccinyliert, dodecylsuccinyliert oder acetyliert.

b) Die Modifizierung erfolgt dermaßen, dass es zu einer Veretherung der Stärke kommt. Als Modifizierungsmittel dienen anorganische oder organische substituierte Säuren bzw. Salze davon bzw. Ester davon. Besonders bevorzugt wird dabei, wenn die erfindungsgemäß eingesetzte Stärke eine Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutyl-, Carboxymethyl-, Cyanoethyl-, Carbamoylethyletherstärke oder ein Gemisch derselben ist. Bei diesem Reaktionstyp kommt es zur Abspaltung des Substituenten unter Bildung einer Ethergruppe.

Die Stärke ist dadurch beispielsweise primär, oder zusätzlich mit Phosphat, Phosphonat, Sulfat, Sulfonat oder Carboxylgruppen substituiert. Dies wird beispielsweise durch Umsetzung der Kartoffelstärke mit Halogencarbonsäuren, Chlorhydroxyalkylsulfonaten oder Chlorhydroxyalkylphosphonaten erreicht.

Unter kationischer Modifizierung der Stärken werden jene Derivate zusammengefasst, wo durch Substitution eine positive Ladung in die Stärke eingebracht wird. Die Kationisierungsverfahren erfolgen mit Amino-, Imino-, Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumgruppen. Methoden zur Herstellung von kationisierten Stärken sind beispielsweise von D.B. Solareck: Cationic Starches, in dem Buch von O.B. Wurzburg (Hrsg.): Modified Starches: Properties and Uses, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1986), S. 113 - 130, beschrieben. Solche kationischen Derivate enthalten bevorzugt stickstoffhaltige Gruppen, insbesondere primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre Amine bzw. Sulfonium- und Phos-

phoniumgruppen, die über Ether- oder Esterbindungen gebunden sind. Bevorzugt ist der Einsatz von kationisierten Stärken, die elektropositiv geladene quaternäre Ammoniumgruppen enthalten.

Eine weitere Gruppe stellen die amphoteren Stärken dar. Diese enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen, wodurch ihre Anwendungsmöglichkeiten sehr spezifisch sind. Meist handelt es sich um kationische Stärken, die entweder durch Phosphatgruppen oder durch Xanthate zusätzlich modifiziert werden. Eine Darstellung zur Herstellung solcher Produkte ist ebenfalls von D.B. Solareck: Cationic Starches, in dem Buch von O.B. Wurzburg (Hrsg.): Modified Starches: Properties and Uses, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1986), S. 113-130, beschrieben.

Stärken können auch über Hydrophobierungsreagenzien modifiziert werden. Veretherte hydrophobe Stärken erhält man dabei, wenn die hydrophoben Reagenzien ein Halogenid, ein Epoxid, ein Halogenhydrin, ein Glycidyl, eine Carbonsäure oder eine quaternäre Ammoniumgruppe enthalten. Für veresterte hydrophobe Stärken enthält das hydrophobe Reagens zumeist ein Anhydrid. Bereits carboxymethylierte Stärken können über ein hydrophobes Reagens, welches eine Aminogruppe enthält, hydrophobiert werden. Die angeführten Reaktionen können dabei auch unter Anwesenheit eines Tensides ablaufen. Eine Hydrophobierung der Stärke kann auch über eine Abmischung einer Stärke oder eines Stärkederivates mit Fettsäureester erfolgen. Die bei den angeführten Reaktionen erhaltenen hydrophoben Stärken sind ebenfalls für den Einsatz in Farbsystemen geeignet.

Von großer Bedeutung sind Ester und Ether der Stärken. Man unterscheidet zwischen einfachen Stärkeestern und gemischten Stärkeestern, wobei der (die) Substituent(en) des Esters verschiedenartig sein kann (können): im Esterrest RCOO- kann der Rest R ein Alkyl-, Aryl-, Alkenyl-, Alkaryl- oder Aralkylrest mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit ein oder zwei Kohlenstoffatomen, sein. Diese Produkte schließen die Derivate Acetat (hergestellt aus Vinylacetat oder Acetanhydrid), Propionat, Bu-

tyrat, Stearat, Phthalat, Succinat, Oleat, Maleinat, Fumarat und Benzoat ein.

Solche acylierte, konkret succinylierte, octenylsuccinylierte, dodecylsuccinylierte und acetylierte Stärken zeigen sehr hohe Verdickerleistungen in wässrigen Systemen, und sind somit auch für Farbsysteme bestens geeignet.

Veretherungen erfolgen größtenteils durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, die 2 bis 6 Kohlenstoffatome, bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatome, enthalten, insbesondere durch Verwendung von Ethylen- und Propylenoxid. Es können aber auch Methyl-, Carboxymethyl-, Cyanethyl- und Carbamoylether hergestellt und verwendet werden. Besonders bevorzugt ist die erfindungsgemäß verwendete Stärke, eine carboxymethylierte Mais- oder Kartoffelstärke, vorzugsweise mit einem Substitutionsgrad der Carboxymethylierung von DS 0,01 - 1,0, bevorzugt von DS 0,2 - 0,5.

Weitere Produkte umfassen die Alkylhydroxyalkyl-, Alkylcarboxyalkyl-, Hydroxyalkyl-carboxymethyl- und Alkylhydroxyalkyl-carboxymethyl-Derivate.

