



(19)

REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 410 669 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1603/2001 (51) Int. Cl.⁷: **C09D 5/00**
(22) Anmeldetag: 11.10.2001 C08J 3/00
(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.2002
(45) Ausgabetag: 25.06.2003

(73) Patentinhaber:
BCD ROHSTOFFE F. BAUCHEMIE
HANDELSGESMBH
A-3400 KLOSTERNEUBURG,
NIEDERÖSTERREICH (AT).
(72) Erfinder:
MAYER GERALD ING.
WIEN (AT).
AXMANN HEINZ DR.
KLOSTERNEUBURG, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) **SPRÜHGETROCKNETE DISPERSIONEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND DEREN ANWENDUNG**

AT 410 669 B

(57) Redispergierbare sprühgetrocknete Dispersionen auf der Basis von Emulsionspolymerisaten von Vinylacetat, Styrol, Acrylsäureestern und deren Copolymeren mit einem Überzug aus einem amphoteren Polymer, das ist ein Makrozwitterion, zeichnen sich dadurch aus, daß sie ein mit langkettigen Alkoholen veretheretes N-methylolgruppenhaltiges Comonomer im Emulsionspolymerisat als Kern und ein carboxyliertes und/oder sulfoniertes Sojaprotein als Überzug umfassen. Diese sprühgetrockneten Dispersionen eignen sich zur Herstellung von Trockenmischungen für Anstrich- und Beschichtungsmassen sowie, insbesondere in Kombination mit hydraulisch abbindenden Massen, zur Herstellung hochflexibler, dehnbarer, rißüberbrückender Beschichtungen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf sprühgetrocknete Dispersionen, die auch als redispersierbare Trockendispersionen bezeichnet werden. Darunter versteht man pulverförmige, redispersierbare Bindemittel, die sich durch einfaches Einrühren in Wasser in eine gebrauchsfähige Form überführen lassen. In der österreichischen Patentschrift AT 403 914 B werden redispersierbare sprühgetrocknete Dispersionen beschrieben, die als Coatingmittel einen Überzug aus einem amphoteren Polymer aufweisen. Amphotere Polymere sind Makrozwitterionen, die bei dem Sprühtrocknungsprozeß sowohl positive als auch negative Ladungen in einem Makromolekül enthalten. Der Kern des sprühgetrockneten Pulvers, der nach dem Verfahren des AT-Patentes gecoatet wird, besteht aus einem Emulsionspolymerisat auf Basis Vinylacetat, Styrol, Acrylsäureester und deren Copolymeren.

Das bekannte Verfahren ermöglicht die Überführung von Polymeren mit niedriger Glasumwandlungstemperatur in einen klebfreien Zustand mit nur geringen Mengen an Überzugs- oder Coatingmittel. Bei einer Kombination dieser sprühgetrockneten Dispersionen mit Zement können hochflexible, rißüberbrückende Beschichtungen ausgebildet werden.

In der Praxis zeigt sich allerdings, daß die zum Redispersieren der sprühgetrockneten Dispersionen erforderliche Zeit für eine dem Anwender gewohnte Arbeitspraxis zu lange erscheint. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß das Coatingmittel des sprühgetrockneten Dispersionspulvers in wäßrigem Medium zu rasch anquillt. Als Coatingmittel werden in der AT-Patentschrift amphotere Polymere mit einer mindestens über Zimmertemperatur liegenden Glasumwandlungstemperatur genannt. Unter amphoteren Polymeren werden darin Polymere verstanden, die in Form eines Makrozwitterions vorliegen und in der gleichen Kette sowohl positive als auch negative Ladungen aufweisen. Der isoelektrische Punkt ist dann erreicht, wenn die positiven und negativen Ladungen in einem solchen Makrozwitterion gleich groß sind. Vorzugsweise soll die Glasumwandlungstemperatur im Bereich von 50°C bis über 130°C liegen. Als amphotere Polymere mit hoher Glasumwandlungstemperatur kommen synthetische Polymere wie auch natürliche Polymere in Betracht, wobei als natürliche Polymere Polysaccharide, vorzugsweise Stärken, und Proteine, insbesondere Casein, Weizenprotein bzw. ein Natriumsalz hiervon zum Einsatz gelangen.

Die vorliegende Erfindung stellt sich zur Aufgabe, neue sprühgetrocknete Dispersionen und ein Verfahren zu deren Herstellung anzugeben, wobei sich die sprühgetrockneten Dispersionen durch eine nochmals verbesserte Redispersierbarkeit auszeichnen.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Überzugsbildung in der Nähe oder am isoelektrischen Punkt des Coatingmittels erfolgt (+/- 3 bis +/- 1) und daß das gecoatete Polymer funktionelle Gruppen enthält, die im alkalischen Bereich, wie er beispielsweise in Zementabmischungen vorliegt, ein Abstoßungspotential zu dem Coatingmittel ergeben, und zwar auf Grund des Vorhandenseins gleicher Ladungen. Beispielsweise kann das Polymer Carboxylgruppen enthalten und das Coatingmittel Aminogruppen, die im sauren Bereich positiv geladen sind, sowie Carboxylgruppen, die so wie jene des Polymers im sauren Bereich schwach dissoziiert sind, das heißt nur gering negativ geladen sind. Im alkalischen Bereich liegen die Aminogruppen dann, sofern sie nicht quaternisiert sind, das heißt wenn es sich um primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen handelt, im ungeladenen Zustand vor, wogegen die negativ geladenen Carboxylgruppen vorwiegend im dissoziierten Zustand vorliegen. Daraus ergibt sich ein Abstoßungspotential und dadurch eine verbesserte Redispersierbarkeit.

Überraschenderweise konnte gefunden werden, daß durch gezieltes Modifizieren des Polymeren mit langkettigen Alkoholen, die als Abstandhalter und/oder als Hydrophobierungsmittel dienen, die Redispersierbarkeit beim Abmischen mit zementären Zusammensetzungen verbessert werden konnte.

Die Modifikation des Emulsionspolymerisats auf der Basis Vinylacetat, Styrol, Acrylsäureester und deren Copolymeren kann beispielsweise durch den Einbau von N-methylolfunktionellen Monomeren als zusätzlicher Monomerbaustein erfolgen. In einem zweiten Schritt werden die N-Methylolgruppen mit langkettigen Alkoholen (beispielsweise Tridecylalkohol, Laurylalkohol, C₁₂-C₃₀) verethert. Diese modifizierten Polymere ergeben neben der verbesserten Redispersierbarkeit auch eine weiter verbesserte Wasserfestigkeit der mit ihnen hergestellten Beschichtungen.

Der Auswahl des amphoteren Überzugsmittels kommt besondere Bedeutung zu. Es soll in der oben beschriebenen Weise als Coatingmittel wirksam sein und darüber hinaus in der Endformulierung weitgehend unlöslich sein bzw. einen geringen Quellungsgrad in Wasser aufweisen. Dies

kann durch Ausbildung unlöslicher Salze mit Carboxylgruppen des amphoteren Überzugsmittels erreicht werden.

In diesem Zusammenhang hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, als amphoterer Überzugsmittel ein derivatisiertes Sojaprotein zu verwenden, das gegenüber dem natürlichen Sojaprotein durch einen erhöhten Gehalt an Carboxylgruppen und/oder Sulfonsäuregruppen charakterisiert ist. Ein erfindungsgemäß bevorzugt eingesetztes carboxyliertes Sojaprotein hat einen isoelektrischen Punkt bei ca. 3,8. Zum Vergleich sei angeführt, daß Casein einen isoelektrischen Punkt bei ca. 4,5 aufweist.

Im Sprühtrocknungsvorgang kann das carboxylierte Sojaprotein in einem Ausmaß von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Festkörper des eingesetzten Emulsionspolymers mit niedriger Glasumwandlungstemperatur, angewendet werden.

Zur Gewinnung der erfindungsgemäßen redispergierbaren Trockendispersionen wird die aus der Emulsionspolymerisation erhaltene Dispersion mit einer Lösung des carboxylierten Sojaproteins versetzt und in einem Sprühturm in an sich bekannter Weise zu einem feinteiligem Pulver sprühgetrocknet.

Die Wasseraufnahme von fertigen, zementhaltigen Beschichtungen kann in an sich bekannter Weise durch Zusatz von vernetzenden Substanzen, wie z.B. Metallsalzen, beispielsweise Zirkonium- oder Zinksalzen, zu den sprühgetrockneten Pulvern modifiziert werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung weiter erläutern, ohne ihn jedoch einzuschränken.

BEISPIEL 1: Herstellung des Emulsionspolymerisats, Zusatz des carboxylierten Sojaproteins und Sprühtrocknung zur Trockendispersion

a) Herstellung des Emulsionspolymers

Es wurde ein carboxylgruppenhaltiges und N-methylolfunktionelles Polymer nach bekannten Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt, wobei die Glasübergangstemperatur des Polymers etwa -25°C betrug. Dies wurde durch geeignete Auswahl der Monomere erreicht. Als Monomermischung kam in diesem Beispiel folgende Zusammensetzung zum Einsatz: Styrol 31 Gew. %, 2-Ethylhexylacrylat 66,5 Gew. %, N-Methylolacrylamid 0,5 Gew. %, sowie Acrylsäure 1 Gew. %.

Dabei kam als Emulgator ein Gemisch von anionischen und nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen zum Einsatz, wobei die anionischen Emulgatoren auf ethoxylierten Fettalkoholsulfaten und die nichtionogenen Emulgatoren auf ethoxylierten Fettalkoholen basierten. Die eingesetzte Menge des Gemisches betrug 3 Teile fester Emulgator auf 100 Teile der Monomermischung.

Wesentlich bei der Reaktionsführung ist, daß ein frühzeitiges Reagieren der N-Methylolgruppen vermieden wurde, und zwar durch gezieltes Einstellen des pH-Wertes und der Reaktionstemperatur. Der pH-Wert wurde demzufolge zwischen 4,5 und 5 gehalten, die Reaktionstemperatur wurde unter Ausnutzung eines geeigneten Redoxsystems auf 60-65°C gehalten. Der Puffer in diesem Beispiel war Natriumbicarbonat, kombiniert mit Diammoniumhydrogenphosphat; das Redoxsystem war eine Kombination von Kaliumperoxodisulfat mit dem Reduktionsmittel Natriummetabisulfit.

Um die Temperaturbelastung des N-Methylolacrylamids gering zu halten, wurde das Monomer als letzte Monomerkomponente zugegeben. Die gesamte Reaktionszeit betrug 4 Stunden für die Polymerisation sowie anschließend 2 Stunden für die Nachreaktion.

b) Hydrophobierung des Polymers

Die erfindungsgemäße Hydrophobierung wurde im Anschluß an das Polymerisationsverfahren durchgeführt. Dabei wurden die N-Methylolgruppen mit dem langkettigen Alkohol Isotridecanol bei 60-65°C während ca. 30 Minuten umgesetzt. Als ebenfalls geeignete Alkohole erwiesen sich unter anderem Laurylalkohol und Stearylalkohol.

c) Coatingverfahren

Das eingesetzte Sojaproteinat hatte einen folgenden typischen Gehalt an funktionellen Gruppen:

Amine (prim, sek, tert.)	116 Mol / 100 kg
Carboxyl (-COOH)	130 Mol / 100 kg
Hydroxyl (-OH)	56 Mol / 100 kg
Hydroxyphenyl	23 Mol / 100 kg

Sulfhydryl (-SH)

6 Mol / 100 kg

Das eingesetzte Proteinat hatte aufgrund seiner spezifischen Zusammensetzung der Aminosäurenbausteine einen isoelektrischen Punkt zwischen pH 3,0 und 4,0.

Obiges Sojaproteinat wurde in Form des Aramoniumsalzes eingesetzt, wobei der pH-Wert vor der Verwendung mit Natronlauge auf 9,5 eingestellt wurde.

243g einer 10 %igen Ammoniumsojaproteinatlösung wurden hergestellt und in diese wurden unter starkem Rühren 717g der auf 34 Gew.% verdünnten hydrophobierten Emulsionspolymer-Dispersion eingebracht. Dieses entspricht einem Verhältnis von 10 Gew. Teilen Polymer zu 1 Gew. Teil Sojaproteinat.

Die fertige Mischung wurde noch eine halbe Stunde weiter gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Im Anschluß wurde der pH-Wert der Mischung langsam unter Rühren mit 24g 5%iger Schwefelsäure auf 4,5 abgesenkt, wodurch die Nähe des isoelektrischen Punktes erreicht wurde. Diese Lösung wurde dann sprühgetrocknet.

d) Sprühtrocknung

Die nach Beispiel 1 a-c hergestellte Sprühlösung wurde nach bekannten Verfahren einer Sprühtrocknung unterworfen, wobei das Rotationsverfahren angewendet wurde, aber auch das Düsenverfahren geeignet ist. Als Trägermaterial wurde ein Talkumpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 1,2 µm eingesetzt. Als Trägermaterial ebenfalls geeignet erwiesen sich feinteilige anorganische, nichtreaktive, vorzugsweise hydrophobierte Materialien wie Magnesiumcarbonat, Quarzmehl, Polykieselsäuren, Bariumsulfat etc., wobei es vorteilhaft ist, wenn durch die chemische Beschaffenheit des Trägermaterials der pH-Wert der Sprühflotte nicht erhöht wird. Dies gewährleistet die erfindungsgemäße Nähe der Sprühflotte zum isoelektrischen Punkt.

Es wurde ein gut rieselfähiges Pulver erhalten (PULVER 1).

BEISPIEL 2

Wie Beispiel 1; als Coatingmittel wurde hingegen ein Natriumcaseinat verwendet. Der isoelektrische Punkt von Casein liegt bei ca. 4,5. Es wurde ein pH-Wert von ca. 5 eingestellt, das Verhältnis Polymer zu Caseinat war 91,8 Gew. Teile Polymer zu 8,2 Gew. Teilen Caseinat.

Es wurde ein gut rieselfähiges Pulver erhalten (PULVER 2).

BEISPIEL 3

Wie Beispiel 1; als Coatingmittel wurde hingegen ein Weizenproteinat verwendet. Der isoelektrische Punkt des Weizenproteinates lag bei ca. 4,5. Es wurde ein pH-Wert von ca. 5 eingestellt, das Verhältnis Polymer zu Proteinat war 85 Gew. Teile Polymer zu 15 Gew. Teilen Proteinat.

Es wurde ein gut rieselfähiges Pulver erhalten (PULVER 3).

BEISPIEL 4

Wie Beispiel 1, jedoch wurde die Sprühtrocknung bei einem pH-Wert der Sprühflotte von 7,0 durchgeführt.

Es wurde ein gut rieselfähiges Pulver erhalten (PULVER 4).

BEISPIEL 5

Wie Beispiel 2, jedoch wurde die Sprühtrocknung bei einem pH-Wert der Sprühflotte von 8,5 durchgeführt.

Es wurde ein gut rieselfähiges Pulver erhalten (PULVER 5).

BEISPIEL 6

Wie Beispiel 3, jedoch wurde die Sprühtrocknung bei einem pH-Wert der Sprühflotte von 8,5 durchgeführt.

Es wurde ein gut rieselfähiges Pulver erhalten (PULVER 6).

BEISPIEL 7

Mit den Polymerpulvern nach den Beispielen 1-6 wurden Standardmörtelmischungen nach folgender Rezeptur bereit und mit Wasser auf jeweils gleiche Verarbeitungviskosität von 50.000 mPas eingestellt (Brookfield RVT, Spindel 7/20 rpm, max. Viskosität während der Rotation). Die notwendige Wassermenge wird als Wasserbedarf bezeichnet. Weiters wurde die Zeit bestimmt, die benötigt wurde, um aus der zunächst krümeligen Konsistenz eine homogene flüssige Mischung zu erhalten. Diese Zeit wird als Redispergerzeit bezeichnet.

130 g Quarzsand 0,1-0,3 mm

70 g Weißzement PZ 42,5
 40 g Polymerpulver
 1 g Betonverflüssiger

5 Die erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Pulver aus Beispiel	Wasserbedarf	Redispergierzeit
1	33 g	30 Sekunden
2	54 g	90 Sekunden
3	50 g	70 Sekunden
4	40 g	60 Sekunden
5	80 g	120 Sekunden
6	70 g	100 Sekunden

15

BEISPIEL 8

Es wurden die gleichen Polymerpulver von den Beispielen 1- 6 wie folgt auf Ihre Blockungsneigung geprüft:

100g Pulver wurden mit 7g Glimmer der Handelsbezeichnung Plastorit 0000 gemischt.

20 50 g der Mischung wurden in einen Hohlzylinder mit einem Innendurchmesser von 5 cm gebracht und mit einem Stahlzylinder mit einem Durchmesser von 4,9 cm und einem Gewicht von 2 kg belastet. Diese Belastung entspricht einem Druck von 330 g/cm². Nach einer Zeit von einer Woche wurde das Gewicht entfernt und die Blockungsneigung der Pulver nach folgenden Kriterien beurteilt:

- 25 1: rieselfähig
 2: anfänglich nicht rieselfähig, zerfällt aber in rieselfähiges Pulver bei mechanischer Beanspruchung (Zerdrücken)
 3: nicht rieselfähig, auch nicht nach mechanischer Beanspruchung (Blockbildung)

30

Pulver aus Beispiel	Bewertung der Blockungsneigung
1	1
2	2-3
3	2
4	3
5	3
6	3

35

BEISPIEL 9

40 Aus den Mörtelmischungen aus Beispiel 7 wurden 2-3 mm starke Probekörper gefertigt. Nach einer Trocknungszeit von 21 Tagen bei Raumtemperatur wurden die Probekörper einem Zug/Dehnversuch unterworfen, sowie die Wasseraufnahme bei einer Immersion in Wasser von 7 Tagen bei Raumtemperatur bestimmt.

45

Probekörper aus Pulver von Beispiel	Zugfestigkeit N/mm ²	Zugdehnung %	Wasseraufnahme Gew. %
1	0,6	60	19
2	0,55	57	22
3	0,5	61	24
4	0,6	60	19
5	0,3	30	30
6	0,4	40	28

55

BEISPIEL 10

Das Pulver aus Beispiel 1 wurde mit 0,2 Gewichtsprozent Kaliumzirkoncarbonatpulver gemischt und dann wie in Beispiel 9 geprüft.

Zugfestigkeit N/mm ²	Zugdehnung %	Wasseraufnahme Gew. %
0,64	55	15

Wie die obigen Beispiele zeigen, ergibt das erfindungsgemäße Polymerpulver eine wesentlich bessere Redispersierzeit, geringeren Wasserbedarf, geringere Wasseraufnahme des zementären Polymerfilms sowie bessere mechanische Werte im Zug/Dehnungsversuch.

Damit ist es möglich, einkomponentige pulverförmige Zement-Sandmischungen herzustellen, die sich unter anderem aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften insbesondere der hohen Reißdehnung, für Abdichtungssysteme hinter Fliesen sowie für rißüberbrückende Betonsanierungssysteme eignen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Redispersierbare sprühgetrocknete Dispersionen auf der Basis von Emulsionspolymerisaten von Vinylacetat, Styrol, Acrylsäureestern und deren Copolymeren mit einem Überzug aus einem amphoteren Polymer, das ist ein Makrozwitterion, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein mit langkettigen Alkoholen veretherter N-methylolgruppenhaltiges Comonomer im Emulsionspolymerisat als Kern und ein carboxyliertes und/oder sulfoniertes Sojaprotein als Überzug umfassen.
2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Emulsionspolymerisat N-Methylolacrylamid als Comonomer vorliegt.
3. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das N-Methylolacrylamid mit einem C₁₂-C₃₀-Alkohol verethert ist.
4. Dispersion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das N-Methylolacrylamid mit einem Tridecylalkohol verethert ist.
5. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel einen Carboxylgruppen- und/oder Sulfonsäuregruppengehalt von 30 bis 300 Mol Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen/100 kg aufweist.
6. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylierte und/oder sulfonierete Sojaprotein einen isoelektrischen Punkt von 2 bis 6, vorzugsweise 3 bis 5 aufweist.
7. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylierte und/oder sulfonierete Sojaprotein in wasserlöslicher Form, beispielsweise als Aminoniumsalz oder als Natriumsalz, vorliegt.
8. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel aus carboxyliertem und/oder sulfoniertem Sojaprotein in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Festkörper des eingesetzten Emulsionspolymerisats, vorliegt.
9. Verfahren und Herstellung von redispersierbaren sprühgetrockneten Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der Emulsionspolymerisation erhaltene Copolymerisatdispersion mit einer Lösung des carboxylierten und/oder sulfonierten Sojaproteins versetzt wird, der pH-Wert der Mischung auf oder in die Nähe des isoelektrischen Punktes gebracht wird und die Mischung zu einem freifließenden, staubarmen Pulver sprühgetrocknet wird.
10. Verwendung der redispersierbaren sprühgetrockneten Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Trockenmischungen für Anstrich- und Beschichtungsmassen sowie, insbesondere in Kombination mit hydraulisch abbindenden Massen, zur Herstellung hochflexibler, dehnbarer, rißüberbrückender Beschichtungen.

AT 410 669 B

KEINE ZEICHNUNG

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55