

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-307860

(P2004-307860A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08J 3/12

// C08L 101:00

F I

C08J 3/12

I O 1

C08J 3/12

C E R

C08L 101:00

テーマコード (参考)

4 F O 7 O

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2004-96880 (P2004-96880)

(22) 出願日 平成16年3月29日 (2004.3.29)

(31) 優先権主張番号 10315433.7

(32) 優先日 平成15年4月3日 (2003.4.3)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 595123069

ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ  
フトドイツ連邦共和国 デー-67056 ル  
ートビヒシャフェン (番地なし)

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74) 代理人 100094798

弁理士 山崎 利臣

(74) 代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74) 代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ  
ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水中で良好に分散可能でありかつ水で湿潤可能であるポリマー粉末の製造法

(57) 【要約】

【課題】 水性ポリマー分散液の噴霧乾燥による、水中で良好な再分散性及び湿潤性を有するポリマー粉末の改善された製造法を提供する。

【解決手段】 親水性及び疎水性ブロッキング防止剤を混和しながらポリマー粒子の水性分散液を噴霧乾燥することにより、水中で良好に分散可能でありかつ水で湿潤可能であるポリマー粉末を製造する方法において、水性ポリマー粒子分散液の噴霧乾燥を疎水性ブロッキング防止剤の存在で実施し、この際得られたポリマー粉末を後続の工程で親水性ブロッキング防止剤と均質に混合することを特徴とする、水中で良好に分散可能でありかつ水で湿潤可能であるポリマー粉末の製造法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

親水性及び疎水性ブロッキング防止剤を混和しながらポリマー粒子の水性分散液を噴霧乾燥することにより、水中で良好に分散可能でありかつ水で湿潤可能であるポリマー粉末を製造する方法において、水性ポリマー粒子分散液の噴霧乾燥を疎水性ブロッキング防止剤の存在で実施し、この際得られたポリマー粉末を後続の工程で親水性ブロッキング防止剤と均質に混合することを特徴とする、水中で良好に分散可能でありかつ水で湿潤可能であるポリマー粉末の製造法。

## 【請求項 2】

ポリマー粒子 100 質量部当たり、疎水性ブロッキング防止剤 0.001～10 質量部及び親水性ブロッキング防止剤 0.01～30 質量部を使用する、請求項 1 記載の方法。 10

## 【請求項 3】

疎水性ブロッキング防止剤対親水性ブロッキング防止剤の量比が 0.001～0.25 : 1 である、請求項 2 記載の方法。

## 【請求項 4】

ポリマー粒子が、  
 アクリル酸及び／又はメタクリル酸と 1～12 個の C 原子を有するアルカノール及び／又はスチレンとのエステル 50～99.9 質量%、又は  
 スチレン及び／又はブタジエン 50～99.9 質量%、又は  
 塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデン 50～99.9 質量%、又は 20  
 パーサチック酸のビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルエステル、長鎖脂肪酸のビニルエステル及び／又はエチレン 40～99.9 質量%  
 を重合導入された形で含有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 5】

ポリマーが -60～+150℃ のガラス転移温度を有する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、親水性及び疎水性ブロッキング防止剤を混和しながらポリマー粒子の水性分散液を噴霧乾燥することにより、水中で良好に分散可能でありかつ水で湿潤可能であるポリマー粉末を製造する方法において、水性ポリマー粒子分散液の噴霧乾燥を疎水性ブロッキング防止剤の存在で実施し、この際得られたポリマー粉末を後続の工程で親水性ブロッキング防止剤と均質に混合することを特徴とする、水中で良好に分散可能でありかつ水で湿潤可能であるポリマー粉末の製造法に関する。 30

## 【背景技術】

## 【0002】

多くの応用分野において、容易に水性媒体中に混入し得るポリマーが求められている。多くの場合、これには、しばしば直接使用することのできるポリマー粒子の水性分散液（水性ポリマー分散液）が適当である。しかしながら水性ポリマー分散液の欠点は、水性ポリマー分散液が 60 質量%までの含水量を伴って貯蔵の際に大容積を必要とし、顧客への販売の際に、所望のポリマーに加え、至る所で都合良く入手可能な水をも、費用を掛けて輸送しなければならないという点にある。 40

