



(10) **DE 10 2010 001 891 A1 2011.08.18**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 001 891.0**

(22) Anmeldetag: **12.02.2010**

(43) Offenlegungstag: **18.08.2011**

(51) Int Cl.: **B01F 17/52 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden
e.V., 01069, Dresden, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Rauschenbach, 01187, Dresden,
DE**

(72) Erfinder:

**Schwarz, Simona, 01468, Moritzburg, DE; Mende,
Mandy, 01728, Bannewitz, DE; Petzold, Gudrun,
01257, Dresden, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	10 2009 006783	A1
DE	40 18 162	A1
DE	34 45 410	A1
WO	2010/0 09 471	A2

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Dispergiermittel zur Stabilisierung von Dispersionen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Dispergiermittel zur Stabilisierung von Dispersionen, welches beispielsweise bei Dispersionen im Bereich der Lebensmittelindustrie, Pharmaka, Farben und Lacken, insbesondere von Papierstreichfarben (Coatings) in der Papierindustrie, aber auch in der Kosmetikindustrie oder Mikroelektronik zum Einsatz kommen kann. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Dispergiermittels zur Stabilisierung von Dispersionen, durch dessen Einsatz sehr stabile und auch langzeitstabile Dispersionen erhalten werden.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Dispergiermittel zur Stabilisierung von Dispersionen, welches aus Aggregaten oder Gemischen von wässrigen kolloidalen Polymeren (Polyelektrolytkomplexen) besteht.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Dispergiermittel zur Stabilisierung von Dispersionen, welches beispielsweise bei Dispersionen im Bereich der Lebensmittelindustrie, Pharmaka, Farben und Lacken, insbesondere von Papierstreichfarben (Coatings) in der Papierindustrie, aber auch in der Kosmetikindustrie oder Mikroelektronik zum Einsatz kommen kann.

[0002] Nach dem Stand der Technik sind zahlreiche Lösungen zur Stabilisierung von Dispersionen bekannt. Derartige Dispersionen finden sich in fast allen Bereichen der Technik. Moderne industrielle Einsatzgebiete von Dispersionen sind die Mikroverkapselung und langsame Freigabe von Wirkstoffen (Medizin, Kosmetik, Landwirtschaft) sowie Nanodispersionen als Füllstoffe für Polymere.

[0003] Studien zur Regulierung der Stabilität dispergierter Partikel durch adsorbierte Polymer- und Polyelektrolytschichten sind von großem wissenschaftlichen und technologischen Interesse. Die Stabilisierung mit negativ oder ungeladenen Polymeren ist aus dem Stand der Technik bekannt.

[0004] Aus den Offenbarungen US 2008 090 012 A1, US 2008 145 546 A1 und US 2008 317 960 A1 sind Dispergiermittel bekannt, die für wässrige geladene Dispersionen eingesetzt werden.

[0005] Weiterhin ist aus der US 2008 317 960 A1 eine Stabilisierung eines negativ geladenen Aerosil 200 bekannt, nach dem mit einem neuem Dispergiermittel eine Stabilisierung durch die Einstellung der Viskosität erreicht wird. Auch positiv geladene Partikel werden durch die Steuerung der Viskosität stabilisiert (US 2008 090 012 A1; US 2008 145 546 A1).

[0006] Nach der ZA 2008 010 71 A wird eine wässrige Dispersion von anorganisch-organisch Hybridpartikeln stabilisiert mit organischen Nanopartikeln, die Copolymere enthalten.

[0007] In der US 2009 176 925 A1 wird ein Dispergiermittel angegeben, welches exzellente Dispergiereigenschaften und gute Lagerstabilität aufweist. Offenbart ist die Herstellung eines wasserlöslichen Polymeren, das dann als Dispergiermittel eingesetzt wird.

[0008] Nach der DE 10 2005 007 483 A1 besteht die Aufgabe darin, weitere wässrige Dispersionen von wasserlöslichen anionischen Polymeren zur Verfügung zu stellen, bei deren Herstellung keine stabilisierend wirkenden anorganischen Salze eingesetzt werden müssen. Erreicht wird dies durch wässrige Dispersionen von überwiegend anionisch geladenen

Polyelektrolytkomplexen (PEC) aus mindestens einem wasserlöslichen anionischen Polymer und mindestens einem kationischen Polymer, die durch radikalische Polymerisation erhalten werden.

[0009] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Dispergiermittels zur Stabilisierung von Dispersionen, durch dessen Einsatz sehr stabile und auch langzeitstabile Dispersionen erhalten werden.

