

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-7162

(P2012-7162A)

(43) 公開日 平成24年1月12日(2012.1.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 25/10 (2006.01)	C08L 25/10	4 F 0 7 0
C08L 29/04 (2006.01)	C08L 29/04 C	4 G 1 1 2
C08K 5/098 (2006.01)	C08K 5/098	4 J 0 0 2
C08J 3/12 (2006.01)	C08J 3/12 1 O 1	
C04B 28/02 (2006.01)	C08J 3/12 C E T	
審査請求 有 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-120924 (P2011-120924)
 (22) 出願日 平成23年5月30日 (2011. 5. 30)
 (31) 優先権主張番号 61/398374
 (32) 優先日 平成22年6月24日 (2010. 6. 24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 511131192
 ダウ・シュターデ・プロダクションズ・ゲ
 ーエムペーハー・ウント・コ・オーハーゲ
 ー
 Dow Stade Produkti
 ons GmbH & Co. OHG
 ドイツ連邦共和国, デー-21683・シ
 ュターデ, ビュッツフレーターザント (番
 地なし)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボキシル化スチレンブタジエンベースのラテックスのブレンドから製造された再分散可能なポリマー粉体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】セメント組成物に添加することで、高い耐衝撃性と断熱材料やタイルに対する高い接着強度を付与できるポリマー粉体を提供する。

【解決手段】高 T_g カルボキシル化スチレンブタジエンポリマー(A)および低 T_g カルボキシル化スチレンブタジエンポリマー(B)(ただし(A)と(B)の平均粒子サイズ比が1:1~5:1であり、(A)と(B)の合計量に対する(A)の比率が20~35重量%である。)および所望により脂肪酸塩とポリビニルアルコールを含む水性混合物を乾燥して得られる水に再分散可能なポリマー粉体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 水不溶性膜形成性高 T_g ポリマーと、B) 水不溶性膜形成性低 T_g ポリマーとの共乾燥混合物を含む水に再分散可能なポリマー粉体 (RDP) であって；

前記水不溶性膜形成性高 T_g ポリマーはスチレン - ブタジエンコポリマーもしくはスチレン、ブタジエンおよび 1 種以上の他のモノマーの共重合生成物を含み、かつ 15 を超えるガラス転移温度 (T_g)、50 nm ~ 500 nm の平均粒子サイズ、および水不溶性膜形成性高 T_g ポリマーの重量を基準にして 0.1 重量% ~ 10 重量% の少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノおよび / もしくはジカルボン酸、その塩、またはその混合物のカルボキシル化量を有し；

前記水不溶性膜形成性低 T_g ポリマーはスチレン - ブタジエンコポリマーもしくはスチレン、ブタジエンおよび 1 種以上の他のモノマーの共重合生成物を含み、かつ - 30 ~ 10 のガラス転移温度 (T_g)、20 nm ~ 400 nm の平均粒子サイズ、および水不溶性膜形成性低 T_g ポリマーの重量を基準にして 0.1 重量% ~ 10 重量% の少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノおよび / もしくはジカルボン酸、その塩、またはその混合物のカルボキシル化量を有し；

前記高 T_g ポリマー：低 T_g ポリマーの平均粒子サイズ比が 1 : 1 ~ 5 : 1 であり、並びに高 T_g ポリマーの量が高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーの合計重量を基準にして 20 重量% ~ 35 重量% である；

水に再分散可能なポリマー粉体。

【請求項 2】

高 T_g ポリマーが 100 nm ~ 400 nm の平均粒子サイズ、0.5 重量% ~ 7 重量% のカルボキシル化量、および少なくとも 20 のガラス転移温度 (T_g) を有し、かつ低 T_g ポリマーが 50 nm ~ 300 nm の平均粒子サイズ、0.5 重量% ~ 7 重量% のカルボキシル化量、および - 20 ~ 0 のガラス転移温度 (T_g) を有し、高 T_g ポリマー：低 T_g ポリマーの平均粒子サイズ比が 1 : 1 ~ 3 : 1 である、請求項 1 に記載の水に再分散可能なポリマー粉体。

【請求項 3】

高 T_g ポリマーが 150 nm ~ 300 nm の平均粒子サイズ、1 重量% ~ 5 重量% のカルボキシル化量、および 25 ~ 50 のガラス転移温度 (T_g) を有し、かつ低 T_g ポリマーが 100 nm ~ 200 nm の平均粒子サイズ、1 重量% ~ 5 重量% のカルボキシル化量、および - 20 ~ 0 のガラス転移温度 (T_g) を有し、高 T_g ポリマー：低 T_g ポリマーの平均粒子サイズ比が 1 : 1 ~ 3 : 1 であり、高 T_g ポリマーの量が高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーの合計重量を基準にして 25 重量% ~ 30 重量% であり、並びに高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーのそれぞれが、スチレン、ブタジエンおよびイタコン酸のモノマーを含んでなるコポリマーである、請求項 1 に記載の水に再分散可能なポリマー粉体。

【請求項 4】

水不溶性膜形成性ポリマーの重量を基準にして少なくとも 1 重量% かつ 30 重量% 以下の量のコロイド安定化剤、および水不溶性膜形成性ポリマーの重量を基準にして少なくとも 1 重量% の量の脂肪酸塩をさらに含む、請求項 1 に記載の水に再分散可能なポリマー粉体。

【請求項 5】

コロイド安定化剤が水不溶性膜形成性ポリマーの重量を基準にして 5 重量% ~ 20 重量% の量のポリビニルアルコールを含み、脂肪酸塩が水不溶性膜形成性ポリマーの重量を基準にして 5 重量% ~ 15 重量% の量のオレイン酸ナトリウムを含み、それぞれのポリマーに存在するカルボキシル基の合計数の少なくとも 75% がコポリマー粉体粒子の表面に位置し、並びにコポリマー粉体粒子の表面に位置するカルボキシル基の少なくとも 75% はその塩形態で存在する、請求項 4 に記載の水に再分散可能なポリマー粉体。

【請求項 6】

A) 水不溶性膜形成性高 T_g ポリマーと、B) 水不溶性膜形成性低 T_g ポリマーと、C) コロイド安定化剤との水性混合物を乾燥させることを含む、水に再分散可能なポリマー粉体を製造する方法であって；

前記水不溶性膜形成性高 T_g ポリマーはスチレン-ブタジエンコポリマーもしくはスチレン、ブタジエンおよび1種以上の他のモノマーの共重合生成物を含み、かつ15を超え、ガラス転移温度(T_g)、50nm~500nmの平均粒子サイズ、および水不溶性膜形成性高 T_g ポリマーの重量を基準にして0.1重量%~10重量%の少なくとも1種のエチレン性不飽和モノおよび/もしくはジカルボン酸、その塩、またはその混合物のカルボキシル化量を有し；

前記水不溶性膜形成性低 T_g ポリマーはスチレン-ブタジエンコポリマーもしくはスチレン、ブタジエンおよび1種以上の他のモノマーの共重合生成物を含み、かつ30~100のガラス転移温度(T_g)、20nm~400nmの平均粒子サイズ、および水不溶性膜形成性低 T_g ポリマーの重量を基準にして0.1重量%~10重量%の少なくとも1種のエチレン性不飽和モノおよび/もしくはジカルボン酸、その塩、またはその混合物のカルボキシル化量を有し；

前記高 T_g ポリマー：低 T_g ポリマーの平均粒子サイズ比が1：1~5：1であり、並びに高 T_g ポリマーの量が高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーの合計重量を基準にして20重量%~35重量%である；

水に再分散可能なポリマー粉体を製造する方法。

【請求項7】

高 T_g ポリマーが100nm~400nmの平均粒子サイズ、0.5重量%~7重量%のカルボキシル化量、および少なくとも20のガラス転移温度(T_g)を有し、かつ低 T_g ポリマーが50nm~300nmの平均粒子サイズ、0.5重量%~7重量%のカルボキシル化量、および-20~0のガラス転移温度(T_g)を有し、高 T_g ポリマー：低 T_g ポリマーの平均粒子サイズ比が1：1~3：1である、請求項6に記載の水に再分散可能なポリマー粉体を製造する方法。

【請求項8】

高 T_g ポリマーが150nm~300nmの平均粒子サイズ、1重量%~5重量%のカルボキシル化量、および25~50のガラス転移温度(T_g)を有し、かつ低 T_g ポリマーが100nm~200nmの平均粒子サイズ、1重量%~5重量%のカルボキシル化量、および-20~0のガラス転移温度(T_g)を有し、高 T_g ポリマー：低 T_g ポリマーの平均粒子サイズ比が1：1~3：1であり、高 T_g ポリマーの量が高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーの合計重量を基準にして25重量%~30重量%であり、高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーのそれぞれが、スチレン、ブタジエンおよびイタコン酸のモノマーを含んでなるコポリマーであり、コロイド安定化剤がポリビニルアルコールを含み、並びに水性混合物がオレイン酸ナトリウムを含む脂肪酸塩をさらに含む、請求項6に記載の水に再分散可能なポリマー粉体を製造する方法。

【請求項9】

セメント成分と請求項1に記載の水に再分散可能なポリマー粉体とを混合することを含む、セメント組成物を製造する方法。

【請求項10】

乾燥混合配合物の重量を基準にして少なくとも0.1重量%の量の請求項1に記載の水に再分散可能なポリマー粉体と、セメント成分とを含む乾燥混合配合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セメント組成物における使用のための、異なる平均粒子サイズおよび異なるガラス転移温度(T_g)を有するカルボキシル化スチレンブタジエンコポリマーラテックスのブレンドから製造される再分散可能なポリマー粉体組成物に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

建築用途においては、モルタルはセメント、砂、および有機ポリマーを用いて製造される。輸送コストを低減させるために、ポリマーは再分散可能なポリマー粉体として乾燥形態で輸送され添加されることができる。再分散可能なポリマー粉体はセメント質接着剤配合物の接着性を改良するためにバインダーとして使用される。再分散可能なポリマー粉体は、一緒にされる両方の面に対して、例えば、外断熱システム（E T I C S）における断熱材料として使用されるコンクリートおよび延伸ポリスチレン板（E P S）の双方に対して、およびセメントベースのタイル接着剤におけるタイルと床もしくは壁板に対して、高い結合強度を提供するべきである。E T I C SにおけるE P S板のような用途における接着性に加えて、別の鍵となる性能要求は物理的応力に対する耐衝撃性を提供することである。しかし、概して高い結合強度は良好な耐衝撃性を与えるのために必要とされる高い可とう性と対立する。

10

【 0 0 0 3 】

K u e h n らへの国際公開第 9 9 / 3 2 5 4 1 号およびその米国国内段階特許ファミリーの米国特許第 6 , 4 5 1 , 9 0 0 号は、ポリマー I が室温で膜形成性ポリマーであり、ポリマー I I が中性 pH で水不溶性でありかつカルボキシル基を含む 2 種類のポリマーのブレンドを開示する。ポリマー I I は保護シェルとして機能する。それはより小さな粒子サイズ（約 5 ~ 1 5 0 倍）およびより高い T_g を有する。しかし、ポリマー I I は膜に関与せず、バインダーとしてみなされ得ない。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 9 9 / 3 2 5 4 1 号パンフレット

【 特許文献 2 】 米国特許第 6 , 4 5 1 , 9 0 0 号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

本発明の再分散可能なスチレンブタジエンポリマー粉体（S B R D P）と配合されたモルタルは、セメント質接着剤配合物、例えば、外断熱システム（E T I C S）における断熱材料として使用される延伸ポリスチレン板（E P S）と共に使用されるもの、並びにセメントベースのタイル接着剤（C B T A）などにおいて予想外に高い結合強度および高い耐衝撃性の双方を示す。よって、本発明は、臨界的な粒子サイズ比で、異なるガラス転移温度（ T_g ）を有する異なるカルボキシル化 S B ラテックスもしくはポリマーのブレンドから製造される再分散可能なカルボキシル化スチレンブタジエンポリマー粉体の使用によって、セメント質（c e m e n t i c i o u s）接着剤配合物において高い結合強度および高い耐衝撃性を同時に有するという課題を解決する。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

本発明は、セメント質組成物において使用するための、臨界的な粒子サイズ比でおよび臨界的な相対量で、異なるガラス転移温度（ T_g ）を有するカルボキシル化スチレンブタジエンコポリマーラテックスもしくはポリマーのブレンドを含んでなる再分散可能なポリマー粉体（R D P）を提供する。本発明の水に再分散可能なポリマー粉体はセメント質接着剤配合物において予想外に高い結合強度および高い耐衝撃性の双方をもたらす。

40

【 0 0 0 7 】

この R D P は 1 5 を超える、好ましくは少なくとも 2 0 、最も好ましくは少なくとも 2 5 であるが 5 0 以下のガラス転移温度（ T_g ）を有する水不溶性膜形成性高 T_g ポリマー（A）と、- 3 0 ~ + 1 0 、好ましくは - 2 0 ~ 0 のガラス転移温度（ T_g ）を有する水不溶性膜形成性低 T_g ポリマー（B）との共乾燥混合物を含む。高 T_g ポリマーの平均粒子サイズ：低 T_g ポリマーの平均粒子サイズ比は臨界的に 1 : 1 ~ 5 : 1、好ましくは 1 : 1 ~ 3 : 1 であり、高 T_g ポリマーの量は高 T_g ポリマーと低 T_g ポ

50

リマーとの合計重量を基準にして臨界的に20重量%～35重量%、好ましくは25重量%～30重量%である。高 T_g ポリマーは50nm～500nm、好ましくは100nm～400nm、最も好ましくは150nm～300nmの平均粒子サイズを有しうる。低 T_g ポリマーは20nm～400nm、好ましくは50nm～300nm、最も好ましくは100nm～200nmの平均粒子サイズを有しうる。高 T_g 膜形成性ポリマーおよび低 T_g 膜形成性ポリマーはそれぞれスチレン-ブタジエンコポリマーまたはスチレン、ブタジエンおよび1種以上の他のモノマーの共重合生成物を含むことができ、かつそれぞれ水不溶性膜形成性ポリマーの重量を基準にして0.1重量%～10重量%、好ましくは0.5重量%～7重量%、より好ましくは1重量%～5重量%の少なくとも1種のエチレン性不飽和モノおよび/もしくはジカルボン酸、その塩、またはその混合物、好ましくはイタコン酸および/もしくはマレイン酸、および/もしくはフマル酸のカルボキシル化量を有しうる。高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーにおけるカルボキシル化量は同じかまたは異なっていてよい。

10

【0008】

水に再分散可能なSBポリマー粉体は1種以上のコロイド安定化剤、好ましくはポリビニルアルコール(PVOH)、および脂肪酸塩、例えば、オレイン酸ナトリウムを含むことができる。脂肪酸塩は水吸収を低減するのを助け、同時に室温での接着に悪影響を及ぼすことなく水浸漬後の結合強度および接着性を向上させ、かつ耐衝撃性も改良する。

【0009】

本発明の形態においては、再分散可能なポリマー粉体は水不溶性膜形成性高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーとコロイド安定化剤と、好ましくは脂肪酸塩との水性混合物を乾燥させて、水に再分散可能なポリマー粉体を得ることにより製造されうる。それぞれの水不溶性膜形成性ポリマーの水性分散物は重合により製造されることができ、そしてコロイド安定化剤は重合後のこの高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーの水性分散物と混合されることができ、次いで水性分散物は噴霧乾燥されて水に再分散可能なポリマー粉体を得ることができる。再分散可能なポリマー粉体は一緒にされる表面の両方に対して、例えば、外断熱システム(ETICS)における断熱材料として使用されるコンクリートおよび延伸ポリスチレン板(EPS)の両方に対して、およびセメントベースのタイル接着剤におけるタイルおよび床もしくは壁板に対して高い結合強度を提供する。さらに、ETICSにおけるEPS板のような用途において優れた接着性を提供することに加えて、本発明のRDPは物理的応力に対して耐衝撃性を提供する。

20

30

【0010】

本発明の別の形態においては、セメント組成物、例えば、セメントベースのタイル接着剤もしくはETIC接着剤などは、共乾燥された高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーラテックスから製造される水に再分散可能なポリマー粉体とセメント成分とを混合して、組成物、例えば、モルタルを得ることによって製造されることができ、この組成物は予想外に高い結合強度および高い耐衝撃性を示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

他に示されなければ、全ての温度および圧力単位は室温および標準圧力(STP)である。示される全ての範囲は包括的であり、かつ組み合わせ可能である。

40

【0012】

挿入語句を含む全ての語句は挿入事項を含むものおよび挿入事項が存在しないもののいずれかもしくは双方を示す。例えば、語句「(メタ)アクリラート」は、選択的にアクリラートおよびメタクリラートを含む。

【0013】

本明細書において使用される場合、用語「(メタ)アクリラート」はアクリラート、メタクリラートおよびこれらの混合物を意味し、本明細書において使用される用語「(メタ)アクリル」は、アクリル、メタクリル、およびこれらの混合物を意味する。

【0014】

50

本明細書において使用される場合、他に示されない限りは、語句「分子量」とは、従来の方法で測定される数平均分子量をいう。

【0015】

本明細書において使用される場合、用語「ポリマー」とは、選択的に、1種以上の異なるモノマーから製造されるポリマー、例えば、コポリマー、ターポリマー、テトラポリマー、ペンタポリマーなどをいい、ランダム、ブロック、グラフト、シークエンシャルまたはグラジエントポリマーのいずれであってもよい。

【0016】

本明細書において使用される場合、他に示されない限りは、測定ガラス転移温度 (T_g) が使用される。本明細書において使用される場合、用語「計算 T_g 」とは、フォックス式 ($T \cdot G \cdot Fox$ 、*Bull. Am. Phys. Soc.* 第1巻、第3号、123ページ (1956)) を用いて計算されたポリマーの T_g をいう。本明細書において使用される場合、用語「測定 T_g 」とは、示差走査熱力測定すなわち DSC を用いて測定される (10 / 分の加熱割合、変曲の midpoint で採用される T_g) T_g を意味する。

【0017】

本明細書において使用される場合、語句「重量%」は重量パーセントを表す。

【0018】

本明細書において使用される場合、他に示されない限りは、語句「平均粒子サイズ」とは、分布における粒子の 50 重量% がその粒子より小さく、かつ分布における粒子の 50 重量% がその粒子よりも大きいような、レーザー光散乱によって決定される、ラテックスおよび再分散可能なポリマー粉体粒子の分布における粒子の粒子直径または最大寸法をいう。当初ラテックス分散物粒子については、平均粒子サイズは、Microtrac Inc (ペンシルベニア州ヨーク) の製品であるナノトラック (Nanotracs) NPA 150 を用いて、動的光散乱により、製造者の推奨の手順に従って測定された。ブラウン運動を行う粒子から散乱される光のドップラーシフトが、導波路 / 媒体界面でのレーザーのフレネル反射によって確立される参照ビームと比較され (ヘテロダイン検波)、周波数スペクトルを生じさせ、これは続いて、ストークス - アインシュタイン式によって粒子直径のヒストグラムに変換される。体積平均粒子サイズが記録された。再分散された粒子については、粒子サイズ分布はベックマンコールター (カルフォルニア州、ベラ) の製品であるコールター (Coulter) LS 230 粒子サイズ分析装置を使用して、レーザー散乱によって、製造者の推奨する手順に従って、測定された。レーザー散乱による粒子からの散乱光および偏光強度回折散乱が角度の関数として纏められ、次いで、粒子サイズ分布に変換される。

【0019】

本発明者は、再分散可能なポリマー粉体について、臨界的な粒子サイズ比率でかつ臨界的な相対量で異なる T_g を有する異なるカルボキシル化スチレンブタジエン水性分散物のブレンドをベースにした再分散可能な粉体が、予想外に高い結合強度、高い耐衝撃性および改良された撥水性を有するセメント組成物を生じさせることを見いだした。この特性の組み合わせは、高 T_g ラテックスが軟質成分もしくは低 T_g ラテックスよりも小さな粒子サイズを有する場合のブレンドと比較して、有意に改良される。この特性の組み合わせは単一種のラテックスをベースにした粉体の性能よりも有意に良好でもある。概して、高い結合強度もしくは高い接着強度は多くの場合、良好な耐衝撃性をもたらすのに必要な高い可とう性と相反するが、それは本発明において使用されるブレンドには当てはまらない。本発明の再分散可能なスチレン / ブタジエンベースのポリマー粉体は乾燥混合セメント質モルタル配合物、例えば、ETICS における EPS 板に接着性および物理的応力に対する耐衝撃性の双方、並びにコンクリートに対する高い結合強度を提供する ETICS のためのベースコートおよび接着剤として使用されるモルタルなどにおけるバインダーとして使用されることができる。高 T_g ラテックス粒子サイズが低 T_g ラテックスの粒子サイズ以上である場合に、予想外に優れた性能が達成されることが見いだされた。さらに、SBB - ベースの RDP と共に、オレイン酸ナトリウムのような脂肪酸塩の包含が、水吸収を

10

20

30

40

50

減らすのを助け、一方で、室温での接着性に悪影響を及ぼすことなく、水浸漬後の接着性および結合強度を向上させ、並びに耐衝撃性も向上させることが見いだされた。

【0020】

本発明において使用されうるポリマーはカルボキシル化されている水不溶性膜形成性ポリマーである。好ましい水不溶性膜形成性ポリマーはスチレンブタジエンコポリマーもしくは低い程度のカルボキシル化で他のモノマーと共重合されたスチレンおよびブタジエンである。

【0021】

水不溶性膜形成性コポリマーは水性乳化もしくは懸濁重合、好ましくは乳化重合によって、従来の重合温度、例えば、40 ~ 120、好ましくは70 以上、もしくは好ましくは105 以下、および圧力、例えば、150 psi 以下、好ましくは100 psi 以下のジエンコモノマー圧力を使用する従来の方法で製造されることができる。重合は従来の量の1種以上の従来の水溶性開始剤、例えば、過硫酸ナトリウム、もしくは油(モノマー)溶性開始剤、例えば、t-ブチルペルオキシドおよびクメンヒドロペルオキシド、または還元剤、例えば、亜硫酸塩および亜硫酸水素塩を使用するレッドックス開始剤組み合わせを使用して開始されうる。分子量を制御するために、重合中に、従来の方法で、重合されるモノマーを基準にして0.01:1~5:1.0重量%、または好ましくは3重量%以下の従来の量で、従来の調節剤物質もしくは連鎖移動剤、例えば、メルカプタン、アルカノールおよびダイマーアルファメチルスチレンが使用されうる。重合プロセスは好ましくは、従来の量の1種以上の従来の乳化剤および/または保護コロイド、例えば、2000以上の数平均分子量を有する水可溶性コポリマーなどの存在下で、既知の方法で起こる。好適な乳化剤には、アニオン性、カチオン性および非イオン性乳化剤、例えば、アニオン性界面活性剤例えば、8~18炭素アルキルもしくはアルキルアリールエーテルスルファート、およびその塩、並びに非イオン性界面活性剤、例えば、アルキルもしくはアルキルアリールポリグリコールエーテルなどが挙げられる。1種以上の界面活性剤の代わりもしくはこれに加えた、好適な保護コロイドには、例えば、ポリビニルアルコール;水溶性形態のポリサッカライド、例えば、デンプンおよびセルロース系物質;タンパク質、例えば、カゼイン、もしくはダイズタンパク質など;リグニンスルホナート;および、合成コポリマー、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸、および(メタ)アクリレートとカルボキシル官能性コモノマー単位とのコポリマーなどが挙げられうる。

【0022】

1種以上の塩基性化合物が、重合前、重合中もしくは重合後にコポリマー中のカルボキシル基の0.4モル以上、好ましくは0.5~2モル、より好ましくは0.6~1.8モルの量で添加されうる。あるいは、塩基性化合物は水性コポリマー生成物のpHを8.0以上、もしくは9.5以上、もしくは好ましくは少なくとも10.5、および好ましくは12.5以下に調節するような量で添加されうる。塩基性化合物は無機塩基性化合物、好ましくは無機強塩基性化合物、例えば、水酸化アルカリ金属もしくは水酸化アルカリ土類金属、例えば、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウムであることができる。

【0023】

コポリマーは、コポリマーを製造するのに使用されるモノマーの全重量を基準にして、20~79.9重量%、好ましくは30重量%以上、例えば、50重量%~70重量%の1種以上のビニル芳香族コモノマーa)、79.9重量%以下、好ましくは60重量%以下、例えば、25重量%~49重量%の1種以上の1,3-ジエンコモノマーb)、0.1~10重量%、好ましくは0.5重量%~7重量%、もしくはより好ましくは1重量%~5重量%のコモノマーc)、および0~40重量%、好ましくは0~20重量%、もしくはより好ましくは10重量%以下のコモノマーd)の共重合生成物を含む。

【0024】

水不溶性膜形成性高T_gポリマーについては、コモノマーおよびその重量比率は15超、好ましくは少なくとも20、最も好ましくは少なくとも25で、膜形成を妨げない様に50以下のガラス転移温度(T_g)を有するコポリマーを製造する様に選択される

。水不溶性膜形成性低 T_g ポリマーもしくは軟質ポリマーについては、モノマーおよびその重量比率は $-30 \sim +10$ 、好ましくは $-20 \sim 0$ のガラス転移温度 (T_g) を有するコポリマーを製造する様に選択される。

【0025】

好適なモノマー a) には、例えば、スチレン、アルファ - メチルスチレン、 $C_1 - C_4$ アルキル - スチレン、例えば、o - ビニルトルエンおよび tert - ブチルスチレンが挙げられる。スチレンが好ましい。好適なモノマー b) には、例えば、1, 3 - ブタジエン、およびイソプレンが挙げられ、1, 3 - ブタジエンが好ましい。好適なモノマー c) には、例えば、エチレン性不飽和モノ - カルボン酸および / またはジカルボン酸、その無水物およびその塩、その混合物、特にイタコン酸および / またはマレイン酸および / またはフマル酸が挙げられ、再分散可能なコポリマー粉体の再分散性を向上させる。

10

【0026】

好適な任意のモノマー d) には、例えば、(メタ) アクリル酸のアルキルエステル、例えば、メタクリル酸メチル、エチレン性不飽和カルボキサミドおよびカルボニトリル、例えば、(メタ) アクリロニトリル；フマル酸もしくはマレイン酸のジエステル；ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート；硫黄含有酸モノマー；リン含有酸モノマー；架橋性モノマー、例えば、ジビニルベンゼンもしくはジビニルアジペートなど；ポスト架橋性モノマー、例えば、アクリルアミドグリコール酸 (AGA)、メタクリル酸アリルもしくはアリル N - メチロールカルバマート；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；並びに、ケイ素官能性モノマー、例えば、アルコキシシラン含有 (メタ) アクリレートもしくはビニルモノマーなどが挙げられる。

20

【0027】

乾燥により得られる粉体の水への再分散性を増大させるために、水性コポリマー分散物を実質的に乾燥させる前に、上述の様な塩基性化合物が添加されうる。

【0028】

好ましい実施形態においては、水への良好な再分散性および良好な臭気制御を達成するために、コポリマー中のカルボキシル基の総数の 75% 以上、好ましくは 85% 以上、またはより好ましくは 95% 以上がこの粉体粒子中のコポリマーラテックス粒子の表面に位置する。このようなコポリマーにおいては、粉体中のコポリマーラテックス粒子において、75% 以上、好ましくは 85% 以上、またはより好ましくは 90% 以上、または最も好ましくは 95% 以上の表面カルボキシル基がその塩形体で存在する。高レベルの表面およびセラム酸並びに中和の程度は良好な再分散性およびそれによる良好な最終用途性能を提供する。

30

【0029】

乾燥により得られるコポリマー粒子の表面に位置するカルボキシル基の高いパーセンテージは、モノマー c) としてのエチレン性不飽和ジカルボン酸の使用だけによって、重合が進行した段階でのモノマー c) の添加の様な段階的モノマー供給によって、または 3 ~ 9、好ましくは 4 ~ 8、または好ましくは 6 以上の pH で重合を行うことによって得られうる。

40

【0030】

乾燥により得られる粉体中のポリマー粒子の表面に位置するカルボキシル基のパーセンテージは、コポリマー粒子の表面に位置するカルボキシル基、低分子量酸水溶液コポリマーにおいて液相に存在するもの、または遊離のカルボン酸もしくはその塩、例えば、クエン酸として存在するものの全てを包含する。水性コポリマー分散物の乾燥の際に、液相溶液コポリマーに存在するカルボキシル基がコポリマー粒子の表面上に堆積する。

【0031】

コポリマー粒子の表面に存在するカルボキシル基のモル量と、水性分散物の液相中のカルボキシル基のモル量との合計は従来の方法で別々に測定可能である。

【0032】

本発明の実施形態においては、水不溶性膜形成性ポリマーはモノマー c) について上

50

述した様なカルボキシル化量、例えば、水不溶性膜形成性ポリマーの重量もしくは全モノマー重量を基準にして、0.1重量%～10重量%、好ましくは0.5重量%～7重量%、より好ましくは1重量%～5重量%のイタコン酸を有する。

【0033】

本発明に従って、噴霧乾燥される水性分散物もしくはラテックス中での水不溶性膜形成性高 T_g ポリマーは50nm～500nm、好ましくは100nm～400nm、最も好ましくは150nm～300nmの平均粒子サイズを有することができる。水不溶性膜形成性低 T_g ポリマーは20nm～400nm、好ましくは50nm～300nm、最も好ましくは100nm～200nmの平均粒子サイズを有することができる。高 T_g ポリマーの平均粒子サイズ：低 T_g ポリマーの平均粒子サイズ比は、セメント質接着剤配合物において予想外に高い結合強度および高い耐衝撃性の双方を得る様に、臨界的に1以上：1であるが、5：1を超えるべきではなく、好ましくは1：1～3：1である。さらに、水不溶性膜形成性高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーのブレンドにおいて使用される高 T_g ポリマーの量は、セメント質接着剤配合物において予想外に高い結合強度および高い耐衝撃性の双方を得る様に、高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーの全重量に基づいて、臨界的に、20重量%～35重量%、好ましくは25重量%～30重量%である。

10

【0034】

高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーについて本発明において使用される、および本発明に従って高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーのブレンドによって得られる、水性媒体中でのポリマー微粒子の安定な分散物もしくはエマルジョンを一般的に言及する水性分散物もしくはラテックスはそれぞれ、概して、30～75重量%、例えば、35重量%～65重量%、好ましくは40～60重量%の固形分含量を有することができる。

20

【0035】

本発明の実施形態においては、本発明の水に再分散可能なポリマー粉体組成物は、水不溶性膜形成性高 T_g ポリマーと、水不溶性膜形成性低 T_g ポリマーと、コロイド安定化のためのもしくは乾燥助剤としてのコロイド安定化剤と、用途関連添加剤、好ましくは脂肪酸塩、例えば、オレイン酸ナトリウム、および/または超可塑剤、例えば、水可溶性コポリマー分散剤、例えば、MELFLUX 2651F（これは、ジョージア州、ケネソーのBASFコンストラクションポリマーズによって製造され、改質ポリカルボキシラート技術に基づく）との共乾燥混合物を含む。従来のコロイド安定化剤、例えば、ポリビニルアルコール（PVOH）は従来の量でコロイド安定化剤として使用されうる。ここで使用するのに好ましいポリビニルアルコールは、部分的に加水分解されたポリビニルアルコールである。本発明の実施形態においては、コロイド安定化を達成するのに使用されるPVOHもしくは他の既知のコロイド安定化剤の量は水不溶性膜形成性ポリマーの重量、または高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーの全重量を基準にして少なくとも1重量%、例えば、2重量%～30重量%、好ましくは5重量%～20重量%であることができる。本発明の実施形態においては、任意である脂肪酸塩、例えばオレイン酸ナトリウムは水吸収を低減させるのを助け、一方で、室温での接着性に悪影響を及ぼすことなく、水浸漬後の接着性および結合強度を向上させ、また耐衝撃性も向上させる量で使用されうる。本発明の実施形態においては、脂肪酸塩、例えば、オレイン酸ナトリウムの量は、水不溶性膜形成性ポリマーの重量、または高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーの全重量を基準にして20重量%以下、例えば5重量%～15重量%であることができる。本発明の実施形態においては、1種以上の従来の水低減剤、例えば、リグニンスルホナート、ナフタレンスルホナートもしくはポリカルボキシラートエステルが従来の量で、保護コロイドもしくは噴霧乾燥助剤としてのPVOHと組み合わせて使用されうる。酢酸ビニル-エチレンコポリマー（VAE）RDPを用いる場合に、従来の疎水性物質、例えば、ステアリン酸亜鉛はオレイン酸ナトリウムと同じ用量水準で使用されることもでき、室温での接着性を低減させることなく耐水性を更に向上させることができる。

30

40

【0036】

本発明の再分散可能なポリマー粉体を製造する方法に従って、水に再分散可能なポリマ

50

ー粉体は、水不溶性膜形成性高 T_g ポリマーと、水不溶性膜形成性低 T_g ポリマーと、コロイド安定化剤との水性混合物を、オレイン酸ナトリウムのような脂肪酸塩と共にもしくは脂肪酸塩なしで乾燥させて、水に再分散可能なポリマー粉体を得ることにより製造される。好ましい実施形態においては、重合により得られた水不溶性膜形成性高 T_g ポリマーの水性分散物、および重合により得られた水不溶性膜形成性低 T_g ポリマーの水性分散物が一緒に混合されて、2種類のポリマーの分散物を得て、次いで、得られた分散物がコロイド安定化剤と混合されて、実質的に均一な水性分散物を得て、これは次いで噴霧乾燥されて本発明の水に再分散可能なポリマー粉体を得る。本発明の実施形態においては、高 T_g ポリマー分散物および低 T_g ポリマー分散物の混合もしくはブレンドの前に、コロイド安定化剤および他の成分が高 T_g ポリマー分散物および低 T_g ポリマー分散物と混合されうる。他の実施形態においては、高 T_g ポリマー分散物および低 T_g ポリマー分散物が一緒にされて実質的に均一な水性分散物を得た後で、コロイド安定化剤および他の成分が混合される。一例においては、噴霧乾燥される供給物の粘度は1000mPas未満(20回転および23でのブルックフィールド粘度)、好ましくは250mPas未満の値が得られる様に、固形分含量が調節される。噴霧乾燥される分散物の固形分含量は分散物の全重量を基準にして概して25重量%~75重量%、例えば、35重量%~65重量%、好ましくは40重量%~60重量%でありうる。水に再分散可能なポリマー粉体を製造するために、水性分散物は、好ましくは噴霧乾燥によって乾燥させられる。噴霧乾燥は通常の噴霧乾燥プラントにおいて行われることができ、霧化は単一流体、2流体もしくは多流体ノズルまたはロータリーディスクアトマイザーの手段によって行われる。一般的に、乾燥用ガスとして空気、窒素もしくは窒素富化空気が使用されることができ、この乾燥用ガスの入口温度は一般的に200を超えず、好ましくは110~180、より好ましくは130~170である。出口温度は、プラント、それぞれの樹脂の T_g および望まれる乾燥の程度に応じて、一般的に45~120、好ましくは60~90であることができる。

【0037】

水性分散物の乾燥の前に、コロイド安定化剤に加えて、従来の量の従来の任意の添加剤もしくは成分、例えば、ポリマー粒子の重量を基準にして1.5重量%以下の消泡剤の量での消泡剤が添加される。従来の量で使用される他の添加剤には、1種以上の塩、例えば、CaCl₂およびMgCl₂、乳化剤もしくは界面活性剤、単糖、二糖および抗クラッキング剤(抗ブロッキング剤)、例えば、カオリン、炭酸カルシウム、もしくはシリケートが挙げられる。抗クラッキング剤もしくは他の無機充填剤の量は、水に再分散可能なポリマー粉体(RDP)の重量を基準にして40重量%以下でありうる。本発明の実施形態においては、従来の超可塑剤が、水に再分散可能なポリマー粉体(RDP)の重量を基準にして少なくとも0.01重量%、好ましくは5重量%~25重量%の量で使用される。

【0038】

再分散可能な粉体の粒子サイズ分布のX50サイズは、乾燥条件および乾燥装置によって決まる。X50はマイクロメートル単位でのメジアン直径を表し、これは粒子の50重量%がこの直径よりも小さいことを意味する。好ましくは水に再分散可能な生じたポリマー粉体は、5~300マイクロメートル、好ましくは20~200マイクロメートル、最も好ましくは50~100マイクロメートルのX50粒子サイズ直径を有する。粉体の粒子サイズ分布は1.8~350 μ mの測定範囲で粒子サイズ分析装置「シンパテックヘロズ(Sympatec Helos)」を用いるレーザー回折によって、そして圧縮空気によって粉体を分散させることによって測定される。

【0039】

本明細書において記載される、粉体中のポリマー粒子の重量、例えば、粉体中のビニル芳香族モノマーおよび1,3-ジエンモノマーのカルボキシル化高 T_g および低 T_g コポリマーの重量は、水に再分散可能なポリマー粉体の全重量の、好ましくは40重量%~95重量%、より好ましくは65重量%~87重量%でありうる。

【 0 0 4 0 】

本発明の水に再分散可能なポリマー粉体は様々な用途を有する。本発明の実施形態においては、本発明の再分散可能なカルボキシシラチレン - ブタジエンポリマー粉体は再分散可能なアクリル系ポリマー粉体 (R D P)、V A E R D P、V A E / V e o V A R D P、エポキシベースの R D P、ポリオレフィン分散物ベースの R D P、およびこれらの混合物の 1 種以上とのブレンドにおいて使用されうる。本発明の粉体は、建築材料、パーソナルケア組成物、医薬組成物および農業用組成物のような様々な組成物、高塩濃度用途もしくは環境、例えば、オフショア油井セメンチング、油およびガス掘削およびセメンチング、並びに硬水における機能性添加剤として使用されうる。粉体のさらなる用途は廃棄物取り扱い用途、例えば、廃棄物、石炭スラッジ封じ込め、土壌、土壌浸蝕制御をはじめとするバルク材料の山のための合成覆いのための組成物であり、これらは水の浸透、不快な放出ダスト、臭気および鳥に対する親和性を最小限にする。粉体は噴霧可能な他の埋立地の覆いに使用されることができ、安価で広範囲に利用可能で環境に優しい再利用される材料の使用はプラスチックおよびガラス廃棄物への良好な接着性を有し、そして短時間で接着性が増大した混合物を形成し / 固めることができる。粉体はポリウレタンフォームのような発泡体の製造にも使用されうる。

10

【 0 0 4 1 】

好ましい実施形態においては、水に再分散可能なポリマー粉体は、無機水硬性バインダーをさらに含むことができる硬化性組成物における添加剤として使用されうる。無機バインダーの例としては、セメント、例えば、ポルトランドセメント、アルミナセメント、ポゾランセメント、スラグセメント、マグネシアセメント、およびホスファートセメント；半水石膏および水ガラスが挙げられる。本発明に従うポリマー組成物の例示的な用途は、タイル接着剤、建築用接着剤、レンダー (r e n d e r)、ジョイントモルタル、プラスター、コテ塗り用組成物、充填用組成物、例えば、床充填用組成物 (例えば、セルフレベルリング床用組成物)、コンクリート補修ジョイント、ジョイントモルタル、テープジョイントコンパウンド、コンクリート、耐水膜用途、クラック隔離 (c r a c k i s o l a t i o n) 膜用途、およびセラミック加工用添加剤がある。特に、例えば、セメントベースのタイル接着剤におけるまたは外断熱複合材料システムにおけるような硬化性組成物における本明細書に記載される水に再分散可能なポリマー粉体の使用は、高い当初接着強度、水に浸漬した後の高い接着強度 (耐水性) および水和した硬化性組成物の最終適用前で特定の「オープンタイム (o p e n t i m e)」を可能にした後の高い接着強度を有する組成物を生じさせる。本発明の実施形態においては、水に再分散可能なポリマー粉体は、例えば、シリカ、アルミナ、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物のような原料の鋳込成形 (s l i p c a s t i n g) のためのバインダーとして使用されうる。

20

30

【 0 0 4 2 】

水に再分散可能なポリマー粉体の好ましい用途はコンクリート組成物、または高 p H、例えば、少なくとも 11、例えば、11.5 ~ 13.5 の p H を示す他の組成物においてである。本発明の再分散可能なポリマー粉体はタイル接着剤、例えば、セメントベースのタイル接着剤に使用されうる。セメントベースのタイル接着剤は概して水硬性バインダーとして 5 ~ 50 重量部のセメント、好ましくはポルトランドセメント；主充填剤として 40 ~ 70 重量部のケイ砂、好ましくは 0.1 mm ~ 0.5 mm の粒子サイズを有するケイ砂；並びに、(タイル接着剤の乾燥重量を基準にして) 0.1 重量% ~ 10 重量%、好ましくは 1 重量% ~ 6 重量% の本発明に従った再分散可能なポリマー粉体を含むことができる。さらなる任意成分には、レオロジー、水保持、耐スリップ性および向上した作業性を制御するための 1 種以上のセルロースエーテル (タイル接着剤の乾燥重量を基準にして好ましくは 0.05 重量% ~ 1 重量%、より好ましくは 0.2 重量% ~ 0.5 重量% の合計量)；コンシステンシーおよび作業性を向上させるための微細共充填剤 (c o - f i l l e r) としての 30 μ m ~ 60 μ m の粒子サイズを有する石英もしくは石灰石粉体；並びに耐スリップ性を向上させるためのセルロースまたは鉱物繊維が挙げられる。

40

50

【 0 0 4 3 】

好ましい実施形態においては、水に再分散可能なポリマー粉体は外断熱システム E T I C S において、特に断熱板層上の接着剤として使用されることができ、水吸収を低減させ、外断熱システムの耐衝撃性を向上させることができる。水に再分散可能なポリマー粉体の別の用途はセルフレベリング床用コンパウンド S L F C においてである。粉体は基体への接着性、可とう性、耐摩耗性および老化特性を向上させるために添加されうる。S L F C および E T I C S 接着剤は概して C B T A に使用されるのと同じ成分、例えば、ポルトランドセメント、ケイ砂および石灰石充填剤、並びにレオロジー改変剤を、同じ量で含むことができる。

【 0 0 4 4 】

さらに、本発明に従う水に再分散可能なポリマー粉体は紙製品、板紙製品、カーペット裏あて、塗料もしくはコーティングにおいて、または木材、紙もしくは織物コーティングもしくは含浸組成物のためのバインダーにおいて、好ましくは実質的な量の無機水硬性バインダー剤が存在せずに、より好ましくはいかなる量の無機水硬性バインダー剤も存在せずに使用されうる。例えば、水に再分散可能なポリマー粉体はコーティング組成物および接着剤における唯一のバインダーとして使用されうる。

【 0 0 4 5 】

以下の実施例は例示目的のためだけに提供され、特許請求の範囲を限定することを意図していない。他に示されない限りは、全ての部およびパーセンテージは重量基準であり、全ての温度は 単位であり、全ての圧力は b a r 単位であるか、またはそれとは異なり他に示されない限りは大気圧である。

【 実施例 】

【 0 0 4 6 】

実施例 1

再分散可能なポリマー粉体は a) 7 3 . 0 部のスチレン、2 4 . 0 部のブタジエン、および 3 . 0 部のイタコン酸 (全モノマー重量を基準にして 3 . 0 重量 % のイタコン酸のカルボキシル化、並びに表面上およびセラム中に認められる合計酸のパーセンテージ 9 5 %) のモノマー含量を有し、1 6 8 n m の平均粒子サイズおよび + 3 2 の T_g を有する高 T_g 水不溶性膜形成性カルボキシル化スチレンブタジエン (S B) ラテックス、b) 5 3 . 7 部のスチレン、4 3 . 3 部のブタジエン、および 3 . 0 部のイタコン酸 (全モノマー重量を基準にして 3 . 0 重量 % のイタコン酸のカルボキシル化、並びに表面上およびセラム中に認められる合計酸のパーセンテージ 9 7 %) のモノマー含量を有し、1 6 8 n m の平均粒子サイズおよび - 1 2 の T_g を有する低 T_g 水不溶性膜形成性カルボキシル化スチレンブタジエン (S B) ラテックス、並びに c) 高 T_g ラテックスポリマーおよび低 T_g ラテックスポリマーの合計重量を基準にして 1 0 重量 % の M O W I O L 4 - 8 8 : を混合することにより製造された。使用されたラテックスの量は、高 T_g ポリマー : 低 T_g ポリマーの重量比 3 0 : 7 0 のラテックスブレンドを提供するものであり、すなわち高 T_g ポリマーの量は、高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーの合計重量を基準にして 3 0 重量 % である。ガラス転移温度 T_g は 1 0 / 分で、D I N 5 3 7 6 5 に従う中点決定で、示差走査熱量測定原理を用いて、メトラートレド (M e t t l e r T o l e d o) D S C 8 2 2 装置を用いて決定された。粒子サイズはナノトラック (N a n o t r a c) 1 5 0 装置を使用して測定された。測定原理は、ブラウン運動下でのドップラーシフトのアドバンストパワースペクトル分析のための制御参照方法 (C o n t r o l l e d R e f e r e n c e M e t h o d) を組み込む動的光散乱に基づく。この M O W I O L 4 - 8 8 は、顆粒形態の部分的に加水分解された P V O H (ポリビニルアルコール) であり、クラレヨーロッパ G m b H 、ディビジョン P V A / P V B D - 6 5 9 2 6 フランクフルト アム マイン、ドイツ国から入手可能である。この M O W I O L 4 - 8 8 は $4 \pm 0 . 5 \text{ m P a } \cdot \text{ s}$ (2 0 で 4 % 水溶液) の粘度 D I N 5 3 0 1 5 、 $8 7 . 7 \pm 1 . 0 \text{ m o l } \%$ の加水分解 (ケン化) 度、 $1 4 0 \pm 1 0 \text{ m g K O H } / \text{ g}$ のエステル価 D I N 5 3 4 0 1 、 $1 0 . 8 \pm 0 . 8 \text{ w } / \text{ w } \%$ の残留アセチル含量、および 0 . 5 % の最大灰含量 (N a

20として算出)を有する。この混合物は混合物の全重量を基準にして38重量%の全固形分含量を有する。全てのラテックスは噴霧乾燥前にpH11に中和された。

【0047】

この混合物は、モバイルマイナー噴霧乾燥機上に取り付けられた2流体ノズルアトマイザーにポンプ移送された。50%フローでノズルへの空気圧力は2barで固定され、これは8kg/時の空気フローに等しい。噴霧乾燥は空気環境で、140に固定された入口温度で行われ、この混合物の供給速度を調節することにより出口温度は50±1を目標にされた。同時に、抗ケーキング剤(anti-caking agent)としてカオリン粉体(KaMin HG90)が噴霧乾燥のためのチャンバーに添加され、その量は乾燥粉体の13重量%に制御された。

10

【0048】

噴霧乾燥により得られた再分散可能なポリマー粉体は10~20μmの平均粒子サイズを有していた。噴霧乾燥された粉体は水中に容易に分散される。再分散の主たる粒子サイズは元のSBラテックスの粒子サイズ分布によって決定される。

【0049】

実施例2

実施例2においては、再分散可能なポリマー粉体が以下を用いて製造されることができ、実施例1における様に再分散可能なポリマー粉体が製造された：a)74.0部のスチレン、23.0部のブタジエン、および3.0部のイタコン酸(全モノマー重量を基準にして3.0重量%のイタコン酸のカルボキシル化、並びに表面上およびセラム中に認められる合計酸のパーセンテージ97%)のモノマー含量を有し、243nmの平均粒子サイズおよび+34の T_g を有する高 T_g 水不溶性膜形成性カルボキシル化スチレンブタジエン(SB)ラテックス、b)53.7部のスチレン、43.3部のブタジエン、および3.0部のイタコン酸(全モノマー重量を基準にして3.0重量%のイタコン酸のカルボキシル化、並びに表面上およびセラム中に認められる合計酸のパーセンテージ97%)のモノマー含量を有し、178nmの平均粒子サイズおよび-12の T_g を有する低 T_g 水不溶性膜形成性カルボキシル化スチレンブタジエン(SB)ラテックス、並びにc)高 T_g ポリマー：低 T_g ポリマーの重量比25：75、すなわち高 T_g ポリマーの量は高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーの合計重量を基準にして25重量%である。

20

30

【0050】

実施例3

実施例3においては、再分散可能なポリマー粉体が高 T_g ポリマー：低 T_g ポリマーの重量比30：70を用いて製造されうること、すなわち高 T_g ポリマーの量は高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーの合計重量を基準にして30重量%であることを除いて、実施例2における様に再分散可能なポリマー粉体が製造された。

【0051】

実施例4

実施例4においては、再分散可能なポリマー粉体が高 T_g ポリマー：低 T_g ポリマーの重量比35：65を用いて製造されうること、すなわち高 T_g ポリマーの量は高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーの合計重量を基準にして35重量%であることを除いて、実施例2における様に再分散可能なポリマー粉体が製造された。

40

【0052】

比較例A

比較例Aにおいては、再分散可能なポリマー粉体が以下を用いて製造されることができ、実施例1における様に再分散可能なポリマー粉体は実施例1における様に製造された：a)69.4部のスチレン、27.6部のブタジエン、および3.0部のイタコン酸(全モノマー重量を基準にして3.0重量%のイタコン酸のカルボキシル化、並びに表面上およびセラム中に認められる合計酸のパーセンテージ94%)のモノマー含量を有し、71nmの平均粒子サイズおよび+28の T_g を有する高 T_g 水不溶性膜形成性カルボキシル

50

化スチレンブタジエン（ＳＢ）ラテックス、およびｂ）高Ｔ_gポリマー：低Ｔ_gポリマーの重量比４０：６０、すなわち高Ｔ_gポリマーの量は高Ｔ_gポリマーおよび低Ｔ_gポリマーの合計重量を基準にして４０重量％である。

【００５３】

比較例Ｂ

比較例Ｂにおいては、再分散可能なポリマー粉体が、高Ｔ_gポリマー：低Ｔ_gポリマーの重量比４０：６０を用いて製造されることができ、すなわち高Ｔ_gポリマーの量は高Ｔ_gポリマーおよび低Ｔ_gポリマーの合計重量を基準にして４０重量％であることを除いて、再分散可能なポリマー粉体は実施例１における様に製造された。

【００５４】

比較例Ｃ

比較例Ｃにおいては、再分散可能なポリマー粉体が、高Ｔ_gポリマーを使用することなく、すなわち高Ｔ_gポリマー：低Ｔ_gポリマーの重量比０：１００で製造されることができ、すなわち高Ｔ_gポリマーの量は高Ｔ_gポリマーおよび低Ｔ_gポリマーの合計重量を基準にして４０重量％であることを除いて、再分散可能なポリマー粉体は実施例１における様に製造された。

【００５５】

比較例Ｄ

比較例Ｄにおいては、再分散可能なポリマー粉体が、６９．４部のスチレン、２７．６部のブタジエン、および３．０部のイタコン酸（全モノマー重量を基準にして３．０重量％のイタコン酸のカルボキシル化、並びに表面上およびセラム中に認められる合計酸のパーセンテージ９４％）のモノマー含量を有し、７１ｎｍの平均粒子サイズおよび＋２８のＴ_gを有する高Ｔ_g水不溶性膜形成性カルボキシル化スチレンブタジエン（ＳＢ）ラテックスを使用して製造されうることを除いて、再分散可能なポリマー粉体は実施例１における様に製造された。

【００５６】

実施例５

実施例１、２、３および４、並びに比較例Ａ、Ｂ、ＣおよびＤの再分散可能な粉体組成物を用いて、セメントベースのモルタル組成物を製造するのに使用されうる成分およびその相対量（重量％もしくは重量部、ｐｂｗ）は以下の表１に示される。表１に示された固体成分をドライブレンドし、次いで水を添加することにより、様々なセメントベースのモルタル組成物が製造されることができ、

【００５７】

【表１】

表１：セメントベースのモルタル配合物

原料	配合、重量％
ポルトランドセメント タイプ１ ４２．５	28.00
ケイ砂 ０．１～０．３ ｍｍ	61.88
石灰石充填剤 200メッシュ	8.00
各実施例または比較例についての再分散可能なポリマー粉体(RDP)	2.00
METHOCEL 254セルロールエーテルレオロジー 改変剤（ダウケミカルカンパニー） 32000の典型的な粘度 （ブルックフィールドRVT,20 rpm,20°C,2% 水中）[0056]	0.12
合計乾燥混合物 重量％	100.00
水	19.00

【００５８】

再分散可能なポリマー粉体に使用される高Ｔ_gポリマーおよび低Ｔ_gポリマーブレンド

の機能として、2つのシリーズのETICS試験において、セメントベースのモルタル組成物の様々な特性およびその性能が、表2および3に示される。

【0059】

試験方法：

乾燥混合物製造：セメント、砂、ポリマーおよび増粘剤が秤量され、プラスチック袋に入れられ、これは次いで2分間手で混合され、24時間コンディショニングされた。

【0060】

接着：室温での14日間の老化後にONORM 6121と同様にポリスチレンへの接着が測定された。試験サンプルは、50 mm × 50 mmのサイズの正方形の延伸ポリスチレン板（厚み5 cm）上にセメント質モルタルを5 mmの厚みで適用することにより製造される。好適なプラスチックテンプレートを使用する場合に、適用は最も良好に機能する。モルタルは通常の気候（相対湿度50 ± 5 %、および23 ± 2 の温度）で14日間硬化させられる。モルタルの硬化後、エポキシ接着剤の助けを伴って、金属アンカー（50 mm × 50 mm × 10 mm）がモルタルパッチ上に貼り付けられる。接着強度は引張強さ試験器によって決定される。この試験機械は、曲げる力を及ぼすことのない好適な調整で金属アンカーに250 ± 50 N / sの割合で荷重を適用することができる。

10

【0061】

耐衝撃性：耐衝撃性評価は、ガラスマット強化ETICSモルタルでコーティングされたポリスチレン板上でETAG 004に従って決定された。3ジュールで試験した後で、このパネルにおいて観察されたクラックが見た目で評価された。受けたクラックがない場合には「++」の評価が付与され、一方で、かなりの損傷のあるパネルは「--」と評価された。硬質体衝撃（3 J）は61 cmの高さから鋼鉄球（500 g）を落下させることにより行われうるか、またはポリスチレン/モルタル複合材料がリグに垂直に固定されている振り子を揺らすことにより行われうる。

20

【0062】

再分散可能なポリマー粉体において使用される高T_gポリマーおよび低T_gポリマーブレンドの機能として、第1のシリーズのETICS試験において、実施例1および比較例A、B、CおよびDのRDPを使用するセメントベースのモルタル組成物の様々な特性、並びにその性能が表2に示される。

【0063】

30

【表 2】

表2: スチレン-ブタジエンラテックスの混合物を使用する再分散可能なポリマー粉体についてのETICSにおけるモルタル性能

スチレン/ブタジエンラテックス特性 およびETICSにおける性能	再分散可能なポリマー粉体				
	実施例1	比較例A	比較例B	比較例C	比較例D
高T _g ラテックスのT _g , °C	+32	+28	+32	なし	+28
低T _g ラテックスのT _g , °C	-12	-12	-12	-12	-12
平均粒子サイズ、高T _g ラテックス , nm	168	71	168	なし	71
平均粒子サイズ、低T _g ラテックス , nm	168	168	168	168	168
平均粒子サイズ比 (高T _g ラテックス:低T _g ラテックス)	1.00	0.423	1.00	該当なし	0.423
重量比 高T _g ラテックス:低T _g ラテックス	30:70	40:60	40:60	0:100	30:70
ポリスチレンへの接着性, N/mm ²	0.18	0.17	0.17	0.16	0.16
耐衝撃性	++	--	-	--	+

