

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
29. November 2012 (29.11.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/159848 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*C08F 2/30* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/057775

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. April 2012 (27.04.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2011 076 407.0 24. Mai 2011 (24.05.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Hanns-  
Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FAATZ, Michael**  
[DE/DE]; Tittmoninger Straße 20, 84489 Burghausen  
(DE). **HÄRZSCHEL, Reinhard** [DE/DE]; Carl-Bosch-  
Straße 7, 84489 Burghausen (DE).

(74) Anwälte: **EGE, Markus** et al.; Wacker Chemie AG,  
Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PROTECTIVE COLLOID-STABILIZED POLYMERS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHUTZKOLLOID-STABILISIERTEN POLYMERISATEN

(57) Abstract: The invention relates to processes for producing protective colloid-stabilized polymers based on (meth)acrylate esters in the form of their aqueous dispersions and water-redispersible polymer powders by means of free-radically initiated emulsion polymerization of one or more monomers from the group consisting of the esters of acrylic acid or methacrylic acid and optionally one or more further monomers which are copolymerizable therewith, in the presence of one or more protective colloids, and optionally drying of the resulting aqueous dispersion, characterized in that the emulsion polymerization is carried out in the presence of one or more fully hydrolysed 1-alkylvinyl ester-vinyl ester copolymers as protective colloid.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von mit Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisaten auf Basis von (Meth)Acrylatsäureestern in Form deren wässrigen Dispersionen und in Wasser redispersierbaren Polymerpulver mittels radikalisch initiiertem Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren, in Gegenwart von einem oder mehreren Schutzkolloiden, und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen wässrigen Dispersion, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsionspolymerisation in Gegenwart von einem oder mehreren vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymeren als Schutzkolloid durchgeführt wird.



WO 2012/159848 A1

## **Verfahren zur Herstellung von Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisaten**

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisaten auf Basis von (Meth)acrylatmonomeren in Form deren wässrigen Dispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulver, die so erhältlichen Verfahrensprodukte und deren Verwendung beispielsweise als Beschichtungs- oder Klebemittel im Baubereich.

Schutzkolloid-stabilisierte Polymerisate werden vor allem in Form deren wässriger Dispersionen oder in Wasser redispergierbarer Polymerpulver in vielerlei Anwendungen, beispielsweise im Baubereich als Beschichtungsmittel oder Klebemittel eingesetzt. Hierfür sind Polymerisate auf Basis von Vinylestern und Ethylen sehr geläufig. Als Schutzkolloide sind in der Praxis bisher vor allem teilverseifte Polyvinylalkohole verbreitet. Dagegen führen Polyvinylalkohole als Schutzkolloide für Acrylatpolymere bzw. Styrolacrylatcopolymere zumeist nicht zu hinreichend stabilen Polymerdispersionen. Es bereitet also Probleme, Acrylatdispersionen alleinig mit Polyvinylalkoholen so zu stabilisieren, dass die daraus resultierenden Dispersionen stabil und die Pulver zudem blockstabil sind (Polymerstabilität). In der Regel wird zur Erzielung einer handhabbaren Dispersionsviskosität zusätzlich Regler zur Herabsenkung des Molekulargewichtes eingesetzt, was wiederum die Blockstabilität der Pulver erheblich beeinträchtigt.

Ein weiteres Problem besteht darin, dass die Stabilisierung von dispergierten oder redispergierten Partikeln der Polymerisate durch teilverseifte Polyvinylalkohole in zementären Baustoffmassen im Laufe der Zeit nachlässt. Dies tritt insbesondere bei Acrylatpolymeren bzw. Styrolacrylatcopolymeren auf. Bei der Anwendung von Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisaten zur Verbesserung der Eigenschaften von Baustoffmassen müssen die Rezepturen aber über eine gewisse Zeit stabil bleiben und dürfen ihre Verarbeitungskonsistenz nicht wesentlich verändern (Viskositäts- bzw. Zementstabilität). Andernfalls kann der Anwender

aus den Baustoffmassen keine Bauwerke mit den geforderten an-  
wendungstechnischen Eigenschaften, wie mechanischen Eigenschaf-  
ten, herstellen, oder aber der Anwender müsste innerhalb kurzer  
Zeitspannen immer wieder neue Baustoffmassen herstellen, was in  
5 der Praxis einen inakzeptablen Aufwand darstellt.

Des Weiteren wurde beobachtet, dass bei Einsatz von mit teil-  
verseiften Polyvinylalkoholen stabilisierten Polymerisaten in  
zementären Baustoffmassen die Stabilisierung von Luft im Laufe  
10 der Zeit nachlassen und deswegen Luft aus den zementären Bau-  
stoffmassen allmählich entweichen kann. Dieser Effekt wird auch  
als Gäreffekt bezeichnet und hat Einfluss auf den Luftporenge-  
halt in den zementären Baustoffmassen bzw. den daraus herge-  
stellten Bauwerken. Der Luftporengehalt und die damit zusammen-  
15 hängende Porosität spielen aber eine wesentliche Rolle für die  
mechanischen Eigenschaften von Beton oder Mörtel, wie die bei-  
spielsweise die Druckfestigkeit. Sind zu viele Luftporen vor-  
handen, so sinkt die Druckfestigkeit stark ab, sind zu wenig  
oder keine Luftporen im Mörtel oder Beton vorhanden, ist der  
20 Baustoff nicht genügend Frost/Tau-stabil.

