



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 18 984 T2 2005.07.21

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 082 370 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 18 984.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/09629

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 920 281.5

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/057166

(86) PCT-Anmeldetag: 03.05.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 11.11.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 14.03.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 28.07.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 21.07.2005

(51) Int Cl.⁷: C08F 251/00

C09D 151/02, C09D 5/02, C09D 11/00,

C09D 133/06, C08L 33/06

(30) Unionspriorität:

74536 07.05.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

S.C. Johnson Commercial Markets, Inc.,
Sturtevant, Wis., US

(72) Erfinder:

HURLEY, M., Steven, Mount Pleasant, US; TODD,
L., Florence, Racine, US; SANDVICK, E., Paul,
Racine, US; DANLEY, E., Steve, Seaford, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: STÄRKEABBAU/PFROPFPOLYMERISATION : ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN UND VERWENDUNGEN

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Stärke/Polymer-Pfropfemulsionen. Spezieller betrifft die Erfindung die Erzeugung solcher Emulsionen unter Verwendung von Persulfatsalzen, um die Stärke weitgehend gleichzeitig abzubauen und eine Polymerisation einzuleiten.

[0002] Oftmals ist es wünschenswert, bei Beschichtungen, Klebstoffen und Anwendungen in der Graphik mit Stärke modifizierte Polymere zu verwenden. Durch Kombinieren von Stärke mit synthetischen Polymeren durch Pfropf-Copolymerisation lassen sich Produkte mit besonders erstrebenswerten Kombinationen von Eigenschaften erzeugen. Siehe hierzu die US-P-3 640 925 und 4 171 407.

[0003] Bei speziellen Anwendungen ist es besonders wünschenswert, dass bestimmte Metall-Ionen, wie beispielsweise Eisen, Nickel, Mangan, Cer und Kupfer, nicht vorhanden sind, da sie dazu neigen, die resultierenden Produkte zu verfärben. Dieses ist ein spezielles Problem bei Produkten, die in der Graphik verwendet werden, sowie in der Technik der Beschichtungsmittel für Produkte, wie beispielsweise Bindemittel für Tinte und Beschichtungsbindemittel. Demgegenüber ist bekannt, dass derartige Metalle typischerweise in Systemen von Stärke/Pfropfemulsion/Copolymer entweder zum Abbau von Stärke oder zur Erleichterung der Polymerisation.

[0004] Ein anderer Punkt ergibt sich in Verbindung mit der charakteristischen Ausführung der Pfropfpolymerisation. Oftmals ist die eine Gruppe von Bedingungen für den Abbau der Stärke festgelegt (z.B. um ihre Viskosität und andere Merkmale zu modifizieren), wonach dann eine andere Gruppe von Bedingungen für die Pfropfpolymerisation zur Anwendung gelangt. Eine Änderung der Reaktionsbedingungen kann zu übermäßigen Verarbeitungszeiten führen. Darüber hinaus sind oftmals die Reaktionsteilnehmer, die in dem Abbauprozess verwendet werden, in der nachfolgenden Pfropf-Copolymerisation unnötig oder unerwünscht.

[0005] Daraus lässt sich entnehmen, dass ein Bedarf nach verbesserten mit stärkestabilisierten Polymeremulsionen und Verfahren zu ihrer Herstellung besteht.

[0006] Die Aufgaben der vorliegenden Erfindung umfassen daher die Bereitstellung eines Emulsionspolymers der folgenden Art:

- (a) es verfügt über die gewünschte Viskosität und andere Merkmale;
- (b) es lässt sich in einem Verfahren herstellen, bei dem im Wesentlichen die gleichen Bedingungen für den Abbau der Stärke wie für das Polymerisieren der Emulsion angewendet werden;
- (c) es werden umweltschonende und kostengünstige Komponenten verwendet; und
- (d) es ist für eine große Vielzahl von Anwendungen geeignet.

[0007] Diese und noch andere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der folgenden Beschreibung offensichtlich.

Kurze Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Die vorliegende Erfindung richtet sich auf eine Zusammensetzung, die in der Lage ist, eine mit Stärke stabilisierte Polymeremulsion zu erzeugen und richtet sich auf eine solche mit Stärke stabilisierte Polymeremulsion. In die Zusammensetzung sind einbezogen: 5% bis 30 Gew.% Gesamtstoffe einer Stärke, 1 % bis 5 Gew.% Gesamtstoffe eines Persulfatsalzes und mindestens 70 Gew.% der Gesamtstoffe ein ethylenisch ungesättigtes Monomer. Der Rest der Emulsion ist Wasser.

[0009] Die vorliegende Erfindung gewährt außerdem ein Verfahren zum Erzeugen einer mit Stärke stabilisierten Polymeremulsion, gekennzeichnet durch die Schritte, dass man die Stärke mit der vorstehend beschriebenen Zusammensetzung durch das Persulfatsalz mit der vorstehend beschriebenen Zusammensetzung abbauen lässt; und währenddessen mindestens ein Teil der Stärke, der noch durch das Persulfatsalz abgebaut werden soll, ethylenisch ungesättigtes Monomer/ungesättigte Monomere zu der abbauenden Stärke zugesetzt werden, um zu bewirken, dass die abbauende Stärke einer Pfropf-Copolymerisation mit den Monomeren unterworfen wird.

