

(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  
13. Dezember 2018 (13.12.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2018/224519 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C04B 40/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/064815

(22) Internationales Anmeldedatum:  
06. Juni 2018 (06.06.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
17175242.1 09. Juni 2017 (09.06.2017) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38,  
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: SCHMIDTKE, Christian; Dr.-Albert-Frank-  
Straße 32, 83308 Trostberg (DE). JAHNS, Ekkehard;  
Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE). GA-  
EDT, Torben; Dr.-Albert-Frank-Straße 32, 83308 Trost-  
berg (DE). WINKLBAUER, Martin; Dr.-Albert-Frank-  
Straße 32, 83308 Trostberg (DE). SEIP, Klaus; Carl-  
Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE). LO-  
ESCHER, Iris; Dr.-Albert-Frank-Straße 32, B08, 83308  
Trostberg (DE).

(74) Anwalt: BASF IP ASSOCIATION; BASF SE, G-FLP -  
C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,  
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
SA, 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, ST,

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN AQUEOUS DISPERSION, AND REDISPERSIBLE DISPERSION POWDER PRO-  
DUCED THEREFROM

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER WÄSSRIGEN DISPERSION SOWIE DARAUS  
HERGESTELLTEN REDISPERGIERBAREN DISPERSIONSPULVERS

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a redispersible dispersion powder, to the redispersible dispersion powder  
which can be obtained according to the method, to an aqueous dispersion which can be obtained according to step (1) of the method,  
to a construction material composition containing the redispersible dispersion powder and/or the aqueous dispersion, to the use of  
the redispersible dispersion powder in a construction material composition, and to the use of the aqueous dispersion for producing a  
redispersible dispersion powder.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Dispersionspulvers,  
das redispergierbare Dispersionspulver, das nach diesem Verfahren erhältlich ist, eine wässrige Dispersion, die nach dem Schritt (1)  
dieses Verfahrens erhältlich ist, und eine Baustoffzusammensetzung enthaltend das redispergierbare Dispersionspulver und/oder die  
wässrige Dispersion, die Verwendung des redispergierbaren Dispersionspulvers in einer Baustoffzusammensetzung und die Verwen-  
dung der wässrigen Dispersion zur Herstellung eines redispergierbaren Dispersionspulvers.



WO 2018/224519 A1

Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion sowie daraus hergestellten redispergierbaren Dispersionspulvers

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Dispersionspulvers, das redispergierbare Dispersionspulver, das nach diesem Verfahren erhältlich ist, eine wässrige Dispersion, die nach dem Schritt (1) dieses Verfahrens erhältlich ist, und eine Baustoffzusammensetzung enthaltend das redispergierbare Dispersionspulver und/oder die wässrige Dispersion, die Verwendung des redispergierbaren Dispersionspulvers in einer Baustoffzusammensetzung und die Verwendung der wässrigen Dispersion zur Herstellung eines  
10 redispergierbaren Dispersionspulvers.

Wässrige Dispersionen enthaltend Polymerpartikel werden in Baustoffzusammensetzungen verwendet, um die Flexibilität, die Hafteigenschaften und/oder die Fließfähigkeit der Baustoffzusammensetzungen zu verbessern.  
15

Wässrige Dispersionen sind jedoch nachteilhaft, weil die Baustoffzusammensetzungen in der Regel als Trockenmischungen benötigt werden. Des Weiteren sind wässrige Dispersionen hinsichtlich der Lagerung (zum Beispiel durch Frostschäden, Mikroorganismenbefall, etc.) und des Transports nachteilhaft. Insbesondere bei längerer Lagerung können ursprünglich gleichmäßig verteilte dispergierte Polymerpartikel agglomerieren und so eine gleichmäßige Verteilung der Polymerpartikel in der Baustoffzusammensetzung verhindern. Daher sind Dispersionspulver gefragt, die redispergierbar sind und Polymerpartikel enthalten, um, wie bereits oben ausgeführt, die Flexibilität, die Hafteigenschaften und/oder die Fließfähigkeit der Baustoffzusammensetzungen zu verbessern.  
20

25 Eine besonders zweckmäßige Methode zur Überführung einer wässrigen Dispersion in ein redispergierbares Dispersionspulver ist die Sprühtrocknung. Dabei wird die wässrige Dispersion in einem Warmluftstrom versprüht und entwässert. Um eine Sprühtrocknung der Dispersion und die Redispergierbarkeit des Dispersionspulvers zu gewährleisten, wird der wässrigen Dispersion ein Sprühhilfsmittel zugesetzt. Redispergierbare Dispersionspulver enthalten daher üblicherweise Polymerpartikel und ein wasserlösliches Sprühhilfsmittel. Außerdem können Emulgatoren enthalten sein.  
30

US 5,922,796 A beschreibt ein redispergierbares Dispersionspulver umfassend ein Pulver eines wasserunlöslichen, filmbildenden Polymers erhältlich aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, mindestens einem nichtionischen Emulgator und mindestens einer wasserlöslichen Verbindung ausgewählt aus Polyelektrolyten, die zu den schwachen Polysäuren zählen und Carboxylgruppen als Säuregruppen enthalten. US 6,036,887 A beschreibt redispergierbare Granulate enthaltend mindestens ein aktives Material in Form einer hydrophoben Flüssigkeit, mindestens einen nicht-ionischen Emulgator und mindestens eine wasserlösliche Verbindung ausgewählt aus Polyelektrolyten, die zu den schwachen Polysäuren zählen und Carboxylgruppen als Säuregruppen enthalten.  
35  
40

WO 03/097721 A1 beschreibt die Verwendung von wasserlöslichen Polymeren, bestehend aus monoethylenisch ungesättigten Säuregruppen tragenden Monomeren in saurer, teilweise oder vollständig neutralisierter Form und weiteren mit diesen Monomeren copolymerisierten Monomeren als Trocknungsmittel für die Herstellung von Redispersionspulver und/oder pulverförmiger, polymerer Dispergiermittel. Es wird als bevorzugt beschrieben, dass die Säuregruppen der Monomere vor, während oder nach erfolgter Polymerisation zumindest teilweise neutralisiert werden.

WO 97/26295 A1 offenbart redispergierbare Polymerisatpulver auf Basis eines Gemisches aus wasserunlöslichem Polymerisat und eines wasserlöslichen polymeren Verdünnungs-Schutzkolloids, welches Carbonsäuregruppen enthält und nicht neutralisiert oder teilneutralisiert vorliegt.

DE 43 20 220 A1 offenbart die Verwendung von Polymerisaten aus Acrylamid- oder Acrylsäureester-Monomeren, die eine Sulfonsäuregruppe in der Seitenkette tragen, und weiteren radikalisch einpolymerisierbaren Monomeren als Hilfsmittel bei der Sprühtrocknung von wässrigen Dispersionen.

Die im Stand der Technik beschriebenen Sprühhilfsmittel weisen jedoch Nachteile auf. Beispielsweise sind sie für die Sprühtrocknung bestimmter wässriger Dispersionen ungeeignet oder färben das Dispersionspulver. Vor allem aber besteht bei der Redispergierbarkeit der Dispersionspulver noch Verbesserungsbedarf. Darüber hinaus besteht ein großer Bedarf, die Anwendungseigenschaften der redispergierbaren Dispersionspulver dahingehend zu verbessern, dass der mit dem redispergierbaren Dispersionspulver angemachte Baustoff gut verarbeitbar ist, insbesondere eine optimale Topfzeit von ca. 0.5 h – 2 h aufweist.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein verbessertes Verfahren zur Herstellung redispergierbarer Dispersionspulver und besonders gut redispergierbare Dispersionspulver mit verbesserten Anwendungseigenschaften bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Dispersionspulvers umfassend die Schritte

(1) Mischen von mindestens

(i) einer wässrigen Dispersion, wobei die Dispersion Partikel enthält, wobei die Partikel mindestens ein Polymer I enthalten, wobei das Polymer I Monomer-Einheiten enthält, die aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer aufgebaut sind; und

(ii) einer Polysäure II, die Monomer-Einheiten enthält, die aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer enthaltend eine Sulfonsäuregruppe oder ein Salz dieser Gruppe aufgebaut sind;

wobei in Schritt (1) ein Zusatzstoff enthaltend eine Polyoxyalkylengruppe, vorzugsweise eine Polyoxyethylengruppe, wobei der Ethoxylierungsgrad 6 bis 50 ist, zugegen ist, wobei der Zusatzstoff

(a) der Mischung aus Schritt (1) als weitere Komponente hinzugemischt wird, oder

- (b) in einem vorangehenden Schritt durch Emulsionspolymerisation auf der Oberfläche der Partikel aufgebracht wird, oder
- (c) in einem vorangehenden Schritt als Monomer-Einheit in das Polymer I der Partikel einpolymerisiert wird;
- 5 und wobei die aus Schritt (1) resultierende Dispersion einen pH-Wert von < 4 aufweist;
- (2) Trocknen der aus Schritt (1) resultierenden Dispersion, um das redispergierbare Dispersionspulver zu erhalten.

10 Es wurde überraschend herausgefunden, dass die Herstellung von redispergierbaren Dispersionspulvern verbessert werden kann, wenn eine Polysäure II als Sprühhilfsmittel eingesetzt und die Sprühtrocknung bei einem pH-Wert von < 4 durchgeführt wird. Dies ist vermutlich auf die durch den sauren pH-Wert verbesserte Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den das Polymer I enthaltenen Partikeln und der Polysäure II zurückzuführen. Dieser Effekt lässt sich noch verstärken, wenn ein als Emulgator wirkender Zusatzstoff enthaltend eine

15 Polyoxyalkylengruppe hinzugefügt wird. Es wird angenommen, dass auf diese Weise eine Schutzhülle um die Partikel herum entsteht, die die Partikel während der Sprühtrocknung vor der Verfilmung schützt.

20 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein redispergierbares Dispersionspulver erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Bevorzugt wird dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen redispergierbaren Dispersionspulver während der Trocknung und/oder nach der Trocknung noch ein Antiblockmittel zugesetzt, um ein irreversibles Agglomerieren der Polymerpartikel des redispergierbaren Dispersionspulvers zu verhindern.

25 Das erfindungsgemäße redispergierbare Dispersionspulver zeichnet sich durch eine besonders gute Redispergierbarkeit aus. Diese verbesserte Eigenschaft ist vermutlich auf die durch das erfindungsgemäße Verfahren entstandene Schutzhülle aus der Polysäure und optional dem Emulgator um die Partikel herum zurückzuführen.

30 Die Erfindung betrifft weiterhin eine wässrige Dispersion erhältlich nach Schritt (1) des Verfahrens. Die Dispersion ist für die Herstellung des redispergierbaren Dispersionspulvers aufgrund des niedrigen pH-Werts aus den oben erläuterten Gründen besonders vorteilhaft.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Baustoffzusammensetzung enthaltend

35 - das erfindungsgemäße redispergierbare Dispersionspulver, und/oder

- die erfindungsgemäße wässrige Dispersion.

Die Baustoffzusammensetzung weist verbesserte Eigenschaften hinsichtlich der Verarbeitbarkeit, der Flexibilität, der Haftung und ggf. der Fließfähigkeit auf.

40 Weiterhin betrifft die Erfindung auch die Verwendung des erfindungsgemäßen redispergierbaren Dispersionspulvers in einer Baustoffzusammensetzung.

Weiterhin betrifft die Erfindung auch die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion zur Herstellung eines redispergierbaren Dispersionspulvers.