Neben den Estern und Ethern bzw. zusätzlich zu dieser Derivatisierung kann die erfindungsgemäß verwendete Stärke auch in unterschiedlichem Ausmaß als solches oder zusätzlich vernetzt, oxidiert, thermochemisch abgebaut, dextriniert oder extrudiert sein.

Die Vernetzung erfolgt dabei vorzugsweise durch Umsetzung mit Epichlorhydrin, Adipinsäure, Phosphoroxychlorid oder Natriumtrimetaphosphat, weiters mit 1,3-Dichlor-2-propanol, gegebenenfalls im Gemisch mit (Poly)aminen, weiters mit Di- oder Polyepoxiden, Aldehyden oder aldehydfreisetzenden Reagenzien, wie beispielsweise N,N'-Dimethylol-N,N'-ethylenharnstoff und gemischten Anhydriden von Carbonsäuren mit di- oder tribasischen Säuren, wie beispielsweise ein gemischtes Anhydrid aus Acetanhydrid mit Adipinsäure. Letzteres bzw. zahlreiche Varianten davon können unter dem Begriff Vernetzung mit Adipinsäure zusammengefasst werden.

Besonders bevorzugt wird wenn die erfindungsgemäß verwendete

Stärke als solches oder zusätzlich acetalvernetzt ist. Besonders geeignet ist die erfindungsgemäß verwendete Stärke dabei glyoxalvernetzt oder propionaldehydvernetzt, allgemein kann die Acetalvernetzung mit Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd aber auch längerkettigen Aldehyden durchgeführt werden. Die acetalvernetzten Stärken können entweder in Kombination mit einer weiteren Derivatisierung (Veretherung oder Veresterung) oder auch ohne weitere Modifizierung hergestellt und eingesetzt werden.

Die für die Veresterungen, Veretherungen und Vernetzungen verwendeten Stärken können zudem über thermisch - physikalische Modifikationen getempert (im Slurry) oder inhibiert (Trocken- bzw. Halbtrockenreaktion) sein.

Spezielle, erfindungsgemäße Produkte können über eine Reaktion der Stärken und Stärkederivaten mit unterschiedlichsten Formen von Glycidether, Diglycidethern, Triglycidethern, Tetraglycidethern und Glycidestern erhalten werden. Die Reagenzien können dabei auch Phenyl-, Cyclohexan- Alkyl-, Propylenglycol- und andere chemische Gruppen enthalten. Beispielhaft können dabei Reagenzien, wie Butandiol diglycidether, Polyglycerol triglycidether, o-Kresol-glycidether, Polypropylen diglycidether tert. Butylphenylglycidether, Cyclohexandimethanoldiglycidether, Glycerin triglycidether, Neopentylglycoldiglycidether, Pentaerythrit tetraglycidether, Ethylhexylglycidether, Hexandiolglycidether, Trimethylolpropan triglycidether, Perhydrobisphenoldiglycidether und Neodekansäureglycidester genannt werden. Die erwähnten Modifikationen können als solches, in Kombination bzw. in Kombination mit herkömmlichen Veresterungen, Veretherungen und physikalischen bzw. thermischen Behandlungen durchgeführt werden.

Kleister der vernetzten Stärken zeigen bei geringerer Vernetzung eine sehr rasch ansteigende Viskosität, die bei stärkerer Vernetzung jedoch wieder abfällt. Die Retrogradation ist aber in beiden Fällen sehr gering, weshalb sich vernetzte Stärken auch als sehr vorteilhaft für den Einsatz in Farben eignen.

Besonders geeignet sind dabei Kombinationen von epichlorhydrinvernetzten carboxymethylierten Stärken bzw. epichlorhydrinvernetzten, carboxymethylierten und hydroxypropylierten Stärken, wobei die Vernetzung im Slurry als auch im Kleister erfolgen kann. Aber auch nur propionaldehydvernetzte, sowie in Kombination mit oben genannten Veresterungen und Veretherungen modifizierten Stärken zeigen hier besonders gute Verdickerleistungen im Farbsystem.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die erfindungsgemäß verwendete Stärke bzw. sind die Stärken ppropfpolymerisierte oder ppropfcopolymerisierte Stärke (n), wie beispielsweise mit Produkten aus der Gruppe der Polyvinylalkohole, Acrylamide, Acrylsäuren oder Monomere bzw. Polymere ausgehend von Erdölkohlenwasserstoffen. Dabei kann das Stärke-Pfropf-(Co)-Polymerisat bevorzugt als Emulsionspolymerisat vorliegen.

Wie bereits erwähnt können all die genannten Modifikationen der Stärke nicht nur durch Umsetzung nativer Stärke erzielt werden, auch abgebaute Formen können zum Einsatz kommen. Die Abbauvorgänge können auf mechanische, thermische, thermochemische oder enzymatische Weise erfolgen. Dadurch lässt sich die Stärke nicht nur strukturell verändern, die Stärkeprodukte können auch kaltwasserlöslich bzw. kaltwasserquellbar gemacht werden (z.B. Dextrinierung und Extrusion).