[0010] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0011] Das erfindungsgemäße Dispergiermittel zur Stabilisierung von Dispersionen, besteht aus Aggregaten oder Gemischen von wässrigen kolloidalen Polymeren (Polyelektrolytkomplexen).

[0012] Vorteilhafterweise besteht das erfindungsgemäße Dispergiermittel aus Polykationen wie Poly(diallyl-dimethylammoniumchlorid) oder Polyethylenimin oder kationischen Derivaten der Polyacrylsäure, Poly-methacrylsäure sowie Polyanionen wie z. B. Maleinsäurecopolymere oder Polyacrylsäure.

[0013] Weiterhin vorteilhafterweise kann das erfindungsgemäße Dispergiermittel insgesamt überwiegend positiv oder überwiegend negativ geladen sein.

[0014] Mit der erfindungsgemäßen Lösung können erstmals jede Art von Dispersionen so stabilisiert werden, dass diese auch nach langer Zeit kaum oder keine Sedimentationserscheinungen zeigen. Erreicht wird dies durch den Einsatz von Aggregaten oder Gemischen von wasserlöslichen Polymeren (Polyelektrolytkomplexen, PEC) zur Stabilisierung der Partikel. Dabei sind diese Aggregate oder Gemische von wasserlöslichen Polymeren Polyelektrolytkomplexe, die durch einfaches Mischen herstellbar sind. Der Einsatz von Polyelektrolytkomplexen für die Stabilisierung von Dispersionen ist bisher nicht bekannt. Dies wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung erstmalig realisiert.

[0015] Es wird mit der erfindungsgemäßen Lösung aber nicht nur eine Stabilisierung einer Dispersion erreicht, sondern gleichzeitig eine deutlich höhere Stabilisierung und noch ein synergistischer Effekt. Dieser Effekt besteht darin, dass gleichzeitig eine Modifizierung der Oberfläche der Partikel hinsichtlich Ladung und Benetzbarkeit erreicht wird, so dass die anorganischen Nanopartikel mit einer positiven Ladung umgeladen werden können. Diese positive Ladung der Partikel der Dispersion kann bis in den basischen pH-Bereich erhalten werden. Die erfindungsgemäße Stabilisierungswirkung beruht auf der Umladung der anorganischen Partikel oder bei Zugabe einer

den anorganischen Partikeln gleichgesinnt geladenen Polyelektrolytkomplexdispersion und/oder einer Erhöhung der Gesamtladung des Systems. Zusätzlich kann eine Stabilisierung über sterische Wechselwirkungen erfolgen.

[0016] Dieser zusätzliche Effekt könnte beispielsweise bei inkjet-Papieren eine Rolle spielen, da die hydrophobe negative geladene Tinte auf eine dann positiv geladene Papieroberfläche trifft, wobei die Papieroberfläche vorher durch einen Papierstrich mit dem erfindungsgemäßen Dispergiermittel versehen worden ist. Gleichzeitig konnte eine bessere Haftung und eine bessere Einarbeitung von anorganischen Partikeln, die mit dem erfindungsgemäßen Dispergiermittel versehen worden sind, in polymere Füllstoffe festgestellt werden.

[0017] Die erfindungsgemäßen Polyelektrolytkomplexe bestehen aus wasserlöslichen negativ geladenen Polyanionen und wasserlöslichen positiv geladenen Polykationen. Das Mischungsverhältnis kann beliebig eingestellt werden. Durch einfaches Mischen von Polyanionen und Polykationen in wässriger Lösung wird der Polyelektrolytkomplex erhalten, der das erfindungsgemäße Dispergiermittel ist.

[0018] Diese erfindungsgemäßen Dispergiermittel werden als Stabilisatoren für anorganische Partikel wie Siliziumdioxid, Kaolin, Titandioxid, Kalziumcarbonat u. a. die in Wasser oder wässriger Lösung dispergiert sind, eingesetzt. Vorteilhafterweise können insbesondere nanopartikelhaltige Dispersionen erfindungsgemäß stabilisiert werden. Die Verbesserung der Stabilität der Dispersion mit dem erfindungsgemäßen Dispergiermittel kann sowohl durch den Eintrag einer erhöhten Ladung in die Dispersion als auch durch sterische Effekte erreicht werden. Je nach Einsatz eines positiv oder negativ geladenen Polyelektrolytkomplexes kann die Ladung der Dispersion zu einer positiven oder negativen oder neutralen Ladung verschoben werden. Der Einsatz des erfindungsgemäßen Dispergiermittels ermöglicht zusätzlich eine bessere Verträglichkeit mit den zu modifizierenden Oberflächen, die häufig auch polymerer Natur sind.

[0019] Erfindungsgemäß ist es wichtig, dass das Dispergiermedium vorgelegt wird und dazu die Partikel gegeben und dispergiert werden. Bei der erfindungsgemäßen Lösung kann das Dispergiermittel bereits das Dispergiermedium für die Partikel sein. Das Dispergiermittel kann aber auch erst zu den Partikeln in einem Dispergiermedium zugegeben werden. Die Herstellung der Dispergierung kann beispielsweise mittels Dissolver, Magnetrührer, Ultraschall oder Ultraturrax erfolgen.

[0020] Je nachdem, wie die Ladung und Höhe der Ladung bei dem erfindungsgemäßen Dispergiermittel eingestellt ist, kann die Stabilisierung der Dispersion

in Art und Höhe gezielt eingestellt werden. Eine Umladung der Partikel ist dabei möglich. Ebenfalls ist die Einstellung einer hydrophil/hydrophob-Balance möglich.

[0021] Weitere Vorteile der erfindungsgemäßen Lösung bestehen darin:

- Stabilisierung auch bei hoher Feststoffdichte,
- Gezielte Einstellung der Ladung der Dispersionen,
- Stabilisierung mit geringen Polymerkonzentrationen möglich,
- gute bis sehr gute Lagerstabilität der Dispersion,
- verbesserte Dispergierung von Nanopartikeln,
- geringere Ladungsdichte von zum Beispiel Streichfarben,
- Einsparung von Additiven.

[0022] Zur Polyelektrolytkomplexbildung sind prinzipiell alle Polyelektrolyte geeignet. Polykationen sind polymere Verbindung, die positiv geladene Gruppen und/oder zu positiv geladenen Gruppen ionisierbare Gruppen tragen. Bevorzugt werden Polymere mit positiv geladenen Stickstoffgruppen, wie z. B. quaternäre Ammoniumgruppen oder N-substituierte heteroaromatische Gruppen verwendet, wie Polymere Amine und Amino-enthaltende Heterocyclen, entweder in Seitengruppen oder im Polymerrückgrat, wie: Polyvinylamine, Polyallylamine. Typische Beispiele die als Polykationen verwendet werden können, sind Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid), Polyethylenimin und kationische Derivate der Polyacrylsäure, Poly-methacrylsäure.

[0023] Als Polyanionen können Polymere welche Carbonsäuren oder Sulfonsäuregruppen enthalten verwendet werden.

[0024] Typische Beispiele sind polymere Carbonsäuren wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Maleinsäure, oder Polyvinylphosphat oder Polymere, die Sulfogruppen tragen, wie Polyvinylsulfat, Polyvinylsulfonat, Polystyrolsulfonat,

[0025] Die Verwendung von Copolymeren aus anionischen und nichtionischen Monomereinheiten oder kationischen und nichtionischen Monomereinheiten ist ebenfalls möglich.

[0026] Alle Polyelektrolyte sind Polymere mit ionisierbaren Gruppen, die in Wasser löslich sind. Die daraus gebildeten PEC sind Mischungen aus Polykationen und Polyanionen, die als Überschusspolyelektrolyt, als Primäraggregat und als PEC (polymere Nanopartikel) vorliegen. In einer solchen Polymerdispersion sammeln sie zahlreiche Ionenladungen mit negativem oder positiven Vorzeichen. Diese Ionenladungen werden ausgenutzt um die Stabilität von anorganischen oder organischen Partikeln (Pigmenten, CNT) zu regulieren. Anorganische Pigmente ha-

ben aufgrund der oxidischen oder sulfidischen Struktur meistens eine leicht negative Oberflächenladung. Die Oberflächenladung von organischen Pigmenten ist oft wesentlich geringer. Über die Steuerung der Oberflächenladung kann die Stabilität der Partikel in wässrigen Dispersionen gesteuert werden. Durch die ionischen Gruppen in Polyelektrolyten oder PEC ist eine Wechselwirkung zur Partikeloberfläche möglich. Zusätzlich werden durch die hydrophoben Bereiche im PEC Möglichkeiten für die Wechselwirkungen mit hydrophoben Partikelbereichen bei polymeren Partikeln geschaffen.

[0027] Die Stabilität von Partikeln in wässrigen Anwendungsmedien wie Drucktinten, Ink-Jet-Tinten und Lacken wird stark durch die Oberflächenladung der eingesetzten Partikel/Pigmente beeinflusst. Für viele Anwendungen ist es wünschenswert, die Oberflächenladung gezielt einzustellen. Ein übliches Maß zur Charakterisierung von Partikeldispersionen ist das Zeta-Potential, oder das Ermitteln der Oberflächenladung der Partikel durch Polyelektrolyttitration. Ein geringes Zetapotential oder eine geringe Oberflächenladung der Dispersion sind oft ein Zeichen für eine geringe Stabilität. Durch die Anwesenheit von PEC in Dispersionen wird die Ladung und damit die Stabilität erhöht.

[0028] Die erfindungsgemäßen PEC-stabilisierten Partikeldispersionen zeichnen sich durch eine hohe Stabilität aus.

[0029] Die erfindungsgemäßen PEC-stabilisierten Partikel können vorrangig in Dispersion aber auch in isolierter Form verwendet werden

[0030] Nachfolgend wird die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Beispiel 1

[0031] Eine Dispersion von Aerosil OX 50 (10 g/l) mit einer mittleren Partikelgröße von 196 nm besitzt im wässrigen Medium eine negative Ladung von (-) 0,0067 meq/g. Dadurch, dass die Partikel nicht in Wasser, sondern in einer Polyelektrolytkomplexlösung dispergiert werden, die eine positive Überschussladung hat, kann das Potenzial der Dispersion bis in den positiven Bereich verschoben werden. Durch Anwendung des Komplexes, bei dem das molare Verhältnis von Polyanion zu Polykation $n_-/n_+ = 0,75$ ist, der also über eine kationische Überschussladung verfügt, erhält die Dispersion eine positive Ladung von 0,124 meq/g. Die Ladung ist wesentlich negativer als die der reinen Aerosil OX 50 Dispersionen. Die Stabilität wird dadurch erhöht. Dabei ist die Höhe der Ladung der Partikeldispersion abhängig von der Überschussladung und der eingesetzten Menge des Komplexes. Die Veränderung der Ladung durch Zugabe des Polyelektrolytkomplexes lässt sich durch

Messung des Zetapotenzials nachweisen. Die so stabilisierte Dispersion verfügt über eine gute Langzeitstabilität.

[0032] Ebenfalls kann die Ladung einer negativ geladenen Aerosildispersion durch Zugabe eines Komplexes mit negativer Überschussladung mit $n_-/n_+ = 1,7$ weiterhin verringert werden. Damit erhält die Dispersion eine geringere negative Ladung von (-) 0,1228 meq/g, verglichen mit einer wässrigen Dispersion. Damit kann durch Auswahl der Art des Stabilisators die Gesamtladung im System den weiteren Komponenten und dem gewünschten Eigenschaftsspektrum je nach Verwendungszweck angepasst werden.

Beispiel 2:

[0033] Zu 1 l einer Dispersion von Silika(SiO_2)-Partikeln mit einer Feststoffkonzentration von 1%, einer Partikelgröße von 200 nm und einer spezifischen Ladungsmenge von -0,3 C/g werden 60 ml einer Polymermischung aus Polydiallyldimethylammoniumchlorid mit einer Molmasse von 300000 g/mol und einem Copolymer aus Acrylamid und Natriumacrylat mit einer Molmasse von 500000 g/mol und einer Ladungsdichte von 40% gegeben. Das Mischungsverhältnis der Ladungen des Polydimethylammoniumchlorids und dem Copolymer beträgt 0,6. Die Polymerkonzentration der Polymermischung beträgt 3,2 mmol/l. Die Silika-Partikeldispersion wird mit einem Magnetrührer mit der Polyelektrolytkomplexdispersion vermischt. Die Dispersion nach der Zugabe von PEC als Stabilisator zeigt eine konstante Partikelgröße mit einer mittleren Partikelgröße von 200 nm und einer positiven Gesamtladung. Die Dispersion ist stabil.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 2008090012 A1 [0004, 0005]
- US 2008145546 A1 [0004, 0005]
- US 2008317960 A1 [0004, 0005]
- ZA 200801071 A [0006]
- US 2009176925 A1 [0007]
- DE 102005007483 A1 [0008]

Patentansprüche

1. Dispergiermittel zur Stabilisierung von Dispersionen, bestehend aus Aggregaten oder Gemischen von wässrigen kolloidalen Polymeren (Polyelektrolytkomplexen).

2. Dispergiermittel nach Anspruch 1, welches aus Polykationen wie Poly-(diallyl-dimethylammoniumchlorid) oder Polyethylenimin oder kationischen Derivaten der Polyacrylsäure, Poly-methacrylsäure sowie Polyanionen wie z. B. Maleinsäurecopolymere oder Polyacrylsäure bestehen.

3. Dispergiermittel nach Anspruch 1, welches insgesamt überwiegend positiv oder überwiegend negativ geladen ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen