



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112601785 B

(45) 授权公告日 2023.05.30

(21) 申请号 201880096889.4

(22) 申请日 2018.09.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112601785 A

(43) 申请公布日 2021.04.02

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.02.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/074048 2018.09.06

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/048603 DE 2020.03.12

(73) 专利权人 瓦克化学股份公司
地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 阿卜杜尔马杰德·喀什姆扎德

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

专利代理师 杜升

(51) Int.Cl.
C08L 31/04 (2006.01)
C09K 17/20 (2006.01)
E02D 3/12 (2006.01)
C04B 24/26 (2006.01)
C04B 24/38 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
C08L 33/26 (2006.01)

审查员 王梦霞

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

在水中可再分散的聚合物粉末组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种可以在水中再分散的聚合物粉末组合物,所述组合物包含:a)一种或多种单体的基础聚合物,所述单体来自含有以下的组:具有1-15个碳原子的非支链或支链烷基羧酸的乙烯基酯、具有1-15个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯、乙烯基芳族化合物、烯烃、二烯和卤代乙烯,b)一种或多种来自含有以下的组的絮凝剂;b1)来自含有以下的组的一种或多种单体的丙烯酰胺均聚物或丙烯酰胺共聚物:丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸;b2)具有来自含有以下的组的季铵基团的一种或多种阳离子单体的阳离子均聚物或共聚物:二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)、二烯丙基二乙基氯化铵(DADEAC)、(3-甲基丙烯酰氧基)-丙基三甲基氯化铵(MPTAC)、(2-甲基丙烯酰氧基)乙基三甲基氯化铵(METAC)、(3-甲基丙烯酰胺基)丙基三甲基氯化铵(MAPTAC);b3)来自含有淀粉、淀粉衍生

物、纤维素和纤维素衍生物的组的多糖,絮凝剂b)在23℃下在1wt%水溶液中各自具有至少20mPas的布氏粘度。

1. 一种用于制备水可再分散聚合物粉末组合物的方法,所述水可再分散聚合物粉末组合物包含:

a) 一种或多种单体的基础聚合物,所述单体来自含有以下的组:具有1-15个碳原子的非支链或支链烷基羧酸的乙烯基酯、具有1-15个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯、乙烯基芳族化合物、烯炔和卤代乙烯,

b) 一种或多种来自含有以下的组的絮凝剂:丙烯酰胺均聚物或丙烯酰胺与来自含有以下的组的一种或多种单体的丙烯酰胺共聚物:甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸,其中所述絮凝剂在23℃下在1 wt%水溶液中各自具有至少20 mPas的布氏粘度,并且1 wt%水溶液的布氏粘度采用布氏粘度计在调节至23℃后,使用转子1或2以20转/分钟测定,和

基于所述基础聚合物的重量1至30 wt%的保护性胶体,

其中在每种情况下基于所述水可再分散聚合物粉末组合物的聚合物组分的总重量,所述水可再分散聚合物粉末组合物包含0.05至2.0 wt%的絮凝剂,

所述方法通过在絮凝剂和干燥助剂存在下喷雾干燥基础聚合物的水分散体,其特征在于,将所述絮凝剂在基于水溶液的总重量具有0.1至10 wt%的碱金属盐的碱金属盐水溶液中连同所述基础聚合物的所述水分散体和所述干燥助剂一起喷雾干燥。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,包含的所述絮凝剂是丙烯酰胺与丙烯酸和/或2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸的共聚物。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,包含的所述絮凝剂是包含60至90 wt%的丙烯酰胺单元和10至40 wt%的丙烯酸单元的共聚物。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于,在每种情况下基于所述水可再分散聚合物粉末组合物的聚合物组分的总重量,所述水可再分散聚合物粉末组合物包含0.1至1.0 wt%的絮凝剂。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于,所述水可再分散聚合物粉末组合物包含来自包括以下的组的基础聚合物作为基础聚合物:乙酸乙烯酯均聚物、乙酸乙烯酯与乙烯的共聚物、乙酸乙烯酯与乙烯和一种或多种其他乙烯基酯的共聚物、乙酸乙烯酯与乙烯和丙烯酸酯的共聚物、乙酸乙烯酯与乙烯和氯乙烯的共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物和苯乙烯-1,3-丁二烯共聚物。

6. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于,所述水可再分散聚合物粉末组合物包含来自有机硅化合物、脂肪酸和脂肪酸酯的组的疏水化剂。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,使用的所述干燥助剂包含至少一种来自包括以下的组的聚乙烯醇:部分水解的聚乙烯醇和部分水解的疏水改性的聚乙烯醇,各自具有80至95 mol%的水解度,并且各自在4%的水溶液中具有1-30 mPas的霍普勒粘度。

8. 由权利要求1-6中任一项所述的方法制备的水可再分散聚合物粉末组合物以粉末形式或在水中的分散体用于粘合尘土的用途。

9. 由权利要求1-6中任一项所述的方法制备的水可再分散聚合物粉末组合物以粉末形式或在水中的分散体用于固结土壤的用途。

10. 由权利要求1-6中任一项所述的方法制备的水可再分散聚合物粉末组合物以粉末形式或在水中的分散体用于粘结接缝砂的用途。

11. 由权利要求1-6中任一项所述的方法制备的水可再分散聚合物粉末组合物以粉末形式或在水中的分散体在建筑应用中作为粘合剂的用途。

12. 由权利要求1-6中任一项所述的方法制备的水可再分散聚合物粉末组合物以粉末形式或在水中的分散体在建筑粘合剂制剂中作为粘合剂的用途。

13. 由权利要求1-6中任一项所述的方法制备的水可再分散聚合物粉末组合物以粉末形式或在水中的分散体在灌浆制剂或修补砂浆制剂中作为粘合剂的用途。

14. 根据权利要求8-13中任一项所述的用途, 其中, 所述水可再分散聚合物粉末组合物连同水力硬化粘合剂一起施用。

在水中可再分散的聚合物粉末组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于土壤稳定化(土壤固结)的水可再分散聚合物粉末组合物(可分散粉末组合物),用于生产该可分散粉末组合物的方法,及其用于土壤稳定化和固沙的用途。

背景技术

[0002] 沙尘控制和土壤稳定化是主要的环境和健康问题。沙尘通常只会视为令人讨厌的东西;严重的扬尘也可能通过例如降低沙质道路和建筑工地的能见度而危及安全。沙尘也是一种健康风险,特别是由于其中存在可吸入细粉尘。在沙质道路的情况下,重要的经济因素不仅是降尘,而且还有与更低维护成本相关的更长耐久性。通过土壤稳定化,可以不仅减缓风蚀,而且减缓水蚀,从而减少坑洼和交通车辙的产生。

[0003] 减少沙尘最常见方法是保持表面用水湿润;然而,在炎热干燥的地区,这只是非常短期的补救措施。长期以来,未修整道路的表面都喷有矿物油产品,这对环境具有所有相关的缺点。EP 0 992 565 A1描述了一种使用碱金属硅酸盐和碱金属硅醇盐(siliconate)使土壤物质固化和疏水化的方法。US 2011/0274489 A1和US 8,033,750 B2使用疏水剂(甲基硅醇盐)和聚合物水分散体(聚丙烯酸和聚乙酸乙酯)的混合物进行土壤稳定化。US 2011/0274490 A1描述了一种土壤固结组合物,包含聚合物水分散体和沥青和松香的水乳液。DE OS 2210256和DE 43 24 474 A1各自描述了通过引入聚合物水分散体进行土壤固结。WO 2018/090105 A1涉及一种用于土壤固结的组合物,其包含具有丙烯酰胺单元的第一聚合物和具有丙烯酸酯单体单元的第二聚合物以及溶剂,其中这两种聚合物是交联的。在WO 2006/063729 A1中描述了借助水可再分散聚合物粉末组合物的土壤固结。在EP 1 892 228 A1中描述了通过水可再分散聚合物粉末和水泥固结铺路接缝中的沙子。

[0004] 阴离子和非离子芳基酰胺聚合物用于土壤稳定化的用途描述于Illinois Urban Manual Practice Standard, Polyacrylamid (PAM) for Temporary Soil Stabilization, 2011年2月(<http://www.aiswcd.org/illinois-urban-manual/practice-standard/>)。US 2016/0177179 A1和WO 2016/071157 A1各自使用水溶性或水溶胀性絮凝剂,如超高分子量丙烯酰胺-丙烯酸共聚物,以液体或粉末形式施用,用于土壤固结。土壤固结是通过尘土和沙的颗粒的团聚(絮凝)而完成。这种类型的土壤固结和沙尘粘结仅适用于短期稳定。进一步的问题是这些絮凝剂在水中的溶解性差以及它们对储存期的水分的敏感性(US 7,874, 101 B2)。

[0005] 通过将絮凝剂与有机聚合物粘合剂如聚乙酸乙酯一起使用,可以获得更长的稳定持续时间。然而,使用聚合物粘合剂和絮凝剂的混合物时的重要因素是混合物组分的快速和均匀分布。然而这更加困难,因为在这样的混合物中,主要部分是聚合物粘合剂,而絮凝剂的部分通常非常小,例如基于混合物的总固含量0.1至2wt%。在超高分子量絮凝剂(在23°C,在1wt%的水溶液中,布氏粘度为至少20mPas)的情况下,由于其在水中的溶解性差和与聚合物粘合剂的混溶性差,它们的施用也变得更加困难。

[0006] 在以液体形式或粉末形式施用的情况下,对于粉末而言,不同溶解度或不同粒度

径、密度和粉末形态是使用常规共混技术获得的组合物不均匀的原因。此外，在聚合物粘合剂和絮凝剂的粉末混合物的情况下，问题在于在筒仓或包装中储存时存在分离（不均匀）的情况。

[0007] 因此，目的是开发出一种表现形式，由其克服与使用超高分子量絮凝剂作为土壤固结添加剂相关的上述缺点。

发明内容

[0008] 本发明的主题是水可再分散聚合物粉末组合物，其包含

[0009] a) 一种或多种单体的基础聚合物，该单体选自包含具有1-15个碳原子的非支链或支链烷基羧酸的乙烯基酯、具有1-15个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯、乙烯基芳族化合物、烯烃、二烯和卤代乙烯的组，

[0010] b) 一种或多种选自包含以下物质的组的絮凝剂：b1) 一种或多种选自包含丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸的组的单体的丙烯酰胺均聚物或丙烯酰胺共聚物；b2) 一种或多种具有季铵基团的阳离子单体的阳离子均聚物或共聚物，该基团来自包含以下的组：二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC)、二烯丙基二乙基氯化铵 (DADEAC)、(3-甲基丙烯酰氧基) 丙基三甲基氯化铵 (MPTAC)、(2-甲基丙烯酰氧基) 乙基三甲基氯化铵 (METAC)、(3-甲基丙烯酰胺基) 丙基三甲基氯化铵 (MAPTAC)；b3) 来自包含淀粉、淀粉衍生物、纤维素和纤维素衍生物的组的多糖，其中絮凝剂b) 在1wt%的水溶液中23°C下具有至少20mPas的布氏粘度。

[0011] 1wt%在水中的溶液的布氏粘度采用布氏粘度计在调节至23°C后，使用转子1或2以20转/分钟测定。

[0012] 术语“水可再分散聚合物粉末组合物”是指通过在保护性胶体（干燥助剂）存在下干燥基础聚合物的相应水分散体可获得的粉末组合物。由于该种生产工序，分散体的细分树脂（基础聚合物）以及在本发明的情况下的絮凝剂也以足够的量被水溶性保护胶体包裹。在干燥期间，保护性胶体的作用如同外套，防止颗粒粘在一起。在水再分散时，保护胶体再次迅速溶解于水中，以获得原始聚合物颗粒与絮凝剂的水分散体，而保护胶体则溶解于分散体中。

[0013] 合适的絮凝剂b1) 是WO 2016/071157中描述的一种或多种来自包含丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸 (AMPS) 的组的单体的丙烯酰胺均聚物和丙烯酰胺共聚物。丙烯酰胺均聚物和丙烯酰胺共聚物可以通过本领域技术人员已知的聚合方法制备。适用于生产水可再分散聚合物粉末组合物的丙烯酰胺均聚物和丙烯酰胺共聚物也可商购获得。丙烯酰胺均聚物和丙烯酰胺共聚物在水中可以溶胀或可以溶于水。

[0014] 优选的絮凝剂b1) 是丙烯酰胺的共聚物。更优选的是丙烯酰胺与丙烯酸和/或AMPS的共聚物。最优选作为絮凝剂b1) 的是包含60至90wt%的丙烯酰胺单元和10至40wt%的丙烯酸单元的共聚物，其中以wt%计的数字在每种情况下总计为100wt%。

[0015] 一般而言，丙烯酰胺均聚物和丙烯酰胺共聚物具有1 000 000克/摩尔至30 000 000克/摩尔，优选5 000 000克/摩尔至30 000 000克/摩尔的重均分子量 M_w ，由相对于聚苯乙烯标准物的尺寸排阻色谱 (SEC) 在THF中在40°C下测定。

[0016] 合适的絮凝剂b2)是一种或多种具有来自包含以下的组的季铵基团的阳离子单体的均聚物或共聚物:二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)、二烯丙基二乙基氯化铵(DADEAC)、(3-甲基丙烯酰基-氧基)丙基三甲基氯化铵(MPTAC)、(2-甲基丙烯酰氧基)乙基三甲基氯化铵(METAC)、(3-甲基丙烯酰胺基)丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)。特别优选的是二烯丙基二甲基氯化铵(聚DADMAC)的均聚物或共聚物。

[0017] 一般而言,基于阳离子聚合物的总重量,阳离子聚合物包含50至100wt%,优选60至100wt%,更优选90至100wt%,最优选约100wt%的具有季铵基团的阳离子单体单元。合适的非离子可共聚单体是在羧酸基团中具有1-15个碳原子的乙烯基酯,如乙酸乙烯酯、丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸和丙烯酸与具有4-13个碳原子的醇的酯,如甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯,以及N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺和/或所述非离子共聚单体的混合物。

[0018] 具有季铵基团的阳离子聚合物可以通过本领域技术人员已知的聚合方法制备。合适的阳离子聚合物也可以商购获得。例如,聚二烯丙基二甲基氯化铵(聚DADMAC)可以作为Catiofast®(BASF)或Superfloc®(Kemira Water Solutions B.V)或Drewfloc®(Ashland Inc.)获得。

[0019] 合适的絮凝剂b3)是来自包含淀粉、淀粉衍生物、纤维素和纤维素衍生物的组的多糖。

[0020] 合适的淀粉衍生物是淀粉醚,如氰基烷基醚淀粉、羟烷基醚淀粉,例如羟乙基、羟丙基和羟丁基醚淀粉,羧甲基化淀粉。淀粉和淀粉衍生物在许多情况下以商品形式存在于市场上。

[0021] 合适的纤维素醚是选自烷基纤维素醚、羟烷基纤维素醚、羧烷基纤维素醚及具有至少两个来自烷基、羟烷基和羧烷基的组的不同取代基的它们的混合醚的组的那些,其中烷基在每种情况下具有1-10个碳原子。优选的纤维素醚是甲基纤维素(MC)、乙基纤维素(EC)、甲基羟乙基纤维素(MHEC)、乙基羟乙基纤维素(EHEC)、甲基乙基酮-羟乙基纤维素(MEHEC)、羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基纤维素(HPC)、甲基羟丙基纤维素(MHPC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、羟乙基甲基纤维素(HEMC)和羧甲基纤维素(CMC)。合适的纤维素醚可商购获得,实例是来自AkzoNobel NV的Berocoll®、来自Wolff Cellulosics GmbH&Co.KG的Walocel®、来自Dow Chemical Company的Methocel或Cellosize®、来自SE Tylose GmbH&Co.KG的Tylose®和来自Ashland Inc的Culminal® Natrosol®。

[0022] 所述絮凝剂在23℃下的1wt%在水中的溶液具有至少20mPas,优选至少50mPas的布氏粘度。

[0023] 每种情况下基于水可再分散聚合物粉末组合物的聚合物组分的总重量,水可再分散聚合物粉末组合物通常包含0.05至2.0wt%,优选0.1至1.0wt%的絮凝剂b)。

[0024] 适合于制备基础聚合物的水性聚合物分散体的单体是具有1-15个碳原子的直链或支链烷基羧酸的乙烯基酯、具有1-15个碳原子的醇的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯、乙烯基芳族化合物、烯烃、二烯或卤代乙烯。

[0025] 优选的乙烯基酯是乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯、丁酸乙烯基酯、2-乙基己酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯、乙酸1-甲基乙烯基酯、新戊酸乙烯基酯和具有9-13个碳原子的 α -支

化一元羧酸的乙烯基酯,例如, VeoVa9® 或 VeoVa10® (Momentive的商品名)。特别优选的是乙酸乙烯酯。

[0026] 优选的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯是丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸降冰片基酯。特别优选的是丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和丙烯酸2-乙基己酯。

[0027] 烯炔和二烯的实例有乙烯、丙烯和1,3-丁二烯。合适的乙烯基芳族化合物有苯乙烯和乙烯基甲苯。优选的卤代乙烯是氯乙烯。

[0028] 可选的是,基于单体的总重量,也可以存在0.05至10wt%的共聚辅助单体。辅助单体的实例是烯属不饱和一元羧酸和二元羧酸,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸和马来酸;烯属不饱和羧酰胺和腈,优选丙烯酰胺和丙烯腈;富马酸和马来酸的单酯和二酯,如二乙基和二异丙基酯,以及马来酸酐,烯属不饱和磺酸及其盐,优选乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸。其他合适的辅助单体是具有环氧官能团的共聚单体,如用于可交联基础聚合物的甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸缩水甘油酯。进一步的实例是硅官能共聚单体,如丙烯酰氧基丙基三(烷氧基)-和甲基丙烯酰氧基丙基三(烷氧基)-硅烷,如甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三烷氧基硅烷和乙烯基甲基二甲氧基硅烷,如乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷或乙烯基甲基二甲氧基硅烷,在这些情况下存在的基团可以是例如甲氧基、乙氧基和乙氧基丙二醇醚基团。

[0029] 进行单体选择和共聚单体重量分数的选择通常会导致-30°C至+40°C的玻璃化转变温度 T_g 。基础聚合物的玻璃化转变温度 T_g 可以通过差示扫描量热法(DSC)按照已知的方法测定。 T_g 也可以使用Fox方程预先近似计算。根据Fox T.G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, P123 (1956): $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, 其中 x_n 是单体 n 的质量分数(wt%/100), 而 T_{gn} 是单体 n 均聚物的玻璃化转变温度,以开尔文为单位。均聚物的 T_g 值列于Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975)中。

[0030] 适于作为基础聚合物的均聚物和共聚物的实例是乙酸乙烯酯均聚物、乙酸乙烯酯与乙烯的共聚物、乙酸乙烯酯与乙烯和一种或多种其他乙烯基酯的共聚物、乙酸乙烯酯与乙烯和丙烯酸酯的共聚物、乙酸乙烯酯与乙烯和氯乙烯的共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-1,3-丁二烯共聚物。

[0031] 优选的是乙酸乙烯酯均聚物和乙酸乙烯酯与1至40wt%的乙烯的共聚物,其可选地还包含来自氯乙烯和在羧酸基团中具有3-12个碳原子的乙烯基酯的组的其他共聚单体。在每种情况下也可以使所述的辅助单体以所述的量共聚,其中以wt%计的数字在每种情况下总计为100wt%。

[0032] 最优选的是具有乙酸乙烯酯均聚物或具有乙酸乙烯酯和1至40wt%的乙烯的共聚物的聚合物粉末组合物。

[0033] 基础聚合物优选通过乳液聚合方法制备,其中聚合温度通常但不一定低于100°C,并且在气态共聚单体如乙烯的共聚的情况下,也可以在超大气压,通常5-100巴下操作。聚合采用乳液聚合常用的引发剂或氧化还原引发剂组合引发。

[0034] 聚合混合物使用保护性胶体稳定化,可选地与乳化剂组合。合适的保护性胶体是部分水解的聚乙烯醇;聚乙烯吡咯烷酮;水溶性形式的多糖,如淀粉(直链淀粉和支链淀

粉),纤维素及其羧甲基、甲基、羟乙基和羟丙基衍生物;蛋白质,如酪蛋白或酪蛋白酸盐、大豆蛋白、明胶;木质素磺酸盐;合成聚合物,如聚(甲基)丙烯酸、聚乙烯磺酸;三聚氰胺-甲醛磺酸盐、萘-甲醛磺酸盐、苯乙烯-马来酸共聚物和乙烯基醚-马来酸共聚物。

[0035] 优选的保护性胶体是部分水解的聚乙烯醇,具有水解度80至95mol%,并且优选在4%水溶液中的霍普勒粘度为1-30mPas(霍普勒方法,20°C下,DIN 53015)。还优选的是部分水解的疏水改性聚乙烯醇,其具有水解度80至95mol%,并且在4%水溶液中的霍普勒粘度优选为1-30mPas。其实例是乙酸乙烯酯与疏水性共聚单体如乙酸异丙烯酯、乙烯基新戊酸酯、乙烯基乙基己酸酯、具有5或9-10个碳原子的饱和 α -支化一元羧酸的乙烯基酯的部分水解共聚物,其还可选包含功能性共聚单体,如(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸、乙烯基磺酸酯及其盐。基于每种情况下部分水解的聚乙烯醇的总重量,疏水单元的分量优选为0.1至10wt%,官能共聚单体的分量优选为0.1至5wt%。也可以使用所述聚乙烯醇的混合物。

[0036] 所述保护胶体在23°C下在水中的1wt%溶液中具有不大于10mPas的布氏粘度。这种1wt%的水中溶液的布氏粘度采用布氏粘度计调节至23°C后使用转子1或2以20转/分钟测定。

[0037] 水可再分散聚合物粉末组合物可选地在添加其它保护性胶体作为干燥助剂之后通过喷雾干燥分散体制备。这种喷雾干燥在常规的喷雾干燥单元中进行,其中雾化可以通过单流体、二流体或多流体喷嘴或采用旋转盘进行。选择的出口温度通常处于45°C-120°C,优选60°C-90°C的范围内,具体取决于单元、树脂Tg和期望的干燥度。用于雾化的进料的粘度通过固体含量调节,使得获得<500mPas(在20转和23°C下的布氏粘度),优选<250mPas的值。用于雾化的分散体的固含量>35%,优选>40%。

[0038] 基于分散体的聚合物组分,干燥助剂通常以0.5至30wt%的总量使用。这意味着在干燥工序之前的保护性胶体的总量基于聚合物部分可以为1至30wt%。基于聚合物部分,优选使用5至20wt%的保护性胶体。基于在每种情况下可再分散聚合物粉末中的聚合物部分,保护胶体的量在这种情况下优选为1至20wt%,更优选3至10wt%。

[0039] 合适的干燥助剂是上述的保护胶体。优选的是部分水解的聚乙烯醇和部分水解的疏水改性的聚乙烯醇,各自具有80至95mol%的水解度,并且各自在4%的水中溶液中优选具有1-30mPas的霍普勒粘度(霍普勒法20°C下,DIN 53015)。

[0040] 絮凝剂b)在基础聚合物的水分散体的喷雾干燥期间加入。为此目的,絮凝剂b)在水中的溶液中或在盐水的溶液中,或作为在水中或在水/溶剂混合物中的乳液,连同基础聚合物和干燥助剂的水分散体一起喷雾干燥。合适的盐溶液是基于水溶液的总重量具有0.1至10wt%,优选2至6wt%的碱金属盐的水溶液。锂、钠和钾的硫酸盐和乙酸盐是优选的。絮凝剂的乳液可商购获得。

[0041] 在另一个优选的实施方式中,干燥助剂溶解于盐水溶液中,然后絮凝剂b)溶解于盐水溶液中。然后溶液与基础聚合物的水分散体一起喷雾干燥。

[0042] 在雾化中,已证明基于基础聚合物至多达1.5wt%的量的消泡剂在许多情况下是有利的。消泡剂的一个实例是Münzing的Agitan^R 299。

[0043] 水可再分散聚合物粉末组合物也可以用疏水化剂改性。为此目的,疏水化剂也在喷雾干燥期间中加入。合适的疏水剂是有机硅化合物,以及如EP 741760 B1和EP 765898 A2中所述的脂肪酸和脂肪酸酯。合适的有机硅化合物是硅酸酯、四有机硅烷、有机基有机氧

基硅烷和聚硅烷。优选的是具有 $n=1-3$ 的有机基有机氧基硅烷 $\text{SiR}_n(\text{OR}')_{4-n}$ ，更具体而言是异辛基三乙氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷和十六烷基三乙氧基硅烷。合适的脂肪酸是在每种情况下具有8-22个碳原子的支链和直链的饱和和不饱和脂肪酸。合适的脂肪酸酯有 $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ 脂肪酸的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基酯。还有合适的是 $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ 脂肪酸的单乙二醇和二乙二醇酯。同样合适的是甘油与 $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ 脂肪酸的单、二和三脂肪酸酯。优选的是月桂酸和油酸的单甘醇和二甘醇酯，以及甘油与月桂酸和油酸的单、二和三脂肪酸酯。最优选的是不饱和脂肪酸如油酸的相应酯。所述疏水化剂可以单独使用或混合使用。一般而言，基于每种情况下聚合物组分的总重量，它们以0.5至20wt%，优选1至10wt%的量使用。

[0044] 为了通过改进粘着稳定性而延长储存寿命，特别是在玻璃化转变温度低的粉末的情况下，获得的粉末可以采用基于聚合物组分总重量优选1至30wt%的防粘剂(抗结块剂)。防粘剂的实例是Ca和/或Mg碳酸盐、滑石、石膏、二氧化硅、高岭土(如偏高岭土)和硅酸盐，其粒度优选处于10nm-10 μm 的范围内。

[0045] 水可再分散聚合物粉末组合物可以以粉末形式或以在水中的分散体用于例如铺路接缝中的土壤固结、沙尘粘结和接缝砂(jointing sand)的粘结。水分散体在这些情况下通过将聚合物粉末组合物简单搅拌于水中而获得。

[0046] 沙尘粘结和土壤固结所需的量取决于使用领域。它们对于技术人员而言是已知的，并可以通过简单的测试为确定和优化。一般而言，基于待固结的土壤材料，使用的量为0.01至5wt%，优选0.2至2wt%的水可再分散聚合物粉末组合物。

[0047] 水可再分散聚合物粉末组合物适用于在多种基材中进行土壤固结和沙尘粘结，例如对于未整铺道路的固结，对于斜坡和砌料的固结，对于未铺砌停车场、起落跑道或运动场地的固结。为了土壤固结，可以将所讨论的基材疏松或铲除至1-500mm，优选50-150mm的深度，并将疏松的材料与聚合物粉末组合物或其水分散体混合。通常而言，如此制备的基材随后被整平和压实。作为对此的替代方案，可以通过喷雾而将聚合物粉末组合物或其水分散体施用于未处理的基材上。

[0048] 水可再分散聚合物粉末组合物也可以与水力硬化粘合剂，例如水泥或灰泥一起施用。采用这种组合，在硬化和干燥时间上都得到了改善。

[0049] 水可再分散聚合物粉末组合物还适合用作建筑应用，例如在建筑粘合剂制剂、水泥浆制剂和修补砂浆制剂中的粘合剂或助粘剂，特别是如果在这种制剂中使用壤砂土(loamy sand)作为填料的情况下。

[0050] 利用本发明，获得聚合物粘合剂和絮凝剂的均质粉末组合物，其中尽管溶解度和分散性不同，但两种组分仍均匀分布。其原因在于，絮凝剂与基础聚合物和干燥助剂的水分散体一起喷雾干燥。在这种表现形式中，即使是倾向于与水不均匀地形成凝胶的高分子量絮凝剂也容易使用。因此，可以利用两种组分的协同作用进行土壤固结。

[0051] 在水可再分散聚合物粉末的表现形式中，该絮凝剂在水中快速而均匀地分布，克服了溶解性差的缺点。此外，采用该表现形式，降低了絮凝剂的湿气敏感性并增强其储存稳定性。

具体实施方式

[0052] 以下实施例用于进一步阐明本发明：

[0053] 测试方法:

[0054] 确定抗粘连性 (BR):

[0055] 为了确定抗粘连性,将被测试的粉末引入具有螺旋盖的铁管中,然后装载金属模具。将其装载于50℃的干燥箱中保存16小时。冷却至室温后,将粉末从管中移出,并通过压碎粉末而定性地确定粘连稳定性。

[0056] 粘连稳定性分类如下:

[0057] 1=很好的粘连稳定性

[0058] 2=良好的粘连稳定性

[0059] 3=令人满意的粘连稳定性

[0060] 4=零粘连稳定性,压碎后粉末不再自由流动。

[0061] 发明实施例1:

[0062] 首先将53g硫酸钠溶解于1350g水中,然后将420g霍普勒粘度为4mPas,水解度为88mol%的聚乙烯醇的20wt%水溶液(来自Kuraray的Mowiol 4-88)和360g具有13mPas霍普勒粘度和88mol%水解度的聚乙烯醇的11wt%水溶液(来自Kuraray的Mowiol 13-88),并将混合物搅拌10分钟。

[0063] 随后将3.6g具有70wt%的丙烯酰胺和30wt%的丙烯酸的丙烯酰胺-丙烯酸共聚物粉末(来自SNF的Flobond A30)加入到该溶液中,并将该混合物搅拌4小时。

[0064] 结果是具有粘度61mPas (Brookfield BF20,23℃下,锭子1)的澄清溶液。

[0065] 该溶液与3kg的固含量为58wt%的聚乙烯醇稳定的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物分散体(93wt%的乙酸乙烯酯,7wt%的乙烯,Tg=16℃)混合,并且该混合物搅拌一个小时。

[0066] 结果是粘度为95mPa.s的均匀分散体(Brookfield BF20,23℃下,锭子1),基于固体部分,其包含约0.2wt%的絮凝剂。

[0067] 然后使用双流体喷嘴喷雾分散体。使用的雾化组分行预先空气压缩至4bar。形成的液滴同时用加热至125℃的空气干燥。获得的干燥粉末与基于分散体的干部分3wt%的高岭土和15wt%的碳酸钙混合。

[0068] 喷雾干燥得到抗粘连性为2的可再分散聚合物粉末组合物。

[0069] 尽管有超高分子量的絮凝剂b)的部分,但仍可以生产具有非常好的分散性和突出的沉降特性的抗粘连粉末。

[0070] 对照实施例2:

[0071] 在搅拌下将5.6g具有70wt%的丙烯酰胺和30wt%的丙烯酸的丙烯酰胺-丙烯酸共聚物(来自SNF的Flobond A30)作为粉末加入到1350g无硫酸钠的水中。搅拌8小时后,获得不均匀的凝胶状溶液。

[0072] 即使在添加聚乙烯醇溶液和聚合物分散体之后,也不能生产出具有低粘度的均匀分散体。

[0073] 不能对分散体进行喷雾干燥。

[0074] 发明实施例3:

[0075] 将29.2kg固含量为58wt%的聚乙烯醇稳定的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物分散体(93wt%的乙酸乙烯酯,7wt%的乙烯,Tg=16℃)与9.1kg水、3.6kg霍普勒粘度为4mPas,水解度为88mol%的20wt%聚乙烯醇水溶液(来自Kuraray的Mowiol 4-88)和2.9kg具有

13mPas霍普勒粘度和88mol%水解度的11wt%聚乙烯醇水溶液(来自Kuraray的Mowiol 13-88)共混。

[0076] 随后加入112g具有70wt%的丙烯酰胺和30wt%的丙烯酸的丙烯酰胺-丙烯酸共聚物30wt%水乳液(来自SNF的Flobond Emulsion L33),并将混合物搅拌2小时。结果是粘度为250mPas(Brookfield BF20,SP1,23°C下)的均匀混合物。

[0077] 然后使用双流体喷嘴喷雾混合物。使用的雾化组分预先空气压缩至4bar。形成的液滴用加热至125°C的空气同时干燥。获得的干燥粉末与基于该混合物的干部分3wt%高岭土和15wt%碳酸钙混合。

[0078] 粘连稳定性为2。

[0079] 对照实施例4:

[0080] 重复发明实施例3的工序,不同之处在于,没有将絮凝剂加入到聚乙烯醇稳定的乙酸乙烯酯-乙烯共聚物分散体中,并干燥该分散体。

[0081] 粘连稳定性为3。

[0082] 发明实施例5:

[0083] 重复发明实施例3的工序,不同之处在于代替3.6kg霍普勒粘度为4mPas且水解度为88mol%的20wt%聚乙烯醇水溶液(来自Kuraray的Mowiol 4-88),加入了等量的部分水解的乙酸乙烯酯-VeoVa10-乙烯基磺酸酯共聚物的20wt%水溶液。

[0084] 所得粉末的粘连稳定性为2。

[0085] 对照实施例6:

[0086] 使用粉末混合器(GFL overhead shaker 3040,GFL Gesellschaft für Labortechnik)将1000g对照实施例4中获得的分散粉末与1.6g具有70wt%丙烯酰胺和30wt%丙烯酸的丙烯酰胺-丙烯酸共聚物粉末(来自SNF的Flobond A30)混合。

[0087] 土壤固结测试:

[0088] 测试样品的制备:

[0089] 在每种情况下,将900g壤土、100g Milke水泥CEM 42.6、260g水和40g发明或对照实施例的可分散粉末组合物在砂浆搅拌机(Toni-Technik)中混合2分钟,并随后浇筑于模具中而获得测试样品。每种情况下的测试样品尺寸如下:长15.3cm,宽3.8cm,高3.8cm。24小时后,将测试样品从模具中取出并在标准条件(23°C)下保存。

[0090] 28天后,根据DIN EN 12808-3测量弯曲拉伸强度和压缩强度。

[0091] 对照实施例7:

[0092] 使用80mg具有70wt%丙烯酰胺和30wt%丙烯酸的丙烯酰胺-丙烯酸共聚物粉末(来自SNF的Flobond A30)而不是40g可分散粉末组合物制备样品。其在测量期间崩塌。

[0093] 结果总结于表1中。

[0094] 表1:

粉末	弯曲拉伸强度[N/mm ²]	压缩强度[N/mm ²]
[0095] 发明实施例 1	0.5	2.5
发明实施例 3	0.6	2.6
对照实施例 4	0.2	0.9

[0096]	发明实施例 5	0.7	3.5
	对照实施例 6	0.1	0.8

[0097] 发明实施例1、3和5与对照实施例6比较表明,采用絮凝剂改性的可分散粉末比可分散粉末与粉末形式絮凝剂的粉末混合物具有更好的机械性能。采用对照实施例6的粉末/粉末混合物,在壤土、水泥和聚合物粉末存在下,絮凝剂粉末颗粒不能在短的混合时间和相对少量的水中溶解。粘合效果低于对照实施例4的未改性可分散粉末。

[0098] 出乎意料的是,即使采用小分数的发明实施例1、3和5中的絮凝剂,也获得了比对照实施例4的未改性可分散粉末更好的值。

[0099] 采用发明实施例5可以获得最佳结果,因为其中所采用的改性聚乙烯醇在施用期间会产生粘度降低。结果是可分散粉末和无机颗粒的更有效再分散。