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäß verwendete Stärke oder modifizierte Stärke kaltwasserlöslich. Speziell kaltwasserlösliche Stärke kann mit oder ohne Vorverkleisterung durch Walzentrocknung, Sprühtrocknung bzw. Sprühkochung (Spray Cooking), u.s.w. hergestellt werden. Zur optimalen Entfaltung der Eigenschaften der kaltwasserlöslichen Stärke bzw. Stärkederivate ist der Aufschlussgrad von großer Bedeutung. Die Stärke bzw. ihre Derivate zeigen beim Aufschluss und der nachfolgenden Verwendung keine Klumpenbildung, Staubentwicklung und Entmischungsneigung und sind somit bei der praktischen Anwendung eines geeigneten Trockenproduktes auf

Kleisterbasis nach dem Einrühren in Wasser optimal verarbeitbar. Ein besonderes Verfahren stellt dabei die Extrusion dar. Hier bietet sich die Möglichkeit modifizierte Stärke durch physikalische Einflüsse unterschiedlich stark abzubauen und gleichzeitig zu einem kaltwasserlöslichen bzw. kaltwasserquellbaren Produkt umzusetzen. Darüber hinaus ist mit dieser Technologie auch die direkte chemische Derivatisierung von Stärken kostensparend durchführbar. Der Einsatz der Sprühtrocknungstechnologie (insbesondere die Spray-Cooking Technologie) ermöglicht die Herstellung von besonders hochviskosen Stärken bzw. Stärkederivaten, die als Verdicker für Farbsysteme sehr gut geeignet sind.

Damit die Verdickerwirkung in der Farbe gut entfaltet wird, ist eine gute Quellung der Stärke notwendig. Die Zugabe der Stärke bzw. der Stärkederivate kann in der Regel auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Wird eine Kochstärke verwendet, so muss vor der Zugabe ein konzentrierter Stärkekleister hergestellt werden. Zu diesem Zweck wird die Stärke in Wasser eingerührt und dieser Stärke - Slurry zum Sieden erhitzt, abgekühlt und dann dem Farbsystem zugegeben. Erst durch die Hitze wird die Stärke verkleistert und somit in den wasserlöslichen Zustand gebracht. Alternativ dazu kann ein kaltwasserlösliches Derivat vorgelöst oder als solches pulver- bzw. schuppenförmig in das System eingebracht werden, wobei unter moderatem Rühren die Stärke klumpenfrei in Lösung tritt. Die zweite ist die bevorzugtere Variante, zumal diese beim Endverbraucher einen geringeren technischen Aufwand bedeutet.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiters eine Dispersionfarbe enthaltend eine Dispersionsfarbverdickerkombination wie oben ausführlich beschrieben.

Die folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken:

BEISPIEL 1:

Die Cellulosen, Stärken bzw. deren Kombinationen wurden 1%

i. TS in Deionat auf Summe 500 g in einem 1 l Becher eingerührt, mit 1%iger NaOH ein pH Wert von > pH 9 eingestellt, 10 min bei 1500 Upm mit einem 80 mm (Durchmesser) Turbinenrührer gerührt und nach einer Quellzeit von 24 h bei 5 Upm und 25°C mittels Brookfield-Rotationsviskosimeter gemessen.

1.1. Vergleich 1

Stärke A (epichlorhydrinvernetzte Carboxymethylstärke (CMS) auf Basis Kartoffelstärke; DS (CMS) ~ 0,33)
Hochviskose HEC 103.000 (mit Viskosität 2% i. TS von 103.000 mPa.s)

Tabelle 1: Vergleich wässrige Lösungen 1 % i. TS mit HEC

Verdicker	Verhältnis [% Masse]	Viskosität Brookfield, 5 Upm, 25°C,
Hochviskose HEC	100	10.400 mPa.s
Hochviskose HEC / Stärke A	90 / 10	10.920 mPa.s
Hochviskose HEC / Stärke A	75 / 25	10.120 mPa.s
Hochviskose HEC / Stärke A	60 / 40	8.080 mPa.s
Stärke A	100	96 mPa.s

Ergebnis: praktisch idente Viskosität bei Ersatz von 25% Stärke; annähernd kein Viskositätsverlust bei Anteilen bis 40%, überraschender Effekt auf Basis der geringen Viskosität der reinen Stärkelösung.

1.2. Vergleich 2

Stärke A (vernetzte CMS auf Basis KS)
Hochviskose MC 78.000 (mit Viskosität 2% i. TS von 77.600 mPa.s)

Tabelle 2: Vergleich wässrige Lösungen 1 % i. TS mit MC

Verdicker	Verhältnis [% Masse]	Viskosität Brookfield, 5 Upm, 25°C,
Hochviskose MC	100	4.712 mPa.s
Hochviskose MC / Stärke A	90 / 10	12.320 mPa.s
Hochviskose MC / Stärke A	75 / 25	16.560 mPa.s
Hochviskose MC / Stärke A	60 / 40	10.320 mPa.s
Stärke A	100	96 mPa.s

Ergebnis: höhere Viskositäten bei Ersatz von 40 %. Überraschender Effekt auf Basis der geringen Viskosität der reinen Stärkelösung.

