



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 20 933 T2** 2004.11.04

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 894 834 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 20 933.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 114 076.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **28.07.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.02.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.01.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.11.2004**

(51) Int Cl.7: **C09D 5/00**  
**C09D 7/12**

(30) Unionspriorität:

**900138**                      **28.07.1997**                      **US**

(73) Patentinhaber:

**Hercules Inc., Wilmington, Del., US**

(74) Vertreter:

**HOFFMANN · EITLÉ, 81925 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IE, IT, LI, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**Sau, Arjun Chandra, Newark, Delaware 19711, US**

(54) Bezeichnung: **Biostabile, wässrige Lacke und Verfahren zur deren Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Diese Erfindung betrifft biostabile Anstrichmittel auf Wasserbasis, die enzymatische hydrolysebeständige Polysaccharide mit abgebautem Molekulargewicht umfassen.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Polysaccharide werden weithin als Verdicker für Beschichtungen auf Wasserbasis, insbesondere Latexanstrichmittel, verwendet. Beispiele schließen Hydroxyethylcellulose (HEC), hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose (HMHEC), Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC), hydrophob modifizierte Ethylhydroxyethylcellulose (HMEHEC), Carboxymethylcellulose (CMC), Methylcellulose (MC), Methylhydroxypropylcellulose (MH-PC), Stärke-Derivate, Guar-Derivate wie Hydroxyethylguar, Hydroxypropylguar, Johannisbrotkernmehl, Xanthan und Alginate ein. Funktionen der Polysaccharid-Derivate schließen die Zugabe von Viskosität zu den Anstrichmitteln, Aufrechterhaltung der Viskosität während der Lagerung und Bereitstellung gewünschter rheologischer Eigenschaften während der Anwendung der Anstrichmittel ein.

**[0003]** Wasserlösliche Celluloseether werden weithin zur Verdickung von Anstrichmitteln auf Wasserbasis verwendet. Sie werden typischerweise hergestellt durch chemisches Verethern der Hydroxyl-Gruppe von Cellulose mit einer großen Vielzahl von Substituenten, z. B. Hydroxyethyl, Hydroxypropyl und Carboxymethyl. Cellulose ist ein lineares Polymer aus Anhydroglucose-Einheiten, die durch 1→4-β-glycosidische Bindungen verbunden sind, und hat ein Molekulargewicht von ca. 500 bis ca. 1 000 000.

**[0004]** Die glycosidischen Bindungen von Cellulose und Cellulose-Derivaten sind anfällig für enzymatische Hydrolyse, d. h. für einen wasservermittelten Prozeß der Spaltung der glycosidischen Bindungen durch cellulolytische Enzyme (Cellulasen), was zu Kettenspaltung und Molekulargewichtsverlust führt. Andere Polysaccharide und Polysaccharid-Derivate werden eine ähnliche Hydrolyse erfahren, die durch Polysaccharid-Hydrolyseenzyme katalysiert wird, die dem besonderen Polysaccharid entsprechen.

**[0005]** Viele Mikroorganismen setzen Cellulase und/oder andere Polysaccharid-Hydrolyseenzyme frei, und somit können Latexanstrichmittel, die mit Cellulose-Derivaten oder anderen Polysaccharid-Derivaten verdickt und mit diesen Mikroorganismen verunreinigt sind, einen Viskositätsverlust bei Lagerung aufgrund von Molekulargewichtsverlust auf der Seite der Polysaccharidverdicker erfahren. Dieser Effekt wird von Springle in Journal of Oil and Colour Chemists' Association, Bd. (71)4, Seiten 109–113, erörtert. Der Viskositätsverlust eines Anstrichmittels ist höchst unerwünscht, weil er das Anstrichmittel zur Verwendung ungeeignet macht und eine Verschlechterung der Qualität des aufgetragenen Anstrichmittelfilms verursacht.

**[0006]** Ein Verfahren, das zur Minimierung des enzymatischen Abbaus von Polysaccharid-Derivaten in Anstrichmitteln verwendet wird, ist das Einfügen biozider Stoffe in die Anstrichmittel, um die Mikroorganismen zu zerstören, die die Hydrolyseenzyme erzeugen. Im Fall von Cellulose-Derivaten gab es beträchtliche Anstrengungen, um sie durch chemische Modifizierung gegen enzymatische Hydrolyse beständig zu machen. Ein Ansatz beinhaltet die Modifikation von Cellulose durch einen hohen Substitutionsgrad durch gleichförmiges Anordnen von Substituenten entlang der Kette durch Manipulation der Substitutionsreaktionsbedingungen. Dieser Ansatz wird in US-PSen 3 709 876, 3 769 247, 4 009 329 und 4 084 060 offenbart.

**[0007]** CA-PS 1 014 289 offenbart Schutzbeschichtungszusammensetzungen auf Wasserbasis, die eine besondere Hydroxyethylcellulose (HEC) umfassen, die den Zusammensetzungen eine substantiell erhöhte Biostabilität verleiht. Der maximale Prozentanteil der unsubstituierten Anhydroglucose-Einheiten im HEC beträgt ca. 11 für molare Substitutionswerte im Bereich zwischen 1,5 und 2.

**[0008]** Derzeit sind handelsübliche Cellulose-Derivate nicht ausreichend beständig gegen enzymatischen Angriff. Daher besteht ein Bedarf zur Entwicklung von Cellulose- und anderen Polysaccharid-Derivaten, die keinen Molekulargewichtsverlust in Gegenwart von Cellulase oder anderen Polysaccharid-Hydrolyseenzymen erfahren werden.

**[0009]** M. G. Wirick in Journal of Polymer Science, Teil A-1, Bd. 6, Seiten 1705–1718 (1968) diskutiert das Substitutionsmuster von Hydroxyethylcellulose und seine Beziehung zu deren enzymatischen Abbau. In Journal of Polymer Science, Teil A-1, Bd. 6, Seiten 1965–1974 (1968) diskutiert Wirick den enzymatischen Abbau von Carboxymethylcellulose mit verschiedenen Substitutionsgraden.

**[0010]** US-PS 3 974 032 offenbart ein niedrigverethertes ("low D. E.") Stärkehydrolysat mit einer engen Molekulargewichtsverteilung, das weniger als ca. 20 Gew.-% Stärkeoligosaccharide mit einem Polymerisationsgrad von mehr als ca. 200 und mit reduzierter Enzymanfälligkeit enthält. Die Verwendung der niedrigveretherten Stärkehydrolysate zur Herstellung von Zuckersirupen mit einem Feststoffgehalt von 50–80% wird offenbart.

**[0011]** US-PSe 5 366 755, 5 525 368 und 5 569 483 offenbaren Abbauprodukte von Polysacchariden oder Polysaccharid-Derivaten und ihre Verwendung in Lebensmitteln. Das bevorzugte Polysaccharid-Derivat ist ein Cellulose-Derivat, und der bevorzugte Abbaumodus ist der enzymatische Abbau.

**[0012]** US-PS 5 566 759 lehrt ein Verfahren zur Reduzierung der Viskosität einer cellulosehaltigen Flüssigkeit, die während der Reißbildung von Öl- und Gasquellen verwendet wird. Ein Enzym wird zum Abbau des Polymers verwendet. Beispiele werden dargestellt, die Hydroxyethylcellulose und Carboxymethylhydroxyethylcellulose verwenden.

**[0013]** GB-A-2281073 beschreibt die Verringerung des Molekulargewichts eines wasserlöslichen Celluloseethers durch enzymatische Hydrolyse. Die Viskosität von 2%igen wäßrigen Lösungen der Stoffe mit reduziertem Molekulargewicht beträgt 1 bis 10 mPa·s. Die Verwendung der Stoffe für die Pigmentbeschichtung von Papier und zur Erhöhung der Naßfestigkeit von Papier wird offenbart.

**[0014]** EP-B-382577 betrifft die enzymatische Hydrolyse eines Cellulose-Derivats zur Bildung einer Mischung von Oligomeren mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad im Bereich von 3 bis 300 und einem Molekulargewicht von 500 bis 100 000. Die Verwendung der Oligomere in Lebensmitteln wird beschrieben.