## 【0003】

前記課題は、とりわけ当業者にとって常用のラジカル開始水性乳化重合により入手可能な水性ポリマー分散液を、同様に当業者にとって常用の、相応するポリマー粉末を製造するための噴霧乾燥処理下におくことによりしばしば解決される。

## 【0004】

上記ポリマー粉末を、例えば接着剤、シール材、合成樹脂下塗り、紙塗工液、表面塗料及びその他の被覆材料中のバインダーとして、又は鉱物バインダー中の添加物として使用 50

する場合、通常はポリマー粉末を再度水中に再分散させねばならない。この再分散は、ポリマー粉末を水中に再分散させ、得られた水性ポリマー分散液を別の配合成分との混合に使用することにより、又はポリマー粉末を別の配合成分と一緒に水と混合することにより行われることができる。この場合どちらの場合においても、ポリマー粉末が水との接触の際に、迅速に、かつ凝集体を形成することなく再度元のポリマー粒子を形成することが重要である。これは、ポリマー粉末の再分散性及び湿潤性から構成される、水中における使用ポリマー粉末のいわゆる ” 瞬間 ” 性に基づく。

#### 【 0 0 0 5 】

再分散性はポリマー粉末の等級にとって重要な特性の 1 つである。水中におけるポリマー粉末の再分散性が良好であればあるほど、再分散後の水性ポリマー分散液の特性は、噴霧乾燥工程前の水性ポリマー分散液の特性に近づく。即ち、ポリマー粉末の再分散性は、元の水性ポリマー分散液の特性と再分散された水性ポリマー分散液の特性とがどの程度一致しているかという尺度の 1 つである。

#### 【 0 0 0 6 】

更に、ポリマー粉末は良好な湿潤性を有しており、再分散の際、強力な混合技術を用いなくとも水性ポリマー分散液を形成させることができ、これは実地において利点をもたらす。

#### 【 0 0 0 7 】

ポリマー粉末の再分散性は、通常本質的に、通常噴霧乾燥処理の際に使用され、かつ従って当業者にとって常用の噴霧助剤に影響を受けるのに対し、湿潤性はポリマー粉末粒子の表面の性質により決定される。これはしばしばポリマー粉末粒子の表面上に付着する、いわゆるブロッキング防止剤により決定される。

#### 【 0 0 0 8 】

ブロッキング防止剤として、DE-O S 2 6 1 4 2 6 1 には、例えば、高分散性珪酸が開示されており、これはポリビニルアセテート／エチレン－コポリマーに対して 4 ～ 2 0 質量%の量で使用される。しかしながら、このようにして製造された粉末は微細物を多量に含有するため、粉塵を形成する傾向にある。更に、このポリマー粉末を水中に導入する際に塊状物を形成する傾向にあり、これは強力な混合装置によってのみ改善され得る。

#### 【 0 0 0 9 】

DE-O S 2 6 1 4 2 6 1 には、類似の方法において、ポリビニルアセテートと、ビニルアセテートの別のコポリマーとのためのブロッキング防止剤として珪酸 2 ～ 2 0 質量%を使用することが記載されている。ここでも上記の欠点が存在する。

#### 【 0 0 1 0 】

DE-O S 1 7 1 9 3 1 7 には、ブロッキング防止剤として珪酸アルミニウム、多孔質珪藻土、粘土、硫酸カルシウム、セメント又は珪藻土が開示されており、これらは噴霧乾燥処理後にポリマー粉末に混和されるが、ここでも上記の欠点が存在する。

#### 【 0 0 1 1 】

DE-A 3 1 0 1 4 1 3 には、ビニルエステル粉末を製造する際の有利なブロッキング防止剤として、クロロシランとの反応により疎水化された珪酸が開示されている。

