

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08J 3/12, C04B 24/26</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 98/03577</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 29. Januar 1998 (29.01.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/03930 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 21. Juli 1997 (21.07.97)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 29 525.4      22. Juli 1996 (22.07.96)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> PAKUSCH, Joachim [DE/DE]; Marsstrasse 29, D-67065 Ludwigshafen (DE). ANGEL, Maximilian [DE/DE]; Bayernstrasse 12, D-67105 Schifferstadt (DE). ROSER, Joachim [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 55, D-68165 Mannheim (DE). DRAGON, Andree [DE/DE]; Rotkehlchenweg 1, D-67346 Speyer (DE). SACK, Heinrich [DE/DE]; Bertha-von-Suttner-Strasse 1, D-67454 Haßloch (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER; Postfach 86 06 49, D-81633 München (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, CA, CN, JP, KR, MX, SG, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> USE OF NAPHTHALENESULFONIC ACID-FORMALDEHYDE CONDENSATION PRODUCTS AS DRYING AIDS  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERWENDUNG VON NAPHTHALINSULFONSÄURE-FORMALDEHYD-KONDENSATIONSPRODUKTEN ALS TROCKNUNGSHILFSMITTEL  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention pertains to the use of naphthalenesulfonic acid-formaldehyde as aids to drying aqueous polymer dispersions. The invention also pertains to a method of preparing polymer powders by drying using said condensation products, to the polymer powders produced using the method and to their use as binders.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten als Hilfsmittel bei der Trocknung wässriger Polymerisatdispersionen. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisatpulvern durch Trocknung unter Verwendung der genannten Kondensationsprodukte, die durch das Verfahren erhältlichen Polymerisatpulver sowie deren Verwendung als Bindemittel.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verwendung von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten als Trocknungshilfsmittel

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten als Trocknungshilfsmittel, insbesondere bei der Sprühtrocknung wäßriger Polymerisatdispersionen.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von in wäßrigem Medium redispergierbaren Polymerisatpulvern sowie die redispergierbaren Polymerisatpulver und ihre Verwendung.

Wäßrige Polymerisatdispersionen finden breite Anwendung, beispielsweise als Bindemittel, insbesondere für Kunstharzputze oder hochpigmentierte Innenfarben, Klebstoffe oder Beschichtungsmittel. Häufig ist es jedoch erwünscht, nicht die wäßrige Polymerisatdispersion, sondern das Polymerisat in Pulverform einzusetzen.

Um das Polymerisat in Pulverform zu erhalten, muß die Dispersion einem Trocknungsvorgang unterzogen werden, beispielsweise einer Sprühtrocknung oder auch einer Gefriertrocknung. Bei der Sprühtrocknung wird die Polymerisatdispersion in einem Warmluftstrom versprüht und entwässert, wobei die Trockenluft und die versprühte Dispersion vorzugsweise im Gleichstrom durch den Trockner geführt werden.

Das erhaltene Polymerisatpulver hat jedoch den Nachteil, daß seine Redispergierbarkeit in wäßrigem Medium im allgemeinen nicht voll zu befriedigen vermag, weil die bei der Redispergierung resultierende Polymerisatteilchen-Durchmesser-Verteilung in der Regel von derjenigen in der wäßrigen Ausgangsdispersion verschieden ist. Der Grund dafür liegt darin, daß wäßrige Polymerisatdispersionen im Unterschied zu Polymerisatlösungen keine thermodynamisch stabilen Systeme bilden. Vielmehr versucht das System, die Grenzfläche Polymerisat/Dispergiermedium durch Vereinigung von kleinen Primärteilchen zu größeren Sekundärteilchen (Stippen, Koagulat) zu verkleinern. Dies kann im Zustand der dispersen Verteilung im wäßrigem Medium durch Zusatz von Dispergiermitteln, wie Emulgatoren und Schutzkolloiden auch für längere Zeit verhindert werden. Bei der Trocknung wäßriger Polymerisatdispersionen reicht nun aber die Wirkung der Dispergiermittel häufig nicht mehr aus und es kommt in bestimmtem Umfang zu irreversibler Sekundärteilchenbildung. Das heißt, die Sekundärteilchen bleiben

bei der Redispergierung erhalten und mindern die anwendungstechnischen Eigenschaften der im Rahmen der Redispergierung erhältlichen wäßrigen Polymerisatdispersion.

- 5 Um die Sekundärteilchenbildung beim Trocknen zu verhindern oder zumindest zu reduzieren, ist es seit längerem bekannt, sogenannte Trocknungshilfsmittel einzusetzen. Diese werden vielfach als Sprühhilfsmittel bezeichnet, da die Sprühtrocknung die Bildung irreversibel agglomerierter Sekundärteilchen besonders fördert.
- 10 Dieser Effekt ist um so ausgeprägter, je niedriger die Glasübergangstemperatur (und damit die Erweichungstemperatur oder die Mindestfilmbildetemperatur) der Polymerteilchen ist, insbesondere dann, wenn sie unterhalb der Trocknungstemperatur liegt. Gleichzeitig mindern Trocknungshilfsmittel in der Regel die Ausbildung
- 15 von an der Trocknerwand haftenbleibendem Polymerbelag und bewirken so eine Erhöhung der Pulverausbeute.

Die Verwendung von Trocknungshilfsmitteln ist aus zahlreichen Publikationen bekannt. So beschreibt die DE-A-24 45 813 ein in

20 wäßrigen Systemen redispergierbares pulverförmiges Polymer, das als Trocknungshilfsmittel 1 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen, sulfonsäure- oder sulfonatgruppenhaltigen Kondensationsproduktes aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Formaldehyd enthält. Bei diesen Kondensationsprodukten handelt es sich insbesondere um

25 Phenolsulfonsäure- oder Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate. Über das Molekulargewicht der verwendeten Kondensationsprodukte finden sich keine Angaben. Es wird darauf hingewiesen, daß die Trocknung der Polymerisatpulver bei Temperaturen unterhalb der Erweichungstemperatur durchgeführt werden soll.

- 30 Die EP-A-78 449 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von blockfesten, in Wasser redispergierbaren Polymerisatpulvern durch Sprühtrocknung von wäßrigen Dispersionen von Polymerisaten mit Glasübergangstemperaturen unterhalb 50°C. Die Dispersionen enthalten
- 35 als Sprühhilfsmittel ein wasserlösliches Copolymerisat aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder ein wasserlösliches Alkali- und/oder Erdalkalisalz eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes. Auch hier finden sich keine Angaben über das Molekulargewicht der verwendeten Naphthalinsulfon-
- 40 säure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Auffällig ist die vergleichsweise große Menge an Sprühhilfsmittel bei alleiniger Verwendung der Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte (30 Gew.-% in Bsp. 4, 50 Gew.-% in Bsp. 5, 30 Gew.-% in Bsp. 6, jeweils bezogen auf die Polymerisate). Dies führt zu
- 45 einer negativen Beeinflussung der Bindemittleigenschaften der Polymerisatpulver, z.B. wird die Fließfähigkeit von damit gebun-

denen Massen in einem unerwünschten Maß erhöht (vgl. EP 407 889) oder das Abbindeverhalten zementöser Massen verzögert.

In ähnlicher Weise beschreibt die EP-A-407 889 die Verwendung  
5 eines wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalisalzes eines Phenol-  
sulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes als Sprühhilfsmittel zur Herstellung von in Wasser redispergierbaren Polymerisatpulvern aus wäßrigen Polymerisatdispersionen. Auch hier finden  
10 sich keine Angaben über das Molekulargewicht der verwendeten Kondensationsprodukte.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Trocknungshilfsmittel zur Verfügung zu stellen, die es erlauben, aus Polymerisatdispersionen Polymerpulver herzustellen, die in Wasser  
15 gut redispergierbar sind und die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird, wenn man Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensations-  
20 produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n < 1500$  als Trocknungshilfsmittel verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten mit  
25 einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n < 1500$  Dalton oder deren Salzen als Hilfsmittel bei der Trocknung wäßriger Polymerisatdispersionen.

Vorzugsweise weisen die Kondensationsprodukte mittlere Molekulargewichte  $M_n$  im Bereich von 500 bis 1500, vorzugsweise von 700 bis  
30 1250 Dalton auf, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie, wie in den Beispielen bei der Herstellung der Sprühhilfsmittel beschrieben. Die Molekulargewichtsverteilung (definiert als  $M_w/M_n$ ) liegt im Bereich von 5 bis 15, vorzugsweise im Bereich von 5 bis  
35 10. Der Anteil an Kondensaten mit Molmassen oberhalb 10.000 Dalton macht vorzugsweise weniger als 25 Gew.-%, insbesondere weniger als 20 Gew.-% des gesamten Kondensationsprodukts aus.

Die zur Anwendung kommenden Kondensationsprodukte sollten in der  
40 Regel nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.-% unumgesetzte Naphthalinsulfonsäure ( $\alpha$ - und/oder  $\beta$ -Produkt) und nicht weniger als 75 Gew.-% Kondensate enthalten. Wird das Kondensationsprodukt in Form seiner Salze eingesetzt, verwendet man in der Regel Alkali- oder Erdalkalimetallsalze oder Ammoniumsalze, d.h. Salze mit Ammoniak oder organischen Aminen wie  
45

Triethanolamin, Diethanolamin oder Triethylamin. Bevorzugt werden die Erdalkalimetallsalze und insbesondere die Calciumsalze.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Trocknungshilfsmittel erfolgt in der Regel durch Kondensation von Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd unter sauren, insbesondere schwefelsauren Reaktionsbedingungen. Dabei kann die Naphthalinsulfonsäure vorgelegt oder in situ durch Sulfonierung nach bekannten Methoden (vgl. J. March, Advanced Organic Chemistry, 3<sup>rd</sup> ed, John Wiley, New York 1985, S. 473 ff. und dort zitierte Literatur) hergestellt werden. Vorzugsweise wird Naphthalinsulfonsäure in situ durch Sulfonierung mit Schwefelsäure, vorzugsweise konzentrierte Schwefelsäure, hergestellt. Die Kondensation erfolgt durch Umsetzung von Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd unter sauren Reaktionsbedingungen, vorzugsweise unter schwefelsauren Reaktionsbedingungen, insbesondere in konzentrierter Schwefelsäure. Wird die Naphthalinsäure in situ hergestellt, leitet man die Kondensation durch Zugabe von Formaldehyd zum schwefelsauren Reaktionsgemisch ein. Das molare Verhältnis Formaldehyd:Naphthalinsulfonsäure liegt im Bereich von 1:1 bis 1:2, vorzugsweise im Bereich von 1:1,3 bis 1:1,7. Vorzugsweise wird Formaldehyd als wäßrige Lösung zugegeben. Um das gewünschte Molekulargewicht einzustellen, wird die Kondensationsreaktion in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 90 bis 110°C, vorzugsweise bei etwa 100°C durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt in der Regel 3 bis 8 h, vorzugsweise 4 bis 6 h. Werden die Salze als Trocknungshilfsmittel gewünscht, wird im Anschluß an die Kondensation eine Neutralisation mit einem geeigneten basischen Metallsalz oder einem Amin durchgeführt, wobei sowohl Metallsalz oder Amin vorzugsweise als wäßrige Lösung oder Dispersion verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polymerisatpulvers durch Trocknung einer wäßrigen Polymerisatdispersion, wobei man als Trocknungshilfsmittel mindestens ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt der oben beschriebenen Art oder ein Salz davon verwendet. Bei alkalisch eingestellten Polymerisatdispersionen kommen die Kondensationsprodukte als Salz, bei sauer eingestellten Polymerisaten in der Säureform zur Anwendung.

Die zur Anwendung kommende Menge an Trocknungshilfsmitteln beträgt vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymerisates der Dispersion, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%.

Besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Verbindungen zur Trocknung von Polymerisatdispersionen, bei denen das Polymerisat eine Glasübergangstemperatur (DSC, midpoint temperature, ASTM D 3418-82)  $\leq 65^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $\leq 50^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $\leq 25^{\circ}\text{C}$  und ganz besonders bevorzugt  $\leq 0^{\circ}\text{C}$  aufweist. Im allgemeinen ist die Glasübergangstemperatur der Polymerisate  $\geq -60^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $\geq -40^{\circ}\text{C}$  und insbesondere  $\geq -20^{\circ}\text{C}$ .

Dabei ist es oft hilfreich, die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des dispergierten Polymerisats abzuschätzen. Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), S. 17, 18) gilt für die Glasübergangstemperatur von Mischpolymerisaten bei großen Molmassen in guter Näherung

15

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

wobei  $X^1, X^2, \dots, X^n$  die Massenbrüche 1, 2,  $\dots$ , n und  $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$  die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2,  $\dots$ , n aufgebauten Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Letztere sind z.B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) S. 169 oder aus J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3<sup>rd</sup> ed., J. Wiley, New York 1989 bekannt.

25

Vorzugsweise handelt es sich um Polymerisate, die aufgebaut sind aus:

- (a) 80 bis 100 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt ist unter vinylaromatischen Verbindungen, Estern aus  $\alpha, \beta$ -monoethylenisch ungesättigten  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -Carbonsäuren und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkanolen, vorzugsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkanolen, Vinyl- und Allylestern von  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Carbonsäuren und Butadien, und
- (b) 0 bis 20 Gew.-% wenigstens eines sonstigen Monomers, das wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweist.

30

35

Hierbei beziehen sich die Ausdrücke  $\text{C}_n$ - $\text{C}_m$  auf die im Rahmen der Erfindung mögliche Anzahl der Kohlenstoffe einer jeweiligen Verbindungsklasse. Alkylgruppen können linear oder verzweigt sein.  $\text{C}_n$ - $\text{C}_m$ -Alkylaryl steht für Arylgruppen die einen  $\text{C}_n$ - $\text{C}_m$ -Alkylrest tragen.

40

Beispiele für vinylaromatische Verbindungen sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol oder Vinyltoluole, wie o-Vinyltoluol.

45

Bei den Estern von  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren handelt es sich insbesondere um Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure. Beispiele für solche Ester sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat,

5 n-Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat oder Dodecyl(meth)acrylat, Dimethylmaleinat, Di-n-butylmaleinat, oder Di-n-butylfumarat.

10 Brauchbare Vinyl- und Alkylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinylaurat und Vinylstearat sowie die entsprechenden Allylester.

Besonders bevorzugte Monomere (a) sind n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Butadien und Styrol.

Bei den Monomeren (b) handelt es sich vorzugsweise um Monomere (b'), die eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen. Hierzu zählen  
20 die oben genannten  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten  $C_3$ - $C_6$ -Carbonsäuren, deren Amide, Mono- oder Dialkylamide, N-Alkylolamide und Hydroxyalkylester sowie die Nitrile  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren. Brauchbar sind auch die N-Vinylderivate von cyclischen Lactamen und die Mono- oder Dialkylaminoalkylamide der er-  
25 wählten  $C_3$ - $C_6$ -Carbonsäuren und deren Quaternisierungsprodukte.

Besonders bevorzugte Monomere (b') sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Hydroxy-  
30 ethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, quarternisiertes Vinylimidazol, N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide, Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylate und Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylamide.  
35

Die Polymerisate können als Monomere (b) auch weitere Monomere (b'') enthalten, die den aus den Polymerisaten erhältlichen Polymerfilmen eine höhere Festigkeit verleihen. Solche Monomere (b'')  
40 umfassen Verbindungen, die wenigstens zwei nicht konjugierte, ethylenische Doppelbindungen enthalten. Hierzu zählen die Diester von Dihydroxy-Verbindungen mit  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butylen- und 1,4-Butylenglykoldi(meth)acrylat und 2,2-Dimethylpropylenglykoldi(meth)acrylat,  
45 die Vinyl- und Allylester von Dicarbonsäuren, wie Divinyl- und Diallylmalolat, Divinyl- und Diallylfumarat, Divinyl- und Dial-



lylphthalat, ferner Divinylbenzol, Cyclopentadienylacrylat und -methacrylat, Cyclohexenylacrylat und -methacrylat, Tricyclodece-nylacrylat und -methacrylat, N,N'-Divinylimidazolin-2-on und Triallylcyanurat. Derartige Verbindungen werden im Regelfall in 5 Mengen bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, eingesetzt.

Weitere Beispiele für Monomere (b'') sind Monomere mit Siloxan-gruppen wie Vinyltrialkoxisilane, z. B. Vinyltrimethoxisilan, Al-10 kylvinyltrialkoxisilane, z. B. Methylvinyltrialkoxisilan, oder (Meth)acryloxyalkyltrialkoxisilane, z. B. (Meth)acryloxypropyl-trimethoxysilan und (Meth)acryloxypropyltriethoxysilan. Diese Si-loxanmonomere können in Mengen von bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, 15 eingesetzt werden.

Bevorzugte Polymerisatdispersionen sind weiterhin solche, bei denen der gewichtsmittlere Durchmesser  $d_w$  der dispergierten Polymerisatpartikel  $\geq 100$  nm und besonders bevorzugt  $\geq 300$  nm ist. 20 Üblicherweise beträgt  $d_w \leq 2000$  nm. Es ist ferner günstig, wenn die Durchmesser der dispergierten Polymerisatpartikel über einen breiten Durchmesserbereich verteilt sind.

Der  $d_w$ -Wert der Teilchengröße wird wie üblich definiert als das 25 Gewichtsmittel der Teilchengröße, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972) Seiten 782 bis 796, bestimmt wird. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. 30 Hieraus läßt sich entnehmen, wieviele Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder unter einer bestimmten Größe haben.

Ein geeignetes Maß zur Charakterisierung der Breite der Durchmesser- 35 serverteilung ist der Quotient  $Q = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ , wobei  $d_m$  der Durchmesser ist, der von m Gew.-% der dispergierten Polymerisatpartikel nicht überschritten wird. Vorzugsweise beträgt Q 0,5 bis 1,5. Die Herstellung von Polymerisatdispersionen mit einer derartigen Teilchenverteilungsbreite ist dem Fachmann bekannt, z.B. 40 aus der DE-A-43 07 683.

Das Verhältnis von gewichtsmittlerem Molekulargewicht  $M_w$  zu zahlenmittlerem Molekulargewicht  $M_n$  der Polymerisate kann 1 bis 30 bzw. 1 bis 20 oder 1 bis 8 betragen. Das Molekulargewicht kann 45 somit im wesentlichen einheitlich oder über eine gewisse Breite verteilt sein.

Die Herstellung der zu trocknenden Polymerisatdispersionen ist bekannt. Im allgemeinen erfolgt sie durch radikalische Polymerisation, die vorzugsweise in polaren Lösungsmitteln, insbesondere in Wasser durchgeführt wird. Zur Einstellung des gewünschten Molekulargewichtes können das Molekulargewicht regelnde Substanzen mitverwendet werden. Geeignete Molekulargewichtsregler sind z.B. Verbindungen, die eine Thiolgruppe und/oder eine Silangruppe aufweisen (z.B. t-Dodecyl-, n-Dodecylmercaptan oder Mercapto-propyltrimethoxysilan), Allylalkohole oder Aldehyde, wie Form-  
10 aldehyd, Acetaldehyd etc.

Geeignete Starter sind z.B. anorganische Peroxide, wie Natriumperoxodisulfat oder Azoverbindungen. Die Polymerisation kann je nach Monomerenzusammensetzung als Lösungs- oder Emulsionspolymerisation erfolgen.  
15

Falls die Polymerisatdispersion durch Emulsionspolymerisation hergestellt wird, erfolgt dies in üblicher Weise. Im allgemeinen verwendet man ein Schutzkolloid, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder Cellulosederivate oder anionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren, wie ethoxylierte Mono-, Di- oder Trialkylphenole, ethoxylierte Fettalkohole und Alkali- oder Ammoniumsalze von C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylsulfaten, Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanole, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfonsäuren, C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylarylsulfonsäuren und sulfonierten Alkyldiphenylethern. Die Polymerisationstemperatur liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 120°C, insbesondere 70 bis 100°C.  
20  
25

Zur Einstellung der Polymerteilchengröße und ihrer Verteilung kann man die Emulsionspolymerisation in Anwesenheit eines Saatlatex durchführen. Der Saatlatex kann separat oder in situ hergestellt werden. Verfahren hierzu sind aus dem Stand der Technik bekannt (siehe EP-A 567 811, EPA 567 812, EP-A 567 819, EP-B 40 419, EP-A 129 699, DE-A 31 47 008, DE-A 42 13 967 und DE-A 42 13 968 auf deren Inhalt in vollem Umfang Bezug genommen wird). In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Polymerisatdispersionen in Abwesenheit eines Saatlatex hergestellt. In diesem Fall kann man die Teilchengröße durch oberflächenaktive Verbindungen, wie Schutzkolloide oder Emulgatoren, einstellen.  
30  
35  
40

Bei der Dispersion kann es sich um eine Primärdispersion handeln, d.h. um eine Polymerisatdispersion, die nach der Methode der radikalischen, wäßrigen Emulsionspolymerisation unmittelbar erhalten wurde. Es kann sich auch um eine Sekundärdispersion han-  
45

deln, d.h. ein durch Lösungspolymerisation erhaltenes Polymerisat wird nachträglich in eine wäßrige Polymerdispersion überführt.

Die Trocknung der Polymerisatdispersion kann in üblicher Weise  
5 erfolgen, beispielsweise durch Gefriertrocknung oder vorzugsweise durch Sprühtrocknung. Bei einer Sprühtrocknung wird so vorgegan-  
gen, daß die Eingangstemperatur des Warmluftstroms im Bereich von  
100 bis 200°C, vorzugsweise 120 bis 160°C und die Ausgangstempere-  
tur des Warmluftstroms im Bereich von 30 bis 90°C, vorzugsweise 60  
10 bis 80°C, liegt. Das Versprühen der wäßrigen Polymerisatdispersion  
im Warmluftstrom kann beispielsweise mittels Ein- oder Mehrstoff-  
düsen oder über eine rotierende Scheibe erfolgen. Die Abscheidung  
der Polymerisatpulver erfolgt normalerweise unter Verwendung von  
Zyklonen oder Filterabscheidern. Die versprühte wäßrige Polymeri-  
15 satdispersion und der Warmluftstrom werden vorzugsweise parallel  
geführt.

Die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Naphthalinsulfon-  
säure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte können der zu trocknenden  
20 Dispersion als wäßrige Lösung oder als Feststoff vor dem Trocknen  
zugemischt werden. Handelt es sich um eine Primärdispersion, kann  
das Trocknungshilfsmittel vor, während und/oder nach der Emul-  
sionspolymerisation zugegeben werden.

25 Neben den erfindungsgemäßen Trocknungshilfsmitteln können zusätz-  
lich auch bekannte Trocknungshilfsmittel, wie Polyvinylalkohol,  
Polyvinylpyrrolidon, Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate,  
Homopolymerisate der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure etc.,  
mitverwendet werden. Auch Antibackmittel, wie hochdisperse Kie-  
30 selsäure, die üblicherweise für die Trocknung von wäßrigen Poly-  
merisatdispersionen verwendet werden, können eingesetzt werden,  
um ein Zusammenbacken des Polymerisatpulvers bei der Lagerung zu  
verhindern. Bei einer Sprühtrocknung werden die Antibackmittel in  
der Regel separat zugegeben.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die erfindungsge-  
mäß erhältlichen Polymerisatpulver. Sie eignen sich als Bindemit-  
tel in hydraulisch abbindenden Massen, Anstrichstoffen, Lacken,  
Klebstoffen, Beschichtungsmassen (insbesondere für Papier) und  
40 Kunstharzputzen, wie sie in der EP-A-629 650 beschrieben sind.

In besonderer Weise eignen sich die erfindungsgemäß erhältlichen  
Polymerisatpulver zur Modifikation von mineralischen Bindebau-  
stoffen (mörtelartige Zubereitungen), die ein mineralisches  
45 Bindemittel enthalten, das aus 70 bis 100 Gew.-% Zement und 0 bis  
30 Gew.-% Gips besteht. Die erfindungsgemäße Wirkung ist dabei  
von der Zementart im wesentlichen unabhängig. Je nach Vorhaben

können also Hochofenzement, Ölschieferzement, Portlandzement, hydrophobierter Portlandzement, Schnellzement, Quellzement oder Tonerdezement verwendet werden, wobei sich die Verwendung von Portlandzement als besonders günstig erweist. Bezüglich weiterer 5 Angaben sei auf die DE-A 19623413.3 verwiesen.

In typischer Weise enthalten die Trockenzusammensetzungen mineralischer Bindebaustoffe, bezogen auf die Menge an mineralischem Bindemittel, 0,1 bis 20 Gew.-% modifizierendes Polymerisatpulver.

10

Zur Verbesserung ihrer Verarbeitungseigenschaften setzt man den mineralischen Bindebaustoffen vielfach Cellulosederivate und Microsilica zu. Erste wirken üblicherweise verdickend und letztere bilden normalerweise Thixotropierungsmittel, die die Fließfähigkeit des wäßrigen Mörtels vor seiner Verfestigung im aufgebracht 15 Ruhestand zusätzlich erniedrigen. Calciumcarbonat und Quarzsand bilden in der Regel die übrigen Zuschläge. Durch Zusatz von Entschäumern (unter dem Aspekt "Trockenmörtel" vorzugsweise in Pulverform) kann im verfestigten Zustand ein praxisgerechter 20 Luftporengehalt (5 bis 20 Vol.-%) des verfestigten zementösen Mörtel erreicht werden.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Polymerisatpulver eignen sich z.B. zur Modifizierung von zementösen Reparatur- oder Armierungsmörteln. Hierbei weisen übliche Armierungsmörtel zur Steigerung 25 ihrer Reißüberbrückungsfähigkeit noch natürliche oder synthetische Fasern aus Materialien wie z.B. Dralon (Länge z.B. 1 bis 10 mm, längenbezogene Masse z.B. 3 bis 10 dtex) auf.

Bei höchsten Reißüberbrückungsanforderungen wird man dem zementösen Armierungsmörtel, bezogen auf enthaltenen Zement, 9 bis 20, bei geringeren Reißüberbrückungsanforderungen 4 bis 9 Gew.-% modifizierendes Polymerisatpulver zusetzen. Lediglich bei besonders geringen Reißüberbrückungsanforderungen wird sich die zugesetzte 35 Menge an modifizierendem Polymerisatpulver, in entsprechender Weise bezogen, auf 0,1 bis 4 Gew.-% beschränken.

Typische Armierungsmörtel bestehen als mineralische Bindebaustofftrockenzubereitung aus

40

20 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% mineralischem Bindemittel (vorzugsweise ausschließlich Zement)

0,1 bis 20 häufig 0,1 bis 10 Gew.-% erfindungsgemäß erhältlichem, modifizierendem Polymerisatpulver, 45

bis zu 25 Gew.-% an sich üblichen Hilfsmitteln (z.B. Entschäumer oder Verdicker) und als Restmenge Zuschlägen wie z.B. Sand, Füllstoffe (z.B.  $\text{CaCO}_3$ ), Pigmente (z.B.  $\text{TiO}_2$ ) natürliche und/oder synthetische Fasern.

5

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie einzuschränken.

#### Beispiele

10

#### 1. Herstellung der Dispersionen

##### 1.1 Dispersion D1

Ein Gemisch aus

15

150 g Wasser

5,6 g einer 20 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad 25),

20

0,48 g einer 35 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Na-Salzes eines sulfatierten und ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad 25),

3,9 g einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Ameisensäure-Lösung,

1,7 g Natriumhydrogencarbonat und

3,4 g einer 20 Gew.-%igen wäßrigen Polyacrylamid-Lösung

25

wurde auf 90°C erhitzt. Anschließend wurden zu diesem Gemisch zeitgleich beginnend und unter Aufrechterhaltung der Innentemperatur von 90°C in 2 h 742,8 g einer wäßrigen Monomeremulsion, bestehend aus

30

403,2 g n-Butylacrylat,

140,0 g Styrol,

11,2 g Acrylamid,

5,6 g Methacrylamid,

35

8,4 g einer 20 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad 25),

11,5 g einer 35 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Na-Salzes eines sulfatierten und ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad 25) und

40

162,9 Wasser

45

und in 2,5 h eine Lösung von 3,3 g Natriumperoxodisulfat in 90 g Wasser kontinuierlich zugetropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 120 min bei 90°C gerührt und auf 60°C abgekühlt. Nach Zugabe einer Lösung von 1,1 g t-Butylhydroperoxid in 5,5 g Wasser wurde bei dieser Temperatur innerhalb von 1 h eine Lösung von 0,6 g Natriumhydroxymethansulfinat in 15 g

Wasser zugegeben und 0,5 h nachgerührt. Nach 15 min kühlte man auf Raumtemperatur ab und neutralisierte mit 4 ml einer 20 Gew.-%igen, wäßrigen Calciumhydroxid-Aufschlammung. Nach Filtration wurde eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 55,3%, einer Lichtdurchlässigkeit einer 0,01 Gew.-%igen Dispersion bei 20°C und einer Schichtdicke von 2,5 cm ("LD-Wert") von 8% und einem pH-Wert von 8,7 erhalten. Die Glas-temperatur (DSC-midpoint) des Polymerisats betrug -15°C.