5 Die Erfindung wird nachfolgend näher beschrieben. In diesem Zusammenhang sind die folgenden Begriffe von Bedeutung.

Der Begriff „Gew.-%“ (auch Massenanteil genannt) bezeichnet den Prozent-Anteil der jeweiligen Komponente im Verhältnis zur Summe aller Komponenten gemessen am Gewicht, sofern keine andere Basis angegeben ist. Der Begriff „Vol.-%“ bezeichnet den Prozent-Anteil der jeweiligen  
10 Komponente im Verhältnis zur Summe aller Komponenten gemessen am Volumen, sofern keine andere Basis angegeben ist. Des Weiteren ist die Summe aller Prozentangaben der spezifizierten und unspezifizierten Komponenten einer Zusammensetzung immer 100 %.

Der Begriff „umfassend“ bedeutet, dass neben den spezifisch genannten Merkmalen noch weitere, nicht spezifisch genannte Merkmale vorliegen können. Ebenso ist der Begriff „enthaltend“ zu verstehen. Der Begriff „bestehend aus“ bedeutet, dass nur die spezifisch genannten Merkmale enthalten sind.  
15

Die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden nachfolgend erläutert. Die bevorzugten Ausführungsformen sind allein und in Kombination miteinander bevorzugt.  
20

Wie bereits oben erwähnt, betrifft die Erfindung in einer Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Dispersionspulvers umfassend die Schritte

- (1) Mischen von mindestens  
25 (i) einer wässrigen Dispersion, wobei die Dispersion Partikel enthält, wobei die Partikel mindestens ein Polymer I enthalten, wobei das Polymer I Monomer-Einheiten enthält, die aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer aufgebaut sind; und  
(ii) einer Polysäure II, die Monomer-Einheiten enthält, die aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer enthaltend eine Sulfonsäuregruppe oder ein Salz  
30 dieser Gruppe aufgebaut sind;

wobei in Schritt (1) ein Zusatzstoff enthaltend eine Polyoxyalkylengruppe, vorzugsweise eine Polyoxyethylengruppe, wobei der Ethoxylierungsgrad 6 bis 50 ist, zugegen ist, wobei der Zusatzstoff

- 35 (a) der Mischung aus Schritt (1) als weitere Komponente hinzugemischt wird, oder  
(b) in einem vorangehenden Schritt durch Emulsionspolymerisation auf der Oberfläche der Partikel aufgebracht wird, oder  
(c) in einem vorangehenden Schritt als Monomer-Einheit in das Polymer I der Partikel einpolymerisiert wird;  
40 und wobei die aus Schritt (1) resultierende Dispersion einen pH-Wert von < 4 aufweist;  
(2) Trocknen der aus Schritt (1) resultierenden Dispersion, um das redispergierbare Dispersionspulver zu erhalten.

Der Begriff „redispergierbares Dispersionspulver“ oder „redispergierbares Pulver“ bezeichnet ein Polymer in Pulver- bzw. Partikelform, das redispergiert werden kann, wenn ein Lösungsmittel, insbesondere ein polares Lösungsmittel wie z.B. Wasser zugegeben wird. Die redispergierbaren Dispersionspulver bzw. die mit dem Lösungsmittel, vorzugsweise mit Wasser resultierende Dispersion kann in Baustoffzusammensetzungen verwendet werden, um die Verarbeitbarkeit, die Flexibilität, die Hafteigenschaften und/oder die Fließfähigkeit der Baustoffzusammensetzungen zu verbessern.

Üblicherweise werden die Polymerpartikel des redispergierbaren Dispersionspulvers durch Emulsionspolymerisation gewonnen. Dabei handelt es sich um ein Verfahren der radikalischen Polymerisation von hydrophoben Monomeren in einer wässrigen Phase. Bevorzugt werden zur Lösungsvermittlung der hydrophoben Monomere Emulgatoren zugesetzt. Geeignete Emulgatoren werden weiter unten beschrieben und umfassen insbesondere solche mit einer Polyoxyalkylengruppe. Typischerweise bleiben die Emulgatoren, die bei der Emulsionspolymerisation zugesetzt werden auf der Oberfläche der gebildeten Polymerpartikel haften, so dass der Emulgator durch die Emulsionspolymerisation auf der Oberfläche der Partikel aufgebracht wird. Außerdem wird ein wasserlöslicher Initiator zugesetzt, um die Polymerisation einzuleiten. Typische Initiatoren umfassen thermisch zerfallenden Radikalbildner, z.B. Peroxide wie  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder Azo-Verbindungen, photochemische zerfallende Radikalbildner, z.B. Azobis(isobutyronitril) (AIBN) oder Radikalbildner, die durch Redoxreaktionen entstehen, z.B. die Kombination aus Ammoniumperoxodisulfat und Ascorbinsäure. Nach der Emulsionspolymerisation wird ein Trocknungsverfahren durchgeführt, um das redispergierbare Dispersionspulver zu erhalten. Geeignete Trocknungsverfahren werden weiter unten beschrieben. Um eine Trocknung der Dispersion und die Redispergierbarkeit des Dispersionspulvers zu gewährleisten, wird der wässrigen Dispersion ein Sprühhilfsmittel zugesetzt. Geeignete Sprühhilfsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der redispergierbaren Dispersionspulver werden weiter unten beschrieben. Nach der Trocknung erhält man die gewünschten Polymerpartikel in Kombination mit dem Sprühhilfsmittel.

Der Begriff „Partikel“ oder „Polymerpartikel“ im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen redispergierbaren Dispersionspulver bezieht sich auf Polymerteilchen mit einer bestimmten Partikelgröße  $D_x$  bezogen auf eine Partikelgrößenverteilung, wobei  $x$  % der Partikel einen Durchmesser haben, der kleiner ist als der  $D_x$ -Wert. Die  $D_{50}$ -Partikelgröße ist der Medianwert der Partikelgrößenverteilung. Die Partikelgrößenverteilung kann beispielsweise mittels dynamischer Lichtstreuung ISO 22412:2008 gemessen werden. Die Partikelgrößenverteilung kann als Volumenverteilung, Oberflächenverteilung oder Zahlenverteilung angegeben werden. Gemäß der vorliegenden Erfindung bezieht sich der  $D_x$ -Wert auf die Zahlenverteilung, wobei  $x$  % der Gesamtzahl der Partikel einen kleineren Durchmesser haben. Bevorzugt ist ein  $D_{50}$ -Wert der Partikel in der aus Schritt (1) resultierenden Dispersion von 50 bis 1000 nm.

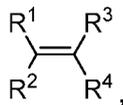
Aufgrund einer reversiblen Agglomeration der Partikel während des Trocknens ist der  $D_{50}$ -Wert der Partikel des redispergierbaren Dispersionspulvers größer und es ist ein  $D_{50}$ -Wert von 10 bis

300 µm für die Partikel des redispergierbaren Dispersionspulvers bevorzugt. Die Partikelgrößenmessung von den Dispersionspulvern basiert auf optisch dynamischer, digitaler Bildverarbeitung. Ein dispergierter Partikelstrom passiert zwei LED Stroboskoplichtquellen, wobei die Schattenprojektionen der Partikel von zwei Digitalkameras erfasst werden. Die Trockenmessung erfolgt mit dem Gerät Camsizer XT von der Firma Retsch GmbH unter Verwendung eines Dispergierdrucks von 50 kPa.

Die Partikel des erfindungsgemäßen redispergierbaren Dispersionspulvers enthalten mindestens ein Polymer I, das Monomer-Einheiten enthält, die aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer aufgebaut sind.

Die Bezeichnung „wobei das Polymer I Monomer-Einheiten enthält, die aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer aufgebaut sind“ bezieht sich auf ein Polymer I, welches auf mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer zurückgeht. Bei der Polymerisation werden die ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in die Polymerkette umgewandelt, indem beispielsweise ein Radikal die C=C-Doppelbindung aufbricht (Kettenstart) und das so entstandene Radikal mit C-C-Einfachbindung das nächste ethylenisch ungesättigte Monomer an der C=C-Doppelbindung angreift und so weiter, so dass eine Polymerkette gebildet wird (Wachstumsreaktion), bis es durch das Zusammentreffen zweier Radikale zum Kettenabbruch kommt. Die im Polymer I enthaltenen Monomer-Einheiten entsprechen daher den zugrundeliegenden ethylenisch ungesättigten Monomeren bis auf die Tatsache, dass die C=C-Doppelbindungen aufgrund der Polymerisation nur noch als C-C-Einfachbindungen vorliegen und die Monomer-Einheiten in einer Polymerkette vorliegen.

Bevorzugt ist das ethylenisch ungesättigte Monomer gemäß der vorliegenden Erfindung eine Verbindung mit folgender Strukturformel:



wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -COOR<sup>5</sup>, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)AlkylCOOR<sup>5</sup>, -OC(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl, und -(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl ausgewählt sind; und wobei R<sup>5</sup> -(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>)Alkyl ist.

Das Präfix „C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>“ bezeichnet die mögliche Anzahl von Kohlenstoffatomen in der jeweiligen Gruppe. Der Begriff „(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>)Alkyl“ allein oder als Teil einer anderen Gruppe bezeichnet eine lineare aliphatische Kohlenstoffkette, welche 1 bis 9 Kohlenstoffatome enthält oder eine verzweigte aliphatische Kohlenstoffkette, welche 4 bis 9 Kohlenstoffatome enthält. Der Begriff „(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl“ allein oder als Teil einer anderen Gruppe bezeichnet eine lineare aliphatische Kohlenstoffkette, welche 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält oder eine verzweigte aliphatische Kohlenstoffkette, welche 4 bis 6 Kohlenstoffatome enthält. Nicht einschränkende beispielhafte (C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>)Alkylgruppen bzw. (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkylgruppen umfassen Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, 2-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-

Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl 2-Ethylhexyl, n-Octyl, iso-Decyl, 2-Propyl-heptyl, Cyclohexyl, iso-Nonyl, iso-Tridecyl, iso-Pentyl, 3,5,5-Trimethyl-1-hexyl, 2-isopropyl-5-methylhexyl. Die (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl-Gruppe kann optional mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -F, -Cl, -OH und -CF<sub>3</sub> substituiert sein.

10 Der Begriff „(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl“ bezeichnet eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 2, 3, 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und mit einer, zwei oder drei Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen. In einer Ausführungsform weist das (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung auf. Nicht einschränkende beispielhafte (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenylgruppen umfassen Vinyl (Ethenyl), 1-Propenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Pentenyl und 1-Hexenyl. Die (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl-Gruppe kann optional mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -F, -Cl, -OH und -CF<sub>3</sub> substituiert sein.

20 Der Begriff „(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl“, bezeichnet mono- oder bityklische aromatische Verbindungen mit 6 bzw. 10 Kohlenstoffatomen. Nicht einschränkende beispielhafte (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Arylgruppen umfassen Phenyl und Naphthyl. Die (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Arylgruppe kann optional mit einem oder mehreren Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -F, -Cl, -OH und -CF<sub>3</sub>, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl oder -O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl substituiert sein.

25 Es können gegebenenfalls weiterhin in untergeordneten Mengen, beispielsweise in weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 8 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 6 Gew.-%, Hilfsmonomere eingesetzt werden.

30 Beispiele für diese weiteren Monomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure und Maleinsäure, Aconitsäure, Mesaconsäure, Crotonsäure, Citraconsäure, Acryloxypropionsäure, Methacryloxypropionsäure, Vinyllessigsäure, Monomethylitaconat, Monomethylfumarat, Monobutyl-fumarat, Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, oder Itaconsäureanhydrid, Acrylamidoglykolsäure und Methacrylamidoglykolsäure, Acrylamid, Methacrylamid, und Isopropylacrylamid, substituierte (Meth)acrylamide, wie z.B. N,N-Dimethylamino(meth)acrylat; 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropyl-1-(meth)-acrylat, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylamid, N-(4-Morpholinomethyl)(meth)acrylamid, Diacetonacrylamid; Acetoacethoxyethylmethacrylat; N-Methylol(meth)acrylamid, Polyethylen-oxid(meth)acrylat, Methoxypolyethylenoxid(meth)acrylat, Acrolein, Methacrolein; N-(2-Methacryloxyethyl)ethylenharnstoff, 1-(2-(3-Allyloxy-2-hydroxypropylamino) ethyl)-imidazolidin-2-on, Ureido(meth)acrylat, 2-Ethylenureidoethylmethacrylat.

40 Weiterhin sind die folgenden Hilfsmonomere geeignet: ethylenisch ungesättigte, hydroxyalkylfunktionelle Comonomere, wie Methacrylsäure- und Acrylsäurehydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-alkylester t wie

Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und 4-Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat und Hydroxypropyl(meth)acrylate, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, sowie N-Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol.

- 5 Besonders bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Hydroxyethyl(meth)acrylat und Hydroxypropyl(meth)acrylat.

Weitere Beispiele für die Hilfsmonomere sind phosphorhaltige Monomere z. B. Vinylphosphonsäure und Allylphosphonsäure. Geeignet sind weiter die Mono- und Diester der Phosphonsäure und Phosphorsäure mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, speziell die Monoester. Geeignet sind weiter Diester der Phosphonsäure und Phosphorsäure die einfach mit einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat und zusätzlich einfach mit einem davon verschiedenen Alkohol, z. B. einem Alkohol, verestert sind. Geeignete Hydroxyalkyl(meth)acrylate für diese Ester sind die im Folgenden als separate Monomere genannten, insbesondere 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat und 4 Hydroxybutyl(meth)acrylat. Entsprechende Dihydrogenphosphates-  
10 termonomere umfassen Phosphoalkyl(meth)acrylate, wie 2-Phosphoethyl(meth)acrylat, 2-Phosphopropyl(meth)acrylat, 3-Phosphopropyl(meth)acrylat, Phosphobutyl(meth)acrylat und 3-Phospho-2-hydroxypropyl(meth)acrylat. Geeignet sind auch die Ester der Phosphonsäure und Phosphorsäure mit alkoxylierten Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, z.B. die Ethylenoxidkondensate von  
15 (Meth)acrylaten, wie  $H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(OH)_2$  und  $H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(=O)(OH)_2$ , worin n für 1 bis 50 steht. Weiter geeignet sind Phosphoalkylcrotonate, Phosphoalkylmaleate, Phosphoalkylfumarate, Phosphodialkyl(meth)acrylate, Phosphodialkylcrotonate und Allylphosphate. Weitere geeignete Phosphorgruppenhaltige Monomere sind in WO 99/25780 und US 4,733,005 beschrieben, worauf hier Bezug  
20 genommen wird.  
25

Weiterhin geeignet sind Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethyl(meth)acrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Styrolsulfonsäuren und 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure. Geeignete Styrolsulfonsäuren und Derivate davon sind Styrol-4-sulfonsäure und Styrol-3-sulfonsäure und die Erdalkali- oder Alkali-metallsalze davon, z. B. Natrium-styrol-3-sulfonat und Natrium-styrol-4-sulfonat, Poly(allylglycidyl ether) und Mischungen davon, in Form verschiedener Produkte der Bezeichnung Bisomer® von Laporte Performance Chemicals, UK. Dazu zählt z. B. Bisomer® MPEG 350 MA, ein Methoxypolyethylenglykolmonomethacrylat.  
30  
35

Die funktionellen Gruppen der Monomere tragen zur Vermittlung der kolloidalen Stabilisierung der Zusammensetzung bei, insbesondere auch dann, wenn die gesamte Formulierung auch Füllstoffe, wie z.B. Calciumcarbonat enthält. Dabei findet die Vernetzung entweder durch Reaktion miteinander oder durch Zugabe eines weiteren Vernetzungsmittels statt. Bevorzugt findet die Vernetzung erst nach der eigentlichen Filmbildung statt.  
40

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Polymer I Monomer-Einheiten, die aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen, Propylen, Butadien, Styrol, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylether, Vinylester, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, und Mischungen der zuvor genannten Monomere aufgebaut sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Polymer I ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- (ia) Styrol-(Meth)Acrylat-Copolymeren,
- (ib) Styrol-Butadien-Copolymeren,
- (ic) (Meth)Acrylat-Copolymeren, und
- (id) Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren.

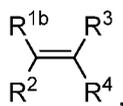
Besonders bevorzugt sind Styrol-(Meth)Acrylat-Copolymere.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Polymer I ein Styrol-2-Ethylhexylacrylat-Copolymer, ein Styrol-n-Butylacrylat-Copolymer oder ein Styrol-Butadien Copolymer.

Als Sprühhilfsmittel wird erfindungsgemäß eine Polysäure II eingesetzt, die Monomer-Einheiten enthält, die aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer enthaltend eine Sulfonsäuregruppe aufgebaut sind.

Ähnlich wie im Zusammenhang mit dem Polymer I erläutert, bezieht sich die Bezeichnung „Polysäure II, die Monomer-Einheiten enthält, die aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer enthaltend eine Sulfonsäuregruppe oder ein Salz dieser Gruppe aufgebaut sind“ auf eine Polysäure II, welche auf mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomere zurückgeht, wobei das ethylenisch ungesättigte Monomer eine Sulfonsäuregruppe enthält. Wie im Zusammenhang mit dem Polymer I beschrieben, werden bei der Polymerisation die ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen in die Polymerkette umgewandelt. Die in der Polysäure II enthaltenen Monomer-Einheiten entsprechen daher den zugrundeliegenden ethylenisch ungesättigten Monomeren bis auf die Tatsache, dass die C=C-Doppelbindungen aufgrund der Polymerisation nur noch als C-C-Einfachbindungen vorliegen und die Monomer-Einheiten in einer Polymerkette vorliegen. Die Sulfonsäuregruppen sind an der Polymerisation nicht beteiligt, sondern befinden sich in der Seitenkette des ethylenisch ungesättigten Monomers.

Das „ethylenisch ungesättigte Monomer enthaltend eine Sulfonsäuregruppe“ ist bevorzugt eine Verbindung mit folgender Strukturformel:



wobei R<sup>1b</sup> aus der Gruppe bestehend aus -SO<sub>3</sub>H oder einem Salz davon, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -COOR<sup>6</sup>, -CONHR<sup>6</sup>, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)AlkylCOOR<sup>5</sup>, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)AlkylCONHR<sup>5</sup>, -OC(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -NHC(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl, und -(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl ausgewählt ist, wobei mindestens ein Kohlenstoffatom der Gruppen -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -COOR<sup>6</sup>, -CONHR<sup>6</sup>, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)AlkylCOOR<sup>5</sup>, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)AlkylCONHR<sup>5</sup>, -OC(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -NHC(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl, und -(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl mit mindestens einer -SO<sub>3</sub>H Gruppe oder einem Salz dieser Gruppe substituiert ist; und

wobei R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -COOR<sup>5</sup>, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)AlkylCOOR<sup>5</sup>, -OC(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl, und -(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl ausgewählt ist;

wobei R<sup>5</sup> -H oder -(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>)Alkyl ist; und wobei R<sup>6</sup> -(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>)Alkyl ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist R<sup>1b</sup> aus der Gruppe bestehend aus -SO<sub>3</sub>H oder einem Salz davon, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -COOR<sup>6</sup>, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)AlkylCOOR<sup>5</sup>, -OC(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl, und -(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl ausgewählt, wobei mindestens ein Kohlenstoffatom der Gruppen -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -COOR<sup>6</sup>, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)AlkylCOOR<sup>5</sup>, -OC(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl, und -(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl mit mindestens einer -SO<sub>3</sub>H Gruppe oder einem Salz dieser Gruppe substituiert ist; und

wobei R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus -H, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -COOR<sup>5</sup>, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)AlkylCOOR<sup>5</sup>, -OC(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl, und -(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl ausgewählt ist;

wobei R<sup>5</sup> -H oder -(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>)Alkyl ist; und wobei R<sup>6</sup> -(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>)Alkyl ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist R<sup>1b</sup> aus der Gruppe bestehend aus -SO<sub>3</sub>H oder einem Salz davon, -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -OC(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl, und -(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl ausgewählt, wobei mindestens ein Kohlenstoffatom der Gruppen -(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -O(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -OC(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl, -(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alkenyl, und -(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Aryl mit mindestens einer -SO<sub>3</sub>H Gruppe oder einem Salz dieser Gruppe substituiert ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Polysäure II Monomer-Einheiten, die aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer enthaltend mindestens eine Sulfonsäuregruppe oder ein Salz davon, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(prop-2-enyloxy)propan-1-sulfonsäure, 2-Hydroxy-3-[(meth)acryloyloxy]propan-1-sulfonsäure, 3-Allyloxy-2-hydroxypropan-1-sulfonsäure, Styrol-3-sulfonsäure, 3-(Meth)allyloxybenzol-1-sulfonsäure, α-Methylstyrolsulfonsäure, α-Ethylstyrolsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, (Meth)allyloxybenzolsulfonsäure, Maleinsäure-bis-(3-sulfopropyl)ester, Maleinsäure-bis-(2-sulfoethyl)ester, Itaconsäure-bis-(3-sulfopropyl)ester, Itaconsäure-bis-(2-sulfoethyl)ester, 2-Propen-1-sulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, 4-Vinylphenylsulfonsäure und Salze der zuvor genannten Säuren und Mischungen der zuvor genannten Monomere, und mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und Salze der zuvor genannten Säuren und Mischungen der zuvor genannten Monomere aufgebaut sind.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Polysäure II Monomer-Einheiten, die aus den ethylenisch ungesättigten Monomeren Acrylsäure, Methacrylsäure und 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure oder den entsprechenden Salzen aufgebaut sind.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Polysäure II Monomer-Einheiten, die aus den ethylenisch ungesättigten Monomeren Acrylsäure, Methacrylsäure und 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure oder den entsprechenden Salzen aufgebaut sind, wobei der Gew.-Anteil der Monomere der Acrylsäure 10 bis 40 Gew.-%, der Methacrylsäure 10 bis 40 Gew.-% und der 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure 10 bis 40 Gew.-% ist, basierend auf dem Gesamtgewicht der Monomere, aus denen das Polymer II aufgebaut ist.

15 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Polysäure II Monomer-Einheiten, die aus den ethylenisch ungesättigten Monomeren Acrylsäure und 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure oder den entsprechenden Salzen aufgebaut sind, wobei der Gew.-Anteil der Monomere der Acrylsäure 20 bis 80 Gew.-% und der 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure 20 bis 80 Gew.-% ist, basierend auf dem Gesamtgewicht der Monomere, aus denen das Polymer II  
20 aufgebaut ist.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Polysäure II Monomer-Einheiten, die aus den ethylenisch ungesättigten Monomeren Methacrylsäure und 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure oder den entsprechenden Salzen aufgebaut sind, wobei der Gew.-Anteil  
25 der Monomere der Methacrylsäure 20 bis 80 Gew.-% und der 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure 20 bis 80 Gew.-% ist, basierend auf dem Gesamtgewicht der Monomere, aus denen das Polymer II aufgebaut ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Polysäure II Monomereinheiten,  
30 die aus mindestens einem allylischen Monomer, enthaltend mindestens eine Sulfonsäuregruppe oder ein Salz dieser Gruppe, aufgebaut sind. In diesem Zusammenhang bezeichnet ein allylisches Monomer enthaltend mindestens eine Sulfonsäuregruppe ein Monomer, das eine 2-Propenylgruppe und mindestens eine Sulfonsäuregruppe oder ein Salz dieser Gruppe enthält. Unter 2-Propenylgruppe ist dabei eine einfach ungesättigte C<sub>3</sub>-Gruppe zu verstehen, die über  
35 ein Sauerstoffatom an das Monomer gebunden sein kann oder direkt mit der Sulfonsäuregruppe verknüpft ist. Vorzugsweise ist die 2-Propenylgruppe direkt mit der Sulfonsäuregruppe verknüpft. Wahlweise kann die 2-Propenylgruppe weitere Substituenten tragen, vorzugsweise einen Methylsubstituenten, oder unsubstituiert sein. Aufgrund von Autoinhibierung der allylischen Monomereinheiten während der radikalischen Polymerisation kann es durch Abspaltung  
40 von Teilketten zu geringeren Molmassen der allylischen Monomereinheiten und damit der resultierenden Polymere (siehe „George Odian, Principles of Polymerization, 4th Edition, Wiley-Interscience, 2004“) kommen. Dieser Effekt ist für die vorliegende Erfindung überraschend von Vorteil.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Polysäure II Monomer-Einheiten, die aus mindestens einem allylischen Monomer enthaltend mindestens eine Sulfonsäuregruppe oder ein Salz davon, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3-Allyloxy-2-hydroxypropan-1-sulfonsäure, 3-(Meth)allyloxybenzol-1-sulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, (Meth)allyloxybenzolsulfonsäure, 2-Propen-1-sulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure und Salze der zuvor genannten Säuren und Mischungen der zuvor genannten Monomere, und optional mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und Salze der zuvor genannten Säuren und Mischungen der zuvor genannten Monomere, aufgebaut sind.

Das Polymer I und die Polysäure II können unabhängig voneinander als Monopolymer (Homopolymer) oder als Copolymer vorliegen. Die Copolymere umfassen statistische Copolymere, Gradientencopolymere, alternierende Copolymere, Blockcopolymere und Propfcopolymere. Es ist bevorzugt, dass die Copolymere als lineare statistische Copolymere oder als lineare Blockcopolymere vorliegen.

Es ist bevorzugt, dass das Polymer I ein durchschnittliches (Gewichtsmittel) Molekulargewicht von weniger als 2.500.000 g/mol oder weniger als 1.500.000 g/mol, bevorzugter von 50.000 bis 1.500.000 g/mol aufweist. Das durchschnittliche Molekulargewicht kann als Gewichtsmittel durch Gelpermeationschromatographie z.B. in THF bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird die flüssige Polymerdispersion in einem großen Überschuss Tetrahydrofuran (THF) gelöst, zum Beispiel mit einer Polymerkonzentration von 2 Milligramm Polymer pro Milliliter THF, und der unlösliche Anteil mit einem Membranfilter von 200 nm Maschenweite abgetrennt.

Es ist bevorzugt, dass die Polysäure II ein durchschnittliches (Gewichtsmittel) Molekulargewicht von weniger als 250.000 g/mol oder weniger als 150.000 g/mol, bevorzugter von 1.000 bis 50.000 g/mol aufweist. Das durchschnittliche Molekulargewicht kann, wie in den Beispielen beschrieben, als Gewichtsmittel durch Gelpermeationschromatographie bestimmt werden.

Die Polymerisation kann durch Substanzpolymerisation, Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation erfolgen. Es kann ein geeigneter radikalischer, anionischer und/oder kationischer Initiator verwendet werden. Geeignete Initiatoren sind dem Fachmann bekannt. Für das Polymer I ist die Emulsionspolymerisation unter Verwendung eines radikalischen Initiators, wie oben ausgeführt, bevorzugt. Für die Polysäure II ist die Lösungspolymerisation unter Verwendung eines radikalischen Initiators, wie oben ausgeführt, bevorzugt.

Das Erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass das im Verfahrensschritt (1) durch Mischen von (i) mindestens einer wässrigen Dispersion enthaltend Partikel enthaltend mindestens ein Polymer I und (ii) einer Polysäure II, eine Dispersion erhalten wird, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Dispersion einen pH-Wert von  $< 4$  aufweist. Besonders bevorzugt ist ein pH-Wert von  $< 3$ , insbesondere ein pH-Wert im Bereich von 1 bis 3.

Der pH-Wert kann mit einem pH-Meter (Ahlborn ALMEMO 2590-9; pH-Einstabsmesskette: Schott 6381), vorzugsweise gemäß DIN ISO 976 (Dezember 2016) gemessen werden. Wie zuvor ausgeführt ist bei diesem niedrigen pH-Wert die Ausbildung einer Schutzhülle aus der Polysäure II um die Polymerpartikel möglich. Die Polysäure II wirkt auf diese Weise nicht nur als Sprühhilfsmittel, sondern die ausgebildete Schutzhülle hat vermutlich auch einen positiven Einfluss auf die Redispergierbarkeit der Polymerpartikel, die nach dem erfindungsgemäßen verfahren erhältlich sind.

Der pH-Wert wird durch den pH-Wert der Polysäure II stark beeinflusst und kann durch den Neutralisierungsgrad der Polysäure beeinflusst werden. Wenn die Polysäure II als Lösung eingesetzt wird, besteht die Möglichkeit durch Einstellung des pH-Werts der Lösung enthaltend die Polysäure II, beispielsweise durch Zugabe einer Säure oder Base zu der Lösung, den pH-Wert der aus Schritt (1) resultierenden Dispersion vorherzubestimmen.

Die Polysäure II kann im erfindungsgemäßen Verfahren als wässrige Lösung oder als Feststoff eingesetzt werden. Bevorzugt wird eine wässrige Lösung eingesetzt, bei der bereits ein pH-Wert von  $< 4$ , bevorzugt  $< 3$ , insbesondere bevorzugt im Bereich von 1 bis 3 vorliegt. Durch Mischen der beiden Komponenten (i) und (ii) erhält man im Verfahrensschritt (1) dann eine wässrige Dispersion mit einem pH-Wert von  $< 4$ , bevorzugt  $< 3$ , insbesondere bevorzugt im Bereich von 1 bis 3.

Die Konzentrationen der wässrigen Dispersion enthaltend die Partikel und die Menge der Polysäure II bzw. ggf. die Konzentration der wässrigen Lösung enthaltend die Polysäure II werden bevorzugt so ausgewählt, dass die nachfolgend angegebenen Mengenverhältnisse von Polysäure II bezogen auf das Gewicht der Partikel bzw. von der Kombination aus Partikeln und Polysäure II bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion erfüllt werden.

Die aus Schritt (1) resultierende Dispersion enthält die Kombination aus

- Partikeln enthaltend mindestens ein Polymer I, und
- Polysäure II

bevorzugt in einer Menge von 10-70 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die aus Schritt (1) resultierende Dispersion enthält die Kombination aus

- Partikeln enthaltend mindestens ein Polymer I, und
- Polysäure II

in einer Menge von 30-70 Gew.-%, noch bevorzugter in einer Menge von 30-60 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 40-55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

Die Gew.-%-Angaben bezüglich der Kombination aus

- Partikeln enthaltend mindestens ein Polymer I, und

- Polysäure II

beziehen sich jeweils auf die Feststoffmenge (ohne Wasser) bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

- 5 Die Menge der Polysäure II relativ zu den Partikeln (jeweils als Feststoff) kann über einen breiten Bereich variiert werden.

10 Bevorzugt wird die Polysäure II in einer Menge von 2 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, noch bevorzugter 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Partikel enthaltend mindestens ein Polymer I, eingesetzt.

Im Verfahrensschritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die aus Schritt (1) resultierende Dispersion mit dem oben angegebenen pH-Wert getrocknet, um das redispergierbare Dispersionspulver zu erhalten.

15

Die Trocknung kann erfolgen durch Walzentrocknung, Sprühtrocknung, Trocknung im Wirbelbettverfahren, durch Substantrocknung bei erhöhter Temperatur oder sonstige übliche Trocknungsverfahren. Der bevorzugte Bereich der Trocknungstemperatur liegt zwischen 50 °C und 230 °C. Alternativ kann auch eine Gefriertrocknung erfolgen.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren als Schritt (2) das Sprühtrocknen der aus Schritt (1) resultierenden Dispersion, um das redispergierbare Dispersionspulver zu erhalten.

- 25 Bevorzugt ist dabei eine Eingangstemperatur der Trockenluft im Bereich von 100 °C bis 250 °C, bevorzugt 130 °C bis 220 °C und eine Ausgangstemperatur im Bereich von 30 °C bis 120 °C, bevorzugt 50 °C bis 100 °C. Insbesondere bevorzugt ist eine Eingangstemperatur im Bereich von 130 bis 150 °C und eine Ausgangstemperatur von 60 bis 85 °C.

- 30 Zur Trocknung der Suspensionen kann ein Sprühtrockner der Firma GEA Niro vom Typ Mobile Minor Typ MM-I verwendet werden. Getrocknet wird dabei mit Hilfe einer Zweistoffdüse im Kopf des Turms. Die Trocknung wird bevorzugt mit Stickstoff, der im Gleichstrom mit dem Trocknungsgut von oben nach unten eingeblasen wird, getrocknet. Getrocknet wird bevorzugt mit 60 bis 100 kg/h, besonders bevorzugt 80 kg/h Trocknungsgas. Das aus dem Trocknungsturm, mit  
35 dem Trocknungsgas, ausgeschleuste Pulver kann mit Hilfe eines Zyklons vom Trocknungsgas getrennt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren weiterhin den Schritt

- 40 (3) Mischen des redispergierbaren Dispersionspulvers aus Schritt (2) mit  
(iii) einem Antiblockmittel.

Antiblockmittel verringern die Agglomeration der Polymerpartikel im redispergierbaren Dispersionspulver. Nicht einschränkende Beispiele für Antiblockmittel sind Bentonit, Quarzsand, Quarzmehl, Kieselguhr, Silika, kolloidales Silikagel, Mikrosilka, pyrogene Kieselsäure, oder gefällte Kieselsäure, die optional hydrophobisiert sein kann, Ton, Magnesiumhydrosilikate, Talkum  
5 (Magnesiumsilikathydrat), Calciumhydrosilikate, Kaolin (Aluminiumsilikathydrat), Glimmer, Xonolit, Calcium Sulfat, Magnesium Sulfat, Barium Sulfat, Titandioxid, Calcium Carbonat, Magnesium Carbonat, Ca/Mg Carbonat und Mischungen der zuvor genannten Mittel. Bevorzugte Antiblockmittel sind Silika, Talkum, Calciumcarbonat, Kaolin und Mischungen daraus. Der Anteil  
10 des Antiblockmittels beträgt bevorzugt zwischen 4 bis 20 Gew.-% basierend auf dem Gesamtgewicht aller Bestandteile des redispergierbaren Polymerpulvers. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Antiblockmittel Talkum, Calciumcarbonat und/oder Silika in einem Anteil von zwischen 4 bis 20 Gew.-% basierend auf dem Gesamtgewicht aller Bestandteile des  
redispergierbaren Polymerpulvers.

15 Es kann zusätzlich/alternativ auch eines der oben beschriebene Antiblockmittel während des Trocknens zugesetzt werden. Dies muss nicht zwingend dasselbe Antiblockmittel sein, welches nach dem Trocknen zugesetzt wird. Bevorzugt wird Silika, welches optional hydrophobisiert  
sein kann zugesetzt. Wird das Antiblockmittel während des Trocknens zugesetzt, so beträgt der Anteil bevorzugt zwischen 0,1 – 4,0 Gew.-%, mehr bevorzugt zwischen 0,5 – 2,0 Gew.-% basie-  
20 rend auf dem Gesamtgewicht aller Bestandteile des redispergierbaren Polymerpulvers.

Wie bereits zuvor beschrieben, ergeben sich weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch, dass ein Zusatzstoff eingesetzt wird, der als Emulgator wirkt. Es wird vermutet,  
dass durch den Emulgator die Ausbildung der Schutzhülle der Polysäure II um die Polymerparti-  
25 kel herum verbessert wird. Bevorzugt wird daher im erfindungsgemäßen Verfahren ein Zusatzstoff eingesetzt, der als Emulgator wirkt. Der Zusatzstoff wird besonders bevorzugt im Schritt (1) des Verfahrens eingesetzt. Als besonders vorteilhaft haben sich Zusatzstoffe enthaltend eine  
Polyoxyalkylengruppe erwiesen.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher in Schritt (1) ein Zusatzstoff enthaltend eine Polyoxyalkylengruppe, vorzugsweise eine Polyoxyethylengruppe, wobei der Ethoxylierungsgrad 6 bis 50 ist, hinzugemischt, wobei der Zu-  
satzstoff

- (a) der Mischung aus Schritt (1) als weitere Komponente hinzugemischt wird, oder
- 35 (b) in einem vorangehenden Schritt durch Emulsionspolymerisation auf der Oberfläche der Partikel aufgebracht wird, oder
- (c) in einem vorangehenden Schritt als Monomer-Einheit in das Polymer I der Partikel einpolymerisiert wird.

40 Es ist erfindungsgemäß auch möglich, dass die Optionen (a), (b) und (c) in Kombination Anwendung finden.

Option (a) ist so zu verstehen, dass der Zusatzstoff als weitere Komponente der im Schritt (1) hinzugemischt wird, wobei der Zusatzstoff als wässrige Lösung oder als Feststoff hinzugefügt werden kann. Option (b) ist so zu verstehen, dass der Zusatzstoff bereits bei der Emulsionspolymerisation zugegen ist, wenn die Polymerpartikel enthaltend das Polymer I hergestellt werden. Dadurch wird der Zusatzstoff auf der Oberfläche der Polymerpartikel aufgebracht, wobei jedoch keine kovalenten Bindungen entstehen, sondern Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Polymerkette und dem Zusatzstoff ausgebildet werden. Option (c) ist so zu verstehen, dass der Zusatzstoff über die Seitenkette eines Monomers eingebracht wird, das bei der Herstellung des Polymers I zugegen ist, so dass die erhaltene Polymerkette nicht nur die für das Polymer I charakteristischen Monomer-Einheiten, die oben näher beschrieben wurden, enthält, sondern auch weitere Monomer-Einheiten, die sich aus einem ethylenisch ungesättigten Monomer ergeben, das eine Polyoxyalkylengruppe in der Seitenkette enthält. Solche Monomere werden erfindungsgemäß auch als polyoxyalkylierte, ethylenisch ungesättigte Monomere bezeichnet.

Die Polyoxyalkylengruppe kann eine Polyoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylengruppe sein, bevorzugt eine Polyoxyethylengruppe. Die Polyoxyalkylengruppe des Zusatzstoffs ist bevorzugt eine Polyoxyethylengruppe, wobei der Ethoxylierungsgrad 6 bis 50 ist. Es ist besonders bevorzugt, dass der Ethoxylierungsgrad 10 bis 35 ist.

Der Ethoxylierungsgrad bezeichnet die Durchschnittszahl von Ethoxygruppen (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) pro Molekül Zusatzstoff bzw. pro Monomer-Einheit im Fall von Option (c).

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform A des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt (1) ein Zusatzstoff enthaltend eine Polyoxyethylengruppe, wobei der Ethoxylierungsgrad 6 bis 50 ist, hinzugemischt, wobei der Zusatzstoff

- (a) der Mischung aus Schritt (1) als weitere Komponente hinzugemischt wird, und/oder
- (b) in einem vorangehenden Schritt durch Emulsionspolymerisation auf der Oberfläche der Partikel aufgebracht wird.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform A des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt (1) ein Zusatzstoff enthaltend eine Polyoxyethylengruppe, wobei der Ethoxylierungsgrad 6 bis 50 ist, hinzugemischt, wobei der Zusatzstoff

- (a) der Mischung aus Schritt (1) als weitere Komponente hinzugemischt wird.

In einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform B des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt (1) ein Zusatzstoff enthaltend eine Polyoxyethylengruppe, wobei der Ethoxylierungsgrad 6 bis 50 ist, hinzugemischt, wobei der Zusatzstoff

- (b) in einem vorangehenden Schritt durch Emulsionspolymerisation auf der Oberfläche der Partikel aufgebracht wird.

In einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform C des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Schritt (1) ein Zusatzstoff enthaltend eine Polyoxyethylengruppe, wobei der Ethoxylierungsgrad 6 bis 50 ist, hinzugemischt, wobei der Zusatzstoff

- 5 (c) in einem vorangehenden Schritt als Monomer-Einheit in das Polymer I der Partikel einpolymerisiert wird.

Hinsichtlich der Ausführungsformen A, B und C ist es besonders bevorzugt, dass der Ethoxylierungsgrad der Polyoxyethylengruppe des Zusatzstoffs 10 bis 35 ist.

- 10 Die Zusatzstoffe, die gemäß Option (a) oder (b) eingesetzt werden, sind bevorzugt polyoxyalkenylierte ( $C_6$ - $C_{22}$ )Alkohole, ( $C_6$ - $C_{30}$ )-Carbonsäuren, ( $C_6$ - $C_{30}$ )-Alkylamine, Sorbitanester, Triglyceride oder Alkylphenole, wobei die Polyoxyalkylengruppe bevorzugt eine der oben genannten Polyoxyalkylengruppen, insbesondere eine Polyoxyethylengruppe ist.

- 15 Der Begriff „( $C_6$ - $C_{22}$ )Alkohol“ bezeichnet eine lineare aliphatische Kohlenstoffkette, welche 6 bis 22 Kohlenstoffatome enthält oder eine verzweigte aliphatische Kohlenstoffkette, welche 4 bis 22 Kohlenstoffatome enthält, wobei die Kohlenstoffkette mit mindestens einer Hydroxygruppe substituiert ist. Nicht einschränkende beispielhafte Verbindungen umfassen cis-9-Hexadecen-1-ol, trans-9-Octadecen-1-ol, cis-9-Octadecen-1-ol, 1-Decanol, 1-Hexadecanol, 1-Heptadecanol, 1-  
20 Octadecanol, Iso-tridecanol, 2-Propyl-4-methylhexanol, 2-Propyl-5-methylhexanol, 2-iso-Propyl-4-methylhexanol, 2-iso-Propyl-5-methylhexanol, 2-Propyl-4,4-dimethylhexanol, 2-Ethyl-2-methylheptanol und 2-Ethyl-2,5-dimethylhexanol.

- Nicht einschränkende beispielhafte Verbindungen der ( $C_6$ - $C_{30}$ )-Carbonsäuren sind Caprinsäure,   
25 Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Cerotinsäure.

Sorbitanester sind zyklische Sorbitolester von ( $C_6$ - $C_{30}$ )-Carbonsäuren.

- 30 Der Begriff „Triglycerid“ bezeichnet die Triester von Glycerol mit ( $C_6$ - $C_{30}$ )-Carbonsäuren, wobei die ( $C_6$ - $C_{30}$ )-Carbonsäuren auch durch Umesterung mit einem Polyalkylenoxid ausgetauscht werden können. Die Triglyceride können pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sein. Nicht einschränkende beispielhafte Verbindungen sind Schweinefett, Butteröl, Leinöl, Olivenöl, Palmöl, Sojaöl und Kokosnussöl.

- 35 Der Begriff Alkylphenol bezieht sich auf ein in ortho-, meta-, oder para-Position mit Alkyl substituiertes Phenol. Der Begriff Alkyl im Zusammenhang mit Alkylphenolen bezeichnet eine lineare oder verzweigte aliphatische gesättigte oder ungesättigte Kohlenstoffgruppe, welche, sofern keine andere Basis gegeben ist, 1 bis 36 Kohlenstoffatome enthält. Nicht einschränkende beispielhafte ( $C_1$ - $C_{36}$ )Alkylgruppen im Zusammenhang mit Alkylphenolen umfassen n-Heptyl, n-  
40 Octyl, 2-Ethylhexyl, iso-Octyl, Nonyl, iso-Nonyl, Decyl, iso-Decyl, cis-6-Hexadecen, 2-Hexylethyl, und 2-Propylheptyl.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Zusatzstoff enthaltend eine Polyoxyalkylengruppe bei den Optionen (a) und (b) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkoholethoxylaten, (C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkoholethersulfonaten und (C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkoholethersulfaten, und wird bei Option (c) als polyoxyethyleniertes ethylenisch ungesättigtes Monomer einpolymerisiert.

5

Unter dem Begriff (C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkoholethersulfate, auch (C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkoholpolyglycoethersulfate genannt, (bzw. (C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkoholethersulfonate) sind die Sulfate (bzw. Sulfonate) der Anlagerungsprodukte von Polyethylenglycol an einen (C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkohol zu verstehen.

10 Es ist besonders bevorzugt, dass der Zusatzstoff enthaltend eine Polyoxyalkylengruppe bei den Optionen (a) und (b) ein (C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkoholethoxylat und/oder ein (C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkoholethersulfonat oder -sulfat ist. In einer Ausführungsform ist der Zusatzstoff enthaltend eine Polyoxyalkylengruppe bei den Optionen (a) und (b) ein C<sub>12</sub>-Alkoholethersulfonat oder -sulfat (Dodecylethersulfat).

15

Die Zusatzstoffe, die gemäß Option (a) oder (b) eingesetzt werden, werden bevorzugt in einer Menge von 0,2-10 Gew.-%, noch bevorzugter in einer Menge von 0,2-5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,5-5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, eingesetzt. Im Falle von Option (c) werden geeignete Monomere bevorzugt eine Menge von 20 0,2-10 Gew.-%, noch bevorzugter in einer Menge von 0,2-5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,5-5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, in das Polymer I der Partikel einpolymerisiert.

Die Herstellung der Polymerdispersion, erfolgt üblicherweise in Gegenwart wenigstens einer 25 grenzflächenaktiven Verbindung. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

30

Als Emulgatoren sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren geeignet. Vorzugsweise werden als grenzflächenaktive Substanzen Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte üblicherweise unterhalb derer von Schutzkolloiden liegen. Insbesondere hat es sich bewährt, ausschließlich anionische Emulgatoren oder eine Kombination 35 aus wenigstens einem anionischen Emulgator und wenigstens einem nichtionischen Emulgator einzusetzen.

Brauchbare nichtionische Emulgatoren sind araliphatische oder aliphatische nichtionische Emulgatoren, beispielsweise ethoxylierte Mono-, Di- und Trialkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, 40 Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>), Ethoxylate langkettiger Alkohole (EO-Grad: 3 bis 100, Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>) sowie Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Homo- und Copolymere. Diese können die Alkylendioxeinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Gut geeignet sind z. B. EO/PO-Blockcopolymere. Bevorzugt werden Ethoxylate langkettiger Alkanole (Alkylrest C<sub>1</sub>-

C<sub>30</sub>, mittlerer Ethoxylierungsgrad 5 bis 100) und darunter besonders bevorzugt solche mit einem linearen C<sub>12</sub> C<sub>20</sub> Alkylrest und einem mittleren Ethoxylierungs-grad von 10 bis 50 sowie ethoxylierte Monoalkylphenole, eingesetzt.

5 Geeignete anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 2 bis 50, Alkylrest: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkyl-rest: C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>).  
10 Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 192-208. Als anionische Emulgatoren sind ebenfalls Bis(phenylsulfonsäure)ether bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze, die an einem oder beiden aromatischen Ringen eine C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylgruppe tragen, geeignet. Diese Verbindungen sind allgemein bekannt, z. B. aus der US4,269,749 A, und im Handel erhältlich, beispielsweise als Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company).

15 Geeignete kationische Emulgatoren sind vorzugsweise quartäre Ammoniumhalogenide, z. B. Trimethylcetylammmoniumchlorid, Methyltrioctylammmoniumchlorid, Benzyltriethylammmonium-chlorid oder quartäre Verbindungen von N-C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylpyridinen, -morpholinen oder -imidazolen, z. B. N-Laurylpyridiniumchlorid.

20 Wie bereits oben erwähnt betrifft die vorliegende Erfindung ein redispergierbares Dispersionspulver erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Das redispergierbare Dispersionspulver lässt sich besonders gut redispergieren, was auf die strukturellen Eigenschaften zurückzuführen ist, die sich durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren ergeben. Insbesondere werden die Polymerpartikel von der Polysäure II hinsichtlich der Redispergierbarkeit beeinflusst, was damit erklärbar ist, dass die Polysäure II durch Wasserstoffbrückenbindungen, die sich bei dem sauren pH-Wert der im Verfahren verwendeten Dispersion besonders gut ausbilden, eine Schutzhülle um die Polymerpartikel bildet.

30 Bevorzugt enthält das redispergierbare Dispersionspulver auch ein Antiblockmittel. Geeignete Antiblockmittel sind die oben genannten.

Das redispergierbare Dispersionspulver kann neben dem Antiblockmittel noch weitere Additive enthalten, z.B. Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung, Biozide, faser- und pulverförmige Füll- oder Verstärkungsmittel oder Antistatika, Entschäumer, Verdickungsmittel, sowie andere Zusatzstoffe, oder deren Mischungen. Diese können entweder nach dem Trocknen hinzugefügt werden, oder sie können bereits vor dem Trocknen, also in Schritt (1) hinzugefügt werden. Lediglich für das Antiblockmittel ist es bevorzugt, dass es erst nach dem Trocknen hinzugefügt wird.

40 Ein besonders bevorzugtes Additiv ist ein Entschäumer, der wiederum bevorzugt in Schritt (1) hinzugefügt wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine wässrige Dispersion erhältlich nach Schritt (1) des Verfahrens. Der saure pH-Wert der Dispersion ist für die Sprühtrocknung und die Redispergierbarkeit der so herstellbaren redispergierbaren Dispersionspulver von Vorteil.

- 5 Weiterhin betrifft die Erfindung daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion zur Herstellung eines redispergierbaren Dispersionspulvers.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Baustoffzusammensetzung enthaltend

- 10 - das erfindungsgemäße redispergierbare Dispersionspulver, oder  
- die erfindungsgemäße wässrige Dispersion.

Die Baustoffzusammensetzung weist verbesserte Eigenschaften hinsichtlich der Verarbeitbarkeit, der Flexibilität, der Haftung, der Verformbarkeit, der Abriebfestigkeit, der Wasserdichtigkeit, der Dichte, der Biege- und Kohäsionsfestigkeit und/oder der Langzeitstabilität auf. Die Baustoffzusammensetzung kann als Beschichtung von Oberflächen verwendet werden, um z.B. Unebenheiten auszubessern oder die Oberfläche beständiger gegenüber Korrosion durch Umwelteinflüsse, beispielsweise durch CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> oder Salze, zu machen. Des Weiteren können die Rissüberbrückungs-Eigenschaften verbessert werden.

20 Weiterhin betrifft die Erfindung auch die Verwendung des erfindungsgemäßen redispergierbaren Dispersionspulvers in einer Baustoffzusammensetzung. Besonders vorteilhaft ist, dass die Baustoffzusammensetzung als Trockenmischungen eingesetzt werden können, weil das erfindungsgemäße redispergierbare Dispersionspulver besonders gut redispergierbar ist.

25 Insbesondere ist die Verwendung des erfindungsgemäßen redispergierbaren Dispersionspulvers für folgende Baustoffzusammensetzungen von Vorteil bzw. sind folgende erfindungsgemäße Baustoffzusammensetzungen bevorzugt:

- 30 - Fliesenkleber,  
- Fliesenfugenmörtel,  
- Mörtel für Wärmeisolationssysteme,  
- Stuck, Glättungsputz und Oberputze,  
- Patch- und Reparaturmörtel,  
- Selbstaushleichende Unter- und Überschichten,  
- Wasserfeste Dichtschlämmen (Membranen),  
35 - Fugenspachtel, und  
- Pulverlack.

Diese Baustoffzusammensetzungen werden auch grundstoffmodifizierte Baustoffzusammensetzungen genannt. Die Baustoffzusammensetzung kann ein mineralisches Bindemittel enthalten.

40 Mineralische Bindemittel wie Kalk, Gips, Zement oder Mischungen hiervon sind aus dem Stand der Technik bekannt. Sie werden beispielsweise für die Herstellung von Mörteln und Betonen

verwendet. Als Zement kommen vor allem Zemente gemäß DIN EN 197-1 (November 2011) oder vergleichbarer Normen in Betracht, beispielsweise kann als Zement Weißzement oder Grauzement, wie Portlandzement, verwendet werden. Der Begriff „Zement“ umfasst auch Calcium-Aluminat-Zemente, Calcium-Sulfo-Aluminat Zemente (CSA-Zemente) und Mischungen davon.

Calcium-Aluminat-Zemente umfassen Minerale der Formel  $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ . Sie können z.B. durch Schmelzen von Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) oder Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ) mit Bauxit oder Aluminat erhalten werden. Calcium-Aluminat-Zemente umfassen etwa 20 bis 40 Gew.-%  $\text{CaO}$ , bis zu 5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , etwa 40 bis 80 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und bis zu etwa 20 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Calcium-Aluminat-Zemente werden in der Norm DIN EN 14647 (Januar 2006) definiert.

Calcium-Sulfo-Aluminat Zemente können aus Tricalcium Aluminat ( $3 \text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$ ), Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), Calcium Sulfat Hemihydrat ( $\text{CaSO}_4 \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ) und/oder Gips ( $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ) hergestellt werden.

Mineralische Bindemittel umfassen auch latent hydraulische Bindemittel wie Mikrosilika, Metakaolin, Alumosilikate, Flugaschen, aktivierter Ton, Puzzolane oder Mischungen daraus. Ein latent hydraulisches Bindemittel wird erst in Anwesenheit eines basischen Aktivators hydraulisch. Das alkalische Medium zur Aktivierung der Bindemittel besteht üblicherweise aus wässrigen Lösungen von Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallfluoriden, Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallaluminaten und/oder Alkalimetallsilikaten wie z.B. löslichem Wasserglas.

Ferner können je nach Anwendung übliche Additive wie Verflüssiger, Verdickungsmittel oder andere Rheologiehilfsmittel, Füllstoffe, Luftporenbildner, Entschäumer, Beschleuniger, Verzögerer, Benetzungshilfsmittel, etc. zugegeben werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher beschrieben.

Beispiele

Bestimmung des Molekulargewichts der Polysäure II:

Die Probenpräparation für die Molgewichtsbestimmung erfolgte durch Lösen von Copolymerlösung im GPC Eluent, so dass die Polymerkonzentration im GPC-Eluent 0,5 Gew.-% beträgt. Danach wurde diese Lösung über einen Spritzenvorsatzfilter mit Polyethersulfonmembran und Porengröße 0,45  $\mu\text{m}$  filtriert. Das Injektionsvolumen dieses Filtrats betrug 50 – 100  $\mu\text{l}$ .

Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte erfolgte auf einem GPC Gerät der Firma Waters mit dem Typnamen Alliance 2690 mit UV-Detektor (Waters 2487) und RI-Detektor (Waters 2410). Die Folgenden Einstellungen und Bedingungen wurden verwendet:

Säulen: Shodex SB-G Guard Column for SB-800 HQ series und Shodex OHpak SB 804HQ und 802.5HQ (PHM gel, 8 x 300 mm, pH 4,0 bis 7,5)

Eluent: 0,05 M wässrige Ammoniumformiat /Methanol-Mischung = 80:20 (Volumenteile)

Flußrate: 0,5 ml/min

5 Temp.: 50° C

Injektion: 50 bis 100 µl

Detektion: RI und UV

10 Die Molekulargewichte der Copolymere wurden relativ zu Polyacrylsäurestandards der Firma PSS Polymer Standards Service GmbH bestimmt. Die Molekulargewichtsverteilungskurven der Polyacrylsäurestandards wurden mittels Lichtstreuung bestimmt.

Bereitstellung von Polymer-Dispersionen und Sprühhilfsmitteln:

15 Dispersion 1:

Die Dispersion enthält ein Styrol-2-Ethylhexylacrylat-Copolymer, welches noch Monomer Einheiten enthält, die sich aus den stabilisierenden Hilfsmonomeren Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und 2,3-Epoxypropylmethacrylat (GMA) ergeben. Die Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 55 Gew.%. Das Polymer hat eine Glasübergangstemperatur von -15 °C und eine Partikelgröße von etwa 600 nm. Die Dispersion enthält des Weiteren 0,5-Gew.% (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylethoxylat mit einem Ethoxylierungsgrad von 18, 0,3 Gew.-% eines Gemisches von Natrium di-ethyl-hexylsulphosuccinate/isotridecanol ethoxylat mit einem Ethoxylierungsgrad von 4 und 0,1-Gew.% C<sub>12-14</sub>-Alkyl(EO)<sub>30</sub>SO<sub>4</sub>Na.

20

25 Dispersion 2:

Die Dispersion enthält ein Styrol-2-Ethylhexylacrylat-Copolymer, welches noch Monomer-Einheiten enthält, die sich aus den stabilisierenden Hilfsmonomeren Monomer Methoxy-poly(oxyethylen)methacrylat mit einem Ethoxylierungsgrad von 17 und von 2,3-Epoxypropylmethacrylat (GMA) ergeben. Die Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 56,5 Gew.%. Das Polymer hat eine Glasübergangstemperatur von -13°C und eine Partikelgröße von etwa 510 nm. Die Dispersion enthält des Weiteren 0,5 Gew.% polyoxyethylenierte C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkoholethoxylate mit einem Ethoxylierungsgrad von 4, sulfatiert und 0,3% Natriumlaurylsulfat.

30

Dispersion 3:

35 Die Dispersion enthält ein Styrol-Butadien-Copolymer, welches noch Monomer Einheiten enthält, die sich aus den stabilisierenden Hilfsmonomeren Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Acrylsäure ergeben. Die Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 51 Gew.%. Das Polymer hat eine Glasübergangstemperatur von 0°C und eine Partikelgröße von etwa 160 nm. Die Dispersion enthält des Weiteren 1 Gew.% C<sub>12-14</sub>-Alkyl(EO)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>Na, 0,7 Gew.% Isotridecanoethoxylate mit einem Ethoxylierungsgrad von 4 und 0,5 Gew.% Isotridecanoethoxylate mit einem Ethoxylierungsgrad von 8.

40

Dispersion 4:

Die Dispersion enthält neben dem Styrol-Butadien-Copolymer aus Dispersion 3 noch 3 Gew.-% (bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion) Isotridecanoethoxylat mit einem Ethoxylierungsgrad von 25.

5 Sprühhilfsmittel (SHM)

Sprühhilfsmittel 1:

In einem Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rückflusskühler, Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Stickstoffbegasung wurden 180 g Wasser, 94,8 g Na-Methylpropensulfonsäure und 3 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (Wako V50) vorgelegt und auf 80 °C temperiert. Nach Erreichen der Temperatur wurde unter Rühren bei 80 - 90 °C eine Lösung aus 3 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, 108 g Acrylsäure, 129 g Methacrylsäure und 150 g Wasser über einen Zeitraum von 36 Min. zudosiert. Die Reaktionslösung wurde 1 Std. bei 80 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das resultierende Produkt war eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 52,0 Gew.-%, einem pH-Wert von 1,4 und einem Molekulargewicht  $M_w$  von etwa 2400 g/mol.

Sprühhilfsmittel 1A:

Das Sprühhilfsmittel 1A wurde mit NaOH auf einen pH-Wert von 2,4 eingestellt.

20 Sprühhilfsmittel 1B:

Das Sprühhilfsmittel 1A wurde mit NaOH auf einen pH-Wert von 3,4 eingestellt.

Vergleichs Sprühhilfsmittel 1C:

Das Sprühhilfsmittel 1A wurde mit NaOH auf einen pH-Wert von 4,2 eingestellt.

25

Vergleichs-Sprühhilfsmittel 1D:

Das Sprühhilfsmittel 1A wurde mit NaOH auf einen pH-Wert von 6,1 eingestellt.

Sprühhilfsmittel 1E:

30 Das Sprühhilfsmittel 1A wurde mit  $H_2SO_4$  auf einen pH-Wert von 1,9 eingestellt.

Vergleichs-Sprühhilfsmittel 2:

In einem Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rückflusskühler, Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Stickstoffbegasung wurden 140 g Wasser und 2 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (Wako V50) vorgelegt und auf 70 °C temperiert. Nach Erreichen der Temperatur wurde unter Rühren bei 70 - 90 °C eine Lösung aus 2 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, 3 g 3-Mercaptopropionsäure, 100 g Acrylsäure und 100 g Wasser über einen Zeitraum von 36 Min. zudosiert. Die Reaktionslösung wurde 1 Std. bei 80 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das resultierende Produkt war eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 46,3 Gew.-%, einem pH-Wert von 1,4 und einem Molekulargewicht  $M_w$  von etwa 11600 g/mol.

40

Vergleichs-Sprühhilfsmittel 2A:

Ein Aliquot des Sprühhilfsmittels 2 wurde mit NaOH auf einen pH-Wert von 6,0 eingestellt.

Vergleichs-Sprühhilfsmittel 2B:

Ein Aliquot des Sprühhilfsmittels 2A wurde mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf einen pH-Wert von 1,4 eingestellt.

5

Vergleichs-Sprühhilfsmittel 3:

Eine Polyacrylsäure mit einem pH-Wert von ~ 2 und einem Molekulargewicht M<sub>w</sub> von etwa 5000 g/mol, welche von der BASF hergestellt wird und unter dem Handelsnamen Sokalan PA 25 XS erhältlich ist.

10

Vergleichs-Sprühhilfsmittel 4:

Eine Polyacrylsäure mit einem pH-Wert von ~ 8 und einem Molekulargewicht M<sub>w</sub> von etwa 8000 g/mol, welche von der BASF hergestellt wird und unter dem Handelsnamen Sokalan PA 30 erhältlich ist

15

Sprühhilfsmittel 5:

In einem Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rückflusskühler, Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Stickstoffbegasung wurden 200 g Wasser, 81 g Na-Methylpropensulfonsäure und 1.5 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (Wako V50) vorgelegt und auf 73 °C temperiert. Nach Erreichen der Temperatur wurde unter Rühren bei 73 - 81 °C eine Lösung aus 1,5 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, 250 g Methacrylsäure und 130 g Wasser über einen Zeitraum von 1 Std. zudosiert. Die Reaktionslösung wurde 1 Std. bei 80 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das resultierende Produkt war eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 50,3 Gew.-%, einem pH-Wert von 1,4 und einem Molekulargewicht M<sub>w</sub> von etwa 1400 g/mol.

25

Sprühhilfsmittel 6:

In einem Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rückflusskühler, Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Stickstoffbegasung wurden 280 g Wasser und 195 g Na- 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) vorgelegt und auf 18 °C temperiert. Unter Rühren wurden 70 g einer 50%igen Natronlauge bei 18 °C zugetropft. Anschließend wurde unter Rühren 68 g Acrylsäure, 2.8 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (Wako V50) und 4 g Mercaptoethanol über einen Zeitraum von 10 Min. zudosiert. Die Reaktionslösung wurde 1,5 Std. bei 70 bis 80 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das resultierende Produkt war eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 48,1 Gew.-%, einem pH-Wert 0,8 und einem Molekulargewicht M<sub>w</sub> von etwa 8400 g/mol.

35

Sprühhilfsmittel 7:

In einem Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rückflusskühler, Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Stickstoffbegasung wurden 350 g Wasser und 313 g Na- 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) vorgelegt und auf 18 °C temperiert. Unter Rühren wurden 112 g einer 50%igen Natronlauge bei 18 °C zugetropft. Anschließend wurde unter Rühren 27 g Acrylsäure, 2.8 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (Wako V50) und 6 g Mercaptoethanol über

40

einen Zeitraum von 14 Min. zudosiert. Die Reaktionslösung wurde 1,5 Std. bei 70 bis 80 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das resultierende Produkt war eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 48,5 Gew.-%, einem pH-Wert von 0,8 und einem Molekulargewicht  $M_w$  von etwa 7400 g/mol.

5

Herstellung eines Polymerisatpulvers durch Sprühtrocknung:

Die Sprühtrocknung wurde mit einem Labortrockner (Niro Atomizer) der Fa. Niro mit Stickstoff als Trocknungsgas durchgeführt. Die jeweils zu trocknende wässrige Dispersion mit dem wasserlöslichen Sprühhilfsmittel wurde mit einem Feststoffgehalt von 40-60% über eine Zweistoffdüse versprüht. Die Eingangstemperatur des Trocknergases betrug 130 bis 140 °C, dessen Ausgangstemperatur lag bei 60 bis 70 °C. Als Antiblockmittel wurden 0.5 bis 1 Gew.% (bezogen auf den Feststoffgehalt der Einspeiselösung) Silika sowie 9 Gew.% (bezogen auf den Feststoffgehalt der Einspeiselösung) Talkum Luzenac (Fa. Imerys) verwendet.

15

Bestimmung der Redispergierbarkeit des Dispersionspulvers:

Aus der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung aus einer Dispersion mit Sprühhilfsmittel (SHM) wurden Filme hergestellt und deren Redispergierung getestet. Hierzu wurde die flüssige Dispersion (5 g Feststoff) in 10-15 mL Wasser mit der beschriebenen Menge des jeweiligen Sprühhilfsmittel versetzt und bei 60 °C über Nacht getrocknet. Von dem resultierenden Film wurden bei Raumtemperatur ca. 0,5 g in 10 mL destilliertem Wasser unter Rühren (200 UpM) aufgenommen. Bei einer schnellen Redispergierung innerhalb weniger Minuten zeigte sich, dass diese Dispersions-Systeme auch hervorragend sprühtrockenbar sind und ein redispergierbares Pulver (RDP) erhalten wird.

25

Die Redispergierung wurde wie folgt bewertet:

- Vollständige Redispergierung innerhalb von wenigen Minuten: Sehr gut
- Nahezu vollständige Redispergierung innerhalb weniger Minuten: Gut
- Unvollständige Redispergierung (Teile des Films noch erkennbar): Moderat
- Große Teile des Films unlöslich bzw. keine Redispergierung: Schlecht

30

Tabelle 1 Redispergierbarkeit der redispergierbaren Dispersionspulver (n.b. = nicht bestimmt)

Nr.	Dispersion	SHM	Menge SHM auf Feststoffgehalt Dispersion	pH-Wert SHM	Redispergierbarkeit des Films	Redispergierbarkeit des Pulvers
i)	1	1	10 Gew.-%	1.4	Sehr gut	Sehr gut
ii)	1	1	7 Gew.-%	1.4	Sehr gut	Sehr gut
iii)	1	1A	10 Gew.-%	2.4	Sehr gut	n.b.
iv)	1	1B	10 Gew.-%	3.4	Moderat	n.b.
v) (Ref.-Bsp.)	1	Ref.-1C	10 Gew.-%	4.2	Schlecht	n.b.
vi) (Ref.-Bsp.)	1	Ref.-1D	10 Gew.-%	6.1	Schlecht	Schlecht

vii)	1	1E	10 Gew.-%	1.9	Sehr gut	n.b.
viii) (Ref.-Bsp.)	1	Ref.-2	10 Gew.-%	1.4	Sehr gut	Sehr gut
ix) (Ref.-Bsp.)	1	Ref.-2A	10 Gew.-%	6.0	Schlecht	n.b.
x) (Ref.-Bsp.)	1	Ref.-2B	10 Gew.-%	1.4	Gut	n.b.
xi) (Ref.-Bsp.)	1	Ref.-3	10 Gew.-%	~ 2	Sehr gut	Sehr gut
xii) (Ref.-Bsp.)	1	Ref.-4	10 Gew.-%	~ 8	Schlecht	n.b.
xiii)	1	5	7 Gew.-%	1.4	Sehr gut	Sehr gut
xiv)	1	5	10 Gew.-%	1.4	Sehr gut	Sehr gut
xv)	2	1	10 Gew.-%	1.4	Sehr gut	Sehr gut
xvi)	3	1	10 Gew.-%	1.4	Schlecht	n.b.
xvii)	4	1	10 Gew.-%	1.4	Sehr gut	Sehr gut
xviii)	1	6	10 Gew.-%	0.8	Schlecht	n.b.
xix)	1	7	10 Gew.-%	0.8	Schlecht	n.b.

Es zeigt sich, dass es für die Redispergierbarkeit von Vorteil ist, wenn der pH-Wert der Dispersion < 4 ist und wenn das Sprühhilfsmittel eine Polysäure ist, die aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer enthaltend eine Sulfonsäuregruppe, aufgebaut ist. Besonders bevorzugt ist der Einsatz eines Sprühhilfsmittels, das auf mindestens einem allylischen Monomer enthaltend mindestens eine Sulfonsäuregruppe basiert.

Herstellen einer Baustoffzusammensetzung mit einem redispergierbaren Dispersionspulver:

- 10 Mit dem redispergierbaren Dispersionspulver der vorliegenden Erfindung wurden Baustoffzusammensetzungen gemäß Tabelle 2 hergestellt. Beispiel 1 ist hierbei ein Vergleichsbeispiel bei dem anstelle des redispergierbaren Dispersionspulvers ein Styrol-Acrylat-Copolymer (Acronal) eingesetzt wurde.



- Von der oben beschriebenen Dispersions-modifizierten mineralischen Baustoffmischung wurde die Topfzeit bewertet. Die Topfzeit ist die Gebrauchszeit, in der der Polymer-modifizierte Baustoff im angemachten Zustand eine verarbeitungsgerechte Viskosität und Cremigkeit aufweist, so dass dieser mit einem geeigneten Hilfsmittel (Maurerkelle, Raket, etc.) auf den Applikationsuntergrund aufgebracht werden kann. Wird diese Zeit überschritten, so lässt sich der Baustoff nicht mehr glatt auf dem Applikationsuntergrund verstreichen. Eine Topfzeit von 0.5-2 Std. ist wünschenswert, wohingegen schnellere Systeme schlecht zu verarbeiten sind und extrem langsame Systeme (Topfzeit > 3 Std.) die nächsten Arbeitsschritte verzögern.
- Aus der Dispersions-modifizierten mineralischen Baustoffmischung wurde ein dünner Film hergestellt (Höhe: 2,0 mm, Breite 12,0 cm und Länge 20 bis 25 cm). Das Erscheinungsbild des getrockneten Baustoffs wurde geprüft. War dieser homogen (keine Entmischung), augenscheinlich glatt, ohne Unebenheiten und Risse, so wurde er für gut befunden (in Tabelle 3 mit OK bewertet).
- Wenn der pH-Wert der Dispersion größer als 4 ist, so ist eine Verarbeitung nicht möglich (siehe Dispersionspulver xii) in Tabelle 3). Wenn das Sprühhilfsmittel kein Polymer mit Sulfonsäuregruppen enthält, so ist eine Verarbeitung nicht möglich (siehe Dispersionspulver xi) und viii) in Tabelle 3). Darüber hinaus ist eine Verarbeitung lediglich dann gut möglich, wenn das Sprühhilfsmittel auf mindestens einem allylischen Monomer enthaltend mindestens eine Sulfonsäuregruppe basiert.

Tabelle 3 Eigenschaften der Baustoffzusammensetzung

Zusammensetzung	Verwendetes RDP	Erscheinungsbild	Topfzeit
Bsp 4	i)	OK	50 min
Bsp.2	ii)	OK	50 min
Ref.-Bsp.8	viii) (Ref.-Bsp.)	Verarbeitung war nicht möglich	
Ref.-Bsp.5	xi) (Ref.-Bsp.)	Verarbeitung war nicht möglich	
Ref.-Bsp.9	xii) (Ref.-Bsp.)	Verarbeitung war nicht möglich	
Bsp.3	xiii)	OK	2 h
Bsp.6	xv)	OK	2 h
Bsp.7	xvii)	Wenige Risse	2 h

## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines redispergierbaren Dispersionspulvers umfassend die Schritte
- 5 (1) Mischen von mindestens
  - (i) einer wässrigen Dispersion, wobei die Dispersion Partikel enthält, wobei die Partikel mindestens ein Polymer I enthalten, wobei das Polymer I Monomer-Einheiten enthält, die aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer aufgebaut sind; und
  - 10 (ii) einer Polysäure II, die Monomer-Einheiten enthält, die aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer enthaltend eine Sulfonsäuregruppe oder ein Salz dieser Gruppe aufgebaut sind;wobei in Schritt (1) ein Zusatzstoff enthaltend eine Polyoxyalkylengruppe, vorzugsweise eine Polyoxyethylengruppe, wobei der Ethoxylierungsgrad 6 bis 50 ist, zugegen ist, wobei der Zusatzstoff
- 15 (a) der Mischung aus Schritt (1) als weitere Komponente hinzugemischt wird, oder
- (b) in einem vorangehenden Schritt durch Emulsionspolymerisation auf der Oberfläche der Partikel aufgebracht wird, oder
- (c) in einem vorangehenden Schritt als Monomer-Einheit in das Polymer I der Partikel einpolymerisiert wird;
- 20 und wobei die aus Schritt (1) resultierende Dispersion einen pH-Wert von  $< 4$  aufweist;
- (2) Trocknen der aus Schritt (1) resultierenden Dispersion, um das redispergierbare Dispersionspulver zu erhalten.
- 25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1 weiterhin umfassend den Schritt
- (3) Mischen des redispergierbaren Dispersionspulvers aus Schritt (2) mit
- (iii) einem Antiblockmittel.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die aus Schritt (1) resultierende Dispersion
- 30 vorzugsweise einen pH-Wert von  $< 3$  aufweist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Polymer I Monomer-Einheiten enthält, die aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen, Propylen, Butadien, Styrol, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylether,
- 35 Vinylester, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, und Mischungen der zuvor genannten Monomere aufgebaut sind.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Polymer I ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
- 40 (ia) Styrol-(Meth)Acrylat-Copolymeren,
- (ib) Styrol-Butadien-Copolymeren,
- (ic) (Meth)Acrylat-Copolymeren, und
- (id) Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Polysäure II Monomer-Einheiten enthält, die aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer enthaltend mindestens eine Sulfonsäuregruppe oder ein Salz davon, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-(prop-2-enoyloxy)propan-1-sulfonsäure, 2-Hydroxy-3-[(meth)acryloyloxy]propan-1-sulfonsäure, 3-Allyloxy-2-hydroxypropan-1-sulfonsäure, Styrol-3-sulfonsäure, 3-(Meth)allyloxybenzol-1-sulfonsäure,  $\alpha$ -Methylstyrolsulfonsäure,  $\alpha$ -Ethylstyrolsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, (Meth)allyloxybenzolsulfonsäure, Maleinsäure-bis-(3-sulfopropyl)ester, Maleinsäure-bis-(2-sulfoethyl)ester, Itaconsäure-bis-(3-sulfopropyl)ester, Itaconsäure-bis-(2-sulfoethyl)ester, 2-Propen-1-sulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure, 4-Vinylphenylsulfonsäure und Salze der zuvor genannten Säuren und Mischungen der zuvor genannten Monomere, und mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und Salze der zuvor genannten Säuren und Mischungen der zuvor genannten Monomere aufgebaut sind.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Polysäure II Monomer-Einheiten enthält, die aus mindestens einem allylischen Monomer enthaltend mindestens eine Sulfonsäuregruppe oder ein Salz davon, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3-Allyloxy-2-hydroxypropan-1-sulfonsäure, 3-(Meth)allyloxybenzol-1-sulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, (Meth)allyloxybenzolsulfonsäure, 2-Propen-1-sulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure und Salze der zuvor genannten Säuren und Mischungen der zuvor genannten Monomere, und optional mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und Salze der zuvor genannten Säuren und Mischungen der zuvor genannten Monomere, aufgebaut sind.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Polysäure II Monomer-Einheiten enthält, die aus den ethylenisch ungesättigten Monomeren Acrylsäure, Methacrylsäure und 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure oder den entsprechenden Salzen aufgebaut sind.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Zusatzstoff enthaltend eine Polyoxyalkylengruppe bei den Optionen (a) und (b) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus (C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkoholethoxylaten, (C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkoholethersulfonaten und (C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkoholethersulfaten, und bei Option (c) als polyoxyethylenisiertes ethylenisch ungesättigtes Monomer einpolymerisiert wird.
10. Redispergierbares Dispersionspulver erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Wässrige Dispersion erhältlich nach Schritt (1) des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 9.
12. Baustoffzusammensetzung enthaltend

- das redispergierbare Dispersionspulver gemäß Anspruch 10, und/oder
- die wässrige Dispersion gemäß Anspruch 11.

5 13. Verwendung des redispergierbaren Dispersionspulvers gemäß Anspruch 10 in einer Baustoffzusammensetzung.

14. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß Anspruch 11 zur Herstellung eines redispergierbaren Dispersionspulvers.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2018/064815**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C04B 40/00</i> (2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B  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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	DE 19718289 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 05 November 1998 (1998-11-05) page 2, line 43 - page 4, line 47 example 4	1-6,8-14 7
X A	EP 1923405 A1 (ELOTEX AG [CH]) 21 May 2008 (2008-05-21) paragraphs [0007] - [0045]	1-6,8-14 7
A	DE 19601699 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 24 July 1997 (1997-07-24) cited in the application the whole document	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>23 August 2018</b>		Date of mailing of the international search report <b>31 August 2018</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer  <b>Gattinger, Irene</b>  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2018/064815**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
DE	19718289	A1	05 November 1998	DE	19718289	A1	05 November 1998
				DE	59800277	D1	26 October 2000
				EP	0973807	A1	26 January 2000
				PL	336574	A1	03 July 2000
				US	6441082	B1	27 August 2002
				WO	9849205	A1	05 November 1998
EP	1923405	A1	21 May 2008	CN	101636418	A	27 January 2010
				EP	1923405	A1	21 May 2008
				EP	2089437	A1	19 August 2009
				JP	2010510342	A	02 April 2010
				US	2010081736	A1	01 April 2010
				WO	2008059034	A1	22 May 2008
DE	19601699	A1	24 July 1997	AT	184296	T	15 September 1999
				CN	1208427	A	17 February 1999
				CZ	9802265	A3	14 October 1998
				DE	19601699	A1	24 July 1997
				EP	0874871	A1	04 November 1998
				ES	2138441	T3	01 January 2000
				JP	3786968	B2	21 June 2006
				JP	H11503790	A	30 March 1999
				KR	100275289	B1	15 December 2000
				PL	327856	A1	04 January 1999
				TW	467939	B	11 December 2001
				US	6242512	B1	05 June 2001
				WO	9726295	A1	24 July 1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C04B40/00  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C04B

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 197 18 289 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 5. November 1998 (1998-11-05)	1-6,8-14
A	Seite 2, Zeile 43 - Seite 4, Zeile 47 Beispiel 4	7
X	EP 1 923 405 A1 (ELOTEX AG [CH]) 21. Mai 2008 (2008-05-21)	1-6,8-14
A	Absätze [0007] - [0045]	7
A	DE 196 01 699 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 24. Juli 1997 (1997-07-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-14



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

23. August 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/08/2018

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

Gattinger, Irene

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/064815

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19718289	A1	05-11-1998	DE 19718289 A1 05-11-1998
			DE 59800277 D1 26-10-2000
			EP 0973807 A1 26-01-2000
			PL 336574 A1 03-07-2000
			US 6441082 B1 27-08-2002
			WO 9849205 A1 05-11-1998
-----			
EP 1923405	A1	21-05-2008	CN 101636418 A 27-01-2010
			EP 1923405 A1 21-05-2008
			EP 2089437 A1 19-08-2009
			JP 2010510342 A 02-04-2010
			US 2010081736 A1 01-04-2010
			WO 2008059034 A1 22-05-2008
-----			
DE 19601699	A1	24-07-1997	AT 184296 T 15-09-1999
			CN 1208427 A 17-02-1999
			CZ 9802265 A3 14-10-1998
			DE 19601699 A1 24-07-1997
			EP 0874871 A1 04-11-1998
			ES 2138441 T3 01-01-2000
			JP 3786968 B2 21-06-2006
			JP H11503790 A 30-03-1999
			KR 100275289 B1 15-12-2000
			PL 327856 A1 04-01-1999
			TW 467939 B 11-12-2001
			US 6242512 B1 05-06-2001
			WO 9726295 A1 24-07-1997
-----			