[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 2/20 (2006.01)
C08F 18/04 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01)
C04B 24/26 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480029639.7

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100516090C

[22] 申请日 2004.10.7
[21] 申请号 200480029639.7
[30] 优先权
[32] 2003.10.9 [33] DE [31] 10346973.7
[86] 国际申请 PCT/EP2004/011213 2004.10.7
[87] 国际公布 WO2005/035645 德 2005.4.21
[85] 进入国家阶段日期 2006.4.10
[73] 专利权人 瓦克化学股份公司
地址 德国慕尼黑
[72] 发明人 维尔纳·鲍尔 乌尔夫·迪特里希
[56] 参考文献
US 4452949 A 1984.6.5
US 4990355 A 1991.2.5
审查员 迟韶华

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 过晓东

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

含有改性聚乙烯醇的聚合物组合物

[57] 摘要

本发明涉及含有改性聚乙烯醇的聚合物组合物，其是含水分散体和水中可再分散粉末的形式，其主要成分为由一种或更多种选自以下组中的单体形成的均聚物或共聚物：具有 1 至 15 个碳原子、非分支或分支型烷基羧酸的乙烯基酯、具有 1 至 15 个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯基芳烃、烯烃、二烯烃及卤乙烯，其特征在于包括具有潜在羧酸官能团的聚乙烯醇和/或具有含磷共聚单体单元的聚乙烯醇作为改性聚乙烯醇。

1、含有改性聚乙烯醇的聚合物组合物，其是水中可再分散粉末的形式，其主要成分为由一种或更多种选自以下组中的单体形成的均聚物或共聚物：具有 1 至 15 个碳原子的非分支或分支型烷基羧酸的乙烯基酯、具有 1 至 15 个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯基芳烃、烯烃、二烯烃及卤乙烯，其特征在于包括具有潜在羧酸官能团的聚乙烯醇和／或具有含磷共聚单体单元的聚乙烯醇作为所述改性聚乙烯醇，并且以乙酸乙烯酯单元为基准，所述改性聚乙烯醇的水解度为 70 至 100 摩尔%。

2、根据权利要求 1 所述的含有改性聚乙烯醇的聚合物组合物，其特征在于，所述改性聚乙烯醇具有一个或更多个选自以下组中的共聚单体单元：具有 1 至 15 个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯。

3、根据权利要求 1 所述的含有改性聚乙烯醇的聚合物组合物，其特征在于，所述改性聚乙烯醇具有一个或更多个选自以下组中的共聚单体单元：乙烯基膦酸、由磷酸封端改性且具有 C_2 至 C_4 亚烷基单元及 1 至 100 个氧化烯单元的聚烷撑二醇的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯。

4、根据权利要求 1 至 3 之一所述的含有改性聚乙烯醇的聚合物组合物，其是水中可再分散粉末的形式，其是在部分水解的聚乙烯醇作为雾化助剂存在的情况下，通过对由具有潜在羧酸官能团或具有含磷共聚单体单元的改性聚乙烯醇稳定化的含水聚合物分散体实施喷干而制得的。

5、制造根据权利要求 1 至 3 之一所述的含有改性聚乙烯醇的聚合物组合物的方法，其特征在于，在一种或更多种保护胶体存在的情况下，

使一种或更多种选自以下组中的单体实施聚合作用：具有 1 至 15 个碳原子的非分支或分支型烷基羧酸的乙烯基酯、具有 1 至 15 个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯基芳烃、烯烃、二烯烃及卤乙烯，所述保护胶体选自以下组中：具有潜在羧酸官能团的改性聚乙烯醇和具有含磷共聚单体单元的改性聚乙烯醇。

6、制造根据权利要求 1 至 3 之一所述的含有改性聚乙烯醇的聚合物组合物的方法，其特征在于，在具有潜在羧酸官能团和／或具有含磷共聚单体单元的改性聚乙烯醇作为雾化助剂存在的情况下，对由不同于该改性聚乙烯醇的保护胶体稳定化的聚合物分散体实施喷干。

7、制造根据权利要求 1 至 3 之一所述的含有改性聚乙烯醇的聚合物组合物的方法，其特征在于，在雾化助剂存在的情况下，对含水聚合物分散体实施喷干，该含水聚合物分散体包括具有潜在羧酸官能团的改性聚乙烯醇和／或具有含磷共聚单体单元的聚乙烯醇作为保护胶体，其中该雾化助剂是具有潜在羧酸官能团的改性聚乙烯醇或者是具有含磷共聚单体单元的改性聚乙烯醇。

8、制造根据权利要求 1 至 3 之一所述的含有改性聚乙烯醇的聚合物组合物的方法，其特征在于，在由含磷共聚单体单元改性的聚乙烯醇或具有潜在羧酸官能团的改性聚乙烯醇作为雾化助剂存在的情况下，对用部分水解的聚乙烯醇或用由含磷共聚单体单元改性的聚乙烯醇稳定化的含水聚合物分散体实施干燥。

9、根据权利要求 1 至 4 之一所述的含有改性聚乙烯醇的聚合物组合物的用途，该聚合物组合物是水中可再分散粉末的形式，其是用于与水固性或水硬性粘结剂相结合的建筑用化学产品。

10、根据权利要求9所述的用途，其是用于建筑粘着剂、绝热复合系统、粉刷头道浆、抹平剂、地板抹平剂、密封泥浆、接缝砂浆及油漆。

11、根据权利要求1至4之一所述的含有改性聚乙烯醇的聚合物组合物的用途，该聚合物组合物是水中可再分散粉末的形式，其是用作涂料及粘结剂的打底粘结剂。

12、根据权利要求1至4之一所述的含有改性聚乙烯醇的聚合物组合物的用途，该聚合物组合物是水中可再分散粉末的形式，其是用作纺织品及纸张的涂料或粘结剂。

含有改性聚乙烯醇的聚合物组合物

技术领域

本发明涉及含有改性聚乙烯醇且呈其含水聚合物分散体或水中可再分散聚合物粉末的形式的聚合物组合物。

背景技术

用保护胶体稳定化的聚合物，尤其是呈其含水分散体或水中可再分散的聚合物粉末的形式，具有许多用途，例如作为不同基材的涂料或粘着剂，如含有水泥的建筑粘结剂。作为保护胶体，通常使用聚乙烯醇。聚乙烯醇是聚合物分散体的已知且常用的保护胶体，并且还用作喷干该分散体的雾化助剂。

然而作为离子稳定性高的水溶性聚合物，在水固性砂浆系统，如含有水泥的砖瓦粘结剂内，聚乙烯醇对引入的水分具有高敏感性。由于其玻璃态转化温度，聚乙烯醇对热负荷，如粘结在地板加热材料上的地砖，也显示出高敏感性。

发明内容

所以本发明的目的是提供含有聚乙烯醇且不具有上述缺点的聚合物组合物。特别是在潮湿且温暖的情况下储存之后，用该聚合物组合物改性的建筑材料组合物仍具有提高的粘结拉伸强度。

令人惊奇地发现，利用含有潜在的羧酸官能团或包括含磷共聚单体单元的聚乙烯醇可实现此目的。

本发明涉及含有改性聚乙烯醇的聚合物组合物，该聚合物组合物是含水分散体和水中可再分散粉末的形式，其主要成分为由一种或更多种选自以下组中的单体形成的均聚物或共聚物:具有 1 至 15 个碳原子的非

分支或分支型烷基羧酸的乙烯基酯、具有 1 至 15 个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯基芳烃、烯烃、二烯烃及卤乙烯，其特征在于包括具有潜在羧酸官能团的聚乙烯醇和／或具有含磷共聚单体单元的聚乙烯醇作为改性聚乙烯醇。

具有潜在羧酸官能团的聚乙烯醇是通过使乙酸乙烯酯与一种或更多种选自具有1至15个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯的共聚单体实施共聚合作用，随后使如此制得的共聚物水解而制成的。均以单体的总重量为基准，通常有 0.5 至 50 重量%，优选 1 至 20 重量%的(甲基)丙烯酸酯实施共聚合作用。优选为 C_1 至 C_4 醇的丙烯酸酯，更优选为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯及丙烯酸叔丁酯。

具有含磷共聚单体单元的聚乙烯醇是通过使乙酸乙烯酯与一种或更多种共聚单体实施共聚合作用，随后使如此制得的共聚物水解而制得的，该共聚单体选自以下组中：乙烯基膦酸、由磷酸封端改性且具有 C_2 至 C_4 亚烷基单元及 1 至 100 个氧化烯单元，优选 1 至 20 个氧化烯单元，更优选 3 至 13 个氧化烯单元的聚烷撑二醇的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯。具有乙烯基膦酸单元的聚乙烯醇也可通过首先水解聚乙酸乙烯酯，随后与五氧化二磷反应而制得。均以单体的总重量为基准，通常有 0.5 至 50 重量%，优选 0.5 至 10 重量%的含磷共聚单体实施共聚合作用。

经改性的聚乙烯醇可根据已知的制造聚乙烯醇的方法制得。优选在有机溶剂内，在提高的温度下，利用过氧化物、氢过氧化物及偶氮化合物作为引发剂而进行该聚合作用。作为溶剂优选使用醇，如甲醇或丙醇。制得的乙酸乙烯酯共聚物优选不加以分离，而直接实施水解作用。根据已知的方法实施水解作用，如利用 NaOH 的甲醇溶液作为催化剂。水解作用之后，通过蒸馏作用以水替代该溶剂。保护胶体优选不加以分离，而直接用作聚合作用或喷干的水溶液。均以乙酸乙烯酯单元为基准，水解度通常为 70 至 100 摩尔%，优选为 85 至 95 摩尔%。

对于原料聚合物而言，合适的乙烯基酯是具有 1 至 15 个碳原子的羧酸的乙烯基酯。优选的乙烯基酯是乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、2–乙基己酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、乙酸 1–甲基乙烯酯、新戊酸乙烯酯及具有 9 至 13 个碳原子的 α–分支型单羧酸的乙烯基酯，如 VeoVa9^{R} 或 VeoVa10^{R}（壳牌公司的商标名）。特别优选为乙酸乙烯酯。

合适的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯是：具有 1 至 15 个碳原子的非分支或分支型醇的酯，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–乙基己酯、丙烯酸降冰片基酯。优选为丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯及丙烯酸 2–乙基己酯。

烯烃及二烯烃的实例是乙烯、丙烯及 1,3–丁二烯。合适的乙烯基芳烃是苯乙烯及乙烯基甲苯。合适的卤乙烯是氯乙烯。

基于原料聚合物的总重量，任选还可共聚合 0.05 至 50 重量%，优选 1 至 10 重量%的辅助单体。辅助单体的实例为：烯键式不饱和单羧酸及二羧酸，优选为丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸及马来酸；烯键式不饱和羧酰胺及腈，优选为丙烯酰胺及丙烯腈；富马酸及马来酸的单酯及二酯，如二乙酯及二异丙酯；马来酸酐；烯键式不饱和磺酸及其盐，优选为乙烯基磺酸、2–丙烯酰胺基–2–甲基丙磺酸。其他的实例为预交联的共聚单体，如多重烯键式不饱和共聚单体，如己二酸二乙烯酯、马来酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯或氰脲酸三烯丙酯；或后交联的共聚单体，如丙烯酰胺基羟基乙酸（AGA）、甲基丙烯酰胺基羟基乙酸甲酯（MAGME）、N–羟甲基丙烯酰胺（NMA）、N–羟甲基甲基丙烯酰胺（NMMA）、N–羟甲基氨基甲酸烯丙酯；N–羟甲基丙烯酰胺、N–羟甲基甲基丙烯酰胺及 N–羟甲基氨基甲酸烯丙酯的烷基醚，如异丁氧基醚或酯。环氧基官能的共聚单体也是合适的，如甲基丙烯酸缩水甘油酯及丙烯酸缩水甘油酯。其他的实例为硅官能的共聚单体，如丙烯酰氧基丙基三(烷氧基)硅烷及甲基丙烯酰氧基丙基三(烷氧基)硅烷、乙烯基三烷氧基

硅烷及乙烯基甲基二烷氧基硅烷，其中例如可含有甲氧基、乙氧基及乙氧基丙二醇醚基作为烷氧基。还述及具有羟基或 CO 基的单体，如甲基丙烯酸羟烷基酯及丙烯酸羟烷基酯，如丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸羟丙基酯、丙烯酸羟丁基酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯或甲基丙烯酸羟丁基酯，以及诸如双丙酮丙烯酰胺及丙烯酸乙酰基乙酰氧基乙酯或甲基丙烯酸乙酰基乙酰氧基乙酯的化合物。

合适的均聚物及共聚物的实例是：乙酸乙烯酯均聚物、乙酸乙烯酯与乙烯的共聚物、乙酸乙烯酯与乙烯及一种或更多种其他乙烯基酯的共聚物、乙酸乙烯酯与乙烯及丙烯酸酯的共聚物、乙酸乙烯酯与乙烯及氯乙烯的共聚物、苯乙烯 / 丙烯酸酯共聚物、苯乙烯 / 1,3–丁二烯共聚物。

优选为乙酸乙烯酯均聚物；

乙酸乙烯酯与 1 至 40 重量％乙烯的共聚物；

乙酸乙烯酯与 1 至 40 重量％乙烯及 1 至 50 重量％一种或更多种选自以下组中的其他共聚单体的共聚物：羧酸基中具有 1 至 12 个碳原子的乙烯基酯，如丙酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、具有 9 至 13 个碳原子的 α–分支型羧酸的乙烯基酯，如 VeoVa9、VeoVa10 及 VeoVa11；

乙酸乙烯酯与 1 至 40 重量％乙烯及优选 1 至 60 重量％具有 1 至 15 个碳原子的非分支或分支型醇的丙烯酸酯，尤其是丙烯酸正丁酯或丙烯酸 2–乙基己酯的共聚物；及

30 至 75 重量％乙酸乙烯酯、1 至 30 重量％月桂酸乙烯酯或具有 9 至 11 个碳原子的 α–分支型羧酸的乙烯基酯、以及 1 至 30 重量％具有 1 至 15 个碳原子的非分支或分支型醇的丙烯酸酯，尤其是丙烯酸正丁酯或丙烯酸 2–乙基己酯的共聚物，其还含有 1 至 40 重量％的乙烯；

乙酸乙烯酯、1 至 40 重量％乙烯及 1 至 60 重量％氯乙烯的共聚物；其中

该聚合物还可含有所述量的所述辅助单体，且重量百分比之和均为 100 重量％。

优选为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–乙基己酯的共聚物；

一种或更多种选自以下组中的单体的苯乙烯／丙烯酸酯共聚物：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯及丙烯酸 2–乙基己酯；

一种或更多种选自以下组中的单体的乙酸乙烯酯／丙烯酸酯共聚物：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–乙基己酯及任选的乙烯；

苯乙烯／1,3–丁二烯共聚物；

其中该聚合物还可含有所述量的所述辅助单体，且重量百分比之和均为 100 重量%。

选择单体和／或选择共聚单体的重量份，使得玻璃态转化温度 Tg 为–50℃至+50℃，优选为–30℃至+40℃。该聚合物的玻璃态转化温度 Tg 可利用差示扫描量热法（DSC）由已知的方式测得。Tg 也可利用 Fox 方程预先进行近似计算。依照 Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956)：

$$1/Tg = x_1/Tg_1 + x_2/Tg_2 + \cdots + x_n/Tg_n,$$

其中 x_n 代表单体 n 的质量分数（重量%／100），而 Tg_n 为单体 n 的均聚物以开尔文计的玻璃态转化温度。均聚物的 Tg 值记载于“聚合物手册（Polymer Handbook）”，第二版，J. Wiley & Sons, New York (1975)。

该原料聚合物是根据乳液聚合法或根据悬浮聚合法制得的，优选为乳液聚合法，其中聚合作用的温度通常为 40℃至 130℃，优选为 60℃至 110℃。在诸如乙烯、1,3–丁二烯或氯乙烯的气态共聚单体的共聚合作用期间，也可在通常为 5 至 100 巴的压力下实施。

利用对于乳液聚合作用或悬浮聚合作用常用的水溶性或单体可溶性引发剂或氧化还原引发剂组合，引发该聚合作用。水溶性引发剂的实例

是：过氧二硫酸的钠盐、钾盐及铵盐，过氧化氢、过氧化叔丁基、过氧化氢叔丁基、过氧二磷酸钾、过氧新戊酸叔丁酯、过氧化氢异丙苯基、过氧化一氢异丙基苯、偶氮双异丁腈。单体可溶性引发剂的实例是：过氧二碳酸双十六烷基酯、过氧二碳酸二环己酯、过氧化二苯甲酰。以单体的总重量为基准，所述引发剂的使用量通常为 0.01 至 0.5 重量%。

使用所述引发剂与还原剂的组合作为氧化还原引发剂。合适的还原剂是：碱金属及铵的亚硫酸盐及亚硫酸氢盐，如亚硫酸钠；次硫酸的衍生物，如甲醛化次硫酸锌或碱金属的甲醛化次硫酸盐，如羟基甲烷亚磺酸钠，及抗坏血酸。以单体的总重量为基准，还原剂的量优选为 0.01 至 0.5 重量%。

在聚合作用期间，可使用调节物质以控制分子量。若使用调节剂，以待聚合的单体为基准，调节剂的使用量通常为 0.01 至 5.0 重量%，并单独地按计量加入或与反应成分预混合后再按计量加入。这些物质的实例是：正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、硫醇基丙酸、硫醇基丙酸甲酯、异丙醇及乙醛。优选不使用调节物质。

为制造含有改性聚乙烯醇的含水聚合物分散体，作为保护胶体使用具有潜在羧酸官能团的改性聚乙烯醇和／或具有含磷共聚单体单元的改性聚乙烯醇。优选为具有选自以下组中的含磷共聚单体单元的聚乙烯醇：乙烯基膦酸及由磷酸封端改性且具有 C_2 至 C_4 亚烷基单元及 1 至 100 个环氧亚烷基单元的聚烷撑二醇的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯。此外，还可使用其他保护胶体，如水解度为 80 至 100 摩尔%的部分水解或完全水解的聚乙烯醇，尤其是水解度为 80 至 95 摩尔%且在浓度为 4%的水溶液中的 Höppler 粘度为 1 至 30 毫帕斯卡·秒的部分水解聚乙烯醇（根据 Höppler 法，在 20℃下，DIN 53015）。优选不使用其他保护胶体以实施该聚合作用。

均以单体的总重量为基准，在聚合作用期间，改性聚乙烯醇的总添加量通常为 1 至 20 重量%，优选为 3 至 15 重量%。保护胶体可全部预

先加入，也可部分预先加入且部分按计量加入。优选预先添加至少5重量%的保护胶体，最优选预先添加全部保护胶体。

优选在不添加乳化剂的情况下实施聚合作用。在例外的情况下，额外使用少量乳化剂可能是有利的，以单体的量为基准，乳化剂的量任选为1至5重量%。合适的乳化剂为：阴离子型、阳离子型及非离子型乳化剂，例如阴离子表面活性剂，如链长度为8至22个碳原子的硫酸烷基酯、疏水性基团中具有8至22个碳原子且具有最多100个环氧乙烷单元或环氧丙烷单元的烷基醚硫酸盐或烷基芳基醚硫酸盐、具有8至22个碳原子的磺酸烷基酯或磺酸烷基芳基酯、磺基琥珀酸与一元醇或烷基酚的酯及半酯，或非离子表面活性剂，如具有8至100个环氧乙烷单元和/或环氧丙烷单元的烷基聚二醇醚或烷基芳基聚二醇醚。

这些单体可全部预先加入，全部按计量加入，或一部分预先加入而其余部分在聚合作用引发之后按计量加入。以单体的总重量为基准，优选预先加入50至100重量%的单体，而其余部分按计量添加。可分别地（空间上及时间上）按计量加入，或可将全部或部分待加入的成分以预先乳化的方式按计量加入。

取决于其化学性质，辅助单体同样全部预先加入或全部按计量加入。也可部分预先加入或部分按计量加入。在乙酸乙烯酯聚合作用中，取决于其共聚合作用参数，按计量加入或预先加入辅助单体。例如，按计量加入丙烯酸衍生物，而预先加入乙烯基磺酸酯。

通过按计量加入引发剂以控制单体的转化率。优选全部按计量加入引发剂。

聚合作用结束之后，可采用已知的方法，例如通过由氧化还原催化剂引发的后聚合作用，而实施后聚合以去除残留单体。挥发性残留单体还可利用蒸馏作用加以去除，优选在减压下，并任选使诸如空气、氮或水蒸汽的惰性夹带气体流经或流过产品。

如此所制的含水分散体的固体含量为 30 至 75 重量%，优选为 50 至 65 重量%。

为制造水中可再分散的聚合物粉末，任选在添加保护胶体作为雾化助剂之后，将对应的含水分散体加以干燥，例如利用流化床干燥、冻干或喷干。该分散体优选实施喷干。在此情况下，于常用的喷干装置内实施喷干，其中可利用单料喷嘴、双料喷嘴或多料喷嘴或用转盘实施雾化。取决于装置、树脂的 Tg 及预期的干燥度，出口温度通常选定为 45℃至 120℃，优选为 60℃至 90℃。

在此情况下，可在具有潜在羧酸官能团和 / 或具有含磷共聚单体单元的改性聚乙烯醇作为雾化助剂存在的情况下，对由不同于该改性聚乙烯醇的保护胶体稳定化的聚合物分散体实施喷干，例如含有部分水解的聚乙烯醇作为保护胶体的聚合物分散体。

另一种可能性在于，在雾化助剂存在的情况下，对含水聚合物分散体实施喷干，该含水聚合物分散体包含具有潜在羧酸官能团的改性聚乙烯醇，优选为具有含磷共聚单体单元的聚乙烯醇作为保护胶体，其中该雾化助剂可为具有潜在羧酸官能团的改性聚乙烯醇或具有含磷共聚单体单元的改性聚乙烯醇，或使用不同于该改性聚乙烯醇的其他保护胶体作为雾化助剂。

以该分散体的聚合物成分为基准，雾化助剂的总使用量通常为 3 至 30 重量%。也就是说，以聚合物成分为基准，干燥过程之前保护胶体的总使用量应为 3 至 30 重量%，更优选为 5 至 20 重量%。

不同于该改性聚乙烯醇的合适的雾化助剂为：水解度为 75 至 100 摩尔%的部分水解及完全水解的聚乙烯醇；聚乙烯吡咯烷酮；水溶性多糖，如淀粉（直链淀粉及支链淀粉），纤维素及其羧甲基衍生物、甲基衍生物、羟乙基衍生物及羟丙基衍生物；蛋白质，如酪蛋白或酪蛋白酸盐、大豆蛋白、明胶；磺酸木质素；合成聚合物，如聚(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯与羧基官能共聚单体单元的共聚物、聚(甲基)丙烯酰胺、聚乙

烯基磺酸及其水溶性共聚物；三聚氰胺甲醛磺酸酯、萘甲醛磺酸酯、苯乙烯／马来酸共聚物及乙烯基醚／马来酸共聚物。作为雾化助剂，优选使用水解度为 80 至 95 摩尔%且在浓度为 4%的水溶液中的 Höppler 粘度为 1 至 30 毫帕斯卡•秒（根据 Höppler 法，在 20℃下，DIN 53015）的部分水解的聚乙烯醇。

最优选为通过对含水聚合物分散体实施喷干而制得的水中可再分散的聚合物粉末，在由含磷共聚单体单元改性的聚乙烯醇或具有潜在羧酸官能团的改性聚乙烯醇作为雾化助剂存在的情况下，对用部分水解的聚乙烯醇或用由含磷共聚单体单元改性的聚乙烯醇稳定化的含水聚合物分散体实施干燥。

已反复证实，基于原料聚合物，含量最高为 1.5 重量%的抑泡剂在雾化作用期间是有利的。通过提高结块稳定性以提高存储稳定性，特别是在具有低玻璃态转化温度的粉末的情况下，以聚合物成分的总重量为基准，所得粉末可含有优选最高 30 重量%的抗结块剂。抗结块剂的实例是：碳酸钙、碳酸镁、滑石、石膏、二氧化硅、高岭土、硅酸盐，其粒径优选为 10 纳米至 10 微米。

由固体含量调节待雾化物料的粘度，使所得数值小于 500 毫帕斯卡•秒（Brookfield 粘度，20 转及 23℃下），优选小于 250 毫帕斯卡•秒。待雾化的分散体的固体含量大于 35%，优选大于 40%。

为提高应用技术中的特性，可在雾化作用期间添加其他添加剂。在优选的具体实施方案中，分散粉末组合物包含的其他组分是：颜料、填料、泡沫稳定剂、疏水化剂。

该含水聚合物分散体及水中可再分散的聚合物粉末可用于其典型的应用场合。例如用于与水固性或水硬性粘结剂相结合的建筑用化学产品，如水泥（卜特兰水泥、高铝水泥、火山灰水泥、矿渣水泥、镁氧水泥或磷酸盐水泥）、石膏；水玻璃，用于制造建筑粘结剂，尤其是含有水泥的砖瓦粘结剂；绝热复合系统、粉刷头道浆，尤其是白垩－水泥粉刷头道

浆；抹平剂，尤其是自找平的抹平剂、地板抹平剂；密封泥浆、接缝砂浆及油漆。此外，还用作涂料及粘结剂的打底粘结剂，或用作纺织品及纸张的涂料或粘结剂。

具体实施方式

以下实施例用于进一步阐述本发明：

实施例 1：

乙酸乙烯酯与丙烯酸甲酯的共聚物的制造

将 328.7 克丙烯酸甲酯、4090 克乙酸乙烯酯及 4340 克甲醇预先装入 17 升的压热器内。将该预装料加热至 58℃并加以搅拌。引发剂进料是由溶于 310.1 克甲醇的 86.2 克 Trigonox 23（过新癸酸叔丁酯）组成的。在 58℃下，脉冲式按计量添加 38.5 克引发剂进料流。随后以 78.9 克 / 小时的添加速率启动该引发剂进料流。该反应恒定地保持在 58℃的温度下。

单体进料是由 4960 克乙酸乙烯酯及 396.9 克丙烯酸甲酯组成的。开始按计量添加引发剂 45 分钟之后，以 2680 克 / 小时的速率开始按计量添加单体。

按计量添加引发剂的持续时间比按计量添加单体长 1 小时。然后添加 15.1 克 Trigonox 23，并将反应温度由 60℃升高至 70℃，历时 90 分钟。然后将如此制得的固体树脂在热状态下加以分装，并用 19.7 千克甲醇（清洗容器）加以稀释。

制得 67.5％的固体树脂（未经稀释的样品），添加甲醇后为 25.9％（根据 Fikentscher 的 K 值，浓度为 1％，在甲醇中：32）。

实施例 2：

乙酸乙烯酯与丙烯酸甲酯的共聚物的水解

于 120 升的压热器内，用甲醇将实施例 1 所制的固体树脂调节至固体含量为 25.0%。将 36.95 千克该固体树脂与 7.68 千克乙酸甲酯混合，并加热至 40℃的温度。然后将该容器的静态内容物覆盖一层 2.24 千克的甲醇。于其上添加 581.5 克氢氧化钠水溶液（浓度为 46%）在 1116 克甲醇中的溶液。在整个过程中监控该搅拌器的动力消耗情况。

达到最大粘度（=胶凝点）的反应时间为 10 分钟。达到胶凝点 10 分钟后，用 791.6 克乙酸使该反应停止。然后通过引入热蒸汽将溶剂甲醇及乙酸甲酯排出，而制得乙酸乙烯酯 / 乙烯醇 / 丙烯酸甲酯共聚物的浓度为 15.9%的溶液。根据 Höppler 法测得浓度为 4%的水溶液的粘度为 3.93，水解数为 144。

实施例 3：

乙酸乙烯酯与由磷酸封端改性的聚乙二醇的甲基丙烯酸酯（Sipomer® PAM 100，Rhodia 公司的商品）形成的共聚物的制造

将 5620 克乙酸乙烯酯与 1410 克甲醇连同 21.36 克过氧基–2–乙基己酸叔丁酯（t-butylperoxy-2-ethylhexanoat，TBPEH）预先装入 17 升的压热器内。将该预装料加热至 60℃。将该反应恒定地保持在 58℃的温度下。聚合作用开始之后，立即以 217.5 克 / 小时的速率开始按计量添加由 281 克 Sipomer® PAM 100 及 590.1 克甲醇组成的单体进料，添加时间为 4 小时。然后关闭搅拌器，并使反应温度在 60℃下继续保持 4 小时。然后将如此制得的固体树脂冷却至 30℃，在冷却期间用约 8140 克甲醇加以稀释（清洗容器）。

进一步清洗之后，制得在甲醇中的固体含量为 31.0%的固体树脂（根据 Fikentscher 的 K 值，浓度为 1%，在甲醇中：44）。

实施例 4：

来自实施例 3 的共聚物的水解

于 120 升的压热器内，用甲醇将实施例 3 所制的固体树脂调节至固体含量为 25.0%。将 18.43 千克的该固体树脂与 3.56 千克乙酸甲酯混合，并加热至 40℃的温度。然后将该容器的静态内容物覆盖一层 2.18 千克的甲醇。于其上添加 94.4 克氢氧化钠水溶液（浓度为 46%）在 416.4 克甲醇中的溶液。在整个过程中监控该搅拌器的动力消耗情况。

达到最大粘度（=胶凝点）的反应时间为 6 分钟。达到胶凝点 12 分钟后，用溶于 4 千克甲醇中的 367 克醋酸使该反应停止。然后通过引入热蒸汽将溶剂甲醇及乙酸甲酯排出，而制得乙酸乙烯酯 / 乙烯醇 / 丙烯酸甲酯共聚物的浓度为 23.4%的溶液。根据 Höppler 法测得浓度为 4%的水溶液的粘度为 6.43，水解数为 78。

实施例 5：

含有 9.1 重量%丙烯酸甲酯共聚单体的聚乙烯醇的制造

以如下的物质量重复实施例 3 和 4：预装料包括 1.11 千克甲醇、21.1 克 TBPEH 及 5550 克乙酸乙烯酯。反应开始之后，按计量添加溶于 860 克甲醇中的 554.6 克丙烯酸甲酯，历时 5 小时。然后添加溶于 5.55 克甲醇中的 5.55 克 TBPEH，并在 60℃下再搅拌 1 小时。关闭搅拌器之后，使温度在 60℃下继续保持 6 小时。然后将该批次冷却，并用 8030 克甲醇加以稀释，然后用甲醇将该容器的内容物反复清洗。制得浓度为 32.2%的固体树脂溶液，根据 Fikentscher 的 K 值：33.2（浓度为 1%，在 MeOH 中）。

将 15.34 千克的该改性固体树脂覆盖一层 2251 克的甲醇，为实施水解作用，添加溶于 3.13 千克甲醇中的 299.3 克 NaOH（浓度为 46%）。4 分钟后达到胶凝点，10 分钟后用溶于 4 千克甲醇中的 408 克醋酸使该水解作用停止。排出溶剂之后，制得改性聚乙烯醇的浓度为 19.2%的溶液，其水解常数为 198，K 值为 23，Höppler 粘度为 4.23。

实施例 6：

乙酸乙烯酯和乙烯与来自实施例 4 的改性聚乙烯醇的聚合作用

将 944 克来自实施例 4 的聚乙烯醇的浓度为 16.6%的水溶液、1030 克去矿质水及 1930 克乙酸乙烯酯预先装入 5 升的实验室用压热器内。将该预装料的 pH 值调节至 4。然后用 250 克乙烯加压至 20 巴。

引发剂进料由 48.2 克过氧化氢叔丁基（浓度为 1.5%）及 48.2 克抗坏血酸（浓度为 2.5%）组成。达到 55℃的温度平衡之后，以 12.7 克／小时的速率开始按计量加入这两种进料。反应开始后，保持该添加速率，并使温度上升至 85℃。

反应开始 1 小时后，按计量添加 482 克乙酸乙烯酯及 218 克来自实施例 4 的改性聚乙烯醇（浓度为 16.6%，在水中），历时 2 小时。

在总计 3.5 小时的反应过程中持续按计量添加该引发剂。

减压并利用过氧化氢叔丁基／抗坏血酸实施后聚合作用之后，制得分散体，其固体含量为 54.5%，Brookfield 粘度为 160 毫帕斯卡•秒（20 转／分钟），密度为 1.08 克／立方厘米。

实施例 7：

重复实施例 6，但使用来自实施例 2 的改性聚乙烯醇实施聚合作用。所制分散体的固体含量为 54.7%，Brookfield 粘度为 185 毫帕斯卡•秒（20 转／分钟），密度为 1.08 克／立方厘米。

在实施例 6 和 7 中所制的分散体是水泥稳定的，由 100 重量份卜特兰水泥及 10 重量份聚合物（实施例 6）组成的混合物的粘度在混合 1 小时后上升至 138%。若使用来自实施例 7 的聚合物，则上升至 132%。这两个数据均是以仅与水混合的纯卜特兰水泥为基准的粘度上升的比较值。

将来自实施例 2、4 及 5 的改性聚乙烯醇作为雾化助剂用于喷干由聚乙烯醇（浓度为 1 重量%、水解度为 88 摩尔%且 Höppler 粘度为 13 毫

帕斯卡•秒的聚乙烯醇）稳定化的乙酸乙烯酯／乙烯共聚物分散体I（固体含量为58%，T_g为16℃）及由聚乙烯醇（浓度为5重量%、水解度为88摩尔%且Höppler粘度为13毫帕斯卡•秒的聚乙烯醇）稳定化的乙酸乙烯酯／乙烯共聚物分散体II（固体含量为54%，T_g为10℃）。

利用Niro公司的具有单料喷嘴的烘干器（30巴，65℃，物料通量为40千克／小时）实施喷干作用。该干燥器的入口温度为140℃，出口温度为80℃。使用11重量%（分散体II）或16重量%（分散体I）的抗结块剂制造再分散粉末。

为加以比较，在水解度为88摩尔%且Höppler粘度为4毫帕斯卡•秒的部分水解聚乙烯醇存在的情况下，对分散体I及II实施喷干。

制得下列试样：

试样1（比较）：

在浓度为5重量%、水解度为88摩尔%、Höppler粘度为4毫帕斯卡•秒的部分水解聚乙烯醇存在的情况下通过喷干分散体I制得分散粉末，其含有16重量%的抗结块剂。

试样2：

在来自实施例2的浓度为5重量%的改性聚乙烯醇存在的情况下，通过喷干分散体I制得分散粉末，其含有16重量%的抗结块剂。

试样3：

在来自实施例5的浓度为5重量%的改性聚乙烯醇存在的情况下，通过喷干分散体I制得分散粉末，其含有16重量%的抗结块剂。

试样 4（比较）：

在浓度为 2 重量%、水解度为 88 摩尔%、Höppler 粘度为 4 毫帕斯卡•秒的部分水解聚乙烯醇存在的情况下，通过喷干分散体 II 制得分散粉末，其含有 11 重量%的抗结块剂。

试样 5：

在来自实施例 2 的浓度为 2 重量%的改性聚乙烯醇存在的情况下，通过喷干分散体 II 制得分散粉末，其含有 11 重量%的抗结块剂。

试样 6：

在来自实施例 5 的浓度为 2 重量%的改性聚乙烯醇存在的情况下，通过喷干分散体 II 制得分散粉末，其含有 11 重量%的抗结块剂。

测试再分散粉末在以下配方（1 重量%或 3 重量%的分散粉末）的砖瓦粘结剂中的粘着拉伸强度：

石英砂	636 份（616 份）
卜特兰水泥	350 份
纤维素	4 份
分散粉末	10 份（30 份）。

粘着拉伸强度是依照 DIN CEN 1897，在 4 种储存条件下（L1 至 L4）测定的：

28 天标准大气（L1）：	在标准大气中（23℃ / 50%的空气湿度；DIN 50014）干储 28 天
7 天标准大气 / 21 天湿储（L2）：	7 天干储（标准大气）/ 21 天湿储
14 天标准大气 / 14 天 70℃ / 1 天标准大气（L3）：	14 天干储 / 14 天 70℃下热储 / 1 天干储
冷冻 - 解冻（L4）：	25 次冷冻 - 解冻循环储存

所得结果如下：

表 1：

在粉末使用量为 1 重量%时粘着拉伸强度的比较：

试样	L1（N/mm^2）	L2（N/mm^2）	L3（N/mm^2）	L4（N/mm^2）
1	0.65	0.71	0.40	0.15
2	0.78	0.61	0.43	0.21
3	0.90	0.88	0.45	0.18
4	0.68	0.70	0.40	0.14
5	0.76	0.73	0.44	0.19
6	0.73	0.75	0.43	0.21

表 2：

在粉末使用量为 3 重量%时粘着拉伸强度的比较：

试样	L1（N/mm^2）	L2（N/mm^2）	L3（N/mm^2）	L4（N/mm^2）
1	1.20	0.73	0.80	0.43
2	1.33	0.80	0.99	0.52
3	1.27	0.84	1.05	0.54
4	1.10	0.77	0.82	0.53
5	1.08	0.81	0.99	0.58
6	1.02	0.86	0.92	0.61

表 3：

在粉末使用量为 1 重量%时由粘着拉伸强度测得的开放时间的比较

试样	1	2	3	4	5	6
5 分钟*	0.65	0.78	0.90	0.85	0.76	0.73
20 分钟*	0.27	0.29	0.32	0.40	0.42	0.25
30 分钟*	0.16	0.19	0.20	0.15	0.20	0.10

*在开放时间为 5、20 及 30 分钟后的粘着拉伸强度（N/mm^2）

表 4：

在粉末使用量为 3 重量%时由粘着拉伸强度测得的开放时间的比较

试样	1	2	3	4	5	6
5 分钟*	1.20	1.33	1.27	1.10	1.08	1.02
20 分钟*	0.40	0.72	0.76	0.49	0.57	0.38
30 分钟*	0.16	0.44	0.47	0.24	0.38	0.21

*在开放时间为 5、20 及 30 分钟后的粘着拉伸强度（N/mm^2）

结果的讨论：

从表 1 和表 2 可以看出，含有作为保护胶体的改性聚乙烯醇的再分散粉末不仅在热储之后而且在湿储及冷冻 - 解冻循环储存之后，也显示出明显提高的粘着拉伸强度。这不仅适合于用丙烯酸甲酯，在含有水泥（强碱性环境）系统内通过水解作用缓慢释放的潜在羧酸官能团，改性聚乙烯醇，而且适合于具有磷酸基的聚乙烯醇。

此外，还可看出（表 3 及表 4），在包括含有丙烯酸甲酯的聚乙烯醇的再分散粉末的情况下，由粘着拉伸强度测得的开放时间显著提高。