[0010] Die vorliegende Erfindung gewährt außerdem eine Beschichtung, gekennzeichnet durch 10% bis 90 Gew.% der Gesamtstoffe eine mit Stärke stabilisierte Polymeremulsion, aufweisend 5% bis 30 Gew.% der Gesamtstoffe eine Stärke, 1 % bis 5 Gew.% der Gesamtstoffe ein Persulfatsalz, und mindestens 70 Gew.% der Gesamtstoffe ein ethylenisch ungesättigtes Monomer sowie 10% bis 90 Gew.% der Gesamtstoffe ein Pigment.

[0011] Die vorliegende Erfindung gewährt ebenfalls eine Tintenzusammensetzung, gekennzeichnet durch 10% bis 90 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine stärkestabilisierten Polymeremulsion, aufweisend 5% bis 30 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine Stärke, 1% bis 5 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Persulfatsalz, und mindestens 70 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein ethylenisch ungesättigtes Monomer sowie 10% bis 90 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Pigment.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0012] Die vorliegende Erfindung richtet sich auf eine Zusammensetzung, die in der Lage ist, eine stärkestabilisierte Polymeremulsion zu erzeugen, und bezieht sich auf eine solche stärkestabilisierte Polymeremulsion. In die Zusammensetzung sind einbezogen: 5% bis 30 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine Stärke, 1 bis 5 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Persulfatsalz, und mindestens 70 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein ethylenisch ungesättigtes Monomer. Der Rest der Emulsion ist Wasser.

[0013] Zusätzlich können in die Zusammensetzung zwischen 0,5% und 1 Gew.% Monomerfeststoffe eines Tensids einbezogen sein. Ein solches Tensid wird ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aniontensiden und nichtionischen Tensiden. Typischerweise wird das ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, Acrylaten, Methacrylaten und Styrolen. In die Zusammensetzung kann zusätzlich ein Pigment einbezogen sein.

[0014] Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise weitgehend frei von Eisen. Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung weitgehend frei von Eisen, Nickel, Mangan, Cer und Kupfer.

[0015] Die vorliegende Erfindung richtet sich außerdem auf ein Verfahren zum Erzeugen einer stärkestabilisierten Polymeremulsion und schließt die Schritte ein:

a) die Stärke mit Hilfe eines Persulfatsalzes abbauen lassen und b) währenddessen mindestens ein Teil der noch durch das Persulfatsalz abzubauenden Stärke zusetzen von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer zu der abbauenden Stärke, um zu bewirken, dass die abbauende Stärke einer Ppropf-Copolymerisation mit dem/den Monomer(en) unterworfen wird. In einem bevorzugten Verfahren wird das erste der als Teil des Verfahrens zuzusetzenden Monomere nicht früher als 15 Minuten und nicht später als 30 Minuten nach dem Beginn des Abbaus der Stärke zugesetzt.

[0016] Darüber hinaus richtet sich die vorliegende Erfindung auf eine Beschichtung. In eine solche Beschichtung sind einbezogen: 10% bis 90 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine stärkestabilisierte Polymeremulsion und 10% bis 90 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Pigment. Die stärkestabilisierte Polymeremulsion weist auf oder wird hergestellt aus: 5% bis 30 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine Stärke, 1 % bis 5 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Persulfatsalz, und mindestens 70 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein ethylenisch ungesättigtes Monomer. In bevorzugten Ausführungsformen sind in die Beschichtung einbezogen: 10% bis 20 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine stärkestabilisierte Polymeremulsion und 80% bis 90 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Pigment. Das ethylenisch ungesättigte Monomer ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, Acrylaten, Methacrylaten und Styrolen.

[0017] In die stärkestabilisierte Polymeremulsion können ferner zwischen 0,5% und 1 Gew.% der Monomerfeststoffe ein Tensid einbezogen sein. Dieses Tensid ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aniontensiden und nichtionischen Tensiden.

[0018] Die stärkestabilisierte Polymeremulsion ist vorzugsweise weitgehend frei von Eisen und vorzugsweise weitgehend frei nicht nur von Eisen, sondern auch von Nickel, Mangan, Cer und Kupfer. Zusätzlich sind in die Beschichtung mindestens ein Additiv einbezogen, wie beispielsweise Entschäumer, Benetzungsmittel, Eindickungsmittel, Basen, Ammoniak und Wasser.

[0019] Die vorliegende Erfindung richtet sich außerdem auf eine Tintenzusammensetzung. In eine solche Tintenzusammensetzung einbezogen sind: etwa 10% bis 90 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine stärkestabilisierte Polymeremulsion und 10% bis 90 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Pigment und vorzugsweise 10% bis 20 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine stärkestabilisierte Polymerzusammensetzung und 80% bis 90 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Pigment.

[0020] In eine stärkestabilisierte Polymeremulsion sind einbezogen: 5% bis 30 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine Stärke, 1% bis 5 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Persulfatsalz und mindestens 70 Gew.% der Gesamt-

feststoffe ein ethylenisch ungesättigtes Monomer. In eine derartige stärkestabilisierte Polymeremulsion können ferner zwischen 0,5% und 1 Gew.% der Monomerfeststoffe ein Tensid einbezogen sein. Die in den stärkestabilisierten Polymeremulsionen zur Verwendung in den Tintenzusammensetzungen verwendbaren ethylenisch ungesättigten Monomere sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, Acrylaten, Methacrylaten und Styrolen.

[0021] Die in den erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen verwendbaren stärkestabilisierten Polymeremulsionen sind vorzugsweise weitgehend frei von Eisen und ebenfalls vorzugsweise weitgehend frei von Nickel, Mangan, Cer und Kupfer. Darüber hinaus können in die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen Additive einbezogen sein, wie beispielsweise Entschäumer, Benetzungsmittel, Eindickungsmittel, Basen, Ammoniak und Wasser.

[0022] In einem der Aspekte gewährt die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung, die geeignet ist, um eine stärkestabilisierte Polymeremulsion zu erzeugen. Sie weist auf: 5% bis 30 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine Stärke, 1 % bis 5 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Persulfatsalz und mindestens 70 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein ethylenisch ungesättigtes Monomer. Wahlweise können auch ein Tensid und/oder Kettenübertragungsmittel einbezogen sein.

[0023] Die Zusammensetzung ist vorzugsweise weitgehend frei von Eisen, Nickel, Mangan, Cer und Kupfer (z.B. mit weniger als 50 ppm insgesamt und weniger als 25 ppm Eisen).

[0024] Beispiele geeigneter Stärken zur Verwendung sind Stärken, wie beispielsweise hydroxyalkylierte Stärke, oxidierte Stärke, mit Säure modifizierte Stärke und kationische Stärke. Spezielle Beispiele für hydroxyalkylierte Stärke schließen hydroxyethylierte Maisstärke ein und hydroxyethylierte Kartoffelstärke. Die am meisten bevorzugte Stärke ist eine hydroxyethylierte Maisstärke, wie beispielsweise Penford 230 (Penford Products Co., Cedar Rapids IA). Bevorzugte Stärken, die in der vorliegenden Erfindung zur Anwendung gelangen, sind solche, die zuvor abgebaut worden sind.

[0025] Beispiele für geeignete Persulfatsalze sind Ammonium-, Kalium-, Natrium- und Litihumpersulfat.

[0026] Die ethylenisch ungesättigten Monomere können beliebiges ethylenisch ungesättigtes Monomer oder eine Klasse von Monomeren sein. Beispiele sind Acrylatester und -säuren, Methacrylatester und -säuren, Acrylnitrile, Methacrylnitrile, vinylaromatische Verbindungen, wie beispielsweise Styrol, substituierte Styrole, Vinylester von organischen Säuren, wie beispielsweise Vinylacetat, Acrylamide und Methacrylamide.

[0027] Spezielle Acrylatester und -säuren schließen ein, ohne auf diese beschränkt zu sein: Acrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Hexylacrylat, tert-Butylacrylat, Laurylacrylat, tert-Butylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat und Hydroxypropylacrylat. Ebenfalls einbezogen sind andere substituierte Acrylsäuren, wie beispielsweise Crotonsäure, Maleinsäure und Itaconsäure sowie deren Ester.

[0028] Spezielle Methacrylatester und -säuren schließen ein, ohne auf diese beschränkt zu sein: Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat.

[0029] Spezielle vinylaromatische Verbindungen schließen ein, ohne auf diese beschränkt zu sein: Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol, tert-Butylstyrol und Vinylbenzylchlorid.

[0030] Spezielle Vinylester organischer Säuren schließen ein, ohne auf diese beschränkt zu sein: Vinylacetat und Vinylversatat.

[0031] Spezielle Acrylamide und Methacrylamide schließen ein, ohne auf diese beschränkt zu sein: Acrylamid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, N-(Isobutoxymethyl)acrylamid, n-Butoxymethylacrylamid, n-Butylacrylamid, Diacetonacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N,N-Methacrylamid, n-Methylmethylacrylamid, Isobutoxymethacrylamid und Dimethylaminoethylmethacrylamid.

[0032] Andere verwendbare Monomere schließen die vorgenannten Ester ein, Amide und Vinylaromatischen Verbindungen, in denen die substituierende Gruppe an mehr als einer polymerisierbaren Gruppe angebracht ist, wie beispielsweise Trimethylopropantrimethacrylat und Methylenbisacrylamid. Andere verwendbare bifunktionellen Monomere sind Divinylbenzol, Ethylenglykoldimethacrylat und Hexandioldiacrylat. Es können auch Mischungen der verschiedenen Monomere zur Erzeugung von Ppropf-Copolymeren verwendet werden.

[0033] Besonders bevorzugte Monomere sind Acrylmonomere, wie beispielsweise Acrylsäure und Ester von Acrylsäure, wie beispielsweise Ethylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Methylacrylat. Die am meisten bevorzugten ethylenisch ungesättigten Monomere sind n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Methacrylsäure und Styrol.