**[0015]** NL 7413972 offenbart natürliche Gummen, wie Gummi arabicum, Tragantharz, Alginsäure, Ghattigummi etc., die durch Hydrolyse in Gegenwart eines Hydrolyseierungsmittels, das ein Enzym sein kann, modifiziert werden. Die Produkte ergeben Öl-in-Wasser-Emulsionen, z. B. Wachsemulsionen, mit verbesserter Stabilität und niedrigerer Viskosität.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0016]** Eine gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis umfaßt wenigstens ein gegen enzymatische Hydrolyse beständiges Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht und wenigstens einen anderen Bestandteil für Anstrichmittel auf Wasserbasis umfaßt. Bevorzugt behält die frisch zubereitete Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis wenigstens ca. 80% ihrer ursprünglichen Viskosität 24 Stunden nach ihrer Impfung mit Polysaccharid-Hydrolyseenzym bei, und das Polysaccharid-Derivat ist dadurch gekennzeichnet, daß eine 1%ige Lösung davon in Wasser wenigstens ca. 55% ihrer ursprünglichen Viskosität 24 Stunden nach der Impfung der Lösung mit Polysaccharid-Hydrolyseenzym beibehält.

**[0017]** Ein Verfahren zur Herstellung eines gegen enzymatische Hydrolyse beständigen Anstrichmittels auf Wasserbasis umfaßt: a) Bereitstellen wenigstens eines gegen Enzymhydrolyse beständigen Polysaccharid-Derivats mit abgebautem Molekulargewicht; und b) Vermischen des Polysaccharid-Derivats mit einer effektiven Menge wenigstens eines anderen Bestandteils für Anstrichmittel auf Wasserbasis, um ein Anstrichmittel auf Wasserbasis zu erhalten.

**[0018]** Gemäß einer anderen erfindungsgemäßen Ausführungsform umfaßt ein Verfahren zur Herstellung eines biostabilen Anstrichmittels auf Wasserbasis: a) Behandeln einer Polysaccharid-Derivatvorstufe mit einem Polysaccharid-Hydrolyseenzym in wäßrigem Medium für eine Dauer, die ausreichend zum Erhalt eines Polysaccharid-Derivats mit reduziertem Molekulargewicht ist; und b) Vermischen des Polysaccharid-Derivats mit reduziertem Molekulargewicht mit einer wirksamen Menge wenigstens eines anderen Bestandteils für Anstrichmittel auf Wasserbasis, um ein Anstrichmittel auf Wasserbasis zu erhalten.

**[0019]** Wie oben angegeben wurde, sind mit Cellulose- oder anderen Polysaccharid-Derivaten verdickte und mit Mikroorganismen oder Enzymen verunreinigte Latexanstrichmittel dafür bekannt, daß sie einen Viskositätsverlust bei Lagerung aufgrund von Molekulargewichtsverlust seitens der Polysaccharidverdicker erfahren, was zu Anstrichmitteln führt, die ungeeignet zur Anwendung sind. Somit sind die Ergebnisse dieser Erfindung, wonach biostabile Anstrichmittel durch Verwendung von Polysaccharid-Derivaten mit bereits abgebautem Molekulargewicht hergestellt werden können, ganz unerwartet.

## Ausführliche Beschreibung der Erfindung

**[0020]** In bezug auf die Anstrichmittelzusammensetzungen auf Wasserbasis der Erfindung wird der Begriff "gebrauchsfertiges Anstrichmittel auf Wasserbasis" so definiert, daß er ein Anstrichmittel mit angemessenen Eigenschaften für die beabsichtigte Verwendung bedeutet, d. h. Applikation auf ein gewünschtes Substrat durch herkömmliche Verfahren, z. B. Streichen, Sprühen oder Walzauftrag, und Bildung eines zusammenhängenden Films beim Trocknen. Somit schließt der Begriff Anstrichmittel aus, die bei der Lagerung einen substantiellen Viskositätsverlust oder eine substantielle Viskositätszunahme, eine substantielle Trennung der Komponenten oder einen substantiellen Wasserverlust erfahren haben.

**[0021]** Derivate von Polysacchariden mit einem Polymergerüst, das eines oder mehrere Zuckermonomere, wie Glucose, Galactose, Arabinose, Mannose, Fructose, Galacturonsäure, Rhamnose und Xylose oder deren Derivate einschließt, sind geeignete Vorstufen zur Herstellung der enzymbeständigen Polysaccharid-Derivate dieser Erfindung. Solche Polymergerüste können verzweigt oder linear sein. Beispiele für solche Polysaccharide schließen ein, aber sind nicht beschränkt auf Cellulose, Stärke, Guar, Pectin, Pullulan, Alginat, Xanthan und Gellan. Bevorzugt sind Cellulose, Stärke und Guar. Am meisten bevorzugt ist Cellulose.

**[0022]** Beispiele für Derivate von Polysacchariden, die nützlich in der Erfindung sind, schließen ein, aber sind nicht beschränkt auf Polysaccharidether, Polysaccharidester, Polysaccharidamide, Polysaccharidurethane und Polysaccharidcarbonate.

**[0023]** Eine große Vielzahl von Ether-Derivaten von Cellulose ist erhältlich und geeignet zur Verwendung in der Herstellung der Anstrichmittel auf Wasserbasis der Erfindung. Beispiele für Vorstufen-Celluloseether sind Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), wasserlösliche Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC), Carboxymethylcellulose (CMC), Carboxymethylhydroxyethylcellulose (CMHEC), Hydroxypropylhydroxyethylcellulose (HPHEC), Methylcellulose (MC), Methylhydroxypropylcellulose (MHPC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Carboxymethylmethylcellulose (CMMC), hydrophob modifizierte Carboxymethylcellulose (HMCMC), hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose (HMHEC), hydrophob modifizierte Hydroxypropylcellulose (HMHPHC), hydrophob modifizierte Ethylhydroxyethylcellulose (HMEHEC), hydrophob modifizierte Carboxymethylhydroxyethylcellulose (HMCMEHEC), hydrophob modifizierte Hydroxypropylhydroxyethylcellulose (HMHPHEC), hydrophob modifizierte Methylcellulose (HMMC), hydrophob modifizierte Methylhydroxypropylcellulose (HMMHPC), hydrophob modifizierte Methylhydroxyethylcellulose (HMMHEC), hydrophob modifizierte Carboxymethylmethylcellulose (HMCMMC), kationische Hydroxyethylcellulose (kationisches HEC) und kationische hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose (kationisches HMHEC). Bevorzugte Celluloseether sind Hydroxyethylcellulose (HEC), Carboxymethylcellulose (CMC), hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose (HMHEC), Methylhydroxypropylcellulose (MHPC), Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC) und hydrophob modifizierte Ethylhydroxyethylcellulose (HMEHEC). Die am meisten bevorzugten Celluloseether sind Hydroxyethylcellulose und hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose (HMHEC).

**[0024]** Die oben aufgeführten Celluloseether können ebenfalls kleine Mengen anderer Funktionalität enthalten, solange die Menge einer solchen anderen Funktionalität nicht so groß ist, daß die Wasserlöslichkeit des Celluloseethers eliminiert wird. Beispiele für eine solche andere Funktionalität schließen ein, aber sind nicht beschränkt auf Ester und Urethan.

**[0025]** Verfahren zur Herstellung von hydrophob modifizierter Hydroxyethylcellulose durch Umsetzen von Hydroxyethylcellulose mit Alkylglycidylethern, worin die Alkyl-Gruppe 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthält, werden in US-PS 4 939 192 (t'Sas) offenbart. Verfahren zur Herstellung von hydrophob modifizierten nichtionischen wasserlöslichen Celluloseethern durch Substitution mit Kohlenwasserstoffresten mit ca. 10 bis 24 Kohlenstoffatomen werden in US-PS 4 228 277 (Landoll) offenbart. In diesem Patent werden eine Reihe chemischer Verfahren, z. B. Etherbindungen, Esterbindungen, Amidbindungen und Urethanbindungen, zum Anbringen der Kohlenwasserstoffreste offenbart. Wasserlösliche Celluloseether, die mit langkettigen C<sub>10</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylaryl-Gruppen modifiziert sind, werden in US-PS Re 34 904 (Just et al.), einer erneuten Erteilung von US-PS 5 120 838, offenbart. Die Offenbarungen dieser Patente schließen Celluloseether mit Spacer-Gruppen verschiedener Längen zwischen der Alkylaryl-Gruppe und der Verbindungsgruppe zum Cellulosemolekül ein. Hydroxyethylcellulose und Hydroxypropylcellulose, die mit einem perfluorierten Alkylhydrophob-Glycidylether modifiziert sind, werden in US-PS 5 290 829 (Angerer et al.) offenbart.

