

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
19. Januar 2017 (19.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/009408 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08L 91/06 (2006.01) *C08F 289/00* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2016/066726
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
14. Juli 2016 (14.07.2016)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2015 213 187.4 14. Juli 2015 (14.07.2015) DE
10 2016 211 452.2 27. Juni 2016 (27.06.2016) DE
- (71) **Anmelder:** CLARIANT INTERNATIONAL LTD
[CH/CH]; Rothausstr. 61, 4132 Muttenz (CH).
- (72) **Erfinder:** BRÖHMER, Manuel; Blaumeisenstr. 11,
82140 Olching (DE). CAN ARAN, Halil; Plinganserstraße
57, 81369 München (DE). HAUCK, Eric; Maler-Bürkel-
Straße 31, 66954 Pirmasens (DE). HOHNER, Gerd; Bei
Sankt Barbara 2, 86152 Augsburg (DE). GÖRES,
Stefanie; Pfälzerstr. 26, 67551 Worms (DE). WEBER,
Rosemarie; Lindenbergr. 26, 86368 Edenbergen (DE).
FELL, Rainer; Rothermelstrasse 6, 86368 Gersthofen
(DE).
- (74) **Anwalt:** JACOBI, Carola; Industriepark Höchst / G 860,
65926 Frankfurt (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2017/009408 A1

(54) **Title:** POLAR-MODIFIED RICE HUSK WAX

(54) **Bezeichnung :** POLAR MODIFIZIERTES REISSCHALENWACHS

(57) **Abstract:** The invention provides polar-modified rice husk waxes obtainable by free-radical grafting of unmodified rice husk waxes with graft comonomers selected from the group of the α,β -unsaturated mono- or polybasic carboxylic acids or derivatives thereof. The invention further provides derivatization products prepared by chemical conversion of the polar-modified rice husk waxes of the invention. The invention further provides processes for producing the products of the invention and for the use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung sind polar modifizierte Reisschalenwachse, erhältlich durch radikalische Pfropfung von unmodifizierten Reisschalenwachsen mit Pfropfcomonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der α,β -ungesättigten ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren oder deren Derivaten. Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Derivatisierungsprodukte, hergestellt durch chemische Umsetzung der erfindungsgemäßen polar modifizierten Reisschalenwachse. Weitere Gegenstände der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte sowie ihre Verwendung.

Polar modifiziertes Reisschalenwachs

Die vorliegende Erfindung betrifft polar modifiziertes Reisschalenwachs, erhältlich durch radikalische Pfropfung von unmodifiziertem Reisschalenwachs mit
5 α,β -ungesättigten ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren oder deren Derivaten.

Reisschalen- oder Reiskleiewachs fällt als Nebenprodukt bei der Verarbeitung von rohem Reis an. Es wird durch Extraktion von Reiskleie gewonnen und gehört zur Gruppe der natürlich vorkommenden Esterwachse. Zu diesen zählen ferner die
10 ebenfalls aus Pflanzenbestandteilen gewinnbaren Wachse vom Carnauba-, Zuckerrohr-, Candelilla-, Sonnenblumen-, Baumborken- und Strohwachstyp. Weitere natürlich vorkommende Esterwachse werden aus fossilen Rohstoffen isoliert, wobei insbesondere das aus bestimmten Braunkohlen gewinnbare sog. Montanwachs als Ausgangsprodukt für die chemische Raffination eine
15 beträchtliche technische Bedeutung hat.

Die genannten Wachse bestehen überwiegend aus Estern langkettiger Carbonsäuren mit langkettigen Alkoholen und enthalten darüber hinaus u. a. harzartige sowie farbgebende Komponenten. Die Kettenlängen der in Esterform
20 vorliegenden langkettigen Carbonsäuren und Alkohole liegen bei den natürlichen Esterwachsen üblicherweise im Bereich von C_{22} bis C_{34} ; die Ketten weisen überwiegend eine gerade Anzahl an Kohlenstoffatomen auf. Der Gehalt an freien Carbonsäuren ist niedrig. Aufgrund ihrer Zusammensetzung ist die Polarität derartiger Wachse relativ gering. Für Anwendungen, die eine hohe Polarität,
25 insbesondere eine hohe Säurefunktionalität erfordern, sind sie daher nur unzureichend geeignet. Zu diesen Anwendungen zählt z. B. die Herstellung von Wachsdispersionen in wässrigen oder anderen polaren Medien.

Die Polarität von Esterwachsen kann prinzipiell durch hydrolytische, sauer oder
30 alkalisch katalysierte Spaltung erhöht werden, wodurch Gemische aus freien Carbonsäuren und freien Alkoholen entstehen. Beide Komponenten liegen dann in etwa gleicher Menge vor, d. h. die Säurefunktionalität der Gesamtmischung ist begrenzt. Die Spaltung der Esterwachsmoleküle und die damit einhergehende

Halbierung der Molekularmasse führt darüber hinaus zu einer z. T. nachteiligen Änderung einer Vielzahl von Produkteigenschaften. So erhöht sich beispielsweise die Flüchtigkeit, was bei hohen Verarbeitungstemperaturen, etwa beim Einsatz als Kunststoffadditiv, ein Problem darstellt.

5

Zur weiteren Steigerung der Polarität kann nach der hydrolytischen Spaltung eine Oxidation des Alkoholanteils zu Carbonsäuren erfolgen. Dies ist seit langer Zeit industrielle Praxis bei Montanwachs; als Oxidationsmittel wird dabei üblicherweise Chromschwefelsäure eingesetzt. Ein analoges Verfahren zur Oxidation von
10 natürlichem Reisschalen- oder Reiskleiewachs wird in WO 2014060081 beschrieben. Nachteilig dabei ist, dass die Molekülgröße wiederum etwa halbiert wird. Der Einsatz von Chromschwefelsäure ist darüber hinaus technisch und wirtschaftlich aufwendig und gewerbehygienisch anspruchsvoll.

15 Ein anderes Verfahren zur Erhöhung der Polarität von Montanwachs ist aus DE OS 407245 bekannt. Danach wird durch Einblasung eines Luftstroms in die Wachsschmelze bei 160 °C ein Anstieg der Säurezahl von 2 auf 81 mg KOH/g erreicht. Die unspezifisch verlaufende Oxidation mit Luft führt zu einer Degradation und damit zur Bildung flüchtiger Nebenprodukte.