BEISPIEL 2:

Einsatz von Stärke - Cellulose Kombinationen in Dispersionsfarben

Rezeptur der Innen-Dispersionsfarbe anhand von Beispielen:

Farbe I: Dispersionsfarbe mit reiner Cellulose als Verdicker

Farbe II: Dispersionsfarbe mit Stärke / Cellulose Einsatz im Verh. 50 / 50

Zugabe der Stärke am Beginn der Rezeptur

Farbe III: Dispersionsfarbe mit Stärke / Cellulose Einsatz im Verh. 50 / 50

Zugabe der Stärke nach dem Bindemittel

Tabelle 3: Ansatzrezepturen für Dispersionsfarben ohne bzw. mit Stärkezusatz

Material	Beschreibung	Farbe I	Farbe II	Farbe III
H ₂ O (Deionat)	Lösungsmittel	257,5	257,5	257,5
Cellulose	Verdicker	3,4	1,7	1,7
Stärke A	Verdicker		1,7	-
NaOH 25%ig	Base	0,4	0,4	0,4
Coatex	Netzmittel	2,3	2,3	2,3
Agitan 285	Entschäumer	1,5	1,5	1,5
Preventol D7	Biozid	1,1	1,1	1,1
Kronos 2190	Pigment	75,0	75,0	75,0
Finntalc M 30	Füllstoff	52,5	52,5	52,5
SL				

Omyacarb 5-GU	Füllstoff	93,8	93,8	93,8
Omyacarb 2-GU	Füllstoff	187,5	187,5	187,5
Acronal LR 8961	Bindemittel	75	75	75
Stärke A	Verdicker	-	-	1,7
Summe		750 g	750 g	750 g

Durchführung:

Das Deionat wird vorgelegt, die Cellulose (Farbe I) bzw. Cellulose Stärke Kombination (Farbe II) 5 min eingerührt und anschließend mit der Natronlauge eingedickt. Anschließend erfolgt die Einrührung des Netzmittels, des Entschäumers, des Biozids, der Pigmente und der Füllstoffe. Nach einer Dispergierphase von 20 min wird das Bindemittel eingebracht, gefolgt von einer Stärkegabe bei Farbe III. Nach einer Rührung über 10 min wird die Farbe gelagert und nach 24 Stunden eine Viskosität und ein pH Wert ermittelt.

2.1. Vergleich der Verdickerleistungen bei unterschiedlichen Einsatzverhältnissen von Cellulose / Stärke bzw. bei unterschiedlichem Zugabezeitpunkt der Stärke

In den folgenden hergestellten Dispersionsfarben wurde immer die gleiche Gesamtmenge an Verdicker (Cellulose, Stärke - Cellulose Kombination) eingesetzt. Die Verhältnisse wurden jedoch variiert.

Mit der oben angeführten Rezeptur (siehe Tabelle 3) wurden einerseits verschiedene mittelviskose Hydroxyethylcellulosen (HEC) in Dispersionsfarben eingesetzt (analog Farb Rezeptur I) und die daraus resultierenden Viskositäten zusammengestellt. Die mittelviskosen HEC's wurden, wie in der Beschreibung erwähnt, über die Viskositätsermittlung von 2%igen Lösungen klassifiziert und als solches bezeichnet.

Tabelle 4: Ergebnisse der Einrührung von mittelviskosen Cellulosen

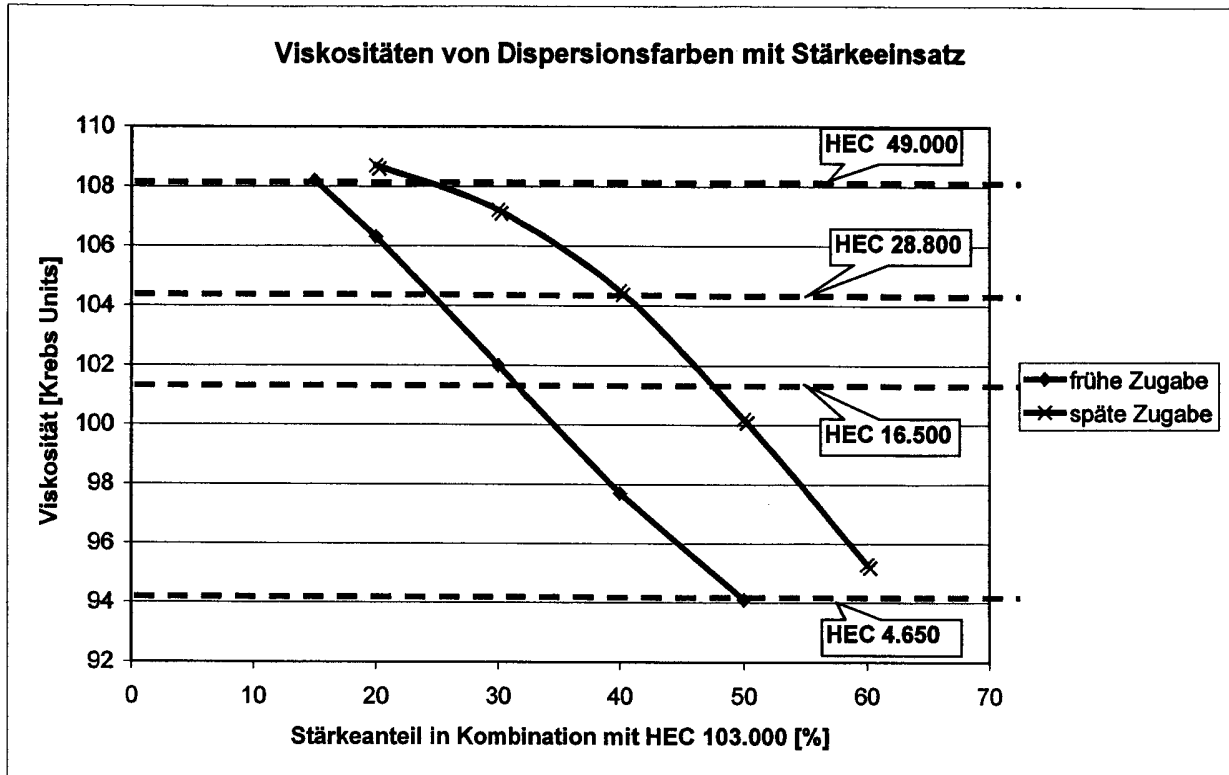
Mittelviskose HEC	Farbvariante I Viskosität Stormer Viskosimeter Nach 24 h Lagerung bei 25°C
HEC 4.650	94,1 KU
HEC 16.500	100,2 KU
HEC 28.800	104,2 KU
HEC 49.000	108,1 KU

In einem weiteren Schritt wurden Dispersionsfarben auf Basis unterschiedlicher Kombinationsverhältnisse einer hochviskosen HEC (HEC 103.000) mit Stärke hergestellt, wobei der Zusatz der Stärke einerseits zu Beginn (analog Farbvariante II), andererseits erst am Ende der Rezeptur (analog der Farbvariante III) mit den unten angeführten Stärkeanteilen erfolgte.

Tabelle 5: Ergebnisse der Viskositäten der Cellulose / Stärke Kombinationen in Dispersionsfarben (Farbrezepturen II und III)

Stärkeanteil in der Kombination mit HEC 103.000	Farbvariante II (frühe Zugabe der Stärke)	Farbvariante III (späte Zugabe der Stärke)
60% Stärke	-	95,3 KU
50 % Stärke	94,1 KU	100,2 KU
40 % Stärke	97,7 KU	104,5 KU
30 % Stärke	102,0 KU	107,2 KU
20 % Stärke	106,3 KU	108,7 KU
15 % Stärke	108,2 KU	-

Diagramm 1: Gegenüberstellung der Viskositäten von Dispersionsfarben auf Basis von Kombinationen Stärke/Hochviskose Cellulose im Vergleich zum reinen Einsatz von mittelviskose Cellulosen:



Das Diagramm zeigt, welche Anteile an Stärke man in Kombination mit einer hochviskosen HEC in ein Farbsystem einbringen kann, um auf Verdickungsleistungen der reinen mittelviskosen Cellulosen zu kommen.

Demnach kann man eine HEC 4.650 mit 50% Anteilen an Stärke an einer Farbverdickerkombination bei früher bzw. rund 60% bei später Zugabe ersetzen. Die HEC 16.500 kann man mit rund 65% hochviskose Cellulose und 35% Anteil an Stärke bei früher, und mit rund 50% hochviskose Cellulose und 50% Stärke bei später Zugabe substituieren. Eine HEC 28.800 Viskosität in der Farbe entspricht eine Kombination mit rund 25% bei früher und rund 40% bei später Zugabe der Stärke. Eine HEC 49.000 kann mit Anteilen an 15% Stärke bei früher, und rund 20% Stärke bei später Zugabe ersetzt werden.

2.2. Vergleich der Farbeigenschaften von mit HEC bzw. mit HEC / Stärke verdickten Dispersionsfarben

Mit der in Tabelle 3 beschriebenen Innen- Dispersionsfarbenrezeptur wurden drei verschiedene Farben hergestellt:

- a) eine Farbe (Farbe IV) mit einer HEC 49.000 als Verdicker.

- b) eine Farbe (Farbe V) mit einem kombiniertem Einsatz von einer hochviskosen HEC 103.000 mit einer Stärke (Typ Stärke A) in einem Verhältnis 74 / 26
- c) als Vergleich dazu eine Farbe (Farbe VI) mit der reinen hochviskosen HEC 103.000, jedoch nur mit jenem Anteil, welcher auch in der Kombination verwendet wird (0,34 %)

Tabelle 6: Gegenüberstellung von Innen - Dispersionsfarben inklusive anwendungstechnischen Prüfungen (Verlauf, Ablauf, Scheuerung, Rollprüfung)

Innen Dispersionsfarbe	Farbe IV HEC 103.000 / Stärke A 74/26	Farbe V HEC 49.000	Farbe VI HEC 103.000
Teil - Einsatzmenge %	0,34 / 0,11	0,45	0,34
Gesamteinsatzmenge %	0,45	0,45	0,34
Brookfield [mPa.s]; 20 Upm	8.800	8.300	5.700
Stormer Viskosität [K U]	108	108	92
Verlauf (Leneta; ASTM D 4062-99)	8	6	8
Ablauf ASTM D4400-99 [mils]	14	14	10
Scheuerklasse (ISO 11998)	3	3	3
Rollprüfung*	+++	++	++

* subjektive Bewertung des Abrollens der bedeckten Lammfellrolle
sehr gut (+++), gut (++) , akzeptabel (+), schlecht (-)

Wie aus der Tabelle 6 ersichtlich ist, werden mit dem kombinierten Einsatz von Stärke A / HEC durchaus die Eigenschaften der Farbe auf Basis der reinen mittelviskosen HEC 49.000 (Farbe V) erreicht. Zudem zeigen sich Verbesserungen im Verlauf (8 statt 6 mils) und im Rollverhalten. Ein Vergleich der Herstellung einer Farbe lediglich mit dem Anteil an HEC (Farbe VI), welcher in der Kombination (0,34% in Farbe IV) eingesetzt wird, erreicht nicht die gewünschten Viskositäten und zeigt auch schlechtere Werte im Ablauf bzw. ein zäheres Rollverhalten. Mit den auf der Farbverdickerkombination (Stärke - Cellulose) hergestellten Dispersionsfarben sind damit auch bessere Farbeigenschaften zu erzielen.

