

Deutsche Institute für Textil-
und Faserforschung Stuttgart
Institut für Textilchemie
Körschtalstr. 26

73770 Denkendorf

Denkendorf, den 14.04.2002

Forschungsvorhaben Nr. **BML 97NR093**

Forschungsthema:

**Reduzierung der Umweltbelastung im Pigmentdruck durch Verwendung
ökologisch verträglicher Rapsölemulsionen als Verdickungsmittel -
Teilvorhaben: Entwicklung des Emulgatorsystems**

Danksagung

*Wir danken der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. für die finanzielle
Förderung dieses Forschungsvorhabens (BML 97NR093), die aus Mitteln des
Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (BML) erfolgte.*

Abschluß des Vorhabens am 31.08.2001

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung und Stand der Wissenschaft und Technik	3
Projektziel	5
2. Ergebnisse	6
2.1. Charakterisierung konventioneller Flüssigformulierungen und Screening	6
2.1.1. Wassergehalt	6
2.1.2. Stabilität von Flüssigformulierungen	7
2.1.3. Rheologie	8
2.1.4. Drucktechnische Eigenschaften	11
2.1.5. Flüssigformulierung in Rapsöl	13
2.1.5.1. Vorversuche	13
2.1.5.2. Rezeptearbeitung und Eigenschaften	15
2.2. Herstellung von Flüssigformulierungen in Rapsöl durch Optimierung des W/O Emulgatorsystems	21
2.2.1. Optimierung im HLB-Bereich 3,7-4,3	22
2.2.2. Übertragung der Ergebnisse auf weitere Verdicker	30
2.2.3. Anwendungstechnische Prüfung	34
2.2.3.1. Rheologie der Flüssigformulierungen	34
2.2.3.2. Druckpastenherstellung und Druckpastenrheologie	34
2.2.3.3. Druckversuche	37
2.3. Optimierung und Anwendungstechnik	40
2.3.1. Optimierte Flüssigformulierungen von Verdicker	40
2.3.2. Verbesserung des Stabilität	41
2.3.3. Verwendung weiterer natürlicher Öle	42
2.3.4. Druckversuche mit verschiedenen Bindmitteln	43
2.3.5. Druckversuche mit Lefatex-Versuchsprodukten	45
2.3.6. Rotationsdruckversuche	47
3. Zusammenfassung	48
5. Literaturverzeichnis	49

1. **Einleitung und Stand der Wissenschaft und Technik**

Weltweit werden derzeit ca. 23 Mrd qm Stoff bedruckt, wobei der Pigmentdruck mit einem Anteil von mehr als 50% der Textildruckverfahren eine herausragende Stellung einnimmt und einem Druckpastenverbrauch von ca. 2,4 Mio Tonnen entspricht. Beim Pigmentdruck werden Farbpigmente zusammen mit Bindemitteln auf das Textil gedruckt und anschließend thermisch fixiert. Da beim Pigmentdruck nicht nachgewaschen wird, werden hohe Anforderungen an das Verdickungsmittel hinsichtlich der griffbeeinflussenden Eigenschaften gestellt. Die Verwendung herkömmlicher Quellkörperverdickungen, wie sie beispielsweise beim Reaktivdruck verwendet werden, ist bei diesem Druckverfahren nicht möglich, da die Einlagerung des Verdickers in den Bindemittelfilm eine negative Griffbeeinflussung der Textildrucke hervorrufen und zudem die Naßechtheit der Druckware entscheidend verschlechtern würde. Der beste Warengriff wird mit Emulsionsverdickungen und auf Basis von Mineralöl erhalten, die allerdings wegen ihrer hohen Emissionsbelastung und schlechten Umweltverträglichkeit als bedenklich einzustufen sind. Als Alternative bieten sich Halbemulsionen von körperarmen synthetischen Polymerisatverdickern (d.h. in Öl dispergierte/emulgierte Quellkörperverdickungen) an, die bereits in kleinsten Einsatzmengen ausreichende Verdickerwirkung zeigen und den Griff nur wenig beeinträchtigen. In den Homo- und Copolymerisaten von ungesättigten Säuren wie Acryl- und Maleinsäure fand man Polymere, die den Anforderungen z.T. entsprachen. Derartige Polymere werden wegen des besseren Handlings jedoch konventionell in umweltschädlichem Öl/Schwerbenzin emulgiert und kommen als sog. Halbemulsionen in den Handel. Trotz des relativ niedrigen Trockensubstanzgehalts dieser Verdickungsmittel kommt es allerdings immer wieder zu unerwünschten Griffbeeinträchtigungen, die zur Reklamation der Druckware führen und aufgrund des Schwerbenzinanteils hohe Emissionsbelastungen hervorrufen. Aus diesem Grund muß den Mineralölemulsionen, trotz der ökologischen Bedenklichkeit, immer wieder der Vorzug gegeben werden. Besonders kritisch ist insbesondere der Öl/Schwerbenzinanteil in den Halbemulsionen zu betrachten, da diese Verdickungsmittel überwiegend eingesetzt werden und somit wesentlich zur Emissionsbelastung beitragen.

Anstelle von Mineralöl wurden versuchsweise ökologisch verträgliche Öle auf Basis nachwachsender Rohstoffe zur Emulsionherstellung bzw. zur Dispergierung

der Quellkörperverdickungen eingesetzt, wobei herkömmliche und in der Textilveredlung gängige Emulgatorsysteme Verwendung fanden. Die so erhaltenen Halbemulsionen und Emulsionsverdickungen zeigten jedoch meist keine ausreichende Scher- und Lagerstabilität. Mangels verfügbarer Forschungskapazität seitens der Druckereibetriebe und THM-Hersteller konnten die erforderlichen Forschungsmaßnahmen nicht forciert werden, so daß sich der Kenntnisstand über diese ökologisch verträglichen Systeme bislang nicht erweitern konnte.

Die große Variationsbreite der Emulgiermittel auf Basis von Ethylenoxidaddukten bietet die Möglichkeit einer gezielten Anpassung der Emulgatoreigenschaften an das zu dispergierende Medium. Dabei werden die hydrophilen und lipophilen Eigenschaften des Emulgators durch den HLB-Wert repräsentiert $HLB = E/5$, wobei E die Gewichtsprozent des Polyethylenoxidanteils bedeuten (HLB=0 rein hydrophob; HLB=20 rein hydrophil). Während für O/W-Emulsionen ein HLB-Wert von 8-18 erforderlich ist, bedarf es für W/O-Emulsionen HLB-Werte von 3-6. Durch Einhalten dieser empirischen Kennzahlen und gezielten Veränderung der chemischen Grundstruktur des Emulgators (Fettalkohole, Fettsäuren, Verzweigungen etc.) können nun Emulsionen und Dispersionen unterschiedlicher Stabilität hergestellt werden, woraus sich Leitstrukturen für hochspezifische Emulgatoren ableiten lassen. Durch die Anwendung dieses Konzeptes auf Rapsöl lassen sich die erforderlichen Strukturmerkmale für den Emulgator ermitteln, wodurch das umweltschädliche Schwerbenzin ersetzt werden könnte.

Da bei diesem Druckverfahren noch überwiegend auf biologisch nicht oder nur sehr schwer abbaubare Mineralölemulsionsverdickungen und synthetische Polymerisatverdicker und Halbemulsionen zurückgegriffen werden muß, ergibt sich ein überaus interessantes Marktpotential für biologisch abbaubare Rapsölemulsionen und Emulgatoren. Die Verwendung von Rapsöl hätte nicht nur eine erhebliche Entlastung der Umwelt zur Folge, sondern bietet prinzipiell auch die Möglichkeit vollkommen neuer Druckartikel mit verbesserten Eigenschaften. Aufgrund des zunehmenden ökologischen Bewußtseins sowie der sich verschärfenden Gesetzeslage besteht für ökologisch alternative W/O-Emulsionen/Verdickungen und Halbemulsionen also ein überaus großer Bedarf, zumal derartige Systeme auch in anderen Veredlungsstufen Anwendung finden könnten.

Projektziel

Das Ziel des Projekts ist die Erforschung und Entwicklung biologisch abbaubarer Rapsölemulsionsverdickungen für den Pigmentdruck als Alternativen zu umweltschädlichen Emulsionsverdickungen auf Basis von Mineralölen. Der Schwerbenzanteil konventioneller Emulsions- und Halbemulsionsverdickungen soll durch umweltverträgliches Rapsöl ersetzt werden. Hierzu müssen geeignete Emulgatoren für Rapsöl gefunden werden, die den W/O-Emulsionen und insbesondere den Halbemulsionen die erforderliche Scher- und Lagerstabilität von herkömmlichen Mineralölemulsionen/-verdickungen verleihen. Mit Hilfe eines Screenings sollen hierzu die wirkungsvollsten Emulgatorsysteme für Rapsöl ermittelt und hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht werden. Von großem wissenschaftlichem Interesse ist vor allem das Auffinden von chemischen Leitstrukturen hoher Wirksamkeit und das Zustandekommen dieser Effekte. Aufbauend auf diesen Untersuchungen können im Bedarfsfall wirksamere Emulgatoren synthetisiert werden oder aber auf hochwirksame naturstoffverwandte Verbindungen zurückgegriffen werden. Nach der Ermittlung geeigneter Emulgatorsysteme sollen Rezepturen für praxisrelevante Verdickeremulsionen/Halbemulsionen erarbeitet werden und die Verträglichkeit mit weiteren Druckpastenzusätzen bestimmt werden. Die drucktechnischen Eigenschaften dieser Druckpasten werden im Labor untersucht und charakterisiert. Im Anschluß daran soll das Anwendungsspektrum dieser neuartigen Verdickersysteme in kontinuierlichen praxisorientierten Druckversuchen bestimmt sowie das ökologische Verhalten charakterisiert werden. Das Ziel des Vorhabens ist somit die wissenschaftliche Erarbeitung der grundlegenden Zusammenhänge zwischen Emulgatorstruktur und der Stabilität von Rapsölemulsionen zum Zwecke der Verwendung von biologisch abbaubarem Rapsöl im Textildruck.

Das Forschungsvorhaben dient damit der Erweiterung des Einsatzspektrums pflanzlicher Öle und ihrer Derivate im Bereich Polymere, Lacke und Farben. Die ökologisch verträglichen Verdickersysteme sollen appliziert und hinsichtlich ihrer anwendungstechnischen Eigenschaften charakterisiert und optimiert werden.

2. Ergebnisse

2.1. Charakterisierung konventioneller Flüssigformulierungen/Screening

Die Entwicklung geeigneter Richtrezepturen für die Compoundierung in Rapsöl erforderte zunächst eine eingehende Charakterisierung konventioneller Flüssigformulierungen hinsichtlich:

- Wassergehalt
- Stabilität
- Rheologie
- Drucktechnische Eigenschaften.

Diese Kenngrößen stellen zusammen mit den Rezepturvorschlägen von Lefatex die richtungsweisenden Zielgrößen für die Rapsölformulierungen und den daraus herstellbaren Druckpasten und Druckresultaten dar.

2.1.1. Wassergehalt

Der Wassergehalt konventioneller Flüssigformulierungen wurde mit Karl-Fischer-Lösung bestimmt. Hierzu wurde die Flüssigformulierung mit Hilfe einer Einwegspritze in das Titriergefäß überführt und die eingewogene Lösung durch Differenzwägung ermittelt. Die Endpunktsbestimmung der Titration erfolgte vollautomatisch durch elektrochemische Indikationsverfahren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tab.1: Wassergehalt nach Karl Fischer von Flüssigformulierungen

Verdicker	Einwaage [mg]	Wassergehalt [μ g]	Wassergehalt [%]	Wassergehalt Durchschnitt [%]
Verdicker 4	8,76	1080	12,33	16,74
	6,00	1130	18,83	
	10,63	1740	16,37	
	15,64	1130	7,20	
	15,93	2620	16,40	
	12,20	2410	19,75	
Alcoprint PTF	6,75	260	3,85	3,69
	13,41	320	2,39	
	15,91	550	3,46	
	13,32	500	3,75	

Wie aus der Tabelle hervorgeht, unterscheiden sich die Wassergehalte der beiden untersuchten Flüssigformulierungen sehr deutlich voneinander. Im Hinblick auf die Formulierung in Rapsöl spiegeln diese Werte die mögliche Variationsbreite des

Wassergehalts in der Rezeptierung wider und treffen die vorgeschlagene Richtrezeptur von Lefatex.

Richtrezeptur von Lefatex:

- Bis 15% Wasser
- Ca. 30% Rapsöl
- Bis 40% Verdicker
- 15% Emulgator/Dispergator

2.1.2. Stabilität von Flüssigformulierungen

Die Charakterisierung der Emulsionsstabilität erfolgte anhand des Sedimentationsverhaltens bei 70°C sowie durch Zentrifugieren bei 3000 U/min. Zur Bestimmung des Sedimentationsverhaltens wurden jeweils 21 ml der Flüssigformulierung in einen geschlossenen Standzylinder überführt und die Bildung der Ölphase über einen Zeitraum von 8 Tagen ermittelt. Beim Zentrifugentest wurden jeweils 2,2 ml der Verdickerformulierung unterschiedlich lange bei 3000 U/min zentrifugiert und das Volumen der Ölphase bestimmt. Je geringer das Volumen der überstehenden Ölphase ist, umso stabiler kann die Flüssigformulierung bezeichnet werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab.2 und Tab.3 aufgeführt (Volumen der gebildeten Ölphase in Klammern).

Tab.2: Stabilität der Emulsion bei 70°C

Verdickung	1.Tag	2.Tag	3.Tag	4.Tag	5.Tag	8.Tag
Verdicker 4	21,0/(0,0)	21,0/(0,0)	21,0/(0,0)	21,0/(0,0)	21,0/(0,0)	21,0/(0,0)
Alcoprint PTF	21,0/(0,0)	21,0/(0,0)	20,75/(0,25)	20,75/(0,25)	20,75/(0,25)	20,75/(0,25)
Mirox RDE	21,5/(0,0)	21,0/(0,5)	21,0/(0,5)	21,0/(0,5)	21,0/(0,5)	21,0/(0,5)

Tab.3: Zentrifugentest bei 3000 U/min

Verdickung	0 h	10 min	½ h	2* ½ h
Verdicker 4	2,2/(0,0)	2,2/(0,0)	2,1/(0,1)	2,0/(0,2)
Alcoprint PTF	2,2/(0,0)	2,1/(0,1)	2,0/(0,2)	1,9/(0,3)
Mirox RDE	2,2/(0,0)	2,0/(0,2)	1,9/(0,3)	1,8/(0,4)

Die durchgeführten Stabilitätstests geben einen Anhaltspunkt/Richtwert für die geforderte Emulsionsstabilität der herzustellenden Rapsölemulsionen. Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, überstehen alle untersuchten Emulsionen die thermische Belastung über einen Zeitraum von 8 Tagen mit einer maximalen Ölabscheidung von

0,5 ml d.h. ca. 2% bezogen auf das Gesamtvolumen der Flüssigformulierung. Der Zentrifugentest stellt eine weitaus stärkere Beanspruchung dar und führt bei allen Verbindungen mit zunehmender Zentrifugierdauer zum Brechen der Emulsion. Aus den Untersuchungen läßt sich ableiten, daß ein Kurzzentrifugiertest von 10 min brauchbare Resultate liefert, anhand deren sich die Stabilitäten der Flüssigformulierungen abschätzen und einordnen lassen. Als grober Richtwert kann eine maximale Ölphase von bis zu 10% toleriert werden.

2.1.3. Rheologie

Die rheologischen Eigenschaften von Flüssigformulierungen bestimmen maßgeblich das anwendungstechnische Verhalten bei der Handhabung und Dosierung. Um nun einen Anhaltspunkt über die erforderliche Viskosität sowie die viskoelastischen Eigenschaften für die Rezeptierung zu erhalten, wurden konventionelle Verdickerformulierungen hinsichtlich dieser Größen charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb.1 und Abb.2 dargestellt.

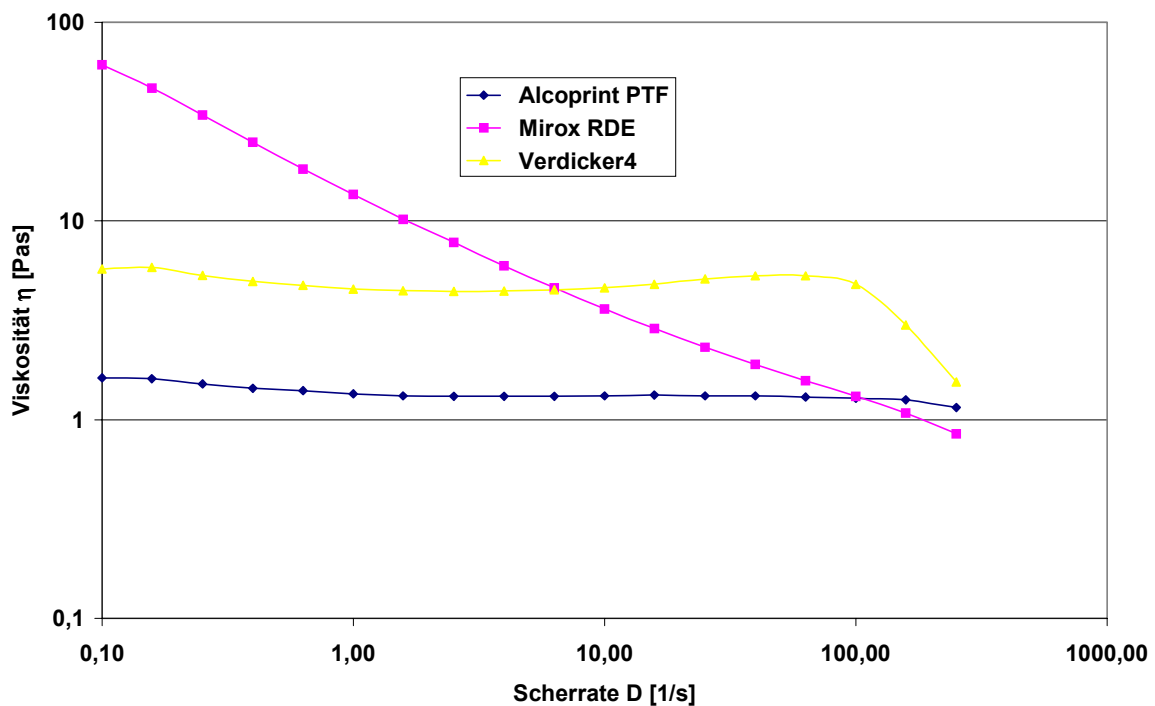


Abb.1: Viskositätskurven konventioneller Flüssigformulierungen

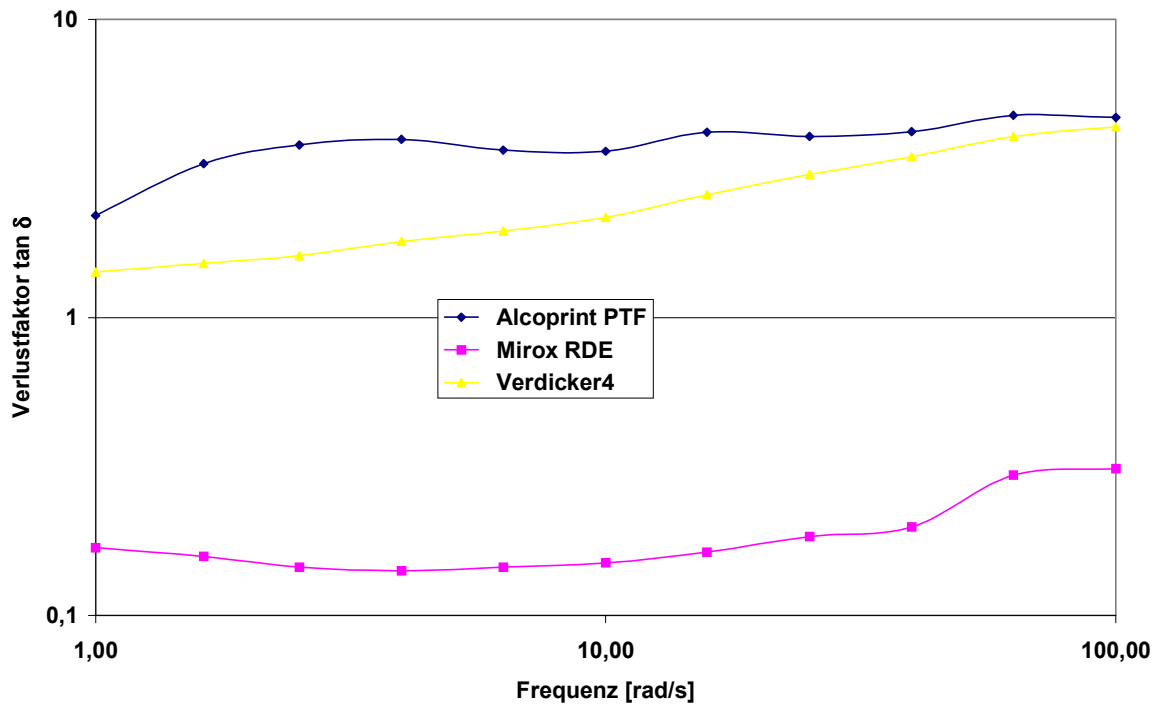


Abb.2: Viskoelastizität konventioneller Flüssigformulierungen

Wie aus den rheologischen Untersuchungen hervorgeht, können Flüssigformulierungen sowohl strukturviskoses als auch Newton'sches Fließverhalten aufweisen. Bei allen untersuchten Systeme liegen dabei die Viskositätswerte bei einem mittleren Schergefälle von $D=10 \text{ s}^{-1}$ im Bereich von 2-8 Pas. Zur Vereinfachung und für orientierende Messungen kann daher der Viskositätswert bei einem mittleren Schergefälle von $D=10 \text{ s}^{-1}$ herangezogen werden. Für Rapsölformulierungen werden ähnliche Viskositätswerte gefordert.

Auch bei den viskoelastischen Eigenschaften ergeben sich markante Unterschiede. Die Newtonschen Flüssigformulierungen (Verdicker4 und Alcoprint PTF) zeigen im gesamten Scherbereich Verlustfaktoren von mehr als 1. Das bedeutet, daß bei diesen Systemen der überwiegende Teil der zugeführten Energie in viskoses Fließen umgewandelt wird, während Mirox RDE mit einem Verlustfaktor von 0,1 – 1 überwiegend elastisches Verhalten aufzeigt. Für eine optimale Handhabung ist ein hoher Verlustwinkel (geringe Elastizität) wünschenswert.

Die rheologischen Eigenschaften der aus den Flüssigformulierungen hergestellten Druckpasten sind in den Abbildungen 3 und 4 dargestellt.

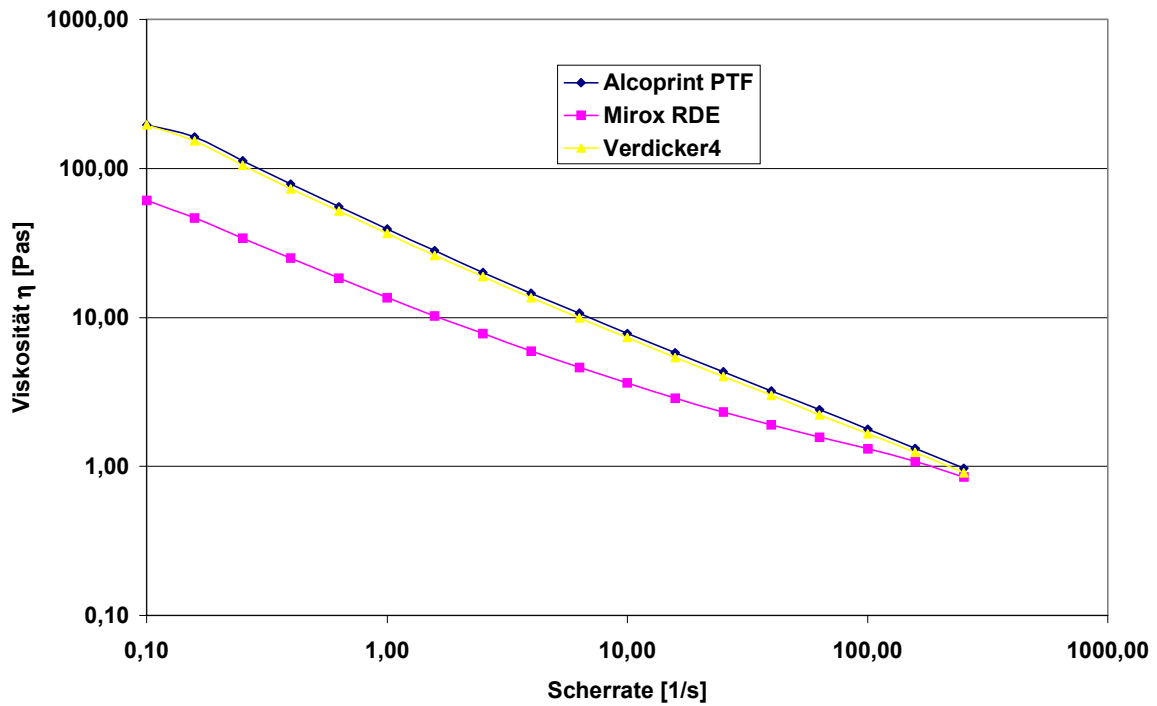


Abb.3: Viskositätskurven der Druckpasten

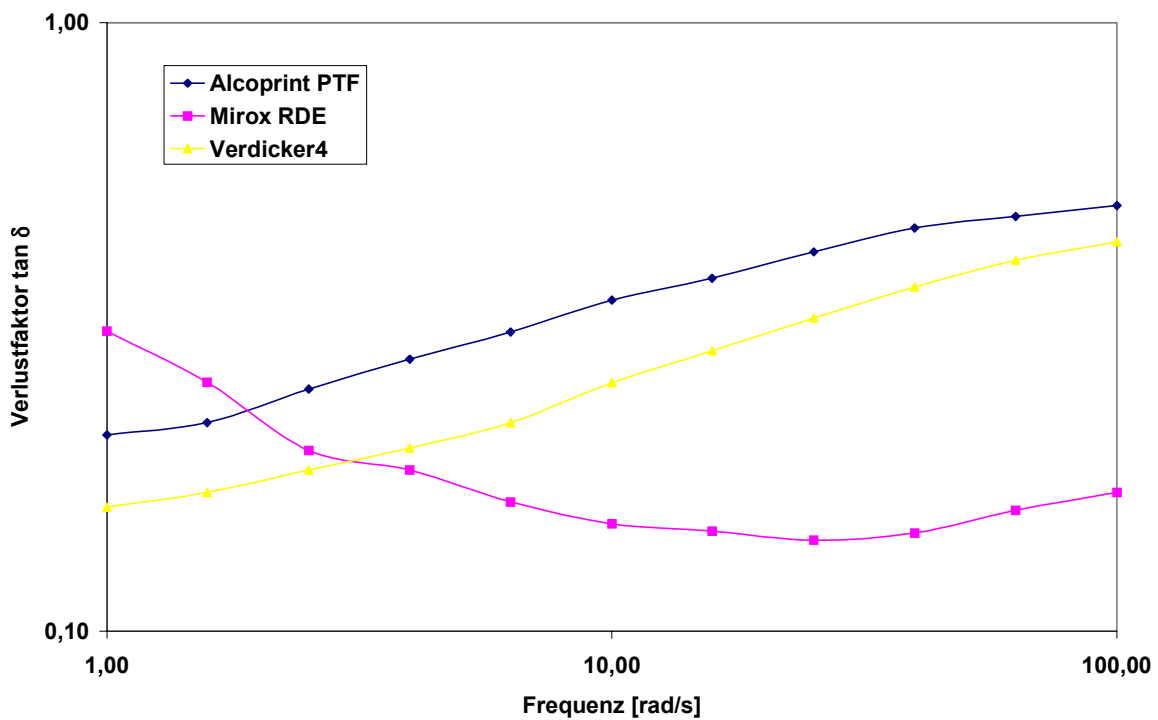


Abb.4: Viskoelastizität von Druckpasten

Wie aus den Schaubildern hervorgeht, handelt es sich um ausgesprochen scherempfindliche Systeme, d.h. mit zunehmender Scherbeanspruchung erniedrigt sich die Viskosität der Druckpaste sehr stark. Dabei ist festzustellen, daß die

Viskositätskurven der beiden Produkte Alcoprint PTF und Verdicker 4 nahezu identisch sind und die beiden Produkte außerdem geringfügig scherempfindlicher sind als der Verdicker Mirox RDE.

Für die viskoelastischen Eigenschaften läßt sich ein Verlustfaktor zwischen 0,1-1 für den Scherbereich von 1-100 rad/s festlegen. Alle untersuchten Druckpasten bewegen sich innerhalb dieses Bereiches und zeigen mehr oder weniger elastisches Verhalten.

Diese rheologischen Kenngrößen dienen als Standard und Richtwert für die Anpassung der Rezeptierung.

2.1.4. Drucktechnische Eigenschaften

Als weitere Zielgröße wurden die drucktechnischen Eigenschaften konventioneller Flüssigformulierungen als Standard bestimmt. Hierzu wurden aus den flüssigen Verdickeremulsionen Druckpasten hergestellt und diese hinsichtlich ihrer drucktechnischen Eigenschaften charakterisiert. Die Druckpasten wurden nach folgender Rezeptur hergestellt:

Tab.4: Druckpastenrezeptur

	Alcoprint PTF-Paste	Verdicker4-Paste
Verdicker	1,5%	1,625%
Bindemittel Lefasol 202	15%	15%
Entschäumer Lefasol 4	0,2%	0,2%
Netzmittel Lefasol VH17-1	1%	1%
Farbstoff(Imperonblau K-B)	3%	3%
Wasser	78,8%	79,2%

Zur Herstellung der Druckpaste wurden Bindemittel, Hilfsmittel und Farbstoff in Wasser vorgelegt und die Flüssigformulierung des Verdickungsmittels unter kräftigem Rühren zugegeben. Anschließend wurde noch ½ h gerührt und die Druckpaste unter folgenden Bedingungen auf Baumwolle (126 g/m²) gedruckt:

- 1 cm Roll rakel
- Rakeldruck 3 (von 6)
- Rakel/Druckgeschwindigkeit 5 m/min und 20 m/min
- Druckrichtung Kette

Die Drucke wurden anschließend an Luft getrocknet und 3 min bei 160°C fixiert. Ausgewertet wurde der Druckpastenauftrag und Durchdruck sowie die Biegesteifigkeit, Konturenschärfe, Farbtiefe und Reibechtheiten. Die Ergebnisse der Standarddruckmuster sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tab.5: Standarddruckergebnisse

Druckgeschwindigkeit	Verdicker 4		Alcoprint PTF	
	5 m/min	20 m/min	5 m/min	20 m/min
Viskosität 10 s ⁻¹ [Pas]	7,31	7,31	7,83	7,83
Pastenauftrag [g/m ²]	87,6	86,4	88,9	82,4
Farbtiefe K/S (580 nm)	12,95	13,09	15,16	13,54
Durchdruck [%]	9,7	10,2	9,6	8,3
Trockenreibechtheit	4-5	4-5	4-5	4-5
Naßreibechtheit	3-4	3-4	4-5	4
Biegesteifigkeit [mNcm ²]	4,06	3,7	3,6	3,5
Linienbreite Kette [mm]	0,663	0,6441	0,6644	0,6570
Standardabw. Kette [mm]	0,0448	0,0483	0,0474	0,0466
Linienbreite Schuß [mm]	0,6846	0,6292	0,629	0,5882
Standardabw. Schuß [mm]	0,0528	0,0519	0,0566	0,0465

Die untersuchten Standardverdickungen liefern weitgehend identische Druckresultate. Hervorzuheben ist bei beiden Verdickungen der nahezu konstante Druckpastenauftrag sowie der gleichbleibende Durchdruck und Farbtiefe, welches eine Zielgröße für die Rapsölemulsionen darstellt. Insgesamt stellen die hier gefundenen Standarddruckergebnisse einen Orientierungswert dar, der von den Rapsölemulsionen erreicht oder sogar noch übertroffen werden sollte. Wünschenswert wäre eine Verbesserung der Naßreibechtheiten sowie eine Verbesserung der Linienbreite (0,3 mm Schablonenöffnung!).

2.1.5. Flüssigformulierungen von Verdickungsmitteln in Rapsöl

2.1.5.1. Vorversuche und Herstellung der Flüssigformulierungen

Anhand der gefundenen Zielgrößen und Richtrezepturen wurden erste orientierende Compoundierungen in Schwerbenzin vorgenommen, um eine sichere Verfahrensweise für die Compoundierung sowie ein sicheres Handling an bekannten Systemen zu erlernen und auf Rapsöl und Rapsölmethylester zu übertragen und anzupassen. Des weiteren galten diese Versuche auch zum Auffinden der geeignetsten ausgewählten synthetischen Verdickungsmittel. Als Zielgrößen werden folgende Kennwerte angestrebt:

- Bis 15% Wasser
- Ca. 30% Rapsöl
- Bis 40% Verdicker
- 15% Emulgator/Dispergator
- Viskosität ca 2-8 Pas bei $D=10s^{-1}$, Newton'scher Charakter
- Verlustfaktor > 1 bei hoher Frequenz
- Phasentrennung max. 10% bei Kurzzentrifugiertest (10 min 3000 U/min)

Die Compoundierung erfolgte in der Weise, daß jeweils die gesamte Menge an Öl bzw. Schwerbenzin zusammen mit einem Emulgator vorgegeben und 5 Minuten intensiv gerührt wurde. Zu dieser Lösung wurde das Verdickungsmittel unter intensiven Rühren innerhalb von 10 min portionsweise zugegeben, wodurch ein merklicher Viskositätsanstieg hervorgerufen wurde. Nach Zugabe der erforderlichen Wassermenge bildete sich eine weitgehend homogene Emulsion. Es wurden ein kommerzielle synthetischer Verdicker (Verdickertyp1) sowie das Ammoniumsalz eines Polyacrylats (Verdickertyp2) und eine reine Polyacrylsäure (Verdickertyp3) als synthetische Verdickung eingesetzt. Mit Hilfe dieser Versuche konnte die Emulsionsherstellung erlernt und auf Rapsöl und Rapsölmethylester übertragen und angewendet werden. Die qualitativen Ergebnisse einiger ausgewählter Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tab.6: Vorversuche zur Flüssigformulierung

Rezeptur	Schwerbenzin	Rapsöl	RME	Rapsöl:RME 1:1
ÖL 40% Wasser 5% Emulgator HLB4,3 25% Verdickertyp-1 30%	Hochviskose Paste, Phasentrennung	Hochviskose Paste, Phasentrennung	Hochviskose Paste, Phasentrennung	Hochviskose Paste, Phasentrennung
ÖL 40% Wasser 5% Emulgator HLB4,3 25% Verdickertyp-2 30%	Niederviskos, geringe Ölphase nach 1 Tag	Niederviskos, geringe Ölphase nach 1 Tag	Niederviskos, geringe Ölphase nach 1 Tag	Niederviskos, geringe Ölphase nach 1 Tag
ÖL 40% Wasser 5% Emulgator HLB4,3 25% Verdickertyp-3 30%	Niederviskos, dünnflüssig Stabil	Mittel/niederviskose Paste, hohe Viskosität bei weiterer Wasserzugabe	Niederviskose Paste, relativ stabil , besser als in Rapsöl	Niederviskose Paste, geringe Ölphase nach 1 Tag
ÖL 40% Wasser 15% Emulgator HLB4,3 25% Verdickertyp-1 20%	Hochviskose Paste, Phasentrennung nach 1 Tag	Hochviskose Paste, Phasentrennung nach 1 Tag	Hochviskose Paste, Phasentrennung nach 1 Tag	Hochviskose Paste, Phasentrennung nach 1 Tag
ÖL 40% Wasser 15% Emulgator HLB4,3 25% Verdickertyp-2 20%	Niederviskos, geringe Ölphase nach 1 Tag	Mittelviskos, geringe Ölphase nach 1 Tag	Niederviskos, geringe Ölphase nach 1 Tag	Niederviskos, geringe Ölphase nach 1 Tag

Diese orientierenden Vorversuche zeigen sehr deutlich, daß chemisch reine Polyacrylate und deren Salze problemlos bis zu einem Feststoffgehalt von 30% in Flüssigformulierung eingearbeitet werden können. Als problematisch erweisen sich allerdings Handelsprodukte, die einen hohen Stellmittelgehalt aufweisen. Hier werden selbst bei einem Feststoffgehalt von weniger als 25% zu hohe Viskositätswerte erreicht, da die Stellmittel die Emulsionen destabilisieren.

Die Übertragung der mit Schwerbenzin gefundenen Rezeptierung auf Rapsöl, Rapsölmethylester und deren Mischungen lieferte einige Versuchsprodukte, die dem Eigenschaftsprofil konventioneller Flüssigformulierungen sehr nahe kommen. Bei Verwendung von reinem Rapsöl wurde gegenüber Schwerbenzin eine Viskositätszunahme beobachtet, die auf die höhere Ausgangsviskosität des Rapsöls zurückgeführt werden konnte. Durch Zumischen von Rapsmethylester konnten die Viskositäten der Flüssigformulierungen deutlich erniedrigt werden.

2.1.5.2 Rezeptearbeitung und Eigenschaften

Aufbauend auf diesen Richtrezepturen und Versuchsergebnissen wurden mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung weitere Standardemulgatoren unterschiedlicher HLB-Werte getestet und eine erste zielgerichtete Rezeptierung von Verdickertyp-2 in Rapsöl, RME und deren Mischung vorgenommen. Als Messgrößen für das Auffinden geeigneter Rezepturen dienten die Viskosität sowie die Emulsionsstabilität (Ölphasenbildung) beim Zentrifugieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Tabellen 7-9 aufgeführt.

Tab.7: Compoundierung in Rapsöl

HLB	Verdicker [%]	Öl [%]	Emulgator [%]	Wasser [%]	Viskosität [mPas]	Ölphase [%/Ö]
4,3	40	30	10	20	23,55	100
4,3	30	40	10	20	14,97	60
4,3	30	30	30	10	7,94	110
4,3	40	30	25	5	4,9	20
4,3	30	40	25	5	2,51	30
4,3	40	40	15	5	3,84	15
4,3	30	30	15	25	38,7	70
8,6	35	35	10	20	74,8	86
14,9	40	30	10	20	>100	140
14,9	30	40	10	20	>100	0
14,9	30	30	30	10	>100	0
14,9	40	30	25	5	>100	0
14,9	30	40	25	5	>100	0
14,9	40	40	15	5	>100	0
14,9	30	30	15	25	>100	0
14,9	34,1	34	18,3	13,3	>100	0
14,9	34,1	34	18,3	13,3	>100	0
14,9	34,1	34	18,3	13,3	>100	0

Tab.8: Compoundierung in RME

HLB	Verdicker [%]	Öl [%]	Emulgator [%]	Wasser [%]	Viskosität [mPas]	Ölphase [%/Öl]
4,3	40	30	10	20	7,07	100
4,3	30	40	10	20	1,67	113
4,3	30	30	30	10	2,71	150
4,3	40	30	25	5	2,34	20
4,3	30	40	25	5	0,53	82
4,3	40	40	15	5	2,17	30
4,3	30	30	15	25	5,27	120
8,6	35	35	10	20	5,39	94
14,9	40	30	10	20	>100	140
14,9	30	40	10	20	>100	0
14,9	30	30	30	10	>100	0
14,9	40	30	25	5	>100	0
14,9	30	40	25	5	>100	0
14,9	40	40	15	5	>100	0
14,9	30	30	15	25	>100	0
14,9	34,1	34	18,3	13,3	>100	0
14,9	34,1	34	18,3	13,3	>100	0
14,9	34,1	34	18,3	13,3	>100	0

Tab.9: Compoundierung in Rapsöl:RME (1:1)

HLB	Verdicker [%]	Öl [%]	Emulgator [%]	Wasser [%]	Viskosität [mPas]	Ölphase [%/Öl]
4,3	40	30	10	20	18,87	60
4,3	30	40	10	20	5,53	90
4,3	30	30	30	10	5,38	90
4,3	40	30	25	5	6,91	10
4,3	30	40	25	5	1,24	37
4,3	40	40	15	5	2,31	15
4,3	30	30	15	25	13,66	100
8,6	35	35	10	20	40,74	86
14,9	40	30	10	20	>100	0
14,9	30	40	10	20	>100	0
14,9	30	30	30	10	>100	0
14,9	40	30	25	5	>100	0
14,9	30	40	25	5	>100	0
14,9	40	40	15	5	>100	0
14,9	30	30	15	25	>100	0
14,9	34,1	34	18,3	13,3	>100	0
14,9	34,1	34	18,3	13,3	>100	0
14,9	34,1	34	18,3	13,3	>100	0

Die statistische Betrachtung der in Tab.7-9 aufgeführten Messergebnisse liefert die massgeblichen Einflußgrößen auf Viskosität und Phasentrennung. In Abb.5 ist der

Einfluß der einzelnen Parameter auf die Meßgrößen am Beispiel von Rapsölemulsionen grafisch dargestellt.

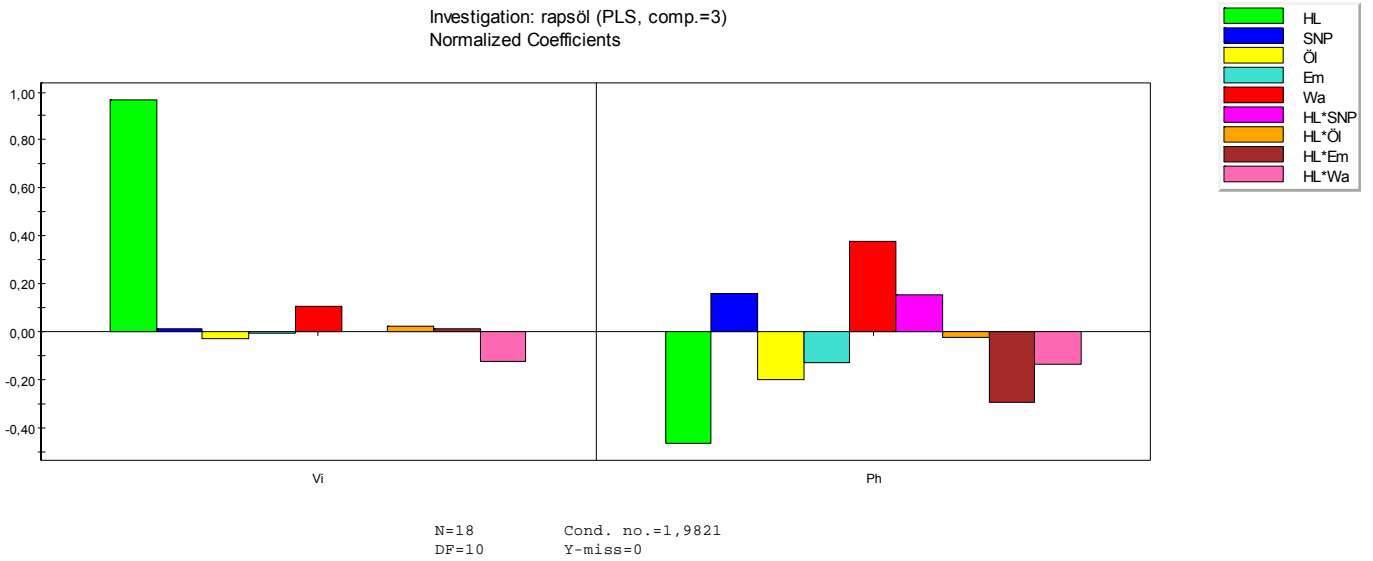


Abb.5: Signifikante Einflußgrößen auf Viskosität und Phasentrennung

Wie aus der grafischen Darstellung hervorgeht, ist der HLB-Wert des Emulgators sowie der Wassergehalt in der Flüssigformulierung von ausschlaggebender Bedeutung für die Viskosität und Stabilität der Flüssigformulierung. Ein hoher Wasseranteil sowie ein hoher HLB-Wert des Emulgators sind eindeutig mit einer Viskositätszunahme der Emulsion verbunden, während die beste Stabilität des Systems mit hohen HLB-Werten und geringen Wasseranteilen erreicht werden kann. Ein hoher Ölanteil wirkt sich außerdem günstig auf die Stabilität und eine niedrige Viskosität aus. Der zahlenmäßige Einfluß dieser wesentlichen Größen ist in den Abbildungen 6-11 dargestellt.

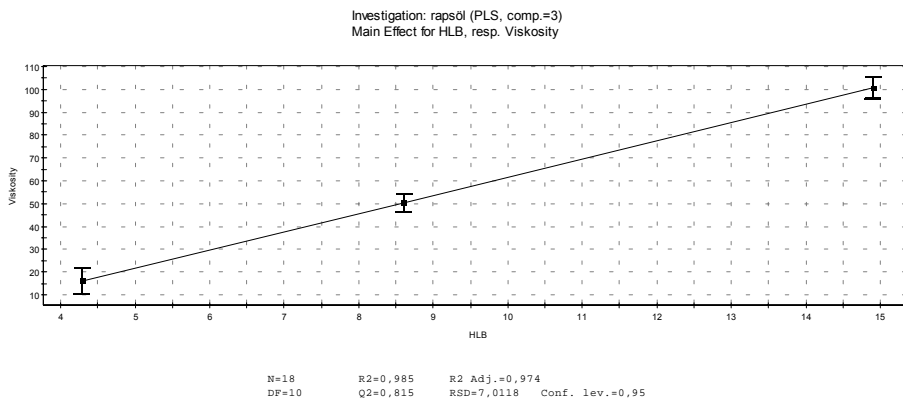


Abb.6: Einfluss des HLB Wertes auf die Viskosität

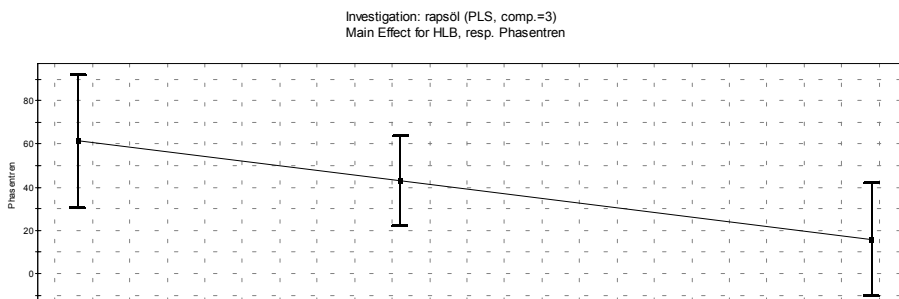


Abb.7: Einfluß des HLB-Wertes auf die Phasentrennung

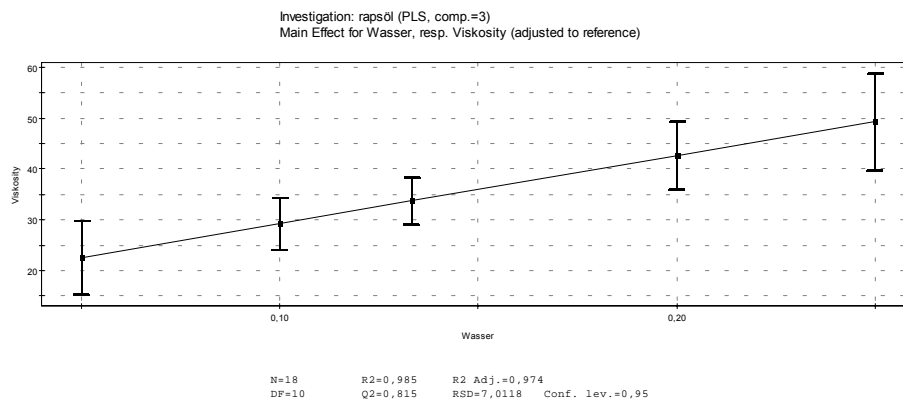


Abb.8: Einfluß des Wassergehalts auf die Viskosität

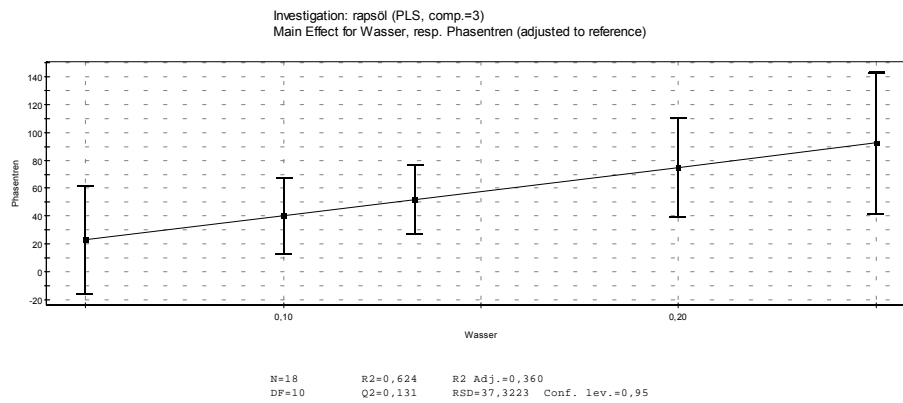


Abb.9: Einfluß des Wassergehalts auf die Phasentrennung

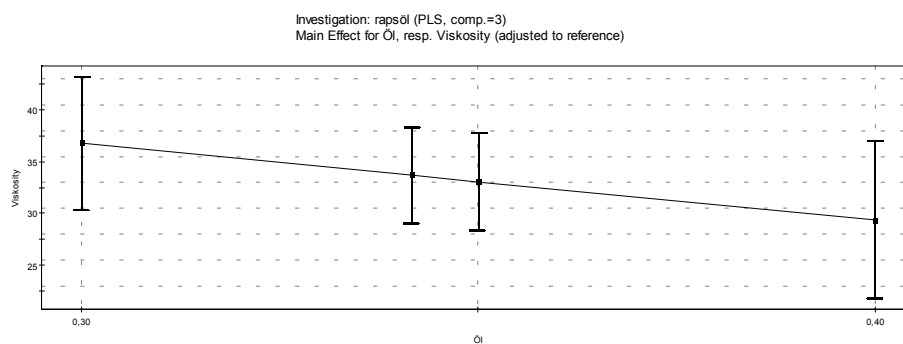


Abb.10: Einfluß des Ölgehalts auf die Viskosität

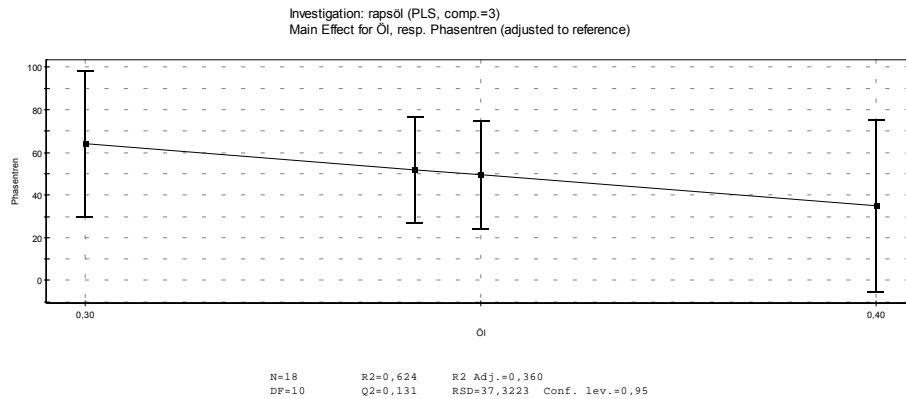


Abb.11: Einfluß des Ölgehalts auf die Phasentrennung

Aus der beispielhaften Darstellung von Rapsölemulsionen läßt sich entnehmen, daß nur niedrige HLB-Werte , d.h. W/O-Emulgatoren für die Flüssigformulierung in Frage kommen, da hohe HLB-Werte zu hochviskosen und gummiartigen Formulierungen führen. Ebenso hat sich gezeigt, daß ein niedriger Wassergehalt und höherer Ölgehalt von Vorteil für die Stabilität und das Erreichen einer niedrigen Viskosität ist. Außerdem hat sich ergeben, daß die Verwendung des niedrigviskosen Rapsölmethylesters zu einer weiteren Viskositätserniedrigung in der Flüssigformulierung führt, was vor allem bei hohen Verdickeranteilen vorteilhaft genutzt werden kann. So könnte durch partiellen Ersatz von Rapsöl durch RME eine Viskositätskorrektur erfolgen. Die geeignetsten Rezepturen der 1.Screeningphase sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Tab.10: Geeignete Rezepturen der 1.Screeningphase

HLB	Verdicker [%]	Öl [%]	Emulgator [%]	Wasser [%]	Viskosity [mpas]	Ölphase [%/Öl]
Rapsöl						
4,3	40	30	25	5	4,9	20
4,3	40	40	15	5	3,84	15

Rapsölmethylester						
4,3	40	30	25	5	2,34	20
4,3	40	40	15	5	2,17	30
Rapsöl:RME = 1:1						
4,3	40	30	25	5	6,91	10
4,3	40	40	15	5	2,31	15

Anmerkung: Die Ölphase in Tab.7-10 ist auf den tatsächlichen Ölgehalt bezogen und nicht auf die gesamte Flüssigformulierung wie in Tab.2-3. D.h. alle Flüssigformulierungen erfüllen die Stabilitätskriterien!

Diese wertvollen Erkenntnisse der ersten Screeningphase werden für die weitere Ausarbeitung der Rezepturen und Verfeinerung des statistischen Modells genutzt werden. In den weiteren Versuchen sollen nun vor allem W/O-Emulgatoren mit HLB-Werten von 1,5-8 eingesetzt werden, die eine weitere Differenzierung hinsichtlich der Rezeptierung und markanter Einflußgrößen erlauben. Über dies hinaus verspricht die Untersuchung dieser Systeme auch Aussagen hinsichtlich vorteilhafter Emulgatorkombinationen, was einen unschätzbaren Wert für die Optimierung des Emulgatorsystems und die Verwendung weiterer synthetischer Verdickungsmittel darstellt. Mit den in dieser Projektphase hergestellten Emulsionen sowie mit den bereits vorhandenen und brauchbaren Rezepturen sollen Druckpasten hergestellt und Druckversuche durchgeführt werden und die Druckergebnisse hinsichtlich anwendungstechnischer Eigenschaften aufgezeigt werden, um den Einfluß der Rapsölmenge auf relevante Eigenschaften wie z.B. Griff und Echtheiten möglichst frühzeitig zu erfassen und bei der Rezeptierung berücksichtigen zu können.

2.2 Herstellung von Flüssigformulierungen durch Optimierung des W/O-Emulgatorsystems

Aus der ersten Screeningphase (2.1) gingen Richtrezepturen für die Flüssigformulierung von synthetischen Verdickungsmitteln in Rapsöl und Rapsölmethylester hervor. Es konnte gezeigt werden, dass nur niedrige HLB-Werte, d.h. W/O-Emulgatoren für die Flüssigformulierung in Frage kommen, da hohe HLB-Werte zu hochviskosen und gummiartigen Formulierungen führen. Ebenso zeigte sich, dass ein niedriger Wassergehalt und höherer Ölgehalt von Vorteil für die Stabilität der Formulierung und das Erreichen einer niedrigen Viskosität ist. Als geeignete Richtrezepturen haben sich folgende Flüssigformulierungen ergeben:

Tab.11: Geeignete Rezepturen der 1.Screeningphase

HLB	Verdicker [%]	Öl [%]	Emulgator [%]	Wasser [%]	Viskosität [mPas]	Ölphase [%/Öl]
Rapsöl						
4,3	40	30	25	5	4,9	20
4,3	40	40	15	5	3,84	15
Rapsölmethylester						
4,3	40	30	25	5	2,34	20
4,3	40	40	15	5	2,17	30
Rapsöl:RME = 1:1						
4,3	40	30	25	5	6,91	10
4,3	40	40	15	5	2,31	15

Ausgehend von diesen Rezepturen und dem aufgefundenen Emulgatortyp erfolgte nun eine Überprüfung und Optimierung des HLB-Wertes von W/O-Emulgatoren im Bereich HLB = 1,7-8,3. Der D-optimale Versuchsplan sowie die dazugehörigen Versuchsergebnisse für die W/O-Emulgatoren sind in Tabelle 12 dargestellt. Wie aus den Messergebnissen der Viskosität und Phasentrennung aus Tab.11 und Tab.12 hervorgeht, scheint nur ein sehr enger HLB-Bereich des Emulgators von HLB 3,7 bis 4,3 für die Flüssigformulierung in Rapsöl und Rapsölmethylester geeignet zu sein. Für alle anderen W/O-Emulgatoren mit davon abweichenden HLB-Werten tritt ganz unerwartet Klumpenbildung ein, wodurch eine statistisch gesicherte Auswertung der Versuchsreihe entfallen muß. Für die Flüssigformulierung von synthetischen Verdickungsmitteln in Rapsöl und Rapsölmethylester können demnach nicht beliebige W/O-Emulgatoren, sondern nur solche mit einem HLB von 3,7-4,3 eingesetzt werden.

Tab.12: Überprüfung verschiedener HLB-Werte für die Compoundierung in Rapsöl

Öltyp	HLB	Öl [%]	Wasser [%]	Emu [%]	Verdicker [%]	Viskosität [Pas]	Phasentrennung [mm]
Rapsöl	1.7h1b	0,4	0,2	0,1	0,3	Klumpenbildung	
Rapsöl	1.7h1b	0,3	0,2	0,2	0,3	Klumpenbildung	
Rapsöl	1.7h1b	0,3	0,05	0,25	0,4	Klumpenbildung	
Rapsöl	1.7h1b	0,4	0,05	0,15	0,4	Klumpenbildung	
Rapsöl	3.7h1b	0,3	0,2	0,1	0,4	35,32	4
Rapsöl	3.7h1b	0,4	0,2	0,1	0,3	13,74	6
Rapsöl	3.7h1b	0,4	0,05	0,25	0,3	1,78	3
Rapsöl	3.7h1b	0,3	0,05	0,25	0,4	4,78	1
Rapsöl	5h1b	0,3	0,2	0,1	0,4	Klumpenbildung	
Rapsöl	5h1b	0,4	0,2	0,1	0,3	Klumpenbildung	
Rapsöl	5h1b	0,3	0,099	0,3	0,3	Klumpenbildung	
Rapsöl	5h1b	0,4	0,05	0,15	0,4	Klumpenbildung	
Rapsöl	8.3h1b	0,3	0,2	0,1	0,4	Klumpenbildung	
Rapsöl	8.3h1b	0,4	0,05	0,25	0,3	Klumpenbildung	
Rapsöl	8.3h1b	0,3	0,099	0,3	0,3	Klumpenbildung	
Rapsöl	8.3h1b	0,4	0,1	0,1	0,4	Klumpenbildung	
Rapsöl	8.3h1b	0,345	0,105	0,205	0,345	Klumpenbildung	
Rapsöl	8.3h1b	0,345	0,105	0,205	0,345	Klumpenbildung	
Rapsöl	8.3h1b	0,345	0,105	0,205	0,345	Klumpenbildung	
Rapsöl	1.7h1b	0,4	0,2	0,1	0,3	Klumpenbildung	

2.2.1 Optimierung des Emulgatorsystems im HLB-Bereich 3,7-4,3

Aufbauend auf diesen neuen und sehr wichtigen Erkenntnissen erfolgte nun ein Feintuning des HLB-Wertes im Bereich von HLB=3,7-4,3 durch Verwendung von Emulgatormischungen. Die zwischen 3,7 und 4,3 liegenden HLB-Werte können durch Mischung der Einzelkomponenten nach folgender Formel hergestellt werden:

$$\text{Gewünschter HLB} = x \cdot 3,7 + y \cdot 4,3 \quad \text{mit } x+y=1$$

$$\text{Bsp: Gewünschter HLB} = 4 = x \cdot 3,7 + y \cdot 4,3$$

$$4 = 3,7x + (1-x) \cdot 4,3$$

$$4 = 3,7x + 4,3 - 4,3x$$

$$-0,3 = -0,6x \rightarrow x=0,5$$

Für die Verwendung anderer Emulgatoren und HLB-Werte gilt diese Berechnung entsprechend.

Folgende Emulgatoren und korrespondierende HLB-Werte wurden durch Mischungen der Ausgangsemulgatoren hergestellt und für die weiteren Untersuchungen eingesetzt:

Tab.13: Herstellung neuer Emulgatoren

Emulgatorbezeichnung	HLB-Wert	Zusammensetzung
Emulgator 1	3,7	100% Emulgator 1 (HLB 3,7)
Emulgator 2	4,3	100% Emulgator 2 (HLB 4,3)
Emulgator 3	3,8	83% Emulgator 1 + 17% Emulgator 2
Emulgator 4	4,0	50% Emulgator 1 + 50% Emulgator 2
Emulgator 5	4,2	17% Emulgator 1 + 83% Emulgator 2
Emulgator 6	4,3	76% Emulgator HLB1,7+24% Emulgator HLB12,5

Mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung- und auswertung erfolgte nun in einem weiteren Schritt die erneute Erstellung eines D-optimalen Versuchsplanes im HLB-Bereich von 3,7-4,3 unter Berücksichtigung der bereits aufgefundenen Randbedingungen für die Rezeptierung. Die resultierenden Viskositätswerte und das Phasentrennverhalten sowie die daraus ableitbaren Abhängigkeiten sind in den nachfolgenden Tabellen und Schaubildern am Beispiel der Flüssigformulierung in Rapsölmethylester dargestellt. Für die Flüssigformulierung in Rapsöl ergeben sich weitgehend analoge Ergebnisse jedoch geringfügig höhere Viskositätswerte.

Tab.14: D-optimaler Versuchsplan und Ergebnisse für HLB 3,7-4,3

Öltyp	HLB	Öl [%]	Emu [%]	Wasser [%]	Verdicker [%]	Viskosität [Pas]	Phasentrennung [mm]
RME	3,7	0,3	0,3	0,05	0,35	0,72	6
RME	3,7	0,3	0,1	0,2	0,4	5,7	14
RME	3,7	0,4	0,1	0,2	0,3	1,31	16
RME	3,7	0,4	0,25	0,05	0,3	0,64	20
RME	3,7	0,35	0,3	0,05	0,3	0,85	11
RME	3,7	0,3	0,2	0,2	0,3	5,28	13
RME	3,7	0,3	0,25	0,05	0,4	1,18	5
RME	3,7	0,4	0,15	0,05	0,4	1,31	8

Öltyp	HLB	Öl [%]	Emu [%]	Wasser [%]	Verdicker [%]	Viskosität [Pas]	Phasentrennung [mm]
RME	3,7	0,4	0,15	0,1	0,35	1,47	16
RME	4,3	0,3	0,1	0,2	0,4	6,05	7
RME	4,3	0,4	0,1	0,2	0,3	2,57	16
RME	4,3	0,4	0,25	0,05	0,3	0,45	11
RME	4,3	0,3	0,3	0,09	0,3	4,95	3
RME	4,3	0,3	0,2	0,2	0,3	4,23	12
RME	4,3	0,3	0,25	0,05	0,4	14,8	2
RME	4,3	0,4	0,1	0,1	0,4	2,89	15
RME	4,3	0,4	0,15	0,05	0,4	0,67	11
RME	4,3	0,345	0,205	0,105	0,345	2,3	13
RME	4,3	0,345	0,205	0,105	0,345	5,03	15
RME	4,3	0,345	0,205	0,105	0,345	1,96	14
RME	4,3	0,345	0,205	0,105	0,345	2,04	13

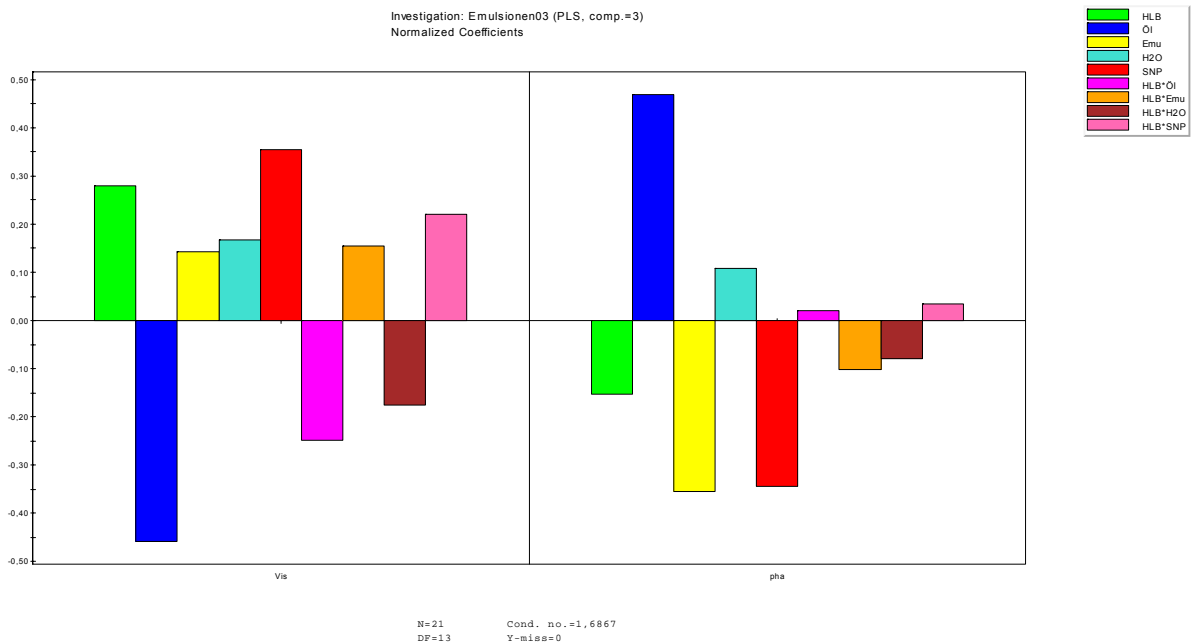


Abb.12: Signifikante Einflußgrößen auf Viskosität und Phasentrennung

Wie aus der grafischen Darstellung hervorgeht, wirken sich in dem untersuchten HLB-Bereich von 3,7-4,3 vor allem der Öl- und Verdickergehalt auf die Viskosität und die Stabilität der Flüssigformulierung aus. Mit ansteigendem Ölgehalt ist eine Erniedrigung der Viskosität, aber auch eine Destabilisierung der Flüssigformulierung verbunden. Andererseits wird durch hohe Verdickeranteile eine höhere Viskosität

und zugleich auch eine geringere Phasentrennung hervorgerufen, während der Wassergehalt in diesen HLB-Bereichen eine weniger bedeutsame Rolle spielt.

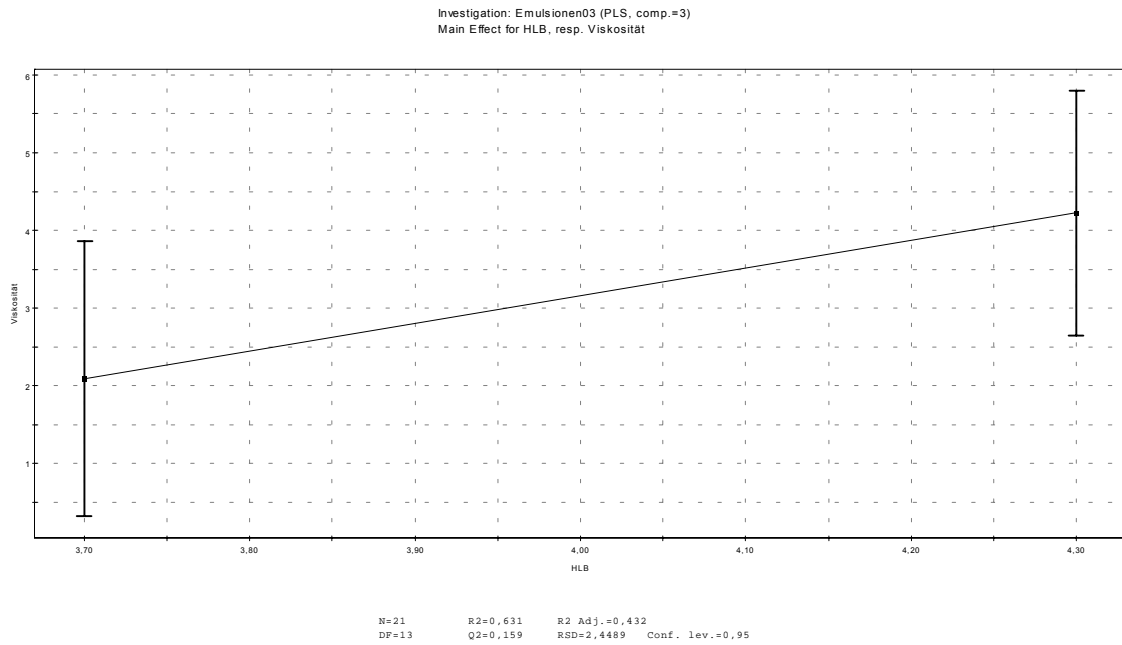


Abb.13: Einfluß des HLB-Wertes auf die Viskosität

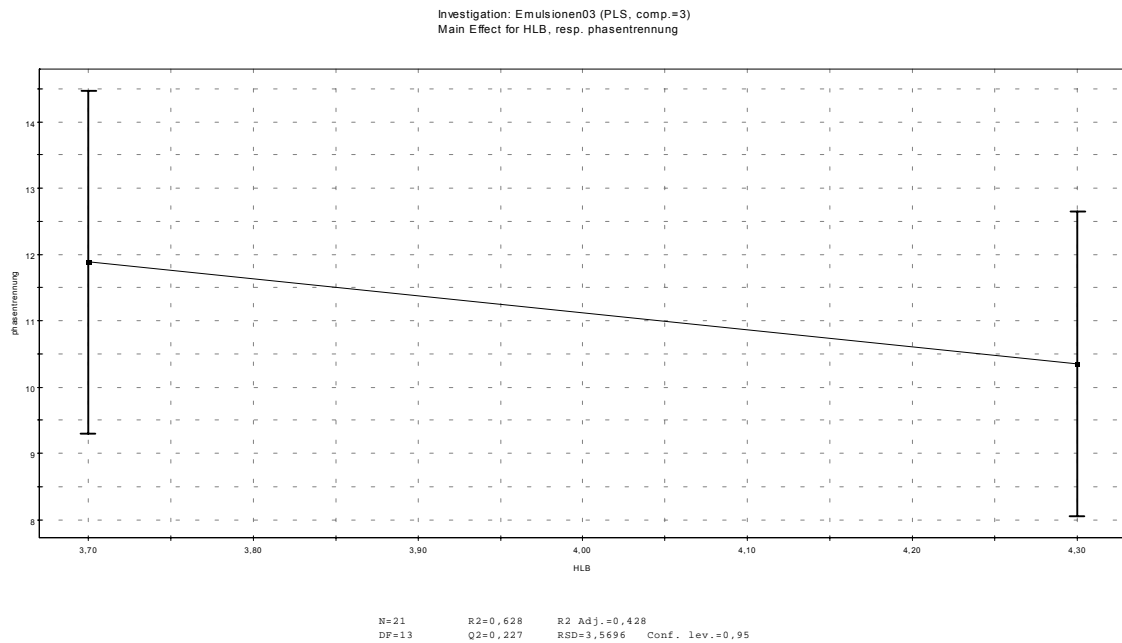


Abb.14: Einfluß des HLB-Wertes auf die Phasentrennung

Investigation: Emulsionen03 (PLS, comp.=3)
Main Effect for Wasser, resp. Viskosität (adjusted to reference)

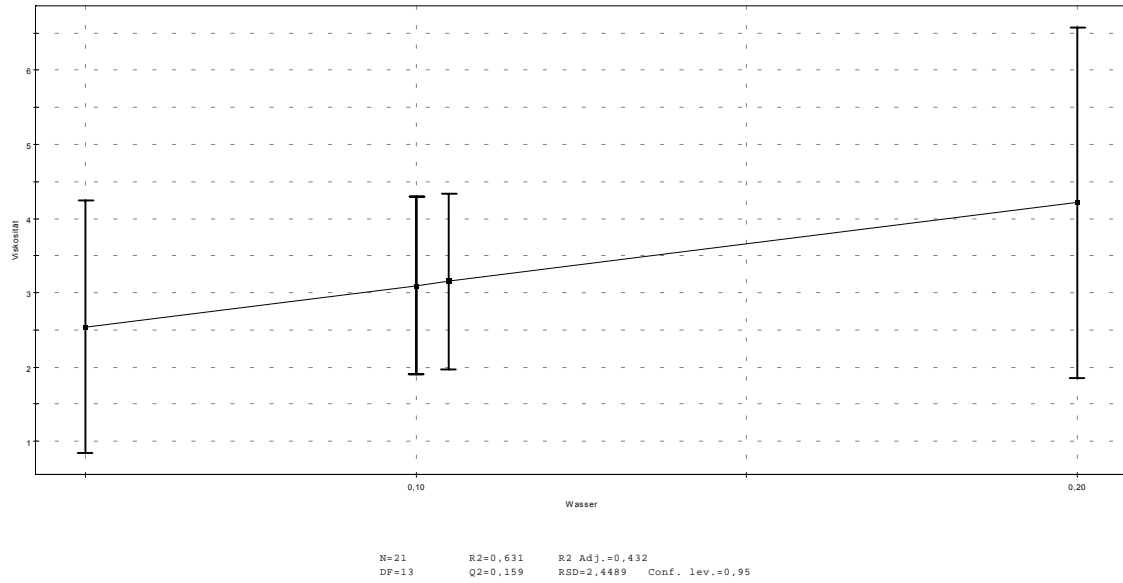


Abb.15: Einfluß des Wassergehalts auf die Viskosität

Investigation: Emulsionen03 (PLS, comp.=3)
Main Effect for Wasser, resp. phasentrennung (adjusted to reference)

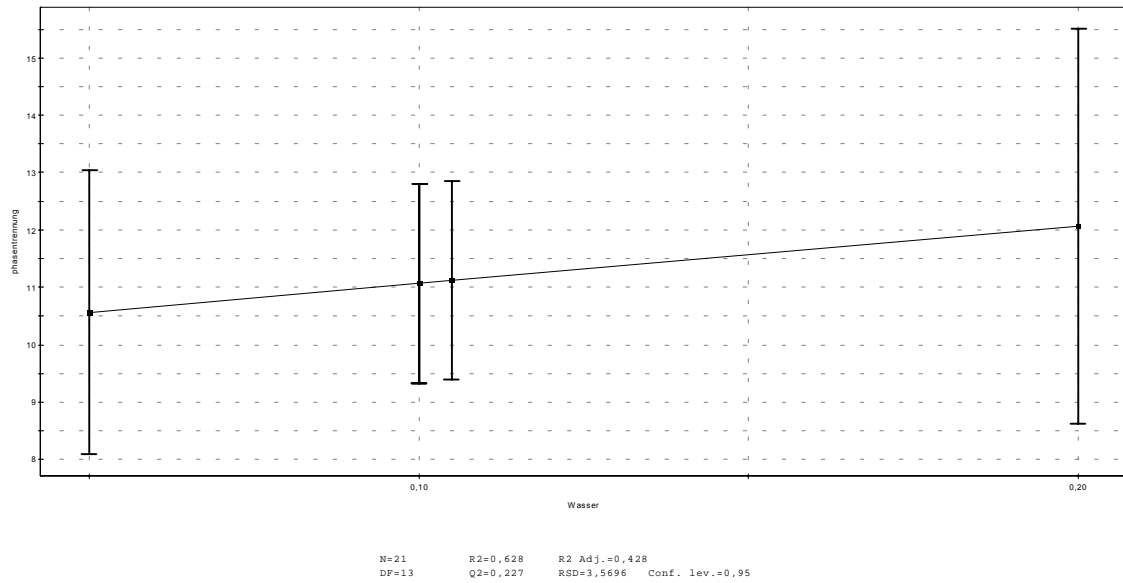


Abb.16: Einfluß des Wassergehalts auf die Phasentrennung

Investigation: Emulsionen03 (PLS, comp.=3)
Main Effect for Öl, resp. Viskosität (adjusted to reference)

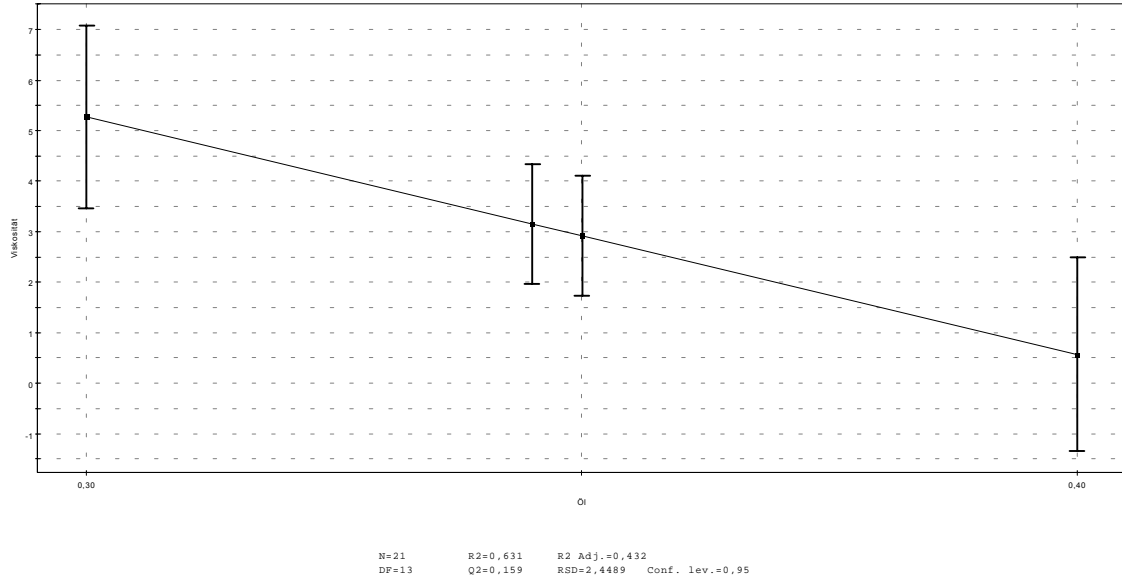


Abb.17: Einfluß des Ölgehalts auf die Viskosität

Investigation: Emulsionen03 (PLS, comp.=3)
Main Effect for Öl, resp. phasentrennung (adjusted to reference)

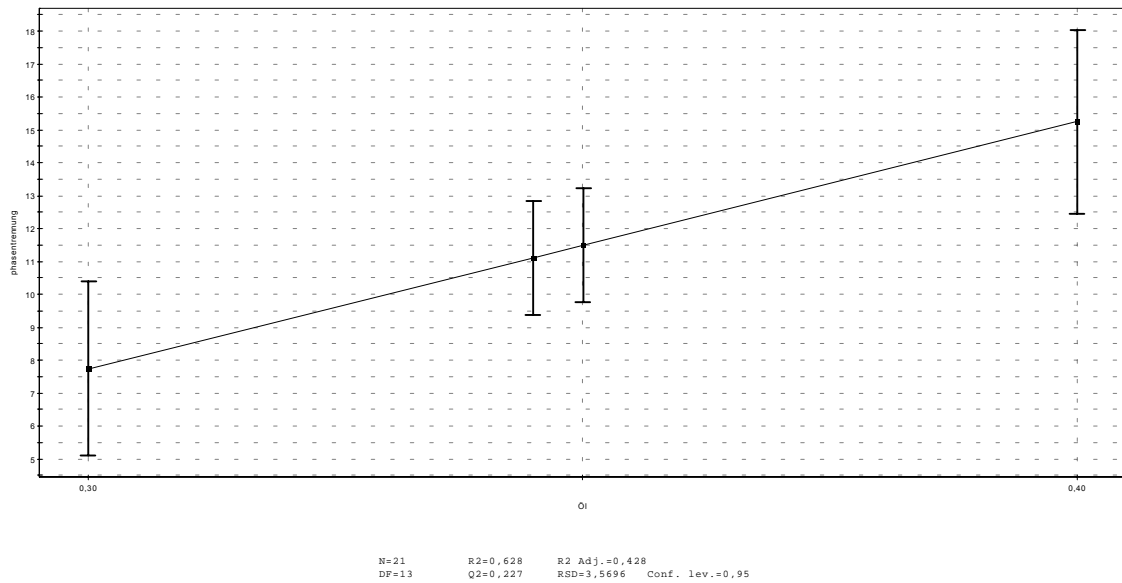


Abb.18: Einfluß des Ölgehalts auf die Phasentrennung

Investigation: Emulsionen03 (PLS, comp.=3)
Main Effect for SNP113S, resp. Viskosität (adjusted to reference)

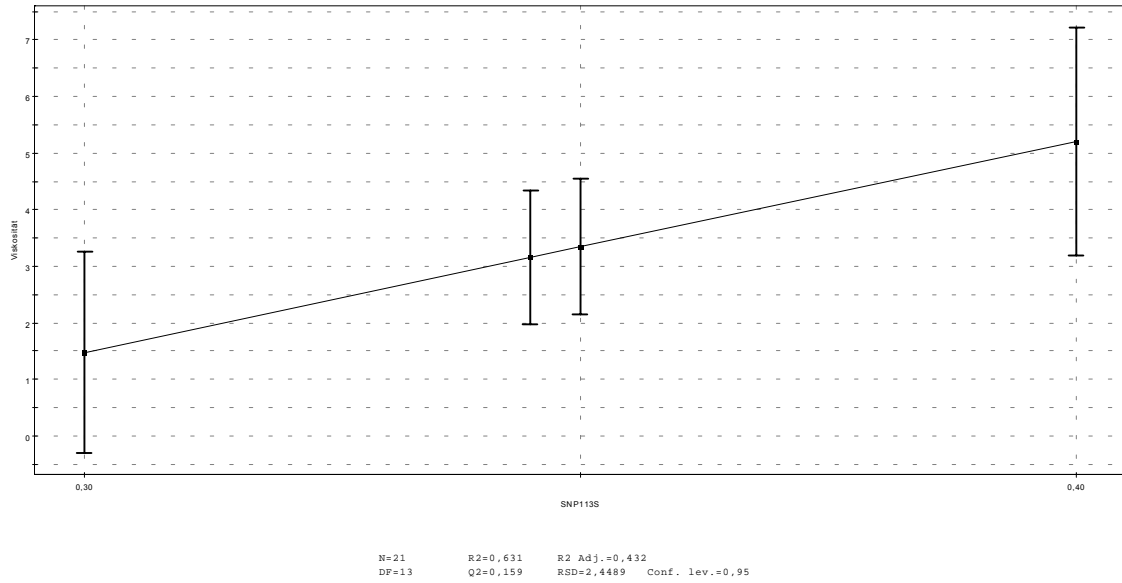


Abb.19 Einfluß des Verdickeranteils auf die Viskosität

Investigation: Emulsionen03 (PLS, comp.=3)
Main Effect for SNP113S, resp. phasentrennung (adjusted to reference)

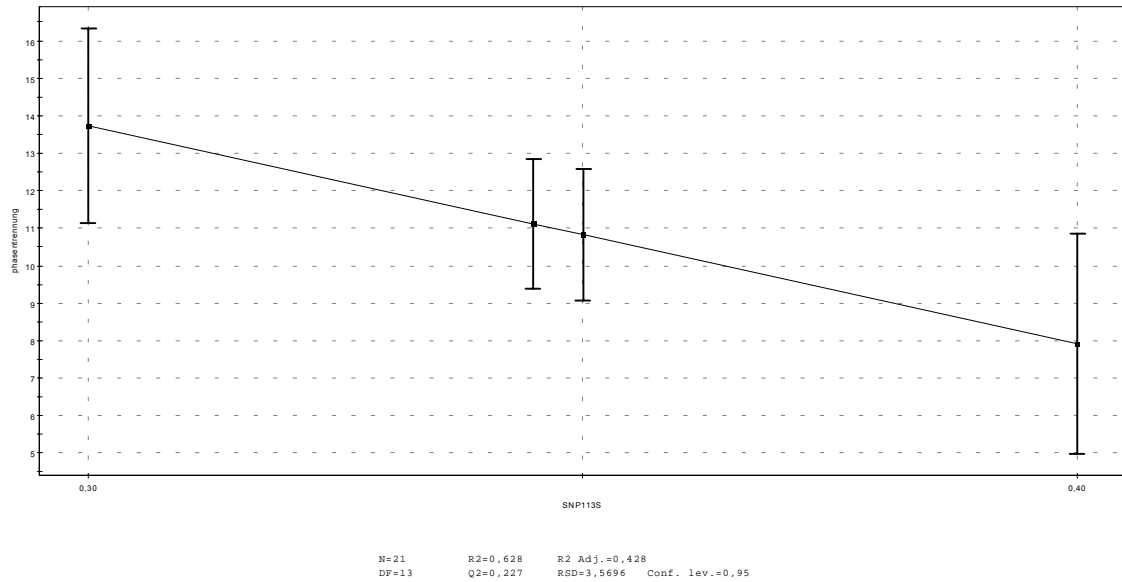


Abb.20: Einfluß des Verdickeranteils auf die Phasentrennung

Inwiefern man aus der statistischen Betrachtung der Versuchsergebnisse zu einer brauchbaren Flüssigformulierung/Rezeptierung gelangt, kann durch Abbildung 21 veranschaulicht werden. Dargestellt sind die Viskositäts- und

Phasentrenndiagramme für den Lefasolverdicker 2 in 40%iger Anwendungskonzentration bei Verwendung eines Emulgators mit einem HLB-Wert von 3,7. Überlagert man beide Diagramme, so findet man diejenigen Rezepturen, bei denen sowohl die Phasentrennung als auch die Viskosität der Compoundierung gleichzeitig sehr niedrig liegen. Für das gegebene System ergibt sich danach eine gute Flüssigformulierung bei einem Wassergehalt von ca. 5%, ein Emulgatorgehalt von ca. 25% bei einem Ölanteil von 30-35%.

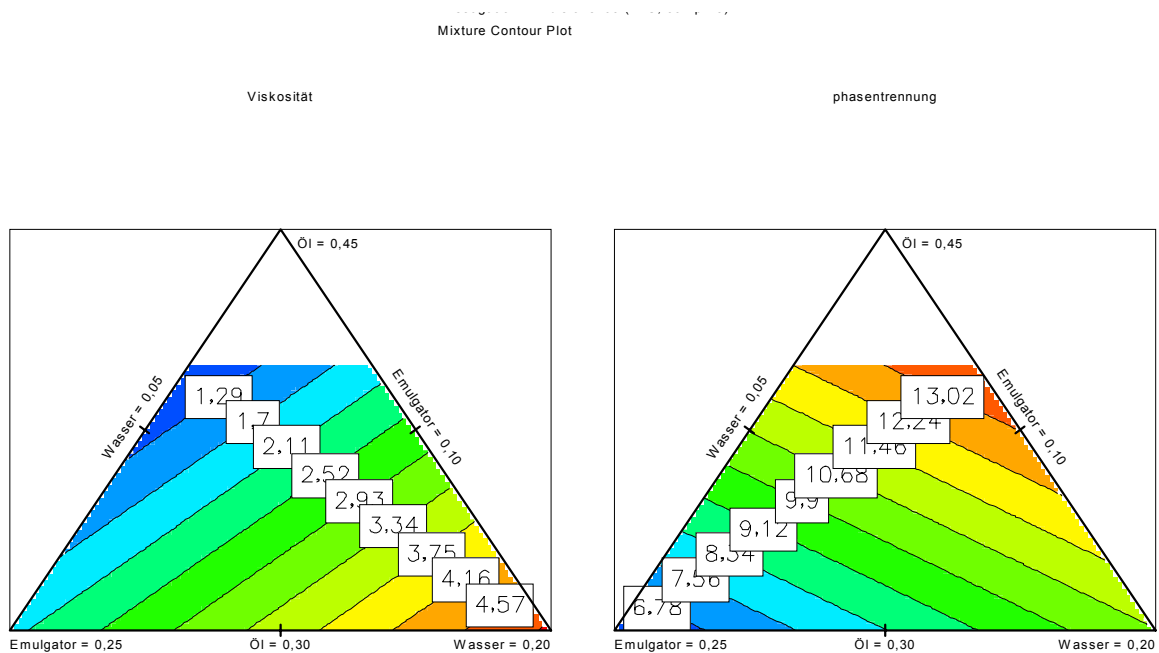


Abb.21: Contour-plot

Die aus der Optimierung hervorgegangenen und mehrfach überprüften besten Flüssigformulierungen des Verdickers 2 sind in nachfolgender Tabelle nochmals zusammengefasst. Wie die Ergebnisse eindeutig belegen, lassen sich in Rapsöl und auch in RME geeignete Flüssigformulierungen synthetischer Verdickungsmittel mit niedriger Viskosität und hoher Stabilität herstellen. Ganz allgemein lässt sich feststellen, dass das Phasentrennverhalten mit fallender Viskosität der Flüssigformulierung ansteigt. Über dies hinaus wurde auch festgestellt, dass sich bei Verwendung von Emulgatormischungen nur dann brauchbare Flüssigformulierungen herstellen lassen, wenn reine W/O-Emulgatoren gemischt werden. Bei Kombination von W/O und O/W Emulgatoren resultieren instabile Compoundierungen. In den abschließenden Versuchen soll nun ein konstanter Viskositätswert von ca. 2-3 Pas

für die verschiedenen Formulierungen durch die aus der Statistik mögliche computergestützten Rezeptoptimierung erreicht werden.

Tab.15: Besonders geeignete Flüssigformulierungen in Rapsöl und RME

Öltyp	HLB	Öl [%]	Emu [%]	Wasser [%]	Verdicker [%]	Viskosität [Pas]	Phasentrennung [mm]
RME	3,7	30	30	5	35	0,72	6
RME	3,7	35	30	5	30	0,85	11
RME	3,7	30	25	5	40	1,18	5
RME	3,7	40	15	5	40	1,3	8
RME	4,3	40	25	5	30	0,45	11
RME	4,3	40	10	10	40	2,9	15
RME	4,3	40	15	5	40	0,76	11
Rapsöl	3,7	30	25	5	40	4,8	2
Rapsöl	3,7	40	15	5	40	5,2	3
Rapsöl	3,7	30	10	20	40	35,3	4
Rapsöl	3,7	40	10	20	30	13,7	6
Rapsöl	3,7	40	25	5	30	1,8	3
Rapsöl	3,7	30	25	5	40	4,8	1
Rapsöl	4,3	30	30	10	30	2,0	1
Rapsöl	Anfomul	30	25	5	40	3,9	1
Rapsöl	3,8	40	15	5	40	2,7	2
Rapsöl	4,0	40	15	5	40	3,1	2
Rapsöl	4,2	40	15	5	40	2,65	2

2.2.2 Übertragung der Ergebnisse auf weitere Verdickersysteme in Rapsöl und RME

Die aus den vorangegangenen Versuchen erhaltenen Rezeptierungen wurden in der weiteren Vorgehensweise als Basisrezeptur für die Flüssigformulierungen weiterer Polyacrylsäuren von Lefatex eingesetzt. Bei den bereitgestellten Verdickungsmitteln handelte es sich um nicht neutralisierte Polyacrylsäuren, so dass im Gegensatz zum Verdicker 2, der ja bereits als Ammoniumsalz vorliegt, noch das erforderliche Alkali in die Flüssigrezeptierung mit eingearbeitet werden musste. Eine problemlose Übertragung der bereits aufgefundenen Rezepturen auf die neuen Verdickersysteme war aufgrund des zusätzlichen Wasseranteils (wässrige alkalische Lösungen) also nicht ohne weiteres zu erwarten. Aufgrund der Zugabe von Alkali (NaOH) als

wässrige Lösung mussten die Rezepturen wegen des zusätzlichen Wasseranteils (verantwortlich für starken Viskositätsanstieg) im Hinblick auf die Mengenanteile der anderen Komponenten entsprechend modifiziert und angepasst werden. Die so erhaltenen flüssigen Compoundierungen sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tab.16: Anwendung der Rezeptierung auf andere Lefasolverdicker

Rezept	Verdicker	Öl	Emulgator	Verdicker	NaOH	1	H ₂ O	η (Pas)	Zentrifuge	Phase 24h
Rezept 1 mit Alkali	Lefasol1030	0,35	0,18	0,2	0,15		0,12	34	16	wenig
	Lefasol2491	0,35	0,18	0,35	0,11		0,01	0,8	4	wenig
	Lefasol846	0,35	0,18	0,2	0,1		0,17			Klumpenbildung
Rezept 2 ohne Alkali	Lefasol1030	0,4	0,15	0,4			0,05	31	keine	keine
	Lefasol2491	0,4	0,15	0,4			0,05	1,75	15mm	keine
	Lefasol846	0,4	0,15	0,4			0,05	15,1	keine	keine

Wie aus den Viskositätswerten und der Phasentrennung dieser Systeme hervorgeht, lässt sich die Basisrezeptur nur auf den Lefasolverdicker 2491 problemlos übertragen. Die beiden anderen Verdicker ergeben hierbei viel zu hohe Viskositätswerte oder scheitern am Phasentrennverhalten und bilden Klumpen. Dieser Befund trifft auch für die Formulierung ohne Alkali zu. Versuchsweise wurde das Alkali auch in fester Form zugegeben, jedoch löste sich die Natronlauge nicht vollständig in der Emulsion.

Aufgrund dieser Problematik (Einschleppen von Wasser durch wässriges Alkali) wurde auf organische Basen ausgewichen und Diethylaminoethanol für die Neutralisierung eingesetzt. Durch diese Maßnahme wurde die Neutralisation der Polyacrylsäure möglich ohne dabei gleichzeitig den zulässigen Wassergehalt im System zu überschreiten. Werden die bereits festgelegten Grenzen für die Formulierungsbestandteile in der statistischen Versuchsplanung beibehalten so ergeben sich für die neuen Lefasolverdicker nachfolgend aufgeführte Versuchsergebnisse.

Tab.17: D-optimaler Versuchsplan/Ergebnisse für Lefasol 2491

Öltyp	HLB	Verdicker [%]	Öl [%]	Emu [%]	Wasser[%]	Viskosität [Pas]	Phasentrennung [mm]
Rapsöl	3.7	0,4	0,3	0,1	0,2	14,7	14
Rapsöl	3.7	0,3	0,4	0,1	0,2	6,8	21
Rapsöl	3.7	0,3	0,3	0,3	0,1	3,5	20
Rapsöl	3.7	0,4	0,3	0,25	0,05	3,4	18
Rapsöl	3.7	0,3	0,4	0,25	0,05	2	25
Rapsöl	3.7	0,4	0,4	0,15	0,05	3,2	21
Rapsöl	3.7	0,3	0,3	0,2	0,2	7,7	17
Rapsöl	4.0	0,4	0,3	0,1	0,2	13,6	13
Rapsöl	4.0	0,3	0,4	0,1	0,2	5,8	20
Rapsöl	4.0	0,3	0,3	0,3	0,1	3,4	18
Rapsöl	4.0	0,4	0,3	0,25	0,05	3,3	13
Rapsöl	4.0	0,3	0,4	0,25	0,05	1,6	25
Rapsöl	4.0	0,4	0,4	0,15	0,05	2,4	20
Rapsöl	4.0	0,3	0,3	0,2	0,2	6,6	17
Rapsöl	4.3	0,4	0,3	0,1	0,2	12,4	9
Rapsöl	4.3	0,3	0,4	0,1	0,2	8,1	19
Rapsöl	4.3	0,3	0,3	0,3	0,1	4,2	19
Rapsöl	4.3	0,4	0,3	0,25	0,05	3,4	15
Rapsöl	4.3	0,3	0,4	0,25	0,05	3,3	19
Rapsöl	4.3	0,4	0,4	0,15	0,05	3,1	20
Rapsöl	4.3	0,3	0,3	0,2	0,2	9,3	17
Rapsöl	4.3	0,345	0,345	0,205	0,105	5,8	20
Rapsöl	4.3	0,345	0,345	0,205	0,105	6,6	19
Rapsöl	4.3	0,345	0,345	0,205	0,105	6	20

Tab.18: D-optimaler Versuchsplan/Ergebnisse für Lefasol 1030

Öltyp	HLB	Verdicker [%]	Öl [%]	Emu [%]	Wasser[%]	Viskosität [Pas]	Phasentrennung [mm]
Rapsöl	3.7	0,4	0,3	0,1	0,2	64,6	2
Rapsöl	3.7	0,3	0,4	0,1	0,2	16,8	4
Rapsöl	3.7	0,3	0,3	0,3	0,1	21,5	4
Rapsöl	3.7	0,4	0,3	0,25	0,05	67,4	1
Rapsöl	3.7	0,3	0,4	0,25	0,05	20	3
Rapsöl	3.7	0,4	0,4	0,15	0,05	66,2	0
Rapsöl	3.7	0,3	0,3	0,2	0,2	37,2	2
Rapsöl	4.0	0,4	0,3	0,1	0,2	79,5	3
Rapsöl	4.0	0,3	0,4	0,1	0,2	19,6	5
Rapsöl	4.0	0,3	0,3	0,3	0,1	44,3	3
Rapsöl	4.0	0,4	0,3	0,25	0,05	115,4	0
Rapsöl	4.0	0,3	0,4	0,25	0,05	27,9	1
Rapsöl	4.0	0,4	0,4	0,15	0,05	74,5	1
Rapsöl	4.0	0,3	0,3	0,2	0,2	47,4	2
Rapsöl	4.3	0,4	0,3	0,1	0,2	58,6	3
Rapsöl	4.3	0,3	0,4	0,1	0,2	16,1	9
Rapsöl	4.3	0,3	0,3	0,3	0,1	29,5	3
Rapsöl	4.3	0,4	0,3	0,25	0,05	17,6	0
Rapsöl	4.3	0,3	0,4	0,25	0,05	91,1	2
Rapsöl	4.3	0,4	0,4	0,15	0,05	38,3	1
Rapsöl	4.3	0,3	0,3	0,2	0,2	39,6	2
Rapsöl	4.3	0,345	0,345	0,205	0,105	57,8	2
Rapsöl	4.3	0,345	0,345	0,205	0,105	45,9	2
Rapsöl	4.3	0,345	0,345	0,205	0,105	48,6	2
Rapsöl	3.7	0,4	0,3	0,1	0,2	64,6	2

Tab.19: D-optimaler Versuchsplan/Ergebnisse für Lefasol 846

Öltyp	HLB	Verdicker [%]	Öl [%]	Emu [%]	Wasser[%]	Viskosität [Pas]	Phasentrennung [mm]
Rapsöl	3.7	0,4	0,3	0,1	0,2	38,7	4
Rapsöl	3.7	0,3	0,4	0,1	0,2	17,8	7
Rapsöl	3.7	0,3	0,3	0,3	0,1	10,9	19
Rapsöl	3.7	0,4	0,3	0,25	0,05	18,9	8
Rapsöl	3.7	0,3	0,4	0,25	0,05	9,1	14
Rapsöl	3.7	0,4	0,4	0,15	0,05	17,6	12
Rapsöl	3.7	0,3	0,3	0,2	0,2	17,7	20
Rapsöl	4.0	0,4	0,3	0,1	0,2	58,6	2
Rapsöl	4.0	0,3	0,4	0,1	0,2	17,6	6
Rapsöl	4.0	0,3	0,3	0,3	0,1	15,9	4
Rapsöl	4.0	0,4	0,3	0,25	0,05	28,7	4
Rapsöl	4.0	0,3	0,4	0,25	0,05	7,5	12
Rapsöl	4.0	0,4	0,4	0,15	0,05	14,6	12
Rapsöl	4.0	0,3	0,3	0,2	0,2	24,3	20
Rapsöl	4.3	0,4	0,3	0,1	0,2	40,8	9
Rapsöl	4.3	0,3	0,4	0,1	0,2	14,3	21
Rapsöl	4.3	0,3	0,3	0,3	0,1	12	12
Rapsöl	4.3	0,4	0,3	0,25	0,05	17,9	8
Rapsöl	4.3	0,3	0,4	0,25	0,05	6,5	19
Rapsöl	4.3	0,4	0,4	0,15	0,05	18,8	12
Rapsöl	4.3	0,3	0,3	0,2	0,2	14,9	19
Rapsöl	4.3	0,345	0,345	0,205	0,105	18,4	16
Rapsöl	4.3	0,345	0,345	0,205	0,105	18,4	17
Rapsöl	4.3	0,345	0,345	0,205	0,105	13,1	56
Rapsöl	3.7	0,4	0,3	0,1	0,2	38,7	4

Wie aus den tabellarisch dargestellten Ergebnissen hervorgeht, werden nur für den Lefasolverdicker 2491 brauchbare Viskositätswerte erhalten, wobei gleichzeitig eine geringe Emulsionsstabilität festgestellt werden kann. Dieses System konnte zwischenzeitlich durch Verwendung einer geeigneten Emulgatormischung weiter stabilisiert und für den Direktdruck zugänglich gemacht werden. Die diesbezüglichen Druckversuche werden derzeit ausgeführt und ausgewertet.

Die beiden anderen Verdickungsmittel können mit den vorgegebenen Konzentrationsbereichen der Compoundbestandteile noch nicht zu einer gebrauchsfähigen Flüssigformulierung verarbeitet werden. Die resultierenden Compounds sind durchweg hochviskos und können auch durch die statistische Betrachtung/Auswertung noch nicht in brauchbare Flüssigformulierungen überführt werden. Derzeit werden die Grenzen für den Verdickergehalt erniedrigt, wodurch die Viskosität erniedrigt werden konnte. Über dies hinaus soll die Neutralisierung der Polyacrylsäuren auch noch mit weiteren Basen erfolgen und die entsprechenden Salze in Flüssigformulierungen überprüft werden.

2.2.3. Anwendungstechnische Prüfung und Druckversuche

Die erfolgreich hergestellten Flüssigformulierungen aus Lefasolverdicker 2 wurden hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften charakterisiert und die Druckergebnisse der aus den Druckpasten hergestellten Druckmuster unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten beurteilt.

2.2.3.1 Rheologie der Flüssigformulierungen

Das rheologische Verhalten der Flüssigformulierungen bestimmt maßgeblich das anwendungstechnische Verhalten bei der Handhabung und Dosierung. Das nachfolgende Schaubild stellt die Scherempfindlichkeit der Flüssigformulierungen in Rapsöl, RME sowie deren Mischung dar.

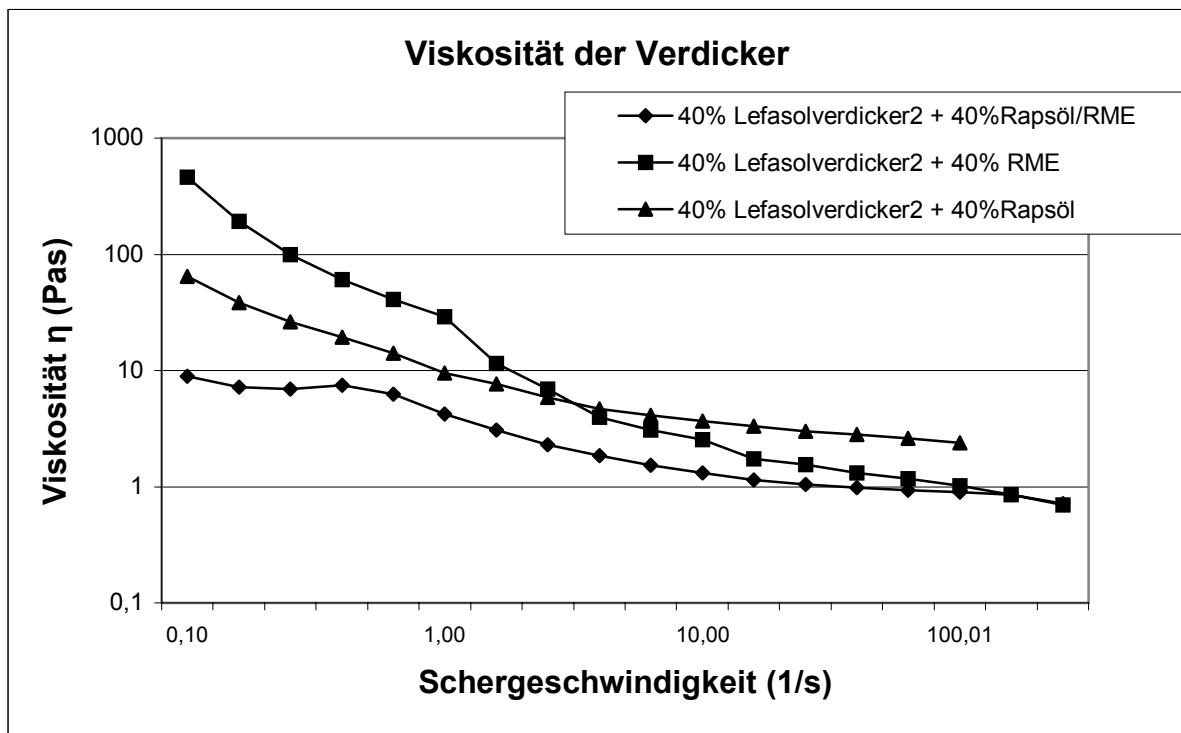


Abb.22: Viskositätskurven der hergestellten Flüssigformulierungen

Wie die Viskositätskurven belegen, handelt es sich sowohl bei den in Rapsöl als auch in RME und deren Mischungen flüssig formulierten Verdickern um strukturviskose Systeme, wobei die Flüssigformulierung in RME die höchste Scherempfindlichkeit aufweist. Alle Systeme sind niederviskos und liefern im höheren Scherfeld (z.B. Pumpen, Rühren) sehr dünnflüssige und gut handhabbare Emulsionen.

2.2.3.2. Druckpastenherstellung und Druckpastenrheologie

Die Qualität des Drucks wird maßgeblich durch die Rheologie der Druckpasten bestimmt. So beeinflusst das Fließverhalten und insbesondere die Viskoelastizität

die unter der Rakel auftretenden Kräfte und hat Einfluß auf die Art des Drucks (z.B. Oberflächendruck oder Durchdruck).

Aus den Flüssigformulierungen als auch aus den reinen Verdickungsmitteln (Pulvermarken) wurden daher Pigmentdruckpasten hergestellt und rheologisch vermessen. Bei der Druckpastenherstellung wurde zuerst der Binder vorgelegt. Anschließend wurden der Entschäumer, das Netzmittel zugegeben und der Farbstoff zugegeben und mit Wasser aufgefüllt. Der Verdicker wurde unter starkem Rühren zuletzt beigefügt. Nach etwa 15 minütigem Rühren erhielt man Druckpasten der gewünschten Viskosität und praxisüblicher Stabilität.

Rezept1 - Einsatz des Verdickers direkt

0,50%	Verdicker	Lefasolverdicker 2
15,00%	Binder	Lefasol 202
0,20%	Entschäumer	Lefasol 473/1
1,00%	Netzer	Lefasol VH 17-1
3,00%	Farbstoff	X ²
81,30%	Wasser	

Rezept2 - Einsatz des Flüssigverdickers

1,25%	Verdicker	Lefasolverdicker 2 (40%), dispergiert in X ¹
15,00%	Binder	Lefasol 202
0,20%	Entschäumer	Lefasol 473/1
1,00%	Netzer	Lefasol VH 17-1
3,00%	Farbstoff	X ²
81,30%	Wasser	

X¹:

Rapsöl

Rapsölmethylester (RME)

Rapsöl / RME 1:1

X²:

Blau Imperon Blau K-B

Rot Helizarin Brillantrot BBT

Gelb Helizarin Grün GG Konz.

Grün Helizarin Gelb GGT Konz.

Aufgrund der Vielzahl der untersuchten Druckpasten wird im folgenden vorwiegend auf die Rheologie der Druckpasten „Blau“ eingegangen. Diese können als beispielhaft für alle eingesetzten Pigmentfarbstoffe und Druckpasten gelten.

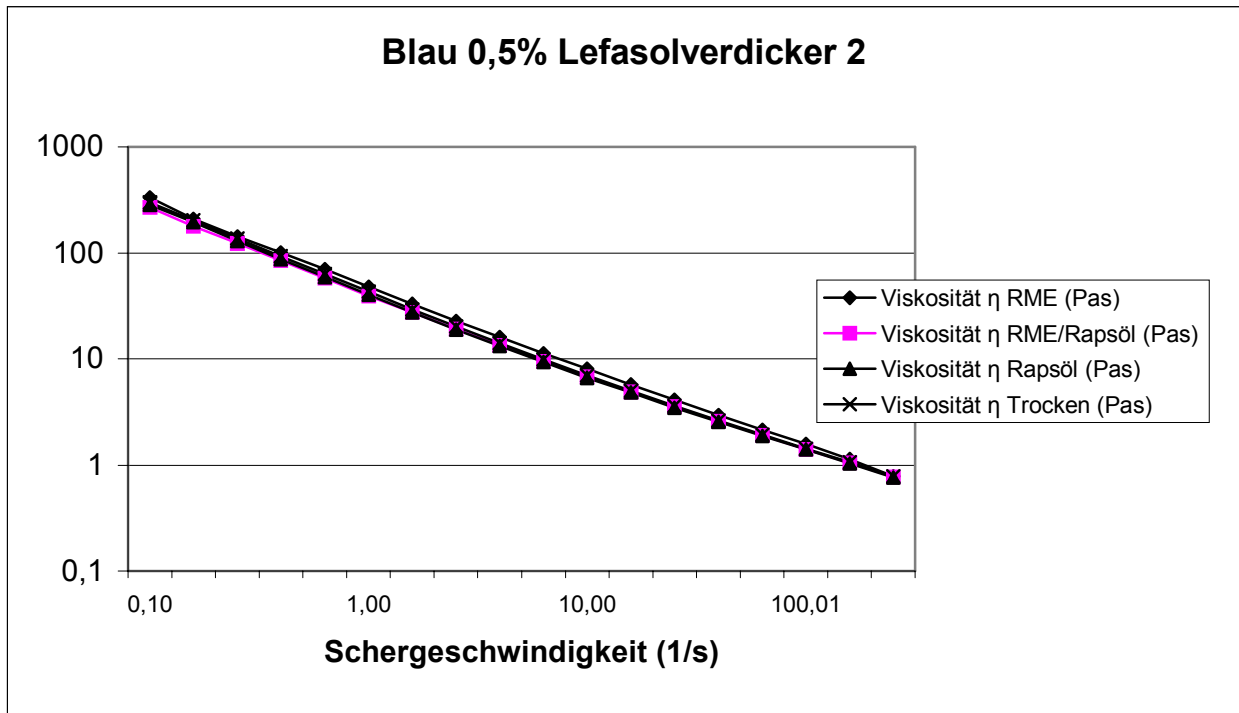


Abb.23: Viskositätskurven der Druckpasten „Blau“

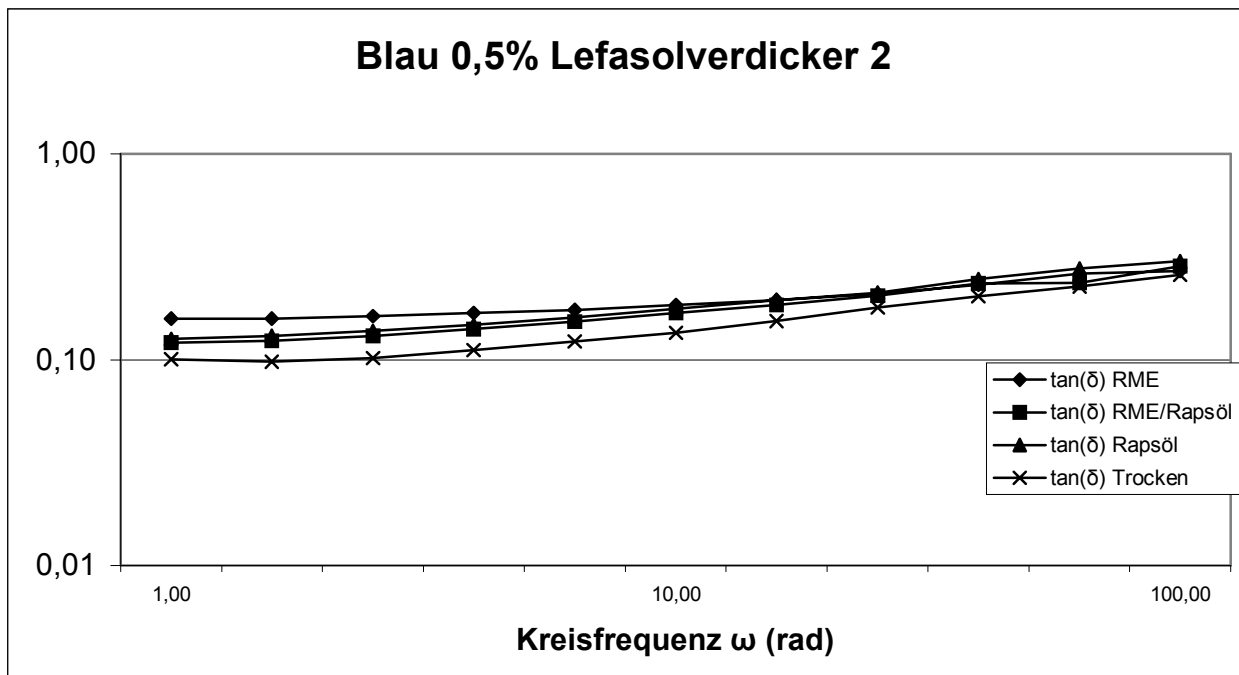


Abb.24: Verlustfaktoren der Druckpasten „Blau“

Alle Verdickersysteme zeigen stark strukturviskoses Verhalten. Deutlich zu erkennen ist das für synthetische Verdicker charakteristische Fehlen des ersten Newtonschen Bereichs. Wie die Viskositätskurven zeigen, wird die Scherempfindlichkeit der Druckpasten nur durch das Verdickungsmittel und nicht durch die Ölzusätze in der Flüssigformulierung bestimmt.

Auch bei der Beurteilung der viskoelastischen Eigenschaften können keine signifikanten Unterschiede der Druckpasten festgestellt werden. Für die viskoelastischen Eigenschaften lässt sich ein Verlustfaktor zwischen 0,1-ca.0,3 für den Scherbereich von 1-100 rad/s festlegen, wobei für die aus Flüssigformulierungen hergestellten Druckpasten geringere Elastizitätswerte erhalten werden. Alle untersuchten Druckpasten bewegen sich innerhalb dieses Bereiches und zeigen mehr oder weniger elastisches Verhalten und entsprechen kommerziellen Standarddruckpasten.

2.2.3.3. Druckversuche und drucktechnische Eigenschaften

Mit den Druckpasten (Rezept 1 und Rezept 2) wurden Druckmuster nach dem Flachfilmdruckverfahren auf einem Zimmer Labordrucktisch vom Typ VP-RS-F mit Magnetrollraketel hergestellt. Die Druckversuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt und ausgewertet:

- Maschinenparameter

Magnetbandgeschwindigkeit 5 m/min. , 20 m/min.

Rakeldurchmesser 1,0 cm Durchmesser

Druck Stufe 3

Gedruckt wurde ein Rakelzug in Kettrichtung

Die Drucke wurden anschließend an Luft getrocknet und 3 min bei 160°C fixiert. Ausgewertet wurde der Druckpastenauftrag und Durchdruck sowie die Biegesteifigkeit, Konturenschärfe, Farbtiefe und Reibechtheiten. Die Ergebnisse wurden mit Standarddruckergebnissen verglichen.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Druckversuche sind in Tabelle 20 für den blauen Pigmentfarbstoff zusammenfassend dargestellt.

Tab.20: Druckergebnisse von Standardverdickern und neuen Flüssigformulierungen

	Verdicker 4 (Standard 1)		Alcoprint PTF (Standard 2)		Lefasolverdicker 2 „Pulver“		Lefasolverdicker 2 in Rapsöl		Lefasolverdicker 2 in RME	
	5 m/min	20 m/min	5 m/min	20 m/min	5 m/min	20 m/min	5 m/min	20 m/min	5 m/min	20 m/min
Druckgeschwindigkeit	5 m/min	20 m/min	5 m/min	20 m/min	5 m/min	20 m/min	5 m/min	20 m/min	5 m/min	20 m/min
Viskosität 10 s ⁻¹ [Pas]	7,31	7,31	7,83	7,83	6,97	6,97	6,66	6,66	8,0	8,0
Pastenauftrag [g/m ²]	87,6	86,4	88,9	82,4	88,7	82,9	89,6	87,1	87,1	85,6
Farbtiefe K/S (580 nm)	12,95	13,09	15,16	13,54	13,1	12,78	10,7	11,1	12,3	12,2
Durchdruck [%]	9,7	10,2	9,6	8,3	21,2	20,0	20,6	18,6	20,4	21,2
Trockenreibechtheit	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4	4	4	4	4
Naßreibechtheit	3-4	3-4	4-5	4	4	4	4	4	3-4	4
Biegesteifigkeit [mNcm ²]	4,06	3,7	3,6	3,5	3,3	3,4	2,9	2,8	2,9	3,2
Linienbreite Kette [mm]	0,663	0,6441	0,6644	0,6570	0,5815	0,5585	0,5855	0,5865	0,5619	0,5365
Standardabw. Kette [mm]	0,0448	0,0483	0,0474	0,0466	0,0484	0,0457	0,0412	0,0449	0,0486	0,0467
Linienbreite Schuß [mm]	0,6846	0,6292	0,629	0,5882	0,6083	0,5781	0,6139	0,5752	0,5274	0,5332
Standardabw. Schuß [mm]	0,0528	0,0519	0,0566	0,0465	0,0530	0,0549	0,0526	0,0565	0,0464	0,0485

Wie die Ergebnisse der Druckversuche zeigen, werden mit den neuen Verdickerformulierungen in Rapsöl und RME weitestgehend identische Druckresultate im Vergleich zu Standardverdickungen erhalten. Für die neuen Verdickersysteme ist der bessere Durchdruck, die geringere Biegesteifigkeit (weicher Griff) sowie die Verbesserung der Linienbreite hervorzuheben. Die Trockenreibechtheiten liegen $\frac{1}{2}$ Echtheitsnote unter den Werten der Standardverdicker, während die Nassreibechtheiten sogar um durchschnittlich $\frac{1}{2}$ Echtheitsnote höher als beim Standard liegen. Die Reibechtheiten schneiden mit einer durchschnittlichen Echtheitsnote von 4 gut ab. Besonders hervorzuheben ist, dass durch das Rapsöl bzw. RME keine Verschlechterung der Echtheiten im Vergleich zur reinen Pulvermarke hervorgerufen wird. Die Farbtiefe der Neuentwicklungen ist zufriedenstellend, wenn auch nicht ganz die Farbwerte der Standardverdicker erreicht werden. Die Druckpastenstabilität entspricht derer von herkömmlichen Systemen.

2.3. Optimierung und anwendungstechnische Prüfungen

In den weiteren Arbeiten sollten nun auch die anderen ausgewählten synthetischen Verdickungsmittel durch Feintuning des Emulgators und durch gezielte Anpassung der Rezeptierung einer Flüssigformulierung zugänglich gemacht und unter anwendungstechnischen und drucktechnischen (auch Rotationsdruck, Schaumbildung etc.) Gesichtspunkten für ausgewählte Bindemittel geprüft werden. Im Hinblick darauf interessiert vor allem, inwiefern eine weitere Stabilisierung der Flüssigformulierung erreicht werden kann und welche anderen natürlichen Öle sich für eine derartig innovative Verdickerformulierung eignen. Außerdem sind der Einfluß von Konservierungsmitteln auf den Farbausfall und die Echtheiten zu bestimmen.

2.3.1 Flüssigformulierungen in Rapsöl und RME mit weiteren Lefasolverdickern

Die aus der statistischen Versuchsplanung hervorgegangenen Rezeptierungen für Lefasolverdicker 2 wurden auf weitere Polyacrylatverdicker bei Verwendung verschiedener W/O Emulgatoren übertragen. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Tab.21: Beste Rezepte aus statistischer Versuchsplanung

Verdickertyp	HLB	Verdicker	Öl	Emulgator	H2O	η (Pas)	Phase (mm)
<i>In Rapsöl</i>							
2491 WC	3,7	0,3	0,3	0,3	0,1	3,5	20
	3,7	0,4	0,3	0,25	0,05	3,4	18
	3,7	0,3	0,4	0,25	0,05	2,0	25
	3,7	0,4	0,4	0,15	0,05	3,2	21
	4,0	0,3	0,3	0,3	0,1	3,4	18
	4,0	0,4	0,3	0,25	0,05	3,3	13
	4,0	0,3	0,4	0,25	0,05	1,6	25
	4,0	0,4	0,4	0,15	0,05	2,4	20
	4,3	0,3	0,3	0,3	0,1	4,2	19
	4,3	0,4	0,3	0,25	0,05	3,4	15
	4,3	0,3	0,4	0,25	0,05	3,3	19
	4,3	0,4	0,4	0,15	0,05	3,1	20
1030 LB	4,0	0,3	0,3	0,3	0,1	5,2	11
846 LB	4,3	0,3	0,4	0,25	0,05	6,5	19
Lefasol V2	4,2	0,4	0,4	0,15	0,05	2,6	2
<i>In RME</i>							
1030 LB	3,7	0,3	0,4	0,1	0,2	6,1	6*
	3,7	0,2	0,4	0,2	0,2	2,4	5*
	4,0	0,3	0,4	0,1	0,2	6,15	8*
	4,0	0,2	0,4	0,2	0,2	1,9	8*

Wie aus der Tabelle hervorgeht, lassen sich die erarbeiteten Rezepturen nur bedingt auf die anderen Polyacrylatverdicker übertragen. Zwar werden mit allen verwendeten

Verdickungsmitteln niedrige und brauchbare Viskositätswerte erhalten, aber das geforderte Stabilitätskriterium einer geringen Phasentrennung wie es bei Lefasolverdicker2 erhalten wird, lässt sich näherungsweise nur mit Lafasolverdicker 1030 in RME erreichen. Damit scheidet Rapsöl und RME für die Flüssigformulierung der anderen genannten Verdicker aus.

2.3.2 Verbesserung des Phasentrennverhaltens durch Feineinstellung des Wassergehalts in der Flüssigformulierung

Wie aus der statistischen Bewertung der Rezeptierung hervorgeht, kann durch gezielte Zugabe von Wasser eine Stabilisierung von Flüssigformulierungen auf Kosten der Viskosität erreicht werden. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, konnte im Falle der Flüssigformulierung von Lefasolverdicker2 in Rapsöl durch Erhöhung des Wasseranteils auf 6% bzw. 7% eine deutlich verbesserte Lagerstabilität erreicht werden.

Tab. 22: Verbesserung der Phasentrennung durch Erhöhung des Wassergehalts

Verdickertyp	HLB	Verdicker	Rapsöl	Emulgator	H2O	η (Pas)	Phase (mm)
Lefasol V2	4,2	0,4	0,4	0,15	0,05	2,6	2
	3,7	0,4	0,4	0,15	0,05	3,0	3
	3,7	0,4	0,4	0,15	0,06	3,2	1
	3,7	0,4	0,4	0,15	0,07	3,3	1

Die Viskositätszunahme auf 3,3 Pas spielt unter praktischen Gesichtspunkten keine wesentliche Rolle, solange der Wert unter 4 Pas bleibt. Erst oberhalb einer Viskosität von ca. 4 Pas weisen Flüssigformulierungen unzureichende Fließeigenschaften auf. Insofern könnte diese als optimal zu bezeichnende Flüssigformulierung durch weitere Wasserzugabe im Bedarfsfall weiter stabilisiert werden.

2.3.3 Überprüfung weiterer natürlicher Öle für die Flüssigformulierung

Die Verwendung von natürlichen und biologisch abbaubaren Ölen ist für die Flüssigformulierung von Verdickungsmitteln von großem Interesse. Obgleich das vornehmliche Ziel die Flüssigformulierung von Verdickern in Rapsöl und RME

ist/war, gilt es im Rahmen dieses Projektes auch die Anwendbarkeit der Forschungsergebnisse auf andere in Frage kommenden natürlichen Öle zu überprüfen, um ein möglichst breites Anwendungsspektrum der Forschungsergebnisse sicherzustellen. Zu diesem Zweck wurden 4 weitere natürlichen Öle für die Flüssigformulierung von Lefasolverdicker² nach folgender Rezeptur (analog Tab.22) verwendet.

Emulsion: 40% Lefasolverdicker²
 40% Öl
 15% Emulgator (HLB 3,7)
 5% Wasser

Tab. 23: Flüssigformulierung von Lefasolverdicker² in natürlichen Ölen

Emulsion	Viskosität [Pas]	Zentrifugentest(mm)	24h Standzeit (mm)
Rizinusöl	Keine Emulsion herstellbar		
Rapsöl	3,0	3	3
Sonnenblumenöl	2,28	2,0	0,5
Olivenöl	4,35	3,0	0,5
Leinöl	5,36	4,5	1

Wie aus der Tabelle hervorgeht, eignen sich mit Ausnahme von Rizinusöl prinzipiell auch andere natürliche Öle für die Flüssigformulierung von Verdickungsmitteln. Sowohl mit Leinöl, Olivenöl als auch Sonnenblumenöl lassen sich sehr stabile Flüssigformulierungen herstellen, wobei im Falle von Leinöl und Olivenöl bei der gegebenen Rezeptur zu hohe Viskositätswerte erhalten werden. Dies lässt sich aber durch Feineinstellung der Rezeptur korrigieren.

Hervorzuheben ist die Flüssigformulierung mit Sonnenblumenöl. Der resultierende flüssige Verdicker weist eine ausgezeichnete Stabilität gegenüber der Phasentrennung auf und ist durch niedrige Viskositätswerte gekennzeichnet. Außerdem wird eine farblose Verdickeremulsion erhalten.

2.3.4 Anwendungstechnische Prüfung der Flüssigformulierungen mit verschiedenen Bindemitteln

Mit 2 ausgewählten Flüssigformulierungen erfolgte die Herstellung von Pigmentdruckpasten sowie die anwendungstechnische Prüfung unter Verwendung

verschiedener handelsüblicher Bindemittel. Die Flüssigformulierungen basieren auf der Basisrezeptur (Tab.22) mit einem Verdickerfeststoffgehalt von 40% in Rapsöl. Als Bindemittel wurden folgende Binder von Lefatex eingesetzt:

Lefasol 171 pH 4,5 Vinylacetat-Acrylat_Binder
 Lefasol 200 pH 8 Acrylat-Binder
 Lefasol 202-1 pH 6,5 Acrylat-Binder
 Lefasol 371 pH 7,5 PUR-Binder

Rezeptur für die Druckpaste:

X % Flüssigformulierung des Verdickungsmittels

0,2% Lefasol 473-1

1,0% Lefasol VH 17-1

7,0 bzw. 15,0% Binder

3,0% Imperon Blau K-B

y% Wasser demin.

Zur Herstellung der Druckpaste wurden Hilfsmittel, Farbstoff und Wasser vermengt und das Bindemittel unter hochtourigem Rühren hinzugefügt. Anschließend wurde das flüssige Verdickungsmittel zugegeben und noch 5 min gerührt.

Mit den so hergestellten Druckpasten wurden Flachfilmdrucke auf Baumwolle durchgeführt und bei 160°C 3 min fixiert. Die Druckergebnisse sind in den beiden nachfolgenden Tabellen aufgeführt.

Tab.24: Druckpasten aus Flüssigformulierung Lefasolverdicker 2491 in Rapsöl

Binder	Verdicker (%)	η (Pas)	Auftrag (g/m ²)	Durchdruck (%)	Farbtiefe (K/S)	Reibechth trocken	Reibechth nass	Biegesteifigk. (mNcm)
171/7	0,98	7,6	79,4	13,4	12,39	3-4	2-3	2,70
171/15	1,1	7,5	79,9	9,1	13,64	4	2-3	2,77
200/7	1,0	7,7	79,4	9,6	13,09	4	2-3	3,31
200/15	1,15	7,8	80,3	4,7	14,63	4	3	3,61
202-1/7	0,88	7,3	78,7	14,1	11,61	3-4	2-3	2,74
202-1/15	1,0	7,9	78,1	5,3	13,57	4	2-3	2,92
371/7	0,73	7,1	80,5	13,8	10,17	3	2	3,42
371/15	0,66	7,2	78,1	13,3	12,21	4	2	5,29

Tab.25: Druckpasten aus Flüssigformulierung Lefasolverdicker2 in Rapsöl

Binder	Verdicker (%)	η (Pas)	Auftrag (g/m ²)	Durchdruck (%)	Farbtiefe (K/S)	Reibechth trocken	Reibechth nass	Biegesteifigk. (mNcm)
--------	---------------	--------------	-----------------------------	----------------	-----------------	-------------------	----------------	-----------------------

171/7	0,75	7,5	90,6	34,9	11,02	3	3	2,85
171/15	1,0	7,2	86,8	20,0	13,10	4	3-4	2,77
200/7	0,83	7,4	84,1	33	10,77	4	3	3,17
200/15	0,8	7,6	83,0	25,3	11,76	3-4	3	3,43
202-1/7	0,62	7,2	87,5	72,0	6,76	4	3-4	2,79
202-1/15	0,75	7,5	86,6	16,8	11,07	3-4	3-4	3,39
371/7	0,60	7,8	86,1	37,1	9,85	3	2-3	3,63
371/15	0,66	7,1	82,6	23,4	12,89	3-4	2-3	5,56

Wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, musste der Verdickeranteil in Abhängigkeit vom verwendeten Bindemittel und der Bindemittelmenge im Hinblick auf ein konstantes Viskositätsniveau angepasst werden. Das bedeutet, dass das Verdickungsvermögen des Verdickungsmittels durch die Zusammensetzung und den pH-Wert des Bindemittels beeinflusst wird. Dieser Sachverhalt trifft für andere Verdickungsmittel auch häufig zu und ist bei der Druckpastenherstellung in jedem Fall zu berücksichtigen.

Der Druckpastenauftrag und das Durchdruckverhalten werden vom Bindemittel nur unwesentlich beeinflusst und sind als gut zu bezeichnen. Auch die Farbtiefe und die Biegesteifigkeitswerte sind zufriedenstellend. Interessanterweise unterscheiden sich die Reibechtheiten bei den verschiedenen Bindemitteln nur sehr wenig und auch die Erhöhung des Bindergehalts von 7% auf 15% führt zu keiner wesentlichen Veränderung der Echtheiten(1/2 Echtheitsnote). Generell lässt sich aber feststellen, dass mit Lefasolverdicker2 (optimale Eigenschaften in der Flüssigformulierung) bessere Echtheiten als mit Lefasolverdicker 2491 erhalten werden.

Die Untersuchung der alkalischen und sauren Schweißechtheiten führte durchweg zu Echtheitsnoten von besser als 4.

Druck mit Emulsionen aus natürlichen Ölen

In weitergehenden Versuchen wurde auch die Druckpastenherstellung und das Applikationsverhalten des Lefasolverdicker2 bei Verwendung anderer natürlicher Öle untersucht. Die Flüssigformulierung des Verdickers basiert auch hierbei auf der Basisrezeptur (Tab.22) mit einem Verdickeranteil von 40%. Folgende Druckpaste wurde für die Flachfilmdrucke verwendet:

Druckpaste: 0,2% Lefasol 473-1
1% Lefasol VH 17-1
15% Binder Lefasol 202-1
2% Farbstoff Imperonblau K-B

x% Flüssigformulierung
y% Wasser
 100%

Tab.26: Druckergebnisse mit Lefasolverdicker2/andere natürliche Öle

Öl	Verdicker- anteil (%)	Viskosität (Pas)	Auftrag (%)	Durchdruck (%)	Reibechth trocken	Reibechth nass	Biegesteifigk (mN/cm)
Sonnen- blumen-	0,50	7,4	69,8	39,6	4-5	3-4	2,69
Oliven-	0,51	7,1	71,8	25,3	4	3	2,59
Lein-	0,52	7,4	73,8	28,0	4-5	3-4	2,58

Auch bei Verwendung anderer natürlicher Öle für die Flüssigformulierung, können keine negativen Einflüsse auf das Druckergebnis festgestellt werden. Es werden farbstarke Drucke hoher Echtheit erhalten.

2.3.5 Druckversuche mit Flüssigformulierungen von Lefatex

Nachdem das Emulgatorsystem entwickelt und die Grundlagen für eine erfolgreiche Flüssigformulierung des Verdickungsmittels in natürlichen Ölen erarbeitet worden war, wurden von Lefatex entsprechende Verdickerformulierungen für die anwendungstechnischen Prüfungen bereitgestellt. Ferner wurde das Bindemittel Lefasol 202-1 für den praktischen Einsatz von Lefatex favorisiert und praxisnahe Rezepturen bzgl. Pigmentanteil und Konservierungsmittelzusatz untersucht. Die von Lefatex bereitgestellte Flüssigformulierung basiert auf der Basisrezeptur (Tab.22) mit einem Verdickeranteil von 40% (Lefasolverdicker2). Gedruckt wurde auf Baumwolle mit folgender Druckpastenrezeptur:

Druckpaste: 0,2% Lefasol 473-1
 1% Lefasol VH 17-1
 15 bzw 7% Binder Lefasol 202-1
 1 bzw. 2% Farbstoff (Imperonblau K-B, Helizarin grün BT, Helizarinrot BBT)
 x% Emulsion
y% Wasser
 100%

Die Druckpasten wurden sowohl mit als auch ohne Konservierungsmittel (Acticide MBS, 0,3%ig) gedruckt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tab.27: Druckergebnisse mit Flüssigformulierungen von Lefatex

Farbe/Binder (%)	Lefasol2- anteil (%)	Viskosität (mPas)	Auftrag (%)	Durchdruck (%)	Reib- trocken	Reib- nass (Note)	Biegesteifigk eit [mN/cm]
---------------------	-------------------------	----------------------	----------------	-------------------	------------------	-------------------------	------------------------------

Farb- anteil(%)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
<i>Rot 7</i>	0,39	0,39	7,4	7,3	77,1	81,6	80,3	58,1	4-5	4	4	4	1,77	1,92
Rot 15	0,5	0,5	7,7	7,3	79,1	83,8	41,5	32,6	4-5	4-5	4-5	4		2,06
Rot 15 konserv.	0,5	0,5	6,7	6,8	78,0	82,2	39,1	36,4	4-5	4-5	4-5	4		3,1
Grün 7	0,39	0,38	7,6	7,7	81,1	84,4	37,2	25,8	4-5	3-4	4	4	1,63	1,79
Grün 15	0,5	0,5	7,8	7,7	79,6	86,0	29,2	28,4	4-5	4-5	4-5	4-5		1,89
Grün 15 konserv.	0,5	0,5	6,8	7,3	78,2	83,6	25,5	27,5	4-5	4-5	4-5	4-5		3,09
Blau 7	0,39	0,39	7,5	7,4	80,2	85,3	43,6	71,3	4	4	3-4	4	2,76	1,68
Blau 15	0,5	0,5	7,6	7,5	79,3	80,4	37,7	29,1	4-5	4-5	4-5	4		1,85
Blau 15 konserv.	0,5	0,5	7,1	7,5	79,8	81,6	33,1	36,7	4-5	4	4	4		3,04

Die Druckversuche bestätigen die Ergebnisse aus vorherigen Versuchen. Mit zunehmendem Bindemittelgehalt muß der Verdickeranteil in der Druckpaste erhöht werden um ein konstantes Viskositätsniveau zu gewährleisten. Es kann auch festgestellt werden, dass sich die Echtheiten mit zunehmender Bindermenge um eine halbe, z.T. sogar um eine ganze Echtheitsnote verbessern lassen. Die Echtheiten sind durchweg als gut bis sehr gut zu bezeichnen. Die applikatorischen Eigenschaften der Druckpaste werden auch nur unwesentlich von der Art und Menge des verwendeten Pigments beeinflusst, wobei bei höheren Farbstoffkonzentrationen ein verminderter Durchdruck festzustellen ist. Auch die Biegesteifigkeitswerte zeigen keine Beeinträchtigung des Warengriiffs.

Bei Verwendung eines Konservierungsmittels wird ein Viskositätsabfall sowie eine Zunahme der Biegesteifigkeitswerte festgestellt, wodurch die Qualität der Druckware beeinträchtigt werden kann.

2.3.6 Rotationsdruckversuche

Um das applikatorische Verhalten der Druckpasten möglichst vollständig beschreiben zu können, wurden aus den von Lefatex bereitgestellten Flüssigformulierungen Druckpasten für einen Rotationsdruckversuch im Technikumsmaßstab hergestellt. Gedruckt wurde auf druckvorbehandelter

Baumwolle auf einer Zimmer Rotationsdruckmaschine bei 5 m/min. Folgende Druckpastenrezeptur/Versuchsbedingungen lag dem Druckversuch zugrunde:

Rezeptur: 0,68% Emulsion
 15% Binder Lefasol 171
 0,2% Lefasol 473/1
 1% Lefasol VH17/1
 3% Imperonblau K-B
 80,12% Wasser, demin.

Die Druckpaste hatte eine Viskosität von 7,7 Pas

Druck: 5m/min (entspricht Bandantrieb 82)
 Pression 3
 Rakel 1cm

Fixierung: Vortrocknung mit IR-Trockner , anschließend im Spannrahmen bei 100°C mit Umluft, Fixierung 3min bei 160°C

Tab.28: Ergebnisse Rotationsdruckversuch

Druckpaste	η (Pas)	Auftrag (g/m ²)	Durchdruck (%)	Farbtiefe (K/S)	Reibechth trocken	Reibechth. nass
Lefasolverdicker2	7,5	88,6	15,5	12,77	3-4	3

Der Rotationsdruckversuch verlief durchweg positiv. Es wurden analoge Ergebnisse wie bei den Flachfilmdruckversuchen (Tab.25) erhalten. Auch konnte keine störende Schaumbildung während des Druckversuchs beobachtet werden. Die entwickelten Flüssigformulierungen eignen sich also auch für den Rotationsdruck.

3. Zusammenfassung

Im Rahmen des BML-Projektes „Reduzierung der Umweltbelastung im Pigmentdruck durch Verwendung ökologisch verträglicher Rapsölemulsionen“ hat das Institut für Textilchemie der DITF die Entwicklung des Emulgatorsystems sowie die Compoundierung für die Flüssigformulierung der Emulsionen übernommen. Hierzu

wurde das Eigenschaftsspektrum konventioneller Flüssigformulierungen von synthetischen Verdickungsmitteln untersucht und als Zielgröße für die Entwicklung neuer Flüssigformulierungen in Rapsöl und Rapsölmethylester sowie deren Mischungen herangezogen. Ausgehend von Standardemulgatoren und groben Richtrezepturen wurde mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung ein geeignetes Emulgatorsystem entwickelt, welches sich für die Compoundierung eignet. Es konnte gezeigt werden, dass die Viskosität und die Stabilität der Flüssigformulierung außer von der Rezeptur ganz entscheidend vom Verdickertyp aber auch vom HLB-Wert des Emulgators bestimmt wird. Die wesentlichen Einflußgrößen auf Viskosität und Stabilität konnten aufgezeigt und brauchbare Flüssigformulierungen hergestellt werden. Als Verdickungsmittel wurden synthetische Verdickungsmittel auf Basis von Polyacrylaten unter anwendungstechnischer Aspekte und dem Verdickungsvermögen ausgewählt. Für die Emulsionsherstellung wurden handelsübliche Emulgatoren eingesetzt. Der Vergleich mit konventionellen Flüssigformulierungen in Schwerbenzin zeigte eine geringfügig höhere Viskosität für die neuen Formulierungen, die auf die höhere Viskosität des Rapsöls zurückgeführt werden konnte. Auch die Stabilität, d.h. das Phasentrennverhalten schneidet geringfügig schlechter ab als bei Compoundierungen in Schwerbenzin. Dem kann aber durch sorgsame Erhöhung des Wassergehalts im Compound begegnet werden.

Das entwickelte Emulgatorsystem sowie die erarbeitete Compoundierungsrezeptur konnte auf weitere natürlichen Öle wie Sonnenblumenöl, Leinöl und Olivenöl übertragen werden. Mit den hergestellten Emulsionen und Flüssigformulierungen wurden Druckpasten hergestellt und Druckversuche durchgeführt. Es zeigte sich auch, dass die neuen Compounds mit handelsüblichen Bindemitteln verträglich sind, wobei im Falle von hohen Bindemittelgehalten in der Druckpaste eine Viskositätskontrolle erforderlich wird. Der Zusatz von Konservierungsmitteln führt zu einem Viskositätsabfall in der Druckpaste und zu geringfügigen Griffbeeinträchtigungen. Der Vergleich der Druckergebnisse mit konventionellen Flüssigformulierungen und mit pulverförmigen Systemen zeigte generell aber keine Nachteile für die biologisch abbaubaren Rapsölemulsionen. Die Applikationsversuche nach dem Flach- und Rotationsdruckverfahren lieferten Druckmuster mit guten Echtheitseigenschaften.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

4. Literatur

- [1]L.W.C.Miles „Textile Printing“ 1994, Society of Dyers and Colorists, S.140, 255-256,
- [2]H. Nordmeyer, Textilveredlung 26 (1991), S.312-315
- [3]H. Nordmeyer, Dt.Färberkalender (1992), S.104-114
- [4]H.K. Rouette „Lexikon für Textilveredlung“ S.498-500, 827-828, 1480-1491
- [5]Chwala/Anger „Handbuch der Textilhilfsmittel“ S.933-947
- [6]D. Häcker, Univ. Stuttgart Dissertation (1995)
- [7]J.H. Spilgies, Univ. Köln, Dissertation (1995)
- [8]B.Kragert, Techn. Univ. Clausthal, Dissertation (1989)
- [9]H.Karbstein, Univ. Karlsruhe, Dissertation (1994)
- [10] H.-P. Breuer, Techn. Hochsch. Aachen, Dissertation (1993)
- [11] R.H.K. Schneiber, Techn. Univ. Braunschweig, Dissertation (1995)
- [12] R.Doyle Hazlett, Univ.of Texas Austin, Dissertation (1986)
- [13] F.E.Benhamou, Inst. of Technology Illinois Chicago, Diplomarbeit (1985)
- [14] B.M.Sax, Univ. Essen, Dissertation (1987)
- [15] R.Schneider, Melliand Textilberichte (1996) S.225-228
- [16] R.Schneider, Melliand Textilberichte (1996) S.478-481
- [17] N.Grund, Melliand Textilberichte (1994), S.630-636
- [18] D.Bechter –ITC Denkendorf AIF 5968
- [19] R.Schneider et al., Textilveredlung **30** (1995) S.60-64

Denkendorf, den 14.04.2002

Projektleiter

Dr. R. Schneider