#### 10 1.2 Dispersion D2

Es wurde wie bei Dispersion D1 verfahren, jedoch bestand der Monomerenemulsionszulauf aus

291,2 g n-Butylacrylat,  
252,0 g Styrol,  
11,2 g Acrylamid,  
5,6 g Methacrylamid,  
8,4 g einer 20 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad 25),  
11,5 g einer 35 Gew.-%igen wäßrigen Lösung eines Na-Salzes eines sulfatierten und ethoxylierten p-Isooctylphenols (EO-Grad 25) und  
162,9 g Wasser

und es wurde anstelle von 4 ml einer 20 Gew.-%igen wäßrigen Calciumhydroxid-Aufschlammung mit 3,5 g einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Ammoniak-Lösung neutralisiert. Nach Filtration wurde eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 55,4%, einer Lichtdurchlässigkeit einer 0,01 Gew.-%igen Dispersion bei 20°C und einer Schichtdicke von 2,5 cm ("LD-Wert") von 9% und einem pH-Wert von 7,3 erhalten. Die Glas-temperatur (DSC-midpoint, s.o.) des Polymerisats betrug +15°C.

#### 35 1.3 Dispersion D3

In einem Polymerisationsgefäß wurde eine Mischung aus

500 g Wasser  
2,5 g Natriumacetat  
2,5 g Butanol und  
10 g einer ethoxylierten Cellulose (Natrosol® 250 GR)

auf die Polymerisationstemperatur von 80°C erwärmt. Dann wurden auf einmal zunächst 150 g Zulauf I und danach 10 g Zulauf II in das Polymerisationsgefäß eingetragen und 20 min bei 80°C polymerisiert. Anschließend wurde zeitgleich beginnend

5 die Restmenge von Zulauf I (innerhalb von 3 h) und die Restmenge von Zulauf II (innerhalb von 3,5 h) unter Aufrechterhaltung der 80°C, kontinuierlich zudosiert. Danach wurde noch 1 h bei 80°C gerührt und schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt.

10 Der Feststoffgehalt der resultierenden wäßrigen Polymerdispersion betrug 50,2 Gew.-%. Ihr pH-Wert lag bei 4 und der LD-Wert (25°C) betrug 20% (0,01 gew.-%ige Verdünnung). Das dispergierte Polymerisat wies eine Glasübergangstemperatur (DSC-midpoint) von -2°C auf.

15 Zulauf I: 600 g Vinylpropionat  
200 g tert.-Butylacrylat  
200 g n-Butylacrylat  
160 g eines Gemisches aus 150 g Emulgatorlösung (20 gew.-%ige wäßrige Lösung von ethoxyliertem p-Isooctylphenol mit einem EO-Grad von 25) und 10 g eines Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid (molares Verhältnis EO:PO = 0,7 und  
20 relatives zahlenmittleres Molekulargewicht = 3200) und  
343 g Wasser  
Zulauf II: 5 g Natriumperoxidsulfat in  
100 g Wasser.

#### 25 1.4. Dispersion D4

In einem Polymerisationsgefäß wurde eine Lösung aus  
6000 g Wasser und  
17 g einer 45 gew.-%igen wäßrigen Lösung der Dowfax 2A1 entsprechenden grenzflächenaktiven Substanz  
30 auf die Polymerisationstemperatur von 80°C erwärmt. Anschließend wurden nacheinander auf einmal 1087 g Zulauf I und 108 g Zulauf II ins Polymerisationsgefäß gegeben und 30 min bei 80°C polymerisiert. Anschließend wurden unter Aufrechterhaltung der Polymerisationstemperatur die Restmengen der Zuläufe  
35 I und II zeitgleich beginnend während 3,5 h kontinuierlich zugeführt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 4 h bei 80°C sich selbst überlassen. Abschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 420 g einer 25 gew.-%igen wäßrigen  
40 Natriumhydroxidlösung neutralisiert.

Der Feststoffgehalt der resultierenden wäßrigen Polymerisationsdispersion betrug 50,9 %. Ihr pH-Wert lag bei 8 und der LD-Wert (25°C) betrug 46% (0,01 gew.-%ige Verdünnung). Das dispergierte Polymerisat wies eine Glasübergangstemperatur (DSC-midpoint) von 60°C auf.

45

## Zulauf I:

12150 g Styrol

2250 g Butadien

450 g einer 50%igen wäßrigen Lösung von Acrylamid

5 375 g Acrylsäure

120 g tert.-Dodecylmercaptan

117 g einer 45 gew.-%igen wäßrigen Lösung der Dowfax 2A1 entsprechenden grenzflächenaktiven Substanz

250 g einer 15 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes  
10 des Schwefelsäurehalbesters von Laurylalkohol und  
6033 g Wasser.

Zulauf II: 150 g Natriumperoxidsulfat und

200 g Wasser.

## 15 2. Herstellung der Sprühhilfsmittel

## 2.1 Sprühhilfsmittel S1

20 1,20 kg Naphthalin wurden bei 85°C vorgelegt und unter Kühlen mit 1,18 kg konzentrierter Schwefelsäure derart versetzt, daß die Innentemperatur stets unter 150°C lag. Nach beendeter Zugabe ließ man 5 h bei 140 bis 150°C Innentemperatur nachreagieren. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50°C abgekühlt und unter Einhaltung einer Innentemperatur von 50 bis 55°C portionsweise mit 0,80 kg einer 30 Gew.-%igen wäßrigen Formaldehydlösung versetzt. Nach beendeter Zugabe gab man sofort  
25 0,70 kg vollentsalztes Wasser hinzu, heizte auf 100°C auf und ließ 5 h bei dieser Temperatur weiterreagieren. Dann kühlte man auf 65°C ab und gab 0,80 kg einer 35 Gew.-%igen Calciumhydroxid-Aufschlämmung in vollentsalztem Wasser hinzu. Man  
30 filtrierte über ein 200-µm-Sieb ab und erhielt 2,1 kg einer wäßrigen Lösung S1 mit einem Feststoffgehalt von 35 Gew.-% und einem pH-Wert von 8,0.

## 35 2.2 Sprühhilfsmittel SV2 (Vergleichs-Sprühhilfsmittel)

Es wurde wie bei S1 verfahren, jedoch betrug die Kondensationszeit bei 100°C nach Zugabe der wäßrigen Formaldehyd-Lösung jetzt 8 h. Man erhielt 2,0 kg einer wäßrigen Lösung  
40 SV2 mit einem Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,9.

## 2.3 Sprühhilfsmittel S3

45 Es wurde wie bei S1 verfahren, jedoch erfolgte die Neutralisation statt mit Calciumhydroxid-Schlämme jetzt mit 3,0 kg einer 5 Gew.-%igen Natronlauge. Man erhielt 6,7 kg einer wäß-



rigen Lösung S3 mit einem Feststoffgehalt von 32 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,9.

#### 2.4 Sprühhilfsmittel S4

5

Die wäßrige Lösung S3 wurde mit konzentrierter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 1,5 eingestellt und mit 500 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 5 kg vollentsalztem Wasser, das mit 20 Gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 9,0 eingestellt worden war, extrahiert. Die vereinigte wäßrige Phase besaß einen Feststoffgehalt von 31% und einen pH-Wert von 7,8.

Die Sprühhilfsmittel wurden hinsichtlich ihrer Molekulargewichte mittels Gelpermeationschromatographie charakterisiert. Die Diskriminierung erfolgte an 3 nacheinander geschalteten Säulen (l = 300 mm, d = 8 mm), die mit einem 10 µ-Filter ausgerüstet und die mit Polymeren definierter Porosität beschickt waren (HEMA BIO der Firma Polymer Standards Service GmbH, Mainz mit 40, 100 und 1000 Å). Als mobile Phase diente eine Mischung aus 60 Gew.-% einer 0,1 M Lösung von Natriumnitrat, 30 Gew.-% Tetrahydrofuran (p.A.) und 10 Gew.-% Acetonitril (p.a.). Als interner Standard für die Flußkorrektur wurde 1% Aceton zugesetzt. Die Proben wurden mit entionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 0,5 Gew.-% verdünnt und bei einem Fluß von 1,50 ml/min und einer Temperatur von 60°C chromatographiert. Die Detektion erfolgte UV-spektrometrisch bei einer Wellenlänge von 254 nm. Zur Kalibrierung wurden Polystyrolsulfonate (Na-Salz M = 1370 - 1010000 Dalton) sowie Naphthalinmono-, -di- und -trisulfonsäure-Natriumsalze verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

35	Trocknungs- hilfs- mittel	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	m > 10000 g/mol [Gew.-%] <sup>2</sup>	Napht- halsul- fonsäure <sup>3</sup> [Gew.-%]	Konden- sat [Gew.-%]
	S1	900	6.800	7,6	18	13	79
	SV2 <sup>1</sup>	2.200	30.000	13,6	50	12	88
40	S3	800	6.500	8,1	16	21	79
	S4	800	6.500	8,1	16	21	79

<sup>1</sup> Vergleichstrocknungsmittel

<sup>2</sup> Anteil an Kondensaten mit Molmassen oberhalb 10.000 g/mol

<sup>3</sup> Anteil an nicht umgesetzter Naphthalinsulfonsäure

45

3. Herstellung der erfindungsgemäßen und der Vergleichspolymerisatpulver:

5 Für die Herstellung der trockenen Polymerisatpulver wurden die Polymerisat-Dispersionen auf einen Feststoffgehalt von 40%, die Sprühhilfsmittel auf einen Feststoffgehalt von 20% verdünnt. Dann gab man rasch und unter kräftigem Rühren die Dispersion zum Sprühhilfsmittel und stellte gegebenenfalls mit vollentsalztem Wasser einen Feststoffgehalt der Mischung  
10 von 35% ein. Die Sprühtrocknung erfolgte in einem Minor-Labortrockner der Fa. GEA Wiegand GmbH (Geschäftsbereich Niro) mit Scheiben- oder Zweistoffdüsenzerstäubung bei einer Turm-Eingangstemperatur von 130°C und einer Turm-Ausgangstemperatur von 60°C (Leistung: ca. 2 kg Sprühspeise/h). Als Anti-Blockmittel wurden gleichzeitig mit der Sprühspeise ca. 2,0 -  
15 3,0 Gew.-% (bezogen auf feste Polymerisat-Mischung) einer feinteiligen Kieselsäure in die Trocknungskammer zudosiert. Mengenverhältnisse, die Trocknungsbedingungen sowie deren Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

20 Die Redispergierbarkeit der Polymerisatpulver wurde wie nachfolgend beschrieben untersucht:

25 In eine Glasflasche werden 90 g vollentsalztes Wasser eingewogen und 10 g Pulver zugegeben. Die Mischung wird mit einem Ultra-Turrax 1 min bei 9500 U/min gerührt und in einen Meßzylinder gefüllt. Der mit einem Kunststoffstopfen verschlossene Meßzylinder wird unbewegt 72 h gelagert. Die Redisper-  
30 sion wird anschließend gut geschüttelt und über ein 72-µm-Sieb filtriert. Das Sieb wird 12 h bei 80°C im Trockenschrank gelagert und der prozentuale Anteil des trockenen Koagulats an der eingewogenen Pulvermenge (10g) bestimmt.

35

40

45

Tabelle 2: Ergebnisse der Sprühtrocknung

5	Pulver	Disper- sion	Sprühhilfs- mittel <sup>a)</sup>	Wandbelag	Pulver- ausbeute	Koagulat <sup>b),c)</sup>
	P1	D1	10 Tl S1	gering	88%	0,1%
	P2	D2	10 Tl S1	"	93%	0,4%
	P3	D3	10 Tl S1	"	90%	0,6%
10	P4	D4	10 Tl S1	"	80%	0,3%
	P5	D2	7,5 Tl S1 5 Tl PVA <sup>d)</sup>	"	79%	0,3%
	PV6	D2	10 Tl SV2	wattig	70%	32,9%

15 a) als Feststoff, bezogen auf 100 Tl festes Polymerisat

b) bei Feststoffgehalt 10% nach 72 h

c) über ein 72 µm Sieb abfiltriertes Koagulat, getrocknet bei 80°C über Nacht im Vergleich zu redispergierter Pulvermenge

d) PVA = Polyvinylalkohol der Fa. Hoechst AG mit einem Verseifungsgrad von  $87,7 \pm 1,0$  mol% und einer Viskosität nach DIN 53015 eine 4 Gew.-%ige Lösung in Wasser bei 20°C von  $4,0 \pm 0,5$  mPa·s

135/hz

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verwendung von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensa-  
5 tionsprodukten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n < 1.500$  Dalton oder deren Salzen als Hilfsmittel bei der Trocknung wäßriger Polymerisatdispersionen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Naphthalinsulfonsäure-  
10 Formaldehyd-Kondensationsprodukte ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 700 bis 1250 Dalton und eine Verteilung  $M_w/M_n$  im Bereich von 5 bis 15 aufweisen.
3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Anteil an Naph-  
15 thalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensaten mit Molmassen oberhalb 10.000 Dalton weniger als 25 Gew.-% an der Gesamtmenge des Kondensationsprodukts ausmacht.
4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Naph-  
20 thalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte in Form ihrer Alkali- oder Erdalkalimetallsalze oder der Ammoniumsalze eingesetzt werden.
5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Poly-  
25 merisat der Dispersion eine Glasktemperatur unterhalb 65°C aufweist.
6. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Poly-  
merisat aufgebaut ist  
30 a) 80 bis 100 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt ist unter vinylaromatischen Verbindungen, Estern  $\alpha, \beta$ -ungesättigter  $C_3$ - $C_6$ -Carbonsäuren oder  $C_4$ - $C_8$ -Dicarbonsäuren mit  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkanolen, Vinyl oder Allylestern von  $C_1$ - $C_{12}$ -Carbonsäuren und Butadien sowie  
35 b) 0 bis 20 Gew.-% wenigstens eines weiteren Monomers, das wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Bindung aufweist.
7. Verwendung gemäß Anspruch 6, wobei das Monomer a) ausgewählt  
40 ist unter n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Butadien und Styrol.

8. Verwendung gemäß Anspruch 6 oder 7, wobei das Monomer b) ausgewählt ist unter (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Hydroxyethyl(meth)acrylat und/oder Hydroxypropyl(meth)acrylat.
9. Verfahren zur Trocknung von Polymerisatdispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trocknungshilfsmittel wenigstens eines der in den Ansprüchen 1 bis 4 definierten Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte verwendet.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, Trocknungshilfsmittel, bezogen auf das Polymerisat verwendet.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung des Polymerisats durch Sprühtrocknung erfolgt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Eingangstemperatur des Warmluftstroms 100 bis 200°C und die Ausgangstemperatur 60 bis 80°C beträgt.
13. Polymerisatpulver, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12.
14. Polymerisatpulver gemäß Anspruch 13, umfassend eine Polymerisatdispersion, wie sie durch einen der Ansprüche 5 bis 8 definiert wird.
15. Polymerisatpulver gemäß Anspruch 13 oder 14, umfassend ein Trocknungshilfsmittel, wie es durch die Ansprüche 1 bis 4 definiert wird.
16. Verwendung des Polymerisatpulvers nach Anspruch 14 oder 15 als Bindemittel in hydraulisch abbindenden Massen, Anstrichstoffen, Lacken, Klebstoffen, Beschichtungsmassen und Kunstharzputzen sowie zur Modifizierung von mineralischen Baustoffen.
17. Mineralische Bindebaustoffe, enthaltend ein Polymerisatpulver gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15.
18. Mineralische Bindebaustoffe nach Anspruch 17 in Form einer Trockenmörtelzubereitung, bestehend aus 20 bis 60 Gew.-% mineralischem Bindemittel,

## 20

0,1 bis 20 Gew.-% Polymerisatpulver gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15,

bis zu 25 Gew.-% üblichen Hilfsmitteln und

als Restmenge Zuschläge wie Sand, Füllstoffe, Pigmente, natürliche Fasern und/oder synthetische Fasern.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. l. onal Application No

PCT/EP 97/03930

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J3/12 C04B24/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J C04B C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 078 449 A (BASF AG) 11 May 1983 cited in the application see claims ---	1
A	DE 24 45 813 A (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF) 15 April 1976 cited in the application see claims 1,4,6 ---	1
A	EP 0 573 036 A (WACKER CHEMIE GMBH) 8 December 1993 see claim 1 see page 3, line 43 - line 46 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 1997

Date of mailing of the international search report

05/01/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/03930

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0078449 A	11-05-83	DE 3143070 A	11-05-83
		DE 3143071 A	11-05-83
		JP 1774355 C	14-07-93
		JP 4059324 B	22-09-92
		JP 58083062 A	18-05-83
<hr/>			
DE 2445813 A	15-04-76	NONE	
<hr/>			
EP 0573036 A	08-12-93	DE 4218493 A	09-12-93
		AT 138359 T	15-06-96
		CA 2097657 A	04-12-93
		DE 59302655 D	27-06-96
		ES 2087609 T	16-07-96
		JP 2063219 C	24-06-96
		JP 6087640 A	29-03-94
		JP 7076124 B	16-08-95
		NO 932020 A	06-12-93
		US 5498665 A	12-03-96
<hr/>			



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03930

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08J3/12 C04B24/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08J C04B C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 078 449 A (BASF AG) 11.Mai 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1
A	DE 24 45 813 A (SUEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF) 15.April 1976 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,4,6 ---	1
A	EP 0 573 036 A (WACKER CHEMIE GMBH) 8.Dezember 1993 siehe Anspruch 1 siehe Seite 3, Zeile 43 - Zeile 46 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17.Dezember 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/01/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Niaounakis, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03930

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0078449 A	11-05-83	DE 3143070 A	11-05-83
		DE 3143071 A	11-05-83
		JP 1774355 C	14-07-93
		JP 4059324 B	22-09-92
		JP 58083062 A	18-05-83
-----			
DE 2445813 A	15-04-76	KEINE	
-----			
EP 0573036 A	08-12-93	DE 4218493 A	09-12-93
		AT 138359 T	15-06-96
		CA 2097657 A	04-12-93
		DE 59302655 D	27-06-96
		ES 2087609 T	16-07-96
		JP 2063219 C	24-06-96
		JP 6087640 A	29-03-94
		JP 7076124 B	16-08-95
		NO 932020 A	06-12-93
		US 5498665 A	12-03-96
-----			