2.3. Vergleich der Farbeigenschaften von mit MC bzw. mit MC / Stärke verdickten Dispersionsfarben

Mit der unter Beispiel 2 beschriebenen Innen- Dispersionsfarbenrezeptur wurden zwei weitere Farben hergestellt:

- a) eine Farbe (Farbe VII) mit einer Methylcellulose (MC) 22.500
- b) eine Farbe (Farbe VIII) mit einem kombinierten Einsatz von einer hochviskosen MC 78.000 mit einer Stärke (Typ Stärke B; epichlorhydrinvernetzte, carboxymethylierte Amylopektinkartoffelstärke; DS (CMS) ~ 0,33) in einem Verhältnis 60 / 40

Tabelle 7: Gegenüberstellung von Innen - Dispersionsfarben inklusive anwendungstechnischen Prüfungen (Verlauf, Ablauf, Scheuerung, Rollprüfung)

Innen Dispersionsfarbe	Farbe VII MC 22.500	Farbe VIII MC 78.000 / Stärke B 60/40 Späte Zugabe der Stärke
Teil - Einsatzmenge %	-	0,27 / 0,18
Gesamteinsatzmenge %	0,45	0,45
Brookfield [mPa.s]; 20 Upm	8.160	8.460
Stormer Viskosität [KU]	106,6	106,2
Verlauf (Leneta; ASTM D 4062-99)	8	9
Ablauf; ASTM D4400-99 [mils]	14	14
Scheuerklasse (ISO 11998)	3	3
Rollprüfung*	++	+++

* ... subjektive Bewertung des Abrollens der bedeckten Lammfellrolle
sehr gut (+++), gut (++), akzeptabel (+), schlecht (-)

Es ist aus der Tabelle 7 ersichtlich, dass mit dem kombinierten Einsatz von Stärke B / MC 78.000 generell die Eigenschaften der Farbe auf Basis der reinen mittelviskosen MC 22.500 (Farbe VII) erreicht werden. Es zeigen sich wieder Ver-

besserungen im Verlauf (9 statt 8) und im Rollverhalten. Mit den auf der Farbverdickerkombination (Stärke - Cellulose) hergestellten Dispersionsfarben sind damit wieder bessere Farbeigenschaften zu erzielen

BEISPIEL 3:

Einsatz von Stärke - Cellulose Kombinationen in Dispersionsfarben

Rezeptur einer weiteren Innen-Dispersionsfarbe anhand von Beispielen mit kaltwasserlöslicher octenyl-succinylierter Amylopektinkartoffelstärke (Stärke C) und kaltwasserlöslicher propionaldehydvernetzter herkömmlicher Kartoffelstärke (Stärke D), :

Farbe IX: Dispersionsfarbe mit reiner Cellulose 16.500 als Verdicker

Farbe X + XI: Dispersionsfarbe mit Stärke / Cellulose Einsatz
Zugabe der Stärke nach dem Bindemittel

Tabelle 8: Ansatzrezepturen für Dispersionsfarben ohne bzw. mit Stärkezusatz

Material	Beschreibung	Farbe IX	Farbe X	Farbe XI
H ₂ O (Deionat)	Lösungsmittel	377,3	377,3	377,3
Cellulose HEC 16.500	Verdicker	5,0	-	-
Cellulose HEC 103.000	Verdicker	-	3,0	3,0
NaOH 25%ig	Base	0,2	0,2	0,2
Coatex	Netzmittel	3,5	3,5	3,5
Agitan 285	Entschäumer	2	2	2
Socal P2	Füllstoff	150	150	150
Omyacarb 5-GU	Füllstoff	400	400	400
Mergal K15	Biozid	2	2	2
Acronal LR 8961	Bindemittel	60	60	60
Stärke C	Verdicker	-	2	-
Stärke D	Verdicker	-	-	2
Summe		1000 g	1000 g	1000 g

Durchführung:

Das Deionat wird vorgelegt, die Cellulose 5 min eingerührt und anschließend mit der Natronlauge eingedickt. Anschließend erfolgt die Einrührung des Netzmittels, des Entschäumers, der Füllstoffe und des Biozids. Nach einer Dispergierphase von 10 min wird das Bindemittel eingebracht, gefolgt von einer Stärkergabe bei Farbe X und XI. Nach einer Rührung über 10 min wird die Farbe gelagert und nach 24 Stunden eine Viskosität und ein pH Wert ermittelt, sowie weitere Farbuntersuchungen hinsichtlich der Farbqualität durchgeführt.

