

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3692113号

(P3692113)

(45) 発行日 平成17年9月7日(2005.9.7)

(24) 登録日 平成17年6月24日(2005.6.24)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 2/22

C08F 2/01

C08F 218/02

F I

C08F 2/22

C08F 2/01

C08F 218/02

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-366976 (P2002-366976)	(73) 特許権者	300006412
(22) 出願日	平成14年12月18日(2002.12.18)		ワッカー ポリマー システムズ ゲゼル
(65) 公開番号	特開2003-212909 (P2003-212909A)		シャフト ミット ベシュレンクテル ハ
(43) 公開日	平成15年7月30日(2003.7.30)		フツング ウント コンパニー コマンデ
審査請求日	平成14年12月18日(2002.12.18)		イトゲゼルシャフト
(31) 優先権主張番号	10162513.8		ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン ヨハ
(32) 優先日	平成13年12月19日(2001.12.19)		ネスーヘスーシュトラーセ 24
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 連続的な乳化重合により保護コロイドで安定化されたポリマーの製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビニルエステル、エチレンおよび場合により他のモノマーを基礎とするポリビニルアルコールで安定化されたポリマーを、その水性ポリマー分散液の形または水中で再分散可能なポリマー粉末の形で、シード・ラテックスを使用せずにラジカルにより開始される連続的な乳化重合により、場合によりその際に得られるポリマー分散液を乾燥させることにより製造する際に、

a) 少なくとも2個の連続して接続された圧力反応器中で、40℃～100℃の温度および5～100バールの圧力で、残留モノマー含量が3質量%未満になるまで実施し、引き続き少なくとも1個の無圧反応器中で20℃～60℃の温度および<1.0バールの圧力でさらに実施し、かつ

b) 重合を酸化成分および還元成分から成るレドックス系を用いて開始し、その際、還元成分を少なくとも部分的に1番目の圧力反応器中に供給する方法において、

c) ポリビニルアルコール成分を、その割合が1番目の圧力反応器に連続的に供給されるモノマーに対して、常に≤6質量%であるように1番目の圧力反応器中に計量供給し、

d) ビニルエステル成分の10～60質量%を2番目の圧力反応器中に計量供給し、

e) 1番目の反応器中で、レドックス開始剤組合せ物の酸化成分対モノマーの質量割合が、0.03～0.07であるように維持し、

f) 1番目の圧力反応器中での滞留時間が2.5時間を上回らないことを特徴とする、ポリビニルアルコールで安定化されたポリマーを製造する方法。

10

20

【請求項 2】

得られるポリマーは、単項性の粒度分布および 800 nm～1400 nm の重量平均直径 D_w を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

還元成分を部分的または完全に 1 番目の圧力反応器に供給する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

重合を 2 個の連続して接続された圧力反応器中で、およびそれに続く 1 個または 2 個の無圧反応器中で実施する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

それぞれモノマーの全質量に対して、1～12 個の炭素原子を有するカルボン酸のビニルエステル 1 種以上を 30～90 質量%の量で、エチレンを 1～40 質量%の量で、場合によりアクリル酸またはメタクリル酸のエステル、ハロゲン化ビニルまたはオレフィンを含む群から成る他のモノマー 1 種以上と共重合する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 6】

酢酸ビニルとエチレン 1～40 質量%とのモノマー混合物；または酢酸ビニルとエチレン 1～40 質量%およ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の群から成る 1 種以上の他のモノマー 1～50 質量%のモノマー混合物；または

20

酢酸ビニル、エチレン 1～40 質量%および 1～15 個の炭素原子を有する非分枝または分枝アルコールのアクリル酸エステル 1～60 質量%の混合物；またはさらにエチレン 1～40 質量%を含有している酢酸ビニル 30～75 質量%、ビニルラウレートまたは 9～11 個の炭素原子を有する α -分枝カルボン酸のビニルエステル 1～30 質量%、ならびに 1～15 個の炭素原子を有する非分枝または分枝アルコールのアクリル酸エステル 1～30 質量%を有する混合物；または酢酸ビニル、エチレン 1～40 質量%および塩化ビニル 1～60 質量%を有する混合物を共重合させ、その際、前記混合物はさらに補助モノマーを含有していてもよく、かつ質量%での記載は、合計で 100 質量%である、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

ポリビニルアルコールとして、加水分解度 80～95 mol % および 4 % 濃度水溶液中でヘプラー粘度 1～30 mPa s を有する部分鹼化されたポリビニルアルコールから成る群 1 種以上を使用する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 8】

圧力反応器に、30～80 バールの圧力で 1 番目の圧力反応器中で、かつ 10～40 バールの圧力で最後の圧力容器中で重合させるような量のエチレンを圧入し、かつ連続して接続された 1 番目から最後の圧力反応器までに、減少する圧力勾配が生じるようにエチレン圧を調節する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