[0034] Zur Unterstützung der Polymerisation kann man auch ein Kettenübertragungsmittel zusetzen, wie beispielsweise Butylmercaptopropionat. Die Aufgabe des Kettenübertragungsmittels besteht darin, die Molmasse des hergestellten Emulsionspolymers zu regulieren. Andere Kettenübertragungsmittel, die diese Funktion ermöglichen, sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Emulsionspolymerisation ebenfalls bekannt, z.B. Isooctylmercaptopropionat und tert-Dodecylmercaptan.

[0035] Sofern Tenside zur Anwendung gelangen, sind die bevorzugten Tenside Aniontenside und nichtionische Tenside. Siehe hierzu allgemein die US-P-5 358 998 und McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, MC Publishing Co., herausgegeben 1995. Andere Vertreter von Tensiden, wie beispielsweise Kationtenside und zwitterionische Tenside können ebenfalls verwendet werden. Bevorzugte Tenside schließen Natriumlaurylsulfat und Tergitol® von der Union Carbide ein. Das Letztere ist ein nichtionisches Tensid, das sekundäre Alkoholethoxylate aufweist, die eine Kettenlänge von 11 bis 15 Kohlenstoffatomen haben.

[0036] In einer anderen Ausführungsform gewährt die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen einer stärke stabilisierten Polymeremulsion. Die vorgenannte Zusammensetzung lässt man zu einer Stärke/Pfropf-Copolymeremulsion copolymerisieren.

[0037] In noch einer anderen Ausführungsform gewährt die Erfindung eine stärkestabilisierte Emulsion, die nach dem vorgenannten Verfahren erzeugt wird.

[0038] In der vorliegenden Erfindung wird das Polymer typischerweise mit Hilfe des Verfahrens der Emulsionspolymerisation hergestellt, bei dem früher das Polymerisieren einer Mischung von ethylenisch ungesättigten und copolymerisierbaren Monomeren in Gegenwart eines wässrigen Reaktionsmediums, eines Tensids und eines radikalischen Initiators beteiligt waren. Das wässrige Reaktionsmedium ist die Flüssigkeit, in der die verschiedenen Komponenten in einem Emulsionszustand dispergiert sind und das sich überwiegend aus Wasser zusammensetzt.

[0039] Alternativ kann man die nach der bekannten Lehre erforderliche Tensidkomponente durch zusätzliche Stärke ersetzen.

[0040] Das Verfahren, das zur Herstellung der Stärke-Pfropfcopolymere zur Anwendung gelangt, kann ein reiner radikalischer, wässriger Prozess der Additions-Emulsionspolymerisation sein, der in einer chargenweisen, halbkontinuierlichen, mehrstufigen chargenweisen, mehrstufigen halbkontinuierlichen oder kontinuierlichen Emulsionspolymerisation ausgeführt wird. Der Prozess hierin nutzt jedoch ein Reaktionsschema eines simultanen Stärkeabbaus und einer monomeren Polymerisation.

[0041] Vorzugsweise wird die Polymerisation nach der vorliegenden Erfindung als halbkontinuierliche Polymerisation ausgeführt. Die halbkontinuierliche Polymerisation, wie sie in der vorliegenden Erfindung zur Anwendung gelangt, umfasst allgemein ein erstes Beladen eines Polymerisationskessels mit Reaktionsmedium, wie beispielsweise Wasser (und vorzugsweise zusätzliche Komponenten, die die Herstellung einer stabilen Dispersion des hergestellten Polymers in dem Reaktionsmedium ermöglichen). Diese Komponenten schließen wahlweise auch ein Tensid ein. Stärke würde zu diesem Zeitpunkt ebenfalls zugesetzt werden.

[0042] Ebenfalls zugesetzt werden können andere Inhaltsstoffe, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, wie beispielsweise Impf-Latizes zur Partikelgrößenregulierung, Monomer-Vorcharge für die in situ-Impflatex-Herstellung, Polymerinitiatoren, Polymerinitiatoren/Katalysatoren/Beschleuniger, Kettenübertragungsmittel und Komplexbildner für die Entfernung von zufällig auftretendem Metall, die ebenfalls zugesetzt werden können. Wie vorstehend ausgeführt, sind Eisen, Mangan, Nickel, Cer und Kupfer keine wünschenswerten Additive in dem beschriebenen Prozess.

[0043] Unter Bewegung werden Wasser, Additive und Stärke anschließend bis zu einer Temperatur typischerweise im Bereich von 74° bis etwa 85°C erhitzt. Persulfat wird unter ständigem Rühren zugesetzt. Nach Ablauf einer gewissen Zeitspanne (im typischen Fall 1 bis 30 min) beginnt eine kontrollierte Zugabe des Monomers, wobei das Monomer kontinuierlich über eine vorgeschriebene Zeitspanne (im typischen Fall 4 bis 90 min) unter ständigem Rühren zugesetzt wird. Während dieser Zeit wird die Stärke beständig abgebaut und das Monomer zu einer stabilen Dispersion von Polymer umgesetzt. Nach Beendigung der kontrollierten Monomerzugabe

wird das erzeugte Ppropf-Copolymer kontinuierlich gerührt und bei einer Temperatur gehalten, um den vollständigen Verbrauch der Monomere zu erleichtern. Danach wird das Copolymer gekühlt und es können zusätzliche Komponenten zugesetzt werden.