【0064】

表2は軟質ラテックス(比較例C)、30%および40%の低粒子サイズ高 T_g ラテックスとブレンドされた同じ軟質ラテックス(それぞれ、比較例DおよびA)、並びに30%および40%の高粒子サイズ高 T_g ラテックスとブレンドされた同じ軟質ラテックス(

10

20

30

40

50

それぞれ実施例 1 および比較例 B) の再分散可能な粉体の E T I C S 配合物における性能を比較する。使用された 3 種類のラテックス全ては、3 部のイタコン酸と共に重合され、その表面上およびセラム中に見いだされる合計酸のパーセンテージは 94 % 以上であった。驚くべきことに、1 : 1 の高 T_g : 低 T_g の高粒子サイズ比を有する 70 % の軟質ラテックス (168 nm、 $T_g - 12$) および 30 % の高粒子サイズ高 T_g ラテックス (168 nm、 $T_g + 32$) に基づくブレンドから製造された実施例 1 の粉体は、最も良好な耐衝撃性と一緒になった、ポリスチレンに対して最も高い接着強度 (0 . 18 N / mm²) を提供した。表 2 に示される様に、実施例 1 並びに比較例 A、B、C および D において同じ低 T_g ラテックスが使用されるが、実施例 1 の R D P を用いて得られる特性は、1) 比較例 C の単独での軟質ラテックス R D P、2) 同じ軟質ラテックスとさらに高い分率の高 T_g ラテックスとのブレンドを含む比較例 B の R D P、3) 高 T_g 低粒子サイズラテックスを使用する比較例 D の R D P、並びに 4) さらに高い分率の高 T_g 低粒子サイズラテックスを使用する比較例 A の R D P を用いて達成されるものよりも予想外に良好であった。表 2 に示される様に、30 % の高 T_g ラテックスとのブレンドを含む R D P を用いて最も良好な性能が達成され、そして実施例 1 対比較例 B について、および比較例 D 対比較例 A について示される様に、高 T_g ラテックスのブレンド比率の増大が耐衝撃性を低減させた。

10

【 0 0 6 5 】

再分散可能なポリマー粉体において使用される高 T_g ポリマーおよび低 T_g ポリマーブレンドの機能として、第 2 のシリーズの E T I C S 試験において、実施例 1、2、3 および 4 の R D P を使用するセメントベースのモルタル組成物の様々な特性、並びにその性能が表 3 に示される。

20

【 0 0 6 6 】

【表 3】

表3: スチレン-ブタジエンラテックスの混合物を使用する再分散可能なポリマー粉体についてのETICSにおけるモルタル性能

スチレン-ブタジエンラテックス特性 およびETICSにおける性能	再分散可能なポリマー粉体			
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
高 T_g ラテックスの T_g , °C	+32	+34	+34	+34
低 T_g ラテックスの T_g , °C	-12	-12	-12	-12
平均粒子サイズ、高 T_g ラテックス, nm	168	243	243	243
平均粒子サイズ、低 T_g ラテックス, nm	168	178	178	178
平均粒子サイズ比 (高 T_g ラテックス:低 T_g ラテックス)	1.00	1.37	1.37	1.37
重量比 高 T_g ラテックス:低 T_g ラテックス	30:70	25:75	30:70	35:65
ポリスチレンへの接着性, N/mm ²	0.11	0.10	0.11	0.09
耐衝撃性	+	++	+	+

【0067】

表 4 は使用された高 T_g ラテックス (T_g 34 / 243 nm) が低 T_g ラテックス (T_g - 12 / 178 nm) よりもさらに大きい粒子サイズを有し、粒子サイズ比が実施例

10

20

30

40

50

2、3および4においては1.37であるブレンドをベースにした、本発明の再分散可能なポリマー粉体の性能を、1.00の粒子サイズ比を有するラテックスブレンドをベースにした実施例1の再分散可能なポリマー粉体と比較する。実施例1の再分散可能なポリマー粉体を用いて達成された良好な接着性および耐衝撃性がこのシリーズのETICS試験において確認された。実施例2～4における様な、高 T_g ラテックスの粒子サイズのさらなる増大によって、良好な接着性は維持され、一方で、25：75の硬質：軟質ブレンド比（高 T_g ラテックス：低 T_g ラテックス比）について、耐衝撃性のさらなる改良が観察された。30%を超える硬質成分すなわち高 T_g ラテックスの増大は、25：75の比率で得られる結果と比べて接着強度および/または耐衝撃性の低下を導くが、その結果は依然として優れていた。表3における結合強度データは表2のものよりも有意に低い。これは、2つの試験シリーズについて使用されたポリスチレン板の品質の違いによって引き起こされている。板の種類は1つの試験シリーズ内では変えられていない。しかし、表3においては、ポリスチレン板（PS）はより低い接着性値をもたらす低い品質を有していた。全ての場合において、ETICSモルタル/PS界面は引張試験に耐えた。PS（ポリスチレン）板内のみで凝集破壊が観察された。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 4 B 24/26 (2006.01)	C 0 4 B 28/02	
C 0 4 B 103/40 (2006.01)	C 0 4 B 24/26	G
	C 0 4 B 24/26	H
	C 0 4 B 24/26	E
	C 0 4 B 103:40	
(71)出願人 511131206		
ダウ・オレフィンベルブント・ゲーエムベーハー		
Dow Olefinverbund GmbH		
ドイツ連邦共和国, デー - 0 6 2 5 8 ・ シュコオウ, ベルタストラッセ・1 3		
(71)出願人 511131217		
ダウ・ヨーロッパ・ゲーエムベーハー		
Dow Europe GmbH		
スイス連邦, 8 8 1 0 ・ ホルゲン, バッハトールベルストラッセ・3		
(71)出願人 511131228		
ダウ・ケミカル (チャイナ) ・カンパニー・リミテッド		
Dow Chemical (China) Company Limited		
中華人民共和国, 2 0 1 2 0 3 , シャンハイ, チャンジャン・ハイ・テク・パーク, チャンホン・ロード, ナンバー・9 3 6 , サード・ビルディング, サード・フロア, エフ・ゾーン, ユニット・0 1		
(74)代理人 110000589		
特許業務法人センダ国際特許事務所		
(72)発明者 ロベルト・パウマン		
スイス連邦, リシュリコン・8 8 0 3 , イム・ローライン・5 0		
(72)発明者 ヨーガン・ドンブロスキ		
ドイツ連邦共和国, ハレ・0 6 1 2 2 , ゲルベラストラッセ・1 8		
(72)発明者 ハルトムート・キューン		
ドイツ連邦共和国, ハレ・0 6 1 1 6 , ラウフケーファーヴェック・7		
(72)発明者 エティエン・ラザルス		
フランス共和国, 6 7 5 0 0 , マリーエンタール, ルー・デ・ファティマ・1 0		
(72)発明者 ジェラルド・アドルフ・ロームラー		
ドイツ連邦共和国, 7 6 5 3 0 , バーデン - バーデン, アウマットストラッセ・1 6		
(72)発明者 マルガリータ・ペレーロ		
スイス連邦, 8 6 0 0 , ドゥーデンドルフ, キルヒバッハストラッセ・6 ベー		
(72)発明者 ヤフエイ・チュ		
中華人民共和国, シャンハイ・2 0 0 1 2 5 , プードン・ニュー・ディストリクト, ヤンミン・ロード, レーン・2 2 1 , ナンバー・1 1 , ルーム・1 0 2		
F ターム (参考) 4F070 AA08 AA18 AA37 AB11 AB12 AB23 AC40 AC80 AE14 AE15		
DA34 DB07 DC02 DC05 DC07		
4G112 MD00 PB27 PB31 PB32		
4J002 AC081 BC051 BC052 BC081 BC082 BC091 BC092 BE023 EG026 FD313		
FD316 GA00 GB01 GL00 HA09		

【 外国語明細書 】

2012007162000001.pdf

2012007162000002.pdf

2012007162000003.pdf