Tabelle 9: Gegenüberstellung von Innen - Dispersionsfarben inklusive anwendungstechnischen Prüfungen (Verlauf, Ablauf, Scheuerung, Rollprüfung)

Innen-Dispersionsfarbe	Farbe IX HEC 16.500	Farbe X HEC 103.000 / Stärke C 60/40	Farbe XI HEC 103.000 / Stärke D 60/40
Teil - Einsatzmenge %	-	0,30 / 0,20	0,30 / 0,20
Gesamteinsatzmenge %	0,50	0,50	0,50
Brookfield [mPa.s]; 20 Upm	7.100	9.760	10.580
Stormer Viskosität [KU]	106,3	115,4	110,2
Verlauf (Leneta; ASTM D 4062-99)	4	4	4
Ablauf ASTM D4400-99 [mils]	12	14	14
Rollprüfung*	++	+++	+++

* ... subjektive Bewertung des Abrollens der bedeckten Lammfellrolle
sehr gut (+++), gut (++), akzeptabel (+), schlecht (-)

Mit den 60/40 HEC - Stärkeverdickerkombinationen sind sehr gute Verdickerleistungen im Vergleich zu reinen HEC 16.500 Farbe erzielbar. Die Farbeigenschaften unterscheiden sich kaum. Leichte Vorteile gegenüber der reinen HEC Farbe (Farbe IX) waren für

die Farben X (Stärke C) und Farbe XI (Stärke D) hinsichtlich dem Ablauf und der Rolleigenschaften zu beobachten.

BEISPIEL 4:

Einsatz von Stärke - Cellulose Kombinationen in
Außendispersionsfarben

Rezeptur einer Außendispersionsfarbe anhand von Beispielen mit Stärken (Stärke A und Stärke B):

Farbe XII: Dispersionsfarbe mit reiner Cellulose als Verdicker (HEC 28.800)

Farbe XIII + XIV: Dispersionsfarbe mit Stärke / Cellulose Einsatz

Zugabe der Stärke nach dem Bindemittel

Tabelle 10: Ansatzrezepturen für Dispersionsfarben ohne bzw. mit Stärkezusatz

Material	Beschreibung	Farbe XII	Farbe XIII	Farbe XIV
H ₂ O (Deionat)	Lösungsmittel	160	160	160
Cellulose HEC 28.800	Verdicker	3,4	-	-
Cellulose HEC 103.000	Verdicker	-	2,0	2,0
NaOH 25%ig	Base	0,4	0,4	0,4
Coatex	Netzmittel	1,5	1,5	1,5
Agitan 315	Entschäumer	1,5	1,5	1,5
Preventol D6	Biozid	1,2	1,2	1,2
Kronos 300	Pigment	75	75	75
Finntalc M 20 SL	Füllstoff	52	52	52
Omyacarb 15-GU	Füllstoff	117	117	117
Omyacarb 5-GU	Füllstoff	113	113	113
Acronal S 559	Bindemittel	225	225	225
Stärke A	Verdicker	-	1,4	-
Stärke B	Verdicker	-	-	1,4
Summe		750 g	750 g	750 g

Durchführung:

Das Deionat wird vorgelegt, die Cellulose 5 min eingerührt und anschließend mit der Natronlauge eingedickt. Anschließend erfolgt die Einrührung des Netzmittels, des Entschäumers, des

Biozides, der Pigment und der Füllstoffe. Nach einer Dispergierphase von 20 min wird das Bindemittel eingebracht, gefolgt von einer Stärkegabe bei Farbe XIII und XIV. Nach einer Rührung über 10 min wird die Farbe gelagert und nach 24 Stunden eine Viskosität und ein pH Wert ermittelt.

Tabelle 11: Gegenüberstellung von Außen - Dispersionsfarben inklusive anwendungstechnischen Prüfungen (Verlauf, Ablauf, Scheuerung, Rollprüfung)

Außen-Dispersionsfarbe	Farbe XII HEC 28.800	Farbe XIII HEC 103.000 / Stärke A 60/40	Farbe XIV HEC 103.000 / Stärke B 60/40
Teil - Einsatzmenge %	-	0,27 / 0,18	0,27 / 0,18
Gesamteinsatzmenge %	0,45	0,45	0,45
Brookfield [mPa.s]; 20 Upm	6240	7340	7380
Stormer Viskosität	99,2	100,4	100,3
Verlauf (Leneta; ASTM D 4062-99)	5	5	6
Ablauf ASTM D4400-99 [mils]	10	12	10
Scheuerklasse (ISO 11998)	2	2	2
Rollprüfung*	++	+++	+++

* ... subjektive Bewertung des Abrollens der bedeckten Lammfellrolle
sehr gut (+++), gut (++) , akzeptabel (+), schlecht (-)

Mit den 60/40 HEC - Stärkeverdickerkombinationen sind sehr gute Verdickerleistungen im Vergleich zu reinen HEC 28.800 Farbe erzielbar. Die Farbeigenschaften unterscheiden sich kaum. Leichte Vorteile gegenüber der reinen HEC Farbe (Farbe XII) waren für die Farbe XIII (Stärke A) hinsichtlich des Ablaufs, sowie für die Farbe XIV (Stärke B) hinsichtlich des Verlaufs bzw. bei beiden stärkehaltigen Farben hinsichtlich der Rolleigenschaften zu beobachten.