20

In der japanischen Patentanmeldung JP H01167387 wird beschrieben, dass Paraffin- oder Carnaubawachs mit ungesättigten Carbonsäuren oder deren Anhydriden radikalisch gepfropft werden können. Die resultierenden Produkte dienen als Additive für paraffinbasierte Druckfarbenformulierungen („thermal
25 transfer inks“); sie verbessern die Dispergierung der in den Formulierungen enthaltenen (Ruß-) Pigmentpartikel. Die Pfropfausbeute bei der Umsetzung von Carnaubawachs mit Maleinsäureanhydrid ist gering und die Pfropfprodukte sind dunkel verfärbt.

30 Es besteht Bedarf, das im Rahmen der Rohreisverarbeitung potentiell in großen Mengen verfügbare Reisschalenwachs wirtschaftlich stärker nutzbar zu machen, z. B. durch Optimierung der Anwendungseigenschaften.

Überraschend wurde gefunden, dass sich Reisschalenwachs durch radikalische Pflropfung mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivaten in effizienter Pflropfausbeute zu hochpolaren und vergleichsweise hellfarbigen Produkten mit breitem Anwendungspotential umsetzen lässt. Insbesondere ergab sich, dass das

5 erfindungsgemäße polar modifizierte Reisschalenwachs Vorteile bezüglich bestimmter anwendungstechnischer Eigenschaften bietet, u. a. in Hinsicht auf die Dispergierbarkeit in wässrigen Medien.

Gegenstand der Erfindung sind polar modifizierte Reisschalenwachse, erhältlich

10 durch radikalische Pflropfung von unmodifizierten Reisschalenwachsen mit Pflropfcomonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der α,β -ungesättigten ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren oder deren Derivaten.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Derivatisierungsprodukte, hergestellt

15 durch chemische Umsetzung der erfindungsgemäßen polar modifizierten Reisschalenwachse.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte sowie ihre Verwendung.

20

Reisschalenwachs fällt bei der Verarbeitung von Rohreis (*oryza sativa*) als Nebenprodukt an. Nachdem beim Dreschen der reifen Reispflanzen die an den Körnern haftenden Deckspelzen entfernt und weitere Spelzenbestandteile neben anderen Verunreinigungen in der Reismühle separiert wurden, enthalten die

25 Reiskörner noch den Keimling und sind von der sog. Silberhaut umschlossen. Keimling und Silberhaut werden durch Abschleifen entfernt und liefern neben dem geschliffenen Reis die Reiskleie. Diese enthält Lipidanteile, die zum überwiegenden Teil aus fetten Ölen und zu einem geringeren Prozentsatz aus wachsartigen Komponenten bestehen. Letztere finden sich in dem aus der Kleie

30 durch Pressung oder Lösemittlextraktion gewonnenen Öl, aus dem sie aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit bei niedrigen Temperaturen z. B. durch Ausfrieren isoliert werden. Reisschalenwachs besteht in der Hauptsache aus Estern langkettiger gesättigter unverzweigter Fettsäuren mit langkettigen unverzweigten aliphatischen

Alkoholen. Vorherrschend sind im Säureanteil Behen- und Lignocerinsäure mit den Kettenlängen C₂₂ und C₂₄ und im Alkoholanteil die Kettenlängen C₃₀, C₃₂ und C₃₄.

- 5 Unter unmodifiziertem Reisschalenwachs im erfindungsgemäßen Sinne werden die aus Reiskleie durch beliebige physikalische Trennverfahren gewonnenen wachsartigen Bestandteile verstanden. Bevorzugt sind dabei die aus Reiskleieöl in bekannter Weise, z. B. durch Ausfrieren oder Extrahieren, isolierten Wachsanteile. Diese können als solche („Rohreiswachs“) oder nach mechanischer oder
- 10 allgemein physikalischer Reinigung, z. B. durch Behandlung mit Bleicherden und/oder mit Aktivkohle und/oder nach Zerstörung farbgebender Verunreinigungen durch Behandlung mit Wasserstoffperoxid („raffiniertes Reiswachs“) verwendet werden. Derartige Reinigungsmethoden lassen die Esterwachsstruktur weitgehend unverändert. Auch ist es möglich, jede der vorgenannten
- 15 Verarbeitungsstufen zusätzlich einer Fraktionierung nach bekannten Methoden zu unterwerfen und eine Auswahl aus den erhaltenen Fraktionen in erfindungsgemäßer Weise weiter zu verarbeiten. Als Fraktioniermethode kommt z. B. die extraktive Auftrennung mit organischen Lösemitteln wie z. B. Ethanol, iso-Propanol, Aceton, aliphatische offenkettige oder alicyclische
- 20 Kohlenwasserstoffe wie Hexan oder Cyclohexan oder Gemische davon in Frage.

Erfindungsgemäß geeignete Reisschalenwachse weisen Säurezahlen, bestimmt nach DIN EN ISO 2114, zwischen 3 und 20 mg KOH/g, Verseifungszahlen nach DIN EN ISO 3681 zwischen 50 und 130 mg KOH/g, Tropfpunkte nach

25 DIN 51801-2 zwischen 70 und 87 °C und Schmelzviskositäten, gemessen nach DIN 53019 bei 90 °C mit einem Rotationsviskosimeter, zwischen 5 und 30 mPa.s auf.

Als Pfropfcomonomere eignen sich α,β -ungesättigte ein- oder mehrwertige

30 Carbonsäuren oder deren Derivate, letztere enthaltend säureäquivalente Gruppen wie z. B. Ester-, Anhydrid- oder Amidfunktionen. Als Beispiele für Carbonsäuren seien genannt Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, als Beispiele für Derivate der Carbonsäuren deren Ester oder Amide, Anhydride, Halbester der

Maleinsäure wie z. B. Monoalkylmaleinate, Diester der Maleinsäure wie z. B. Dialkylmaleinate oder Amide der Maleinsäure wie z. B. Maleinimid oder N-Alkyl-substituierte Maleinimide. Es können auch Gemische dieser Verbindungen verwendet werden. Bevorzugt sind Maleinsäure und ihre Derivate, besonders
5 bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid. Die polare Komponente kommt bei der Pfpfreaktion in einer Menge, bezogen auf Esterwachs, von 0,1 - 20 Gew.-%, bevorzugt 1,0 - 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 5,0 bis 10 Gew.-% zum Einsatz.