[0044] Wahlweise Komponenten schließen Entschäumer ein, Benetzungsmittel, Eindickungsmittel, Basen, Ammoniak oder zusätzliches Wasser. Um den Polymerisationsreaktor von Sauerstoff auszuspülen kann ein Inertgas verwendet werden, was während des gesamten Polymerisationsprozesses fortgesetzt werden kann.

[0045] In anderen Ausführungsformen gewährt die Erfindung eine Beschichtung oder ein Bindemittel. Eine solche Beschichtungszusammensetzung schließt etwa 10% bis 90 Gew.% der Gesamtfeststoffe die vorgenannte stärkestabilisierte Polymeremulsion ein und etwa 10% bis 90 Gew.% Pigment. Vorzugsweise schließen die Beschichtungen etwa 10% bis 20 Gew.% der Feststoffe die vorgenannte stärkestabilisierte Polymeremulsion ein und etwa 80% bis 90 Gew.% Pigment.

[0046] In anderen Ausführungsformen kann die Erfindung alternativ eine Tintenzusammensetzung bereitstellen, die hergestellt wird durch Vereinen der vorgenannte Emulsion mit einem . Pigment. Derartige Tintenzusammensetzungen schließen etwa 10% bis 90 Gew.% der Gesamtfeststoffe die vorgenannte stärkestabilisierte Polymeremulsion ein und etwa 10% bis 90 Gew.% Pigment. Bevorzugte Tintenzusammensetzungen schließen etwa 10% bis 20 Gew.% der Gesamtfeststoffe die vorgenannte stärkestabilisierte Polymeremulsion ein und etwa 80% bis 90 Gew.% Pigment.

[0047] Bevorzugte Pigmente sowohl zur Verwendung in den Beschichtungen als auch in den Tintenzusammensetzungen sind Carbonblack und organische Pigmente, wie beispielsweise Calciumlithol-Rot und Phthalol-Blau.

[0048] Die Erfindung ist außerdem speziell geeignet zur Anwendung für die Einbeziehung in Klarlack-Überzüge (Überdrucklacke), Grundlackierungen, technische Holzimprägnierungen, Klebstoffanwendungen und Tintensystemen.

[0049] Es folgen mehrere Beispiele von Herstellungen der Polymeremulsionen der vorliegenden Erfindung sowie Beschichtungen und Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1 – Emulsionspolymer

[0050] In einen 2-Liter-Vierhalsrundkolben, der mit einem Thermometer und einem Temperaturregler (Thermowatch®, Instruments for Research and Industry, Cheltenham, PA), einem Kühler, einem Rührwerk, einer Stickstoffspülung und einem Heizmantel ausgestattet war, wurden 684,5 g deionisiertes Wasser und 90,3 g Stärkeprodukt, Penford-Gum 230, gegeben. Unter Bewegung wurde die Temperatur bis 82°C erhöht, wonach die Stärkegranalien solubilisiert waren und eine viskose Lösung ergaben.

[0051] Unter fortgesetzter Bewegung wurde eine wässrige Lösung von Ammoniumpersulfat (APS) (7,1 g APS, 35 g deionisiertes Wasser) zugesetzt. Die Temperatur wurde für 30 min unter fortgesetzter Bewegung bei 82°C gehalten. Mit einer Spülung von deionisiertem Wasser von 3 g wurde Tergitol 15-S-7 als Tensid (3,25 g) zugesetzt sowie eine Mischung von ethylenisch ungesättigten Monomeren und Kettenübertragungsmittel mit Hilfe einer mechanischen Pumpe in regelmäßigen Abständen über 90 min nach dem folgenden Schema zugegeben:

| Komponente | Gewicht (Gramm) |
|--------------------------|-----------------|
| Styrol | 162,5 |
| n-Butylacetat | 162,5 |
| n-Butylmercaptopropionat | 3,25 |

[0052] Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde die Pumpe mit 12,75 g deionisiertem Wasser (in den Reaktor hinein) gespült und eine zusätzliche Charge von 0,5 g APS in 7,1 g deionisiertem Wasser zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde durchgehend für eine zusätzliche Haltedauer von 1 Stunde gerührt, wonach das Reaktionsgemisch gekühlt und eine zusätzliche Charge von 28,1 g deionisiertem Wasser zugesetzt wurde und durch ein 100 µm-Filter in einen Glasbehälter filtriert wurde. Das resultierende, durchscheinende bis milchige Stärke-Ppropfemulsionspolymer war homogen und stabil und es wurden keine Ausflockung oder ein Absetzen beobachtet.

Beispiel 2 – Emulsionspolymer

[0053] In einen 2-Liter-Vierhalsrundkolben, der mit einem Thermometer und einem Temperaturregler (Thermowatch, Instruments for Research and Industry, Cheltenham, PA), einem Kühler, einem Rührwerk, einer Stickstoffspülung und einem Heizmantel ausgestattet war, wurden 682,3 g deionisiertes Wasser und 90,3 g Stärkeprodukt, Penford-Gum 230, gegeben. Unter Bewegung wurde die Temperatur bis 82°C erhöht, wonach die Stärkegranalien solubilisiert waren und eine viskose Lösung ergaben.