それぞれバッチの全質量に対して、1 番目の圧力反応器中では 10～20 質量%の残留モノマー含量になるまで、かつ最後の圧力反応器中では < 3 質量%の残留モノマー含量になるまで重合が行われるように開始剤を計量供給する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 10】

得られた水性分散液を場合により他の保護コロイドを噴霧助剤として添加した後に、噴霧乾燥により乾燥させる、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ビニルエステル、エチレンおよび場合により他のモノマーを基礎とする保護

50

コロイドで安定化されたポリマーを、水性ポリマー分散液または水中で再分散可能なポリマー粉末の形で、シード・ラテックスを使用せずに連続的に乳化重合し、場合によりこれにより得られた水性ポリマー分散液を乾燥させることによるポリマーの製法に関する。

【0002】

【従来の技術】

保護コロイドで安定化されたポリマーは、特にその水性分散液または水中で再分散可能なポリマー粉末の形で、様々な用途、例えば、被覆材料または接着剤として、種々の基材に使用される。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。ポリビニルアルコールの使用は、追求するに値する。それというのも、これは低分子化合物（乳化剤）により安定化される系と比較して、それ自体が強度（例えば、流動接着剤中の粘着数）に寄与するからである。再分散可能な粉末を製造するためのモノマーとしては、これまではビニルエステルとエチレンが有利に使用されてきた。それというのも、ポリビニルアルコールによるアクリレートコポリマーもしくはスチレンアクリレートコポリマーの安定化は、簡単に実施できないからである。

10

【0003】

分散液の製造は、慣用の乳化重合により、バッチ法または回分法の形で行われる。この方法は、高い融通性により傑出しており、ひいては多くの多様性のある製品を備えたプラントにおいて見いだされる。さらに、この方法は連続的なプロセスよりもテクニカルな方法の要求が著しく少ない。連続的な方法と比較すると、回分法の著しく低い採算性が欠点である。

20

【0004】

従って、連続的な方法は、製品の多様性が少ない高い生産力のあるプラントにとっては正しい選択である。連続的な乳化重合の場合の本質的な問題は、新たなラテックス粒子を永久的に核形成させる条件を正確に調節することである。有利なプラント構成は、攪拌容器カスケードである。それというのも、このタイプの反応器はすでにバッチプラントで使用されており、ひいては連続的方法に僅かな経済的出費を用いれば使用できるからである。一般的には、程度に差はあるが、製品特性の著しく際だった変動および例外的に使用不可能な製品またはプラントの障害を生じ得る方法パラメーターが見いだされる。

【0005】

DE-A 2456576には、主要重合用の反応器と後重合用の管とから成るプラント構成が記載されている。重合は、レドックス触媒系の存在で行われ、その際、還元剤が高い過剰量で使用されている。モノマーは、その濃度が所定の限界値を越えないように計量供給される。この方法の場合の欠点は、僅かな利用性しか生じない壁沈積物の速い形成である。この原因は、特に著しい製品の変動である。

30

【0006】

US-A 4164489には、連続的に供給されるシード・ラテックスの使用により傑出した酢酸ビニル-エチレン分散液の連続的製法が記載されている。EP-A 1067147による方法では、高い固体含量の酢酸ビニル-エチレンを連続的に製造するために、シード・ラテックスおよび低分子量のポリビニルアルコールの存在で重合することを奨励している。DE-A 10035587は、最終生成物をシード・ラテックスとして使用することができる連続的重合法ならびにシード・ラテックスを使用せずに運転する変法が記載されている。しかし、シード・ラテックスを使用しない変法は、これにより得られる生成物の粒度分布に関して完全に満足できず、粗い粒子が得られてしまう。

40

【0007】

【特許文献1】

DE-A 2456576

【特許文献2】

US-A 4164489

【特許文献3】

EP-A 1067147

50

【特許文献4】

DE-A 10035587

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、シード・ラテックスを使用せずに変動する製品特性が無く、かつ単頂性の粒度分布を有する製品、および800nm～1400nmの重量平均直径D_wを有する粒子を提供するビニルエステル-エチレン-コポリマー分散液の連続的な製法を開発することであった。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、ビニルエステル、エチレンおよび場合により他のモノマーを基礎とするポリビニルアルコールで安定化されたポリマーを、その水性ポリマー分散液の形または水中で再分散可能なポリマー粉末の形で、シード・ラテックスを使用せずにラジカルにより開始される連続的な乳化重合により、場合によりその際に得られるポリマー分散液を乾燥させることにより製造する際に、

a) 少なくとも2個の連続して接続された圧力反応器中で、40℃～100℃の温度および5～100バールの圧力で、残留モノマー含量が3質量%未満になるまで実施し、引き続き少なくとも1個の無圧反応器中で20℃～60℃の温度および<1.0バールの圧力でさらに実施し、かつ

b) 重合を酸化成分および還元成分から成るレドックス系を用いて開始し、その際、還元成分を少なくとも部分的に1番目の圧力反応器中に供給する方法において、

c) ポリビニルアルコール成分を、その割合が1番目の圧力反応器に連続的に供給されるモノマーに対して、常に≤6質量%であるように1番目の圧力反応器中に計量供給し、

d) ビニルエステル成分の10～60質量%を2番目の圧力反応器中に計量供給し、

e) 1番目の反応器中で、レドックス開始剤組合せ物の酸化成分対モノマーの質量割合が、0.03～0.07であるように維持し、

f) 1番目の圧力反応器中での滞留時間が2.5時間を上回らないことを特徴とする、ポリビニルアルコールで安定化されたポリマーを製造する方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】

適切なビニルエステルは、1～12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、酢酸ビニル、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、ビニルピバレートおよび9～11個の炭素原子を有するα-分枝モノカルボン酸のビニルエステル、例えば、Veova^R9 またはVeova^R10 である（Shell社の商標名）。酢酸ビニルが特に有利である。前記のビニルエステルは、一般的にはモノマーの全質量に対して30～90質量%の量で共重合される。

【0011】

エチレンは、一般的にはモノマーの全質量に対して1～40質量%の量で共重合される。

【0012】

適切な他のモノマーは、アクリル酸またはメタクリル酸のエステル、ハロゲン化ビニル、例えば、塩化ビニル、オレフィン、例えば、プロピレンの群から成るものである。適切なメタクリル酸エステルまた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または分枝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、ピロピルアクリレート、ポ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および2-エチルヘキシルアクリレートが有利である。これらのモノマーは、場合によりモノマーの全質量に対して1～40質量%の量で共重合される。

10

20

30

40

50

【0013】

場合により、さらにモノマー混合物の全質量に対して0.05～10質量%の補助モノマーを共重合させることもできる。補助モノマーの例は、エチレン性不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸、有利にはアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸およびマレイン酸；エチレン性不飽和カルボン酸アミドおよびニトリル、有利にはアクリルアミドおよびアクリロニトリル；フマル酸およびマレイン酸のモノエステルおよびジエステル、例えば、ジエチルエステルおよびジイソプロピルエステル、ならびに無水マレイン酸、エチレン性不飽和スルホン酸もしくはその塩、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。他の例は、前架橋モノマー、例えば、複数のエチレン性不飽和モノマー、例えばジビニルアジペート、ジアリルマレエート、アリルメタクリレートまたはトリアリルシアヌレート、または後架橋モノマー、例えばアクリルアミドグリコール酸（AGA）、メタ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-メチロールアリルカルバメート、アルキルエーテル、例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドおよびN-メチロールアリルカルバメートのイソブトキシエーテルまたはエステルである。エポキシ官能性モノマー、例えば、グリシジルメタアクリレートおよびグリシジルアクリレートも適切である。さらなる例は、ケイ素官能性モノマー、例えば、アクリルオキシプロピルトリ（アルコキシ）シランおよ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およ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、エトキシ基およびエトキシプロピレングリコールエーテル基を含有することができる。ヒドロキシ基またはCO基を有するモノマー、例えば、メタクリル酸-およ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-またはヒドロキシブチルアクリレートまたは-メタクリレートならびに化合物、例えばジアセトンアクリルアミドおよびアセチルアセトキシエチルアクリレートまたは-メタクリレートを挙げることができる。

【0014】

酢酸ビニルとエチレン1～40質量%とのモノマー混合物；ならびに酢酸ビニルと、エチレン1～40質量%およ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、9～11個の炭素原子を有するα-分枝カルボン酸のビニルエステル、例えばVeova9、Veova10、Veova11の群から成る1種以上の他のモノマー1～50質量%のモノマー混合物；および酢酸ビニル、エチレン1～40質量%および有利には1～15個の炭素原子を有する非分枝または分枝アルコールのアクリル酸エステル、特にn-ブチルアクリレートまたは2-エチルヘキシルアクリレート1～60質量%の混合物；およびさらにエチレン1～40質量%を含有している酢酸ビニル30～75質量%、ビニルラウレートまたは9～11個の炭素原子を有するα-分枝カルボン酸のビニルエステル1～30質量%、ならびに1～15個の炭素原子を有する非分枝または分枝アルコールのアクリル酸エステル、特にn-ブチルアクリレートまたは2-エチルヘキシルアクリレート1～30質量%を有する混合物；

ならびに酢酸ビニル、エチレン1～40質量%および塩化ビニル1～60質量%を含有する混合物が有利であり、この場合に、前記混合物は、記載した補助モノマーを記載した量で含有することもでき、かつ質量%での記載は、合計で100質量%である。

【0015】

モノマーの選択もしくはモノマーの質量割合の選択は、一般的には-50℃～+50℃のガラス転移温度T_gが生じるように行われる。ポリマーのガラス転移温度T_gは、公知の方法で示差走査熱分析（DSC）により計算することができる。T_gは、Fox-T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1,3, 123ページ（1956）により、次の式が適用される：

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

10

20

30

40

50

〔式中、 x_n は、モノマー n の質量割合（質量％／100）を表し、 T_{g_n} は、モノマー n のホモポリマーのガラス転移温度（ケルビン℃）である〕。ホモポリマーの T_g 値は、Polymer Handbook 第2版、J. Wiley & Sons, New York(1975)に挙げられている。

【0016】

製造は、乳化重合法により行われ、その際、重合温度は一般的には40℃～100℃、有利には60℃～90℃である。重合の開始は、乳化重合に一般に使用されるレドックス開始剤の組合せ物を用いて行われる。適切な酸化開始剤の例は、ペルオキシ二硫酸の塩、例えば、ペルオキシ二硫酸、過酸化水素、 t -ブチルヒドロペルオキシド、カリウムペルオキシジホスフェート、 t -ブチルペルオキシピバレート、クモール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ジアゾビスイソブチロニトリルのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩である。ペルオキシ二硫酸および過酸化水素のナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩が有利である。前記の開始剤は、一般的にはモノマーの全質量に対して0.01～2.0質量%の量で使用され、その際、1番目の反応器中では、レドックス開始剤組合せ物の酸化成分：モノマーの質量比0.03～0.07が維持される。

10

【0017】

適切な還元剤は、アルカリ金属およびアンモニウムの亜硫酸塩および亜硫酸水素塩、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—またはアルカリ金属ホルムアルデヒドスルホキシレート、例えば、ナトリウムヒドロキシメタンスルフィネート (Brueggolit) および (イソー) アスכולビン酸である。ナトリウムヒドロキシメタンスルフィネートおよび (イソー) アスכולビン酸が有利である。還元剤の量は、モノマーの全質量に対して0.015～3質量%であるのが有利である。

20

【0018】

この場合に、モノマーの添加は、1番目の圧力反応器中で、還元剤組合せ物の酸化成分：モノマーの質量比は、0.03～0.07に維持されるように調節される。酸化剤は、レドックス開始の際に一般的には軽度なモル過剰、例えば5～20%過剰で使用される。 $D_w/D_n < 4.0$ (D_w = 重量平均粒度、 D_n = 数平均粒度) の不均一性を有する800 nm～1400 nmの粒度分布 D_w が有利である。

【0019】

分子量を調節するために、重合の間に調整物質を使用することができる。調整剤を使用する場合には、これらは一般的には重合すべきモノマーに対して0.01～5.0質量%の間の量で使用され、かつ別個にまたは反応成分と予備混合して計量供給される。このような物質は、例えば n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸メチルエステル、イソプロパノールおよびアセトアルデヒドである。調整物質を使用しないのが有利である。

30

【0020】

適切な保護コロイドは、部分鹸化されたかまたは完全に鹸化されたポリビニルアルコールである。80～95モル%の加水分解度および4%濃度の水溶液中、1～30 mPa sのヘブラー粘度（20℃でのヘブラーによる方法、DIN 53015）を有する部分鹸化されたポリビニルアルコールが有利である。80～95モル%の加水分解度および4%濃度の水溶液中、1～30 mPa sのヘブラー粘度を有する部分鹸化された疎水性の変性ポリビニルアルコールが有利である。

40

【0021】

このための例は、酢酸ビニルと疎水性コモノマー、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または9～11個の炭素原子を有する飽和 α -分枝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およ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およ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、エテンおよびデセンとの部分鹸化されたコポリマーである。疎水性単位の割合は、部分鹸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

50

ある。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。

【0022】

さらに有利なポリビニルアルコールは、ポリマーのような反応、例えば、ブチルアルデヒドのような $C_1 \sim C_4$ -アルデヒドでビニルアルコール単位をアセタール化することにより得られる、部分鹸化された疎水性ポリビニルアルコールである。疎水性単位の割合は、部分鹸化されたポリビニルアセテートの全質量に対して有利には0.1～10質量%である。加水分解度は、80～95モル%、有利には85～94モル%、ヘプラー粘度（DIN 53015, ヘプラーによる方法、4%濃度の水溶液）1～30 mPa s、有利には2～25 mPa sである。

【0023】

加水分解度85～94モル%および4%濃度の水溶液中でのヘプラー濃度3～15 mPa sを有するポリビニルアルコールが最も有利である（20℃でヘプラーによる方法、DIN 53015）。前記の保護コロイドは、当業者に公知の方法により入手可能である。

【0024】

ポリビニルアルコールは、一般的には、モノマーの全質量に対して合計で1～20質量%の量で重合の際に使用される。1番目の圧力反応器中のポリビニルアルコール成分が、1番目の圧力反応器に連続的に供給されるモノマーに対して、その割合が常に6質量%以下であるように計量供給されることが重要である。

【0025】

本発明による方法の場合には、乳化剤を添加せずに重合させるのが有利である。例外的な場合には、少量の乳化剤、場合によりモノマーの量に対して1～5質量%の乳化剤を添加するのが有利である。好適な乳化剤は、アニオン性、カチオンでも非イオン性乳化剤でもよく、例えば、アニオン性界面活性剤、例えば、8～18個の炭素原子の鎖長を有するアルカリスルフェート、疎水性基中に8～18個の炭素原子および40個までのエチレン単位またはプロピレンオキシド単位を有するアルキルまたはアルキルアリア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またはアルキルアリアルスルホネート、スルホコハク酸と1価アルコールまたはアルキルフェノールとのエステルおよび半エステル、または非イオン性界面活性剤、例えばアルキルプロピルグリコールエーテルまたは8～40個のエチレンオキシド単位を有するアルキルアリアルポリグリコールエーテルであってもよい。

【0026】

重合は、少なくとも2個の連続して接続された圧力反応器中で実施され、引き続き少なくとも1個の圧力反応器中で後処理される。圧力反応器および無圧反応器としては、攪拌装置、加熱系／冷却系ならびに付加物を供給もしくは生成物を排出するための導管を備えた相応して設計された従来のスチール製反応器を使用することができる。有利な貯蔵配置は、2個の連続して接続された圧力反応器および1個または2個の連続した無圧反応器から成る。複数の無圧反応器を使用する場合には、これらは交互に（相互に）運転することも、続けて（順番に）運転することもができる。2個以上の圧力反応器を有するより高度なカスケードを使用できるが、しかし、これと結びつく装置の著しく多い複雑さにより、常に望ましいわけではない。

【0027】

方法は、全ての圧力反応器中で、導入される物質流の合計が、排出される物質流の合計と等しくなるように行われる。無圧反応器は、有利には相互に運転され、かつ相互に使用される。連続して接続された圧力反応器中の圧力は、連続して接続された1番目から最後の圧力反応器に、圧力反応器カスケードの材料流を保証する減少する圧力勾配が生じるように調節される。最後の圧力反応器から、これに続く無圧反応器への物質搬送は、圧力調節バルブによるかまたはポンプにより、材料流が前方に接続された圧力反応器中に供給されるように行われる。

【0028】

重合を開始する前に、圧力反応器を体積の50～80%までポリマー分散液で充填するが

10

20

30

40

50

、これは、コポリマー組成物、保護コロイドの種類および量ならびに粒度および固体含量に関して重合の最終生成物に一致している。この事は、圧力反応器中でこの分散液をバッチ重合により製造するか、または圧力反応器に別々に製造された分散液を充填して行うことができる。

【0029】

引き続き、有利には30～80バールの圧力 p_1 で、1番目の圧力反応器中で、かつ有利には10～40バールの圧力 p_2 で最後の圧力反応器中で重合させるように、但し、 $p_1 > p_2$ であるように、圧力反応器にエチレンを圧入する。エチレン圧は、1番目から最後の連続して接続された圧力反応器までに、減少する圧力勾配を生じるように調節する。2個の連続して接続された圧力反応器の間の圧力差は、2～40バールであるのが有利である。よって、圧力反応器の間の圧力差は、連続的重合の際の材料流(Massefluss)によって駆動力として作用する。

10

【0030】

モノマー計量供給は、ビニルエステル成分の10～60質量%が、まず2番目の圧力反応器中に計量供給されるように進行する。エチレンは、少なくとも50質量%までが1番目の圧力反応器中に装入される。計量供給は、別々に(空間および時間的)に行うか、または計量供給すべき成分は、全部または部分的に予備乳化させて計量供給することができる。

【0031】

保護コロイド成分は、完全に1番目の圧力反応器中に装入するも、部分的に1番目の圧力反応器中に装入し、かつ残りを他の圧力反応器中に計量供給することもできる。重合は、酸化および還元成分から成るレドックス系により開始させることができ、その際、還元成分は部分的または完全に1番目の圧力反応器中に供給され、かつ酸化成分は、全ての圧力反応器中に計量供給される。モノマーの転化率は、開始剤の計量供給で調節される。開始剤は、連続的な重合が保証されるように全部合わせて計量供給され、かつ重合は、それぞれバッチの全質量に対して1番目の圧力反応器中では残留モノマー含量が10～20質量%になるまで、かつ最後の圧力反応器中では残留モノマー含量が<3質量%になるまで行われる。

20

【0032】

全部で、抽出物の供給速度は、圧力反応器カスケード中の平均滞留時間が全部で1～3時間となるように調節される。1番目の圧力反応器中の滞留時間は、有利には1.5～2.5時間である。

30

【0033】

圧力反応器中の重合の終了後に、無圧反応器中で残留モノマーを除去するために公知の方法を用いて後重合し、一般的にはレドックス触媒を用いることにより後重合が開始される。従って、無圧反応器中では、両方の開始剤成分は、必要な方法で最終完成品に添加される。揮発性の残留モノマーは、蒸留、有利には減圧下で、かつ場合により、空気、窒素または水蒸気のような不活性なキャリアーガスを通導または移行させながら除去することができる。

【0034】

本発明による方法を用いて得られる水性分散液は、30～75質量%、有利には50～60質量%の固体含量を有する。水中で再分散可能なポリマー粉末を製造するために、水性分散液を、場合により噴霧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、凍結乾燥または噴霧乾燥により乾燥させる。分散液を噴霧乾燥させるのが有利である。この場合に、噴霧乾燥は、通常の噴霧乾燥装置により行うが、その際、1成分、2成分または多成分ノズルを用いて、または回転ディスクを用いて行うことができる。放出温度は、一般的にはプラント、樹脂のT_gおよび所望の乾燥レベルに応じて45℃～120℃、有利には60℃～90℃の範囲内で選択される。

40

【0035】

一般的には、噴霧助剤は分散液のポリマー成分に対して3～30質量%の全体量で使用さ

50

れる。すなわち、保護コロイドの全体量は、乾燥工程の前にポリマー成分に対して、少なくとも3～30質量%、有利にはポリマー成分に対して、5～20質量%使用されるべきである。

【0036】

適切な噴霧助剤は、部分鹼化されたポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；水溶性の形のポリサッカリド、例えばデンプン（アミロースおよびアミロペクチン）、セルロースおよびそれらのカルボキシメチルー、メチルー、ヒドロキシエチルー、ヒドロキシプロピル誘導体；タンパク質、例えば、カゼインおよびカゼイン塩、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モノマー単位とのコポリマー、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリビニルスルホン酸およびこれらの水溶性コポリマー；マレインホルムアルデヒドスルホネート、ナフタレ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およびビニルエーテルマレイン酸コポリマーである。その他の保護コロイドを、噴霧剤としてのポリビニルアルコールとして使用しないのが有利である。

10

【0037】

噴霧の際には、ベースポリマーに対して1.5質量%までの含量の消泡剤が有利であることが判明している。貯蔵安定性を高めるために、ブロッキング安定性を改善することにより、特に低いガラス転移温度を有する粉末の場合には、得られた粉末はブロッキング防止剤（粘着防止剤）を、有利にはポリマー成分の全質量に対して30質量%まで含有することができる。ブロッキング防止剤の例は、有利には10nm～10μmの範囲内の粒度を有するCa-もしくはMg-カルボネート、タルク、石膏、ケイ酸、カオリン、シリケートである。

20

【0038】

噴霧すべき成分の粘度は、固体含量により、<500mPa s、有利には<250mPa s（ブルックフィールド粘度、20rpmおよび23℃）の値が得られるように調節される。噴霧すべき分散液の固体含量は、>35%、有利には>40%である。

【0039】

適用技術的特性を改善するために、噴霧の際に、他の添加剤を添加することもできる。さらに、有利な実施態様においては、含有される分散粉末組成物の成分は、例えば、顔料、充填剤、発泡防止剤、疎水化剤である。

30

【0040】

水性ポリマー分散液および水中で際分散可能な保護コロイド安定化ポリマー粉末は、このために一般的な適用分野、例えば、セメント（ポルトランドセメント、アルミネートセメント、トラックスセメント、スラグセメント、マグネシアセメント、ホスフェートセメント）、ギブスおよび水ガラスのように水硬結合された結合剤と結合した形の建築用化学製品において、また建築用接着剤、特にタイル接着剤および外壁断熱材接着剤、モルタル、パテ材料、床用パテ材料、流展剤、粘着スラリー、接合用モルタルおよび染料を製造するために使用できる。さらに被覆剤および接着剤用の結合剤として、または繊維織物および紙用の被覆剤もしくは結合剤として使用するすることができる。以下の実施例を本発明をさらに説明するために使用する：

40

【0041】

【実施例】

比較例1：

5リットル体積を有する圧力反応器R1中に、加水分解度88mol%およびヘプラー粘度4mPa sを有するポリビニルアルコール7質量%（コポリマーに対して）で安定化しておいた、酢酸ビニル83質量%およびエチレン17質量%を含有する酢酸ビニル-エチレン-コポリマーの水性分散液4.0kgを装入した。付加的に、酢酸ビニル500gおよび加水分解度88mol%およびヘプラー粘度4mPa sを有するポリビニルアルコールの20%濃度水溶液200gを装入した。この反応器R1を同じ分散液で充填した同じサイズの圧力反応器R2と接続した。両方の反応器をエチレンで圧入し、その際、1番目

50

の反応器の圧力は70バールであり、かつ2番目の反応器は35バールである。材料流の駆動力は、圧力差であった。2番目の反応器から、材料流が計量により両方の反応器に供給されるように、ポンプにより分散液を取った。

【0042】

両方の反応器を65℃まで加熱し、引き続き開始剤計量供給、過硫酸カリウム（水中の3%濃度溶液）およびBrueggolit（水中の1.5%濃度溶液）を開始した（反応器R1中、25ml/h（モノマーに対して0.06質量%）、反応器R2中、60ml/h）。反応が開始された際に、温度の上昇が確認され、さらに反応器R1への計量供給を開始した：酢酸ビニルを1000g/hの速度、6.6%濃度ポリビニルアルコール溶液を1200g/hの速度およびエチレンを320g/hの速度で、70バールで反応器R1中に後供給した。

10

【0043】

完成した分散液をポンプにより圧力反応器R2から無圧反応器R3に供給し、かつそこでターブチルヒドロペルオキシド20ml（水中の10%濃度水溶液）およびBrueggolit 20ml（水中の10%濃度溶液）を、それぞれ分散液10kgと後重合させた。重合は、20時間にわたり実施した。固体含量50.1%、粘度130mPas（ブルックフィールド20、23℃）、pH値4.0および粒度直径Dw1170nm（単頂性）を有する分散液が得られた。粒度分布は、試験期間にわたり安定であった。壁沈積物は何も観察されなかった。250μmの篩い上の篩残分は300ppm（mg/kg）であった。K値は115であった。遊離された残留モノマーは、<300ppmであった。分散液はセメント中で安定であった。

20

【0044】

例2：

重合を、例1と同様の方法で行ったが、但し、酢酸ビニルを850g/hで反応器R1に添加し、かつ150g/hで反応器2に添加した点異なる。さらに、ポリビニルアルコール溶液の一部をR2に添加した（120g/h）。固体含量50.6%、粘度120mPas（ブルックフィールド20、23℃）、pH値4.2および粒度直径Dw1080nm（単頂性）を有する分散液が得られた。粒度分布は試験期間にわたり安定であった。壁沈積物の形成は観察されなかった。250μmの篩い上の篩残分は、200ppmであった。遊離された残留モノマーは、<400ppmであった。分散液は、セメント中で安定であった。

30

【0045】

比較例3：

重合を例2と同じ方法で行ったが、但し、モノマーに対してポリビニルアルコール9.0質量%を1番目の圧力反応器中で使用した点異なる。固体含量50.3%、粘度220mPas（ブルックフィールド20、23℃）、pH値4.1および粒度直径Dw840nmを有する分散液が得られた。粒度分布は試験期間にわたり安定であったが、二頂性であった。壁沈積物の形成は観察されなかった。250μmの篩い上の篩残分は、280ppmであった。遊離された残留モノマーは、<500ppmであった。分散液は、セメント中で安定であった。

40

【0046】

例4：

重合を例2と同じ方法で行ったが、但し、モノマーに対してポリビニルアルコール4.5質量%を1番目の圧力反応器中で使用した点異なる。固体含量50.4%、粘度145mPas（ブルックフィールド20、23℃）、pH値4.3および粒度直径Dw1150nm（単頂性）を有する分散液が得られた。粒度分布は試験期間にわたり安定であった。壁沈積物の形成は観察されなかった。250μmの篩い上の篩残分は、200ppmであった。遊離された残留モノマーは、<400ppmであった。分散液は、セメント中で安定であった。

【0047】

50

比較例 5 :

重合を例 2 と同じ方法で行ったが、但し、3 時間の平均滞留時間が 1 番目の圧力反応器中で調節されるような方法で供給速度を低下させた点異なる。固体含量 50.2%、粘度 110 mPa s (ブルックフィールド 20、23℃)、pH 値 4.0 および粒度直径 D_w 1650 nm (単頂性) を有する分散液が得られた。粒度分布は試験期間にわたり安定であった。壁沈積物の形成は観察されなかった。250 μ m の篩い上の篩残分は、220 ppm (mg/kg) であった。K 値は 102 であった。遊離された残留モノマーは、< 400 ppm であった。分散液は、セメント中で安定であった。

【0048】

比較例 6 :

重合を例 2 と同じ方法で行ったが、但し、反応器 R1 中に 110 g/h でエチレンだけを計量供給した。開始剤は、それぞれ 5 g/h (モノマーに対して 0.012 質量%) で計量供給した。固体含量 50.1%、粘度 85 mPa s (ブルックフィールド 20、23℃)、pH 値 4.1 および粒度直径 D_w 1850 nm (単頂性) を有する分散液が得られた。粒度分布は試験期間にわたり安定であった。壁沈積物の形成は観察されなかった。250 μ m の篩い上の篩残分は、450 ppm (mg/kg) であった。K 値は 115 であった。遊離された残留モノマーは、< 250 ppm であった。分散液は、セメント中で安定であった。

【0049】

比較例 7 :

比較として、回分法で製造された同じ組成物を有する分散液を使用した。分散液は、酢酸ビニル 83 質量% およびエチレン 17 質量% を含有する酢酸ビニル-エチレン-コポリマーから成っており、かつ加水分解度 88 mol% およびヘプラー粘度 4 mPa s を有するポリビニルアルコール 7 質量% (コポリマーに対して) で安定化した。

【0050】

粉末の製造 :

(比較) 例 1 ~ 7 から成る分散液を、加水分解度 88 mol% およびヘプラー粘度 4 mPa s を有する (固/固) ポリビニルアルコール 5 質量% と混合し、かつ 250 mPa s の噴霧粘度まで水で希釈した。次に、分散液を二成分ノズルにより噴霧した。噴霧成分として、4 バールまで予備加圧した空気を使用し、形成された液滴を 125℃ まで加熱した空気で直流で乾燥させた。得られた乾燥粉末を、市販の抗ブロック化剤 (カルシウム-マグネシウム-カーボネートとケイ酸水素マグネシウムから成る混合物) 10 質量% と混合した。

【0051】

ポリマーフィルムの再分散挙動 :

前記の実施例の分散液から (噴霧乾燥前)、ガラス板上に 0.2 mm の厚みでフィルムを製造し、かつこれを 105℃ で 15 分間乾燥させた。フィルムの再分散性を試験するために、室温でピペットを用いて、試験すべきフィルムの同じ場所に水滴を塗布し、かつ 60 秒の作用時間後に、ガラス板のフィルムが無くなるまで指先で水滴を同じ場所で刷り込んだ。フィルムは、フィルム片に分解されるかまたは全くそのままであった。

【0052】

ポリマーフィルムの再分散性を次の評価パターンにより判断した。

【0053】

評価 1 : フィルムは、軽くこすることで直ちに再分散されるか、または既に独りでに再分散することができる ;

評価 2 : フィルムは、こすることにより再分散性され、再分散性のフィルム片は殆どない ;

評価 3 : フィルムは、強力にこすることにより、フィルム片の形成下に再分散することができるにすぎない ;

評価 4 : フィルムは、より長く強力にこすることによっても再分散することができず、フ

10

20

30

40

50

ィルム片に分解される。

【0054】

粉末の沈着挙動の測定（管沈殿物）：

沈着挙動を測定するために、水50ml中の分散粉末50gを再分散させ、この後に、固体含量0.5%まで希釈し、かつこの再分散液100mlを勾配管中に装填し、かつ沈殿物を1時間後に測定した。

【0055】

耐ブロッキング性の測定：

耐ブロッキング性を測定するために、分散粉末を鉄製管中に充填し、その後に金属パンチで負荷した。負荷後に、乾燥箱中で50℃で16時間貯蔵した。室温まで冷却した後、粉末を管から取り出し、耐ブロッキング性を定量的に粉末の押しつぶしにより測定した。耐ブロッキング性を以下のように分類した：

1＝極めて良好な耐ブロッキング性

2＝良好な耐ブロッキング性

3＝中程度の耐ブロッキング性

4＝ブロッキング不安定であり、押しつぶした後の粉末は、もはや流動性ではない。

【0056】

セメント安定性の測定：

以下の調製物のセメント混合物を攪拌した：

ポートルランドセメント 82.5g

方解石（CaCO₃） 10～40mm 75g

石英砂 200～500mm 142g

分散粉末 14.5g

水 85g

セメント混合物の加工性は、2時間にわたり観察し、かつて定量的に評価した。試験結果は、表1にまとめられている。

【0057】

【表1】

表1：

例	再分散性	管沈殿物 [cm]	耐ブロッキング性	TGV Dw/μm	セメント安定性
比較例 1	1-2	1.5	2-3	1.17 m	安定
例 2	1	1.2	1	1.08 m	安定
比較例 3	1	1.2	2	0.84 b	安定
例 4	1-2	1.4	1	1.15 m	安定
比較例 5	1-2	2.0	2	1.65 m	安定
比較例 6	1-2	2.5	1-2	1.85 m	安定
比較例 7	1-2	1.5	1	0.85 m	安定

m＝単頂性， b＝二頂性

【0058】

先行技術に相応する回分法により製造された酢酸ビニルーエチレンー粉末のように、本発明による方法を用いて、匹敵する分散液の粒度分布Dw、粉末の耐ブロッキング性ひいては貯蔵安定性が達成された。再分散性およびセメント安定性も匹敵する。

フロントページの続き

- (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 ライシャツハ ゾネンシュトラーク 8
- (72)発明者 ローベルト ブラウンシュペルガー
ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン イン デン グリュベン 161

審査官 ▲吉▼澤 英一

- (56)参考文献 特開2002-105106 (JP, A)
特開昭51-075785 (JP, A)
特開昭54-145783 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08F 2/00-2/60
C08F218/02