Als Hilfsreagenz für die radikalische Initiierung der Pfpfreaktion kommen
10 Verbindungen in Frage, die unter den Reaktionsbedingungen in ausreichendem Maß zu Radikalen zerfallen („Radikalstarter“). Geeignet sind insbesondere organische Peroxide, beispielsweise Alkyl-, Aryl- oder Aralkylperoxide wie Di-tert.-butylperoxid oder Dicumylperoxid, Peroxyester wie tert.-Butylperacetat oder tert.-Butylperbenzoat, Hydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid oder
15 Cumolhydroperoxid. Aliphatische Azoverbindungen wie z. B. Azo-bis-(2-methylpropionitril) oder 2,2'-Azo-bis-(2,4-dimethylvaleronitril) sind ebenfalls geeignet. Bevorzugt sind Dialkylperoxide, besonders bevorzugt ist Di-tert.-butylperoxid. Der Radikalstarter kommt in einer Menge, bezogen auf das Reisschalenwachs, von 0,1 - 5,0 Gew.-% zum Einsatz.

20 Die Umsetzung des Reisschalenwachses mit der polaren Komponente kann beispielsweise in der Weise erfolgen, dass man das Reisschalenwachs schmilzt und in die Schmelze das Pfpfcomonomer und den Radikalstarter unter Rühren einträgt. Die Reaktionstemperatur liegt oberhalb des Tropfpunkts des
25 Reisschalenwachses, bevorzugt zwischen 130 und 180 °C. Nach beendeter Dosierung kann sich – optional nach Zugabe einer zusätzlichen Menge Peroxid – eine Nachreaktion bei veränderter oder unveränderter Temperatur anschließen. Während der Reaktion gebildete flüchtige Anteile sowie überschüssiges, nicht gebundenes Pfpfcomonomer werden abgetrennt, beispielsweise durch
30 Abdestillieren, gegebenenfalls im Vakuum, durch Strippung mit Inertgas oder durch Auswaschen mit geeigneten Lösemitteln oder durch Kombination mehrerer dieser Maßnahmen.

Als Maß für die Effizienz der Pfropfreaktion dient die sog. Pfropfausbeute, die angibt, welcher Anteil des eingesetzten Pfropfmonomers umgesetzt wurde. Soweit die Pfropfreaktion mittels α,β -ungesättigten Carbonsäuren oder deren Anhydriden durchgeführt wird, kann als Maßzahl für die Pfropfausbeute auch die

- 5 Säurezahldifferenz zwischen Ausgangs- und Endprodukt, bezogen auf die relative Einsatzmenge an Pfropfcomonomeren, angegeben werden.

- Die polar modifizierten Reisschalenwachs weisen Säurezahlen, gemessen nach DIN EN ISO 2114, von 2 bis 120 mg KOH/g, bevorzugt von 20 bis 100 mg KOH/g, besonders bevorzugt von 30 bis 80 mg KOH/g auf.

- Die Schmelzviskositäten, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter gemäß DIN 53019 bei 90 °C, liegen zwischen 20 und 500 mPa.s, bevorzugt zwischen 35 und 350 mPa.s, besonders bevorzugt zwischen 40 und 300 mPa.s.

15

Die Tropfpunkte, gemessen nach DIN 51801-2, bewegen sich zwischen 40 und 90 °C, bevorzugt zwischen 50 und 90 °C, besonders bevorzugt zwischen 60 und 85 °C.

- 20 Die über die Pfropfreaktion eingeführten Säure- bzw. säureäquivalenten Gruppen können, ebenso wie auch die ursprünglich im Wachsrohstoff vorhandenen Estergruppen, in nachfolgenden Reaktionen gegebenenfalls weiter zu Derivatisierungsprodukten umgesetzt werden. Beispiele für solche Derivatisierungen sind Veresterungs-, Amidierungs-, Verseifungs-, Ethoxylierungs-
25 , Decarboxylierungsreaktionen oder auch die Anhydridbildung. Insbesondere können im Fall, dass das Reisschalenwachs mit einem ungesättigten Anhydrid gepropft wurde, die im Wachsmolekül vorhandenen Anhydridringe durch Hydrolyse oder Verseifung oder durch Umsetzung mit Alkoholen geöffnet werden, sodass Carbonsäuren, Seifen oder Ester oder Halbester resultieren.

30

Bevorzugte Derivatisierungsprodukte sind Metallseifen. Ihre Herstellung erfolgt grundsätzlich in der Weise, dass das polar modifizierte Reisschalenwachs mit einer Metallverbindung in Kontakt gebracht wird, die die im Wachs

vorhandenen Säure- bzw. säureäquivalenten Funktionen partiell oder vollständig zu Carboxylatfunktionen umsetzt. Die verwendeten Metallverbindungen enthalten Metalle bevorzugt der Gruppen IA, IIA, IIIA, IB, IIB und VIIB des Periodischen Systems, besonders bevorzugt Alkali- und Erdalkalimetalle. Als

- 5 Metallverbindungen kommen allgemein solche in Frage, die sich mit Säure- oder säureäquivalenten Funktionen zu Metallcarboxylaten umsetzen lassen, z. B. Hydroxide oder Oxide. Es können auch Metallverbindungen mit Salzcharakter eingesetzt werden, insbesondere Salze von flüchtigen Säuren wie z. B. Carbonate. Bevorzugt sind jedoch Hydroxide und/oder Oxide. Als Beispiele seien
- 10 Natrium- oder Kaliumhydroxid sowie Calcium- und Magnesiumoxid oder -hydroxyd genannt. In einem bevorzugten Herstellverfahren wird eine erwärmte wässrige Lösung oder Dispersion der Metallverbindung vorgelegt und das polar modifizierte Reisschalenwachs gegebenenfalls unter Rühren eingetragen.
- 15 Das Mengenverhältnis aus eingesetzter Metallverbindung und eingesetztem polar modifizierten Reisschalenwachs wird so gewählt, dass ein Verseifungsgrad von mindestens 1 %, bevorzugt mindestens 10 %, besonders bevorzugt mindestens 20 % erreicht wird. Der Verseifungsgrad gibt an, welcher prozentuale stöchiometrische Anteil der ursprünglich vorhandenen Säure- oder
- 20 säureäquivalenten Gruppen zu Carboxylat umgesetzt wurde.

Für die polar modifizierten Esterwachse und ihre Derivatisierungsprodukte gibt es eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Wässrige oder lösemittelbasierte Dispersionen der erfindungsgemäßen Produkte können als Rezepturkomponenten

25 in Auto-, Schuh-, Möbel- und Fußbodenpflegemitteln sowie für technische Dispersionen z. B. für Fassaden- und Schiffsanstriche, für die Textilverarbeitung oder zur Zitrusfruchtbeschichtung verwendet werden. Als vorteilhaft gegenüber bekannten Wachsen erweist sich die bessere Dispergierbarkeit in Wasser und polaren Lösungsmitteln. Die beim Auftragen der Dispersionen auf Oberflächen

30 resultierenden Beschichtungen weisen hohe Glanzwerte und erhöhte Gleitreibungskoeffizienten auf. Damit eignen sie sich z. B. als Rezepturkomponente in Pflegemitteln, um Glanz und Rutschfestigkeit zu erhöhen. Des Weiteren können die Produkte als Komponente in Heißschmelzklebmassen,

als Dispergiermittel für Pigment-Masterbatch-Zubereitungen zum Einfärben von Kunststoffen, als Additiv, z. B. als Gleitmitteladditiv bei der Kunststoffverarbeitung, als Haftvermittler in Verbundwerkstoffen z. B. aus Kunststoffen und Holz oder Kunststoffen und Glasfasern, als Kompatibilisierungsmittel in Blends aus
5 unterschiedlichen Kunststoffen oder als Haftvermittler bei der Innenbeschichtung von Getränke- und Lebensmitteldosen verwendet werden.

Beispiele:

10

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch auf konkret angegebene Ausführungsformen zu beschränken.

Beispiele 1 - 11

15

Modifizierung von Esterwachsen mit Maleinsäureanhydrid

500 g der in Tabelle 1 genannten Esterwachs-Rohstoffe wurden in einer mit
Rührwerk, Innenthermometer, Dosiervorrichtung und Destillationsbrücke
20 ausgestattet Glasapparatur unter Stickstoff-Überlagerung vorgelegt und aufgeschmolzen. In die Schmelze wurde bei einer Temperatur von 150 °C die angegebene Menge Maleinsäureanhydrid innerhalb von 3 Stunden zudosiert. Gleichzeitig wurden aus einem Tropftrichter 7,5 g Di-tert.-butylperoxid zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde noch 1 h bei 150 °C gerührt und anschließend nach
25 Anlegen von Vakuum (20 mbar) flüchtige Verbindungen sowie nicht umgesetztes Maleinsäureanhydrid abdestilliert.

Tabelle 1: Analytische Daten der eingesetzten Esterwache und deren Pfropfprodukte mit Maleinsäureanhydrid (MSA)

Beispiel	Eingesetztes Esterwachs					Einsatzmenge MSA					Produkt				
	Rohstoff	Säurezahl mg KOH/g	Verseifungszahl mg KOH/g	Tropfpunkt °C	Schmelzviskosität bei 90 °C mPa.s	Einsatzmenge MSA Gew.-%**	Säurezahl mg KOH/g	Pfropfausbeute*** mg KOH/g /Gew.-% MSA	Verseifungszahl mg KOH/g	Tropfpunkt °C	Schmelzviskosität bei 90 °C mPa.s	Gardnerfarbzahl			
1 (Erf.)	Raffiniertes Reisschalenwachs	8,1	88,2	78,2	17,3	9,0	54,8	5,19	152,1	78,1	127,6	9,8			
2 (Erf.)*	Raffiniertes Reisschalenwachs	8,1	88,2	78,2	17,3	9,0	54,9	5,20	150,4	79,1	130,0	9,3			
3 (Erf.)*	Raffiniertes Reisschalenwachs	8,1	88,2	78,2	17,3	9,0	55,0	5,21	149,3	78,7	112,3	8,6			
4 (Erf.)	Raffiniertes Reisschalenwachs	8,1	88,2	78,2	17,3	5,0	35,0	5,38	120,8	77,6	48,6	7,4			
5 (Erf.)	Raffiniertes Reisschalenwachs	8,1	88,2	78,2	17,3	13,0	74,0	5,07	173,2	78,4	282,0	11,2			
6 (Vgl.)	Licowax E	17,1	148,8	82,1	34,0	9,0	50,1	3,67	195,9	80,9	123,0	>18			
7 (Vgl.)	Carnauba T1 prime yellow	7,0	97,1	82,7	35,9	9,0	34,0	3,00	123,9	81,9	167,2	17,5			
8 (Vgl.)	Carnauba T3 light fatty grey	11,9	93,5	83,6	51,0	9,0	33,8	2,53	134,0	81,9	186,5	>18			
9 (Vgl.)	entharztes Zuckerrohrwachs	18,3	117,0	83,7	97,3	9,0	46,7	3,16	161,5	79,7	122,0	>18			
10 (Vgl.)	Rohes Zuckerrohrwachs	19,7	119,0	78,8	47,2	9,0	57,9	4,24	167,8	79,4	219,3	>18			
11 (Vgl.)	Sonnenblumenwachs	2,8	103,0	79,3	14,0	9,0	33,0	3,36	176,6	76,1	109,2	12,5			

* Beispiele 2 und 3 sind Wiederholungen von Beispiel 1 und dienen der Überprüfung der Reproduzierbarkeit; ** bezogen auf eingesetztes Wachs; *** ber. als Säurezahl Differenz Produkt/Edukt bezogen auf eingesetzte MSA-Menge (Δ SZ pro Gew.-% MSA).

Tabelle 1 zeigt die Kennzahlen verschiedener Esterwaxe und deren maleinierte Pfropfprodukte. Säure- und Verseifungszahlen steigen mit der Einsatzmenge an Maleinsäureanhydrid an. Die Pfropfausbeuten im Falle der erfindungsgemäßen Beispiele (Reisschalenwachs) sind deutlich höher im Vergleich mit den nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispielen. (Als Maßzahl für die Pfropfausbeute dient hier der Säurezahlanstieg pro Gew.-% eingesetztes Maleinsäureanhydrid.) Darüber hinaus sind die Produktfarben, gemessen als Gardner-Farbzahl, heller.

Beispiele 12, 13

10

Hydrolyse und Verseifung von Maleinsäureanhydrid-modifiziertem raffiniertem Reisschalenwachs mit Calciumhydroxid.

Beispiel 12:

15

In einem 2 l-Becherglas wurde 100 g pulverisiertes, mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes raffiniertes Reisschalenwachs (aus Beispiel 1) in eine 90 °C warme Dispersion von 19 g Calciumhydroxid in 510 ml dest. Wasser so eingestreut, dass die Temperatur der Mischung niemals unter 85 °C fiel. Nach Filtration und Trocknung bei 80 °C erhielt man das Produkt als gelbes Pulver mit einer Säurezahl von 32 mg KOH/g und einem Calciumgehalt von 7,8 Gew.-%.

20

Beispiel 13:

In einem 7 l-Metalltopf wurde 700 g pulverisiertes, mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes raffiniertes Reisschalenwachs (aus Beispiel 1) in eine 90 °C warme Dispersion von 266 g Calciumhydroxid in 5,0 l dest. Wasser so eingestreut, dass die Temperatur der Mischung niemals unter 85 °C fiel. Die Mischung ließ man unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen. Nach Filtration und Trocknung bei 80 °C erhielt man das Produkt als gelbes Pulver mit einer Säurezahl von 2,1 mg KOH/g und einem Calciumgehalt von 13,0 Gew.-%.

30

Beispiele 14 - 18

Herstellung von wässrigen anionischen Dispersionen.

5

Die Dispergierung erfolgte durch gemeinsames Aufschmelzen der in Tabelle 2 angegebenen Komponenten unter Rühren bei 120 °C, Zugabe von kochendem deionisiertem Wasser, 2-minütigem Nachrühren und schnellem Abkühlen (Wasserbad) der erhaltenen Dispersion auf Raumtemperatur.

10

Der Ölsäuregehalt der Dispersionen wurde an die Säurezahl der eingesetzten Wachse angepasst.

Es wurden der Feststoffgehalt und die Lichtdurchlässigkeit der Dispersionen

15

bestimmt.

Tabelle 2: Anionische Dispersionen

Komponente	Beispiel [Gew.-%]					
	14 (Vgl.)	15 (Erf.)	16 (Erf.)	17 (Erf.)	18 (Vgl.)	
Raffiniertes Reisschalenwachs	20,0					
Beispiel 4 (Raff. Reisschalenwachs, gefropft mit 5 % MSA)		20,0				
Beispiel 1 (Raff. Reisschalenwachs, gefropft mit 9 % MSA)			20,0			
Beispiel 5 (Raff. Reisschalenwachs, gefropft mit 13 % MSA)				20,0		
Beispiel 8 (Carnauba T3, gefropft mit 9 % MSA)						20,0
Ölsäure	6,7	3,9	1,6	-		4,1
Diethylaminoethanol	3,10	3,10	3,10	3,10		3,1
deion. Wasser heiß	70,20	73,00	75,30	75,9		72,80
Aussehen	milchig, viskos, grob-dispers	gelblich, leicht trüb	gelblich, opak	hellbraun, sehr feinteilig	dunkelbraun, trüb	
Lichtdurchlässigkeit nach 3 Wochen [%]	0,0	13,5	19,4	22,4		5,0

Die Lichtdurchlässigkeit ist ein Maßstab für die Feinteiligkeit der Dispersion. Feindisperse Wachsdispersionen sind stabiler und führen z. B. in Pflegemitteln zu erhöhter Glanzgabe.

Tabelle 3: Glanz und Gleitreibung der Selbstglanzdispersionen

Komponente	Zugrundeliegendes Wachs in der anionischen Dispersion	Beispiel [Gew.-%]			
		19 (Vgl.)	20 (Erf.)	21 (Erf.)	22 (Erf.)
Deion. Wasser		48,1	46,7	45,0	45,5
Tris-(2-butoxyethyl-)phosphat		1,8	1,8	1,8	1,8
EDG		2,6	2,6	2,6	2,6
Ammonia		0,1	0,1	0,1	0,1
Licomer M 55		35,8	35,8	35,8	35,8
Bsp. 14	Raffiniertes Reisschalenwachs	7,5			
Bsp. 15	Raff. Reisschalenwachs, gefropft mit 5 % MSA		8,8		
Bsp. 16	Raff. Reisschalenwachs, gefropft mit 9 % MSA			10,6	
Bsp. 17	Raff. Reisschalenwachs, gefropft mit 13 % MSA				10,0
Syncera LP 1476, 30 %ig		3,1	3,1	3,1	3,1
Genapol X-080		0,8	0,8	0,8	0,8
Silco FLW L-137		0,1	0,1	0,1	0,1
Saniprot 94-08		0,1	0,1	0,1	0,1
Glanz (schwarzes Papier)		56 GU	90 GU	89 GU	88 GU
Gleitreibungskoeffizient		0,54	0,60	0,65	0,71

Die Selbstglanzdispersionen wurden durch Abmischen der in Tab. 3 aufgeführten Komponenten hergestellt. Die Dispersionen wurden mit einem 24 µm-Rakel auf schwarzes Papier (Prüfkarte, Simex GmbH) aufgetragen. Nach dem Trocknen wurden Gleitreibungskoeffizienten und Glanz bestimmt. Die Gleitreibungskoeffizienten (und damit die Rutschfestigkeiten) der erfindungsgemäßen Produkte sind deutlich höher als beim unmodifizierten Reisschalenwachs; sie steigen mit dem Anteil an gepropftem Maleinsäureanhydrid-Gehalt an. Die Dispersionen der modifizierten Reisschalenwachse zeigen im Vergleich zum unmodifizierten Ausgangsmaterial einen verbesserten Glanz.

Beispiele 23, 24

Herstellung von wässrigen, nichtionischen Dispersionen der erfindungsgemäßen Wachse

Die Dispergierung erfolgte durch gemeinsames Aufschmelzen der in Tabelle 4 angegebenen Komponenten unter Rühren bei 120 °C, Zugabe von kochendem deionisiertem Wasser, 2-minütigem Nachrühren und schnellem Abkühlen (Wasserbad) der erhaltenen Dispersion auf Raumtemperatur.

Die Dispersionen wurden mit einem 24 µm-Rakel auf schwarzes Papier (Prüfkarte, Simex GmbH) aufgetragen. Nach dem Trocknen wurden der Glanz und die Gleitreibungskoeffizienten bestimmt.#

Tabelle 4: Nichtionische Dispersionen

Komponente	Beispiel [Gew.-%]	
	23 (Vgl.)	24 (Erf.)
Raffiniertes Reisschalenwachs	10,4	
Beispiel 1 (Raffiniertes Reisschalenwachs, gepropft mit 9 % MSA)		10,4
Wachseulgator 4106	3,0	3,0
deionisiertes Wasser	86,6	86,6

Aussehen	nicht disper- gierbar	hellbraun, sehr feinteilig
Glanz (schwarzes Papier)	-	65,7 GU
Gleitreibungskoeffizient	-	0,80

Die nichtionische Dispergierung von raffiniertem Reisschalenwachs nach der in Tabelle 4 angegebenen Rezeptur war nicht möglich. Die polar modifizierte Variante ließ sich gut dispergieren.

Beispiele 25 - 31

Herstellung von Heißschmelzklebmassen

Unter Verwendung der in Tabelle 5 aufgeführten Wachse wurden Heißschmelzklebmassen hergestellt. Hierzu wurden Mischungen von 15,0 g Engage 8407, 15,0 g Licocene PP 1502, 30,0 g Sukorez SU-90, 30,0 g Licowax PE 520 und 10,0 g des jeweiligen Prüfwaxes aufgeschmolzen und eine Stunde bei 170 °C gerührt.

Beispiel 25 beschreibt eine Standardrezeptur, die verbreitete Anwendung bei der Verklebung von Kartonverpackungen findet.

Beispiele 26 - 28 zeigen Beispiele, bei denen als Prüfwachse die erfindungsgemäßen Wachse eingesetzt wurden. Für die Vergleichsbeispiele 29-31 wurden nicht erfindungsgemäße modifizierte Esterwachse eingesetzt.

Zur Beurteilung der Eigenschaften wurden Zugfestigkeit, Offenzeit und Abbindezeit bestimmt.

Tabelle 5: Heißschmelzklebmassen

Beispiel	Eingesetztes Wachs	Schmelzviskosität bei 150 °C mPa.s	Zugscherfestigkeit Holz/Holz MPa	Offenzeit s	Abbindezeit s
25 (Vgl.)	Semi Hard Micro 75	3498	1,7	<2	2
26 (Erf.)	Beispiel 4 (Raff. Reisschalenwachs, gefropft mit 5 % MSA)	3374	2,5	8	2
27 (Erf.)	Beispiel 1 (Raff. Reisschalenwachs, gefropft mit 9 % MSA)	2771	2,5	7	2
28 (Erf.)	Beispiel 5 (Raff. Reisschalenwachs, gefropft mit 13 % MSA)	3525	3,2	<2	2
29 (Vgl.)	Beispiel 11 (entharztes Zuckerrohrwachs, gefropft mit 9 % MSA)	4653	1,9	<2	6
30 (Vgl.)	Beispiel 12 (rohes Zuckerrohrwachs, gefropft mit 9 % MSA)	4602	1,4	<2	2
31 (Vgl.)	Beispiel 9 (Carnauba T1, gefropft mit 9 % MSA)	3948	2,0	<2	2

Die erfindungsgemäßen Heißschmelzklebmassen zeigen höhere Zugscherfestigkeiten, was die Stabilität der Verklebungen verbessert. Höhere Offenzeiten haben insbesondere bei händischer Verklebung oder bei kurzzeitigem Maschinenstillstand den Vorteil, dass die Heißschmelzklebmasse nicht aushärtet, bevor die zu verklebenden Teile zusammengebracht werden können. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn gleichzeitig die Abbindezeit kurz bleibt.

Eingesetzte Rohstoffe:

10 „Raffiniertes Reisschalenwachs“ ist ein gebleichtes und aufgereinigtes Reisschalenwachs der Firma Shengtao mit folgenden Kenndaten:

Säurezahl:	8,1 mg KOH / g
Verseifungszahl:	88,2 mg KOH / g
Hydroxylzahl:	15,5 mg KOH / g
15 Tropfpunkt:	78,2 °C
Schmelzviskosität (100 °C):	17,3 mPa.s

„Licowax E“ ist ein mit Chromschwefelsäure oxidiertes und mit Ethylenglykol verestertes Montanwachs der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH mit folgenden Kenndaten:

Säurezahl:	18,0 mg KOH / g
Verseifungszahl:	148,8 mg KOH / g
Tropfpunkt:	82,1 °C
Schmelzviskosität (90 °C):	34,0 mPa.s

25

„Carnauba T1“ ist ein aus den Blättern der Carnaubapalme gewonnenes natürliches Esterwachs der Ter Hell & Co. GmbH („Carnaubawax T1 primeyellow“) mit den folgenden Kenndaten:

Säurezahl:	7,0 mg KOH / g
30 Verseifungszahl:	97,1 mg KOH / g
Tropfpunkt:	82,7 °C
Schmelzviskosität (90 °C):	35,9 mPa.s

„Carnauba T3“ ist ein aus den Blättern der Carnaubapalme gewonnenes natürliches Esterwachs der Ter Hell & Co. GmbH („Carnaubawax T3 light fatty grey“) mit den folgenden Kenndaten:

	Säurezahl:	11,9 mg KOH / g
5	Verseifungszahl:	93,5 mg KOH / g
	Tropfpunkt:	83,6 °C
	Schmelzviskosität (90 °C):	51,0 mPa.s

10 „Sonnenblumenwachs“ ist ein aus Sonnenblumenöl gewonnenes, aufgereinigtes Wachs der Lohia Brothers Private Ltd. (Sun flower wax Grade H A 1) mit den folgenden Kenndaten:

	Säurezahl:	2,8 mg KOH / g
	Verseifungszahl:	102,0 mg KOH / g
	Tropfpunkt:	79,3 °C
15	Schmelzviskosität (90 °C):	14,0 mPa.s

„Rohes Zuckerrohrwachs“ ist ein aus Zuckerrohrbagasse gewonnenes Wachs der Firma Deurex AG („Deurex X 50) mit folgenden Kenndaten:

	Säurezahl:	19,7 mg KOH / g
20	Verseifungszahl:	119,0 mg KOH / g
	Tropfpunkt:	78,8 °C
	Schmelzviskosität (90 °C)	47,2 mPa.s

25 „Entharztes Zuckerrohrwachs“ wurde durch Extraktion des „rohen Zuckerrohrwachses“ Deurex X 50 mit Dichlormethan wie folgt hergestellt. 200 g Deurex X 50 und 400 g Ethanol wurden vorgelegt und 1 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Mischung auf 50 °C abgekühlt und der Rührer ausgeschaltet. Die Ethanolphase wurde durch Filtration vom erstarrten Wachs getrennt. Das Wachs wurde mit 100 g Ethanol bei 45 °C gewaschen. Aus der

30 Ethanolphase erhielt man 11,0 g eines braunen Rückstandes („Harz“). Das Wachs wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt 183,5 g eines hellbraunen Wachses („Entharztes Zuckerrohrwachs) mit folgenden Kenndaten:

	Säurezahl:	18,3 mg KOH / g
--	------------	-----------------

Verseifungszahl: 117,0 mg KOH / g
Tropfpunkt: 83,7 °C
Schmelzviskosität (90 °C) 97,3 mPa.s

5 Licomer M 55 ist eine wässrige Styrol-Acrylat-Copolymer-Dispersion der Michelman, Inc.

Syncera LP 1476 ist eine wässrige Emulsion von LDPE und Paraffinwachs der Paramelt B.V.

10

Genapol X-080 ist ein Fettalkoholethoxylat der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

Silco FLW L-137 ist ein Verlaufsadditiv der Silcona GmbH & Co. KG.

15

Saniprot 94-08 ist ein antimikrobielles Additiv der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

20

Wachseulgator 4106 ist ein Fettalkoholethoxylat-Gemisch der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

Engage 8407 ist ein Ethylen/1-Octen-Copolymer der Firma Dow Chemical.

25

Licocene PP 1502 ist ein Metallocen-Polypropylenwachs der Firma Clariant Produkte (Deutschland) GmbH mit folgenden Kenndaten:

Erweichungspunkt: 86,0 °C
Schmelzviskosität (170 °C): 1760 mPa.s

30

Sukorez SU-90 ist ein hydriertes Dicyclopentadien-Harz der Firma Kolon Hydrocarbon Industries.

Licowax PE 520 ist ein Polyethylenwachs der Firma Clariant Produkte (Deutschland) GmbH mit folgenden Kenndaten:

Tropfpunkt: 119,2 °C
Schmelzviskosität (140 °C): 562 mPa.s

Semi hard micro 75 ist ein Paraffinwachs der Paramelt B.V. mit folgenden

5 Kenndaten:

Tropfpunkt: 75,0 °C

Bestimmung der chemischen und physikalischen Kenndaten:

10 Säurezahl:

Die Säurezahl wird nach DIN EN ISO 2114 bestimmt.

Verseifungszahl:

Die Verseifungszahl wird nach DIN EN ISO 3681 bestimmt.

15

Tropfpunkt:

Der Tropfpunkt wird nach DIN 51801/2 bestimmt.

Erweichungspunkt:

20 Der Erweichungspunkt wird nach ASTM D36 bestimmt.

Schmelzviskosität:

Die Schmelzviskosität wird nach DIN 53019 mit einem Rotationsviskosimeter wie folgt bestimmt:

25 Die zu untersuchende Wachsschmelze befindet sich in einem Ringspalt zwischen zwei coaxialen Zylindern, von denen der eine mit konstanter Drehzahl rotiert (Rotor), der andere ruht (Stator). Ermittelt wird das Drehmoment, das – bei vorgegebener Drehzahl – nötig ist, um den Reibungswiderstand der Flüssigkeit im Ringspalt zu überwinden. Aus den geometrischen Abmessungen des Systems
30 sowie den ermittelten Drehmoment- und Drehzahlwerten lassen sich die in der Flüssigkeit herrschende Schubspannung und das Geschwindigkeitsgefälle und damit die Viskosität berechnen.

Gardner-Farbzahl:

Die Gardner-Farbzahl wird nach ISO 4630-2 wie folgt bestimmt:

Das zu untersuchende Wachs wird in ein Reagenzglas (11 mm Durchmesser, Dr. Lange, Deutschland) und in einem Aluminiumblock erhitzt. Unmittelbar

- 5 nachdem eine klare Schmelze entstanden ist wird die Gardnerfarbzahl mit einem Lico® 500 Kolorimeter (Dr. Lange, Deutschland) bestimmt.

Calciumgehalt:

Die Bestimmung des Calciumgehalts erfolgt in Anlehnung an DGF-M-IV 4 (63)

- 10 („Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen“).

In einem 150 ml Becherglas werden 2,0 g der Wachsprobe in 60 ml einer Xylol / Ethanol-Mischung (10:1 [v/v]) gelöst. Die Lösung wird mit 0,5 M ethanolischer HCl-Lösung bis zum steilsten Gradienten titriert (Titrator DL 53, Mettler,

- 15 pH-Elektrode DGi113-SC). Die Berechnung des Calciumgehalts erfolgt nach der Formel:

$$\text{Ca \%[m/m]} = (V [\text{mL}] \times c [\text{mol / l}] \times M [\text{g / mol}] \times T \times 100\%) / W [\text{g}] \times 1000 \text{ ml} \times N$$

- 20 wobei

V für Verbrauch an HCl-Lösung

c für Konzentration der HCl-Lösung

M für Molekulargewicht von Calcium

T für Titer der HCl-Lösung

- 25 W für Gewicht der Wachsprobe

N für (Normalität des HCl im Vergleich zu Calcium-Ionen)

steht.

Feststoffgehalt:

- 30 Der Feststoffgehalt wird mit einem Halogen-Feuchtigkeitsmessgerät (HB43, Mettler Toledo) bestimmt.

Lichtdurchlässigkeit:

Die Wachsdispersion wird in eine Rundküvette (Durchmesser 11 mm) gefüllt und die Lichtdurchlässigkeit bei 20 °C mit einem Colorimeter (Lico 500 Colorimeter, Fa. Dr. Lange) bestimmt.

5

Glanz:

Der Glanz wird nach DIN EN ISO 2813 mit einem Reflektometer (micro-TRI-gloss von Byk Gardner) bei einem Messwinkel von 60° bestimmt. Das Messergebnis wird in der Einheit GU („Gloss Unit“) angegeben.

10

Gleitreibungskoeffizient:

Der Gleitreibungskoeffizient wird mit einem Friction-Peel Tester, Model 225-1, der Firma Thwing-Albert Instruments Company in Anlehnung an die ASTM-Methode D2534 ermittelt. Dazu wird ein mit der zu testenden Wachsdispersion

15 beschichtetes Papier auf das Analysengerät aufgebracht. Anschließend wird ein mit Leder bezogener Metallschlitten (349 g) auf die beschichtete Oberfläche aufgesetzt. Der Schlitten wird anschließend mit konstanter Geschwindigkeit (15 cm/min) über die beschichtete Papieroberfläche gezogen. Gemessen wird die für das Ziehen des Schlittens benötigte Kraft. Da der dynamische

20 Gleitreibungskoeffizient ermittelt wird, kann die Anfangskraft, die benötigt wird, um den Schlitten in Bewegung zu setzen, vernachlässigt werden.

Zugscherfestigkeit:

Die Zugscherfestigkeit wird nach DIN EN 1465 wie folgt bestimmt:

25 Auf einen Prüfkörper (Firma Rokoll GmbH, 100 x 20 x 0,5 mm, Holzprüfkörper Buche gedämpft, Oberfläche gehobelt) wird die aufgeschmolzene Heißschmelzklebmasse bei 170 °C flächig mit einem Spatel aufgetragen und mit einem zweiten, baugleichen Prüfkörper auf eine Überlappungslänge von 20 mm gefügt. Nach Abkühlung wird die Probe für 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert.

30 Anschließend wird die Zugscherfestigkeit bestimmt (Zugprüfmaschine Z010 der Firma Zwick/Roell; Zuggeschwindigkeit: 50 mm/min; Einspannlänge: 115 mm; Messlänge: 50 mm).

Offenzeit:

Die Bestimmung der Offenzeit erfolgt bei 170 °C anhand eines 500 µm gerakelten Schmelzfilms auf einer unbeschichteten Kartonoberfläche. Dazu werden im Sekundentakt Papierstreifen (1 × 5 cm) auf den sich abkühlenden Schmelzfilm
5 angedrückt. Nach vollständigem Aushärten des Schmelzklebstoffs werden die Papierstreifen abgezogen. Beim Ausbleiben eines vollständigen Faseraustrisses an der Klebestelle ist das Ende der Offenzeit erreicht.

Abbindezeit:

10 Zur Bestimmung der Abbindezeit wird eine Raupe der Heißschmelzklebemasse auf einen Papierstreifen (1,5 x 12 cm) aufgebracht und ein zweiter Papierstreifen überlappend aufgedrückt. Nach der vorgegebenen Zeit werden die Streifen auseinandergezogen. Lassen sich die Papiere ohne vollständigen Faserriss voneinander ablösen, so ist die Abbindezeit noch nicht erreicht und es wird ein
15 erneuter Versuch durchgeführt, bei der die Zeit bis zum Auseinanderziehen um 1 s erhöht wird. Kommt es zu vollständigem Faserriss, so ist die Abbindezeit erreicht.

Patentansprüche

1. Polar modifizierte Reisschalenwachse, erhältlich durch radikalische Pffropfung von unmodifiziertem Reisschalenwachses mit einem oder mehreren
5 Pffropfcomonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der α,β -ungesättigten ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren oder deren Derivaten.
2. Polar modifizierte Reisschalenwachse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Säurezahl von 2 bis 120 mg KOH/g, eine Schmelzviskosität, gemessen
10 bei 90 °C, von 20 bis 500 mPa.s und einen Tropfpunkt von 40 bis 90 °C.
3. Polar modifizierte Reisschalenwachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Pffropfcomonomeres Maleinsäureanhydrid eingesetzt wird.
15
4. Verfahren zur Herstellung von polar modifizierten Reisschalenwachsen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 3 ausgehend von raffiniertem Reisschalenwachs.
- 20 5. Derivatisierungsprodukte, erhältlich aus polar modifiziertem Reisschalenwachs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 4 durch Derivatisierung nach einem oder mehreren Verfahren ausgewählt aus der Gruppe Hydrolyse, Alkoholyse, Veresterung, Amidierung, Verseifung, Ethoxylierung, Anhydridbildung oder Decarboxylierung.
25
6. Verseifungsprodukte aus polar modifizierten Reisschalenwachsen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verseifung mit Metalloxiden, Metallhydroxiden oder Metallcarbonaten erfolgt.
- 30 7. Verwendung von polar modifizierten Reisschalenwachsen und/oder deren Derivatisierungsprodukten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 6 zur Herstellung von wässrigen Dispersionen.

8. Verwendung von polar modifizierten Reisschalenwachsen und/oder deren Derivatisierungsprodukten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 6 zur Herstellung von lösemittelbasierten Dispersionen.
- 5 9. Verwendung von polar modifizierten Reisschalenwachsen und/oder deren Derivatisierungsprodukten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 6 als Gleitmitteladditiv in Kunststoffen.
- 10 10. Verwendung von polar modifizierten Reisschalenwachsen und/oder deren Derivatisierungsprodukten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 6 als Dispergiermittel für Pigment-Masterbatch-Zubereitungen zum Einfärben von Kunststoffen.
- 15 11. Verwendung von polar modifizierten Reisschalenwachsen und/oder deren Derivatisierungsprodukten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 6 als Haftvermittler in Verbundwerkstoffen aus Kunststoffen und Holz oder Kunststoffen und Glasfasern.
- 20 12. Verwendung von polar modifizierten Reisschalenwachsen und/oder deren Derivatisierungsprodukten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 6 als Kompatibilisierungsmittel in Blends aus unterschiedlichen Kunststoffen.
- 25 13. Verwendung von polar modifizierten Reisschalenwachsen und/oder deren Derivatisierungsprodukten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 6 in Heißschmelzklebmassen.
14. Verwendung von polar modifizierten Reisschalenwachsen und/oder deren Derivatisierungsprodukten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 6 in lösemittelhaltigen Pasten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/066726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L91/06 C08F289/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 933 512 A (HEINTZELMAN WILLIAM J ET AL) 20 January 1976 (1976-01-20) column 20, line 56 - column 21, line 36; claim 1	1-14
T	----- SETIYO GUNAWAN ET AL: "Purification and identification of rice bran oil fatty acid steryl and wax esters", JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (JAOCS), vol. 83, no. 5, 1 May 2006 (2006-05-01), pages 449-456, XP055301197, DE ISSN: 0003-021X, DOI: 10.1007/s11746-006-1225-8 the whole document ----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 9 September 2016	Date of mailing of the international search report 16/09/2016
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer olde Scheper, Bernd
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/066726

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014/170346 A1 (ADAM GEORGIUS ABIDAL [AU]) 19 June 2014 (2014-06-19)	1-3,5
A	paragraphs [0020], [0035], [0046]; claims 1,20,21; examples 5,7 -----	4,6-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/066726

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3933512	A	20-01-1976	NONE

US 2014170346	A1	19-06-2014	US 2014170346 A1 19-06-2014
			WO 2014070154 A1 08-05-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L91/06 C08F289/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L C08F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 933 512 A (HEINTZELMAN WILLIAM J ET AL) 20. Januar 1976 (1976-01-20) Spalte 20, Zeile 56 - Spalte 21, Zeile 36; Anspruch 1	1-14
T	----- SETIYO GUNAWAN ET AL: "Purification and identification of rice bran oil fatty acid steryl and wax esters", JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (JAOCS), Bd. 83, Nr. 5, 1. Mai 2006 (2006-05-01), Seiten 449-456, XP055301197, DE ISSN: 0003-021X, DOI: 10.1007/s11746-006-1225-8 das ganze Dokument ----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
9. September 2016	16/09/2016	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter olde Scheper, Bernd	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2014/170346 A1 (ADAM GEORGIUS ABIDAL [AU]) 19. Juni 2014 (2014-06-19)	1-3,5
A	Absätze [0020], [0035], [0046]; Ansprüche 1,20,21; Beispiele 5,7 -----	4,6-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/066726

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3933512	A	20-01-1976	KEINE

US 2014170346	A1	19-06-2014	US 2014170346 A1 19-06-2014
			WO 2014070154 A1 08-05-2014