Patentansprüche:

1. Kombinierte Verwendung von Stärke(n) bzw. Stärkederivaten zusammen mit mindestens einer hochviskosen Cellulose als Verdicker in dispersionsbindemittelbasierenden Farbsystemen, wobei die Cellulose eine Viskosität > 50.000 mPa.s, vorzugsweise > 60.000 mPa.s, insbesondere > 75.000 mPa.s aufweist, gemessen mittels Brookfield - Rotationsviskosimeter als 2%ige gequollene wässrige Lösung bei 5 Upm und 25°C .
2. Verfahren zur Herstellung von dispersionsbindemittelbasierenden Farbsystemen, dadurch gekennzeichnet, dass dem Farbsystem eine Kombination von Stärke(n) zusammen mit mindestens einer hochviskosen Cellulose als Verdicker zugesetzt wird, wobei die Cellulose eine Viskosität > 50.000 mPa.s, vorzugsweise > 60.000 mPa.s, insbesondere > 75.000 mPa.s aufweist, gemessen mittels Brookfield - Rotationsviskosimeter als 2%ige gequollene wässrige Lösung bei 5 Upm und 25°C .
3. Verfahren zur Herstellung von dispersionsbindemittelbasierenden Farbsystemen, dadurch gekennzeichnet, dass dem Farbsystem Stärke(n) und mindestens eine hochviskose Cellulose getrennt zu unterschiedlichen Zeitpunkten als Verdicker zugemischt werden, wobei die Cellulose eine Viskosität > 50.000 mPa.s, vorzugsweise > 60.000 mPa.s, insbesondere > 75.000 mPa.s aufweist, gemessen mittels Brookfield - Rotationsviskosimeter als 2%ige gequollene wässrige Lösung bei 5 Upm und 25°C .
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass dem Farbsystem die Stärke der Stärke - Cellulose Kombination am Ende der Farb Rezeptur, vor der Zugabe des Bindemittels zugemischt wird.
5. Dispersionsfarbverdickerkombination, umfassend Stärke(n) bzw. Stärkederivate zusammen mit mindestens einer hochviskosen

Cellulose, wobei die Cellulose eine Viskosität > 50.000 mPa.s, vorzugsweise > 60.000 mPa.s, insbesondere > 75.000 mPa.s aufweist, gemessen mittels Brookfield - Rotationsviskosimeter als 2%ige gequollene wässrige Lösung bei 5 Upm und 25°C .

6. Dispersionsfarbverdickerkombination nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die hochviskosen Cellulosen ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Hydroxyethylcellulose (HEC), Methylcellulose (MC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Carboxymethylcellulose (CMC), kationische Cellulosen sowie Kombination hievon.
7. Dispersionsfarbverdickerkombination nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke auf Maisstärke, Weizenstärke, Kartoffelstärke, Tapiokastärke, Maniokstärke, Erbsenstärke, Reisstärke, Amaranthstärke, Roggenstärke, Gerstenstärke bzw. deren natürlichen und transgenen Waxyformen bzw. deren natürlichen und transgenen Hochamyloseformen basiert.
8. Dispersionfarbverdickerkombination nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke das Produkt einer Veresterung ist.
9. Dispersionsfarbverdickerkombination nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke das Produkt einer Veresterung mit Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit einer Alkylkette mit 1 - 30 Kohlenstoffatomen oder ein Carbamat ist.
10. Dispersionsfarbverdickerkombination nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke acyliert, vorzugsweise succinyliert, octenylsuccinyliert, dodecylsuccinyliert oder acetyliert ist.
11. Dispersionsfarbverdickerkombination nach einem der Ansprüche

- 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke das Produkt einer Veretherung ist.
12. Dispersionsfarbverdickerkombination nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke eine Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutyl-, Carboxymethyl-, Cyanoethyl-, Carbamoylethyletherstärke oder ein Gemisch derselben ist.
13. Dispersionsfarbverdickerkombination nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke eine ppropf-polymerisierte oder ppropfcopolymerisierte Stärke ist.
14. Dispersionsfarbverdickerkombination nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke eine carboxymethylierte Mais- oder Kartoffelstärke ist.
15. Dispersionsfarbverdickerkombination nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke einen Substitutionsgrad der Carboxymethylierung von DS 0,01 - 1,0, bevorzugt von DS 0,2 - 0,5 aufweist.
16. Dispersionsfarbverdickerkombination nach einem der Ansprüche 5 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke als solches oder zusätzlich vernetzt ist.
17. Dispersionsfarbverdickerkombination nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke mit Epichlorhydrin, Adipinsäure, Phosphoroxychlorid oder Natriumtrimetaphosphat als solches oder zusätzlich vernetzt ist.
18. Dispersionsfarbverdickerkombination nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke als solches oder zusätzlich acetalvernetzt ist.

19. Dispersionsfarbverdickerkombination nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke glyoxalvernetzt oder proportionaldehydvernetzt ist.

20. Dispersionsfarbverdickerkombination nach einem der Ansprüche 5 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke oder modifizierte Stärke kaltwasserlöslich ist.

21. Dispersionfarbe enthaltend eine Dispersionsfarbverdickerkombination nach einem der Ansprüche 5 bis 20.