[0054] Unter fortgesetzter Bewegung wurde eine wässrige Lösung von Ammoniumpersulfat (APS) (7,1 g APS, 33,7 g deionisiertes Wasser) zugesetzt. Die Temperatur wurde für 30 min unter fortgesetzter Bewegung bei 82°C gehalten. Mit einer Spülung von deionisiertem Wasser von 2,4 g wurde Tergitol 15-S-7 als Tensid (3,25 g) zugesetzt sowie eine Mischung von ethylenisch ungesättigten Monomeren und Kettenübertragungsmittel mit Hilfe einer mechanischen Pumpe in regelmäßigen Abständen über 90 min nach dem folgenden Schema zugegeben:

| Komponente | Gewicht (Gramm) |
|--------------------------|-----------------|
| Styrol | 308,80 |
| Acrylsäure | 16,25 |
| n-Butylmercaptopropionat | 3,25 |

[0055] Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde die Pumpe mit 15,7 g deionisiertem Wasser (in den Reaktor hinein) gespült und eine zusätzliche Charge von 0,5 g APS in 7,1 g deionisiertem Wasser zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde durchgehend für eine zusätzliche Haltedauer von 1 Stunde gerührt, wonach das Reaktionsgemisch gekühlt und eine zusätzliche Charge von 12,6 g deionisiertem Wasser zugesetzt wurde sowie eine Lösung von 0,36 g Kathon LX-14 (ein Biozid, hergestellt von Rohm & Haas) in 6,8 g deionisiertem Wasser. Das Reaktionsgemisch wurde durch ein 100 µm-Filter in einen Glasbehälter filtriert. Das resultierende, durchscheinende bis milchige Stärke-Pfropfemulsionspolymer war homogen und stabil und es wurden keine Ausfällung oder ein Absetzen beobachtet.

Beispiel 3 – Emulsionspolymer

[0056] In einen 2-Liter-Vierhalsrundkolben, der mit einem Thermometer und einem Temperaturregler (Thermowatch, Instruments for Research and Industry, Cheltenham, PA), einem Kühler, einem Rührwerk, einer Stickstoffspülung und einem Heizmantel ausgestattet war, wurden 694,8 g deionisiertes Wasser und 91,0 g Stärkeprodukt, Penford-Gum 230, gegeben. Unter Bewegung wurde die Temperatur bis 82°C erhöht, wonach die Stärkegranalien solubilisiert waren und eine viskose Lösung ergaben. Unter fortgesetzter Bewegung wurde eine wässrige Lösung von Ammoniumpersulfat (APS) (7,2 g APS, 35,2 g deionisiertes Wasser) zugesetzt. Die Temperatur wurde für 30 min unter fortgesetzter Bewegung bei 82°C gehalten und eine Mischung von ethylenisch ungesättigten Monomeren und Kettenübertragungsmittel mit Hilfe einer mechanischen Pumpe in regelmäßigen Abständen über 90 min nach dem folgenden Schema zugegeben:

| Komponente | Gewicht (Gramm) |
|--------------------------|-----------------|
| n-Butylacrylat | 65,5 |
| Methylmethacrylat | 65,5 |
| Styrol | 98,3 |
| Methacrylsäure | 98,3 |
| n-Butylmercaptopropionat | 3,3 |

[0057] Das Reaktionsgemisch wurde durchgehend für eine zusätzliche Haltedauer von 1 Stunde gerührt, wonach das Reaktionsgemisch gekühlt und eine zusätzliche Charge von 28,1 g deionisiertem Wasser zugesetzt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde durch ein 100 µm-Filter in einen Glasbehälter filtriert. Das resultierende, durchscheinende bis milchige Stärke-Pfropfemulsionspolymer war homogen und stabil und es waren keine Auswirkung oder Absetzung zu beobachten.

[0058] Was von Bedeutung ist, es gilt zu erkennen, dass die vorstehend beschriebene Abbauprozedur unter weitgehend den gleichen Bedingungen wie die vorstehende Polymerisationsprozedur stattfinden kann. Damit

können der Abbau/die Copolymerisation im Wesentlichen simultan erreicht werden. Dieses gewährt verkürzte Gesamtzeiten des Prozesses und eliminiert die Notwendigkeit unerwünschter Additive in dem fertigen Emulsionspolymer.

Beispiel 4 – Pigment

[0059] Nach der folgenden Rezeptur wurde eine gemahlene Grundzusammensetzung hergestellt:

| Komponente | Beschreibung | Gewicht (Gramm) |
|--------------------|---|-------------------------------|
| Carbonblack | Black Pearls® 490 (Cabot Corp., Billerica MA) | 50 |
| gemahlenes Vehikel | Polymer aus Beispiel 3, neutralisiert bis 100% Carboxyle mit wässrigem Ammoniak, abschließende Feststoffkonzentration 15% | 83,3 g (12,5 g Feststoffe) |
| Wasser | Leitungswasser | 115,4 |
| Entschäumer | Surfynol® DF58 (Air Products, Allentown, PA) | 0,5 |

[0060] Die Dispersion des Carbonblacks in Wasser wurde erhalten, indem 750 g Mahlmedium aus Stahlkulgen mit 12 mm in eine Blechbüchse einer Größe von 1 pint ((etwa 0,5 Liter, der Übers.)) gegeben wurde, die vorgenannte Zusammensetzung in die Büchse gegeben wurde und die Büchse verschlossen wurde und für 16 Stunden auf eine Walzenmühle gesetzt wurde (US Stoneware Corp., East Palestine, OH). Das resultierende gemahlene Grundvehikel war stabil, gleichförmig und flüssig, ohne Absetzen oder ausgeflocktes Material.

Beispiel 5 – Emulsionspolymer-Pigment

[0061] Es wurde das in Beispiel 4 hergestellte Pigment verwendet, um nach der folgenden Rezeptur eine schwarze Tinte herzustellen:

| Komponente | Beschreibung | Gewicht (Gramm) |
|-------------------------|---|-----------------|
| gemahlenes Grundvehikel | Dispersion aus Beispiel 4 | 80,0 |
| Einlassvehikel | Polymer aus Beispiel 3, neutralisiert bis 100% Carboxyle mit wässrigem Ammoniak, abschließende Feststoffkonzentration 15% | 12,1 |
| Wasser | Leitungswasser | 7,9 |

[0062] Die endgültige Zusammensetzung der schwarzen Tinte wurde hergestellt, indem das gemahlene Grundvehikel in einen 4 oz.-Glaskrug ((1 oz. etwa 31 g, der Übers.)) eingewogen, das Einlassvehikel unter mechanischer Bewegung (näherungsweise 600 U/min) über mehrere Minuten zugesetzt wurde, gefolgt von einer Zugabe des deionisierten Wassers unter fortgesetzter Bewegung. Das Mischen wurde so lange fortgesetzt, bis alles homogen war. Die resultierende wässrige Tinte war im Bezug auf Absetzen stabil und enthielt kein körniges Material.

[0063] Die Eignung dieser wässrigen Tinte wurde bewertet, indem beschichtete Kraftsubstrate vorbereitet wurden, die durch Aufgießen der Tinte auf das Kraftpapier (3NT-5 Papier, Leneta Co., Mahwah NJ), unter Verwendung eines labormäßigen Tintenapplikators in Standardausführung (165-p "Handpoofer"). Die auf diese Weise unter Verwendung der in diesem Beispiel beschriebenen Tinte erhaltenen geschwärzten Oberflächen waren gleichförmig und zeigten Farbstärke, Farbtransfer und Leimungsfestigkeit, die im Bezug auf ein kommerzielles Standardprodukt gleichwertig oder besser waren.

Beispiel 6 – Papiergrundierung

[0064] In der folgenden Weise wurde eine Papiergrundierung für poröse Papieroerflächen veranschaulicht. Das Stärke-Pfropfcopolymer, das in Beispiel 1 hergestellt wurde, wurde auf 40 Pound-Kraftpapier (40 Pound Papiergeicht pro 1.000 in² Papieroerfläche) aufgetragen, indem eine automatische Labor-Beschichtungseinrichtung verwendet wurde (K-Coater, Gardner Co. Pompano Beach, FL) wobei ein #1 K-Rakel mit einer Geschwindigkeitseinstellung von "10" verwendet wurde (näherungsweise 4 ft./min Ziehgeschwindigkeit). Es folgte eine zweite Beschichtung von Joncryl® 77 von der S. C. Johnson Polymer (verdünt mit deionisiertem Wasser auf 100 cP) als dem Decklack, in dem identische Auftragsbedingungen angewendet wurden. Dieser Grundierung/Decklack-Aufbau wurde mit einem ähnlichen Aufbau verglichen, der 2 Schichten aus Joncryl® 77 hatte, und wurde in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

| Probe | Papierfarbe | Nadelstichbildung |
|----------------------|--|---|
| Grundierung/Decklack | keine Papierverfärbung; keine Penetration der Beschichtungsmasse in die Papierfasern | keine Nadelstichbildung, gleichförmige Beschichtung der Oberfläche |
| 2 Schichten Decklack | Verfärbung, Penetration der flüssigen Beschichtungsmasse in die Papierfaser | Nadelstichbildungen, weniger als volle Oberflächenbedeckung durch die Beschichtungsmassen |

[0065] Die nach der vorliegenden Erfindung hergestellten Stärke-Pfropfemulsionspolymere finden Anwendbarkeit in einer Reihe anderer Anwendungen für Beschichtungen und Tinten. Es gilt als selbstverständlich, dass die vorstehend ausgeführten Beispiele bestimmte bevorzugte Ausführungsformen veranschaulichen und den Geltungsbereich nicht beschränken. Dementsprechend sind derartige Alternativen, Änderungen und Modifikationen als Bestandteil der Erfindung zu betrachten, insofern sie zu dem Erfindungsgedanken und Schutzzumfang der beigefügten Patentansprüche gehören:

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0066] Die Erfindung gewährt eine Stärke-Polymeremulsion bei geringen Kosten, die in Verbindung mit Graphikmaterialien, Beschichtungsmassen und Klebstoffen anwendbar ist. Besonders anwendbar ist sie für ein Pigmentdispergiermittel oder eine Tinten-Bindemittelkomponente bei Anwendungen auf dem Gebiet der Graphik.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung mit der Fähigkeit zur Erzeugung einer stärkestabilisierten Polymeremulsion, gekennzeichnet durch 5% bis 30 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine Stärke, 1% bis Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Persulfatsalz und mindestens 70 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein ethylenisch ungesättigtes Monomer.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch 0,5% bis 1 Gew.% der Monomerfeststoffe ein Tensid.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Aniontensiden und nichtionischen Tensiden.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weitgehend frei ist von Eisen, Nickel, Mangan, Cer und Kupfer.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weitgehend frei ist von Eisen.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, Acrylaten, Methacrylaten und Styrolen.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Pigment.

8. Verfahren zum Erzeugen einer stärkestabilisierten Polymeremulsion, gekennzeichnet durch die Schritte, dass man die Stärke nach Anspruch 1 durch das Persulfatsalz nach Anspruch 1 abbauen lässt und während dessen mindestens ein Teil der Stärke, der noch durch das Persulfatsalz nach Anspruch 1 abgebaut werden soll, Monomere nach Anspruch 1 zu der abbauenden Stärke zugesetzt werden, um zu bewirken, dass die abbauende Stärke einer Ppropf-Copolymerisation mit den Monomeren unterworfen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die ersten der Monomere, die als Teil des Verfahrens zugesetzt werden sollen, nicht früher als 15 min und nicht später als 30 min nach dem Beginn des Abbaus der Stärke zugesetzt werden.

10. Stärkestabilisierte Polymeremulsion, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 8.

11. Beschichtung, gekennzeichnet durch die Emulsion, hergestellt nach den Verfahren nach Anspruch 8, und gekennzeichnet durch ein Pigment.

12. Stärkestabilisierte Polymeremulsion, erzeugt aus der Zusammensetzung nach Anspruch 1.

13. Beschichtung, gekennzeichnet durch 10% bis 90 Gew.% der Feststoffe eine stärkestabilisierten Polymeremulsion, aufweisend 5% bis 30 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine Stärke, 1 % bis 5 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Persulfatsalz und mindestens 70 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein ethylenisch ungesättigtes Monomer sowie 10% bis 90 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Pigment.

14. Beschichtung nach Anspruch 13, gekennzeichnet durch 10% bis 20 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine stärkestabilisierte Polymeremulsion, aufweisend 5% bis 30 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine Stärke, 1% bis 5 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Persulfatsalz und mindestens 70 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein ethylenisch ungesättigtes Monomer und 80% bis 90 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Pigment.

15. Beschichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die stärkestabilisierte Polymeremulsion ferner zwischen 0,5% und 1 Gew.% der Monomerfeststoffe ein Tensid aufweist.

16. Beschichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Aniontensiden und nichtionischen Tensiden.

17. Beschichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die stärkestabilisierte Polymeremulsion weitgehend frei ist von Eisen, Nickel, Mangan, Cer und Kupfer.

18. Beschichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die stärkestabilisierte Polymeremulsion weitgehend frei ist von Eisen.

19. Beschichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, Acrylaten, Methacrylaten und Styrolen.

20. Beschichtung nach Anspruch 13, gekennzeichnet durch mindestens ein Additiv, das ausgewählt ist aus a) Entschäumern, b) Benetzungsmittern, c) Eindickungsmitteln, d) Basen, e) Ammoniak und f) Wasser.

21. Tintenzusammensetzung, gekennzeichnet durch 10% bis 90 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine stärkestabilisierte Polymeremulsion, aufweisend 5% bis 30 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine Stärke, 1 % bis 5 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Persulfatsalz und mindestens 70 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein ethylenisch ungesättigtes Monomer sowie 10% bis 90 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Pigment.

22. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 21, gekennzeichnet durch 10% bis 20 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine stärkestabilisierte Polymeremulsion, aufweisend 5% bis 30 Gew.% der Gesamtfeststoffe eine Stärke, 1 % bis 5 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Persulfatsalz und mindestens 70 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein ethylenisch ungesättigtes Monomer sowie 80% bis 90 Gew.% der Gesamtfeststoffe ein Pigment.

23. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die stärkestabilisierte Polymeremulsion ferner zwischen 0,5% und 1 Gew.% der Monomerfeststoffe ein Tensid aufweist.

24. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Aniontensiden und nichtionischen Tensiden.

25. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die stärkestabilisierte Polymeremulsion weitgehend frei ist von Eisen, Nickel, Mangan, Cer und Kupfer.
26. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die stärkestabilisierte Polymeremulsion weitgehend frei ist von Eisen.
27. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, Acrylaten, Methacrylaten und Styrolen.
28. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 21, gekennzeichnet durch mindestens ein Additiv, das ausgewählt ist aus a) Entschäumern, b) Benetzungsmitteln, c) Eindickungsmitteln, d) Basen, e) Ammoniak und f) Wasser.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen