



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105102509 B

(45)授权公告日 2018.02.06

(21)申请号 201480017373.8

(22)申请日 2014.03.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105102509 A

(43)申请公布日 2015.11.25

(30)优先权数据
102013206267.2 2013.04.10 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/055902 2014.03.25

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/166727 DE 2014.10.16

(73)专利权人 瓦克化学股份公司
地址 德国慕尼黑

(72)发明人 S·基利亚特

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 过晓东 谭邦会

(51)Int.Cl.
G08J 3/12(2006.01)
B01D 1/18(2006.01)
G08F 6/12(2006.01)
G08L 27/06(2006.01)
G08L 29/04(2006.01)
G08L 31/04(2006.01)
F26B 3/12(2006.01)

(56)对比文件
WO 2013/017463 A1,2013.02.07,
DE 10321759 A1,2004.12.23,
DE 10241447 A1,2004.03.18,
US 2004/0145069 A1,2004.07.29,

审查员 陆挺峰

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

制备分散体粉末的方法

(57)摘要

本发明提供了一种制备分散体粉末的方法,所述方法通过利用喷嘴雾化干燥器中的干燥气体喷雾干燥一种或多种烯键式不饱和单体的聚合物的聚合物水分散体来实现,所述烯键式不饱和单体选自涵盖乙烯基酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、烯炔、二烯、乙烯基芳族化合物和乙烯基卤化物的组,所述方法的特征在于所述聚合物水分散体(进料)在被雾化前,在压力下被预热到100℃到200℃的温度并且在该温度下被雾化,所述压力被设定成聚合物分散体的水相在所选温度下不沸腾。

1. 一种制备分散体粉末的方法,所述方法通过利用喷嘴雾化干燥器中的干燥气体喷雾干燥一种或多种烯键式不饱和单体的聚合物的聚合物水分散体来进行,所述烯键式不饱和单体选自以下组中:乙烯基酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、烯烃、乙烯基芳族化合物和乙烯基卤化物,所述聚合物具有 -20°C 到 $+40^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g ,所述方法的特征在于,所述聚合物水分散体在被雾化前在压力下被预热到 100°C 到 200°C 的温度,并且在该温度下被雾化,所述压力设定成使得所述聚合物分散体的水相在所选温度下不沸腾。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在於,所述烯烃是二烯。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在於,所述聚合物水分散体在被雾化前,在压力下被预热到 100°C 到 150°C 的温度。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在於,所述聚合物水分散体在被雾化前,在压力下被预热到 110°C 到 140°C 的温度。

5. 根据权利要求1至4之一所述的方法,其特征在於,所述聚合物水分散体在喷嘴雾化干燥器中借助于一个或多个单流体喷嘴、或一个或多个双流体喷嘴、或一个或多个多流体喷嘴被雾化。

6. 根据权利要求1至4之一所述的方法,其特征在於,所述预热在压力下在将进料输送到喷嘴的泵的抽吸侧或压力侧上进行。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在於,所述预热在所述泵的抽吸侧上在至多20巴的绝对压力下进行。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在於,所述预热在所述泵的压力侧上在10巴至200巴的绝对压力下进行。

9. 根据权利要求1至4之一所述的方法,其特征在於,所述干燥气体被预热到 130°C 到 210°C 的进入温度。

10. 根据权利要求1至4之一所述的方法,其特征在於,进行喷雾干燥的聚合物水分散体中的聚合物选自以下组中:乙酸乙烯酯的均聚物、乙酸乙烯酯与乙烯的共聚物、乙酸乙烯酯与乙烯和一种或多种其它乙烯基酯的共聚物、乙酸乙烯酯与一种或多种其它乙烯基酯的共聚物、乙酸乙烯酯与乙烯和丙烯酸酯的共聚物、乙酸乙烯酯与乙烯和氯乙烯的共聚物、氯乙烯和乙烯和任选存在的一种或多种其它乙烯基酯的共聚物、苯乙烯与丙烯酸酯的共聚物、苯乙烯与1,3-丁二烯的共聚物,以上所述聚合物在每种情况下任选进一步含有基于所述聚合物的总重量0.1-10重量%的一种或在每种情况下两种或更多种呈共聚形式的辅助性单体,并且在每种情况下以重量%表示的数字合计达100重量%。

制备分散体粉末的方法

[0001] 本发明涉及通过在喷嘴雾化干燥器中喷雾干燥聚合物水分散体来制备分散体粉末的方法。

[0002] 分散体粉末是通过喷雾干燥相应的聚合物水分散体可获得的聚合物粉末。这里对在水中可再分散的分散体粉末与不具有此类性质的那些之间进行了区别。一般是通过在干燥助剂(通常为保护性胶体)和任选存在的抗粘连剂以及任选存在的其它添加剂存在下,将相应的聚合物水分散体干燥来获得水可再分散的聚合物粉末。一方面,所述保护性胶体部分防止聚合物粒子在干燥操作期间彼此不可逆地粘着,所述聚合物粒子被保护性胶体粒子包被。另一方面,在聚合物粉末分散于水中时会再次溶解的该保护性胶体基质具有在水再分散体中,聚合物粒子再次以原有分散体的粒度存在的作用(TIZ-Fachberichte,1985,第109(9)卷,698)。