Bisher wurden schon eine Reihe von Ansätzen zur Herstellung von  
Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisaten für bauchemische An-  
wendungen vorgestellt. So empfiehlt die EP-A 1065224 zur Her-  
25 stellung von Poly(meth)acrylsäureestern eine Polymerisation in  
Gegenwart von teilverseiften Polyvinylalkoholen, wobei die Mo-  
nomere und Initiatoren in bestimmter Weise auf die Vorlage und  
die Dosierung verteilt werden. Die EP-A 0477900 lehrt die Zuga-  
be von vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymeren  
30 nach der Polymerisation und vor der Trocknung zur Herstellung  
von in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern. Die DE-A  
1026074 befasst sich mit der Herstellung von verseiften 1-  
Alkylvinylester/Vinylester-Copolymeren und deren Verwendung als  
Schutzkolloid bei der Suspensions- oder Emulsionspolymerisation  
35 von ethylenisch ungesättigten Monomeren. Die EP-A 812863 be-  
schreibt die Herstellung von Poly(meth)acrylsäureestern durch  
Polymerisation in Gegenwart von niedermolekularen Polyvinylal-  
koholen. Daraus erhältliche Polymerpulver neigen zum Verblo-

cken. Der EP-A 0723975 sind Schutzkolloid-stabilisierte Polymerpulver auf Basis von Epoxy-Gruppen enthaltenden Polystyrolacrylaten entnehmbar. Die EP-A 2033991, EP-A 2075286, EP-A 2166028, EP-A 2189499, EP-A 2216348 wie auch die EP-A 1612226  
5 lehren Glykol-Seitengruppen enthaltende Polyvinylalkohole als Schutzkolloide für wässrige Polymerdispersionen beziehungsweise in Wasser redispergierbare Polymerpulver.

Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe, stabile Schutzkolloid-stabilisierte Dispersionen und entsprechende in Wasser re-  
10 redispergierbare Polymerpulver auf Basis von (Meth)Acrylsäure-ester-Monomeren zur Verfügung zu stellen, die beim Einsatz in zementären Anwendungen eine voll befriedigende Viskositäts- bzw. Zementstabilität besitzen und das Zementabbinden nicht be-  
15 hindern. Entsprechende zementäre Baustoffmassen sollten also hervorragende Verarbeitungseigenschaften haben und zu Bauwerken mit sehr guten mechanischen Eigenschaften, wie Haftzugfestigkeiten, führen.

Überraschenderweise wurde diese Aufgabe gelöst, indem Acrylsäureester bzw. Methacrylsäureester mittels Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymers polymerisiert wurden. Dies war insofern besonders überraschend, da sich vollverseifte Polyvinylalkohole an  
25 sich im Allgemeinen nicht als Schutzkolloide zur Stabilisierung von Polymerdispersioneneignen. Auch vollverseifte 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere besitzen im Allgemeinen eine zu hohe Hydrophilie und damit verbunden eine zu geringe Lipophilie, als dass sie als Schutzkolloide für Poly(meth)acrylsäure-  
30 ester zu Dispersionen mit hinreichender Polymer- und Zementstabilität führen würden. Aussagen zu Vinylestern sind auf Grund von u.a. unterschiedlicher Hydrophilie nicht unmittelbar auf (Meth)acrylsäureester übertragbar. Auch sind Aussagen zu Schutzkolloiden für Suspensionspolymerisationsverfahren nicht  
35 auf Emulsionspolymerisationsverfahren übertragbar, da diese beiden Verfahren nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen und damit zusammenhängend Polymere mit ganz anderen Partikelgrößen hervorbringen, die wiederum unterschiedliche Anforderun-

gen an die Schutzkolloide stellen. In Folge des erfindungsgemäßen Verfahrens werden aber Poly(meth)acrylsäureester zugänglich, die die erfindungsgemäße Aufgabe lösen.

5 Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von mit Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisaten auf Basis von (Meth)Acrylsäureestern in Form deren wässrigen Dispersionen und in Wasser redispergierbaren Polymerpulver mittels radikalisch initiiert

10 ren Monomeren aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren, in Gegenwart von einem oder mehreren Schutzkolloiden, und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen wässrigen Dispersion, dadurch gekennzeichnet, dass

15 die Emulsionspolymerisation in Gegenwart von einem oder mehreren vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymeren als Schutzkolloid durchgeführt wird.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Schutzkolloid-stabilisierte Polymerisate auf Basis von (Meth)Acrylsäureestern in Form deren wässrigen Dispersionen und in Wasser redispergierbaren Polymerpulver erhältlich mittels radikalisch initiiert

25 ren Monomeren aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren, in Gegenwart von einem oder mehreren Schutzkolloiden, und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen wässrigen Dispersion, dadurch gekennzeichnet, dass

30 die Emulsionspolymerisation in Gegenwart von einem oder mehreren vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymeren als Schutzkolloid durchgeführt wird.

35 Geeignete Monomeren aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind beispielsweise Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat,

Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

5

Der Anteil der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure beträgt vorzugsweise 45 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 100 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 80 bis 100 Gew.-% und am meisten bevorzugt 90 bis 100 Gew.-%, wobei sich die Angaben in Gew.-%  
10 jeweils auf das Gesamtgewicht der insgesamt bei der Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere bezieht. Am allermeisten bevorzugt sind Polymerisate, die ausschließlich Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure als Monomer-Einheiten enthalten.

15 Gegebenenfalls können die Methacrylsäureester und Acrylsäureester noch mit weiteren Monomeren copolymerisiert werden, beispielsweise mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, Vinylaromaten, Vinylhalogenide,  
20 Olefine und Diene. Bevorzugte weitere Monomere sind Vinylaromaten, Vinylhalogenide, Olefine oder Diene.

Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von  $\alpha$ -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9<sup>R</sup> oder VeoVa10<sup>R</sup> (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat. Als Vinylaromaten bevorzugt sind Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol. Bevorzugtes Vinylhalogenid ist Vinylchlorid. Die bevorzugten Olefine sind Ethylen, Propylen und  
30 die bevorzugten Diene sind 1,3-Butadien und Isopren.

Der Anteil der weiteren Monomere beträgt vorzugsweise 0 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, noch mehr bevorzugt 0 bis 15 Gew.-% und am meisten bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, wobei sich die Angaben in Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der insgesamt bei der Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere bezieht.  
35

Gegebenenfalls können noch 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemisches, Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats. Geeignet sind auch epoxidfunktionelle Comonomere wie Glycidylmethacrylat und Glycidylacrylat. Weitere Beispiele sind siliciumfunktionelle Comonomere, wie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Ethoxy- und Ethoxypropylenglykolether-Reste enthalten sein können. Genannt seien auch Monomere mit Hydroxy- oder CO-Gruppen, beispielsweise Methacrylsäure- und Acrylsäurehydroxyalkylester wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylacrylat oder -methacrylat sowie Verbindungen wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat oder -methacrylat.

Am meisten bevorzugt werden Homo- und Copolymerisate, welche ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat enthalten, insbesondere Homopolymerisate von Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat oder 2-

Ethylhexylacrylat oder Copolymerisate von Methylmethacrylat mit n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat; sowie Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisate mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat; Vinylacetat-Acrylsäureester-Copolymerisate mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und gegebenenfalls Ethylen; wobei die genannten Homo- und Copolymerisate gegebenenfalls noch die obengenannten Hilfsmonomere in den oben genannten Mengen enthalten können.

Unter den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen können sich gepfropfte vollverseifte 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere bilden, in denen Polymere von einem oder mehreren der erfindungsgemäß eingesetzten Monomere, insbesondere einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, auf vollverseifte 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere gepfropft sind. Derartige Pfropfungen wurden bei der erfindungsgemäßen Polymerisation von Methacrylsäureestern oder Acrylsäureestern beobachtet, nicht aber beispielsweise bei der entsprechenden Polymerisation von ausschließlich Vinylestern oder Styrol.

Der Pfropfungsgrad kann durch einen Pfropfungsparameter charakterisiert werden. Der Pfropfungsgrad wird bestimmt, indem eine mittels Emulsionspolymerisation hergestellte wässrige Dispersion in einer Schichtdicke von 100 µm auf einen Polyethylen-terephthalat-Film (PET-Film) aufgetragen und anschließend während 24 Stunden bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% sowie einem Druck von 1 atm getrocknet wird, wobei sich ein Film bildet. Exakt 1 g (= Gewicht a) dieses Films wird nacheinander für jeweils für 6 Stunden in 50°C heißes Methylethylacetat, dann in 98°C heißes Wasser, in 98°C heißes Toluol, in 98°C heißes Wasser und schließlich in 50°C heißes Methylethylketon eingetaucht und das Gewicht b des trockenen, verbliebenen Feststoffs bestimmt. Zusätzlich wird der flüchtige Anteil c des Films in % bestimmt. Der Pfropfungsgrad ergibt sich aus den so

bestimmten Werten a, b und c nach folgender Formel (die Zeichen „x“, „-“ und „/“ nehmen darin deren gängige Bedeutungen von Multiplizieren, Subtrahieren bzw. Dividieren an):

5            
$$\text{Pfropfungsgrad (\%)} = [b / (a \times (100 - c) / 100)] \times 100$$

Der Propfungsparameter beträgt vorzugsweise 0 bis 30%, besonders bevorzugt 0,1 bis 30% und am meisten bevorzugt 0,1 bis 15%.

10

Die Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisate haben mittlere Partikeldurchmesser  $D_w$  von vorzugsweise 300 nm bis 3  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 500 nm bis 3  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt 500 nm bis 1,5  $\mu\text{m}$  und am meisten bevorzugt 700 nm bis 1,5  $\mu\text{m}$  (bestimmt mit dem Messgerät Beckmann Coulter® LS nach ISO 13320).

15

Die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere erfolgt dabei so, dass im allgemeinen eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $-30^\circ\text{C}$  bis  $+40^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $-25^\circ\text{C}$  bis  $+30^\circ\text{C}$  resultiert. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die  $T_g$  kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt:

20             $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$ , wobei  $x_n$  für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht, und  $T_{gn}$  die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n ist.  $T_g$ -Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

30

Die Herstellung erfolgt nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren oder auch nach Miniemulsionspolymerisationsverfahren, wobei die Polymerisationstemperatur im Allgemeinen  $40^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $60^\circ\text{C}$  bis  $90^\circ\text{C}$  beträgt. Bei der Copolymerisation von gasförmigen Comonomeren wie Ethylen, 1,3-Butadien oder Vinylchlorid kann auch unter Druck, im Allgemeinen zwischen 5 bar und 100 bar, gearbeitet werden. Die im Folgenden für die Emulsionspolymerisation getroffenen Aussagen beziehen

35

sich auch auf die Miniemulsionspolymerisationsverfahren.

Die Initiierung der Polymerisation erfolgt im Allgemeinen mit den für die Emulsionspolymerisation gebräuchlichen wasserlöslichen bzw. monomerlöslichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen. Beispiele für wasserlösliche Initiatoren sind die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, Wasserstoffperoxid, t-Butylperoxid, t-Butylhydroperoxid, Kaliumperoxodiphosphat, tert.-Butylperoxopivalat, Cumolhydroperoxid, Isopropylbenzolmonohydroperoxid Azobisisobutyronitril. Beispiele für monomerlösliche Initiatoren sind Dicetylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dibenzoylperoxid. Die genannten Initiatoren werden im Allgemeinen in einer Menge von 0.001 bis 0.02 Gew.-%, vorzugsweise 0.001 bis 0.01 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt.