#### 【 0 0 1 2 】

EP-A 1 0 0 0 1 1 3 には、再分散可能でありかつ湿潤可能であるポリマー粉末の製造法が記載されており、その際、噴霧乾燥の際に親水性ブロッキング防止剤と疎水性ブロッキング防止剤とを同時に使用するべきである。この方法は上記欠点を有しないと考えられるが、しかしながらこの方法の欠点は、噴霧乾燥処理の際に多量のブロッキング防止剤を供給することであり、これは使用するブロッキング防止剤の微粒子性に基つき、しばしば堆積物、又は排気導管もしくは分離サイクロンもしくは排気フィルターの閉塞を招き、その結果噴霧乾燥処理は障害を受け易くなる。

【特許文献 1】 DE-O S 2 6 1 4 2 6 1

【特許文献 2】 DE-O S 1 7 1 9 3 1 7

【特許文献 3】 DE-A 3 1 0 1 4 1 3

【特許文献4】EP-A 1 0 0 0 1 1 3

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

従って本発明は、水性ポリマー分散液の噴霧乾燥による、水中で良好な再分散性及び湿潤性を有するポリマー粉末の改善された製造法を提供するという課題に基づいていた。

【課題を解決するための手段】

【0014】

驚異的にも、上記課題は冒頭に定義された方法により解決されることが見出された。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

水性ポリマー分散液は一般に公知である。この場合、該水性ポリマー分散液は、水性分散媒中に分散相として、互いに絡まった複数のポリマー鎖から成るポリマー塊、いわゆるポリマーマトリックス又はポリマー粒子を分散して分布した状態で含有する流体系である。ポリマー粒子の重量平均直径はしばしば10～1000nm、大抵50～500nm又は100～300nmの範囲内にある。

【0016】

水性ポリマー分散液は殊に、エチレン性不飽和モノマーのラジカル開始水性乳化重合により入手可能である。この方法は既に多数の記載がなされており、従って当業者に十分に公知である〔例えばEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第8巻, 第659-677頁, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, Emulsion Polymerisation, 第155-465頁, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Polymer Latexes, 第2版, 第1巻, 第33-415頁, Chapman & Hall, 1997; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, 第49-244頁, Ernest Benn, Ltd., London, 1972; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 1990, 24, 第135-142頁, Verlag Chemie, Weinheim; J. Piirma, Emulsion Polymerisation, 第1-287頁, Academic Press, 1982; F. Hoe lscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, 第1-160頁, Springer-Verlag, Berlin, 1969及び特許文献DE-A 4 0 0 3 4 2 2を参照のこと〕。ラジカル開始水性乳化重合は通常、エチレン性不飽和モノマーを、しばしば一緒に分散助剤を使用しながら水性媒体中に分散させて分布させ、少なくとも1種のラジカル重合開始剤を用いて重合することにより行われる。しばしば、得られた水性ポリマー分散液において、未反応モノマーの残留含分を、当業者に同様に公知の化学的及び／又は物理的方法〔例えばEP-A 7 7 1 3 2 8、DE-A 1 9 6 2 4 2 9 9、DE-A 1 9 6 2 1 0 2 7、DE-A 1 9 7 4 1 1 8 4、DE-A 1 9 7 4 1 1 8 7、DE-A 1 9 8 0 5 1 2 2、DE-A 1 9 8 2 8 1 8 3、DE-A 1 9 8 3 9 1 9 9、DE-A 1 9 8 4 0 5 8 6及び19847115を参照のこと〕により減少させ、希釈又は濃縮によりポリマー固形分を所望の値に調節するか、又は水性ポリマー分散液に他の慣用の添加剤、例えば殺菌添加剤又は消泡添加剤を添加する。

【0017】

本発明による方法は、殊にポリマー粉末が  
 アクリル酸及び／又はメタクリル酸と1～12個のC原子を有するアルカノール及び／又はスチレンとのエステル 50～99.9質量%、又は  
 スチレン及び／又はブタジエン 50～99.9質量%、又は  
 塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデン 50～99.9質量%、又は  
 パーサチック酸のビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルエステル、長鎖脂肪酸のビニルエステル及び／又はエチレン 40～99.9質量%  
 を重合導入された形で含有する水性ポリマー分散液を用いて実施することができる。

【0018】

本発明によれば殊に、ポリマーが  
 ー3～6個のC原子を有する少なくとも1種の $\alpha$ ,  $\beta$ -モノエチレン性不飽和モノカルボ

10

20

30

40

50

ン酸及び／又はジカルボン酸及び／又はそのアミド 0.1～5質量%、及び  
 アクリル酸及び／又はメタクリル酸と1～12個のC原子を有するアルカノール及び／又は  
 スチレンとの少なくとも1種のエステル 50～99.9質量%  
 又は  
 ー3～6個のC原子を有する少なくとも1種の $\alpha$ 、 $\beta$ ーモノエチレン性不飽和モノカルボ  
 ン酸及び／又はジカルボン酸及び／又はそのアミド 0.1～5質量%、及び  
 スチレン及び／又はブタジエン 50～99.9質量%  
 又は  
 ー3～6個のC原子を有する少なくとも1種の $\alpha$ 、 $\beta$ ーモノエチレン性不飽和モノカルボ  
 ン酸及び／又はジカルボン酸及び／又はそのアミド 0.1～5質量%、及び 10  
 塩化ビニル及び／又は塩化ビニリデン 50～99.9質量%  
 又は  
 ー3～6個のC原子を有する少なくとも1種の $\alpha$ 、 $\beta$ ーモノエチレン性不飽和モノカルボ  
 ン酸及び／又はジカルボン酸及び／又はそのアミド 0.1～5質量%、及び  
 パーサチック酸のビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルエステル、長鎖脂肪  
 酸のビニルエステル及び／又はエチレン 40～99.9質量%  
 を重合導入された形で含有するような水性ポリマー分散液を使用することができる。

#### 【0019】

本発明によれば、ガラス転移温度が $-60 \sim +150^{\circ}\text{C}$ 、しばしば $-30 \sim +100^{\circ}\text{C}$   
 、大抵 $-20 \sim +50^{\circ}\text{C}$ であるポリマーを使用することができる。ガラス転移温度( $T_g$  20  
 )とは、G.Kanig(Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift fuer Polymere, 第190巻, 第1頁,  
 等式1)により記載されたように、分子量の増加に伴ってガラス転移温度が近づいていく  
 、ガラス転移温度の極限值を指す。ガラス転移温度はDSC法により測定される(示差走  
 査熱量測定法、20K/分、中間点測定、DIN53765)。

#### 【0020】

Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, 第123頁及びUllmanns Ency  
 clopaedie der technischen Chemie, 第19巻, 第18頁, 第4版, Verlag Chemie, Weinheim  
 , 1980)によれば、ごくわずかに架橋された混合ポリマーのガラス転移温度には良好な近  
 似式:

$$1/T_g = X^1/T_g^1 + X^2/T_g^2 + \dots + X^n/T_g^n \quad 30$$

[式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $\dots$ 、 $X^n$ はモノマー1、2、 $\dots$ 、 $n$ の質量分数を表し、 $T_g^1$   
 $T_g^2$ 、 $\dots$ 、 $T_g^n$ はそれぞれモノマー1、2、 $\dots$ 、 $n$ のみから構成された  
 ポリマーのケルビン度でのガラス転移温度を表す]が当てはまる。大半のポリマーのホモ  
 ポリマーのための $T_g$ 値は公知であり、例えばUllmanns Encyclopedia of Industrial Ch  
 emistry, 第5版, 第A21巻, 第169頁, Verlag Chemie, Weinheim, 1992に記載されてお  
 り; ホモポリマーのガラス転移温度のための他の出典は例えばJ. Brandrup, E.H. Immergut  
 , Polymer Handbook, 第1版, J. Wiley, New York, 1966; 第2版, J. Wiley, New York, 1  
 975 及び第3版, J. Wiley, New York, 1989である。

