

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4646185号
(P4646185)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 57/00 (2006.01)

C O 8 L 57/00

C O 8 K 5/17 (2006.01)

C O 8 K 5/17

C O 8 L 29/04 (2006.01)

C O 8 L 29/04

C

C O 8 L 31/04 (2006.01)

C O 8 L 31/04

C O 8 L 71/02 (2006.01)

C O 8 L 71/02

請求項の数 14 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-385674 (P2003-385674)
 (22) 出願日 平成15年11月14日(2003.11.14)
 (65) 公開番号 特開2004-162072 (P2004-162072A)
 (43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)
 審査請求日 平成16年4月2日(2004.4.2)
 審判番号 不服2007-27548 (P2007-27548/J1)
 審判請求日 平成19年10月9日(2007.10.9)
 (31) 優先権主張番号 10253045.9
 (32) 優先日 平成14年11月14日(2002.11.14)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 390008969
 ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ
 フト
 Wacker Chemie AG
 ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンス
 ザイデループラッツ 4
 Hanns-Seidel-Platz
 4, D-81737 Muenchen
 , Germany
 (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】 凝結促進作用を有する水中に再分散可能なポリマー粉末-組成物、その製法及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酢酸ビニル-ホモ重合体、酢酸ビニルとエチレンとの共重合体、酢酸ビニルとエチレン及び他のビニルエステル1種以上との共重合体、酢酸ビニルとエチレン及びアクリル酸エステルとの共重合体、酢酸ビニルとエチレン及び塩化ビニルとの共重合体、スチレン-アクリル酸エステル-共重合体、スチレン-1,3-ブタジエン-共重合体を包含する群からのホモ-又は共重合体、保護コロイド1種以上、場合により粘着防止剤を主剤とする、凝結促進作用を有する水中に再分散可能なポリマー粉末-組成物において、凝結促進性成分としてエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチル-ジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン又はN,N-ジメチルエタノールアミンの化合物1種以上を含有しており、かつ前記化合物は、それらの塩の形で存在していてもよいことを特徴とする、凝結促進作用を有する水中に再分散可能なポリマー粉末-組成物。

【請求項 2】

凝結促進性化合物が、無機又は有機酸とのその塩の形で使用されていることを特徴とする、請求項1に記載の水中に再分散可能なポリマー粉末-組成物。

【請求項 3】

保護コロイドとして、80~100モル%の加水分解度及び1~30mPa sの4%水溶液中でのヘプラー粘度(ヘプラーによる方法、20 で、DIN53015)を有する、部分鹸化又は完全鹸化された、場合により疎水性変性されたポリビニルアルコールが使

用されていることを特徴とする、請求項 1 から 2 までのいずれか 1 項に記載の水中に再分散可能なポリマー粉末 - 組成物。

【請求項 4】

凝結促進性成分を、粉末 - 組成物の総質量に対して 0 . 1 ~ 2 5 質量 % の量で含有していることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の水中に再分散可能なポリマー粉末 - 組成物。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の水中に再分散可能なポリマー粉末 - 組成物を製造する方法において、凝結促進性成分を、スプレー乾燥の直前に相応するポリマー分散液に加えるか、又は塩の形でポリマー分散液と共に噴霧して粉末にするか又は乾燥の後に粉末形で加えることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の水中に再分散可能なポリマー粉末 - 組成物を製造する方法。

10

【請求項 6】

建築用化学製品中での、水硬性結合剤と結びついた、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の水中に再分散可能なポリマー粉末 - 組成物の使用。

【請求項 7】

建築用接着剤、タイル接着剤及び完全防熱接着剤の製造のための、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の水中に再分散可能なポリマー粉末 - 組成物の使用。

【請求項 8】

漆喰の製造のための、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の水中に再分散可能なポリマー粉末 - 組成物の使用。

20

【請求項 9】

下塗り目止め剤又は床下塗り目止め剤の製造のための、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の水中に再分散可能なポリマー粉末 - 組成物の使用。

【請求項 10】

レベリング剤の製造のための、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の水中に再分散可能なポリマー粉末 - 組成物の使用。

【請求項 11】

シールスラリの製造のための、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の水中に再分散可能なポリマー粉末 - 組成物の使用。

30

【請求項 12】

目地塗りモルタルの製造のための、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の水中に再分散可能なポリマー粉末 - 組成物の使用。

【請求項 13】

塗料の製造のための、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の水中に再分散可能なポリマー粉末 - 組成物の使用。

【請求項 14】

地上 - 及び地下建築の建築物用並びにトンネル壁の内張り用の吹き付けモルタル及び吹き付けコンクリートのための、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の水中に再分散可能なポリマー粉末 - 組成物の使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、凝結促進作用を有する水中に再分散可能なポリマー粉末 - 組成物、その製法及び水硬性系中でのこの粉末の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ビニルエステル、塩化ビニル、(メタ)アクリレートモノマー、スチレン、ブタジエン及びエチレンをベースとする重合体は、特にその水性分散液又は水中に再分散可能なポリマー粉末の形で、多くの用途で、例えば種々の基材の被覆剤又は接着剤として使用される

50

。この重合体の安定化のために、保護コロイド又は低分子量の表面活性化合物が使用される。保護コロイドとしては、通常、ポリビニルアルコールが使用される。

【 0 0 0 3 】

これら製品は、殊に、水硬性接着剤中で、例えばセメント又は石膏をベースとするタイル接着剤中で結合剤として使用される。

【 0 0 0 4 】

作用物質コンクリートは、その特性が多くのパラメータによりコントロールされうる非常に多様な加工材料である。重要な特性は、特にこのコンクリートの長時間に渡る加工可能性及び強度（初期 - 及び最終強度）である。組成物の経過水和作用により、この加工可能性は時間と共に低下する。この作用を逆にコントロールするためには、多くの水又はいわゆる液化剤又は超可塑化剤を添加することができる。しかしながら、これら双方は、コンクリートの初期 - 及び最終強度に不利に影響する。これらの欠点を補うために、高い初期 - 及び最終強度をもたらすいわゆる促進剤又は初期強度発生剤が添加される。

【 0 0 0 5 】

EP - A 1 1 3 6 5 0 7 には、3級アルカノールアミンが当業者に既に公知の促進剤として記載されている。この化合物は、非常に活性の親核性物質であり、従って、酢酸ビニル - エチレン - 又はスチレン - アクリル酸エステル - 共重合体をベースとする多く使用されているプラスチック含有結合剤中のエステル基を鹸化し、この結合剤の作用効果を破壊する欠点を有する。従って、EP - A 1 1 3 6 5 0 7 では、アルカノールアミンが経費をかけてポリマー骨格に結合される。

【 0 0 0 6 】

EP - A 1 1 6 7 3 1 7 は、凝結 - 及び硬化促進剤としてのフッ化物含有又はスルフェート含有水溶性アルミニウム塩に関する。

【特許文献1】EP - A 1 1 3 6 5 0 7

【特許文献2】EP - A 1 1 6 7 3 1 7

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

従って、本発明の課題は、アルカノールアミンベースの促進剤の使用と同様に、経費のかかるポリマー合成なしに、かつ他の成分の関与なしに、コンクリート中で効を奏することができる溶液を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

この課題は、再分散粉末 - 組成物の成分として促進剤を使用することにより解決される。意外にも、この場合に、多量の低分子量有機化合物の含有にも関わらず、再分散粉末の特性、例えば耐ブロッキング性（Blockstabilität）及び流動性は損なわれないことが明らかである。

【 0 0 0 9 】

本発明の目的物は、C - 原子数 1 ~ 15 を有する非分枝の又は分枝したアルキルカルボン酸のビニルエステル、C - 原子数 1 ~ 15 を有するアルコールのメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル、ビニル芳香族化合物、オレフィン、ジエン及びハロゲン化ビニルを包含する群からのモノマー 1 種以上のホモ - 又は共重合体、保護コロイド 1 種以上、場合により粘着防止剤を主剤とする、凝結促進作用を有する水中に再分散可能なポリマー粉末 - 組成物であり、これは、化合物 NR_3 又は $\text{R}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{NR}_2$ ($n = 1 \sim 4$ であり、式中、基 R は同一又は異なるものであり、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ - アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ - ヒドロキシアルキル基を表し、ここで、少なくとも 1 個の基 R は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ - ヒドロキシアルキル基である) 1 種以上又は 1 又は 2 個の NH_2 - 末端基を有し、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ - アルキレン基を有するポリアルキレングリコール 1 種以上を含有し、かつ化合物 NR_3 、 $\text{R}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{NR}_2$ 並びに NH_2 - 末端基を有するポリアルキレングリコールはそれらの塩の形で存在していてもよいことを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

有利な 1 又は 2 個の NH_2 - 末端基を有するポリアルキレングリコールは、1 又は 2 個のアミノ末端基を有するポリエチレングリコール (PEO)、1 又は 2 個のアミノ末端基を有するポリプロレングリコール (PPO)、並びに 1 又は 2 個のアミノ末端基を有する EO - PO - 共重合体である。有利な化合物 $\text{R}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{NR}_2$ は、4 個までのエタノールアミン - 、プロパノールアミン - 又はイソプロパノールアミン - 基並びに水素 - 、メチル - 、エチル - 及びプロピル基を含有し、 $n = 2$ である。N , N , N' , N' - テトラキス - (2 - ヒドロキシプロピル) - エチレンジアミンが特に有利である。有利な化合物 NR_3 は、1 ~ 3 個のエタノールアミン - 又はイソプロパノールアミン - 基並びに水素 - 、メチル - 、エチル - 及びプロピル基を含有する。エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N - メチル - ジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N , N - ジメチルエタノールアミンが有利である。トリイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン及び N - メチルジエタノールアミンが特に有利に使用される。一般に、凝結促進性成分は、粉末 - 組成物の総質量に対してそれぞれ 0 . 1 ~ 2 5 質量 %、好ましくは 1 ~ 1 0 質量 % の量で使用される。前記の凝結促進性化合物は、無機又は好ましくは有機酸とのそれらの塩の形で使用することもできる。この場合には、蟻酸及び酢酸の塩が特に有利である。

10

【 0 0 1 1 】

ベース重合体に好適なビニルエステルは、C - 原子数 1 ~ 1 5 を有するカルボン酸のそれである。有利なビニルエステルは、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ビニル - 2 - エチルヘキサノエート、ラウリン酸ビニル、酢酸 1 - メチルビニル、ピバリン酸ビニル及び C - 原子数 9 ~ 1 3 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 $\text{Ve o V a 9}^{\text{R}}$ 又は $\text{Ve o V a 1 0}^{\text{R}}$ (Shell 社の商品名) である。酢酸ビニルが特に有利である。

20

【 0 0 1 2 】

好適なメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルは、C - 原子数 1 ~ 1 5 を有する非分枝の又は分枝したアルコールのエステル、例えばアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ノルボルニルである。アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸 n - ブチル及びアクリル酸 2 - エチルヘキシルが有利である。

30

【 0 0 1 3 】

オレフィン及びジエンの例は、エチレン、プロピレン及び 1 , 3 - ブタジエンである。好適なビニル芳香族化合物は、スチレン及びビニルトルエンである。好適なハロゲン化ビニルは塩化ビニルである。

【 0 0 1 5 】

好適なホモ - 及び共重合体の例は、酢酸ビニル - ホモ重合体、酢酸ビニルとエチレンとの共重合体、酢酸ビニルとエチレン及び 1 種以上の他のビニルエステルとの共重合体、酢酸ビニルとエチレン及びアクリル酸エステルとの共重合体、酢酸ビニルとエチレン及び塩化ビニルとの共重合体、スチレン - アクリル酸エステル - 共重合体、スチレン - 1 , 3 - ブタジエン - 共重合体である。