[0003] 在分散体粉末不可再分散的情况下,可以在干燥阶段在不添加保护性胶体的情况下任选地进行。

[0004] 特别是在基于具有 $\leq 25^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g 的聚合物的分散体粉末在情况下,为了将粉末粘连的情况最小化,并且为了改善可倾倒性和流动性,可在分散体粉末制备期间将抗粘连剂(抗结块剂)添加到分散体粉末中。抗粘连剂可在干燥步骤期间或在干燥后添加。

[0005] 抗粘连剂(ABA)用于确保在喷雾干燥后获得的聚合物粉末(分散体粉末)的可倾倒性和储存稳定性。抗粘连剂是分散体粉末的一种组分,特别是在所述聚合物的部分的低玻璃化转变温度或严重的吸湿性意味着可预料到粉末粘连或干燥器壁上结块的情况时。用抗粘连剂将粒子表面粉化也具有由于减少的团聚而减少大颗粒部分的特定作用,并且这可能对于干燥操作以及还对于粉末的性质(例如,可倾倒性和储存稳定性)来说具有非常有利的结果。

[0006] 这些种类的分散体粉末是用于大量应用,包括用于涂覆材料和用于非常众多的衬底的胶粘材料。非水可再分散性的分散体粉末的应用的一个示例是其作用于微粒天然材料的粘结粉末(来自Wacker Chemie AG的Vinnex^R粉末)。

[0007] 水可再分散的分散体粉末常常与矿物粘结剂(来自Wacker Chemie AG的Vinnapas^R粉末)结合而在化学建筑产品中有广泛应用。这些产品的示例是建筑胶粘剂,尤其是瓷砖胶粘剂、抹灰(render)和灰浆组合物、油漆、填充化合物、流平化合物、隔热复合系统和接合灰浆。水可再分散的分散体粉末的优点特别在于以下可能性:任选地与矿物粘结剂如水泥一起在预制的、可储存的干燥混合物中使用它们,以及使这些混合物备用,直到在即将通过添加水使用它们之前。这些种类的干燥混合物比呈膏糊形式的体系更易运输(因为干燥混合物不含水分),且在储存的情形下对霜的不敏感性和对微生物侵染的耐受性的优点。

[0008] 分散体粉末是在已知的喷雾干燥器中产生的,可将喷雾干燥器分成喷嘴雾化干燥器和旋转雾化干燥器。在喷嘴雾化干燥器的情况下,通常位于干燥器顶端的聚合物分散体(进料(feed))借助于一个或多个单流体喷嘴(压力喷嘴)在压力下被雾化,或经由一个或多

个双流体喷嘴或一个或多个多流体喷嘴与增压空气一起被雾化。在旋转雾化干燥器的情况下，借助于例如呈雾化器盘、杯式雾化器或多孔中空圆筒形式的旋转雾化器进行雾化。

[0009] 一般的程序是在环境温度下向不预热的喷雾干燥器供应聚合物分散体，及利用热干燥气体将其干燥。通常，干燥气体的进入温度在100°C到200°C的范围内。该方法已在许多情况被描述，例如在DE 3101413 C2、DE 4406822 A1、DE 19752435 A1、EP 407889 A1、EP 1000113 B1、EP 1110978 B1、EP 1720933 B1、EP 2341084 A1、WO 01/83071 A1中。其原因是具有低于60°C的最低成膜温度(MFFT)的聚合物水分散体，即热塑性聚合物的水分散体的典型MFFT被认为在高温下非常敏感。具有低玻璃化转变温度 T_g 的乳液聚合物的分散体同样如此。出于这些原因，因此，EP 332067 A1建议将分散体与水一起喷射。

[0010] DE 10 2011 080 233 A1描述了一种制备分散体粉末的方法，其中将干燥气体预热到130°C到210°C的进入温度，以加速干燥。将待干燥的聚合物分散体预热到50°C到98°C的温度，并使用旋转雾化器将其喷射。Chemie Ingenieur Technik 2009, 81, 第6期, 699-716对温度不敏感性物质建议使用单流体喷嘴进行喷雾的闪蒸方法，该方法中待喷雾的悬浮液被加热到120°C到200°C的温度。

[0011] 本发明的目的是提供一种喷雾干燥聚合物水分散体的方法，所述方法使得能够改善干燥操作，而对经干燥的聚合物粉末(分散体粉末)无任何有害作用。

[0012] 本发明提供了一种制备分散体粉末的方法，其通过利用喷嘴雾化干燥器中的干燥气体喷雾干燥一种或多种烯键式不饱和单体的聚合物的聚合物水分散体来实现，该烯键式不饱和单体选自以下组中：乙烯基酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、烯烃、二烯、乙烯基芳族化合物和乙烯基卤化物，所述方法的特征在于，所述聚合物水分散体(进料)在被雾化前在压力下被预热到100°C到200°C的温度，并且在该温度下被雾化，所述压力设定成使所述聚合物分散体(进料)的水相在所选温度下不沸腾。

[0013] 引入用于分散体粉末的基础聚合物，用于以其聚合物水分散体的形式进行喷雾干燥。用于分散体粉末(聚合物粉末)的合适的基础聚合物是一种或多种选自涵盖以下的组的烯键式不饱和单体的聚合物：具有1至15个C原子的羧酸的乙烯基酯；羧酸与具有1至15个C原子的无支链醇或支链醇的甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯；烯烃；二烯；乙烯基芳族化合物和乙烯基卤化物。

[0014] 优选的乙烯基酯是乙酸乙烯酯、丙酸乙烯基酯、丁酸乙烯基酯、2-乙基己酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯、乙酸1-甲基乙烯基酯、新戊酸乙烯基酯和具有5到13个C原子的 α -支链单羧酸的乙烯基酯，例如VeoVa9^R或VeoVa10^R(Momentive公司的商品名)。特别优选乙酸乙烯酯。

[0015] 优选的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯是具有1至15个C原子的无支链醇或支链醇的酯，如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸降冰片基酯。特别优选丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸2-乙基己酯。

[0016] 优选的烯烃或二烯是乙烯、丙烯和1,3-丁二烯。优选的乙烯基芳族化合物是苯乙烯和乙烯基甲苯。优选的乙烯基卤化物是氯乙烯。

[0017] 任选地另外可以使基于基础聚合物的总重量0.1-10重量%的一种或在每种情况下的两种或更多种辅助性单体共聚。辅助性单体的示例是烯键式不饱和单羧酸和二羧酸；

烯键式不饱和羧酰胺；烯键式不饱和磺酸和它们的盐；预交联共聚单体，如多烯键式不饱和共聚单体；后交联共聚单体，如N-羟甲基丙烯酰胺、环氧化物官能的共聚单体、硅官能的共聚单体。

[0018] 合适均聚物和共聚物的示例是乙酸乙烯酯均聚物、乙酸乙烯酯与乙烯的共聚物、乙酸乙烯酯与乙烯和一种或多种其它乙烯基酯的共聚物、乙酸乙烯酯与一种或多种其它乙烯基酯的共聚物、乙酸乙烯酯与乙烯和丙烯酸酯的共聚物、乙酸乙烯酯与乙烯和氯乙烯的共聚物、氯乙烯和乙烯和任选存在的一种或多种其它乙烯基酯的共聚物、苯乙烯与丙烯酸酯的共聚物、苯乙烯与1,3-丁二烯的共聚物；所述聚合物在每种情况下可进一步含有所述量的所述辅助性单体，并且在每种情况下以重量%表示的数字合计达100重量%。

[0019] 优选为乙酸乙烯酯均聚物；乙酸乙烯酯与1-50重量%的一种或多种来自以下的组的其它共聚单体的共聚物：在羧酸残基中具有1至12个C原子的乙烯基酯，如丙酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯，具有5到13个C原子的 α -支链羧酸的乙烯基酯，如VeoVa9^R、VeoVa10^R、VeoVa11^R；乙酸乙烯酯与1-40重量%的乙烯的共聚物；乙酸乙烯酯与1-40重量%的乙烯和1-50重量%的一种或多种来自以下的组的其它共聚单体的共聚物：在羧酸残基中具有1至12个C原子的乙烯基酯，如丙酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯，具有5到13个C原子的 α -支链羧酸的乙烯基酯，如VeoVa9^R、VeoVa10^R、VeoVa11^R；乙酸乙烯酯、1-40重量%的乙烯和优选1-60重量%的具有1至15个C原子的非支链醇或支链醇的(甲基)丙烯酸酯，尤其是甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯或丙烯酸2-乙基己酯的共聚物；30-75重量%的乙酸乙烯酯、1-30重量%的月桂酸乙烯基酯或具有5到13个C原子的 α -支链羧酸的乙烯基酯以及1-30重量%的具有1至15个C原子的非支链醇或支链醇的(甲基)丙烯酸酯，尤其是甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯或丙烯酸2-乙基己酯的共聚物，其可进一步含有1-40重量%的乙烯；一种或多种在羧酸残基中具有1至12个C原子的乙烯基酯，如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯、具有5到13个C原子的 α -支链羧酸的乙烯基酯如VeoVa9^R、VeoVa10^R、VeoVa11^R、1-40重量%的乙烯和1-60重量%的氯乙烯的共聚物；所述聚合物在每种情况下可进一步含有所述量的所述辅助性单体，并且在每种情况下以重量%表示的数字合计达100重量%。

[0020] 还优选为(甲基)丙烯酸酯聚合物，如丙烯酸正丁酯或丙烯酸2-乙基己酯的共聚物、或甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸正丁酯和/或丙烯酸2-乙基己酯和任选存在的乙烯的共聚物；苯乙烯与丙烯酸酯、优选与一种或多种选自以下组中的单体的共聚物：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯；苯乙烯与1,3-丁二烯的共聚物；所述聚合物在每种情况下还可含有所述量的所述辅助性单体，并且在每种情况下以重量%表示的数字合计达100重量%。

[0021] 优选进行单体选择或共聚单体的重量分数的选择，以得到-20℃到+40℃、优选-20℃到+20℃的玻璃化转变温度T_g。所述聚合物的玻璃化转变温度T_g可以已知方式借助于差示扫描量热法(DSC)根据DIN53520确定。T_g还可预先借助于Fox方程式近似地计算。根据Fox T.G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, 第123页(1956), 以下方程适用： $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, 其中x_n是单体n的质量分数(重量%/100), 且T_{gn}是单体n的均聚物的玻璃化转变温度(以K计)。在Polymer Handbook第2版, J. Wiley & Sons, New York (1975) 中列出了均聚物的T_g值。

[0022] 所述聚合物的水分散体通常具有0℃到+20℃的最低成膜温度(根据DIN 53787测量)。

[0023] 在陈述为优选的均聚物或共聚物中,最优选的是在每种情况下玻璃化转变温度 T_g 为-20℃到+40℃的那些。

[0024] 聚合物水分散体的制备已在此前被广泛地描述并且为本领域技术人员已知;例如在Encyclopedia of Polymer Science and Engineering第8卷(1987),John Wiley and Sons,第659-677页以及例如EP 1916275 A1中所描述的。

[0025] 优选通过乳液聚合法制备基础聚合物。聚合温度优选在40℃与100℃之间,更优选在60℃与90℃之间。在气态共聚单体如乙烯、1,3-丁二烯或氯乙烯共聚的情况下,还可以在通常5巴与100巴之间的压力下操作。

[0026] 所述聚合优选使用通常用于乳液聚合的水溶性引发剂或氧化还原引发剂的组合来引发。

[0027] 所述聚合在保护性胶体和/或乳化剂存在下进行。用于聚合的合适的保护性胶体是聚乙烯醇;聚乙烯醇缩醛;聚乙烯吡咯烷酮;呈水溶性形式的多糖,如淀粉(直链淀粉和支链淀粉)、纤维素和其羧甲基衍生物、甲基衍生物、羟乙基衍生物、羟丙基衍生物、糊精和环糊精;蛋白质,如酪蛋白或酪蛋白盐、大豆蛋白质、明胶;木素磺酸盐;合成聚合物,如聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯与羧基官能性共聚单体单元的共聚物、聚(甲基)丙烯酰胺、聚乙烯基磺酸和其水溶性共聚物;三聚氰胺-甲醛磺酸盐、萘-甲醛磺酸盐、苯乙烯-马来酸共聚物和乙烯醚-马来酸共聚物。优选使用具有80mol%到100mol%的水解度的部分水解或完全水解的聚乙烯醇,尤其是具有80mol%到95mol%的水解度和1mPas到30mPas的在4%浓度水溶液中的Höppler粘度(Höppler法,20℃,DIN 53015)的部分水解的聚乙烯醇。保护性胶体通常以基于单体的总重量的1-20重量%的量添加于聚合中。

[0028] 倘若聚合在乳化剂存在下进行,则乳化剂的量是基于单体总重量的1-5重量%。合适的乳化剂是阴离子型乳化剂、阳离子型乳化剂和非离子型乳化剂,示例是阴离子型表面活性剂,如具有8到18个C原子的链长的烷基硫酸盐、在疏水基团中具有8到18个C原子并且具有多达40个环氧乙烷或环氧丙烷单元的烷基或烷基芳基醚硫酸盐、或具有8到18个C原子的烷基-或烷基芳基磺酸盐、磺基琥珀酸与一元醇或烷基酚的酯和单酯;或非离子型表面活性剂,如具有8到40个环氧乙烷单元的烷基聚二醇醚或烷基芳基聚二醇醚。

[0029] 在聚合结束后,可采用已知技术、通常通过用氧化还原催化剂引发的后聚合实施后聚合以去除残余单体。挥发性残余单体还可通过蒸馏,优选在减低压力下并且任选地与惰性夹带气体如通过或经过反应混合物的空气、氮气或蒸汽一起去除。

[0030] 可获得的聚合物水分散体因此具有30-75重量%、优选50-60重量%的固含量。

[0031] 对于分散体粉末的制备来说,任选地在将保护性胶体作为干燥助剂添加到聚合物水分散体中之后,通过喷雾干燥将所述聚合物分散体干燥。通常,干燥助剂(保护性胶体)以基于所述分散体的基础聚合物0.5-30重量%的总量使用。合适的干燥助剂是之前作为保护性胶体被列举的物质:聚乙烯醇;聚乙烯醇缩醛;聚乙烯吡咯烷酮;水溶性形式的多糖如淀粉(直链淀粉和支链淀粉)、纤维素和其羧甲基衍生物、甲基衍生物、羟乙基衍生物、羟丙基衍生物、糊精和环糊精;蛋白质,如酪蛋白或酪蛋白盐、大豆蛋白质、明胶;木素磺酸盐;合成聚合物,如聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯与羧基官能性共聚单体单元的共聚物、聚(甲

基) 丙烯酸酰胺、聚乙烯磺酸和其水溶性共聚物; 三聚氰胺-甲醛磺酸盐、萘-甲醛磺酸盐、苯乙烯-马来酸共聚物和乙烯醚-马来酸共聚物。优选使用具有80mol%到100mol%的水解度的部分水解或完全水解的聚乙烯醇, 尤其是具有80mol%到95mol%的水解度和1mPas到30mPas的在4%浓度的水溶液中的Höppler粘度(Höppler法, 20°C, DIN 53015)的部分水解的聚乙烯醇。

[0032] 作为分散体粉末的其它组分, 可在适当时将额外的添加剂添加到聚合物分散体中以使所述粉末适应于特定应用。此类添加剂的示例是消泡剂、疏水试剂和流变添加剂。待供应进行干燥的聚合物分散体、任选地利用保护性胶体且任选地利用其它添加剂加以改性、在技术术语中也被称作“进料”。

[0033] 喷雾干燥借助于在装配有单流体喷嘴(压力喷嘴)、双流体喷嘴或多流体喷嘴的惯用喷雾干燥单元(喷嘴雾化干燥器)中的雾化来进行, 其中用于蒸发水相的能量通过热传导从干燥气体转移到待干燥的聚合物分散体(进料)。所述进料通常借助于泵供应到喷嘴。通过雾化聚合物分散体(进料)与干燥气体的均匀混合来实现干燥。空气通常用作干燥气体。为了加速干燥, 将干燥气体优选预热到130°C到210°C(热空气)、更优选150°C到190°C的进入温度。喷雾干燥依照顺流原理进行。这里, 聚合物分散体(进料)在每种情况下借助于一个或多个单流体喷嘴(压力喷嘴)、双流体喷嘴或多流体喷嘴被雾化, 并且优选借助于单流体喷嘴(压力喷嘴)被雾化。

[0034] 将聚合物分散体(进料)、任选利用保护性胶体且任选利用其它添加剂加以改性的分散体在压力下预热到100°C到200°C、优选100°C到150°C、更优选110°C到140°C的进料温度。压力在这里被设定成使得进料在预热温度水平下不沸腾。聚合物水分散体(进料)在所述温度下出现这种情况所需的最低压力可以已知方式, 例如, 从广泛公开的水的相图(p-T图)(例如, 在伦敦南岸大学(London South Bank University)的网页:<http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html>)上)估计。

[0035] 可例如在将进料输送到喷嘴的泵的抽吸侧上或压力侧上进行加热。施加于抽吸侧上的压力通常至多20巴绝对压力、优选至多10巴绝对压力。泵的压力侧上占优势的压力是雾化压力, 通常为10巴绝对压力到200巴的绝对压力, 优选30巴到150巴。泵的抽吸侧上加热和压力侧上加热的组合也是切实可行的。可在一个阶段中或在多个阶段中进行所述加热。可使用换热器加热进料。还可通过将蒸汽引入聚合物分散体中来加热进料。合适的换热器是本领域技术人员已知的并且通常可得到的。示例是呈并流、逆流或横流形式的板型或壳管式换热器。可在一个或多个阶段中加热进料, 优选单级换热器。由于容易拆卸清洗, 特别优选逆流板型换热器。

[0036] 聚合物分散体(进料)和干燥气体在喷雾干燥器的顶端供应, 所述干燥器通常是具有高达数百立方米体积的圆柱塔(干燥塔)。喷雾干燥器的底端的干燥器出口存在各种可能的配置: 例如, 干燥的聚合物粉末与干燥气体一起排放, 并且借助于过滤分离器和/或旋风分离器分离。干燥气体的出口温度优选45°C到120°C, 具体取决于单元、树脂T_g和期望的干燥程度。

[0037] 分散体粉末可进一步包含抗粘连剂。合适的抗粘连(抗结块)剂为本领域技术人员已知, 示例是硅酸铝, 如高岭土、膨润土; 热解二氧化硅或沉淀二氧化硅, 其可任选地已被赋予疏水性; 或滑石; 粘土; 轻质晶石; 碳酸盐, 如碳酸钙、碳酸镁和碳酸钙/镁; 和硫酸钡。还可

使用抗粘连剂的混合物。抗粘连剂通常以在每种情况下基于待雾化的聚合物分散体的聚合物组分的总重量0.1-30重量%、优选2-30重量%、更优选7-30重量%的量使用。在热解二氧化硅或沉淀二氧化硅的情况下,优选使用基于待雾化的聚合物分散体的聚合物组分的0.1-2重量%。待雾化的聚合物分散体的聚合物组分的分数由聚合物分散体的基础聚合物和任选存在的保护性胶体的分数构成。

[0038] 抗粘连剂可与待雾化的聚合物分散体(进料)至少部分连续地且同时地、但在空间上分离地添加。为此目的,借助于输送管线中的通常为空气的输送气体(输送空气)将抗粘连剂输送到干燥塔中,优选在所述顶端,以用于干燥。任选地还可在完全干燥的聚合物粉末与干燥气体分离之前或之后,将抗粘连剂全部或部分添加到完全干燥的聚合物粉末中。

[0039] 通过本发明方法可获得的分散体粉末可例如与无机的水硬性粘结剂如水泥(波特兰水泥、高铝水泥、粗面凝灰岩水泥、高炉水泥、氧化镁水泥和磷酸盐水泥)、石膏和水玻璃结合用于化学建筑产品中,用于生产结构胶粘剂、抹灰、填充化合物、地板填充化合物、接合灰浆和油漆。另外作为用于涂覆材料的粘结剂,示例是乳胶漆和粉末油漆,以及作为用于木材、纸板、纸和纤维材料的粘合剂中的粘结剂,例如,尤其是木材胶粘剂、木材-地板胶粘剂、包装胶粘剂和装订胶粘剂。又一应用是作为用于纺织品和纸的粘结剂。通过本发明方法可获得的分散体粉末还适合作为用于微粒材料如纤维材料或由以下构成的微粒材料的粘结剂:矿物材料、塑料、或天然物质如木片、软木粒子、玻璃粒子或玻璃粉末、或这些材料的组合。

[0040] 利用根据本发明的方法,基于多个因素实现了通过喷雾干燥生产分散体粉末的产量性能的明显增加,以及还有分散体粉末的产品质量的明显增加:

[0041] 在进料温度低于100℃的现有技术方法中,相当大量的热必须首先从热干燥空气转移到“冷”的进料微滴上,以引起水的蒸发。相比之下,利用本发明的方法,蒸发所需的大部分热量已存在于进料中。由于更有效的能量分布(“已于微滴中,而不是热从空气转移到微滴中”),使得微滴干燥更快。

[0042] 利用本发明的方法,增加了供应给干燥操作的能量(每单位时间的总能量),而对于热干燥空气的温度增加没有任何需要。特别是在温度敏感性产品的情况下,这是更大的优点,而分散体粉末就是此类产品。

[0043] 除了干燥器能力的增加之外,还获得了对于改善产品质量的作用。利用增加的进料温度,还获得了对于产品质量和能力效率的关键作用,因为还存在与进料的预热水平成比例的进料粘度的降低。形成了更细小的微滴,且干燥更快,因为雾化液体的微滴表面积更大。令人惊讶地是,这也对产品质量具有积极作用:因此形成了更少的粉末团聚体。

[0044] 考虑到本发明的方法允许雾化具有更高粘度和相应地更高进料含量的进料,则每单位量粉末的比能耗显著降低,因为待蒸发的水的量显著地减少。

[0045] 进料的粘度是温度依赖性的,并且随温度的增加而降低。喷嘴雾化的雾化行为如微滴粒度分布,例如,依赖于包括进料粘度在内的因素。利用本发明的方法,就可以实现对更高粘度的进料的良好雾化结果,而相对高粘度的进料在低于100℃的进料温度下仅获得了不充分的雾化或不够好的粉末性质。

[0046] 令人惊讶地,也没有观察到聚合物中的任何分解。即使在对水解敏感的具有酯基的聚合物如含有乙酸乙烯酯的聚合物的情况下,例如,也没有乙酸酯基的显著消除。另一令

人惊讶的是根据本发明干燥的聚合物的粘连稳定性不会受到不利影响。尽管在分散体预热期间和与干燥气体接触时有热负荷,但每种情况下在高于100°C且因此大大高于聚合物(例如,具有约0°C的T_g的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物)的玻璃化转变温度T_g或干燥助剂(例如,具有约70°C的T_g的聚乙烯醇)的玻璃化转变温度T_g的温度下,均未观察到聚合物粒子的结块或团聚。本发明方法不损害再分散的质量;而是相反,在再分散性和抗粘连性方面还有改善(参见实施例)。

[0047] 以下的实施例用于进一步阐明本发明:

[0048] 评价分散体粉末质量的方法:

[0049] 用于确定粘连稳定性的粘连测试:

[0050] 对于粘连稳定性的确定来说,将所述分散体粉末引入具有螺旋封闭件的铁管中,然后加载金属模具。将所述管在负荷下于50°C的干燥箱中储存16小时。在冷却到室温之后,从管中取出粉末并且通过各自粉末的粉碎来定性地确定其粘连稳定性。粘连稳定性分级如下:

[0051] 1=非常好的粘连稳定性

[0052] 2=良好的粘连稳定性

[0053] 3=令人满意的粘连稳定性,略微团聚的粉末

[0054] 4=对粘连不稳定,粉末不能粉碎或在粉碎后不再自由流动。

[0055] 再分散行为-再分散性的测试:

[0056] 再分散体的沉降行为(再分散行为)充当粉末的再分散性的量度。首先,在灰浆磨机(例如来自Retsch)中的强剪切力作用下,将分散体粉末各自再分散于水。制备具有50重量%固含量的再分散体。然后在每种情况下将再分散体稀释为0.5重量%的固含量。然后确定稀释的再分散体的沉降行为。为此目的,将100ml这些再分散体中的每一种引入刻度管中,测量固体的沉降高度。将以24小时后的沉积物mm表示的测量结果分级如下,以对再分散体进行定性:

[0057] 1=非常好的再分散性(小于1.0mm的沉积物)

[0058] 2=良好的再分散性(1.0mm到2.0mm的沉积物)

[0059] 3=中等的再分散性(2.0mm到5.0mm的沉积物)

[0060] 4=差的再分散性(大于5.0mm的沉积物)

[0061] 确定分散体粉末的残余水分含量的方法:

[0062] 以基于DIN EN ISO 3251的方法测量分散体粉末的残余水分含量。与标准存在偏差的是,将5g-6g每种情况下的分散体粉末在卤素干燥器(来自Mettler Toledo,型号HR 73或HB 43)中的铝盘上在115°C干燥到恒重。以重量%表示的质量损失对应于以重量%表示的分散体粉末的残余水分分数。

[0063] 确定分散体粉末的粒度(中值):

[0064] 通过使用来自Beckman Coulter的具有干燥模块的LS 100Q激光衍射装置根据仪器方案进行激光衍射来测量粒度。

[0065] 确定分散体粉末的体积重量的方法:

[0066] 通过根据标准EN ISO 60的方法确定体积重量(堆密度)。

[0067] 确定粘度的方法:

[0068] 在调理为23℃之后,利用布氏粘度计(DV Prime)以20rpm使用根据制造商说明书所要求的标准转子测量分散体或进料的粘度。

[0069] 确定固含量的方法:

[0070] 以基于DIN EN ISO 3251的方法(铝箔,在110℃在干燥箱中20min)测量分散体或进料的固含量。

[0071] 实施例1:

[0072] 将水性乙酸乙烯酯-乙烯共聚物分散体(T_g =约+15℃,固含量为约54%)与基于共聚物9重量%的聚乙烯醇混合,聚乙烯醇呈20重量%浓度的聚乙烯醇水溶液的形式。所述聚乙烯醇具有4mPas的Höppler粘度(在4%浓度的水溶液中,Höppler法,20℃,DIN 53015)和88mol%的水解度。此后用水稀释并且设定43.0重量%的进料固含量。在23℃下的进料粘度是180mPas。

[0073] 在喷雾干燥之前,在每种情况下将进料加热到表1中所指定的温度,借助于加热的油浴和管式换热器在高压泵的压力侧上进行加热。

[0074] 在具有单流体喷嘴(压力喷嘴)的商用喷雾干燥塔中进行喷雾干燥,与具有约136℃的干燥空气进入温度和约85℃的干燥空气排出温度的干燥空气顺流。雾化压力为约30巴(即,高压泵的压力侧上的压力)。在干燥过程中,将10重量%的抗粘连剂(高岭土和碳酸钙的1:1的混合物)添加到每种情况下的干燥气体中,在每种情况下其都基于进料分散体的聚合物组分。

[0075] 表1:

[0076]

实验	T(进料) (°C)	中值 (μm)	残余水分含量(%)	粘连测试	体积重量(g/L)	再分散性
1.1	45	123	1.3	3-4	441	差
1.2	76	100	0.7	3	482	差
1.3	94	119	0.7	1-2	520	中等
1.4	104	112	0.7	1	566	良好
1.5	110	109	0.6	1	573	良好
1.6	119	110	0.6	1	582	良好
1.7	130	108	0.7	1	580	非常好
1.8	140	100	0.9	2	559	非常好

[0077] 在表1中,在40℃和76℃的相对较低的进料温度下制备的分散体粉末显示明显缺乏粘连稳定性和再分散质量。只有进一步增加进料温度,这些粉末的质量性质才会变得更好。非常令人惊讶地,通过将进料温度增加到高于100℃,实现了粉末质量的进一步改善。不仅粘连稳定性和再分散性显著地改善,而且粉末的体积重量也增加了。

[0078] 实施例2:

[0079] 重复实施例1的程序,但23℃下的进料具有44.7重量%的更高的进料固含量和23℃下340mPas的更高的进料粘度。使雾化压力升高到约60巴。进料温度在每种情况下从40℃

到130℃变化。结果概述于下表2中。

[0080] 表2:

[0081]

实验	T(进料) (°C)	中值 (μm)	残余水分含量 (%)	粘连 测试	体积 重量 (g/L)	再分散性
2.1	40	不能雾化	无	无	无	无
2.2	74	94	1.8	4	460	差
2.3	96	80	0.5	1-2	533	中等
2.4	118	88	0.5	1	558	良好
2.5	130	82	0.5	1	563	良好

[0082] 相比于实施例1,在实施例2中升高了进料固含量和因此的进料粘度。如果粘度过高,则压力喷嘴处的微滴形成可被破坏或可完全不存在。在实施例2中,尽管增加了雾化压力(60巴而非30巴),但在40℃的进料温度下不能实现雾化,且在74℃和96℃下的结果也不够好。

[0083] 如实施例1中,在实施例2中在进料温度高于100℃的情况下也可以实现粉末和再分散体性质的明显改善。由于具有更高粘度、换句话说更高固含量的进料的干燥,因此比能耗相对于实施例1也有降低。

[0084] 实施例3:

[0085] 重复实施例2的程序,但进料具有46.3重量%的甚至更高的进料固含量和23℃下550mPas的甚至更高的进料粘度。雾化压力保持在约60巴。进料温度从40℃到129℃变化。结果概述于下表3中。

[0086] 表3:

[0087]

实验	T(进料) (°C)	中值 (μm)	残余水分含量 (%)	粘连 测试	体积 重量 (g/L)	再分散性
3.1	40	不能雾化	无	无	无	无
3.2	74	不能雾化	无	无	无	无
3.3	96	104	1.7	3-4	451	差
3.4	115	92	0.9	2	537	良好
3.5	129	87	0.8	2	525	良好-非常好

[0088] 在用于实施例3中的具有46.3%高固含量的进料的情况下,在低于100℃的进料温

度下通过喷雾干燥不可能产生可接受的分散体粉末。即使在96℃进料温度下,粉末也非常潮湿,对粘连不稳定,且再分散性差。仅在高于100℃下加热进料才产生有效的雾化,因此产生良好的分散体粉末。由于进料的固含量增加,因此相对于实施例1和2,具体地说,不得不蒸发的水更少,比能耗进一步降低。

[0089] 实施例4:

[0090] 将水性氯乙烯/乙烯/月桂酸乙烯基酯共聚物分散体(T_g = 约0℃,分散体固含量为约50重量%)与基于共聚物10重量%的聚乙烯醇混合,该聚乙烯醇呈10重量%浓度的聚乙烯醇水溶液的形式。所述聚乙烯醇具有23mPas的Höppler粘度(在4%浓度的水溶液中,Höppler法,20℃,DIN 53015)和88mol%的水解度。此后用水稀释,并设定29.3重量%的进料固含量。23℃下的进料粘度是150mPas。

[0091] 以与实施例1相同的方式实施进料的加热和喷雾干燥。进料温度从40℃到131℃变化。结果概述于下表4中。

[0092] 表4:

[0093]

实验	T(进料) (℃)	中值 (μm)	残余水分含量 (%)	粘连 测试	体积 重量 (g/L)	再分散性
4.1	40	不能雾化	无	无	无	无
4.2	96	151 *)	1.9	4	392	中等
4.3	110	135	1.2	2-3	429	良好
4.4	131	122	1.0	2	439	良好

[0094] *) 筛分后有大量残余物,大团块→筛掉的非常湿的材料

[0095] 如实施例4显示,即使对于特别温度敏感性的分散体粉末如氯乙烯共聚物来说,也可采用进料温度的发明性增加,而不会不利地影响粉末质量或再分散体质量。

[0096] 实施例5:

[0097] 与实施例1类似,制得具有42.5重量%的固含量和23℃下约150mPas的进料粘度的进料。在具有多个单流体喷嘴(压力喷嘴)的大的商用喷雾干燥塔中根据顺流原理进行喷雾干燥。干燥空气的进入温度为约160℃,干燥空气的排出温度为约80℃。雾化压力为约100巴。在高压泵的抽吸侧上借助于多层板型换热器根据逆流原理将进料加热到表5中所示的水平(70℃到115℃)。结果概述于下表5中。

[0098] 表5:

[0099]

实验	T (进料) (°C)	中值 (μm)	残余水分含量 (%)	粘连 测试	体积 重量 (g/L)	再分 散性	相对干燥 器性能 (%)
5.1	70	180	1.0	3-4	415	中等- 良好	100%
5.2	86	158	0.8	2-3	446	良好	106%
5.3	93	157	0.8	2	442	良好	107%
5.4	98	147	0.8	2	458	良好	109%
5.5	104	148	0.8	2	461	良好	112%
5.6	115	141	0.7	1-2	470	良好-非 常好	114%

[0100] 表5中的结果显示,在加热到高于100°C的进料被喷雾干燥时,所得分散体粉末的粉末性质得到了改善,并且干燥器性能的显著增加是可能的。