#### 【0021】

ブロッキング防止剤は、通常、0.1～20 $\mu\text{m}$ 、しばしば1～10 $\mu\text{m}$ の平均粒径を 40  
 有する無機固体の粉末である(ASTM C 690-1992に準拠、マルチサイザ(M  
 ultisizer)/100 $\mu\text{m}$ 毛細管状物を使用)。無機物質が水中で $20^{\circ}\text{C}$ で $\leq 50\text{g/l}$ 、  
 $\leq 10\text{g/l}$ 又は $\leq 5\text{g/l}$ の溶解度を有する場合有利である。

#### 【0022】

例示的に、珪酸、珪酸アルミニウム、炭酸塩、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウ  
 ム又はドロマイト、硫酸塩、例えば硫酸バリウム並びにタルク、硫酸カルシウム、セメン  
 ト、ドロマイト、珪酸カルシウム又は珪藻土が挙げられるであろう。これらの化合物の混  
 合物、例えば珪酸塩と炭酸塩とから成る微細な連晶も挙げられる。

#### 【0023】

表面の性質に応じて、ブロッキング防止剤は疎水(撥水)特性又は親水(水誘引)特性 50

を有する。物質の疎水性ないし親水性の尺度の1つは、相応するブロッキング防止剤の圧縮体上の脱イオン水の液滴の接触角である。この場合、疎水性が高いかもしくは親水性が低いほど圧縮体の表面上の水滴の接触角は大きくなり、その逆にも同じことが言える。ブロッキング防止剤が他のブロッキング防止剤よりも疎水性であるか又は親水性であるかを判定するためには、双方のブロッキング防止剤から（粒径又は粒径分布が等しい）標準篩い分級物を製造する。粒径及び粒径分布が等しいこれらの篩い分級物から、等しい条件（量、表面積、圧力、温度）下で、水平面を有する圧縮体を製造する。ピペットを用いて各圧縮体に水滴を施与し、その直後に圧縮体表面と水滴との間の接触角を測定する。圧縮体表面と水滴との間の接触角が大きいほど、疎水性が高いもしくは親水性が低い。

#### 【0024】

10

本発明の範囲内で、親水性ブロッキング防止剤とは、使用する疎水性ブロッキング防止剤よりも親水性であるブロッキング防止剤、即ち、その接触角が噴霧処理の際に使用する疎水性ブロッキング防止剤の接触角よりも小さいような全てのブロッキング防止剤であると解釈される。

#### 【0025】

しばしば、疎水性ブロッキング防止剤が $\geq 90^\circ$ 、 $\geq 100^\circ$ 又は $\geq 110^\circ$ の接触角を有するのに対し、親水性ブロッキング防止剤は $< 90^\circ$ 、 $\leq 80^\circ$ 又は $\leq 70^\circ$ の接触角を有する。使用する疎水性ブロッキング防止剤の接触角と親水性ブロッキング防止剤の接触角とが $\geq 10^\circ$ 、 $\geq 20^\circ$ 、 $\geq 30^\circ$ 、 $\geq 40^\circ$ 、 $\geq 50^\circ$ 、 $\geq 60^\circ$ 、 $\geq 70^\circ$ 、 $\geq 80^\circ$ 又は $\geq 90^\circ$ だけ異なる場合有利である。

20

#### 【0026】

親水性ブロッキング防止剤として、例えば珪酸、石英、ドロマイト、炭酸カルシウム、珪酸ナトリウム／アルミニウム、珪酸カルシウム、又は珪酸塩と炭酸塩とから成る微細な連晶を使用し、疎水性ブロッキング防止剤として例えばタルク（層構造を有するマグネシウムヒドロシリケート）、亜塩素酸塩（ヒドロ珪酸マグネシウム／アルミニウム／鉄）、オルガノクロロシランで処理された珪酸（DE-A 3 101 413）又は疎水性化合物で被覆された一般的な親水性ブロッキング防止剤、例えばステアリン酸カルシウムで被覆された沈降炭酸カルシウムを使用する。

#### 【0027】

水性ポリマー分散液中に含有されているポリマー100質量部当たり、疎水性ブロッキング防止剤0.001～10質量部、しばしば0.1～1質量部、及び親水性ブロッキング防止剤0.01～30質量部、しばしば1～10質量部を使用することは、方法において本質的である。疎水性ブロッキング防止剤対親水性ブロッキング防止剤の量比が0.001～0.25：1又は0.004～0.08：1である場合、殊に有利である。

30

#### 【0028】

100～1000 nm、大抵100～500 nmの重量平均粒径を有する水性ポリマー分散液を使用し、平均ポリマー粉末直径（ASTM C 690-1992に準拠し、マルチサイザ(Multisizer)/100  $\mu\text{m}$ 毛細管状物を使用して測定した場合、噴霧乾燥後にはしばしば30～150  $\mu\text{m}$ 、大抵50～100  $\mu\text{m}$ である）対疎水性及び親水性ブロッキング防止剤の平均粒径の比が2～50：1又は5～30：1である場合、最適な結果が得られる。

40

#### 【0029】

当業者に公知の噴霧乾燥は、乾燥塔中でアトマイザーディスクを用いて、又は塔頂部における1又は2物質流ノズルを用いて行われる。水性ポリマー分散液の乾燥は、高温ガス、例えば窒素又は空気を用いて実施されるが、このガスは下方又は上方から、しかしながら有利に乾燥すべき材料と並流で上方から、塔中へと吹き込まれる。乾燥ガスの温度は、塔入口では約90～180℃、有利に110～160℃であり、塔出口では約50～90℃、有利に60～80℃である。疎水性ブロッキング防止剤と水性ポリマー分散液とを同時に、しかしながら空間的に別個に乾燥塔へと搬入する。添加を例えば2物質流ノズル又はコンベヤスクリュウを介して、乾燥ガスと混合して、又は別個の開口部を介して行う。

50

## 【0030】

乾燥塔から分離したポリマー粉末を20～30℃に冷却し、市販の攪拌機、例えば数多くの企業により提供されているノータ攪拌機(Nautamischer)中で親水性ブロッキング防止剤と混合する。

## 【0031】

本発明により得られたポリマー粉末は、極めて良好な貯蔵安定性及び細流可能性を示す。該ポリマー粉末は粉塵を形成し、高い混合費用なしに容易に水中での再分散が可能である。得られたポリマー粉末は殊に接着剤、シール材、合成樹脂下塗り、紙塗工液、表面塗料及びその他の被覆材料中のバインダーとして、又は鉱物バインダー中の添加物としての使用に適当である。

10

## 【実施例】

## 【0032】

## 1. 水性ポリマー分散液D1の製造

脱イオン水 150.0 g

エトキシ化されたp-イソオクチルフェノール(EO度25)の20質量%水溶液 5.6 g

硫酸化及びエトキシ化されたp-イソオクチルフェノール(EO度25)のNa塩の35質量%水溶液 0.5 g

ギ酸の10%水溶液 3.9 g

炭酸水素ナトリウム 1.7 g 及び

20

ポリアクリルアミドの20質量%水溶液 3.4 g

から成る混合物を攪拌しながら窒素雰囲気下で90℃に加熱した。引き続きこの混合物に、同時に開始し、内部温度を90℃に維持しながら、2時間で、

n-ブチルアクリレート 403.2 g

スチレン 140.0 g

アクリルアミド 11.2 g

メタクリルアミド 5.6 g

エトキシ化されたp-イソオクチルフェノール(EO度25)の20質量%水溶液 8.4 g

硫酸化及びエトキシ化されたp-イソオクチルフェノール(EO度25)のNa塩の35質量%水溶液 11.5 g 及び

30

脱イオン水 162.9 g

から成る水性モノマーエマルジョンを連続的に少量ずつ供給し、2.5時間以内に、ナトリウムペルオキシジスルフェート3.3 gと水90 gとから成る溶液を連続的に少量ずつ供給した。その後、反応混合物を更に90℃で2時間攪拌し、その後60℃に冷却した。

脱イオン水5.5 g中のt-ブチルヒドロペルオキシド1.1 gの溶液を添加した後、この温度で1時間以内で、脱イオン水15 g中のナトリウムヒドロキシメタンサルフィナート0.6 gの溶液を添加し、引き続き更に30分間攪拌した。その後、20～25℃(室温)に冷却し、水酸化カルシウムの20質量%水性懸濁液4 gで中和した。固形分55.3質量%、層厚2.5 cmでの20℃における0.01質量%ポリマー分散液の光透過率(“LD-値”)8%、及びpH値8.7であるポリマー分散液が得られた。ポリマーのガラス転移温度(DSC-中間点)は-15℃であった。

40

## 【0033】

引き続き脱イオン水で水性ポリマー懸濁液を希釈し、固形分を40質量%とした。

## 【0034】

## 2. 噴霧助剤S1の製造

ナフタリン1.20 kgを窒素下で85℃で反応容器に装入し、連続的に攪拌及び冷却しながら、内部温度が常に150℃を下回るように濃硫酸(98質量%)1.18 kgと混合した。添加が終了した後、反応混合物を140～150℃の内部温度で5時間に亘り後反応させた。引き続き反応混合物を50℃に冷却し、内部温度を50～55℃に維持し

50

ながら少量ずつホルムアルデヒドの30質量%水溶液0.80kgと混合した。添加が終了した後、直ちに脱イオン水0.70kgをこれに添加し、100℃に加熱し、この温度で5時間に亘り後反応させた。その後65℃に冷却し、pH値が8.0に達するまでこれに脱イオン水中の水酸化カルシウムの30質量%懸濁液を添加した。引き続き溶液を200μm篩上で濾過し、約35質量%の固形分を有する水溶液S1を得た。引き続き、噴霧助剤S1の水溶液を希釈して固形分を20質量%とした。

#### 【0035】

##### 3. 噴霧乾燥

##### 疎水性ブロッキング防止剤

疎水性ブロッキング防止剤として、Degussa社のSipernat（登録商標）D17を使用した。10  
これは、比表面積（ISO 5794-1に準拠、Annex D） $100\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径（ASTM C 690-1992に準拠） $7\mu\text{m}$ 、及び突固め密度（ISO 787-11に準拠） $150\text{g/l}$ を有し、その表面が特別なクロロシランを用いた処理により疎水化されている沈降珪酸である。

#### 【0036】

##### 親水性ブロッキング防止剤1

親水性ブロッキング防止剤1として、比表面積（ISO 5794-1に準拠、Annex D） $190\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径（ASTM C 690-1992に準拠） $7\mu\text{m}$ 、及び突固め密度（ISO 787-11に準拠） $90\text{g/l}$ を有する未処理の沈降珪酸（Degussa社のSipernat（登録商標）22S）を使用した。20

#### 【0037】

##### 親水性ブロッキング防止剤2

親水性ブロッキング防止剤2として、比表面積（ブレン(Blaine)10）15900、平均粒径（ASTM C 690-1992に準拠） $3.5\mu\text{m}$ 、及び突固め密度（ISO 787-11に準拠） $900\text{g/l}$ を有する、白色タルクと純粋なドロマイトとの微粒子状連晶（Luzenac Naintsch社のSpecial Extender Naintsch（登録商標）SE Super）を使用した。

#### 【0038】

##### 接触角の測定

微粉末状のブロッキング防止剤10gを、内径30mm、高さ20cmの金属製シリンダーに充填した。引き続き、重量5kgの圧縮体（外径29.5mm）を挿入し、試料を室温で2時間放置した。その後、金属製シリンダーを回転させ、金属製シリンダーの平坦な水平底部を取り除き、圧縮された粉末が水平な表面を形成した。ピペットを用いて、圧縮された粉末の水平な表面上に水滴を施与し、その直後に、水平な圧縮体表面と水滴との間の接触角を測定した。Sipernat（登録商標）D17の場合接触角は $>90^\circ$ であり、Sipernat（登録商標）22S及びSpecial Extender Naintsch（登録商標）SE Superの場合には $<45^\circ$ であった。30

#### 【0039】

##### 噴霧乾燥されたポリマー粉末の製造

2物質流ノズル噴霧及び繊維フィルターにおける粉末堆積を伴うGEA Wiegand GmbH(Niro 40  
o業務分野(Geschaeftsbereich Niro))の小型実験室用乾燥機(Minor-Labortrockner)中で噴霧乾燥を行った。窒素の塔入口温度は130℃であり、出口温度は60℃であった。噴霧フィードを毎時2kg計量供給した。

#### 【0040】

希釈された水性ポリマー分散液D1 5質量部に、希釈された噴霧助剤水溶液S1 1質量部を室温で添加し、攪拌しながら均質に混合することにより噴霧フィードを製造した。

#### 【0041】

##### 本発明による分散液粉末1及び2

噴霧フィードと同時に、噴霧塔頂部において質量制御された二軸スクリュウを介して、50

噴霧フィードの固形分に対して0.2質量%の疎水性ブロッキング防止剤を連続的に計量供給した。

【0042】

噴霧乾燥塔から排出した乾燥分散液粉末を、ガラス容器中で、粉末量に対して10質量%の親水性ブロッキング防止剤1ないし2と混合した。この場合、ガラス容器の容積の50%まで充填した。引き続き、粉末混合物をタンブル混合機を用いて15分間均質に混合した。

【0043】

比較例

噴霧乾燥を本発明による実施例に従って実施したが、但し、疎水性ブロッキング防止剤10と同時に、親水性ブロッキング防止剤1の全量をも乾燥塔中に計量供給した。

【0044】

大量の微粒子状のブロッキング防止剤が導入されたために細目分離フィルターが閉塞し、分離フィルターの前と後に測定された圧力の差が極めて上昇したため、既に約7分後に、噴霧フィードの流量を毎時500gに抑えなければならなかった。分離フィルターが完全に閉塞したため、約12分後に実験を中断した。

【0045】

4. 噴霧乾燥されたポリマー粉末の評価

ブロッキング性

噴霧乾燥されたポリマー粉末10gを、内径30mm、高さ20cmの金属製シリンダーに充填した。引き続き、外径29.5mmであり、重量5kgの水平な圧縮面を有する圧縮体を挿入し、試料を室温で24時間放置した。引き続き、形成された粉末タブレットをゆっくりとシリンダーから押出し、以下の通り評価を行った：

実施例1及び2：全ての粉末タブレットを指で拾い上げることができる。

【0046】

比較例：粉末タブレットはもろく碎ける。

【0047】

湿潤性

ポリマー粉末2gを室温で10cmの高さからへらを用いて約79cm<sup>2</sup>の水面上に注ぎ（800mlガラスビーカー）、以下の通り評価した：

実施例1及び2：どちらのポリマー粉末も迅速に拡散し、水面上に全体的に広がり、塊状物を形成することなく底部に沈降する。

【0048】

比較例：ポリマー粉末はゆっくりと拡散し、水面上に小さな島状物を形成し、これは沈降してもさらに碎けることはない。

---

フロントページの続き

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ヨアヒム パクシュ

ドイツ連邦共和国 シュパイアー オーベレ ラングガッセ 30エフ

(72)発明者 イーネス ビーチュ

ドイツ連邦共和国 シュパイアー フリードリヒエーベルトーシュトラッセ 4

(72)発明者 ハンスーユルゲン デヌー

ドイツ連邦共和国 フリーデルスハイム ヴァルタースヘーエ 18

(72)発明者 ハイน์リヒ ザック

ドイツ連邦共和国 ハスロッホ ベルターファオーズットナーシュトラッセ 1

(72)発明者 ベルント レック

ドイツ連邦共和国 グリューンシュタット バイム ベルクトール 14

Fターム(参考) 4F070 AA18 AA32 AC16 AC22 AC27 AE30 BA02 BA04 BA08 BB02

BB07 DA34 DB02 DB03 DB07