



## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP B 32 B / 305 090 8	(22)	04.08.87	(44)	29.03.89
(31)	P3702997.5	(32)	02.02.87	(33)	DE
	P 3626663.9		07.08.86		

(71) siehe (73)  
 (72) Rauch, Hubert; Klesse, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Lehmann, Klaus, Dr.; Mager, Theodor, DE  
 (73) Röhm GmbH Chemische Fabrik, 6100 Darmstadt 1, DE  
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

## (54) Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Kunststoffpulvers

(55) Verfahren, Herstellung, redispergierbares Kunststoffpulver, Eintrocknen, Kunststoffdispersion, carboxylhaltiger Acrylharzes, Mindestfilmbildungstemperatur, Copolymer  
 (57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Kunststoffpulvers. Mit der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Kunststoffpulvers zur Verfügung gestellt, daß durch das einfache und billige Verfahren der Sprühtröcknung auch dann in redispergierbare Pulver überführt werden kann, wenn eine MFT unter 60°C herrscht. Aus einer wässrigen Dispersion eines aus 20–60% Acryl- oder Methacrylsäure und 40–80% Alkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure aufgebauten Polymerisats mit einer Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) unter 60°C und einer dynamischen Einfriertemperatur ( $T_{\lambda_{\max}}$ ) des Polymerisats unter 150°C erhält man redispergierbare Pulver durch Sprühtröcknen bei einer Eingangstemperatur T-E und einer Ausgangstemperatur T-A, wobei für diese  $MFT < T-E < T_{\lambda_{\max}}$  und  $MFT < T-A < 65^\circ C$  gilt.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Kunststoffpulvers durch Eintrocknen einer Kunststoffdispersion mit einer Mindestfilmbildungstemperatur MFT unter 60°C enthaltend ein dispersiertes Copolymer mit einer dynamischen Einfrierungstemperatur  $T(\lambda\text{-max})$  unter 150°C, das aus 20 bis 60 Gew.-% Einheiten der Acryl- oder/und Methacrylsäure, 40 bis 80 Gew.-% Einheiten niederer Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure oder deren Gemisch mit Styrol sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% Einheiten von weiteren ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Comonomeren aufgebaut ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffdispersion durch Sprühtrocknung bei einer Eingangstemperatur T-E unterhalb der dynamischen Einfrierstemperatur, aber oberhalb der MFT und einer Austrittstemperatur T-A unter 65°C, aber oberhalb der MFT eingetrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffdispersion zu verglasten Teilchen eingetrocknet wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kunststoffdispersion eingesetzt wird, worin die Einheiten der Carbonsäure teilweise in der Salzform vorliegen.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Trockenluft und die versprühte Dispersion im Gleichstrom geführt werden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis der bei der Sprühtrocknung eingeführten Trockenluft zur eingesprühten Dispersion so eingestellt wird, daß sich eine Differenz zwischen der Eingangs- und der Ausgangstemperatur (T-E-T-A) nicht über 65°C ergibt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kunststoffdispersion eingesetzt wird, deren Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) mindestens 50°C unter der dynamischen Einfrierstemperatur liegt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kunststoffdispersion eingesetzt wird, deren Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) unter 50°C liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kunststoffdispersion eingesetzt wird, deren Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) unter 40°C liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kunststoffdispersion eingesetzt wird, deren Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) unter 35°C liegt.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Kunststoffpulvers durch Eintrocknen einer Kunststoffdispersion eines carboxylgruppenhaltigen Acrylharzes mit einer Mindestfilmbildungstemperatur MFT unter 60°C, enthaltend ein dispersiertes Copolymer mit einer dynamischen Einfrierstemperatur  $T(\lambda\text{-max})$  unter 150°C.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der DE-C 2512238 wird die Herstellung eines pulverförmigen Acrylharzes mit hohem Carboxylgruppengehalt durch Sprühtrocknen einer wässrigen Dispersion beschrieben. Es wird dort als wesentlich bezeichnet, beim Verfahren der Sprühtrocknung die MFT nicht zu überschreiten, wenn die Latexteilchen der Dispersion nicht zu glasigen Partikeln zusammensintern, sondern in Form loser Aggregate bestehen bleiben sollen. Zwar liegt die Partikeltemperatur, solange die Dispersionströpfchen noch viel Wasser enthalten, deutlich unter der Lufttemperatur, so daß diese am Anfang auch oberhalb der MFT liegen kann, jedoch muß die Lufttemperatur bei zunehmender Entwässerung der Tröpfchen unter die MFT absinken. eingeblasenen Luft liegt weit über der Glastemperatur des Polymerisats, z. B. im Bereich von 110 bis 250°C, insbesondere 130 bis 200°C. Am Ausgang des Trockners erreichen die Pulverteilchen die Temperatur des Luftstromes. Bei Endtemperaturen, die nahe bei der Glastemperatur, jedoch nicht wesentlich darüber liegen, lassen sich innerhalb der einzelnen Pulverkörnchen Zwischenzustände zwischen loser Aggregation und völliger Verglasung erreichen. Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens sinkt die Lufttemperatur im Trockner vom Eingang bis zum Ausgang in der Regel von 130–200°C auf 65–80°C. Würde man unter derartigen Bedingungen eine Dispersion eines hoch carboxylgruppenhaltigen Kunststoffes mit einer dynamischen Einfrierstemperatur  $T(\lambda\text{-max})$  unter 150°C und einer MFT unter 60°C sprühtrocknen, so würde sich im Trockner ein starker Wandbelag aus zusammengesintertem Polymerisat bilden.

### Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, wässrige Dispersionen mit hohem Carboxylgruppengehalt durch das einfache und billige Verfahren der Sprühtrocknung auch dann in redispergierbare Pulver überführen zu können, wenn sie eine MFT unter 60°C haben. Solche

Pulver haben z. B. auf dem Gebiet der Arzneimittelüberzüge große Bedeutung, weil sich die Redispersionen bei gemäßigten Temperaturen verarbeiten lassen. Beim Sprühtrocknen müssen starke, schwer entfernbarer Wandbeläge aus zusammengesetztem Polymerisat unbedingt vermieden werden.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung eines redispersierbaren Kunststoffpulvers bereitzustellen.

Es wurde gefunden, daß diese Ziele erreicht werden, wenn die Kunststoffdispersion durch Sprühtrocknung bei einer Eintrittstemperatur T-E unterhalb der dynamischen Einfriertemperatur, aber oberhalb der MFT und einer Austrittstemperatur T-A unter 65°C, aber oberhalb der MFT eingetrocknet wird. Vorzugsweise werden die Trockenluft und die versprühte Dispersion im Gleichstrom durch den Trocknor geführt.

Unter der Eintrittstemperatur T-E wird die Temperatur des Luftstromes in der Sprühtrocknungsanlage bezeichnet, bei der die Latextropfchen in den Luftstrom eintreten. Dementsprechend ist die Austrittstemperatur T-A die Temperatur, bei der sie von diesem getrennt werden. Die dynamische Einfriertemperatur T (lambda-max) ist die Temperatur des Dämpfungsmaximums im Torsionsschwingungsvorversuch gemäß DIN 53445. Sie hängt von der Zusammensetzung des Polymerisats ab. Als Mindestfilmbildungstemperatur MFT wird nach DIN 53787 die niedrigste Temperatur bezeichnet, bei der eine dünne Schicht einer Kunststoffdispersion noch zu einem zusammenhängenden Film auftröcknet. Sie hängt u. a. von der Weichheit des dispersierten Polymerisats ab, wobei im Falle der erfindungsgemäß eingesetzten carboxylgruppenreichen Polymerisate zu beachten ist, daß die in der wässrigen Phase dispersierten Latexteilchen infolge der Quellung durch Wasser weicher als der getrocknete Polymerisatfilm sind. In typischen Fällen liegt die MFT 50°C oder mehr unter der dynamischen Einfriertemperatur, während diese Differenz bei carboxylgruppenarmen oder -freien Dispersiolen viel geringer ist.

Im Vergleich zu den üblichen Sprühtrocknungsverfahren läuft das Verfahren der Erfindung bei niedriger Eintrittstemperatur ab. Die Temperaturdifferenz zwischen der Eintritts- und der Austrittstemperatur ist kleiner als bei den bekannten Verfahren. Dies kommt in einem erhöhten Luftdurchsatz, bezogen auf die zu verdampfende Wassermenge, zum Ausdruck. Der Energieeinsatz wird durch die verdampfte Wassermenge bestimmt und bleibt unverändert. Ungewöhnlich ist die Durchführung des gesamten Trocknungsverfahrens bei Temperaturen oberhalb der MFT, die bisher als Obergrenze der Austrittstemperatur angesehen wurde.

Eine Folge der vergleichsweise hohen Austrittstemperatur besteht darin, daß wegen der Überschreitung der MFT am Austritt die Pulverteilchen in der Regel verglast sind. Sie erscheinen unter dem Mikroskop durchscheinend und setzen ihrer Zerteilung den für den Kunststoff charakteristischen Widerstand entgegen. Überraschenderweise sind die erfindungsgemäß erzeugten Teilchen trotz der Verglasung leicht und vollständig in wässriger Alkalilösung redispersierbar.

#### Die Dispersion

Die zur Sprühtrocknung eingesetzten Dispersionen können nach bekannten Verfahren hergestellt werden sein.

Charakteristisch ist die im Anspruch 1 angegebene Zusammensetzung in Verbindung mit einer MFT unter 60°C und einer dynamischen Einfriertemperatur unter 150°C, vorzugsweise 60 bis 150°C. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 100 bis 140°C. Als niedere Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure kommen solche mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, vorzugsweise die Methyl-, Äthyl- und n-Butylester. Vorzugsweise ist wenigstens ein Alkylester der Acrylsäure am Aufbau des Polymerisats beteiligt. Styrol kann einen Teil der Acryl- oder Methacrylsäureester ersetzen, aber vorzugsweise nicht mehr als die Hälfte. In der Regel enthält das Copolymer keine Einheiten von weiteren Monomeren, jedoch können bis zu 10 Gew.-% solcher Einheiten beteiligt sein. Dafür kommen vor allem vernetzende Comonomere in Betracht, die zwei oder mehr radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen, wie Acryl- oder Methacrylreste, enthalten. Weiterhin seien Einheiten des Acryl- oder Methacrylnitrils, von Acryl- oder Methacrylamid und deren N-Alkylderivaten, von Acryl- und Methacrylsäurealkylester mit mehr als 8 C-Atomen im Alkylrest oder von Hydroxyalkylestern ungesättigter polymerisierbarer Carbonsäuren als Beispiele genannt.

Je höher der Anteil der Einheiten von Acryl- oder Methacrylsäure am Aufbau des Copolymerisats liegt, um so größer ist — bei sonst gleichen Comonomeren — der Temperaturunterschied zwischen der Mindestfilmbildungstemperatur und der dynamischen Einfriertemperatur. Mit zunehmendem Anteil dieser Säureeinheiten steigen beide Temperaturen an, die dynamische Einfriertemperaturen jedoch stärker als die Mindestfilmbildungstemperatur. Die Erfindung hat besondere Bedeutung für die Sprühtrocknung solcher Dispersionen, bei denen die genannten Temperaturen um mehr als 50°C auseinanderliegen. Vorzugsweise werden Dispersionen verarbeitet, deren MFT unter 50°C, insbesondere unter 40°C liegt. Selbst Dispersionen mit MFT < 35°C können getrocknet werden.

Die Herstellung von Kunststoffdispersionen mit einem hohen Gehalt an Carboxylgruppen ist aus der DE-C 2135073 und der EP-A 73296 bekannt.

Beim Verfahren der Erfindung werden zweckmäßig Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt eingesetzt. Er kann zwischen 10 und 60, vorzugsweise zwischen 20 und 40 Gew.-% liegen. Um die Dispersion zu feinen Tropfchen versprühen zu können, sollte ihre Viskosität nicht über 4000 mPas liegen. Vorteilhaft ist eine Viskosität unter 1000, insbesondere unter 100 mPas.

In der Regel enthält die Dispersion einen anionischen Emulgator, beispielsweise in einer Konzentration von 0,03 bis 3%, bez. auf das Gewicht der Wasserphase. Daneben können nichtionische Emulgatoren enthalten sein, beispielsweise bis zu 5 Gew.-%, die gegebenenfalls auch als alleinige Emulgiermittel vorhanden sein können.

#### Die Sprühtrocknung

Zum Trocknen von wässrigen Kunststoffdispersionen werden sogenannte Sprühtürme eingesetzt. Einzelheiten über ihren Aufbau und Betrieb sind K. Masters „Spray Drying Handbook“ (4. Aufl. 1985, Verlag George Godwin Ltd.) zu entnehmen. Sie werden üblicherweise im Gleichstrom betrieben, und zwar vorzugsweise von oben nach unten. In diesem Falle werden die Heißluft und die Dispersion am Kopf des Sprühturms eingeführt. Die Lufttemperatur nimmt infolge der zur Verdunstung des

Wassers aufgewandten Energie von oben nach unten ab. Die Dispersion wird am Kopf des Sprühturms zu feinen Tröpfchen zerstäubt; dazu dienen Sprühdüsen oder häufiger eine schnell rotierende Lochscheibe, auf die man die Dispersion fließen läßt. Die entstandenen Pulvertellchen sammeln sich am Fuß des Sprühturms im sog. Konus oder werden durch Einleiten in einen Zylkonabscheider von dem Luftstrom getrennt.

Um eine hohe Trockenleistung zu erreichen, wird der Sprühturm in der Regel mit dem größtmöglichen Luftdurchsatz betrieben. Die Luft wird vor dem Eintritt in den Sprühturm auf eine Eingangstemperatur T-E unterhalb der dynamischen Einflertemperatur T (lambda-max) des zu trocknenden Polymerisats, aber oberhalb seiner MFT erhitzt. Der Abstand zu dieser Temperatur kann gering sein, z.B. 5 bis 20°C. Oft ist aber ein größerer Abstand, z.B. 20 bis 50°C vorteilhafter. Die günstigste Eingangstemperatur T-E läßt sich meistens erst experimentell am Sprühturm ermitteln, da sein Aufbau die Lage des Optimums beeinflußt. Wird T-E zu hoch eingestellt, so besteht die Gefahr, daß sich das Polymerisat als Kruste an der Wandung des Sprühturmes ansetzt. Es ist jedoch überraschend, daß diese Gefahr vermieden wird, obwohl die Lufttemperatur in der gesamten Sprühtrocknungsanlage oberhalb der MFT gehalten wird.

Die dynamische Einflertemperatur T (lambda-max) liegt bei den im Verfahren der Erfindung verarbeiteten Emulsionspolymerisaten im Bereich von 60 bis 150°C, vorzugsweise zwischen 100 und 140°C. Die MFT liegt unter 60°C, beispielsweise zwischen 5 und 50°C. Diese Temperaturen bestimmen den engen Bereich, in dem das Verfahren der Erfindung ausgeführt werden kann. In typischen Fällen liegt T-E bei 60 bis 100°C, T-A bei 30 bis 60°C und die Temperaturdifferenz zwischen T-E und T-A nicht über 65°C. Mit Vorteil liegt diese Differenz zwischen 30 und 50°C und sollte umso kleiner sein, je niedriger T-E liegt.

Die Austrittstemperatur T-A läßt sich bei gleichbleibendem Luftdurchsatz ohne Veränderung der Eintrittstemperatur T-E durch die Zugabegeschwindigkeit der Dispersion regeln. Durch Erhöhen der je Zelleinheit eingesprühten Dispersionsmenge wird dem Luftstrom mehr Wärme zur Verdunstung des in der Dispersion enthaltenden Wassers entzogen und dadurch T-A gesenkt. Umgekehrt kann T-A durch Verminderung der Zugabegeschwindigkeit erhöht werden. Bei gleichbleibendem Luft- und Dispersiondurchsatz steigt und fällt T-A im gleichen Maße, wie T-E verändert wird. Unter diesen Bedingungen entsteht im Sprühturm entweder gar kein Wandbelag oder nur ein geringer Belag, der sich leicht entfernen läßt.

#### Das Polymerisatpulver

hat nach der Abtrennung von dem Luftstrom meistens einen Restfeuchtegehalt von 0,1 bis 7, bevorzugt 0,5–5 Gew.-%. Die Pulvertellchen haben eine mittlere Größe von 10 bis 500, bevorzugt 20 bis 200 micro-m. Sie sind hart und nicht klebrig. Im mikroskopischen Bild erscheinen sie bei 100facher Vergrößerung scharf begrenzt und weiß bis trüb oder klar durchscheinend, was auf eine mehr oder weniger starke Verglasung bzw. Verschmelzung der Latexteilchen schließen läßt. Verglaste Pulvertellchen wurden bisher als ungeeignet zur Redispersierung zu einem Latex angesehen. Überraschenderweise sind die erfindungsgemäß getrockneten Pulver jedoch durch Rühren in einem wäßrig-alkalischen Medium redispersierbar. Die in dem wäßrigen Medium vorhandene Alkalimenge muß unter der zur vollständigen Neutralisation der Carboxylgruppen erforderlichen Alkalimenge bleiben, weil sich das Polymerisat sonst auflösen oder die Dispersion stark verdicken würde. Vernetzte Polymerisate lösen sich nicht und vertragen daher manchmal eine höhere Alkalimenge als unvernetzte. Wenn die Carboxylgruppen schon vor der Sprühtrocknung teilweise neutralisiert worden waren, ist das Pulver auch in reinem Wasser oder in neutralen wäßrigen Medien redispersierbar. Man erhält durch die Redispersierung einen filmbildenden Latex, in welchem das Polymerisat weitgehend wieder in Form der ursprünglichen Latexteilchen vorliegt. Er läßt sich in an sich bekannter Weise bei der Herstellung von Arzneimitteln überzügen. Auch für andere Anwendungsbereiche lassen sich aus den Redispersiionen alkalilösliche Überzüge herstellen. Darüber hinaus sind die erfindungsgemäß hergestellten Pulver als Verdickungsmittel für alkalisch-wäßrige Medien geeignet.

#### Ausführungsbeispiele

##### Herstellung der Dispersion

- A. In einem Witt'schen Topf mit Rückflußkühler, Rührwerk und Zulaufgefäß wurden bei 80°C 56 g Ammoniumperoxydisulfat und 840 g des Natriumsalzes eines aus Tri-isobutylphenol und 7 Mol Äthylenoxyd hergestellten Addukts in 56 g dest. Wasser gelöst. In die Lösung wurde unter Rühren innerhalb 4 Stunden eine zuvor aus 12 kg Acrylsäureäthylester, 12 kg Methacrylsäure und 48 g Thioglykolsäure-2-äthylhexylester hergestellte Monomerenmischung bei 80°C zugetropft. Nach Ende des Zulaufes wurde der Ansatz weitere 2 Std. bei 80°C gehalten, auf Zimmertemperatur abgekühlt und über ein feinmaschiges Siebegewebe aus rostfreiem Stahl filtriert. Man erhält eine niedrigviskose, feinteilige Dispersion. MFT: 29°C; T λ max: 129°C.
- B. Man verfährt wie in Beispiel A, mit dem Unterschied, daß nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur 6,4 kg eine 5%igen NaOH-Lösung in die Dispersion eingerührt wurden und die Dispersion anschließend filtriert wurde.

##### Trocknen der Dispersion

Zum Trocknen der Dispersion wurde eine Sprühtrocknungsanlage verwendet, die mit einer schnell rotierenden Zerstäuberscheibe (20000 UpM) ausgerüstet war und im Gleichstrom mit Heißluft durchströmt wurde. Der Durchsatz an Trockenluft betrug 400 cbm/h. Das Mengenverhältnis der Dispersion zur Luft wurde so eingestellt, daß das Schüttgut die Anlage bei der gewünschten Luftaustrittstemperatur in Form eines trockenen Pulvers verläßt. Die Eintritts- und Austrittstemperaturen der Trockenluft wurden variiert; die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Beispiel	Dispersion	T-E (°C)	T-A (°C)	(T-E)-(T-A) (K)	Restfeuchte (%)	Belag an der Wandung des Sprühturmes
1	A	93	40	53	3,5	leicht abkehrbarer, mäßiger Belag
2	A	85	40	45	3,5	schwacher, leicht abkehrbarer Belag

Beispiel	Dispersion	T-E (°C)	T-A (°C)	(T-E)-(T-A) (K)(%)	Restfeuchte Sprühturmes	Belag an der Wandung des Sprühturmes
3	A	74	35	39	3,7	schwacher, leicht abkehrbarer Belag
4	A	65	30	35	5,2	schwacher, leicht abkehrbarer Belag
Vergleichsversuch	A	137	67	70	n. b.	starker, gesinterter Belag
5	B	90	40	50	3,9	schwacher, leicht abkehrbarer Belag

#### Redispergierung der Pulver

Je 600g Wasser wurden in einem 1,5-2l Gefäß vorgelegt und unter Rühren jeweils 300g der in den Beispielen 1 bis 4 erhaltenen Pulver portionsweise eingetragen. Nach etwa 5 bis 10 min Rührzeit wurden 100 ml 0,4%ige Natronlauge innerhalb von 5 min unter Rühren zugetropft und noch etwa 60 min nachgerührt. In allen Fällen entstanden stabile feinteilige filmbildende Dispersionen.

300g des im Beispiel 5 aus der Dispersion B erhaltenen Pulvers wurden unter Rühren in 700g entmineralisiertes Wasser eingetragen und weitere 30 min gerührt. Es resultierte eine stabile, feinteilige, filmbildende Dispersion.