



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 22 957 T2** 2004.08.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 911 361 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 22 957.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 117 006.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **08.09.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.04.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.08.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08L 3/08**

**C08J 3/24, C08F 8/14**

(30) Unionspriorität:

**958468                      27.10.1997                      US**

(73) Patentinhaber:

**National Starch and Chemical Investment Holding  
Corp., Wilmington, Del., US**

(74) Vertreter:

**Meissner, Bolte & Partner GbR, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**CH, DE, FR, GB, LI**

(72) Erfinder:

**Lee, Sharon P., Edison, New Jersey 08817, US;  
Pauls, Steven P. Sr., Old Bridge, New Jersey  
08857, US; Solarek, Daniel B., Belle Mead, New  
Jersey 08502, US**

(54) Bezeichnung: **Hitzehärtbare Polysaccharide**

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 eingelegt, 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 hitzehärtbare Systeme auf Basis von Polysacchariden und deren Verwendung zum Ersatz von formaldehydbasierten vernetzten Systemen.

[0002] Synthetische Polymere werden in einer großen Zahl von Verwendungen eingesetzt. In vielen Verwendungen sind diese synthetischen Polymere vernetzt, um die erforderlichen Leistungseigenschaften zu erreichen. Für mehr als sechzig (60) Jahre wurde für eine große Klasse kommerziell wichtiger hitzehärtbarer Polymere von formaldehydbasierten Vernetzungsmitteln Gebrauch gemacht. Solche Vernetzungsmittel auf der Basis von Formaldehyd stellen traditionell einen wirksamen und kostengünstigen Weg zum Härten einer großen Vielzahl von Materialien dar. Beispiele für formaldehydbasierte Vernetzungsmittel schließen Melamin-Formaldehyd, Harnstoff-Formaldehyd, Phenol-Formaldehyd und Acrylamid-Formaldehyd Addukte ein. Mit wachsenden Bedenken hinsichtlich Toxizität und Ökologie hat eine fortschreitende Suche nach einem Ersatz für formaldehydbasierte Vernetzungssysteme stattgefunden. Diese alternativen Systeme haben jedoch unter signifikanten Defiziten gelitten, einschließlich schwacher und langsamer Aushärtung, was es erforderlich macht, daß die Endbenutzer ihre kommerziellen Hochgeschwindigkeitsaufbringungsgeräte ändern, sowie Emission von toxischen Komponenten oder flüchtigen organischen Verbindungen außer Formaldehyd.

[0003] Eine besonders attraktive Vernetzungsreaktion involviert die Veresterung eines Carbonsäure-funktionalisierten Polymers mit einem hydroxyfunktionalisierten Molekül. Dies ist eine attraktive Reaktion, da Wasser das einzige Produkt der Vernetzungsreaktion darstellt. In EP 583 086 A1 werden z. B. niedermolekulare Polyol- oder Alkanolaminvernetzer als Vernetzer für Carboxyl-funktionalisierte Polymere genannt. Die effiziente Durchführung dieser Reaktion ist jedoch schwierig, da sie unter üblichen Zeit- und Temperaturbedingungen der Aushärtung langsam ist.

[0004] Auch außerhalb dieser Untersuchungen im Bereich von nicht-Formaldehydvernetzungsmitteln sind Pfpf-Copolymere von Stärke und Acrylsäure in der Literatur beschrieben worden. Pfpfcopolymere von Stärke und Acrylsäure sind als wasserabsorbierende Mittel verwendet worden. Stärkestabilisierte Binderzusammensetzungen, die von Stärkehydrolysaten mit niedrigem Molekulargewicht abgeleitete Stärke-Polymerpfpfungen enthalten, sind auch bereits beschrieben worden.

[0005] US-A-5 621 026 betrifft Gasbarrierenfilme, die aus einer Mischung gebildet werden, die Poly(meth)acrylsäure und Saccharide wie Stärke enthalten. Die Filme sind in Wasser unlöslich. Das Poly(meth)acrylsäurepolymer hat ein zahlengemittelter Molekulargewicht, das in den Bereich von 2000 bis 250000 fällt. Beispiele für in diesem Dokument beschriebene modifizierte Stärke schließen Dextrin und Stärkesuccinat ein. Die Mischung wird nach einem Verfahren hergestellt, in dem beide Komponenten in Wasser gelöst sind. Die wäßrige Lösung wird auf einen Träger wie eine Glasplatte gegossen und getrocknet. Die Hitzebehandlung wird nach der Filmbildung durchgeführt. Gemäß diesem Dokument erhaltene Filme sind, soweit sie getrocknet und erhitzt sind, selbsttragend.

[0006] Um der Notwendigkeit nach formaldehydfreien Vernetzungssystemen nachzugehen, haben wir überraschend gefunden, daß ausgewählte Polysaccharide in Kombination mit ausgewählten Polycarbonsäurepolymeren ein sicheres und leicht anzuwendendes Vernetzungssystem darstellen, wie unten beschrieben.

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft polysaccharidbasierte Vernetzungssysteme, die im wesentlichen frei von Formaldehyd sind und Zusammensetzungen, die solche Systeme einsetzen.

[0008] Die Zusammensetzungen umfassen a) ein Substrat; und b) einen Binder, umfassend ein polycarboxyliertes Polymer mit mindestens zwei Carbonsäure-funktionalen Gruppen und einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von mindestens 1000, und ein Polysaccharidmolekül, vorliegend in einer Menge, die zum Erhalten von vernetzten Zusammensetzungen wirksam ist, was bedeutet, daß das Verhältnis der in den polycarboxylierten Polymeren enthaltenen Summe der Gesamtzahl an Äquivalenten der Carbonsäure-funktionalen Gruppen zu der Gesamtzahl an Äquivalenten der in dem Polysaccharid enthaltenen Hydroxylgruppen im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 20 liegt, wobei das Polysaccharid ein gewichtsgemittelter Molekulargewicht von mindestens 10000 aufweist.

[0009] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen umfassen ein polycarboxyliertes Polymer, einschließlich Polymere oder Oligomere, mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von mindestens 1000, vorzugsweise 10000 oder mehr. Das eigentliche Molekulargewicht des Polymers ist in bezug auf die Verwendung des erfindungsgemäßen Vernetzungssystems kein limitierender Faktor, außer daß es mindestens 1000 betragen muss.

[0010] Das polycarboxylierte Polymer muss mindestens zwei Carbonsäuregruppen enthalten. Beispielhafte polycarboxylierte Polymere, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen ohne Einschränkung Poly(acrylsäure), Carbonsäure-funktionalisierte Polyester und Carbonsäure-funktionalisierte Polyurethane ein. Ebenfalls eingeschlossen sind Carbonsäuregruppen enthaltende Polymere, hergestellt aus Monomeren wie Ethylen (E), Vinylacetat (VA), (Meth)acrylsäure (M)AA, die C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester von (Meth)acrylsäure, Maleinsäureanhydrid (MANh), Maleinsäure, Itaconsäure (IA), Crotonsäure (CA),  $\beta$ -Carboxyethylacrylat (BCEA), Butadien und Styrol (STY). (Meth)acrylsäure wird hierin verwendet, um sowohl Acryl als auch Me-

thacrylsäuren und Ester davon zu bezeichnen. Beispielhafte Copolymere schließen Ethylen/Vinylacetat/-Acrylsäure Copolymere, Vinylacetat/Acrylsäure Copolymere, Acrylsäure/Maleinsäure Copolymere, Vinylacetat/Acrylsäure/-Maleinsäureanhydrid Copolymere, Ethylen/Acrylsäure Copolymere, Ethylen/Methacrylsäure Copolymere, Ethylen/Vinylacetat/Acrylsäure/Maleinsäureanhydrid Copolymere, Vinylacetat/Maleinsäureanhydrid Copolymere, Ethylen/Vinylacetat/Maleinsäureanhydrid Copolymere, Methylmethacrylat/Butylacrylat/Acrylsäure Copolymere, Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Acrylsäure Copolymere, Methylmethacrylat/Butylacrylat/Itaconsäure Copolymere, Butylacrylat/Acrylsäure Copolymere, Butylacrylat/BCEA-Copolymere, Ethylacrylat/Acrylsäure Copolymere, 2-Ethylhexylacrylat/Acrylsäure Copolymere, Methylmethacrylat/Ethyl(meth)acrylate/Itaconsäure Copolymere, Styrol (Meth)acrylsäure Copolymere, Styrol/Maleinsäureanhydrid Copolymere, Styrol/(Meth)acrylsäure/Maleinsäureanhydrid Copolymer, Styrol/Itaconsäure Copolymere und Styrol/Butadien Copolymere ein. Zusätzlich können Anhydridgruppen umfassende Polymere bei der Herstellung von Poly(acrylsäure) in situ erzeugt werden. Diese Beispiele sind nicht eingrenzend und die erfindungsgemäßen Polysaccharide können in Kombination mit nahezu jedem polycarboxylierten Polymer verwendet werden, das mindestens zwei Carbonsäure-funktionelle Gruppen umfaßt.

[0011] Die erfindungsgemäßen Polysaccharide werden von natürlichen Produkten abgeleitet, einschließlich pflanzlichen, tierischen und mikrobiellen Quellen. Beispiele für die Polysaccharide schließen Stärke, Zellulose, Gummi wie Guar und Xanthan, Alginate, Pectin und Gellan ein. Polysaccharidstärken schließen Mais oder Getreide, Wachsmais, Hochamylosemais, Kartoffel, Tapioca und Weizenstärke ein. Andere Stärken schließen Varietäten von Reis, Wachseise, Erbse, Sago, Hafer, Gerste, Roggen, Amaranth, Süßkartoffel und Hybridstärken ein, die durch konventionelles Pflanzenzüchten erhältlich sind, z. B. Hybrid-Hochamylose Stärken mit einem Amylosegehalt von 40% oder mehr, wie Hochamylose Maisstärke. Verwendbar sind auch genetisch veränderte Stärken wie Hochamylose-Kartoffeln und Kartoffelamylpectinstärken.

[0012] Die Polysaccharide können modifiziert und derivatisiert sein, z. B. durch Veretherung, Veresterung, Säurehydrolyse, Dextrinisierung, Oxidation oder Enzymbehandlung (z. B. mit  $\alpha$ -Amylase,  $\beta$ -Amylase, Pullulanase, Isoamylase oder Glucoamylase).

[0013] Das erfindungsgemäße Polysaccharid hat ein gewichtgemitteltes Molekulargewicht von mindestens 10000 und vorzugsweise 100000 oder mehr.

[0014] In bestimmten Ausführungsformen der Erfindung kann das polycarboxylierte Polymer in situ aus Ausgangsmolekülen hergestellt werden, die nicht mindestens zwei Carboxyl-funktionelle Gruppen umfassen. Wenn die Ausgangsmoleküle und die Polysaccharide unter bestimmten Bedingungen kombiniert werden, die zum Erzeugen der Vernetzung wirksam sind, werden funktionelle Gruppen so erzeugt, daß die Moleküle mindestens zwei Carboxylgruppen umfassen. Die funktionellen Gruppen können in situ durch Erhitzen des Systems oder durch chemische Reaktion mit den Ausgangsmolekülen erzeugt werden. Zum Beispiel sind säurekatalysierte Hydrolyse von Acrylalkylestern wie Methyl oder t-Butyl sehr geeignet zum Erzeugen von Carbonsäuren. Andere Mechanismen zum Erzeugen von funktionellen Gruppen in situ sind für den Fachmann schnell erkennbar, sobald die hier enthaltene Lehre zur Verfügung steht.

[0015] Das polycarboxylierte Polymer und das Polysaccharid des Vernetzungssystems liegt in solchen relativen Mengen vor, daß das Verhältnis der Gesamtzahl der in den polycarboxylierten Polymeren enthaltenen Äquivalente an carboxylfunktionellen Gruppen zu der Gesamtzahl an den Polysaccharid enthaltenen Hydroxylgruppen im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 20 liegt.

[0016] In bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung können Lewissäure und Lewisbasekatalysatoren in Kombination mit dem Vernetzungssystem verwendet werden, um die Vernetzung weiter zu verstärken. Solche Katalysatoren schließen im allgemeinen Tone, Siliziumdioxid, einschließlich, ohne Limitierung, kolloidale Siliziumdioxid, organische Amine, quaternäre Amine, Metalloxide, Metallsulfate, Metallchloride, Harnstoffsulfate, Harnstoffchloride und silikatbasierte Katalysatoren ein. Phosphor enthaltende Katalysatoren können in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, einschließlich, ohne darauf beschränkt zu sein, Alkalimetallhypophosphitsalze, Alkalimetallphosphite, Alkalimetallpolyphosphate, Alkalimetalldihydrogenphosphate, Polyphosphorsäure und Alkylphosphinsäuren. Solche Katalysatoren werden, wenn sie verwendet werden, als Maximalmengen in unterstöchiometrischen Mengen und als Minimalmengen in Mengen verwendet, die zum Bewirken oder Verbessern der Vernetzung wirksam sind, im Vergleich zu nicht katalysierten, vernetzten Zusammensetzungen.

[0017] Zusätzlich zum Polysaccharid und zum polycarboxylierten Polymer des Vernetzungssystems kann ein niedermolekulares Polyol oder Alkanolamin verwendet werden. Mit dem Begriff "niedermolekular" ist ein nicht polymeres Material von niederem Molekulargewicht und insbesondere von einem Molekulargewicht von weniger als 1000 gemeint. Überraschenderweise ist gefunden worden, daß die Zugabe des niedermolekularen Polyols oder Alkanolamins zu signifikant vorteilhaften Vernetzungseffekten führt, so daß der Grad der Vernetzung den überstieg, der entweder mit der Kombination von Polysaccharid und polycarboxyliertem Polymer oder der Kombination von niedermolekularem Polyol und polycarboxyliertem Polymer erreicht wurde.

[0018] Das niedermolekulare Polyol oder Alkanolamin muss mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten, die entweder Hydroxyl oder Amingruppen sind, wobei mindestens eine ein Hydroxyl ist. Das heißt, daß die bei-

den funktionellen Gruppen beide Hydroxyl sein können oder eine ein Hydroxyl und die andere eine Amingruppe.

[0019] Das Alkanolamin umfaßt einen Aminstickstoff, eins bis sechs Hydroxylgruppen und zwei bis vier Kohlenstoffatome zwischen jedem Aminstickstoff und jeder Hydroxylgruppe. Vorzugsweise umfaßt das Alkanolamin eine Amingruppe und mindestens ein  $C_2$ - $C_4$ -Alkanol. Vorzugsweise umfaßt das Alkanolamin zwei bis vier Hydroxylgruppen. Der Begriff "Aminstickstoff" wird hierin verwendet, um ein Stickstoffatom einer Amingruppe zu bezeichnen.

[0020] Das niedermolekulare Polyol, das verwendet werden kann, enthält mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Menge an niedermolekularem Polyol oder Alkanolamin, das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet werden kann, kann zwischen 0 bis 1000 Gew.-% variieren, bezogen auf das Gewicht des Polysaccharids.

[0021] Beispielhafte niedermolekulare Polyole oder Alkanolamine schließen, ohne darauf begrenzt zu sein, ein: Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methyl-diethanolamin, Ethyl-diethanolamin, Phenyl-diethanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin, Di-sec-butanolamin, Tri-sec-butanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminoäthan, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, Dimethylethanolamin, Aminoethyl-ethanolamin, Butylethanolamin, Phenylethylethanolamin, 2-Amino-1-Butanol, bis(Hydroxyethyladipamid), bis(Hydroxyethyl)harnstoff, Ethylenglycol, Glycerin, Pentaerythritol, Trimethylolpropan, Sorbitol, Saccharose, Glucose, Resorcinol, Catechol, Pyrogallol und 1,4-Cyclohexandiol.

[0022] In Verfahren zum Vernetzen der polycarboxylierten Polymere mit den Polysacchariden, werden das Polysaccharid und das polycarboxylierte Polymer unter Bedingungen kombiniert, die zum Induzieren der Vernetzung des polycarboxylierten Polymers wirksam sind. Solche Bedingungen erlauben das Entfernen von Wasser aus dem System, wodurch die Vernetzung bewirkt wird. Diese Bedingungen können durch Anpassen der Temperatur oder des Druckes eingestellt werden. Zum Beispiel ist es vorteilhaft, die Zusammensetzung bei Temperaturen um 100°C auszuhärten, vorzugsweise mehr als 100°C, um Wasser aus dem System herauszutreiben. Es ist nämlich eine der Vorteile der erfindungsgemäßen Vernetzungssysteme, daß sie bei erhöhten Temperaturen stabil sind und daher in Systemen besonders gut arbeiten, die bei Temperaturen von mehr als 100°C ausgehärtet werden müssen. Im Gegensatz dazu zeigen niedermolekulare Saccharide eine Tendenz, bei erhöhten Temperaturen einer Zersetzung und einer Verfärbung zu unterliegen. Das Aushärten kann bei Drucken auftreten, bei denen Wasser aus dem System entfernt wird, z. B. bei niederen Drucken oder Vakuum. Sowohl die Temperatur als auch der Druck können so eingestellt werden, daß das Wasser aus dem System entfernt wird. Zusätzlich kann die Vernetzung durch chemische Reaktion bewirkt werden, z. B. können wie hierin oben beschrieben, polycarboxylierte Polymere unter bestimmten Bedingungen in situ erzeugt werden. Ob die Vernetzung nun durch Erhitzen oder chemische Reaktion induziert wird, die Bedingungen müssen wirksam sein, um das Wasser aus dem System zu entfernen, wodurch die Vernetzung induziert wird.

[0023] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können zur Herstellung einer Reihe von Zusammensetzungen und Produktionsartikeln verwendet werden, und können auf polymere natürliche Substrate aufgebracht werden, wie gewebte oder nicht gewebte Zellulose, Holz, Leder, Papier, Baumwolle, Wolle, Rayon und Seide, und polymere synthetische Substrate, wie Polyolefin, Polyester, Polyamid, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid und Polyimid. Andere Substrate, auf die die Zusammensetzungen aufgebracht werden können, schließen Glas, Metall und Kompositsubstrate, wie Sand, Keramik, Gießereisand und Gußformen ein. Die Zusammensetzungen können zur Herstellung von Beschichtungen verwendet werden, wie Beschichtungen im Automobilbereich, Pulverbeschichtungen, adhäsive Beschichtungen, Tinten und Anstrichmitteln. Die Zusammensetzungen können auch als Bindemittel oder Appreturmittel zur Herstellung von z. B. Glas oder Zellulosefasern, Papierfließprodukten, Fiberglas-, Isolierungen oder -Battings, Glasfaserrovings und gegossenen Glasfaserartikeln verwendet werden. Die Zusammensetzungen können auch als Bindemittel in gewebten und nicht-gewebten Textilien und als Rückbeschichtungen in Teppichen und anderen Textilien verwendet werden. Die Zusammensetzungen können weiterhin als Imprägniermittel bei der Herstellung von Laminaten, Schäumen und Mastizes und als Kleber für die oben genannten natürlichen und synthetischen Substrate verwendet werden.

[0024] Repräsentative erfindungsgemäße Vernetzungssysteme sind unten aufgezählt.

[0025] Verfahren zum Bestimmen des Ausmaßes der Vernetzung durch Messen der prozentualen Unlöslichkeit in Wasser (Umgebungsbedingungen)

1. Kombiniere das Polysaccharid und das polycarboxylierte Polymer in spezifizierten Mengen, bezogen auf die Äquivalentgewichte.
2. Gieße den Film in Petrischalen und lasse über Nacht unter Umgebungsbedingungen trocknen.
3. Schneide etwas 1 g Stücke Film und wiege sie genau aus.
4. Fülle den Film in ausgewogene 1-Unzen-Glasbehälter und trockne gemäß dem spezifizierten Zeit/Temperaturplan. Wiege den Film erneut.
5. Fülle den Behälter mit Wasser (oder einem anderen Lösungsmittel). Verschließe den Behälter und lagere über Nacht unter Umgebungsbedingungen.

6. Filtere die Probe durch ein ausgewogenes 200 Mesh-Sieb aus rostfreiem Stahl.
7. Trockne die Probe bis zur Gewichtskonstanz. Wäge erneut zur Bestimmung des Endgewichts.
8. Berechne den Prozentsatz an unlöslichen Bestandteilen.

[0026]

% unlösliche Bestandteile = Gewicht der getrockneten Probe/ Gewicht der ausgehärteten Probe × 100%

[0027] Verfahren zum Bestimmen des Ausmaßes der Vernetzung durch Messung des Prozentsatzes an unlöslichen Bestandteilen in Wasser (Rückflußbedingungen)

1. Stelle eine Zusammensetzung mit 25% Feststoffgehalt her.
2. Tare einen 250 ml Kolben unter Verwendung einer vierstelligen analytischen Waage aus. Das Taragewicht wird festgehalten.
3. Gebe 5 bis 6 g Material in den Kolben und bestimme das Gewicht.
4. Platziere unverschlossen über Nacht in einem 120°F Ofen.
5. Verschließe beim Herausnehmen, laß abkühlen und bestimme das Gewicht. Berechne den prozentualen Feststoffgehalt.
6. Entstöple den Kolben zum Aushärten. Aushärtungsablauf: 10 min bei 150°C.
7. Verstöple beim Entfernen, laß abkühlen und halte das Gewicht fest. Kalkuliere den prozentualen Feststoffgehalt.
8. Pipetiere 100 ml entionisiertes Wasser in den Kolben.
9. Setze einen Kühler auf den Kolben auf und lasse 2 Stunden unter Rückfluß kochen, unter Verwendung einer Heizplatte.
10. Nach dem Abkühlen filtriere die Lösungen durch Ahlstrom 617 Grad Filterpapier in einen 125 ml Kolben.
11. Stelle das Gewicht von Aluminiumtaras unter Verwendung einer vierstelligen analytischen Waage fest, zwei für jede Probe.
12. Pipetiere 10 ml jeder Lösung in die Wägeschälchen.
13. Trockne über Nacht bei 140°F.
14. Wiege die Schälchen erneut und berechne den prozentualen Anteil der unlöslichen Bestandteile.

[0028]

Prozentualer Anteil der unlöslichen Bestandteile =  $(1 - [\text{Gewicht des Rückstands} \times 10]) / \text{Gewicht des ausgehärteten Films} \times 100\%$

[0029] Gemäß dem obigen Verfahren ist festzuhalten, daß der prozentuale Anteil an unlöslichen Bestandteilen den relativen Grad der Vernetzung der Zusammensetzung anzeigt, wobei größere Anteile an unlöslichen Bestandteilen einen größeren Grad der Vernetzung bedeutet.

[0030] Die folgenden Tabellen zeigen Vernetzungsdaten für erfindungsgemäße Zusammensetzungen und für Vergleichszusammensetzungen. Alle Teile oder Prozentzahlen beziehen sich auf das Gewicht und alle Grade auf Celsius, wenn nicht anders angegeben. Die Molekulargewichte sind gewichtsgemittelt. In diesen Beispielen ist die prozentuale Wasserunlöslichkeit ein Maß für den Grad oder die Menge an Vernetzung. Ein größerer Anteil an unlöslichen Bestandteilen zeigt einen stärkeren Vernetzungsgrad an, wobei etwa 50% oder mehr allgemein als für ein hitzeaushärtbares System vorteilhafter aufgefaßt wird. Bei Annäherung an 100% unlösliche Bestandteile wird ein hoher Grad der Vernetzung und der Wasserfestigkeit erreicht, was diese Zusammensetzungen in hitzehärtbaren Systemen für verschiedene Anwendungen geeignet macht.

Tabelle 1

Verschiedene Typen von Stärke mit Poly(Acrylsäure) mit niederem Molekulargewicht

Polysaccharide	prozentuale Wasserunlöslichkeit
Amioca, 3% OSA-modifiziert, 54 Wasserfluidität (MW = $64 \times 10^6$ )	99
Amioca, 3% OSA-modifiziert, 85 Wasserfluidität (MW = $1 \times 10^6$ )	99
Enzym-konvertierte Stärke, 10 DE <sup>1</sup>	89
Maltodextrin, 3% OSA, 2–5 DE <sup>1</sup>	91
Pyrodextrin, 95 Wasserfluidität <sup>1</sup>	86

<sup>1</sup>Molekulargewicht dieser Materialien liegt zwischen etwa 10 bis  $100 \times 10^3$ 

[0031] Amioca ist eine Wachsmaisstärke

OSA    Octenylbernsteinsäureanhydrid  
DE    Dextroseäquivalente

Polycarboxyliertes Polymer: 5000 MW Poly(arcylsäure)

Aushärtung: 200°C; 10 Minuten

Carboxyl/Hydroxylverhältnis: 0,25

Tabelle 2

Verschiedene Typen von Stärke mit Poly(Acrylsäure) mittleren Molekulargewichts

Polysaccharide	prozentuale Wasserunlöslichkeit
Amioca, 9% hydroxypropyliert, 35 Wasserfluidität (MW > $100 \times 10^6$ )	98
Amioca, 3% OSA-modifiziert, 54 Wasserfluidität (130°C, 10 Minuten) (MW = $64 \times 10^6$ )	95 (89)
Amioca, 3% OSA-modifiziert, 85 Wasserfluidität (MW = $1 \times 10^6$ )	100
Enzym-konvertierte Stärke, 10 DE <sup>1</sup>	80
Maltodextrin, 3% OSA, 2–5 DE <sup>1</sup>	80
Pyrodextrin, 95 Wasserfluidität	70

<sup>1</sup>Molekulargewicht dieser Materialien liegt zwischen etwa 10 bis  $100 \times 10^3$ 

[0032] Amioca ist eine Wachsmaisstärke

OSA    Octenylbernsteinsäureanhydrid  
DE    Dextroseäquivalente

Polycarboxyliertes Polymer: 60000 MW Poly(arcylsäure)

Aushärtung: 200°C; 10 Minuten

Carboxyl/Hydroxylverhältnis: 0,25

Tabelle 3

Verschiedene Typen von Stärke mit Poly(acrylsäure) hohen Molekulargewichts

Polysaccharide	prozentuale Wasserunlöslichkeit
Amioca, 9% hydroxypropyliert, 35 Wasserfluidität (MW > $100 \times 10^6$ )	82
Amioca, 3% OSA-modifiziert, 54 Wasserfluidität (MW = $64 \times 10^6$ )	98
Amioca, 3% OSA-modifiziert, 85 Wasserfluidität WM = $1 \times 10^6$	99
Enzym-konvertierte Stärke, 10 DE <sup>1</sup>	74
Maltodextrin, 3% OSA, 2–5 DE <sup>1</sup>	85
Pyrodextrin, 95 Wasserfluidität <sup>1</sup>	70

<sup>1</sup>das Molekulargewicht dieser Materialien liegt zwischen etwa 10 bis  $100 \times 10^3$ 

[0033] Amioca ist eine Wachsmaisstärke

OSA    Octenylbernsteinsäureanhydrid  
DE    Dextroseäquivalente

Polycarboxyliertes Polymer: 100000 MW Poly(acrylsäure)

Aushärtung: 200°C; 10 Minuten

Carboxyl/Hydroxylverhältnis: 0,25

Tabelle 4

Vernetzungssysteme auf Glasmedien

Vernetzungssysteme	Trockenreißfestigkeit (lb)
Poly(acrylsäure)/ Amioca 75/25 Gew.-%	11,9
Poly(acrylsäure)/ Amioca 25/75 Gew.-%	9,7
Polysaccharid	Amioca ist Wachsmaisstärke, 3% OSA (Octenylbernsteinsäureanhydrid)-modifiziert 54 Wasserfluidität MW = $64 \times 10^6$
Polycarboxyliertes Polymer	60000 MW Poly(Acrylsäure)
Aushärtungsverfahren:	10 Minuten @ 200°C
Substrat:	Whatman GF/B Glasfilterpapier
Verfahren:	Instron-Reißfestigkeitstester, Maximalbelastung bei Riß, 1 × 4,5" Probe
Aufnahme:	20%

[0034] Die oben genannten Zusammensetzungen zeigen bei Sättigung auf Glas gute Reißfestigkeit von 10 oder mehr.

Tabelle 5

Vernetzung von Poly(Acrylsäure) niederen Molekulargewichts mit Stärke gegenüber niedermolekularen Substanzen

<u>Carboxyliertes</u> <u>Material</u>	<u>Saccharid</u>	<u>Prozentuale</u> <u>Wasserunlöslich-</u> <u>keit</u>
Poly(acrylsäure) 5000 MW	Amioca, 3% OSA-modifiziert 54 Wasserfluidität MW = $64 \times 10^6$	88
Trimellitsäure MW < 300	Amioca, 3% OSA-modifiziert 54 Wasserfluidität MW = $64 \times 10^6$	20
Poly(acrylsäure) 5000 MW	Lactose MW < 500	
Poly(acrylsäure) 5000 MW	Sacharose MW < 500	0

Trimellitsäure, 99% erhalten von Aldrich Chemical Company

Amioca ist eine Wachsmaisstärke

OSA = Octenylbernsteinsäureanhydrid

Aushärtung: 150°C; 10 Minuten

Carboxyl/Hydroxyl-Verhältnis: 0,25

### Patentansprüche

1. Zusammensetzung, umfassend a) ein Substrat und b) einen Binder, umfassend ein polycarboxyliertes Polymer, umfassend mindestens zwei Carbonsäure-funktionale Gruppen und mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von mindestens 1.000 und ein Polysaccharidmolekül, das in Mengen vorliegt, die wirksam sind, um vernetzte Zusammensetzungen zu ergeben, was bedeutet, dass das Verhältnis der in den polycarboxylierten Polymeren enthaltenen Summe der Gesamtzahl an Äquivalenten der Carbonsäure-funktionalen Gruppen zu der Gesamtzahl an Äquivalenten der in dem Polysaccharid enthaltenen Hydroxylgruppen im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 20 liegt, wobei das Polysaccharid ein gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von mindestens 10.000 aufweist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polysaccharid aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Stärke, Cellulose, Gummis, Alginaten, Pektin, Gellan und Modifikationen oder Derivaten davon besteht.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das Molekulargewicht des polycarboxylierten Polymers 10.000 oder mehr ist und das Molekulargewicht des Polysaccharids 100.000 oder mehr ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die darüber hinaus eine wirksame katalytische Menge einer Lewis-Säure, Lewis-Base oder eines phosphorhaltigen Katalysators umfasst.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die darüber hinaus etwa 0 bis 1.000 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polysaccharids, eines niedermolekularen Polyols oder Alkanolamins umfasst, das mindestens zwei Gruppen enthält, die entweder Hydroxyl- oder Amingruppen sind, wobei mindestens eine ein Hydroxyl ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die darüber hinaus von 0 bis 1.000 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polysaccharids, eines niedermolekularen Polyols oder Alkanolamins umfasst, das mindestens zwei Gruppen enthält, die entweder Hydroxyl- oder Amingruppen sind, wobei mindestens eine ein Hydroxyl ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das Molekulargewicht des polycarboxylierten Polymers 10.000 oder mehr ist, und das Molekulargewicht des Polysaccharids 100.000 oder mehr ist.



8. Verfahren zum Vernetzen eines polycarboxylierten Polymers, umfassend mindestens zwei Carboxylsäure-funktionale Gruppen und mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von mindestens 1.000, wobei das Verfahren das Kombinieren eines polycarboxylierten Polymers mit einem Polysaccharidmolekül mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von mindestens 10.000 umfasst, wobei das Verhältnis der Summe der Gesamtzahl an Äquivalenten von in dem polycarboxylierten Polymer enthaltenen Carbonsäure-funktionalen Gruppen zu der Gesamtzahl an Äquivalenten von in dem Polysaccharid enthaltenen Hydroxylgruppen im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 20 liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen