

(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2007-138176

(P2007-138176A)

(43) 公開日 平成19年6月7日(2007.6.7)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
C08L 29/04	(2006.01)	C08L 29/04 B 4 J 002
C09J 11/00	(2006.01)	C09J 11/00 4 J 040
C08L 31/04	(2006.01)	C08L 31/04
C08L 25/08	(2006.01)	C08L 25/08

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-311598 (P2006-311598)
(22) 出願日	平成18年11月17日 (2006.11.17)
(31) 優先権主張番号	102005054905.5
(32) 優先日	平成17年11月17日 (2005.11.17)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(71) 出願人	300006412 ワッcker ポリマー システムズ ゲゼル シャフト ミット ベシュレンクテル ハ フツング ウント コンパニー コマンデ イトゲゼルシャフト Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン ヨハ ネス-ヘス-シュトゥーレン 24 Johannes-Hess-Straße 24, D-84489 Burg hausen, Germany
(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】保護コロイドで安定化された分散粉末

(57) 【要約】

【課題】多量の使用量でも良好な加工を示す分散粉末を開発する。

【解決手段】安定化のために、低粘度と高粘度のポリビニルアルコールからの混合物を含有する分散粉末を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

保護コロイドで安定化された分散粉末であって、該保護コロイドが
 a) 高くても 3 m P a s のヘップラによる粘度 μ_1 を有する少なくとも 1 種のポリビニルアルコールと
 b) 4 m P a s ~ 25 m P a s のヘップラによる粘度 μ_2 を有する少なくとも 1 種のポリビニルアルコールと
 を含有し、かつ該保護コロイドのヘップラによる重み付き粘度 μ_w が、高くても 6 m P a s であることを特徴とする分散粉末。

【請求項 2】

請求項 1 記載の分散粉末であって、ポリビニルアルコールの全量に対して 10 ~ 50 質量 % のより高分子のポリビニルアルコール b) が使用されることを特徴とする分散粉末。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の分散粉末であって、 μ_1 が 1.5 m P a s ~ 2.5 m P a s であることを特徴とする分散粉末。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の分散粉末であって、分散粉末が、0.1 ~ 10.0 質量 % のポリビニルアルコール a) を含有することを特徴とする分散粉末。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の分散粉末であって、分散粉末が、1.0 ~ 5.0 質量 % のポリビニルアルコール a) を含有することを特徴とする分散粉末。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の分散粉末であって、ビニルアセテート - 単独重合体、ビニルアセテートとエチレンとの混合重合体、ビニルアセテートとエチレン及び 1 種以上の他のビニルエステルとの混合重合体、ビニルアセテートとエチレン及びアクリル酸エステルとの混合重合体、ビニルアセテートとエチレン及び塩化ビニルとの混合重合体、スチレン - アクリル酸エステル - 共重合体、スチレン - 1,3 - ブタジエン - 共重合体を含む群から選択される重合体を含有することを特徴とする分散粉末。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の分散粉末を、水性媒体中でラジカル重合させ、引き続きそれにより得られた分散液を乾燥させることによって製造する方法において、重合の間及び / 又は水性分散液の乾燥前に、保護コロイドを添加することを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の分散粉末を、建築化学的製品において、水硬性バインダー、セメント、石膏及び水ガラスと組み合わせて用いる使用。

【請求項 9】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の分散粉末を、建築用接着剤、タイル用接着剤及び断熱用接着剤、プラスター、ナイフフィラー、床用ナイフフィラー、レベリング材、封止スラリー、目地モルタル及びペイントを製造するために用いる使用。

【請求項 10】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の分散粉末を、高層建築及び地表工事構築物用の並びにトンネル壁の内張り用の吹き付け用モルタル及び吹き付け用コンクリートのために用いる使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高くても 3 m P a s のヘップラ粘度を有するポリビニルアルコールを含有する、水中に再分散可能な保護コロイドで安定化された分散粉末、その製造並びに水硬系におけるその使用に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

ビニルエステル、塩化ビニル、(メタ)アクリレートモノマー、スチレン、ブタジエン及びエチレンを基礎とする重合体は、とりわけ、その水性分散液の形又は水中に再分散可能な重合体粉末の形で、多岐にわたる用途で、例えば種々異なる基体用の被覆剤又は接着剤として使用される。前記の重合体の安定化のために、保護コロイド又は非常に低分子の界面活性化合物が使用される。保護コロイドとしては、一般にポリビニルアルコールが使用される。

【0003】

ポリビニルアルコールは、保護コロイドとして多くの利点を有し、特にポリビニルアルコールは粉末に、早期の粒子凝集に対する安定性を付与し、そしてそれ自体でバインダーとして作用する。しかしながらまた他方で、ポリビニルアルコールは、時として、大量の分散粉末を使用する場合に、例えば封止スラリー (Dichtungsschlaemmen) の場合に何かしら悪い結果をもたらす。前記の場合に、ポリビニルアルコールのニュートンレオロジーは、前記の材料の場合に加工に際して不利益を引き起こす。

【0004】

先行技術により使用されるポリビニルアルコールは、一般にヘップラ (Hoeppeler) による粘度 (DIN 53015: 1978-09による) 少なくとも 3 mPa s、それどころかしばしば有利には 4 mPa s を有し、これらのポリビニルアルコールは、例えば特許文献 DE 10162513 号 A1 及び EP 1262465 号 B1 に記載されている。前記に従い、ヘップラによる粘度については制限はない。しかしながら粘度の増大に基づき、30 30 mPa s を超える値は滅多に見出されない。

【0005】

3 mPa s を上回るヘップラによる粘度の範囲は、あまりないし全く調査されていない。それというのも今までには、そのように低粘度の化合物は、分散粉末の安定のために不適であると仮定されていたからである。

【0006】

分散粉末の製造は、例えば特許文献 EP 1262465 号 B1 に記載されるように噴霧乾燥によって、又は水性乳液の凍結乾燥によって行われる。

【0007】

これらの生成物は、特に水硬性接着剤、例えばセメント又は石膏を基礎とするタイル用接着剤におけるバインダーとして使用される。

【特許文献 1】DE 10162513 号 A1

【特許文献 2】EP 1262465 号 B1

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明の課題は、多量の使用量でも良好な加工を示す分散粉末を開発することであった。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題は、安定化のために、低粘度と高粘度のポリビニルアルコールからの混合物を含有する本発明による分散粉末によって解決された。

【0010】

本発明の対象は、保護コロイドで安定化された分散粉末であって、該保護コロイドが a) 高くても 3 mPa s のヘップラによる粘度 μ_1 を有する少なくとも 1 種のポリビニルアルコールと

b) 4 mPa s ~ 25 mPa s のヘップラによる粘度 μ_2 を有する少なくとも 1 種のポリビニルアルコールと

を含有し、かつ該保護コロイドのヘップラによる重み付き粘度 (gewichtete Viskosität 50

) μ_w が、高くても 6 mPa s であることを特徴とする分散粉末である。

【0011】

驚くべきことに、本発明による分散粉末は、極めて低分子のポリビニルアルコールが高い割合であるにもかかわらず、プロッキング安定性の粉末をもたらす。

【0012】

また驚くべきことに、その低分子のポリビニルアルコールは、加工に良い影響を及ぼすだけでなく、例えばポリスチレンへの付着を改善に導くことも判明した。

【0013】

本発明による粉末は、高くても 3 mPa s のヘップラによる粘度を有するポリビニルアルコール a) 0.1 ~ 10.0 質量% を含有する。有利には、前記のポリビニルアルコール a) 1.0 ~ 5.0 質量% が使用される。有利には、ヘップラによる粘度 μ_1 は、1.5 mPa s ~ 2.5 mPa s の範囲にある。

【0014】

前記の a) と b) からの特定のポリビニルアルコールは、分散液に、粉末へと乾燥させる前に添加されるが、重合時に既に出発分散液に添加されていてもよい。

【0015】

低分子のポリビニルアルコール a) は、慣用のより高分子のポリビニルアルコール b) と組み合わせて使用される。しかしながら、その高分子成分はあまり多く選択すべきではない。さもなくば、優れた効果が部分的に失われることになるからである。有利には、全量のポリビニルアルコールに対して、10 ~ 50 質量% のより高分子のポリビニルアルコール b) が使用される。特に 15 ~ 35 質量% の b) が好ましい。

【0016】

優れた効果の保持のために、以下の前提を満たさねばならない。保護コロイドとしては、高くても 3 mPa s のヘップラによる粘度 μ_1 を有する少なくとも 1 種のポリビニルアルコール a) と 4 mPa s ~ 25 mPa s のヘップラによる粘度 μ_2 を有する少なくとも 1 種のポリビニルアルコール b) との組合せが使用される。この場合に、a) と b) との量比は、ヘップラによる重み付き粘度 μ_w が高くても 6 mPa s であるように選択される。

【0017】

μ_w は、一般方程式 (1)

$$\mu_w = \mu_1 * x_1 + \mu_2 * x_2 + \dots + \mu_i * x_i \quad (1)$$

[式中、

i は、使用されるポリビニルアルコール a) と b) の数、従って少なくとも 2 を意味し、 x_i は、ヘップラによる粘度 μ_i を有するそれぞれのポリビニルアルコール i の質量分率である] によって記載することができ、かつ一般方程式 (2)

$$x_i = w_i / (w_1 + w_2 + \dots + w_i) \quad (2)$$

[式中、

w は、ポリビニルアルコールのそれぞれの質量を意味し、かつ

i は、前記の意味を有する] によって記載することができる。

【0018】

本発明による保護コロイドで安定化された分散粉末の更なる成分は、先行技術に相当する。

【0019】

ベースポリマーに適したビニルエステルは、1 ~ 15 個の炭素原子を有するカルボン酸のビニルエステルである。有利なビニルエステルは、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニル-2-エチルヘキサノエート、ビニルラウレート、1-メチルビニルアセテート、ビニルピバレート及び、9 ~ 13 個の炭素原子を有する 位で分枝したモノカルボン酸のビニルエステル、例えば VeoVa9 (登録商標) 又は VeoVa10 (登録商標) (Resolutions Europe BV 社 (オランダ・Hooglevliet 在) の商品名) である。特にビニルアセテートが好ましい。

10

20

30

40

50

【0020】

好適なメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルは、1～15個の炭素原子を有する非分枝鎖状又は分枝鎖状のアルコールのエステル、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノルボルニルアクリレートである。メチルアクリレート、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートが好ましい。

【0021】

オレフィン及びジエンの例は、エチレン、プロピレン及び1,3-ブタジエンである。
好適なビニル芳香族化合物は、スチレン及びビニルトルエンである。好適なビニルハロゲン化物は、塩化ビニルである。

【0022】

場合により、ベースポリマーの全質量に対して更に0.05～50質量%、有利には1～10質量%の補助モノマーが共重合されてよい。補助モノマーのための例は、エチレン性不飽和のモノカルボン酸及びジカルボン酸、有利にはアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸及びマレイン酸；エチレン性不飽和のカルボン酸アミド及びカルボン酸ニトリル、有利にはアクリルアミド及びアクリルニトリル；フマル酸及びマレイン酸のモノエステル及びジエステル、例えばジエチルエステル及びジイソプロピルエステル並びに無水マレイン酸、エチレン性不飽和のスルホン酸もしくはそれらの塩、有利にはビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸である。更なる例は、予備架橋性コモノマー、例えば多エチレン性不飽和のコモノマー、例えばジビニルアジペート、ジアリルマレート、アリルメタクリレート又はトリアリルシアヌレート、又は後架橋性コモノマー、例えばアクリルアミドグリコール酸(AGA)、メチルアクリルアミドグリコール酸メチルエステル(MAGME)、N-メチロールアクリルアミド(NMA)、N-メチロールメタクリルアミド(NMMA)、N-メチロールアリカルバメート、アルキルエーテル、例えばイソブトキシエーテル又はN-メチロールアクリルアミドの、N-メチロールメタクリルアミドの、N-メチロールアリカルバメートのエステルである。またエポキシ官能性コモノマー、例えばグリシジルメタクリレート及びグリシジルアクリレートも適している。更なる例は、ケイ素官能性のコモノマー、例えばアクリルオキシプロピルトリ(アルコキシ)シラン及びメタクリルオキシプロピルトリ(アルコキシ)シラン、ビニルトリアルコキシシラン及びビニルメチルジアルコキシシランであり、その際、アルコキシ基として、例えばメトキシ基、エトキシ基及びエトキシプロピレングリコールエーテル基が含まれていてよい。また、ヒドロキシ基又はCO基を有するモノマー、例えばメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル及びアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、例えばヒドロキシエチル-、ヒドロキシプロピル-もしくはヒドロキシブチル-アクリレート又はメタクリレート並びにジアセトンアクリルアミド及びアセチルアセトキシエチル-アクリレートもしくは-メタクリレートのような化合物が挙げられる。

【0023】

好適な単独重合体及び混合重合体のための例は、ビニルアセテート-単独重合体、ビニルアセテートとエチレンとの混合重合体、ビニルアセテートとエチレン及び1種以上の他のビニルエステルとの混合重合体、ビニルアセテートとエチレン及びアクリル酸エステルとの混合重合体、ビニルアセテートとエチレン及び塩化ビニルとの混合重合体、スチレン-アクリル酸エステル-共重合体、スチレン-1,3-ブタジエン-共重合体である。

【0024】

ビニルアセテート-単独重合体；ビニルアセテートと1～40質量%のエチレンとの混合重合体、ビニルアセテートと1～40質量%のエチレン及び、カルボン酸基中に1～12個の炭素原子を有するビニルエステル、例えばビニルプロピオネート、ビニルラウレート、9～13個の炭素原子を有する位で分枝したカルボン酸のビニルエステル、例えばVeova9、Veova10、Veova11の群からの1種以上の他のコモノマー1

10

20

30

40

50

~ 50 質量 %との混合重合体、ビニルアセテート、1~40 質量 %のエチレン及び有利には1~15 個の炭素原子を有する非分枝鎖状又は分枝鎖状のアルコールのアクリル酸エステル、特に n - プチルアクリレート又は 2 - エチルヘキシルアクリレート 1~60 質量 %の混合重合体、並びに 30~75 質量 %のビニルアセテート、ビニルラウレート又は 9~11 個の炭素原子を有する 位で分枝したカルボン酸のビニルエステル 1~30 質量 % 及び 1~15 個の炭素原子を有する非分枝鎖状又は分枝鎖状のアルコールのアクリル酸エステル、特に n - プチルアクリレート又は 2 - エチルヘキシルアクリレート 1~30 質量 % を有し、更に 1~40 質量 % のエチレンを有する混合重合体、ビニルアセテート、1~40 質量 % のエチレン及び 1~60 質量 % の塩化ビニルを有する混合重合体が好ましく、その際、これらの重合体は、更に前記の補助モノマーを前記の量で含有してよく、かつ質量 % の表記は加算して、それぞれ 100 質量 % とする。
10

【0025】

また、(メタ)アクリル酸エステル重合体、例えば n - プチルアクリレート又は 2 - エチルヘキシルアクリレートの混合重合体又はメチルメタクリレートと n - プチルアクリレート及び / 又は 2 - エチルヘキシルアクリレート及び場合によりエチレンとの共重合体並びに、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n - プチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレートの群からの 1 種以上のモノマーを有するスチレン - アクリル酸エステル - 共重合体、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n - プチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート及び場合によりエチレンの群からの 1 種以上のモノマーを有するビニルアセテート - アクリル酸エステル - 共重合体、スチレン - 1,3 - ブタジエン - 共重合体が好ましく、その際、これらの重合体は、更に前記の補助モノマーを前記の量で含有してよく、かつ質量 % の表記は加算して、それぞれ 100 質量 % とする。
20

【0026】

モノマーの選択あるいはコモノマーの質量割合の選択は、この場合に、一般に -50 ~ +50 、有利には -30 ~ +40 のガラス転移温度 T_g が得られるように行われる。該重合体のガラス転移温度 T_g は、公知のように、示差走査熱量測定 (DSC) によって測定することができる。 T_g は、Fox の式によって近似的に見積もることもできる。 $Fox \cdot T_g \cdot , Bul 1 . Am . Physics Soc . 1 , 3 , 第 123 頁 (1956)$ によれば、
30

$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$$

[式中、

x_n は、モノマー n の質量分率 (質量 % / 100) を表し、かつ

T_{gn} は、モノマー n の単独重合体のケルビンでのガラス転移温度である]

が適用される。単独重合体についての T_g 値は、Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) に挙げられている。

【0027】

単独重合体及び混合重合体の製造は、乳化重合法に従って行われ、その際、重合開始温度は、一般に必須ではないが、高くても 100 であり、かつ重合は、100 ~ 140 で、全転化率の少なくとも 60 % まで、有利には 70 % より高くまで、特に有利には 80 % より高くまで行われる。
40

【0028】

重合の開始は、乳化重合に一般に用いられる水溶性の開始剤又はレドックス開始剤組合せを用いて行われる。水溶性の開始剤のための例は、ペルオキソニ硫酸のナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩、過酸化水素、t - プチルペルオキシド、t - プチルヒドロペルオキシド、ペルオキソニリン酸カリウム、t - プチルペルオキソビラート、クメンヒドロペルオキシド、イソプロピルベンゼンモノヒドロペルオキシド アゾビスイソブチロニトリルである。前記の開始剤は、一般に、それぞれモノマーの全質量に対して 0.001 ~ 0.02 質量 % 、有利には 0.001 ~ 0.01 の量で使用される。
50

【0029】

レドックス開始剤としては、前記の開始剤と還元剤との組合せが使用される。好適な還元剤は、アルカリ金属及びアンモニウムの亜硫酸塩及び重亜硫酸塩、例えば亜硫酸ナトリウム、スルホキシル酸の誘導体、例えば亜鉛又はアルカリのホルムアルデヒドスルホキシル酸塩、例えばヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム及びアスコルビン酸である。還元剤の量は、一般に、それぞれモノマーの全質量に対して、0.001~0.03、有利には0.001~0.015質量%である。

【0030】

分子量の制御のために、重合の間に、調節物質を使用することができる。調節剤を使用する場合に、かかる剤は、通常は、重合されるべきモノマーに対して0.01~5.0質量%の量で使用され、それは反応成分と別々に又はそれと事前に混合して供給される。かかる物質の例は、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、メルカプトブロピオン酸、メルカプトブロピオン酸メチルエステル、イソプロパノール及びアセトアルデヒドである。

【0031】

重合バッチの安定化のために、本発明によるポリビニルアルコールa)及びb)からの混合物を添加することができる。しかしながらまた、別の保護コロイドの存在下で重合させることもできる。

【0032】

重合バッチに適した別の保護コロイドは、ポリビニルアルコール；ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン；水溶性形の多糖類、例えばデンプン、例えばアミロース及びアミロベクチン、セルロース及びそのカルボキシメチル誘導体、メチル誘導体、ヒドロキシエチル誘導体、ヒドロキシプロピル誘導体；タンパク質、例えばカゼイン又はカゼイン塩、大豆タンパク質、ゼラチン；リグニンスルホネート；合成ポリマー、例えばポリ(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレートとカルボキシ官能性のコモノマー単位との共重合体、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリビニルスルホン酸及びその水溶性共重合体；メラミンホルムアルデヒドスルホネート、ナフタリンホルムアルデヒドスルホネート、スチレンマレイン酸コポリマー及びビニルエーテルマレイン酸コポリマーである。

【0033】

部分鹹化又は完全鹹化された、加水分解度80~100モル%を有するポリビニルアルコール、特に部分鹹化された、加水分解度80~95モル%を有し、かつヘップラ粘度(4%の水溶液中)1~30mPas(ヘップラによる20での方法)を有するポリビニルアルコールが好ましい。また、部分鹹化された、疎水修飾された、加水分解度80~95モル%を有し、かつヘップラ粘度(4%の水溶液中)1~30mPasを有するポリビニルアルコールも好ましい。このための例は、ビニルアセテートと疎水性のコモノマー、例えばイソプロペニルアセテート、ビニルピバレート、ビニルエチルヘキサノエート、5又は9~11個の炭素原子を有する飽和の位で分枝したモノカルボン酸のビニルエステル、ジアルキルマレイネート及びジアルキルフマレート、例えばジイソプロピルマレイネート及びジイソプロピルフマレート、塩化ビニル、ビニルアルキルエーテル、例えばビニルブチルエーテル、オレフィン、例えばエテン及びデセンとの部分鹹化された共重合体である。疎水性単位の割合は、部分鹹化されたポリビニルアルコールの全質量に対して、有利には0.1~10質量%である。また前記のポリビニルアルコールの混合物を使用することもできる。

【0034】

最も有利には、加水分解度85~94モル%と、ヘップラ粘度(4%の水溶液中)3~15mPas(ヘップラによる20での方法)を有するポリビニルアルコールである。前記の保護コロイドは、当業者に公知の方法により得ることができ、一般に、該保護コロイドは、重合に際して、モノマーの全質量に対して全体で1~20質量%の量で添加される。

【0035】

10

20

30

40

50

乳化剤の存在下に重合させる場合には、その量は、モノマー量に対して1～5質量%である。好適な乳化剤は、アニオン系、カチオン系の乳化剤と同様に、非イオン系の乳化剤でもあり、例えばアニオン系界面活性剤、例えば8～18個の炭素原子の鎖長を有するアルキルスルフェート、疎水性基中に8～18個の炭素原子を有し、かつ40個までのエチレンオキシド単位又はプロピレンオキシド単位を有するアルキルエーテルスルフェート又はアルキルアリールエーテルスルフェート、8～18個の炭素原子を有するアルキルスルホネート又はアルキルアリールスルホネート、スルホコハク酸と一価のアルコール又はアルキルフェノールとのエステル及び半エステル、又は非イオン系界面活性剤、例えば8～40個のエチレンオキシド単位を有するアルキルポリグリコールエーテル又はアルキルアリールポリグリコールエーテルである。乳化剤の存在を省略することが好ましい。

10

【0036】

重合の完了後に、残留モノマーの除去のために、この用途で知られた方法で後重合させてよく、一般にレドックス触媒により開始された後重合によって行ってよい。揮発性の残留モノマーは、蒸留によって、有利には減圧下で、かつ場合により不活性なエントレインガス (Schleppgasen)、例えば空気、窒素又は水蒸気を重合混合物の中に又は上に導きつつ除去することもできる。こうして得られた水性分散液は、30～75質量%、有利には50～60質量%の固体含量を有する。

【0037】

重合を別の保護コロイドの存在下で実施した場合に、本発明によるポリビニルアルコールa)及びb)からの混合物の添加は、乾燥前に行われる。

20

【0038】

水中に再分散可能なポリマー粉末の製造のために、該水性分散液を、場合により乾燥助剤として保護コロイドを添加した後に、例えば流動床乾燥、凍結乾燥又は噴霧乾燥によって乾燥させる。分散液を噴霧乾燥させることが好ましい。噴霧乾燥は、この場合に、通常の噴霧乾燥装置中で行われ、その際、噴霧は、1成分、2成分又は多成分ノズルを用いて又は回転ディスクを用いて実施することができる。出口温度は、一般に、装置と樹脂のT_gと所望の乾燥度に応じて、45～120の範囲、有利には60～90の範囲で選択される。

【0039】

一般に、乾燥助剤、同様に保護コロイドは、分散液のポリマー割合に対して3～30質量%の全量で使用される。つまり、乾燥工程前の保護コロイドの全量は、ポリマー割合に対して、3～30質量%で使用され、有利には重合体成分に対して5～20質量%で使用される。

30

【0040】

重合を本発明によるa)及びb)からのポリビニルアルコール混合物を用いて実施した場合に、場合により別の保護コロイドを乾燥助剤として使用することができる。

【0041】

適した他の乾燥助剤は、部分鹹化されたポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；水溶性形の多糖類、例えばデンプン(アミロース及びアミロペクチン)、セルロース及びそのカルボキシメチル誘導体、メチル誘導体、ヒドロキシエチル誘導体、ヒドロキシプロピル誘導体；タンパク質、例えばカゼイン又はカゼイン塩、大豆タンパク質、ゼラチン；リグニンスルホネート；合成ポリマー、例えばポリ(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレートとカルボキシ官能性のコモノマー単位との共重合体、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリビニルスルホン酸及びその水溶性コポリマー；メラミンホルムアルデヒドスルホネート、ナフタリンホルムアルデヒドスルホネート、スチレンマレイン酸コポリマー及びビニルエーテルマレイン酸コポリマーである。有利には、ポリビニルアルコールとは別の保護コロイドを乾燥助剤として使用せず、その際、保護コロイドとして有利なポリビニルアルコールは、有利には乾燥助剤としても使用される。

40

【0042】

噴霧において、しばしば、ベースポリマーに対して高くて1.5質量%の消泡剤の含

50

量が有利であると見なされる。特に低いガラス転移温度を有する粉末の場合に、プロッキング安定性の改善により貯蔵性を高めるために、得られた粉末をプロッキング防止剤（凝結防止剤とも呼ばれる）と、ポリマー成分の全質量に対して有利には30質量%までで混合することができる。プロッキング防止剤のための例は、有利には10nm～10μmの範囲の粒度を有する炭酸カルシウムもしくは炭酸マグネシウム、タルク、石膏、ケイ酸、カオリン、ケイ酸塩である。

【0043】

噴霧されるべき供給物の粘度は、固体含量を介して、高くても500mPa s（20回転及び23でのブルックフィールド粘度）、有利には高くても250mPa sの値が得られるように調整される。噴霧されるべき分散液の固体含量は、少なくとも35%、有利には少なくとも40%である。

【0044】

応用技術的特性の改善のために、噴霧に際して他の添加剤を添加することができる。有利な実施態様で含まれる分散粉末組成物の他の成分は、例えば顔料、充填剤、気泡安定剤、疎水化剤である。

【0045】

本発明による分散粉末の製造方法は、水性媒体中でラジカル重合させ、引き続きそれにより得られた分散液を乾燥させることによって行われ、かつ重合の間及び／又は水性分散液の乾燥前に、本発明による保護コロイドを添加することを特徴とする。

【0046】

水中に再分散可能な本発明による保護コロイドで安定化された分散粉末は、それに典型的な利用分野で使用できる。例えば建築化学的製品中で、場合により水硬性バインダー、例えばセメント、例えばポルトランドセメント、アルミニン酸塩セメント、トラスセメント（Trasszement）、スラグセメント、マグネシアセメント、リン酸塩セメント並びに石膏及び水ガラスと組み合わせて、建築用接着剤、特にタイル用接着剤及び断熱用接着剤（Vollwärmeschutzkleber）、プラスター、ナイフフィラー（Spachtelmasse）、床用ナイフフィラー（Fussbodenpachtelmasse）、レベリング材（Verlaufsmasse）、封止スラリー、目地モルタル及びペイントの製造のために使用することができる。有利な利用分野は、高層建築及び地表工事構築物用の並びにトンネル壁の内張り用の吹き付け用モルタル及び吹き付け用コンクリートである。

【実施例】

【0047】

出発分散液としては、鹹化度88モル%とヘップラによる粘度4mPa sを有するポリビニルアルコール6質量%で製造された、-7のTgを有するビニルアセテート-エチレンコポリマー分散液を用いた。

【0048】

粉末

粉末は、ポリビニルアルコールの添加後に製造した。

【0049】

次いで分散液を2成分ノズルを用いて噴霧した。噴霧成分としては、4バールに事前に圧縮された空気を用い、形成された小滴を125に加熱された空気を用いて並流で乾燥させた。得られた乾燥粉末を、商慣習のプロッキング防止剤の炭酸カルシウムマグネシウム10質量%と混合した。

【0050】

粉末P1（本発明による）

出発分散液を、鹹化度88モル%とヘップラによる粘度2mPa sを有するポリビニルアルコール2質量%並びに鹹化度88モル%とヘップラによる粘度13mPa sを有するポリビニルアルコール3質量%及び鹹化度88モル%とヘップラによる粘度4mPa sを有するポリビニルアルコール2質量%と混合した。

μ₁を有するポリビニルアルコールの質量% = 15.4%

10

20

30

40

50

$\mu_w = 5.8 \text{ mPa s}$

粉末 P 2 (本発明による)

出発分散液を、鹹化度 8.8 モル% とヘップラによる粘度 2 mPa s を有するポリビニルアルコール 5 質量% 並びに鹹化度 8.8 モル% とヘップラによる粘度 1.3 mPa s を有するポリビニルアルコール 3 質量% 及び鹹化度 8.8 モル% とヘップラによる粘度 4 mPa s を有するポリビニルアルコール 2 質量% と混合した。

μ_1 を有するポリビニルアルコールの質量% = 31.3%

$\mu_w = 5.1 \text{ mPa s}$

粉末 V 3 (本発明によるものではない)

出発分散液を、鹹化度 8.8 モル% とヘップラによる粘度 2 mPa s を有するポリビニルアルコール 1.2 質量% 並びに鹹化度 8.8 モル% とヘップラによる粘度 1.3 mPa s を有するポリビニルアルコール 3 質量% 及び鹹化度 8.8 モル% とヘップラによる粘度 4 mPa s を有するポリビニルアルコール 2 質量% と混合した。

μ_1 を有するポリビニルアルコールの質量% = 52.2%

$\mu_w = 4.1 \text{ mPa s}$

粉末 V 4 (本発明によるものではない)

出発分散液を、鹹化度 8.8 モル% とヘップラによる粘度 2 mPa s を有するポリビニルアルコール 2 質量% 並びに鹹化度 8.8 モル% とヘップラによる粘度 1.3 mPa s を有するポリビニルアルコール 5 質量% 及び鹹化度 8.8 モル% とヘップラによる粘度 4 mPa s を有するポリビニルアルコール 2 質量% と混合した。

μ_1 を有するポリビニルアルコールの質量% = 13.3%

$\mu_w = 6.7 \text{ mPa s}$

試験：

得られた粉末を、その粉末特性と封止スラリー中の加工とスチロポール (Styropor) への付着とについて調査した。

【0051】

耐ブロッキング性 (B.F.) の測定：

耐ブロッキング性の測定のために、分散粉末をねじ込み口金を有する鉄管中に充填し、次いで金属製ポンチで負荷をかけた。負荷をかけた後に、乾燥棚において 50 度で 16 時間貯蔵した。室温に冷却した後に、該粉末を管から取り出し、耐ブロッキング性を定性的に粉末の圧壊によって測定した。耐ブロッキング性は、以下のとおり階級付けした：

1 ~ 3 = 非常に良好な耐ブロッキング性

4 ~ 6 = 良好的な耐ブロッキング性

7 ~ 8 = 十分な耐ブロッキング性

9 ~ 10 = 耐ブロッキング性なし；粉末は圧壊後にはもはや易流動性でない。

【0052】

沈降挙動 (R.A.) の測定：

再分散液の沈降挙動を、粉末の再分散可能性の尺度として用いる。再分散液は、高剪断力の作用によって水中 50% で作製した。

【0053】

沈降挙動を、次いで希釈された再分散液 (0.5% 固体含量) で測定した。このために、この分散液 100 ml を目盛管中に充填し、そして固体の沈降高さを測定する。結果は、24 時間後の mm の沈降で報告される。7 より大きな値は、粉末の不十分な再分散を示している。

【0054】

再分散粉末で変性されたセメント含有接着剤のスチロポールに対する剥離強さ (H.Z.) の測定：

スチロポールに対する剥離強さ (% 剥がれ (ausriß)) を以下の配合で試験した (3% 重合体割合)：

ポルトランドセメント 300 部
 セルロース 5 部
 再分散粉末 30 部

剥離強さを以下の貯蔵条件後に測定した：

7T / 21N : 7日間乾燥 / 21日間湿潤（湿式貯蔵）

セメント含有封止スラリーの加工（VA）の測定は、以下の配合で定性的に行う：

珪砂 547 部
 ポルトランドセメント 150 部
 セルロース 3 部
 再分散粉末 300 部

10

再分散粉末の耐プロッキング性、沈降挙動、剥離強さ及び加工の試験結果を第1表にまとめる。

【0055】

第1表

【表1】

実施例	BF	RA	HZ	VA
P1*	4	1.9	80	容易
P2*	5	2.3	85	容易、必要な水はより少ない
V3	9	6.5	15	不可能
V4	3	2.1	78	粘性、困難

20

【0056】

*本発明による

第1表のデータから、粉末特性は、本発明による生成物P1及びP2の場合に悪影響がおよばされず、利用側のデータが改善されることを確認することができる。

30

フロントページの続き

(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 100110593
弁理士 杉本 博司

(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

(74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ハンス-ペーター ヴァイツェル
ドイツ連邦共和国 ライシャッハ ゾネンシュトラーセ 8

(72)発明者 ヴェルナー バウアー
ドイツ連邦共和国 ブルクキルヒエン ロートホイスルヴェーク 3

F ターム(参考) 4J002 BC05W BC07W BE02X BE02Y BF02W BF03W FD20X FD20Y GH00 GJ01
GJ02 GL00
4J040 JA03 KA03