

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 160 373 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
01.03.2006 Patentblatt 2006/09

(51) Int Cl.:
D06P 1/52 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)

D06P 1/651 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **01112429.4**

(22) Anmeldetag: **22.05.2001**

(54) **Verdickerformulierung mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit**

Thickener composition with improved biodegradability

Composition en épaississant à biodégradabilité améliorée

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE NL TR

(30) Priorität: **31.05.2000 DE 10027016**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.12.2001 Patentblatt 2001/49

(73) Patentinhaber: **CHT R. BEITLICH GmbH**
72072 Tübingen (DE)

(72) Erfinder:
• **Willner, Kurt**
72762 Reutlingen (DE)

• **Fischer, Thomas, Dr.**
72660 Beuren (DE)

(74) Vertreter: **Jönsson, Hans-Peter et al**
Patentanwälte,
von Kreisling Selting Werner,
Deichmannhaus am Dom
50667 Köln (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 190 002 **EP-A- 0 208 217**
EP-A- 0 603 746 **WO-A-00/56823**
DE-A- 3 436 385

EP 1 160 373 B1

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).

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist eine Polymerdispersion mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit.

[0002] In Druckereien werden in zunehmendem Maße automatische Farbstationen eingesetzt, mit Hilfe derer Druckpasten vollautomatisch hergestellt werden können. Vorteilhaft für die automatische Dosierung ist das Vorliegen flüssiger Dosierungskomponenten wie beispielsweise flüssigen Farbstoff- und Verdickerformulierungen. Eine Druckpaste besteht im wesentlichen aus Wasser, einem Verdicker und einem Farbstoff sowie in Abhängigkeit des angewandten Druckverfahrens weiteren Hilfsmitteln.

[0003] Textildruckverfahren können in Pigmentdruck, Farbstoffdruck, Teppichdruck, Teppichspritzdruck und weitere unterteilt werden. Verwendete Farbstoffklassen sind beispielsweise Pigmente, Reaktivfarbstoffe, Dispersionsfarbstoffe, Säurefarbstoffe, basische Farbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe und/oder Küpenfarbstoffe. Als Druckanlagen werden beispielsweise Rotationsdruck, Flachdruck, Roleauxdruck, Spritzdruck, Ink-Jet, Space, Vigoureux und weitere eingesetzt.

[0004] Neben Web- und Maschenwaren, Kammgarnen, technischen Geweben, Fliesen, Folien, Papieren etc. werden auch Teppiche bedruckt. Hier wird vor allem der Rotationsdruck und der Teppichspritzdruck eingesetzt. Im Teppichspritzdruck sind zwei Anlagentypen verbreitet, die sich in ihrer Arbeitsweise unterscheiden und von den beiden Herstellern als Chromojet® (Zimmer) und Millitron® (Milliken) bezeichnet werden. Die Chromojet®-Anlage wird heute überwiegend mit synthetischen Druckverdickern betrieben. Vom Prinzip her wird hier eine Druckpaste unter Druck auf eine magnetisch angesteuerte Düse gebracht, deren Taktung von einem Computer in Abhängigkeit vom zu druckenden Muster gesteuert wird. Bei der Millitron®-Anlage wird ein ständiger Strahl an Druckpaste entsprechend dem Druckbild auf das Substrat oder zurück in den Vorlagebehälter abgelenkt. Sowohl Chromojet® als auch Millitron® sind mit einer großen Anzahl an Düsen ausgestattet.

[0005] Alle Druckverfahren benötigen eine bestimmte Viskosität und Rheologie um den jeweils besten Druckausfall zu bekommen. Die Verdickungsmittel sind somit von zentraler Wichtigkeit bei jeder Druckpastenformulierung.

[0006] Prinzipiell können die genannten Druckverfahren, Farbstoffe und Substrate mit nativen oder synthetischen Verdickern angegangen werden.

[0007] Bekannte synthetische Druckverdicker umfassen meist Polyacrylate oder Copolymerisate der Acrylsäure mit weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die noch zusätzlich vernetzt sein können. Die reinen Polyacrylsäurederivate sind pulverförmig und damit für automatische Dosiervorrichtungen nur bedingt geeignet. Desweiteren wurde für pulverförmige Polyacrylsäure ein MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration) in der neu eingeführten Kategorie 4 (nicht gentoxische Kanzerogene mit der Möglichkeit zur Festsetzung von Grenzwerten) aufgestellt. Für die Zukunft sind damit Einschränkungen im Umgang mit pulverförmiger Polyacrylsäure möglich.

[0008] Stand der Technik ist derzeit neben der Verwendung pulverförmiger Verdicker für die Handdosierung der Einsatz von pastösen synthetischen Verdickern, die entweder durch Emulsionspolymerisation von Acrylsäure oder deren Derivaten gewonnen werden können oder durch Dispergieren der pulverförmigen Polyacrylsäure oder ihrer Derivate in einem geeigneten Dispergiermittel. Derzeit auf dem Markt befindliche pastöse Verdicker sind überwiegend auf Mineralölbasis als Wasser-in-Öl Emulsionen mit hohem Feststoffgehalt aufgebaut und führen beim Einsatz zu einer Abwasserbelastung mit biologisch schlecht oder gar nicht abbaubaren Kohlenwasserstoffen. Die Mineralöle werden in den Kläranlagen im Klärschlamm abgelagert und von Mikroorganismen nur in sehr geringen Mengen abgebaut.

[0009] Voraussetzung für die Verwendung pastöser Formulierungen von pulverförmigen Polyacrylsäurederivaten ist die Herstellung einer stabilen Dispersion. Für die Stabilität derartiger Dispersionen sind eine Reihe von Faktoren verantwortlich, beispielsweise Viskosität, Rheologie, Dichte des Trägermediums, pH-Wert, Füllgrad, Einsatz von Dispergatoren und weitere. Bezüglich der Viskosität sind Trägermedien mit zu geringer Viskosität weniger geeignet, weil sich hiermit stabile Dispersionen nur erschwert erhalten lassen. Aber auch eine zu hohe Viskosität ist unvorteilhaft, weil dadurch die pastösen Polyacrylsäurederivate nicht mehr in automatischen Farbküchen verarbeitet werden können.

[0010] Um Polyacrylate mit guter verdickender Wirkung zu erhalten, muss die Polyacrylsäure neutralisiert werden. Der Stand der Technik umfasst insbesondere Ammonium-, Natrium-, Kaliumsalze und quartäre Amine.

[0011] Die derzeit auf dem Markt befindlichen Wasser-in-Öl Emulsionen müssen beim Einbringen in Wasser umgekehrt werden; nur dadurch kann das Polymer ausquellen und in seiner Funktion als Druckverdicker wirksam werden. Diese Umkehrung der Emulsion kann bei selbstquellenden pastösen Verdickersystemen bei Einbringen in Wasser automatisch erfolgen, bei nicht selbstquellenden Systemen muss eine grenzflächenaktive Verbindung zugesetzt werden, oder hohe Scherkräfte angewendet werden.

[0012] In EP 0 208 217 A werden umweltfreundliche Flockungsmittelorganosole auf der Basis von Dicarbonsäureestern beschrieben. Diese werden in großtechnischen Synthesen wirtschaftlich und mit gleichbleibender Qualität hergestellt. Der biologische Abbau geht demzufolge von den sauerstoffhaltigen Zentren des Moleküls, gegebenenfalls nach vorhergehender hydrolytischer Spaltung der Estergruppe, beispielsweise durch Enzyme katalysiert, aus, wobei sowohl die Kohlenstoffketten der Dicarbonsäure als auch die des Alkohols mikrobiell durch β -Oxidation soweit wie möglich abgebaut werden.

[0013] In DE 3 302 069 A sind Präparate beschrieben, bei denen als Ölphase ein Gemisch von aliphatischen oder

aromatischen Kohlenwasserstoffen mit natürlichen vegetabilen oder tierischen Triglyceriden und aus Fettsäuremonoestern, vornehmlich C₁₋₄-Alkylester von C₁₂₋₂₄-Fettsäuren, bestehen kann.

[0014] In EP 0 045 720 A und EP 0 080 976 A sind Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisate zur Verwendung in kosmetischen Mitteln beschrieben, die als Ölphase bei der Polymerisation hydrophobe organische Flüssigkeiten wie beispielsweise aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Öle tierischer oder pflanzlicher Herkunft und die entsprechenden denaturierten Öle benötigen.

[0015] Der vorliegenden Erfindung liegt das Problem der Abwasserbelastung durch Kohlenwasserstoffe durch die pastöse Formulierung von Druckverdickern zugrunde. Zugleich sollten einfacher zu handhabende pastöse Formulierungen von Polymeren entwickelt werden.

[0016] Die Erfindung betrifft in einer ersten Ausführungsform eine Verdickerformulierung enthaltend ein oder mehrere Polymere in einem synthetischen vollständig oder teilweise biologisch abbaubare Trägermedium. Für eine gleichbleibende Produktqualität werden vorteilhaft biologisch abbaubare synthetische Trägermedien verwendet.

[0017] Gegenstand der Erfindung ist insbesondere eine Verdickerformulierung enthaltend ein oder mehrere Polymere und ein synthetisches Trägermedium auf der Basis einer biologisch abbaubaren Komponente oder einer Mischung biologisch abbaubarer Komponenten oder einer Mischung einer oder mehrerer biologisch abbaubarer Komponenten mit einer oder mehrerer weniger gut abbaubaren Komponenten.

[0018] Der Begriff "Polymerdispersion" im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst auch Emulsionen von Polymeren.

[0019] Natürliche pflanzliche Öle oder deren Derivate bestehen oft aus einer Mischung von verschiedenen Fettsäuren. Sie enthalten Rückstände unterschiedlicher Kettenlänge und unterschiedlichem Sättigungsgrad, abhängig von der jeweiligen pflanzlichen Basis. In manchen Fällen kann in ein pflanzliches Öl auch nur eine geringere Menge an Polymer als in auf Mineralöl oder synthetischen Trägermedien basierenden Formulierungen eingebracht werden. Diese sind daher im Sinne der vorliegenden Erfindung weniger als Trägermedium für die Polymerdispersion geeignet.

[0020] Gegenüber pflanzlichen Ölen haben synthetische Trägermedien den Vorteil, dass sie in einer gleichbleibenden Qualität produziert werden können. Im Regelfall enthalten sie eine oder mehrere definierte Verbindungen oder bei Mehrfachestern die Säure in verschiedenen Veresterungsstufen. Weiterhin wurde gefunden, dass in synthetischen Trägermedien in vielen Fällen ein höherer Aktivgehalt von Polymerdispersionen erzielt werden. Dies bedeutet, dass mehr pulverförmige Polyacrylsäure in einem synthetischen Trägermedium eindispersiert werden kann, bevor dessen Viskosität zu hoch wird oder die resultierende pastöse Formulierung eine ungenügende Lagerstabilität aufweist. Ein weiterer Vorteil bestimmter synthetischer organischer Trägermedien ist die gegenüber einem auf Mineralöl basierenden Trägermedium verbesserte Lagerstabilität. Bei pastösen Formulierungen von Polymeren in Mineralölen kann es Probleme mit der Lagerstabilität in der Form geben, dass die Emulsion/Dispersion instabil wird und zum einen ein Teil des Polymers auf dem Boden des Behälters absinkt und teilweise derart stark sedimentiert ist, dass die pastöse Formulierung nicht mehr in ihren ursprünglichen Zustand versetzt werden kann und damit oft unbrauchbar wird. Zum anderen wird bei mineralöhlhaltigen Systemen ein Abscheiden des Öls an der Oberfläche gefunden. Beide Erscheinungen bedingen ein Konzentrationsgefälle im Lagerbehälter, welches bei Nichtbeachten zu Anwendungsfehlern führen kann.

[0021] Ein weiterer Vorteil synthetischer organischer Trägermedien ist eine im Vergleich zu Bioölen verbesserte Alterungsbeständigkeit und damit verbunden ein sich nicht verändernder Geruch und Konsistenz. Bioöle dagegen können nach einer gewissen Zeit durch Alterung einen unangenehmen Geruch annehmen, auch kann sich die Konsistenz des Systems ändern (Hautbildung, Viskositätsveränderung).

[0022] Ebenfalls positiv ist die teilweise verbesserte Dispersierbarkeit des Polymers in synthetischen organischen Medien im Vergleich zu Mineralölen, woraus eine vereinfachte und beschleunigte Produktion der pastösen Formulierung auch mit einem verbreiteten pH-Wert-Spektrum resultiert.

[0023] Als synthetische Trägermedien können vorzugsweise Monoester eingesetzt werden, die bei Raumtemperatur und auch bei tieferen Temperaturen flüssig sind. Zu nennen sind insbesondere Ester aus linearen C₁ bis C₃₀ Carbonsäuren des "Fett"-Säurerestes, die auch verzweigt oder einfach oder mehrfach ungesättigt sowie in Ether oder Hydroxygruppen substituiert sein können. Die lineare, verzweigte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte, gegebenenfalls mit Ether- oder Hydroxygruppen substituierte Alkoholkomponente kann aus C₁ bis C₃₀ Alkoholen mit einer oder mehreren Hydroxygruppen gebildet werden, wie dies bei pflanzlichen Ölen mit der Trihydroxyverbindung Glycerin der Fall ist. In Kombination mit langkettigen Hydroxyverbindungen können auch kurzkettige organische Säuren wie Essigsäure, Propionsäure und weiteren zur Veresterung herangezogen werden. Umgekehrt können genauso auch kurzkettige Alkohole wie Methanol, Ethanol und weitere mit langkettigen Säuren oder Polysäuren verwendet werden.

[0024] Die Estergruppierung kann in den Estern von Dicarbonsäuren oder Verbindungen mit 3 und mehr Carboxylgruppen auch mehrfach vorhanden sein wie zum Beispiel in Derivaten der Citronensäure. Dabei müssen nicht zwangsläufig alle Carboxylgruppen verestert sein.

[0025] Als Säurekomponenten kommen neben den bevorzugten gesättigten auch solche mit ungesättigten C-C Bindungen in Frage, beispielsweise Ölsäure. Dies betrifft vor allem auch umgeesterte Ester natürlichen Ursprungs und auch Mischungen von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren.

[0026] Die vorliegende Erfindung umfasst damit auch den Einsatz umgeesterter Produkte natürlichen oder syntheti-

schen Ursprungs.

[0027] Explizit verwendet werden können auch Ester, die aus Glycerin, Diglycerin, Triglycerin oder Tetraglycerin einschließlich an sich bekannter Polyglycerinen als alkoholische Basis hergestellt werden. Dabei können sowohl gemischte Ester als auch Ester einer einzigen Säure hergestellt werden. Glycerin kann dabei ganz oder teilweise verestert sein. Neben Glycerin können auch andere mehrwertige Alkohole als Alkoholkomponente verwendet werden, beispielsweise die Saccharide in der offenkettigen reduzierten Form, wie beispielsweise Mannit oder Sorbit. Dabei können die Polyole nur einfach verestert sein wie im Fall von Sorbitanmonofettsäureestern oder auch mehrfach. Ebenso können Ester aus Sacchariden und Oligosacchariden eingesetzt werden.

[0028] Natürlich können auch Mischungen der genannten Ester eingesetzt werden.

[0029] Gegenstand der Erfindung sind auch Mischungen biologisch abbaubarer synthetischer Trägermedien mit inerten hydrophoben Flüssigkeiten die weniger gut biologisch abbaubar sind, beispielsweise Kerosine, Naphthas, Isoparaffine, Mineralöl oder auch Mischungen von biologisch abbaubaren synthetischen Trägermedien mit natürlich vorkommenden Ölen.

[0030] Als Polymer(e) kommen insbesondere die Polymerisate von Monomeren mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung in Frage, beispielsweise ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureester wie Methylacrylat, Acrylnitrile, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureanhydride wie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide wie Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid. Die Polymere können als Homo- oder auch Copolymere eingesetzt werden. Copolymere können auch weitere ethylenisch ungesättigte Monomere wie z.B. 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), Vinylsulfone, Vinylpyrrolidon und/oder Vinylacetat o. a. enthalten.

[0031] Im Sinne der Erfindung können natürlich auch alle anderen verdickend wirkenden Polymere eingesetzt werden.

[0032] Die Polymere können zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften entsprechend dem Stand der Technik auch quervernetzt sein.

[0033] Ein Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Trägermedien, insbesondere Ester ist die Stabilität mit der neutralisierten, teilneutralisierten und nicht neutralisierten Form der Polyacrylsäure. Im Fall der neutralisierten oder teilneutralisierten Form werden bevorzugt die Natrium-, Kalium- und Ammoniumacrylate sowie die quarternären Amine eingesetzt. Die in nichtneutralisierter Form eindispersierten Polymere können in der dispergierten Form neutralisiert werden. Dies kann durch Einbringen von gasförmigen, festen oder flüssigen Basen wie beispielsweise Ammoniak, Soda oder Aminen erfolgen. Darüber hinaus können die Polymere auch mit weiteren geeigneten Verbindungen neutralisiert oder teilneutralisiert werden.

[0034] Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Verdickerformulierung ist auch die freie Einstellbarkeit des pH-Wertes über einen weiten Bereich. Dies bereitet bei Formulierungen mit Trägerölen auf Mineralölbasis Probleme und kann zu einer eingeschränkten Lagerstabilität der Formulierung führen, weil die Stabilität der Emulsion vom pH-Wert abhängig ist.

[0035] Der erfindungsgemäßen Verdickerformulierung können auch grenzflächenaktive Verbindungen zugesetzt werden, die das Trägermedium bei Herstellung der Druckpasten - meist durch Einbringen der Erfindung in Wasser, emulgieren.

[0036] Für die Herstellung einer pastenförmigen Verdickerformulierung können weiterhin auch Dispergier- und Netzmittel eingesetzt werden, die die Dispersion stabilisieren und den Quellvorgang beim Einbringen in Wasser steuern können. Bekannte Emulgatoren sind beispielsweise Sorbitanmonostearat und Sorbitanmonooleat. Die Emulgatoren können vorzugsweise in Mengen von 0.1 bis 30 %, vorzugsweise 1 bis 15 % bezogen auf die Gesamtmenge eingesetzt werden.

[0037] Sollte es sich für die Herstellung oder Stabilität der pastösen Formulierung als vorteilhaft erweisen, kann der Formulierung gegebenenfalls auch Wasser zugesetzt werden.

[0038] Der pastösen Verdickerformulierung können neben Dispergierhilfsmitteln, Netzmitteln oder Stabilisatoren auch an sich im Stand der Technik bekannte Hilfsmittel aus der Gruppe der Entschäumer, Säurespender, Drucköle, Fixierbeschleuniger, Koazervatbildner und weiterer für Druckverfahren übliche Hilfsmitteln beigemischt werden. Dabei können auch Mischungen dieser Hilfsmittel eingesetzt werden. Hilfsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen somit übliche, aus dem Textildbereich bekannte Additive.

[0039] Das Haupteinsatzgebiet der erfindungsgemäßen Verdickerformulierung ist der Farbstoffdruck, insbesondere der Druck mit Dispersions-, Reaktiv-, Säure- und Metallkomplexfarbstoffen auf die Substrate Polyester, Polyamid, Wolle, cellulosische Fasern und insbesondere Teppiche.

[0040] Besonders bevorzugt können die erfindungsgemäßen Verdickerformulierung für den Teppichspritzdruck eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

[0041] Es wurden 20 kg Triisodecylcitrat in einem Dispergator vorgelegt und 9 kg Polyacrylsäure (Gelacril®703) unter Kühlung eindispersiert. Nach Überführung in einen gasdichten Reaktor mit Ankerrührwerk wurde ca. 1 kg Ammoniak zugesetzt und gelegentlich der pH-Wert überprüft. Mit Hilfe der zugesetzten Menge Ammoniak wurde der pH-Wert auf pH 6.2 eingestellt.

[0042] Man erhielt eine weiße bis hellbeige viskose Paste mit einer Viskosität von 6000 mPas (Brookfield RVT, 20 rpm) und pH 6.2. Die Paste war in Wasser unter Einsatz eines Dispergators selbstinvertierend und ergab 1,4 %-ig in Wasser eine Viskosität von 13600 mPas (Brookfield RVT, 20 rpm).

[0043] Die pastöse Formulierung erwies sich über einen Zeitraum von mehreren Monaten als absolut lagerstabil sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur. Es konnte keine Sedimentation des Polymers und keine Separation des Trägermediums von der Paste beobachtet werden.

Anwendungsbeispiel hierzu:

[0044] Die obige pastöse Formulierung wurde für die Herstellung einer Spritzdruckpaste für den Einsatz auf einer Chromojet® Labordruckanlage CHR LS zum Bedrucken eines Teppichs nach dem Spritzdruckverfahren verwendet.

[0045] Die pastöse Verdickerformulierung aus Beispiel 1 wurde mit deionisiertem Wasser in einem Dispergator zum Ausquellen gebracht und mit den restlichen Komponenten gemischt.

[0046] Die Spritzdruckpaste wurde aus deionisiertem Wasser, der pastösen Formulierung, Zitronensäure zur Regulierung des pH-Wertes, Rapidoprint GT 6 (Entschäumer) und Farbstoff hergestellt.

Bestandteil	eingesetzte Menge
deionisiertes Wasser	969.72 g
pastöse Formulierung aus Beispiel 1	7.53 g
Rapidoprint GT 6	1 g
Zitronensäure	1.05 g
Tectilon® Gelb 3R 200%	0.2 g
Tectilon® Rot 2B 200%	0.2 g
Tectilon® Blau 4R01 200%	0.4 g

[0047] Die resultierende Spritzdruckpaste hatte eine Viskosität von 1700 mPas (Brookfield RVT, 20 rpm) und einen pH-Wert von pH 5.8.

[0048] Unter Verwendung der Laborspritzdruckanlage der Firma Zimmer wurde auf einer Teppichprobe ein Spritzdruck hergestellt. Druckbedingungen waren 65 % Schlittengeschwindigkeit und ein Arbeitsdruck von 2 bar. Als Substrat wurde ein Polyamid-Teppich eingesetzt. Nach dem Druck wurde der noch feuchte Teppich mit Sattdampf bei 102 °C im Verlauf von 8 min gedämpft und abschließend mit Wasser gewaschen.

[0049] Das durch den Spritzdruck entstandene Muster hatte einen guten Konturenstand, eine gute Penetration in die Fasern des Teppichmusters und zeigte keine Farbtonverschiebungen.

Beispiele 2 bis 12:

[0050] Es wurden 20 kg Triisodecylcitrat in einem Dispergator vorgelegt und 9 kg Polyacrylsäure (Carbopol® 846) unter Kühlung eindispersiert. Durchführung und Stabilität analog Beispiel 1.

[0051] Man erhielt eine weiße bis hellbeige viskose Paste mit einer Viskosität von 11700 mPas (Brookfield RVT, 20 rpm) und pH 6.2. Die Paste ist in Wasser unter Einsatz eines Dispergators selbstinvertierend und ergab 1,4 %-ig in Wasser eine Viskosität von 20000 mPas (Brookfield RVT, 20 rpm).

[0052] In den folgenden Beispielen wurden die Ester jeweils mit 200 g vorgelegt und die Polyacrylsäure mit einer Geschwindigkeit von 3000 rpm unter Kühlung in einem doppelwandigen Edelstahlgefäß mit einer Zahnscheibe eindispersiert und nicht neutralisiert. Es entstanden stabile Dispersionen, die durch die Zeit für das Eindispersieren des Polymers und ihre Viskosität charakterisiert werden.

EP 1 160 373 B1

Bsp.	Trägermedium	Polymer	Einrührzeit [min]	Viskosität sofort [mPas]	Viskosität nach 1 Woche [mPas]
2	Mischungen aus Dibutylestern von Malon-, Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure	703*	2	9300	8900
3	Mischungen aus Dibutylestern von Malon-, Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure	846**	5	17500	19000
4	Ethylhexylsäureethylhexylester	703*	2	2500	2400
5	Isobutyltalgfettsäureester	703*	2	2550	2750
6	Butylglycolacetat	703*	2	14600	17500
7	Butylacetat	703*	2	3250	4100
8	Sorbitanmonooleat	703*	3	13000	11200
9	Citronensäuretridecylester / Mineralöl Sdp. >235 °C	703*	2	360	500
10	Citronensäuretridecylester, Dicarbonsäurebutylester, Isobutyltalgfettsäureester	703*	2	9400	10400
11	Citronensäuretridecylester	702*	2	6600	5500
12	Citronensäuretridecylester	1030** NH ₃ neutr.	3	7200	6000
* Gelacril® ** Carbopol®					

Patentansprüche

- Verdickerformulierung für den Textildruck** enthaltend ein oder mehrere **verdickend wirkende** Polymere und ein synthetisches Trägermedium auf der Basis einer biologisch abbaubaren Komponente oder einer Mischung biologisch abbaubarer Komponenten oder einer Mischung einer oder mehrerer biologisch abbaubarer Komponenten mit einer oder mehrerer weniger gut abbaubaren Komponenten, **wobei das Trägermedium einen oder mehrere Estern synthetischen oder natürlichen Ursprungs umfasst, die bei Raumtemperatur und bei tieferer Temperatur flüssig sind.**
- Verdickerformulierung** nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese einen oder mehrere Monoester synthetischer Herkunft aus linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach- oder mehrfach-ungesättigten, gegebenenfalls mit Ether- oder Hydroxygruppen substituierten C₁ bis C₃₀-Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach- oder mehrfach-ungesättigten, gegebenenfalls mit Ether- oder Hydroxygruppen substituierten C₁ bis C₃₀ Alkoholen umfasst.
- Verdickerformulierung** nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägermedium Ester von Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach- oder mehrfach-ungesättigten, gegebenenfalls mit Ether- oder Hydroxygruppen substituierten C₂ bis C₃₀ Säurekomponenten und linearen oder verzweigten, gesättigten, verzweigten, gesättigten, einfach- oder mehrfach-ungesättigten, gegebenenfalls mit Ether- oder Hydroxygruppen substituierten C₁ bis C₃₀ Alkoholen umfasst.
- Verdickerformulierung** nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicarbonsäureester einfach und/oder doppelt verestert sind und auch als gemischte Ester vorliegen können.
- Verdickerformulierung** nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verdicker Ester von mehrwertigen

EP 1 160 373 B1

Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach- oder mehrfach-ungesättigten, gegebenenfalls mit Ether- oder Hydroxygruppen substituierten C₃ bis C₂₀ Säurekomponenten mit mehr als zwei Carboxylgruppen mit linearen oder verzweigten, gesättigten, einfach- oder mehrfach-ungesättigten, gegebenenfalls mit Ether- oder Hydroxygruppen substituierten C₁ bis C₃₀ Alkoholen umfassen.

- 5 **6. Verdickerformulierung** nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Carbonsäurereste einfach und/oder mehrfach verestert sind.
- 10 **7. Verdickerformulierung** nach **Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass** die Carbonsäurereste von Citronensäure abgeleitet sind.
- 8. Verdickerformulierung** nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydroxygruppe der Citronensäure durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid verestert sein kann.
- 15 **9. Verdickerformulierung** nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Alkoholkomponente abgeleitet ist von Glycerin, Diglycerin, Triglycerin oder Tetraglycerin einschließlich der Polyglycerine, die jeweils als gemischte Ester als auch Ester einer Säure vorliegen.
- 20 **10. Verdickerformulierung** nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Alkoholkomponente zweiwertige Alkohole umfasst, vollständig oder teilweise verestert ist, und/oder als reine oder gemischte Ester vorliegt.
- 11. Verdickerformulierung** nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Alkoholkomponente mehrwertige Alkohole mit mehr als drei oder mehr Hydroxygruppen, insbesondere Saccharide in der offenkettigen reduzierten Form, die ganz oder teilweise verestert sind, umfasst.
- 25 **12. Verdickerformulierung** nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Alkoholkomponente Zuckeralkohole, insbesondere Mannit oder Sorbit umfasst.
- 13. Verdickerformulierung** nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Ester umgeesterte Ester, die pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sind, umfassen.
- 30 **14. Verdickerformulierung** nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formulierung Mischungen natürlicher Fette und Öle mit synthetischen Estern umfasst, die mit der eindispersierten verdickend wirkenden Komponente flüssig sind.
- 35 **15. Verdickerformulierung** nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formulierung Mischungen synthetischer Ester mit Mineralöl, Kohlenwasserstoffen und/oder Paraffinen umfasst.
- 40 **16. Verdickerformulierung** nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer abgeleitet ist von Monomeren mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, insbesondere ungesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure, ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern, insbesondere Methylacrylat, Acrylnitrilen, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureanhydriden insbesondere Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamiden, insbesondere Acrylsäureamid oder Methacrylsäureamid.
- 45 **17. Verdickerformulierung** nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymere Homo- oder Copolymere, insbesondere mit ethylenisch ungesättigten Monomeren umfassen.
- 50 **18. Verdickerformulierung** nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die ungesättigten Comonomere ausgewählt sind aus 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure (AMPS), Vinylsulfonen, Vinylpyrrolidon oder Vinylacetat.
- 19. Verdickerformulierung** nach einem der Ansprüche 16 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymere, insbesondere durch Einsatz von mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren quervernetzt sind.
- 55 **20. Verdickerformulierung** nach einem der Ansprüche 16 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymere Polyacrylate oder Copolymere in neutralisierter Form, teilneutralisierter Form und die nichtneutralisierte Säure umfassen.

21. **Verdickerformulierung** nach einem der Ansprüche 16 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** die neutralisierte oder teilneutralisierte Form der Polymere, Natrium-, Kalium- und Ammoniumacrylate sowie die quarternären Amine umfasst.

22. **Verdickerformulierung** nach einem der Ansprüche 16 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in nichtneutralisierter Form eindispersierten Polymere in der dispersierten oder emulgierten Form neutralisiert werden, insbesondere durch Einbringen von gasförmigen, festen oder flüssigen Basen, vorzugsweise Ammoniak, Carbonate und Hydrogencarbonate oder Aminen.

23. **Verdickerformulierung** nach Anspruch 16 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymere in neutralisierter oder teilneutralisierter Form in das Trägermedium eingebracht werden.

24. **Verdickerformulierung** nach einem der Ansprüche 16 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der Dispersion im Bereich von pH 0 bis pH 14, insbesondere in einem Bereich von pH 1 bis pH 9 liegt.

25. **Verdickerformulierung** nach einem der Ansprüche 1 bis 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese weiterhin Dispergierhilfsmittel, Stabilisatoren, grenzflächenaktiven Verbindungen, insbesondere Emulgatoren und/oder Hilfsmittel, insbesondere aus der Gruppe der Entschäumer, Säurespender, Drucköle, Fixierbeschleuniger, Koazervatbildner umfasst.

26. **Verdickerformulierung** nach einem der Ansprüche 1 bis 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese Wasser enthält.

27. Druckpaste enthaltend Wasser und eine Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 26 und einen oder mehrere Farbstoffe.

28. Verwendung der **Verdickerformulierung** nach einem der Ansprüche 1 bis 27 für den Farbstoffdruck, insbesondere der Druck mit Dispersions-, Reaktiv-, Säure- und Metallkomplexfarbstoffen, insbesondere auf die Substrate Polyester, Polyamid, Wolle, cellulosische Fasern und insbesondere Teppiche.

29. Verwendung nach Anspruch 28 für den Teppichspritzdruck.

Claims

1. A thickener formulation for textile printing containing one or more polymers having a thickening activity and a synthetic carrier medium based on a biodegradable component, or a mixture of biodegradable components, or a mixture of one or more biodegradable components with one or more less readily biodegradable components, wherein said carrier medium comprises one or more esters of synthetic or natural origin which are liquid at room temperature and at lower temperatures.

2. The thickener formulation according to claim 1, **characterized by** comprising one or more monoesters of synthetic origin of linear or branched saturated or mono- or polyunsaturated C_1 to C_{30} carboxylic acids, optionally substituted with ether or hydroxy groups, and linear or branched saturated or mono- or polyunsaturated C_1 to C_{30} alcohols, optionally substituted with ether or hydroxy groups.

3. The thickener formulation according to claim 1, **characterized in that** said carrier medium comprises esters of dicarboxylic acids with linear or branched saturated or mono- or polyunsaturated C_2 to C_{30} acid components, optionally substituted with ether or hydroxy groups, and linear or branched saturated or mono- or polyunsaturated C_1 to C_{30} alcohols, optionally substituted with ether or hydroxy groups.

4. The thickener formulation according to claim 3, **characterized in that** said dicarboxylic acid residues are subject to single and/or double esterification and may also be in the form of mixed esters.

5. The thickener formulation according to claim 1, **characterized in that** the thickener comprises esters of polyvalent carboxylic acids with linear or branched saturated or mono- or polyunsaturated C_3 to C_{20} acid components having more than two carboxy groups, optionally substituted with ether or hydroxy groups, and linear or branched saturated or mono- or polyunsaturated C_1 to C_{30} alcohols, optionally substituted with ether or hydroxy groups.

6. The thickener formulation according to claim 5, **characterized in that** said carboxylic acid residues are subject to single and/or multiple esterification.
- 5 7. The thickener formulation according to either of claims 5 or 6, **characterized in that** said carboxylic acid residues are derived from citric acid.
8. The thickener formulation according to claim 7, **characterized in that** the hydroxy group of citric acid may be esterified by reaction with acetic anhydride.
- 10 9. The thickener formulation according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** said alcohol component is derived from glycerol, diglycerol, triglycerol or tetraglycerol including the polyglycerols, respectively in the form of mixed esters or esters of a single acid.
- 15 10. The thickener formulation according to claim 9, **characterized in that** said alcohol component comprises divalent alcohols, is wholly or partially esterified, and/or is in the form of pure or mixed esters.
11. The thickener formulation according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** said alcohol component comprises polyhydric alcohols having more than three or more hydroxy groups, especially saccharides in their open-chained reduced form which are wholly or partially esterified.
- 20 12. The thickener formulation according to claim 11, **characterized in that** said alcohol component comprises sugar alcohols, especially mannitol or sorbitol.
13. The thickener formulation according to any of claims 1 to 12, **characterized in that** said esters comprise transesterified esters of vegetable or animal origin.
- 25 14. The thickener formulation according to any of claims 1 to 13, **characterized in that** the formulation comprises mixtures of natural fats and oils with synthetic esters which are liquid together with the thickening component dispersed therein.
- 30 15. The thickener formulation according to any of claims 1 to 14, **characterized in that** the formulation comprises mixtures of synthetic esters with mineral oil, hydrocarbons and/or paraffins.
- 35 16. The thickener formulation according to any of claims 1 to 15, **characterized in that** said polymer is derived from monomers having an ethylenically unsaturated double bond, especially unsaturated carboxylic acids, preferably acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid or itaconic acid;
ethylenically unsaturated carboxylic acid esters, especially methyl acrylate, acrylonitriles;
ethylenically unsaturated carboxylic acid anhydrides, especially maleic anhydride;
ethylenically unsaturated carboxylic acid amides, especially acrylamide or methacrylamide.
- 40 17. The thickener formulation according to claim 16, **characterized in that** said polymers comprise homo- or copolymers, especially with ethylenically unsaturated monomers.
- 45 18. The thickener formulation according to claim 17, **characterized in that** said unsaturated comonomers are selected from 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), vinylsulfones, vinylpyrrolidone or vinyl acetate.
19. The thickener formulation according to any of claims 16 to 18, **characterized in that** said polymers are cross-linked, especially through the use of ethylenically polyunsaturated comonomers.
- 50 20. The thickener formulation according to any of claims 16 to 19, **characterized in that** said polymers comprise polyacrylates or copolymers in a neutralized form, partially neutralized form or as the non-neutralized acid.
21. The thickener formulation according to any of claims 16 to 20, **characterized in that** said neutralized or partially neutralized form of the polymers comprises sodium, potassium and ammonium acrylates and the quaternary amines.
- 55 22. The thickener formulation according to any of claims 16 to 21, **characterized in that** said polymers incorporated into the dispersion in a non-neutralized form are neutralized when dispersed or emulsified, especially by introducing gaseous, solid or liquid bases, preferably ammonia, carbonates and hydrogencarbonates or amines.

23. The thickener formulation according to claims 16 to 21, **characterized in that** said polymers are introduced into the carrier medium in a neutralized or partially neutralized form.
24. The thickener formulation according to any of claims 16 to 23, **characterized in that** the pH value of the dispersion is within a range of from pH 0 to pH 14, especially within a range of from pH 1 to pH 9.
25. The thickener formulation according to any of claims 1 to 24, **characterized by** further comprising dispersing aids, stabilizers, surface-active substances, especially emulsifiers, and/or auxiliary agents, especially selected from the group consisting of defoamers, acidifiers, printing oils, fixation accelerators and coacervation agents.
26. The thickener formulation according to any of claims 1 to 25, **characterized by** containing water.
27. A printing paste containing water and a polymer dispersion according to any of claims 1 to 26 as well as one or more dyes.
28. Use of the thickener formulation according to any of claims 1 to 27 as a thickener for dye printing, especially printing with disperse, reactive, acid and metal complex dyes, especially onto the substrates polyester, polyamide, wool, cellulosic fibers and, in particular, carpets.
29. The use according to claim 28 for carpet jet printing.

Revendications

1. Composition épaississante pour l'impression textile, contenant un ou plusieurs polymères épaississants et un véhicule synthétique à base d'un composant biodégradable ou d'un mélange de composants biodégradables ou d'un mélange d'un ou plusieurs composants biodégradables avec un ou plusieurs composants moins dégradables, ledit véhicule comprenant un ou plusieurs esters d'origine synthétique ou naturelle qui sont liquides à la température ambiante et à des températures plus basses.
2. Composition épaississante selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** comprend un ou plusieurs monoesters d'origine synthétique formés d'acides carboxyliques en C₁ à C₃₀ saturés, monoinsaturés ou polyinsaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement substitués avec des groupements éther ou hydroxy, avec des alcools en C₁ à C₃₀ saturés, monoinsaturés ou polyinsaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement substitués avec des groupements éther ou hydroxy.
3. Composition épaississante selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** ledit véhicule comprend des esters d'acides dicarboxyliques avec des composants acides en C₂ à C₃₀ saturés, monoinsaturés ou polyinsaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement substitués avec des groupements éther ou hydroxy, et des alcools en C₁ à C₃₀ saturés, monoinsaturés ou polyinsaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement substitués avec des groupements éther ou hydroxy.
4. Composition épaississante selon la revendication 3, **caractérisée en ce que** lesdits esters d'acides dicarboxyliques sont à estérification simple et/ou double et peuvent aussi être des esters mixtes.
5. Composition épaississante selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'épaississant comprend des esters d'acides carboxyliques polyvalents avec des composants acides en C₃ à C₂₀ monoinsaturés ou polyinsaturés, linéaires ou ramifiés, à plus de deux groupements carboxyliques saturés, éventuellement substitués avec des groupements éther ou hydroxy, avec des alcools en C₁ à C₃₀ saturés, monoinsaturés ou polyinsaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement substitués avec des groupements éther ou hydroxy.
6. Composition épaississante selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** les résidus acide carboxylique sont à estérification simple et/ou multiple.
7. Composition épaississante selon la revendication 5 ou 6, **caractérisée en ce que** les résidus acide carboxylique sont dérivés de l'acide citrique.
8. Composition épaississante selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** le groupement hydroxy de l'acide

citrique peut être estérifié à la suite d'une réaction avec l'anhydride acétique.

- 5 9. Composition épaississante selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** le composant alcoolique est dérivé de la glycérine, de la diglycérine, de la triglycérine ou de la tétraglycérine, y inclus les polyglycérines, qui sont respectivement sous la forme d'esters mixtes ou d'esters d'un seul acide.
- 10 10. Composition épaississante selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** ledit composant alcoolique comprend des alcools divalents, est estérifié complètement ou partiellement, et/ou est sous la forme d'esters purs ou mixtes.
- 10 11. Composition épaississante selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** le composant alcoolique comprend des alcools polyvalents avec plus de trois ou plus de groupements hydroxy, notamment des saccharides sous la forme réduite chaîne-ouverte, qui sont estérifiés complètement ou partiellement.
- 15 12. Composition épaississante selon la revendication 11; **caractérisée en ce que** ledit composant alcoolique comprend des alcools de sucre, notamment le mannitol ou le sorbitol.
- 20 13. Composition épaississante selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisée en ce que** lesdits esters comprennent des esters transestérifiés d'origine végétale ou animale.
- 25 14. Composition épaississante selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisée en ce que** ladite composition comprend des mélanges de gras et huiles naturels avec des esters synthétiques, qui sont liquides avec le composant épaississant dispersé dedans.
- 30 15. Composition épaississante selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisée en ce que** ladite composition comprend des mélanges d'esters synthétiques avec de l'huile minéral, des hydrocarbures et/ou des paraffines.
- 35 16. Composition épaississante selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, **caractérisée en ce que** le polymère est dérivé de monomères comprenant une liaison double à insaturation éthylénique, notamment des acides carboxyliques insaturés, de préférence l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique ou l'acide itaconique, d'esters d'acides carboxyliques à insaturation éthylénique, notamment l'acrylate de méthyle, les acrylonitriles, d'anhydrides d'acides carboxyliques à insaturation éthylénique, notamment l'anhydride maléique, d'amides carboxyliques à insaturation éthylénique, notamment l'amide acrylique ou méthacrylique.
- 40 17. Composition épaississante selon la revendication 16, **caractérisée en ce que** lesdits polymères comprennent des homopolymères ou des copolymères, notamment avec des monomères à insaturation éthylénique.
- 45 18. Composition épaississante selon la revendication 17, **caractérisée en ce que** les comonomères insaturés sont choisis parmi l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS), les vinylsulfones, le vinylpyrrolidone ou l'acétate de vinyl.
- 50 19. Composition épaississante selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, **caractérisée en ce que** les polymères sont réticulés, notamment par l'usage de comonomères à insaturation éthylénique multiple.
- 55 20. Composition épaississante selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, **caractérisée en ce que** les polymères comprennent des polyacrylates ou copolymères sous forme neutralisée, sous forme partiellement neutralisée et l'acide non-neutralisé.
21. Composition épaississante selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, **caractérisée en ce que** ladite forme neutralisée ou partiellement neutralisée des polymères comprend les acrylates de sodium, de potassium et d'ammonium ainsi que les amines quaternaires.
22. Composition épaississante selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, **caractérisée en ce que** les polymères mis en dispersion sous forme non-neutralisée sont neutralisés sous forme dispersée ou émulsionnée, notamment par l'introduction de bases gazeux, solides ou liquides, de préférence l'ammoniaque, des carbonates et hydrogénocarbonates ou des amines.
23. Composition épaississante selon la revendication 16 à 21, **caractérisée en ce que** les polymères sont introduits

dans le véhicule sous forme neutralisée ou partiellement neutralisée.

24. Composition épaississante selon l'une quelconque des revendications 16 à 23, **caractérisée en ce que** le pH de la dispersion est compris dans la gamme allant de pH 0 à pH 14, notamment dans la gamme allant de pH 1 à pH 9.

25. Composition épaississante selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, **caractérisée en ce qu'elle** comprend en outre des agents auxiliaires de dispersion, des stabilisateurs, des composés tensioactifs, notamment des émulsionnants et/ou agents auxiliaires, notamment choisis dans le groupe constitué par des agents anti-mousse, des acidifiants, des huiles d'impression, des accélérateurs de fixation et des agents de coacervation.

26. Composition épaississante selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, **caractérisée en ce qu'elle** contient de l'eau.

27. Pâte d'impression contenant de l'eau et une dispersion de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 26 et un ou plusieurs colorants.

28. Utilisation de la composition épaississante selon l'une quelconque des revendications 1 à 27 pour l'impression à colorants, notamment l'impression à colorants de dispersion, à colorants réactifs, à colorants acides et à colorants à complexe métallique, notamment sur les substrats de polyester, polyamide, laine, fibres cellulosiques et notamment tapis.

29. Utilisation selon la revendication 28 pour l'impression par pulvérisation sur tapis.