Als Redox-Initiatoren verwendet man Kombinationen aus den genannten Initiatoren in Kombination mit Reduktionsmitteln. Geeignete Reduktionsmittel sind die Sulfite und Bisulfite der Alkalimetalle und von Ammonium, beispielsweise Natriumsulfit, die Derivate der Sulfoxylsäure wie Zink- oder Alkaliformaldehydsulfoxylate, beispielsweise Natriumhydroxymethansulfinat, Tartrate und Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt im allgemeinen 0.001 bis 0.03 Gew.-%, vorzugsweise 0.001 bis 0.015 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

Zur Steuerung des Molekulargewichts können während der Polymerisation regelnde Substanzen eingesetzt werden. Falls Regler eingesetzt werden, werden diese üblicherweise in Mengen zwischen 0.01 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, eingesetzt und separat oder auch vorgemischt mit Reaktionskomponenten dosiert. Beispiele solcher Substanzen sind n-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan, Mercaptopropionsäure, Mercaptopropionsäuremethylester, Isopropanol und Acetaldehyd. Vorzugsweise werden keine regelnden Substanzen verwendet.

Erfindungswesentlich ist, dass die Emulsionspolymerisation in Gegenwart von einem oder mehreren vollverseiften 1-Alkylvinyl-

ester/Vinylester-Copolymeren durchgeführt wird.

Vollverseifte 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere enthalten vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% Vinylalkoholeinheiten und 5 bis  
5 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% 1-Alkylvinylalkohol-Einheiten mit C1- bis C4-Alkylgruppen. Die vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere enthalten vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und am meisten bevorzugt weniger als 1 Gew.-% an  
10 1-Alkylvinylester- und Vinylester-Einheiten. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Gesamtgewicht der vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere.

Als 1-Alkylvinylester-Einheiten sind 1-Methylvinylalkohol-  
15 einheiten besonders bevorzugt.

Der Hydrolysegrad der vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere beträgt vorzugsweise 95 bis 100 Mol%, besonders bevorzugt 96 bis 100 Mol%, noch mehr bevorzugt 98 bis 100  
20 Mol% und am meisten bevorzugt 99 bis 100 Mol%.

Die Höppler-Viskosität der vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere beträgt vorzugsweise 2 bis 10 mPa.s und besonders bevorzugt 2 bis 4,0 mPa.s (bestimmt in 4 %-iger wässriger Lösung bei 20°C nach DIN 53015).  
25

Vorzugsweise wird die Emulsionspolymerisation in Gegenwart von 4 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 6 bis 13 Gew.-% an vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymeren durchgeführt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der insgesamt  
30 bei der Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomeren.

Bezogen auf das Gesamtgewicht der insgesamt bei der Emulsionspolymerisation eingesetzten Schutzkolloide wird die Emulsionspolymerisation in Gegenwart von vorzugsweise 20 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 100 Gew.-% und am meisten bevorzugt 80 bis 100 Gew.-% an vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymeren durchgeführt. Am allermeisten bevorzugt wer-  
35

den bei der Emulsionspolymerisation ausschließlich vollverseifte 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymeren eingesetzt.

Zugänglich sind die vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymeren durch Copolymerisation von Vinylacetat mit  
5 ester-Copolymeren durch Copolymerisation von Vinylacetat mit einem oder mehreren 1-Alkylvinylestern, insbesondere Isopropenylacetat, und anschließender Verseifung. Die Herstellung ist in der DE-A 3724332 beschrieben.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise ohne Zusatz von Emulgatoren polymerisiert. In Ausnahmefällen kann es von Vorteil sein noch zusätzlich kleine Mengen an Emulgatoren einzusetzen, gegebenenfalls 1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Monomermenge. Geeignete Emulgatoren sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren, beispielsweise anionische Tenside, wie Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- oder Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und bis zu 40 Ethylen- oder Propylenoxideinheiten, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18  
15 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen, oder nichtionische Tenside wie Alkylpolyglykoether oder Alkylarylpolyglykoether mit 8 bis 40 Ethylenoxid-Einheiten.

Die Monomere können insgesamt vorgelegt oder insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der verbleibende Rest an Monomeren nach der Initiierung der Polymerisation zudosiert werden. Die Dosierungen können separat (räumlich und zeitlich) durchgeführt werden oder die zu dosierenden Komponenten können alle oder teilweise voremulgiert dosiert werden.  
25 30

Nach Abschluss der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden, beispielsweise durch mit Redoxkatalysator initiiertes Nachpolymerisation. Flüchtige Restmonomere können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, und gegebenenfalls unter Durchleiten oder Überleiten von inerten Schleppegasen wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf entfernt werden.  
35

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen wässrigen Dispersionen haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 45 bis 60 Gew.-%.

5

Zur Herstellung der in Wasser redispergierbaren Polymerpulver werden die wässrigen Dispersionen, gegebenenfalls nach Zusatz von Schutzkolloiden als Trocknungshilfe, getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschichttrocknung, Gefriertrocknung oder  
10 Sprühtrocknung. Vorzugsweise werden die Dispersionen sprühgetrocknet. Die Sprühtrocknung erfolgt dabei in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im Allgemeinen im  
15 Bereich von 45°C bis 120°C, bevorzugt 60°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt.

In der Regel wird die Trocknungshilfe in einer Gesamtmenge von 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile der  
20 Dispersion, eingesetzt. Das heißt die Gesamtmenge an Schutzkolloid vor dem Trocknungsvorgang soll mindestens 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Polymeranteil betragen; bevorzugt werden 5 bis 20 Gew.-% bezogen auf den Polymeranteil eingesetzt.

25 Als Trocknungshilfen können beispielsweise vollverseifte 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere, insbesondere die oben genannten vollverseifte 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere eingesetzt werden. Geeignete Verdüsungshilfen sind aber auch teilverseifte Polyvinylalkohole; Polyvinylpyrrolidone; Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; Proteine wie Casein oder Caseinat, Sojaprotein, Gelatine; Ligninsulfonate; synthetische  
30 Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)acrylaten mit carboxylfunktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäu-

re-Copolymere. Bevorzugt werden keine weiteren Schutzkolloide als Polyvinylalkohole als Verdüsungshilfe eingesetzt.

Bei der Verdüsung hat sich vielfach ein Gehalt von bis zu 1,5 Gew.-% Antischaummittel, bezogen auf das Basispolymerisat, als günstig erwiesen. Zur Erhöhung der Lagerfähigkeit durch Verbesserung der Verblockungsstabilität, insbesondere bei Pulvern mit niedriger Glasübergangstemperatur, kann das erhaltene Pulver mit einem Antiblockmittel (Antibackmittel), vorzugsweise bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, ausgerüstet werden. Beispiele für Antiblockmittel sind Ca- bzw. Mg-Carbonat, Talk, Gips, Kieselsäure, Kaoline, Silicate mit Teilchengrößen vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 10 µm.

Die Viskosität der zu verdüsenden Speise wird über den Feststoffgehalt so eingestellt, dass ein Wert von < 500 mPas (Brookfield-Viskosität bei 20 Umdrehungen und 23°C), bevorzugt < 250 mPas, erhalten wird. Der Feststoffgehalt der zu verdüsenden Dispersion beträgt > 35 %, bevorzugt > 40 %.

Zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können bei der Verdüsung weitere Zusätze zugegeben werden. Weitere, in bevorzugten Ausführungsformen enthaltene, Bestandteile von Polymerpulverzusammensetzungen sind beispielsweise Pigmente, Füllstoffe, Schaumstabilisatoren, Hydrophobierungsmittel.

Die wässrigen Polymerdispersionen und vorzugsweise die in Wasser redispersgierbaren, schutzkolloidstabilisierten Polymerpulver können in den dafür typischen Anwendungsbereichen eingesetzt werden. Beispielsweise in bauchemischen Produkten in Verbindung mit hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zementen (Portland-, Aluminat-, Trass-, Hütten-, Magnesia-, Phosphatzement), Gips, Wasserglas, für die Herstellung von Bauklebern, Putzen, Spachtelmassen, Fußbodenspachtelmassen, Dichtschlämmen, Fugenmörtel und Farben. Ferner als Alleinbindemittel für Beschichtungsmittel und Klebemittel oder als Beschichtungs- bzw. Bindemittel für Textilien und Papier.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polymerisate sind insbesondere auch für hochbindemittelhaltige bauchemische Produkte geeignet. Bevorzugt enthalten die bauchemischen Produkte 0,5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 40 Gew.-% und am meisten bevorzugt 9 bis 40 Gew.-% Polymerisate in Form von wässrigen Dispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern. Die Rezepturen enthalten vorzugsweise 2 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 40 Gew.-% und am meisten bevorzugt 4 bis 35 Gew.-% hydraulisch abbindende Bindemittel, wie Zement, Gips oder deren Gemische; bevorzugt ist Zement als hydraulisch abbindendes Bindemittel. Weiterer Rezepturbestandteil sind 5 bis 80 Gew.-% anorganische Füllstoffe wie Sand, Quarzmehl, Kreide, Kalksteinmehl, Filterasche oder deren Gemische. Zur weiteren Verbesserung der Verlaufseigenschaften können der Trockenmischung gegebenenfalls noch verlaufsfördernde Zusätze wie Kasein oder Zementverflüssiger zugegeben werden. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich auf die Trockenkomponenten und immer auf 100 Gew.-% Trockenmasse der Rezeptur für das jeweilige bauchemische Produkt. Das gebrauchsfertige bauchemische Produkt erhält man schließlich durch Beigeben von Wasser zur oben genannten Trockenmischung.

Besonders überraschend war, dass durch Einsatz von vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymeren im erfindungsgemäßen Verfahren stabile Polymerdispersionen und stabile Polymerpulver sowie zudem stabile Polymer-modifizierte zementäre Baustoffmassen zugänglich wurden. Denn vollverseifte Polyvinylalkohole sind naturgemäß sehr hydrophil und somit sehr gut wasserlöslich und damit generell als Schutzkolloide zur Stabilisierung von wässrigen Polymerdispersionen oder in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern wenig geeignet. Diese Aussagen sind gerade für Poly(meth)acrylsäurepolymere in besonderem Maße zutreffend. Dennoch werden auf Grund des erfindungsgemäßen Emulsionspolymerisationsverfahrens sowohl stabile Polymerdispersionen, blockstabile Polymerpulver wie auch stabile Redispersionen der erfindungsgemäßen Polymerpulver erhalten. Die erfindungsgemäß hergestellten Polymerisate sind also dispersionsstabil und zudem zementstabil. Des Weiteren tritt in den bauchemischen

Produkten, die die erfindungsgemäß stabilisierten Polymerisate enthalten, kein unerwünschter Gäreffekt auf. Auch zeigen die erfindungsgemäßen Baustoffmassen die gewünschten anwendungstechnischen Eigenschaften, wie offene Zeit, und die daraus her-

5 gestellten Bauwerke haben die geforderten mechanischen Eigenschaften, wie Haftzugfestigkeit.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

10 In den Beispielen eingesetztes vollverseiftes 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymer:

PME:

15 Vollverseiftes Copolymer aus Isopropenylacetat und Vinylacetat mit einem Verseifungsgrad von > 98% und einer Höppler-Viskosität von 2,3 mPas (bestimmt in 4 %-iger wässriger Lösung bei 20°C nach DIN 53015) und einem Isopropenylacetat-Anteil von 20 Mol%.

20 **Beispiel 1:**

In einem Rührautoklaven (3L) wurden 491g entionisiertes Wasser, 360g einer wässrigen Lösung von PME (Festgehalt 26%) und 293g n-Butylacrylat und 293g Methylmethacrylat unter Rühren vorge-

25 legt. Die Vorlage wurde auf 60°C aufgeheizt, wobei beginnend bei einer Temperatur von 50°C 2,5ml einer 1 Gew.-%igen wässrigen Lösung Eisenammoniumsulfat und 54g einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung Dinatriumtartrate während 5 min hinzugegeben wurden. Auf Temperierung bei 60°C wurden 211g einer 1 Vol.-%-

30 igen Wasserstoffperoxidlösung über einen Zeitraum von 300 min dosiert. 20 min nach Temperierung auf 60°C wurde eine Monomermischung bestehend aus 293g n-Butylacrylat und 293g Methylmethacrylat während 180 min zudosiert. Zusätzlich wurden 80 min nach Temperierung auf 60°C 90g einer wässrigen Lösung von PME

35 (Festgehalt 26%) und 159g Wasser hinzudosiert. Nach Ende der Dosierung der Wasserstoffperoxidlösung wurde der Ansatz noch 60min bei 60°C gehalten. Die Nachpolymerisation erfolgte bei 45°C unter Zugabe von 10g tert.-Butylhydroperoxid (10 Gew.-%ig)

und 20g Brüggolit (10 Gew.-%ig).

Die erhaltene Dispersion wies einen Festgehalt von 51% auf und die Analyse der Teilchengrößenverteilung lieferte einen Teil-

chengrößendurchmesser  $D_w$  von  $1\mu\text{m}$  (Coulter LS 13320). Der pH-Wert betrug 7,0 und die Viskosität 350 mPas (Bestimmung mit einem Brookfieldviskosimeter bei  $23^\circ\text{C}$  und 20 Upm mit der Spindel 2). Der Pfropfungsgrad betrug 7% (Bestimmung wie weiter oben in der Beschreibung angegeben).

## Beispiel 2:

In einem Rührautoklaven (3L) wurden 373g entionisiertes Wasser, 352g einer wässrigen Lösung von PME (Festgehalt 26%) und 155g n-Butylacrylat und 155g Methylmethacrylat vorgelegt. Die Vorlage wurde auf  $70^\circ\text{C}$  aufgeheizt, wobei 3 ml einer 1 Gew.-%igen wässrigen Lösung Eisenammoniumsulfat hinzugegeben wurden. Auf Tem-

perierung bei  $70^\circ\text{C}$  wurde mit der Dosierung einer 1 Gew.-%igen tert.-Butylhydroperoxidlösung sowie einer 1,5 Gew.-%igen Brüggolit-Lösung (Natriumhydroxymethansulfinat) begonnen, wobei folgende Dosiergeschwindigkeiten nacheinander zum Einsatz ka-

men: 15 min jeweils mit einer Dosiergeschwindigkeit von 12 g/h, anschließend 165 min jeweils mit einer Dosiergeschwindigkeit von 3g/h, 180 min jeweils mit einer Dosiergeschwindigkeit von 10 g/h und schließlich wurde die Dosiergeschwindigkeit innerhalb von 60 min auf 20 g/h gesteigert und für 60 min bei dieser

Dosiergeschwindigkeit fortgesetzt. 5 min nach der Temperierung auf  $70^\circ\text{C}$  wurde mit der Dosierung von 302g n-Butylacrylat und 302g Methylmethacrylat begonnen und während 210 min gleichmäßig zudosiert. 30 min nach Ende der Dosierung der Butylhydroperoxidlösung und der Brüggolit-Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Nachpolymerisation erfolgte bei  $45^\circ\text{C}$  mit 6g tert.-Butylhydroperoxid (10%ig) und 12g Brüggolit (10%ig).

Die erhaltene Dispersion hatte einen Festgehalt von 53% und Teilchengrößendurchmesser  $D_w$  von  $1,2\mu\text{m}$  (Coulter LS 13320). Der pH-Wert betrug 4,3 und die Viskosität 73 mPas (Bestimmung mit einem Brookfieldviskosimeter bei  $23^\circ\text{C}$  und 20 Upm mit der Spindel 2). Der Pfropfungsgrad betrug 7% (Bestimmung wie weiter oben in der Beschreibung angegeben).

**Vergleichsbeispiel 3:**

In einem Rührautoklaven (3L) wurden 298g entionisiertes Wasser, 465g einer 20 Gew.-%-igen wässrigen Lösung eines teilverseiften Polyvinylalkohols (Hydrolysegrad 88%, Viskosität nach Höppler von 4mPas) sowie 155g n-Butylacrylat und 155g Methylmethacrylat vorgelegt. Die Vorlage wurde auf 70°C aufgeheizt und währenddessen wurden 3 ml einer 1 Gew.-%-igen wässrigen Lösung Eisenammoniumsulfat hinzugegeben. Auf Temperierung bei 70°C wurde mit der Dosierung einer 1 Gew.-%-igen tert.-Butylhydroperoxidlösung und einer 1,5 Gew.-%-igen Brüggolit-Lösung (Natriumhydroxyethylsulfonat) begonnen, wobei folgende Dosiergeschwindigkeiten nacheinander zum Einsatz kamen: 15 min jeweils mit einer Dosiergeschwindigkeit von 12 g/h, anschließend 165 min jeweils mit einer Dosiergeschwindigkeit von 3g/h, 180 min jeweils mit einer Dosiergeschwindigkeit von 10 g/h und schließlich wurde die Dosiergeschwindigkeit innerhalb von innerhalb 60 min auf 20 g/h gesteigert und für weitere 60 min bei dieser Dosiergeschwindigkeit fortgesetzt. 5 min nach Temperierung auf 70°C wurden 302g n-Butylacrylat und 302g Methylmethacrylat während 210 min gleichmäßig zudosiert. 30 min nach Ende der Dosierung der Butylhydroperoxidlösung und der Brüggolit-Lösung wurde der Ansatz abgekühlt. Die Nachpolymerisation erfolgte bei 45°C mit 6g tert.-Butylhydroperoxid (10%ig) und 12g Brüggolit (10%ig). Die erhaltene Dispersion hatte einen Festgehalt von 53% und einen Teilchengrößendurchmesser  $D_w$  von 0,6µm (Coulter LS 13320). Der pH-Wert betrug 3,2 und die Viskosität 926 mPas (Bestimmung mit einem Brookfieldviskosimeter bei 23°C und 20 Upm mit der Spindel 2).

**Beispiel 4:**

400 Gew.-Teile der Dispersion aus Beispiel 1 wurden mit 60 Gew.-Teilen einer wässrigen Lösung von PME (Festgehalt 20) und 20 Gewichtsteilen eines teilverseiften Polyvinylalkohols (Festgehalt 10%), 0,4 Gew.-Teilen Entschäumer und 75 Gew.-Teilen Wasser versetzt und gründlich gemischt. Die Dispersion wurde durch eine Zweistoffdüse versprüht. Als Verdüsungskomponente diente 4 bar Druckluft, die gebildeten Tropfen wurden mit auf 125°C erhitzter Luft im Gleichstrom getrocknet. Das erhaltene

trockene Polymerpulver wurde mit 12 Gew.-% handelsüblichem Antiblockmittel (Gemisch aus Calcium-Carbonat und Kaolin) versetzt.

## 5 Anwendungstechnische Prüfung:

Die Austestung der Stabilität der Polymerdispersion in zementären Baustoffmassen erfolgte an Hand der Rezeptur gemäß Tabelle 1.

10

**Tabelle 1:** Rezeptur der Baustoffmasse:

| Menge  | Rohstoffe                             |
|--------|---------------------------------------|
| 82,5 g | Portlandzement                        |
| 75 g   | Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) (10-40 mm) |
| 142 g  | Quarzsand (200-500 mm)                |
| 14,5 g | Polymerdispersion <sup>x)</sup>       |
| 85 g   | Wasser                                |

x) Die eingesetzte Menge bezieht sich auf die Trockenmasse der jeweiligen Dispersion.

15

Die Bestandteile der Rezeptur gemäß Tabelle 1 wurden zusammengegeben und während einer Minute mit dem Dissolver bei 1000 Upm gleichmäßig durchmischt. Danach ließ man die Mischung eine Minute ruhen. Anschließend wurde mit einem Ankerrührer 15 Sekunden bei 150 Upm aufgerührt. Danach wurde sofort mit dem Viscotester VT 181 mit T Spindel Messsystem auf Stufe 1 für 15 Sekunden gemessen. Der abgelesene Skalenwert am Viscotester wurde als Startwert auf 100% definiert. Der nach 1h gemessene Skalenwert wurde in Relation zum Startwert angegeben. Die Ergebnisse der Messung der so bestimmten Zementverträglichkeit sind in Tabelle 2 eingetragen.

25

**Tabelle 2:** Zementverträglichkeit von Polymerdispersionen in Baustoffmassen gemäß Tabelle 1:

| Polymerdispersion    | Zementstabilität |
|----------------------|------------------|
| Beispiel 1           | 120%             |
| Beispiel 2           | 135%             |
| Vergleichsbeispiel 3 | 200%             |

- 5 Die Polymerdispersion des Vergleichsbeispiels 3 ergab bei der Austestung eine Viskositätssteigerung von 200% und ist somit bei weitem nicht zementstabil. Die erfindungsgemäßen Beispiele zeichnen sich dagegen durch eine sehr gute Zementstabilität aus.

10

Polymerpulver wurden in der Fliesenkleberformulierung gemäß Tabelle 3 ausgetestet.

**Tabelle 3:** Fliesenkleberformulierung:

15

| Menge | Rohstoffe                  |
|-------|----------------------------|
| 300   | Portland CEM I /Milke 52,5 |
| 5     | Kalkhydrat                 |
| 6     | Calciumformiat             |
| 583   | Quartz                     |
| 3     | Schichtsilikat             |
| 3     | Cellulosefaser             |
| 100   | Polymerpulver              |

20

Es wurden die offene Zeit nach EN 1346 und die Haftzugprüfung nach EN 1348 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 eingetragen. Das erfindungsgemäße Pulver zeichnet sich durch eine hervorragende Verarbeitung mit sehr langer Topfzeit aus. Dazu kommen eine sehr lange offene Zeit und verbesserte Haftzugfestigkeiten nach Wasser- und Wärmelagerung.

**Tabelle 4:** Austestungsergebnisse von Polymerpulvern in Fliesenkleberformulierungen gemäß Tabelle 3:

| Polymerpulver           | Offene Zeit nach 30 min [N/mm <sup>2</sup> ] | Haftzugfestigkeit                     |                                      |
|-------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
|                         |                                              | Wasserlagerung B [N/mm <sup>2</sup> ] | Wärmelagerung C [N/mm <sup>2</sup> ] |
| VAC/E <sup>a)</sup>     | 1,3                                          | 0,7                                   | 2,5                                  |
| ST/BA <sup>a)</sup>     | 0,5                                          | 1,1                                   | 2,2                                  |
| MMA/BA/St <sup>a)</sup> | 0,6                                          | 1,0                                   | 2,4                                  |
| Beispiel 4              | 2,2                                          | 1,5                                   | 3,1                                  |

a): In Wasser redispersierbare Polymerpulver, die ausschließlich mit teilverseiftem Polyvinylalkohol stabilisiert sind:  
 VAC/E: Polymerpulver basiert auf Vinylacetat und Ethylen;  
 ST/BA: Polymerpulver basiert auf Styrol und Butylacrylat;  
 MMA/BA/St: Polymerpulver basiert auf Methylmethacrylat, Butylacrylat und Styrol.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von mit Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisaten auf Basis von (Meth)Acrylsäure-  
5 estern in Form deren wässrigen Dispersionen und in Wasser redispergierbaren Polymerpulver mittels radikalisch initiiert  
Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und gegebenenfalls weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren, in Gegenwart von einem oder mehreren Schutzkolloiden, und gegebenenfalls Trocknung der damit erhaltenen wässrigen Dispersion, dadurch gekennzeichnet, dass  
10 die Emulsionspolymerisation in Gegenwart von einem oder mehreren vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymeren als Schutzkolloid durchgeführt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von mit Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Ester der Acrylsäure oder  
20 Methacrylsäure ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Methylacrylat, Methylemethacrylat, Ethylacrylat, Ethylemethacrylat, Propylacrylat, Propylemethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylemethacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.
3. Verfahren zur Herstellung von mit Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Ester der Acrylsäure oder  
25 Methacrylsäure 45 bis 100 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der insgesamt bei der Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere.
4. Verfahren zur Herstellung von mit Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisaten nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere 70 bis 95 Gew.-% Vinylalkohol-  
35 einheiten und 5 bis 30 Gew.-% 1-Alkylvinylalkohol-Einheiten mit C1- bis C4-Alkylgruppen enthalten.

5. Verfahren zur Herstellung von mit Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisaten nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere weniger als 5 Gew.-% an 1-Alkylvinylester- und Vinylester-Einheiten enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere.
6. Verfahren zur Herstellung von mit Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisaten nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrolysegrad der vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere 95 bis 100 Mol% beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung von mit Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisaten nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Höppler-Viskosität der vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere 2 bis 10 mPa.s beträgt (bestimmt in 4 %-iger wässriger Lösung bei 20°C nach DIN 53015).
8. Verfahren zur Herstellung von mit Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisaten nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsionspolymerisation in Gegenwart von 4 bis 20 Gew.-% an vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymeren durchgeführt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht der insgesamt bei der Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomere.
9. Verfahren zur Herstellung von mit Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisaten nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsionspolymerisation in Gegenwart von 20 bis 100 Gew.-% an vollverseiften 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymeren durchgeführt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht der insgesamt bei der Emulsionspolymerisation eingesetzten Schutzkolloide.

10. Schutzkolloid-stabilisierte Polymerisate auf Basis von (Meth)Acrylatsäureestern in Form deren wässrigen Dispersionen und in Wasser redispersgierbaren Polymerpulver erhältlich nach den Verfahren der Ansprüche 1 bis 9.

5

11. Schutzkolloid-stabilisierte Polymerisate gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisate vollverseifte 1-Alkylvinylester/Vinylester-Copolymere mit einem Propfungsparameter von 0 bis 30% enthalten.

10

12. Verwendung der Verfahrensprodukte aus den Ansprüchen 1 bis 9 in bauchemischen Produkten in Verbindung mit hydraulisch abbindenden Bindemitteln, wie Zementen, Gips oder Wasserglas, für die Herstellung von Bauklebern, Putzen, Spachtelmassen, Fußbodenspachtelmassen, Dichtschlämmen, Fugenmörtel oder Farben.

15

13. Verwendung der Verfahrensprodukte aus den Ansprüchen 1 bis 9 als Alleinbindemittel für Beschichtungsmittel oder Klebemittel oder als Beschichtungs- bzw. Bindemittel für Textilien oder Papier.

20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/057775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08F2/30  
ADD.

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)  
C08F

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | DE 10 2009 000537 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 5 August 2010 (2010-08-05)<br>paragraphs [0001], [0008], [0014],<br>[0017], [0023], [0025], [0026], [0029]<br>- [0034], [0041], [0043]<br>example 1 | 1-13                  |
| X         | EP 1 110 979 A1 (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH [DE]) 27 June 2001 (2001-06-27)<br>paragraphs [0001], [0012] - [0015],<br>[0019], [0023] - [0026], [0040] - [0041]                                  | 1-12                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

28 June 2012

Date of mailing of the international search report

05/07/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Queste, Sébastien

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/057775

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 102009000537 A1                        | 05-08-2010          | CN 102300940 A             | 28-12-2011          |
|                                           |                     | DE 102009000537 A1         | 05-08-2010          |
|                                           |                     | EP 2391659 A2              | 07-12-2011          |
|                                           |                     | WO 2010086217 A2           | 05-08-2010          |
| -----                                     |                     |                            |                     |
| EP 1110979 A1                             | 27-06-2001          | DE 19962568 A1             | 12-07-2001          |
|                                           |                     | EP 1110979 A1              | 27-06-2001          |
|                                           |                     | US 2001025078 A1           | 27-09-2001          |
| -----                                     |                     |                            |                     |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C08F2/30  
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C08F

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                       | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | DE 10 2009 000537 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 5. August 2010 (2010-08-05)<br>Absätze [0001], [0008], [0014], [0017],<br>[0023], [0025], [0026], [0029] -<br>[0034], [0041], [0043]<br>Beispiel 1<br>----- | 1-13               |
| X          | EP 1 110 979 A1 (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH [DE]) 27. Juni 2001 (2001-06-27)<br>Absätze [0001], [0012] - [0015], [0019],<br>[0023] - [0026], [0040] - [0041]<br>-----                                   | 1-12               |



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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

28. Juni 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/07/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Queste, Sébastien

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/057775

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 102009000537 A1                                 | 05-08-2010                    | CN 102300940 A                    | 28-12-2011                    |
|                                                    |                               | DE 102009000537 A1                | 05-08-2010                    |
|                                                    |                               | EP 2391659 A2                     | 07-12-2011                    |
|                                                    |                               | WO 2010086217 A2                  | 05-08-2010                    |
| -----                                              |                               |                                   |                               |
| EP 1110979 A1                                      | 27-06-2001                    | DE 19962568 A1                    | 12-07-2001                    |
|                                                    |                               | EP 1110979 A1                     | 27-06-2001                    |
|                                                    |                               | US 2001025078 A1                  | 27-09-2001                    |
| -----                                              |                               |                                   |                               |