**[0026]** Für die vorliegende Erfindung ist die Veretherung von Hydroxyethylcellulose mit Einheiten, die ca. 10 bis ca. 24 Kohlenstoffatome enthalten, in einer Menge von ca. 0,1 bis ca. 3 Gew.-% bevorzugt. Die am meisten bevorzugt hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose ist mit einem organischen Rest, der ca. 16 Kohlen-

stoffatome enthält, in einer Menge von ca. 0,1 bis ca. 3 Gew.-% substituiert.

**[0027]** Beispiele für Vorstufen-Guar-Derivate zur Verwendung in der Erfindung sind Carboxymethylguar (CM-Guar), Hydroxyethylguar (HE-Guar), Hydroxypropylguar (HP-Guar), Carboxymethylhydroxypropylguar (CMHP-Guar), kationisches Guar, hydrophob modifiziertes Guar (HM-Guar), hydrophob modifiziertes Carboxymethylguar (HMCM-Guar), hydrophob modifiziertes Hydroxyethylguar (HMHE-Guar), hydrophob modifiziertes Hydroxypropylguar (HMHP-Guar), kationisches hydrophob modifiziertes Hydroxypropylguar (kationisches HMHP-Guar), hydrophob modifiziertes Carboxymethylhydroxypropylguar (HMCMHP-Guar) und hydrophob modifiziertes kationisches Guar (kationisches HM-Guar). Die oben aufgeführten Guar-Derivate können kleine Mengen anderer Funktionalität enthalten, solange die Menge einer solchen anderen Funktionalität nicht so groß ist, daß die Wasserlöslichkeit des Guar-Derivats eliminiert wird. Beispiele für eine solche andere Funktionalität schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Ester und Urethan.

**[0028]** In bezug auf Derivate von Stärke, Pectin, Guar, Pullulan, Alginat und Gellan sind wasserlösliche Ether und Ester bevorzugt. Pectin-Derivate können ebenfalls amidierete Pectin-Derivate einschließen.

**[0029]** Polysaccharid-Derivate können durch ihren Substitutionsgrad ("degree of substitution" DS) charakterisiert werden. DS bezeichnet die durchschnittliche Anzahl von Hydroxyl-Gruppen pro Monomereinheit im Polysaccharidgerüst, die mit anderen Gruppen substituiert sind, z. B. Carboxymethyl oder Hydroxyethyl. Ein DS von 2 würde z. B. bedeuten, daß im Durchschnitt zwei der drei Hydroxyl-Gruppen einer Monomereinheit substituiert sind. Wenn die Polysaccharid-Derivate hydroxyalkylierte Derivate sind, können sie auch durch ihre molare Substitution (MS) charakterisiert werden, die die durchschnittliche Anzahl von Molen Alkylenoxid, z. B. Ethylenoxid, ist, die an jede Monomereinheit im Polysaccharid gebunden sind. Für diese Erfindung besitzen die Vorstufen-Polysaccharid-Derivate bevorzugt einen minimalen Substitutionsgrad (DS) von ca. 0,5 und besonders bevorzugt ca. 1. Das bevorzugte maximale DS beträgt ca. 2,9. Wenn das enzymbeständige Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht ein Cellulose- oder Guar-Derivat ist, ist der Substitutionsgrad (DS) wenigstens so hoch und sehr häufig höher als derjenige ihrer Vorstufe. Hydroxyalkylierte Vorstufen-Polysaccharide haben bevorzugt ein MS von ca. 1 oder höher, um Wasserlöslichkeit sicherzustellen.

**[0030]** Die enzymbeständigen Polysaccharid-Derivate mit abgebautem Molekulargewicht dieser Erfindung können hergestellt werden durch Behandlung von Vorstufen-Polysaccharid-Derivaten mit einem geeigneten Polysaccharid-Hydrolyseenzym. Das Enzym wird abhängig von dem zu behandelnden Polysaccharid-Derivat ausgewählt. Z. B. wird das Enzym im Fall von Cellulose-Derivaten eine Cellulase oder modifizierte Cellulase umfassen. Die Enzyme stammen aus Mikroorganismen, allgemein pilzlich oder bakteriell, und sind kommerziell erhältlich. Nicht-beschränkende Beispiele solcher Organismen sind *Trichoderma reesi*, *Aspergillus niger* und *Penicillium*. Im Fall von Stärke-Derivaten sind Enzyme wie Amylasen geeignet. Beispiele für andere Polysaccharid-Hydrolyseenzyme, die zur Behandlung der Vorstufen-Polysaccharid-Derivate der Erfindung geeignet sind, sind Pectinasen, Mannasen und Pullanasen.

**[0031]** Die Behandlung des Vorstufen-Polysaccharid-Derivats mit Enzym kann in Lösung in wäßrigem Medium, als feste Aufschlammung in wäßrigem Medium oder an festem Polysaccharid-Derivat in Gegenwart eines wäßrigen Mediums durchgeführt werden. Das wäßrige Medium kann organisches Lösungsmittel zusätzlich zu Wasser enthalten. Exemplarische organische Lösungsmittel sind Aceton, Alkohole, Hexan und Heptan. Wenn die Enzymbehandlung in Lösung durchgeführt wird, ist die Konzentration des Polysaccharid-Derivats nicht kritisch, wobei die Obergrenze der Konzentration nur durch die hohe Viskosität der Lösungen, die aus hohen Konzentrationen resultieren kann, und die resultierende Schwierigkeit des Rührens und der Handhabung beschränkt wird.

**[0032]** Wenn die Enzymbehandlung an einer festen Aufschlammung des Vorstufen-Polysaccharid-Derivats in wäßrigem Medium oder als festes Vorstufen-Polysaccharid-Derivat in Gegenwart von wäßrigem Medium durchgeführt wird, wird die minimale Menge von wäßrigem Medium bevorzugt ca. 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 Gew.-% und am meisten bevorzugt ca. 25 Gew.-% auf Basis des Gesamtgewichts aus wäßrigem Medium und Vorstufen-Polysaccharid sein. Die maximale Menge von wäßrigem Medium wird bevorzugt ca. 70 Gew.-%, besonders bevorzugt ca. 60 Gew.-% und am meisten bevorzugt ca. 50 Gew.-% sein. Die Behandlung von festem Vorstufen-Polysaccharid-Derivat kann durch Rühren des festen Derivats in Gegenwart einer kleinen Menge von wäßrigem Medium, das das Polysaccharid-Hydrolyseenzym enthält, durchgeführt werden. Sprühen des enzymhaltigen wäßrigen Mediums auf das gerührte feste Derivat ist ein bevorzugter Weg, um den Molekulargewichtsabbau durchzuführen.

**[0033]** In den Enzymbehandlungsverfahren wird das Polysaccharid, als Lösung, Aufschlammung oder Fest-

stoff, die wäßriges Medium enthalten, wie oben erörtert, mit einer kleinen Mengen von Polysaccharid-Hydrolyseenzym behandelt, und die Reaktionsmischung wird dann für eine ausreichende Dauer vermischt, um die Polysaccharidketten an den enzymatisch spaltbaren glycosidischen Bindungen zu spalten und somit das Molekulargewicht zu reduzieren. Am Ende des Behandlungszeitraums wird das Enzym deaktiviert. Jede einer Vielzahl von Deaktivierungsmethoden kann verwendet werden. Beispiele schließen ein, aber sind nicht beschränkt auf Hitze, pH-Veränderung, Behandlung mit einer Protease und Inhibierung des aktiven Zentrums des Enzyms mit einem Metallion.

**[0034]** Die für die Enzymbehandlung erforderliche Zeit und Temperatur sind von einer Vielzahl von Faktoren abhängig, die das besondere Polysaccharid-Derivat, das verwendete Enzym, die Menge des verwendeten Enzyms und die Reaktionstemperatur einschließen. Die Temperatur zur Reaktion beträgt bevorzugt von ca. Raumtemperatur, d. h. ca. 20–25°C, bis zu einer Temperatur, bei der das Enzym inaktiviert wird, ca. 80–85°C. Temperaturen von weniger als Raumtemperatur können verwendet werden, aber mit einer begleitenden Zunahme der Reaktionszeit.

**[0035]** Die für die Behandlung verwendete Menge des Polysaccharid-Hydrolyseenzym ist nicht kritisch. Selbst sehr kleine Mengen werden die Reaktion fortschreiten lassen, wenn auch mit einer geringen Geschwindigkeit. Bevorzugt beträgt die minimale Menge von Enzym ca. 1 Einheit pro Gramm Polysaccharid-Derivat. Besonders bevorzugt ist die minimale Menge ca. 2 und am meisten bevorzugt ca. 5 Einheiten pro Gramm. Die bevorzugte maximale Menge des Enzyms beträgt ca. 100 Einheiten pro Gramm Polysaccharid-Derivat. Eine besonders bevorzugte maximale Menge ist 75 Einheiten und am meisten bevorzugt ca. 50 Einheiten pro Gramm. Eine "Einheit" von Enzym ist die Menge, die unter Standardbedingungen von pH und Temperatur ein "Standardpolysaccharid" zu reduzierenden Kohlehydraten mit einer Reduktionskraft abbaut, die 1 µmol Glucose pro Minute entspricht. Das "Standardpolysaccharid" ist unterschiedlich für unterschiedliche Enzymsysteme. Zum Beispiel ist für Cellulaseenzym der Standard Carboxymethylcellulose.

**[0036]** Die enzymbeständigen Polysaccharid-Derivate mit abgebautem Molekulargewicht sind wasserlöslich, d. h. sie besitzen wenigstens ca. 1% Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur. Nach Deaktivierung des Enzyms können sie getrocknet werden oder in Lösungs-, Aufschlammungs- oder wasserfeuchter Form zur Herstellung der biostabilen Anstrichmittel auf Wasserbasis dieser Erfindung verwendet werden. Wegen der geringen, zur Behandlung verwendeten Enzymmenge ist es allgemein zufriedenstellend, das Produkt ohne eine Entfernung des Enzymrests zu verwenden. Falls gewünscht oder notwendig, können allgemein fachbekannte Standardreinigungsverfahren zur weiteren Reinigung der biostabilen Polysaccharid-Derivatprodukte verwendet werden.

**[0037]** Die Behandlung mit Enzym wird für eine ausreichende Dauer durchgeführt, um das Molekulargewicht des Vorstufen-Polysaccharid-Derivats auf einen gewünschten Grad abzubauen. Die Dauer wird abhängig von der Identität der Polysaccharid-Derivat-Vorstufe, ihrem Molekulargewicht, der Temperatur, der Enzymaktivität und anderen solchen Faktoren, die den Fachleuten allgemein bekannt sind, variieren. Ob das Molekulargewicht ausreichend abgebaut wurde oder nicht, um ein enzymbeständiges Polysaccharid-Derivat zu erhalten, kann durch Testen der Enzymbeständigkeit des Polysaccharid-Derivats wie hier beschrieben bestimmt werden.

**[0038]** Die Enzymbeständigkeit der Polysaccharid-Derivate mit abgebautem Molekulargewicht wird durch Bestimmung der Viskositätsstabilität von wäßrigen Lösungen der Derivate beurteilt, nachdem sie mit dem entsprechenden Polysaccharid-Hydrolyseenzym geimpft sind. Zum Beispiel würde die Biostabilität einer Hydroxyethylcellulose durch Impfung einer wäßrigen Lösung davon mit Cellulaseenzym bestimmt, und diejenige von Hydroxyethylguar durch Impfung einer wäßrigen Lösung mit Mannase. Als 1%ige Lösungen in Wasser behalten die enzymbeständigen Polysaccharide bevorzugt wenigstens ca. 55% ihrer ursprünglichen Viskosität 24 Stunden nach Impfung der Lösungen mit ca. 2 Einheiten von Polysaccharid-Hydrolyseenzym pro Gramm Polysaccharid-Derivat bei. Besonders bevorzugt behalten die 1%igen wäßrigen Lösungen wenigstens ca. 75% und am meisten bevorzugt wenigstens ca. 80% ihrer Viskosität unter den gleichen Bedingungen bei.

**[0039]** Die Behandlung von Vorstufen-Polysaccharid-Derivaten mit Polysaccharid-Hydrolyseenzym reduziert ihr Molekulargewicht und begleitend ihre Lösungsviskosität. Für die Zwecke der Herstellung der biostabilen Anstrichmittel auf Wasserbasis der Erfindung beträgt die bevorzugte minimale Viskosität einer 1%igen wäßrigen Lösung von Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht ca. 5 mPa·s. Eine bevorzugte minimale Viskosität beträgt ca. 50 mPa·s, noch mehr bevorzugt minimal ca. 150 mPa·s und am meisten bevorzugt minimal ca. 500 mPa·s. Die bevorzugte maximale Viskosität des Polysaccharid-Derivats mit abgebautem Molekulargewicht beträgt ca. 60 000 mPa·s.

**[0040]** Typische Anstrichmittelzusammensetzungen auf Wasserbasis umfassen Wasser, latexfilmbildendes polymeres Bindemittel, Pigment und Verdicker. Die Art und Menge von Latex-Polymer ist nicht kritisch und kann auf Basis von allgemein fachbekannten Verfahren bereitgestellt werden. Typische Latex-Polymere schließen ein, aber sind nicht beschränkt auf Acrylharze, Alkydharze, Cellulosen, Coumaron-Indenharze, Epoxyharze, Esterharze, Kohlenwasserstoffharze, Melaminharze, natürliche Harze, Oleoresine, Phenolharze, Polyamide, Polyester, Kolophoniumharze, Silicone, Styrolharze, Terpenharze, Harnstoffharze, Urethanharze, Vinylharze, Vinylacrylharze und dgl. Illustrative latexfilmbildende polymere Bindemittel schließen ein, aber sind nicht beschränkt auf ein oder mehrere Homo- oder Copolymere, die eines oder mehrere der folgenden Monomere enthalten: (Meth)acrylate, Vinylacetat, Styrol, Ethylen, Vinylchlorid, Butadien, Vinylidenchlorid, Vinylversat, Vinylpropionat, t-Butylacrylat, Acrylnitril, Maleate, Fumarate und dgl., einschließlich mit Weichmacher oder von anderen Derivaten davon.

**[0041]** Titandioxid ist das häufigste Pigment in Anstrichmitteln. Zusätzlich werden viele unterschiedliche gefärbte Pigmente verwendet. Sie können metallische Oxide, z. B. Eisen- oder Chromoxid, oder synthetische organische Pigmente sein.

**[0042]** Anstrichmittel werden üblicherweise durch ihre Pigmentvolumenkonzentration (PVC) charakterisiert, die das Volumenverhältnis von Pigment zu Bindemittel im trockenen Anstrichmittelfilm ist. Das PVC, gewöhnlich ausgedrückt als Prozentanteil, ist das Gesamtpigmentvolumen ( $V_p$ ) geteilt durch das Gesamtvolumen aus Pigment und Bindemittel ( $V_b$ ) im trockenen Film oder

$$\text{PVC (\%)} = \frac{100 \times v_p}{v_p + v_b}$$

**[0043]** Der minimale Wert des PVC für die Anstrichmittel auf Wasserbasis dieser Erfindung beträgt bevorzugt ca. 15%. Der maximale Wert beträgt bevorzugt ca. 85% und am meisten bevorzugt ca. 80%.

**[0044]** Die Menge des in den Anstrichmitteln auf Wasserbasis der Erfindung verwendeten Polysaccharid-Derivats mit abgebautem Molekulargewicht ist die Menge, die wirksam zur Bereitstellung der gewünschten Verdickungs- und rheologischen Eigenschaften für die Beschichtungszusammensetzung ist, und wird somit sowohl von den gewünschten rheologischen Eigenschaften als auch vom besonderen, eingesetzten Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht abhängen. wenn Celluloseether eingesetzt werden, beträgt die bevorzugte minimale Menge typischerweise ca. 0,01 Gew.-% und am meisten bevorzugt minimal ca. 0,05 Gew.-% der Beschichtungszusammensetzung. Die bevorzugte maximale Menge beträgt 10 Gew.-%, und die am meisten bevorzugte maximale Menge ca. 5 Gew.-%.

**[0045]** Die Anstrichmittel auf Wasserbasis können gegebenenfalls andere Komponenten enthalten, wie diejenigen, die allgemein in solchen Zusammensetzungen verwendet werden. Typische Komponenten schließen ein, aber sind nicht beschränkt auf eine oder mehrere der folgenden: Lösungsmittel, Füllstoffe, Trockner, Mattierungsmittel, Weichmacher, Stabilisatoren, Dispergiermittel, Tenside, Viskositätsmittel, Suspendiermittel, Verlaufmittel, Entschäumer, Hautverhütungsmittel, Konservierungsstoffe, Streckmittel, Filmbildungshilfen, Vernetzer, Oberflächenverbesserer, Korrosionsinhibitoren und andere Bestandteile, die nützlich in Anstrichmittelzusammensetzungen auf Wasserbasis sind.