40

【 0 0 1 6 】

次のものが有利である：酢酸ビニル - ホモ重合体；
エチレン 1 ~ 4 0 質量 % を有する酢酸ビニルの共重合体；
エチレン 1 ~ 4 0 質量 % 及びカルボン酸基中に C - 原子数 1 ~ 1 2 を有するビニルエステル、例えばプロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、C - 原子数 9 ~ 1 3 を有する α - 分枝カルボン酸のビニルエステル、例えば Ve o V a 9 、 Ve o V a 1 0 、 Ve o V a 1 1 の群からの他のコポリマー 1 種以上 1 ~ 5 0 質量 % を有する酢酸ビニルの共重合体；
酢酸ビニル、エチレン 1 ~ 4 0 質量 % 及び好ましくは C - 原子数 1 ~ 1 5 を有する非分枝の又は分枝したアルコールのアクリル酸エステル、殊にアクリル酸 n - ブチル又はアクリ

50

ル酸 2 - エチルヘキシル 1 ~ 60 質量%の共重合体；及び
酢酸ビニル 30 ~ 75 質量%、ラウリン酸ビニル又は C - 原子数 9 ~ 11 を有する α - 分枝カルボン酸のビニルエステル 1 ~ 30 質量%並びに C - 原子数 1 ~ 15 を有する非分枝の又は分枝したアルコールのアクリル酸エステル、殊にアクリル酸 n - ブチル又はアクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 ~ 30 質量%を有する共重合体（これはなおエチレン 1 ~ 40 質量%を含有する）；

酢酸ビニル、エチレン 1 ~ 40 質量%及び塩化ビニル 1 ~ 60 質量%を有する共重合体；
この際、これらの重合体はなお前記の補助モノマーを記載の量で含有していてよく、かつ質量%での記載はそれぞれ合計して 100 質量%になる。

【0017】

10

次のものも有利である：（メタ）アクリル酸エステル - 重合体、例えばアクリル酸 n - ブチル又はアクリル酸 2 - エチルヘキシルの共重合体又はメタクリル酸メチルとアクリル酸 n - ブチル及び/又はアクリル酸 2 - エチルヘキシルとの共重合体；

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシルの群からのモノマー 1 種以上を有するスチレン - アクリル酸エステル - 共重合体；

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシルの群からのモノマー 1 種以上及び場合によりエチレンを有する酢酸ビニル - アクリル酸エステル - 共重合体；

スチレン - 1, 3 - ブタジエン - 共重合体；

20

この際、これらの重合体は、なお前記の補助モノマーを記載の量で含有していてよく、質量%での記載は、それぞれ合計して 100 質量%になる。

【0018】

この際、モノマー選択又はコモノマーの質量割合の選択を、一般に - 50 ~ + 50、好ましくは - 30 ~ + 40 のガラス転移温度 T_g を生じるように行う。重合体のガラス転移温度 T_g は、公知方法で、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定することができる。 T_g は、フォックス - 式（Fox-Gleichung）を用いて近似的に予測することもできる。Fox, T. G., Bull. Am. Physics Soc., 1, 3, 123 頁（1956）によれば、

$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$ に該当し、ここで、 x_n はモノマー n の質量画分（Massebruch）（質量%/100）であり、 T_{gn} 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。ホモ重合体の T_g - 値は、Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York（1975）に挙げられている。

30

【0019】

ホモ - 及び共重合体の製造は、乳化重合法又は懸濁重合法により、好ましくは乳化重合法により行われ、この際、重合温度は一般に 40 ~ 100、好ましくは 60 ~ 90 である。ガス状コモノマー、例えばエチレン、1, 3 - ブタジエン又は塩化ビニルの共重合の際には、一般に 5 バール ~ 100 バールの圧力下に操作することもできる。

【0020】

40

重合の開始は、乳化重合又は懸濁重合のために慣用の水溶性又はモノマー可溶性の開始剤又はレドックス - 開始剤 - 組み合わせ物を用いて行なわれる。水溶性開始剤の例は、ペルオキシソニ硫酸のナトリウム -、カリウム - 及びアンモニウム塩、過酸化水素、t - ブチルペルオキシド、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ド、アゾビスイソブチロニトリルである。モノマー可溶性の開始剤の例は、ペルオキシジ炭酸ジヘキサデシル、ペルオキシジ炭酸ジシクロヘキシル、ジベンゾイルペルオキシドである。前記の開始剤は、一般に、モノマーの総質量に対してそれぞれ 0.001 ~ 0.02 質量%、好ましくは 0.001 ~ 0.01 質量%の量で使用される。

50

【 0 0 2 1 】

レドックス開始剤として、還元剤との前記の開始剤からの組み合わせ物を使用する。好適な還元剤は、アルカリ金属及びアンモニウムの亜硫酸塩及び重亜硫酸塩、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 - 又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及びアスコルビン酸である。この還元剤の量は、モノマーの総質量に対して一般に 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 3 質量%、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 1 5 質量%である。

【 0 0 2 2 】

分子量のコントロールのために、この重合の間に調節性物質を使用することができる。調節剤が使用される場合には、これは、通常は、重合すべきモノマーに対して 0 . 0 1 ~ 5 . 0 質量%の量で使用され、反応成分とは別々に又は予め混合しても配量される。このような物質の例は、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、イソプロパノール及びアセトアルデヒドである。

【 0 0 2 3 】

好適な保護コロイドは、ポリビニルアルコール；ポリビニルアセタール；ポリビニルピロリドン；水溶性の形の多糖類、例えば澱粉（アミロース及びアミロペクチン）、セルロース及びそのカルボキシメチル - 、メチル - 、ヒドロキシエチル - 、ヒドロキシプロピル - 誘導体；タンパク質、例えばカゼイン又はカゼイネート、大豆タンパク、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）アクリル酸とカルボキシ官能性モノマー単位との共重合体、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリビニルスルホン酸及びそ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、ナフタリンホルムアルデヒドスルホネート、スチレンマレイン酸 - 及びビニルエーテルマレイン酸 - コポリマーである。

【 0 0 2 4 】

8 0 ~ 1 0 0 モル%の加水分解度を有する部分鹸化又は完全鹸化されたポリビニルアルコール、殊に 8 0 ~ 9 5 モル%の加水分解度及び 1 ~ 3 0 m P a s の 4 % 水溶液中でのヘプラー粘度（ヘプラーによる方法、2 0 で、D I N 5 3 0 1 5）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。8 0 ~ 9 5 モル%の加水分解度及び 1 ~ 3 0 m P a s の 4 % 水溶液中でのヘプラー粘度を有する部分鹸化され、疎水性変性されたポリビニルアルコールも有利である。この例は、酢酸ビニルと疎水性モノマー、例えば酢酸イソプロペニル、ピバリン酸ビニル、ビニルエチルヘキサノエート、C - 原子数 5 又は 9 ~ 1 1 を有する飽和 α - 分枝モノカルボン酸のビニルエステル、マレイン酸ジアルキル及びフマル酸ジアルキル、例えばマレイン酸ジイソプロピル及びフマル酸ジイソプロピル、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、例えばエテン及びデセンとの部分鹸化された共重合体である。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総質量に対して好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 質量%である。前記のポリビニルアルコールの混合物も使用できる。

【 0 0 2 5 】

8 5 ~ 9 4 モル%の加水分解度及び 3 ~ 1 5 m P a s の 4 % 水溶液中でのヘプラー粘度（ヘプラーによる方法、2 0 で、D I N 5 3 0 1 5）を有するポリビニルアルコールが最も有利である。前記の保護コロイドは、当業者に公知の方法を用いて入手可能であり、一般にモノマーの総質量に対して合計 1 ~ 2 0 質量%の量で、その重合の際に添加される。

【 0 0 2 6 】

乳化剤の存在下に重合される場合には、その量はモノマー量に対して 1 ~ 5 質量%である。好適な乳化剤は、アニオン性、カチオン性乳化剤でも非イオン性乳化剤でもあり、例えばアニオン性界面活性剤、例えば C - 原子数 8 ~ 1 8 の鎖長を有するアルキルスルフェート、疎水性基中の C - 原子数 8 ~ 1 8 及びエチレン - 又はプロピレンオキシド単位 4 0 までを有するアルキル - 又はアルキルアリールエーテルスルフェート、C - 原子数 8 ~ 1

10

20

30

40

50

8を有するアルキル - 又はアルキルアリールスルホネート、スルホコハク酸と一価のアルコール又はアルキルフェノールとのエステル及び半エステル又は非イオン性界面活性剤、例えばエチレンオキシド - 単位8 ~ 40を有するアルキルポリグリコールエーテル又はアルキルアリールポリグリコールエーテルである。

【0027】

重合の終了後に、残留モノマー除去のために公知方法を用いて、一般にレドックス触媒で開始される後重合により後重合することができる。揮発性の残留モノマーは、有利に減圧下で、かつ場合によっては不活性共沸ガス、例えば空気、窒素又は水蒸気の導通 (Durchleiten) 又は流過 (Ueberleiten) 下での蒸留を用いて除去することもできる。こうして得られる水性分散液は、30 ~ 75質量%、好ましくは50 ~ 60質量%の固体含有率を有する。

10

【0028】

水中に再分散可能なポリマー粉末の製造のために、水性分散液を、場合によっては噴霧助剤としての保護コロイドの添加後に、例えば渦動床乾燥、凍結乾燥又はスプレー乾燥を用いて乾燥させる。分散液をスプレー乾燥させるのが有利である。この際、このスプレー乾燥は、慣用のスプレー乾燥装置中で行われ、この際、1成分 - 、2成分 - 又は多成分ノズルを用いて又は回転ディスクを用いてこの噴霧を行うことができる。出口温度は、装置、樹脂のTg及び所望の乾燥度に応じて、一般に45 ~ 120、有利には60 ~ 90の範囲が選択される。

【0029】

20

通常、噴霧助剤 (保護コロイド) は、分散液のポリマー成分に対して3 ~ 30質量%の合計量で使用される。即ち、乾燥工程前の保護コロイドの総量は、ポリマー分に対して3 ~ 30質量%であるべきであり；有利には、ポリマー分に対して5 ~ 20質量%が使用される。

【0030】

好適な噴霧助剤は、部分鹸化されたポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；水溶性の形の多糖類、例えば澱粉 (アミロース及びアミロペクチン)、セルロース及びそのカルボキシメチル - 、メチル - 、ヒドロキシエチル - 、ヒドロキシプロピル - 誘導体；タンパク質、例えばカゼイン又はカゼイネート、大豆タンパク、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、カルボキシ官能性モノマー単位を有する (メタ) アクリル酸のコポリマー、ポリ (メタ) アクリルアミド、ポリビニルスルホン酸及びそれらの水溶性コポリマー；メラミンホルムアルデヒドスルホネート、ナフタリンホルムアルデヒドスルホネート、スチレン - マレイン酸 - 及びビニルエーテルマレイン酸 - コポリマーである。噴霧助剤として、ポリビニルアルコール以外の他の保護コロイドを使用しないのが有利である。

30

【0031】

噴霧の際に、ベースポリマーに対して1 ~ 5質量%までの消泡剤の含有率が屢々好適であると証明された。殊に低いガラス転移温度を有する粉末における耐ブロッキング性 (Verblockungsstabilität) の改良により貯蔵性を高めるために、得られる粉末を、ポリマー成分の総質量に対して有利に30質量%までの粘着防止剤 (Antiblockmittel、Antibackmittel) を用いて仕上げ処理することができる。この粘着防止剤の例は、好ましくは10nm ~ 10µmの範囲の粒径を有するCa - 又はMg - 炭酸塩、タルク、石膏、珪酸、カオリン、珪酸塩である。

40

【0032】

噴霧すべき供給物 (Speise) の粘度は、固体含有率を介して、< 500mPas (20回転及び23でのブルックフィールド - 粘度)、有利には< 250mPasの値が得られるように調節する。噴霧すべき分散液の固体含有率は、> 35%、好ましくは> 40%である。

【0033】

使用技術的特性の改善のために、この噴霧の際に、更なる添加剤を加えることができる

50

。有利な実施形で含有される分散粉末組成物の更なる成分は、例えば顔料、填料、気泡安定化剤、疎水性化剤である。

【 0 0 3 4 】

ポリマー粉末 - 組成物の製造のために、凝結促進性成分を、鹸化プロセスの時間をできるだけ短く保つために、スプレー乾燥の直前に相応するポリマー分散液に添加する。塩の形で凝結促進性成分を使用する場合には、アミン又はアミノ末端基を有するポリアルキレングリコールを、予め酸で中和し、塩の形でこの分散液と共に噴霧して粉末とする。場合によっては、この凝結促進性成分を乾燥の後に粉末の形で添加することもできる。このために、これを粉状の担持剤、例えば珪酸上に塗被する。

【 0 0 3 5 】

水中に再分散可能なこのポリマー粉末 - 組成物は、そのために典型的な用途分野で使うことができる。例えば建築用化学製品中で、場合によっては水硬性結合剤、例えばセメント（ポルトランド - 、アルミナ - 、トラス - 、スラグ - 、マグネシア - 、ホスフェート - セメント）、石膏及び水ガラスと共に、建築用接着剤、殊にタイル接着剤及び完全防熱接着剤（Vollwärmeschutzkleber）、漆喰、下塗り目止め剤、床下塗り目止め剤、レベリング剤、シールスラリー、目地塗りモルタル及び塗料の製造のために使用できる。有利な用途分野は、地上 - 及び地下建築の建築物用の並びにトンネル壁の内張り用の吹き付けモルタル（Spritzmoertel）及び吹き付けコンクリート（Spritzbeton）である。

【 0 0 3 6 】

この再分散可能なポリマー粉末 - 組成物の利点は、この固体適用形では鹸化反応がもはや進行できず、従って結合剤が影響されない事実に基づく。更なる利点は、使用者が建築現場で少ない成分を取り扱うべきであり、固体適用形での取り扱いは、アルカノールアミンのような液状の有機の可燃性化合物を用いる操作（Umgang）が示すよりも、容易である事実である。

【実施例】

【 0 0 3 7 】

ポリマー分散液

分散液として、酢酸ビニルとエチレンとからのコポリマーのポリビニルアルコール安定化された分散液を使用した。その製造は、乳化重合を用いて行った。安定化のために、88モル%の鹸化度及び4 m P a s のヘプラー粘度を有するポリビニルアルコール10質量%を用いた。このコポリマー組成は、酢酸ビニル92質量%及びエチレン8質量%であった。

【 0 0 3 8 】

再分散粉末：

促進剤及び88モル%の鹸化度及び4 m P a s のヘプラー粘度を有するポリビニルアルコール8質量%の添加下での前記分散液のスプレー乾燥により、粉末を製造した。

【 0 0 3 9 】

次いで、分散液を2成分ノズルを用いて噴霧させた。噴霧成分として、4バールまで予め加圧された空気を使用し、生じた液滴を125℃まで加熱された空気を平流で用いて乾燥させた。得られた乾燥粉末に、10質量%の市販の粘着防止剤（カルシウム - マグネシウム - 炭酸塩及びヒドロ珪酸マグネシウムからの混合物）を加えた。

【 0 0 4 0 】

促進剤：

アルカノールアミンを直接使用するか又は予め当モル量の蟻酸（F A）を加えるか又は5～6のpH値まで調節した。次のアルカノールアミンを使用した：

M D E A = N - メチルジエタノールアミン

T E A = トリエタノールアミン

D E A = ジエタノールアミン

T P A = トリイソプロパノールアミン 。

【 0 0 4 1 】

試験：

得られた粉末を、その粉末特性及びコンクリート中での促進剤の作用効果について検査した。

【 0 0 4 2 】

流動性：

この流動性を、息角円錐（Schuettkegel）の形成を介して視覚的に評価した。

【 0 0 4 3 】

耐ブロッキング性（Blockfestigkeit）の測定：

耐ブロッキング性の測定のために、分散粉末をねじ付き鉄管中に充填し、その後、金属スタンプで加重した。この加重の後に、乾燥箱中 50 で、16 時間貯蔵した。室温まで冷却の後に、粉末を管から除去し、耐ブロッキング性（Blockstabilität）を粉末の圧潰により定性的に測定した。この耐ブロッキング性を次のように等級付けた：

1 ~ 3 = 非常に良好な耐ブロッキング性

4 ~ 6 = 良好な耐ブロッキング性

7 ~ 8 = 満足しうる程度の耐ブロッキング性

9 ~ 10 = 耐ブロッキング性ではなく、粉末は圧潰の後にもはや流動性ではない。

【 0 0 4 4 】

沈殿特性 R A の測定：

再分散液の沈殿特性は、この粉末の再分散可能性の尺度として役立つ。強い剪断力の作用により、50 質量 % の水中で再分散液を得た。

【 0 0 4 5 】

次いで、希釈された再分散液（固体含有率 0 . 5 % ）でこの沈殿特性を測定し、そのために、この分散液 100 ml を目盛り付き管中に充填し、固体の沈殿高さを測定した。24 時間後の沈殿を mm で記載した。7 より大きい値は、この粉末の不十分な再分散を示している。

【 0 0 4 6 】

凝結特性の測定（サーモカーブ）：

この粉末の使用の際のセメント系の凝結特性を、水和熱の追跡により測定した。この測定は、0 . 1 のプラスチックセメントファクター（Kunststoffzementfaktor）及び 0 . 4 の水硬セメントファクターで行った。この測定のために、Rohrdorf 社のクラス C E M I 42 , 5 R のセメントを使用した。測定値は、測定ゾンデを用いて測定される組成物（Masse）の温度である。記載値は、最大温度の達成までの時間である。

【 0 0 4 7 】

試験結果は、第 1 表中にまとめられている。

【 0 0 4 8 】

これらのデータから、この粉末特性は、負に影響されないことが判る。流動性、耐ブロッキング性及び再分散可能性は、実質的に変わらずに残っている。これに反して、セメント凝結への正の作用は明らかである。この組成物は、要求されるように、明らかに促進された温度展開を示している。

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

【表 1】

第 1 表：

例	促進剤	量 (質量%)	流動性	ブロッキング — 評点	RA (24 h)	T max (min)
1	MDEA	10	良好	4.0	5.8	20
2	TEA	10	良好	5.0	5.4	17
3	DEA	10	良好	4.5	4.3	25
4	TPA	10	良好	5.0	4.9	23
5	MDEA	5	良好	5.0	6.3	24
6	TEA	5	良好	5.5	5.8	18
7	DEA	5	良好	4.0	6.7	27
8	TPA	5	良好	6.0	6.2	28
9	MDEA + FA	10	良好	4.5	1.6	26
10	TEA + FA	10	良好	4.5	3.0	22
11	DEA + FA	10	良好	4.5	1.6	28
12	TPA + FA	10	良好	5.0	5.0	24
13	MDEA + FA	5	良好	4.0	1.6	25
14	TEA + FA	5	良好	4.0	3.4	26
15	DEA + FA	5	良好	5.0	0.8	30
16	TPA + FA	5	良好	4.0	6.3	29
17	なし	0	良好	4.0	2.5	420

10

20

30

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 0 9 J 11/06 (2006.01) C 0 9 J 11/06
C 0 9 J 133/06 (2006.01) C 0 9 J 133/06
- (74)代理人 100110593
弁理士 杉本 博司
- (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
- (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 ライシャッハ ゾンネンシュトラッセ 8

合議体

審判長 小林 均
審判官 大島 祥吾
審判官 藤本 保

- (56)参考文献 特開平 8 - 2 3 9 5 3 9 号公報 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 1 5 1 1 6 号公報 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08L1/00-101/16