**[0046]** Die Anstrichmittel auf Wasserbasis der Erfindung sind durch ihre Biostabilität gekennzeichnet. Das heißt, sie widerstehen einem Viskositätsverlust aufgrund enzymatischer Hydrolyse der vorhandenen Polysaccharid-Derivate. Die frisch hergestellten Anstrichmittel der Erfindung behalten bevorzugt wenigstens ca. 80% ihrer ursprünglichen Viskosität 24 Stunden nach Impfung mit ca. 5 Einheiten von Polysaccharid-Hydrolyseenzym pro 100 g Beschichtung bei. Besonders bevorzugt behalten sie unter diesen Bedingungen wenigstens ca. 90%, noch mehr bevorzugt wenigstens ca. 95% und am meisten bevorzugt wenigstens ca. 98% ihrer ursprünglichen Viskosität 24 Stunden nach Impfung bei. Das zum Test der Anstrichmittel-Biostabilität verwendete Polysaccharid-Hydrolyseenzym ist das Enzym oder die Enzyme, das/die das im Anstrichmittel vorhandene besondere Polysaccharid hydrolysieren werden. Das heißt, falls der Verdicker ein Cellulose-Derivat ist, ist das Enzym Cellulase, und falls der Verdicker ein Guar-Derivat ist, ist das Enzym Mannase. Für ein Stärkederivat ist das entsprechende Enzym eine Amylase.

**[0047]** Bevorzugt sind die in den Anstrichmitteln auf Wasserbasis der Erfindung verwendeten Verdicker Celluloseether, Guarether oder Stärkeether mit abgebautem Molekulargewicht, hergestellt wie hier oben beschrieben. Besonders bevorzugt sind sie Celluloseether mit abgebautem Molekulargewicht, die aus der Gruppe aus-

gewählt sind, die aus Hydroxyethylcellulose (HEC), Carboxymethylcellulose (CMC), hydrophob modifizierter Hydroxyethylcellulose (HMHEC), Methylhydroxypropylcellulose (MHPC), Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC), hydrophob modifizierter Ethylhydroxyethylcellulose (HMEHEC) und Mischungen daraus besteht. Am meisten bevorzugt sind sie Hydroxyethylcellulose (HEC) und hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose (HMHEC) wie hier oben beschrieben.

**[0048]** Diese Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert, die nur exemplarisch und nicht zur Beschränkung gedacht sind. Alle Prozentanteile, Teile, etc. sind gewichtsbezogen, wenn nichts anderes angegeben ist.

#### Verfahren

**[0049]** Lösungsviskosität von Lösungen des Polysaccharid-Derivats – Die Lösungsviskositäten 1%iger wässriger Lösungen von Polysaccharid-Derivaten wurden unter Verwendung eines Brookfield-Viskosimeters (Modell DV-I) mit 30 U/min bei Umgebungstemperatur gemessen. Die Ergebnisse sind in Millipascalsekunden (mPa·s) angegeben.

**[0050]** Molekulargewichtsbestimmung – Die Gewichtsmittelwerte des Molekulargewichts der Cellulose-Derivate wurden durch Größenausschlußchromatographie (SEC) gemessen. Die SEC-Messungen wurden in 0,20 M Lithiumacetatpuffer (pH 4,8) plus 0,25% Random-Methyl- $\beta$ -cyclodextrin (RAMEB-CD) als mobile Phase durchgeführt, wobei sowohl die Säulen als auch der Brechungsindexdetektor auf 40°C thermostatisiert waren. Die Polymere wurden durch einen Satz von TSK-Gelsäulen (3 GMPWXL linear + G3000PWXL in Reihe) mit einer Fließgeschwindigkeit von 1,0 ml/Minute chromatographiert. Eine Probenkonzentration von 0,20% wurde mit einem Injektionsvolumen von 200  $\mu$ l verwendet. Die Daten der Molekulargewichtsverteilung sind relativ zu einer Polyethylenoxid/Polyethylenglykol-Kalibrierung und sind nicht absolut.

**[0051]** Anstrichmitteleigenschaften der enzymbehandelten Polysaccharide – Die enzymbehandelten HECs wurden in eine Innen-Mattanstrichformulierung auf Vinyl-Acryl-Latexbasis UCAR 367 (Pigmentvolumenkonzentration = 60%) eingebracht, um eine anfängliche Stormer-Viskosität von 95–100 Krieb-Einheiten (KU) zu erreichen. Die Einzelheiten der Vinyl-Acryl-Mattanstrichmittelformulierung sind in Tabelle 1 gezeigt.

#### Materialien

Tamol<sup>®</sup> 731 A Dispergiermittel, erhältlich von Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA  
 Triton<sup>®</sup> N-101 Tensid, erhältlich von Union Carbide Corp., Danbury, CT  
 AMP-95 (2-Amino-2-methyl-1-propanol), erhältlich von Angus Chemical Co., Buffalo Grove, IL  
 Colloid 640 Antifoam, erhältlich von Rhone-Poulenc Inc., Kennesaw, GA  
 Ti-Pure<sup>®</sup> R-931 Titandioxid, erhältlich von E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE  
 Satintone<sup>®</sup> W gebrannter Ton, erhältlich von Engelhard Industries, Edison, NJ  
 ECC #1, weißes Calciumcarbonat, erhältlich von ECC International, Sylacauga, AL  
 UCAR<sup>®</sup> 367 Vinyl-Acryl-Latex, erhältlich von Union Carbide Corp., Danbury, CT  
 Texanol<sup>®</sup> Koaleszenzmittel, erhältlich von Eastman Chemical Co., Kingsport, TN  
 Proxel<sup>®</sup> GXL Biozid, erhältlich von ICI Americas, Wilmington, DE.

Tabelle 1  
 Vinyl-Acryl-Innen-Mattanstrichmittelformulierung  
 Basisanstrichmittel  
 Pigmentmahlen

Bestandteil	Gramm/1000 Gramm
Wasser	130,5
Dispergiermittel (Tamol <sup>®</sup> 731 A)	4,8
Dispergiermittel (Kaliumtripolyphosphat)	1,0
Triton <sup>®</sup> N-101 Tensid	2,3
AMP-95	1,0
Propylenglykol	18,1
Colloid 640 Antifoam	2,0
Wasser, nach Ermessen (nach Bedarf für effektive Dispersion)	97,0
Titandioxid (Ti-Pure <sup>®</sup> R-931)	156,6
Satintone <sup>®</sup> W gebrannter Ton	130,5
ECC #1 weißes Calciumcarbonat	208,8

**[0052]** Auf Hagman 4 bis 5 dispergieren und auflacken bei niedrigerer Geschwindigkeit wie folgt.

#### Auflacken

Bestandteil	Gramm/1000 Gramm
UCAR <sup>®</sup> 367 Vinyl-Acryl-Latex	236,2
Texanol <sup>®</sup> Koaleszenzmittel	8,2
Colloid 640 Antifoam	2,0
Biozid (Proxel <sup>®</sup> GXL)	1,0
Pigmentmahlung (oben)	752,6
Gesamt	1000

**[0053]** Das obige Basisanstrichmittel (230 g) wurde mit der entsprechenden Menge Verdicker (als 0,3–2 Gew.-%ige Lösung in Wasser) zur Einstellung der Stormer-Viskosität des Anstrichmittels auf  $97 \pm 2$  KU vermischt. Das Gesamtgewicht von Wasser und Verdicker betrug 50 g.

#### Formulierungskonstanten für das verdickte Anstrichmittel

Pigmentvolumenkonzentration	60%
Nichtflüchtiges Volumen	33%
Nichtflüchtiges Gewicht	52%
kg/l (Pfund/Gallone)	1,39 (11,63)
Stormer-Viskosität (anfänglich)	95 KU
pH	8,0

#### Beispiel 1

**[0054]** Dieses Beispiel beschreibt die Enzymbehandlung von Hydroxyethylcellulose (HEC) in wässriger Lösung.

**[0055]** Eine Vorratslösung von Celluclast® 1.5L Cellulase (erhältlich von Novo Nordisk A/S, Dänemark) mit einer Aktivität von 100 Einheiten/Gramm wurde wie folgt hergestellt. Fünf (5) Gramm der Enzymlösung mit einer Aktivität von 1500 Einheiten/Gramm wurden mit 70 g von 0,05 M Natriumacetat-Pufferlösung vermischt, um eine Vorratslösung mit einer Aktivität von 100 Einheiten/Gramm zu bilden. Eine (1) Einheit ist die Menge, die unter Standardbedingungen (40°C, pH 4,8, 20 Minuten) CMC 7LFD Carboxymethylcellulose (Hercules Incorporated, Wilmington, DE) zu reduzierenden Kohlehydraten mit einer Reduktionskraft abbaut, die 1 µmol Glucose pro Minute entspricht.

**[0056]** In einen Reaktor wurden 600 g destilliertes Wasser, 0,98 g 10%ige Salzsäurelösung und 3 g der Vorratsenzymlösung gegeben. Die resultierende Mischung wurde auf 60°C erwärmt, und dann wurden 52,5 g Glyoxal-vernetzte Hydroxyethylcellulose (Natrosol® 250 MBR, 1% Lösungviskosität, ca. 770 mPa·s) (erhältlich von Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware) langsam über einen Zeitraum von 10 Minuten unter vorsichtigem Rühren hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde dann für 1 Stunde auf 60°C und dann für 15 Minuten auf 95°C erwärmt, um das Enzym zu deaktivieren. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 3,6 g Proxel® GXL Biozid behandelt.

**[0057]** Eine 1%ige Lösung des enzymbehandelten HEC wurde hergestellt durch entsprechendes Verdünnen der Reaktionsmischung mit Wasser. Die Viskosität betrug 244 mPa·s.

#### Beispiel 2

**[0058]** Dieses Beispiel beschreibt die Enzymbehandlung von Hydroxyethylcellulose (HEC) in einer wässrigen Aufschlammung.

**[0059]** In ein Glasgefäß, das 200 g destilliertes Wasser enthielt, wurden 30 g Natrosol® 250 MBR Glyoxal-vernetztes HEC (1% Lösungviskosität ca. 770 mPa·s) gegeben. Der pH der Aufschlammung betrug 6,4. Zu dieser HEC-Aufschlammung wurde Salzsäurelösung getropft, um den pH der Aufschlammung auf 5 einzustellen, und dann wurden 3 g der in Beispiel 1 hergestellten Vorratsenzymlösung hinzugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde für 3,5 Stunden bei 18°C gerührt. Die resultierende HEC-Aufschlammung wurde auf Aceton (1000 ml) unter starkem Rühren gegossen, um die teilweise gelöste HEC-Fraktion unlöslich zu machen. Das unlösliche HEC wurde filtriert, und der Rückstand wurde zweimal mit 500 ml-Portionen Aceton gewaschen. Das so erhaltene enzymbehandelte HEC wurde in einem Konvektionsofen bei 61°C für 2,5 Tage und dann bei 90°C für 1 Stunde getrocknet, um etwaiges, in der Probe verbliebenes Enzym zu deaktivieren.

**[0060]** Eine 1%ige wässrige Lösung besaß eine Viskosität von 275 mPa·s.

#### Beispiel 3

**[0061]** Dieses Beispiel beschreibt die Enzymbehandlung von hydrophob modifizierter Hydroxyethylcellulose (HMHEC) in wässriger Lösung.

**[0062]** In einen Reaktor wurden 576 g destilliertes Wasser, 0,6 g von 10%iger Salzsäurelösung und 3 g der in Beispiel 1 beschriebenen Vorratsenzymlösung gegeben. Die resultierende Mischung wurde auf 60°C erwärmt, und dann wurden 25,3 g Natrosol Plus® HM-HEC (Qualität 331) (1% Lösungviskosität, 280 mPa·s) (erhältlich von Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware) langsam über einen Zeitraum von 10 Minuten unter vorsichtigem Rühren hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde dann für 2 Stunden auf 60°C und dann für 15 Minuten auf 95°C erwärmt, um das Enzym zu deaktivieren. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 0,6 g Proxel® GXL Biozid behandelt.

**[0063]** Eine 1%ige Lösung des enzymbehandelten HMHEC wurde durch entsprechendes Verdünnen der Reaktionsmischung mit Wasser hergestellt. Die Viskosität beträgt 175 mPa·s.

#### Beispiel 4

**[0064]** Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung und Enzymbehandlung von HEC mit hohem Molekulargewicht.

**[0065]** In einen Chemco-Reaktor, der eine Mischung aus 925 g t-Butylalkohol, 120 g Wasser und 27 g Natriumhydroxid enthielt, wurden 84 g Buckeye HVE-Cellulose (erhältlich von Buckeye Corp., Spartanburg, SC) gegeben. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 1 Stunde kräftig gerührt, und dann wurden

80 g Ethylenoxid hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde für 1 Stunde auf 70°C erwärmt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 50°C wurden 52 g 70%ige Salpetersäure und 57 g zusätzliches Ethylenoxid hinzugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde für 90 Minuten auf 95°C erwärmt, auf 50°C abgekühlt und mit 9 g 70%iger Salpetersäure neutralisiert. Sie wurde dann filtriert, und der Rückstand wurde dreimal mit einer 80 : 20 Aceton/Wasser-Mischung gewaschen; dann wurde das gereinigte Polymer mit Aceton dehydratisiert. Das dehydratisierte Polymer wurde weiter in einem Fließbettrockner bei 50°C für 0,5 Stunden getrocknet.

**[0066]** Die molare Hydroxyethyl-Substitution (MS) des so isolierten HEC betrug 4,3, und seine 1%ige Lösungsviskosität betrug 3350 mPa·s.

**[0067]** Das HEC wurde mit einem Cellulaseenzym bei pH 5,1 gemäß dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren behandelt. Die folgenden Reagenzien wurden verwendet: HEC, 25,3 g; Wasser, 576 g; Celluclast® 1.5L Cellulase (Aktivität: 100 Einheiten/g), 3 g; Proxel GXL, 0,6 g.

**[0068]** Die Viskosität einer 1%igen Lösung des enzymbehandelten HEC betrug 780 mPa·s.

#### Beispiel 5

**[0069]** Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung und Enzymbehandlung von hydrophob modifiziertem HEC (HMHEC) mit hohem Molekulargewicht.

**[0070]** Rayonex F-Cellulose (erhältlich von Rayonier Inc., Stanford, CT) wurde mit Natriumhydroxid, mit Ethylenoxid und Cetylglycidylether unter Verwendung der in US-PS 4 902 733 beschriebenen Verfahren behandelt. Das Produkt hatte eine molare Hydroxyethylsubstitution von 2,95 und einen Cetyl-Gehalt von 0,7%. Die 1%ige Lösungsviskosität betrug 1 072 mPa·s.

**[0071]** Das HMHEC wurde mit Cellulaseenzym durch das in Beispiel 4 beschriebene Verfahren behandelt. Die 1%ige wässrige Viskosität des Produkts betrug 122 mPa·s.

#### Beispiel 6

**[0072]** Dieses Beispiel beschreibt die Enzymbehandlung von Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC).

**[0073]** Die oben für Beispiel 3 beschriebenen Bedingungen wurden verwendet, um Bermocoll® Ethylhydroxyethylcellulose (erhältlich von Akzo Nobel, Amersfoort, Niederlande) mit einer 1%igen Lösungsviskosität von 3400 cps zu behandeln. Die 1%ige Lösungsviskosität des enzymbehandelten Produkts betrug 185 mPa·s.

#### Beispiel 7

**[0074]** Dieses Beispiel beschreibt die Enzymbehandlung von Methylhydroxypropylcellulose (MHPC).

**[0075]** Die oben für Beispiel 3 beschriebenen Bedingungen wurden verwendet, um Methocel® J75MS MHPC (erhältlich von Dow Chemical Co., Midland, Michigan) mit einer 1%igen wässrigen Lösungsviskosität von 1500 mPa·s zu behandeln. Die 1%ige Lösungsviskosität des Produkts betrug 480 mPa·s.

#### Beispiel 8

**[0076]** Dieses Beispiel beschreibt die Enzymbehandlung von hydrophob modifizierter Ethylhydroxyethylcellulose (HMEHEC).

**[0077]** Die oben für Beispiel 3 beschriebenen Bedingungen wurden verwendet, um Bermocoll® EHM 100 hydrophob modifizierte Ethylhydroxyethylcellulose (erhältlich von Akzo Nobel, Amersfoort, Niederlande) mit einer 1%igen wässrigen Lösungsviskosität von ca. 3200 mPa·s zu behandeln. Die 1%ige Lösungsviskosität des Produkts beträgt 100 mPa·s.

#### Beispiel 9

**[0078]** Dieses Beispiel beschreibt die Viskositätsstabilität wässriger Lösungen von Celluloseetherproben mit abgebautem Molekulargewicht, die durch die Verfahren der vorhergehenden Beispiele hergestellt wurden, und

die Viskositätsstabilität wäßriger Anstrichmittelformulierungen, die die Celluloseether mit abgebautem Molekulargewicht enthalten, wenn sie mit Cellulaseenzym geimpft werden.

**[0079]** Das für den Test verwendete Enzym war Sigma C-1424 Cellulase ( $\gamma$ -bestrahlt) aus *Aspergillus niger* (erhältlich von Sigma Chemical Co., St. Louis, MO) mit einer Aktivität von 4,9 Einheiten/mg. Eine Einheit für Cellulaseenzym wird als die Menge Enzym definiert, die Carboxymethylcellulose auf 1,0  $\mu$ mol Glucose pro Minute bei pH 5 und 37°C abbaut.

**[0080]** Für den wäßrigen Lösungstest wurden 1%ige wäßrige Lösungen (falls nicht anders angegeben ist) von Celluloseethern mit dem Enzym mit einer Menge von 2,45 Einheiten pro Gramm Polysaccharid-Derivat geimpft. Die Viskositäten wurden nach 24 Stunden bei Raumtemperatur gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2. In jedem Fall verwendeten die "Kontroll"-Beispiele den Vorstufen-Celluloseether, der zur Herstellung der jeweiligen Celluloseether mit abgebautem Molekulargewicht verwendet wurde.

**[0081]** Für die Anstrichmitteltests wurden durch das oben beschriebene Verfahren hergestellte Anstrichmittelformulierungen mit Enzym mit einer Menge von 4,9 Einheiten pro 100 g Anstrichmittel geimpft. Die Viskositäten wurden nach 24 Stunden bei Raumtemperatur gemessen.

**[0082]** Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die wäßrigen Lösungen von Celluloseethern mit abgebautem Molekulargewicht und die sie enthaltenden Anstrichmittel auf Wasserbasis einen substantiell größeren Prozentanteil ihrer Viskosität in Gegenwart von Cellulose beibehielten als dies mit Lösungen und Anstrichmitteln der Fall war, die die entsprechenden Vorstufen-Celluloseether enthielten.

Tabelle 2  
 Viskositätsstabilität von enzymbehandelten Celluloseethern

Cellulose- ether	hergestellt durch Ver- fahren von Beispiel	1%ige wäßrige Lösungen			Anstrichmittel auf Wasserbasis		
		Ursprüng- liche Vis- kosität, mPa·s	Viskosität nach 24 h, Cellulase mit 2,45 Einheiten/ g HEC	% Viskosi- tät beibe- halten	Ursprüng- liche Vis- kosität, Stormer- Kreb-Ein- heiten	Viskosität nach 24 h - Cellulase mit 4,9 Ein- heiten/100 g Anstrichmittel	% Viskosi- tät beibe- halten
HEC	4 Kontrolle	524 2496	468 672	89 27	100 98	99 87	99 89
HEC	4 Kontrolle	116 2780	112 344	97 12	91 <sup>b</sup> 100	91 81	100 81
EHEC	6 Kontrolle	100 2560	68 264	68 10	74 <sup>b</sup> 99	62 57	84 58
HMEHEC	8 Kontrolle	204 3180	156 1490	76 47	79 <sup>b</sup> 99	73 72	92 73
MHPC	7 Kontrolle	1148 <sup>a</sup> 780	784 88	68 11	95 98	78 69	82 70

HEC = Hydroxyethylcellulose; EHEC = Ethylhydroxyethylcellulose; HMEHEC = Hydrophob modifizierte Ethylhydroxyethylcellulose; MHPC = Methylhydroxypropylcellulose

- a) 2%ige wäßrige Lösung  
 b) Diese Proben waren zu ineffizient, um das ursprüngliche Stormer-Viskositätsziel von 95 KU zu erreichen.

**[0083]** Dieses Beispiel beschreibt den enzymatischen Molekulargewichtsabbau von Hydroxyethylcellulose mittels eines Verfahrens mit hohem Feststoffanteil.

**[0084]** In einen Abbe-Schneckenbandmischerreaktor wurden 500 g Natrosol® 250 HBR Hydroxyethylcellulose (erhältlich von Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware) mit einer 1%igen wäßrigen Brookfield-Lösungsviskosität von 1900 mPa·s und acht quadratische 1 Zoll gezackte Teflon®-Stücke gegeben. Nach Versiegelung des Reaktors wurde der Mischer gestartet, um das HEC-Pulver zu rühren. Auf das gut gerührte HEC-Pulver wurde eine Lösung aus 70 g der Vorratsenzymlösung aus Beispiel 1 in 500 ml Wasser über einen Zeitraum von 15 Minuten gesprüht (Veejay-Spritzdüse). Das resultierende Cellulase-behandelte HEC wurde dann für 4 Stunden auf 60–65°C und dann für 0,5 Stunden auf 90°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden der Reaktorinhalt ausgeleert und für 1 Stunde bei 50°C in einem Fließbettrockner getrocknet. Die Brookfield-Viskosität einer 1%igen wäßrigen Lösung des Produkts betrug 330 mPa·s.

**[0085]** Das HEC mit reduziertem Molekulargewicht wurden zu einem Anstrichmittel wie im vorhergehenden Beispiel beschrieben formuliert. Die Stormer-Viskosität betrug 96 KU. Die hergestellte Anstrichmittelformulierung wurde mit Enzym mit einer Menge von 4,9 Einheiten auf 100 g Anstrichmittel geimpft. Die Viskosität wurde nach 24 Stunden bei Raumtemperatur gemessen und zu 95 KU festgestellt, was eine 99%ige Beibehaltung der Viskosität anzeigt.

**[0086]** Eine Kontroll-Anstrichmittelformulierung, hergestellt in der gleichen Weise unter Verwendung von Natrosol® 250 HBR Hydroxyethylcellulose, die nicht zur Molekulargewichtsreduktion enzymbehandelt worden war, behielt nur 87% ihrer Viskosität im gleichen Enzymbeständigkeitstest bei.

**[0087]** Es ist nicht beabsichtigt, daß die hier dargestellten Beispiele als Beschränkung der Erfindung aufgefaßt werden sollten, sondern vielmehr werden sie zur Veranschaulichung einiger der spezifischen Ausführungsformen der Erfindung vorgelegt. Verschiedene Modifikationen und Variationen der vorliegenden Erfindung können vorgenommen werden, ohne vom Umfang der anliegenden Ansprüche abzuweichen.

### Patentansprüche

1. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis, die latexfilmbildendes polymeres Bindemittel, Pigment und wenigstens ein Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht umfaßt, das gegen enzymatische Hydrolyse durch Polysaccharid-Hydrolyseenzym beständig ist.

2. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, worin eine 1%ige wäßrige Lösung des Polysaccharid-Derivats mit abgebautem Molekulargewicht eine Viskosität von ca. 5 bis ca. 60 000 mPa·s besitzt.

3. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, worin eine 1%ige wäßrige Lösung des Polysaccharid-Derivats mit abgebautem Molekulargewicht eine Viskosität von ca. 50 bis ca. 60 000 mPa·s besitzt.

4. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, worin das Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht dadurch gekennzeichnet ist, daß eine 1%ige Lösung davon in Wasser wenigstens ca. 55% ihrer ursprünglichen Viskosität 24 Stunden nach der Impfung der Lösung mit Polysaccharid-Hydrolyseenzym beibehält.

5. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, worin das Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht dadurch gekennzeichnet ist, daß eine 1%ige Lösung davon in Wasser wenigstens ca. 75% ihrer ursprünglichen Viskosität 24 Stunden nach der Impfung der Lösung mit Polysaccharid-Hydrolyseenzym beibehält.

6. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, worin das Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Cellulose-Derivaten, Guar-Derivaten, Stärke-Derivaten, Pectin-Derivaten, Pullulan-Derivaten, Alginat-Derivaten, Gellan-Derivaten, Xanthan-Derivaten und Mischungen daraus besteht.

7. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, worin das Po-

lysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ether-Derivaten von Polysacchariden, Ester-Derivaten von Polysacchariden, Amid-Derivaten von Polysacchariden, Urethan-Derivaten von Polysacchariden und Mischungen daraus besteht.

8. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, worin das Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht ein Derivat von Cellulose ist und das Polysaccharid-Hydrolyseenzym Cellulase ist.

9. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, worin das Polysaccharid-Hydrolyseenzym Cellulase ist und das Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht Celluloseether ist, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), wasserlöslicher Ethylhydroxyethylcellulose (EHEC), Carboxymethylcellulose (CMC), Carboxymethylhydroxyethylcellulose (CMHEC), Hydroxypropylhydroxyethylcellulose (HMHEC), Methylcellulose (MC), Methylhydroxypropylcellulose (MHPC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Carboxymethylmethylcellulose (CMMC), hydrophob modifizierter Carboxymethylcellulose (HMCMC), hydrophob modifizierter Hydroxyethylcellulose (HMHEC), hydrophob modifizierter Hydroxypropylcellulose (HMHP), hydrophob modifizierter Ethylhydroxyethylcellulose (HMEHEC), hydrophob modifizierter Carboxymethylhydroxyethylcellulose (HMCMHEC), hydrophob modifizierter Hydroxypropylhydroxyethylcellulose (HMHPHEC), hydrophob modifizierter Methylcellulose (HMMC), hydrophob modifizierter Methylhydroxypropylcellulose (HMMHP), hydrophob modifizierter Methylhydroxyethylcellulose (HMMHEC), hydrophob modifizierter Carboxymethylmethylcellulose (HMCMMC), kationischer Hydroxyethylcellulose (kationischer HEC), kationischer hydrophob modifizierter Hydroxyethylcellulose (kationischer HMHEC) und Mischungen daraus besteht.

10. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, worin das Polysaccharid-Hydrolyseenzym Cellulase ist und das Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht Hydroxyethylcellulose (HEC) ist.

11. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, worin das Polysaccharid-Hydrolyseenzym Cellulase ist und das Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose (HMHEC) ist.

12. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, worin das Polysaccharid-Hydrolyseenzym Cellulase ist und das Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht hydrophob modifizierte Ethylhydroxyethylcellulose (HMEHEC) ist.

13. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 11, worin die hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose Hydroxyethylcellulose ist, die mit einem langkettigen Alkyl-Rest mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen in einer Menge von ca. 0,1 bis ca. 3 Gew.-% substituiert ist.

14. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 11, worin die hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose Hydroxyethylcellulose ist, die mit einem Alkylaryl-Rest mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen in einer Menge von ca. 0,1 bis ca. 3 Gew.-% substituiert ist.

15. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, worin das Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht Guarether ist und das Polysaccharid-Hydrolyseenzym Mannase ist.

16. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, worin das Polysaccharid-Hydrolyseenzym Mannase ist und das Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht Guarether ist, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Carboxymethylguar (CM-Guar), Hydroxyethylguar (HE-Guar), Hydroxypropylguar (HP-Guar), Carboxymethylhydroxypropylguar (CMHP-Guar), kationischem Guar, hydrophob modifiziertem Guar (HM-Guar), hydrophob modifiziertem Carboxymethylguar (HMCM-Guar), hydrophob modifiziertem Hydroxyethylguar (HMHE-Guar), hydrophob modifiziertem Hydroxypropylguar (HMHP-Guar), kationischem hydrophob modifiziertem Hydroxypropylguar (kationischem HMHP-Guar), hydrophob modifiziertem Carboxymethylhydroxypropylguar (HMCMHP-Guar), hydrophob modifiziertem kationischem Guar (kationischem HM-Guar) und Mischungen daraus besteht.

17. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1 mit einer Pigmentvolumenkonzentration (PVC) von ca. 15 bis ca. 85%.

18. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, die wenigstens ca. 80% ihrer ursprünglichen Viskosität 24 Stunden nach ihrer Impfung mit Polysaccharid-Hydrolyseenzym beibehält.

19. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, die wenigstens ca. 95% ihrer ursprünglichen Viskosität 24 Stunden nach ihrer Impfung mit Polysaccharid-Hydrolyseenzym beibehält.

20. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, die wenigstens ca. 80% ihrer ursprünglichen Viskosität 24 Stunden nach ihrer Impfung mit Polysaccharid-Hydrolyseenzym beibehält, worin die Pigmentvolumenkonzentration (PVC) des Anstrichmittels ca. 15 bis ca. 85% beträgt; und das Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Cellulose-Derivaten, Guar-Derivaten, Stärke-Derivaten und Pectin-Derivaten besteht und dadurch gekennzeichnet ist, daß eine 1%ige Lösung davon in Wasser eine Viskosität von ca. 5 bis ca. 60 000 mPa·s hat und wenigstens 55% ihrer ursprünglichen Viskosität 24 Stunden nach Impfung der Lösung mit Polysaccharid-Hydrolyseenzym beibehält.

21. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, die wenigstens ca. 80% ihrer ursprünglichen Viskosität 24 Stunden nach ihrer Impfung mit Polysaccharid-Hydrolyseenzym beibehält, worin die Pigmentvolumenkonzentration (PVC) des Anstrichmittels ca. 15 bis ca. 85% beträgt; das Polysaccharid-Hydrolyseenzym Cellulase ist; und das Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht Celluloseether ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine 1%ige Lösung davon in Wasser eine Viskosität von ca. 5 bis ca. 60 000 mPa·s hat und wenigstens ca. 55% ihrer ursprünglichen Viskosität 24 Stunden nach Impfung der Lösung mit Cellulase beibehält.

22. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, die wenigstens ca. 80% ihrer ursprünglichen Viskosität 24 Stunden nach ihrer Impfung mit Polysaccharid-Hydrolyseenzym beibehält, worin die Pigmentvolumenkonzentration (PVC) des Anstrichmittels ca. 15 bis ca. 85% beträgt; das Polysaccharid-Hydrolyseenzym Mannase ist; und das Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht Guarether ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine 1%ige Lösung davon in Wasser eine Viskosität von ca. 5 bis ca. 60 000 mPa·s hat und wenigstens ca. 55% ihrer ursprünglichen Viskosität 24 Stunden nach Impfung der Lösung mit Mannase beibehält.

23. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, worin das Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht, das gegen enzymatische Hydrolyse beständig ist, durch ein Verfahren hergestellt wird, daß das Behandeln von Polysaccharid-Derivat-Vorstufe mit Polysaccharid-Hydrolyseenzym für eine Dauer umfaßt, die zur Spaltung enzymatisch spaltbarer glycosidischer Bindungen der Polysaccharid-Derivat-Vorstufe und zur Reduzierung ihres Molekulargewichts ausreichend ist.

24. Gebrauchsfertige Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die biozidfrei ist.

25. Verfahren zur Herstellung einer gebrauchsfertigen Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend:

- a) Bereitstellen von Polysaccharid-Derivat mit abgebautem Molekulargewicht, das gegen enzymatische Hydrolyse durch Polysaccharid-Hydrolyseenzym beständig ist; und
- b) Vermischen des Polysaccharid-Derivats mit abgebautem Molekulargewicht mit einer wirksamen Menge wenigstens eines anderen Bestandteils von Anstrichmittel auf Wasserbasis.

26. Gebrauchsfertiges Anstrichmittel auf Wasserbasis, hergestellt durch das Verfahren gemäß Anspruch 25, das biostabil ist.

27. Verfahren zur Herstellung einer gebrauchsfertigen Anstrichmittelzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24, umfassend:

- a) Behandeln von Polysaccharid-Derivat-Vorstufe mit Polysaccharid-Hydrolyseenzym in wäßrigem Medium für eine Dauer, die ausreichend zum Erhalt von Polysaccharid-Derivat mit reduziertem Molekulargewicht ist; und
- b) Vermischen des Polysaccharid-Derivats mit reduziertem Molekulargewicht mit einer wirksamen Menge wenigstens eines anderen Bestandteils für Anstrichmittel auf Wasserbasis zum Erhalt eines Anstrichmittels auf Wasserbasis.

28. Gebrauchsfertiges Anstrichmittel auf Wasserbasis, hergestellt durch das Verfahren gemäß Anspruch 27, das biostabil ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen