

**Verfahren zur Herstellung von
in Wasser redispergierbaren Polymerpulvern**

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Polymeri-
5 saten von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von in
Wasser redispergierbaren Pulvern, die so erhältlichen in Was-
ser redispergierbaren Polymerpulver sowie deren Verwendung
beispielsweise in Klebemitteln oder Beschichtungsmitteln, ins-
besondere in Farben, oder zur Herstellung von textilen Flä-
10 chengebilden, oder vorzugsweise als (Co)Bindemittel für Bauk-
leber, wie Fliesenkleber oder Vollwärmeschutzkleber oder ande-
re Trockenmörtelanwendungen.

Polymerisate in Form von in Wasser redispergierbaren Pulvern
15 (Polymerpulver) bezeichnen bekanntermaßen Pulverzusammen-
setzungen, welche durch Trocknen der entsprechenden wässrigen
Polymerdispersionen in Gegenwart von Trocknungshilfsmitteln
zugänglich werden. Auf Grund dieses Herstellungsprozesses wird
das feinteilige Polymerharz der Dispersion üblicherweise mit
20 polymeren Trocknungshilfsmitteln umhüllt. Bei der Trocknung
wirkt das Trocknungshilfsmittel wie ein Mantel, welcher das
irreversible Zusammenkleben der Teilchen verhindert. Beim
Redispergieren der Polymerpulver in Wasser löst sich das
Trocknungshilfsmittel, und es bildet sich eine wässrige Redis-
25 persion, in der möglichst wieder die ursprünglichen Polymer-
teilchen (Primärpolymerpartikel) vorliegen (Schulze J. in TIZ,
No. 9, 1985).

Etablierte Trocknungshilfsmittel sind beispielsweise Polyvi-
30 nylalkohole, Polyvinylacetale oder ionische sowie nicht-io-
nische Polymere von beispielsweise Vinylpyrrolidon, (Meth)-
Acrylamiden oder Acrylsäure sowie Polysaccharide(derivate) und
Proteine. So beschreibt beispielsweise EP632096 den Einsatz
von Polyvinylalkoholen als Trocknungshilfsmittel für die Her-
35 stellung von Polymerpulvern. Die EP770640 empfiehlt hierfür
Polyelektrolyte. Die EP78449 und EP407889 nennen Naphthalin-
sulfonsäure- beziehungsweise Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-
Kondensationsprodukte. Die EP134451 lehrt Stärke beziehungs-

weise Proteine. Solche Trocknungshilfsmittel führen zwar zu einer guten Stabilisierung und Blockstabilität der Polymerpulver und ergeben nach Redispergierung stabile wässrige Dispersionen. Der Nachteil gängiger Trocknungshilfsmittel ist jedoch, dass das Redispergieren solcher Polymerpulver durch eine niedrige Aufschluss-Kinetik gekennzeichnet und dementsprechend zeitaufwändig ist. Nachteilig ist auch, dass solche gängigen, polymer-basierten Trocknungshilfsmittel zu Redispergierungen mit relativ hoher Viskosität führen und bei Einsatz in Anwendungsformulierungen auch deren Viskosität steigern. Höherviskose Anwendungsformulierungen sind aber schwergängiger und damit schwerer zu verarbeiten und können den Einsatz von Verflüssigern oder größeren Lösungsmittelanteilen erforderlich machen, was in die Formulierung eingreift und die Formulierung aufwändiger, teurer und oft weniger performant macht.

Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe, Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von in Wasser redispergierbaren Pulvern bereitzustellen, die sich in Wasser rascher redispergieren lassen und/oder wässrige Redispergierungen oder Anwendungsformulierungen mit niedrigerer Viskosität ergeben.

Die Aufgabe wurde überraschenderweise mit Trocknungshilfsmitteln gelöst, die zu ≥ 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trocknungshilfsmittel, an Salzen von organischen Verbindungen umfassen, die 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten.

Die WO2004/092094 beschreibt Polymerpulver mit herkömmlichen Trocknungshilfsmitteln, auch Verdüsungshilfe genannt, denen zu einem beliebigen Zeitpunkt (Erd)alkalisalze von (an)organischen Säuren als Abbindebeschleuniger für hydraulisch abbindende Systeme zugesetzt werden können.

Ein Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von in Wasser redispergierbaren Pulvern (Polymerpulver), indem wässrige Dispersionen von Polymerisaten von ethylenisch

ungesättigten Monomeren mit einem oder mehreren Trocknungshilfsmitteln versetzt und anschließend getrocknet werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknungshilfsmittel zu ≥ 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trocknungshilfsmittel, an einem oder mehreren Salzen von organischen Verbindungen, die 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten, umfassen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von in Wasser redispersgierbaren Pulvern erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die Trocknungshilfsmittel werden den wässrigen Polymerdispersionen zugesetzt, das heißt nach ihrer Herstellung mittels Polymerisation. Dies hat allgemein zur Folge, dass die Trocknungshilfsmittel nicht in die Polymerpartikel eingebaut sind – im Gegensatz zu etwaigen bei der Polymerisation zur Stabilisierung des Polymerisationsansatzes eingesetzten Emulgatoren, Schutzkolloiden oder sonstigen Stabilisierungsmitteln. Auch sonstige Hilfsmittel oder Additive für die Polymerisation, wie Initiatoren, werden im Zuge der Polymerisation entweder über kovalente Bindungen direkt an die Polymerketten angebunden oder in die Polymerpartikel eingebaut oder von den Polymeren eingekapselt. Im Gegensatz dazu umhüllen die Trocknungshilfsmittel in Folge ihrer Zugabe nach der Polymerisation generell die einzelnen Polymerpartikel. Nach Trocknung der wässrigen Polymerdispersionen werden die Polymerisat-Primärteilchen allgemein von einer Trocknungshilfsmittel-Hülle umhüllt, so dass die einzelnen Polymerprimärteilchen voneinander isoliert sind und somit nicht irreversibel agglomerieren, verblocken oder verbacken. Nach Redispersgieren der Polymerpulver in Wasser werden die Polymerprimärteilchen generell wieder freigesetzt.

Die Salze von organischen Verbindungen, die 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten, werden im Folgenden auch abgekürzt als organische Salze bezeichnet.

Die organischen Salze enthalten vorzugsweise 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 5, am meisten bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatome und am allermeisten bevorzugt 1 Kohlenstoffatom.

- 5 Die organischen Salze haben Molekulargewichte von vorzugsweise ≤ 1000 g/mol, besonders bevorzugt ≤ 200 g/mol und am meisten bevorzugt ≤ 100 g/mol.

- Die organischen Verbindungen der Salze tragen vorzugsweise eine oder mehrere funktionelle Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Sulfinsäure-, Schwefelsäure-, Ammonium-, Amin-, Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Phosphinsäure-Gruppen. Bevorzugt sind Carbonsäure- und Sulfonsäure-Gruppen. Besonders bevorzugt sind Carbonsäure-
15 Gruppen.

- Bevorzugt tragen die organischen Salze 1 bis 5 funktionelle Gruppen, insbesondere mindestens zwei Carbonsäuregruppen oder mindestens eine Carbonsäure- und mindestens eine Hydroxy-
20 Gruppe. Besonders bevorzugt tragen die organischen Salze nur eine funktionelle Gruppe.

- Die organischen Salze sind vorzugsweise gesättigt und tragen besonders bevorzugt keine ethylenisch ungesättigte Gruppe.
25 Vorzugsweise sind die organischen Salze aliphatisch.

- Die organischen Verbindungen der Salze liegen vorzugsweise in Form von Kationen und besonders bevorzugt in Form von Anionen vor.
30

- Die organischen Verbindungen der Salze haben als Gegenionen vorzugsweise Erdalkalimetall-, Alkalimetall- oder Ammonium-Ionen. Bevorzugt sind Alkalimetall-Ionen. Bevorzugte Alkalimetall-Ionen sind Lithium-, Kalium- und insbesondere Natrium-Ionen. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die organischen Salze nicht in Form von Lithiumsalzen vor.
35

Beispiele für organische Salze sind Monocarboxylate, wie Formiate, Acetate, Propanat oder Butyrate; Hydroxy-Carboxylate, wie Hydroxy-Propanate, Hydroxy-Butyrate, Glycolate, Lactate oder Glycerate; Oxo-Carboxylate, wie Glyoxylate, Oxobutanate oder Acetoacetate; Dicarboxylate, wie Oxalate, Malonate, Methylmalonate, Pyruvate, Succinate, Oxaloacetate, Malate oder Tartrate; oder ethylenisch ungesättigte Carboxylate, wie Acrylate, Fumarate, Maleinate oder Crotonate, insbesondere deren Alkalisalze, vorzugsweise deren Natriumsalze. Bevorzugte organische Salze sind Formiate, Acetate, Glyoxylate, Glycolate, Propanate, insbesondere deren Alkalisalze, vorzugsweise deren Natriumsalze. Am meisten bevorzugte organische Salze sind Natriumformiate.

Die Trocknungshilfsmittel umfassen vorzugsweise zu ≥ 70 Gew.-%, mehr bevorzugt ≥ 80 Gew.-%, noch mehr bevorzugt ≥ 90 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 95 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt ≥ 98 Gew.-% an einem oder mehreren organischen Salzen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trocknungshilfsmittel. Am meisten bevorzugt werden als Trocknungshilfsmittel ausschließlich organische Salze eingesetzt.

Neben den organischen Salzen können gegebenenfalls ein oder mehrere Schutzkolloide als Trocknungshilfsmittel eingesetzt werden. Beispiele für solche Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole; Polyvinylpyrrolidone; Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; Proteine wie Kasein oder Kaseinat, Sojaprotein, Gelatine; Ligninsulfonate; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)acrylaten mit carboxylfunktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere. Bevorzugt sind hierbei Polyvinylalkohole.

Die Trocknungshilfsmittel umfassen vorzugsweise zu ≤ 40 Gew.-%, mehr bevorzugt ≤ 20 Gew.-%, noch mehr bevorzugt ≤ 10 Gew.-% und besonders bevorzugt ≤ 5 Gew.-% an Schutzkolloiden, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trocknungshilfsmittel.

- 5 Am meisten bevorzugt werden als Trocknungshilfsmittel keine Schutzkolloide eingesetzt.

- Das Gewichtsverhältnis der organischen Salze zu den als Trocknungshilfsmittel eingesetzten Schutzkolloiden ist vorzugsweise
10 ≥ 2 , mehr bevorzugt ≥ 5 , noch mehr bevorzugt ≥ 10 Gew.-% und besonders bevorzugt ≥ 30 .

- Vorzugsweise werden 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% und am meisten bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% an organischen Salzen als Trocknungshilfsmittel eingesetzt, bezogen
15 auf das Trockengewicht der Polymerdispersion oder das Gesamtgewicht der Polymerpulver.

- Die Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren basieren
20 beispielsweise auf einem oder mehreren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe umfassend Vinylester, (Meth)acrylsäureester, Vinylaromaten, Olefine, 1,3-Diene und Vinylhalogenide.

- Geeignete Vinylester sind beispielsweise solche von Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugt werden Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9R oder VeoVa10R (Handelsnamen der Firma Resolu-
25 tion). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.
30

- Geeignete Monomere aus der Gruppe Acrylsäureester oder Methacrylsäureester sind beispielsweise Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte
35 Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexyl-

acrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

- 5 Als Vinylaromaten bevorzugt sind Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol. Bevorzugtes Vinylhalogenid ist Vinylchlorid. Die bevorzugten Olefine sind Ethylen und Propylen, und die bevorzugten Diene sind 1,3-Butadien und Isopren.
- 10 Gegebenenfalls können noch 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure;
- 15 ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid; ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure. Weitere
- 20 Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Diallylphthalat, Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise
- 25 Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats. Geeignet
- 30 sind auch epoxidfunktionelle Comonomere wie Glycidylmethacrylat und Glycidylacrylat. Weitere Beispiele sind siliciumfunktionelle Comonomere, wie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise
- 35 Ethoxy- und Ethoxypropylenglykolether-Reste enthalten sein können. Genannt seien auch Monomere mit Hydroxy- oder CO-Gruppen, beispielsweise Methacrylsäure- und Acrylsäurehydroxyalkylester wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxy-

butylacrylat oder -methacrylat sowie Verbindungen wie Di-acetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat oder -methacrylat.

- 5 Bevorzugt werden Mischpolymerisate von Vinylacetat mit 1 bis 50 Gew.-% Ethylen; Mischpolymerisate von Vinylacetat mit 1 bis 50 Gew.-% Ethylen und 1 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren Comonomeren aus der Gruppe Vinylester mit 1 bis 12 C-Atomen im Carbonsäurerest wie Vinylpropionat, Vinyllaurat,
10 Vinylester von alpha-verzweigten Carbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen wie VeoVa9, VeoVa10, VeoVa11; Mischpolymerisate von Vinylacetat, 1 bis 50 Gew.-% Ethylen und vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-% (Meth)Acrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, insbesondere n-Butyl-
15 acrylat oder 2-Ethylhexylacrylat; und Mischpolymerisate mit 30 bis 75 Gew.-% Vinylacetat, 1 bis 30 Gew.-% Vinyllaurat oder Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 9 bis 11 C-Atomen, sowie 1 bis 30 Gew.-% (Meth)Acrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen,
20 insbesondere n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen enthalten; Mischpolymerisate mit Vinylacetat, 1 bis 50 Gew.-% Ethylen und 1 bis 60 Gew.-% Vinylchlorid; wobei die Polymerisate noch die genannten Hilfsmonomere in den genannten Mengen enthalten können, und sich
25 die Angaben in Gew.-% auf jeweils 100 Gew.-% aufaddieren.

- Bevorzugt werden auch (Meth)acrylsäureester-Polymerisate, wie Mischpolymerisate von n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat oder Copolymerisate von Methylmethacrylat mit n-Butylacrylat
30 und/oder 2-Ethylhexylacrylat; Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisate mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat; Vinylacetat-Acrylsäureester-Copolymerisate mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und gegebenenfalls Ethylen; Styrol-1,3-Butadien-Copolymerisate; wobei die Polymerisate noch die genannten
- 35

Hilfsmonomere in den genannten Mengen enthalten können, und sich die Angaben in Gew.-% auf jeweils 100 Gew.-% aufaddieren.

Am meisten bevorzugt werden Mischpolymerisate mit Vinylacetat und 5 bis 50 Gew.-% Ethylen; oder Mischpolymerisate mit Vinylacetat, 1 bis 50 Gew.-% Ethylen und 1 bis 50 Gew.-% von einem Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen; oder Mischpolymerisate mit 30 bis 75 Gew.-% Vinylacetat, 1 bis 30 Gew.-% Vinyllaurat oder Vinylester einer α -verzweigten Carbonsäure mit 9 bis 11 C-Atomen, sowie 1 bis 30 Gew.-% (Meth)Acrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, welche noch 1 bis 40 Gew.-% Ethylen enthalten; oder Mischpolymerisate mit Vinylacetat, 5 bis 50 Gew.-% Ethylen und 1 bis 60 Gew.-% Vinylchlorid.

Die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere erfolgt dabei so, dass eine Glasübergangstemperatur T_g von -25°C bis $+35^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise -10°C bis $+25^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt -10°C bis $+20^{\circ}\text{C}$ resultiert. Die Glasübergangstemperatur T_g der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die T_g kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht, und T_{gn} die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n ist. T_g -Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

Die Polymere sind vorzugsweise mittels Emulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren in wässrigem Medium erhältlich. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der Polymerisate nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren.

Die Polymerisationstemperatur ist vorzugsweise zwischen 40°C und 100°C, besonders bevorzugt zwischen 60°C und 90°C. Bei der Copolymerisation von gasförmigen Comonomeren wie Ethylen, 1,3-Butadien oder Vinylchlorid kann auch unter Druck, im Allgemeinen zwischen 5 bar und 100 bar, gearbeitet werden.

Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den für die Emulsionspolymerisation bzw. Suspensionspolymerisation gebräuchlichen wasserlöslichen bzw. monomerlöslichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen. Beispiele für wasserlösliche Initiatoren sind die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, Wasserstoffperoxid, t-Butylperoxid, t-Butylhydroperoxid, Kaliumperoxodiphosphat, tert.-Butylperoxopivalat, Cumolhydroperoxid, Isopropylbenzolmonohydroperoxid, Azobisisobutyronitril. Beispiele für monomerlösliche Initiatoren sind Dicetylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dibenzoylperoxid. Die genannten Initiatoren werden im Allgemeinen in einer Menge von 0,001 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,002 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt.

Als Redox-Initiatoren verwendet man Kombinationen aus den genannten Initiatoren und Reduktionsmitteln. Geeignete Reduktionsmittel sind die Sulfite und Bisulfite der Alkalimetalle und von Ammonium, beispielsweise Natriumsulfit, die Derivate der Sulfoxylsäure wie Zink- oder Alkaliformaldehydsulfoxylate, beispielsweise Natriumhydroxymethansulfinat, und Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt im Allgemeinen 0,001 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,002 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

Zur Steuerung des Molekulargewichts können während der Polymerisation regelnde Substanzen eingesetzt werden. Falls Regler eingesetzt werden, werden diese üblicherweise in Mengen zwischen 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, eingesetzt und separat oder auch vorgemischt mit Reaktionskomponenten dosiert. Beispiele solcher Substanzen sind n-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan, Mercaptopro-

pionsäure, Mercaptopropionsäuremethylester, Isopropanol und Acetaldehyd.

Geeignete Schutzkolloide für die Polymerisation sind Polyvinylalkohole; Polyvinylacetale; Polyvinylpyrrolidone; Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Stärken (Amylose und Amylopectin), Cellulosen und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate, Dextrine und Cyclodextrine; Proteine wie Kasein oder Kaseinat, Sojaprotein, Gelatine; Ligninsulfonate; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)acrylaten mit carboxylfunktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalin-formaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere.

Gegebenenfalls eignen sich auch wasserunlösliche, filmbildende Polyadditions- und Polykondensationspolymere wie Polyurethane, Polyester, Polyether, Polyamide, Melaminformaldehydharze, Naphthalin-formaldehydharze, Phenolformaldehydharze, gegebenenfalls auch in Form ihrer oligomeren Vorprodukte, als Schutzkolloide für die Polymerisation.

Bevorzugt werden teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 100 Mol-%, insbesondere teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015). Bevorzugt sind auch teilverseifte, hydrophob modifizierte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas. Beispiele hierfür sind teilverseifte Copolymerisate von Vinylacetat mit hydrophoben Comonomeren wie Isopropenylacetat, Vinylpivalat, Vinylethylhexanoat, Vinylester von gesättigten alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 oder 9 bis 11 C-Atomen, Dialkylmaleinate und Dialkylfumarate wie Diisopropylmaleinat und Diisopropylfumarat, Vinylchlorid, Vinylalkylether wie Vinylbutylether, Olefine wie

Ethen und Decen. Der Anteil der hydrophoben Einheiten beträgt vorzugsweise 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilverseiften Polyvinylalkohols. Es können auch Gemische der genannten Polyvinylalkohole eingesetzt werden.

5

Am meisten bevorzugt werden Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 85 bis 94 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 3 bis 15 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015). Die genannten Schutzkolloide sind

10 mittels des Fachmanns bekannter Verfahren zugänglich und werden im Allgemeinen in einer Menge von insgesamt 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, bei der Polymerisation zugesetzt.

15 Wird in Gegenwart von Emulgatoren polymerisiert, beträgt deren Menge 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Monomermenge. Geeignete Emulgatoren sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren, beispielsweise anionische Tenside, wie Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen,

20 Alkyl- oder Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und bis zu 40 Ethylen- oder Propylenoxideinheiten, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen, oder nichtionische Tenside wie Al-

25 kylpolyglykolether oder Alkylarylpolyglykolether mit 8 bis 40 Ethylenoxid-Einheiten.

Nach Abschluss der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden,

30 im Allgemeinen durch mit Redoxkatalysator initiierteter Nachpolymerisation. Flüchtige Restmonomere können auch mittels Destillation, vorzugsweise unter reduziertem Druck, und gegebenenfalls unter Durchleiten oder Überleiten von inerten

Schleppgasen wie Luft, Stickstoff oder Wasserdampf entfernt

35 werden.

Die damit erhältlichen wässrigen Dispersionen haben einen Feststoffgehalt von 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 60 Gew.-%.

- 5 Die Polymere können beispielsweise in Form von wässrigen Dispersionen, insbesondere Schutzkolloid stabilisierten wässrigen Dispersionen vorliegen. Bevorzugte Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole, wie teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylalkohole, insbesondere mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 100 Mol-%. Besonders bevorzugt sind teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 94 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von insbesondere 1 bis 30 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015). Die genannten Schutzkolloide sind mittels dem Fachmann bekannter Verfahren zugänglich. Die Schutzkolloide zur Stabilisierung der Dispersion sind vorzugsweise in einer Menge von insgesamt 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht Polymere, enthalten.
- 15
- 20 Die Viskosität der zu trocknenden Mischung wird über den Feststoffgehalt so eingestellt, dass ein Wert von < 1500 mPas (Brookfield-Viskosität bei 20 Umdrehungen und 23°C), bevorzugt < 500 mPas, erhalten wird. Der Feststoffgehalt der zu trocknenden Mischung beträgt > 35 %, bevorzugt > 40 %.
- 25
- Zur Herstellung der in Wasser redispergierbaren Polymerpulver werden die wässrigen Dispersionen nach Zusatz der erfindungsgemäßen Trocknungshilfsmittel getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschichttrocknung, Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung. Vorzugsweise werden die Dispersionen sprühgetrocknet. Die Sprühtrocknung erfolgt dabei in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im Allgemeinen im Bereich von 30 45°C bis 120°C, bevorzugt 60°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt.
- 35

Bei der Verdüsung zur Trocknung wässriger Polymerdispersionen hat sich vielfach ein Gehalt von bis zu 3 Gew.-% Antischaummittel, bezogen auf das Basispolymerisat, als günstig erwiesen. Zur Erhöhung der Lagerfähigkeit durch Verbesserung der Verblockungsstabilität, insbesondere bei Polymerpulvern mit niedriger Glasübergangstemperatur, kann das erhaltene Polymerpulver mit einem Antiblockmittel (Antibackmittel), vorzugsweise bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, ausgerüstet werden. Beispiele für Antiblockmittel sind Ca- bzw. Mg-Carbonat, Talk, Gips, Kieselsäure, Kaoline, Metakaolin, kalziniertes Kaolin, Silicate mit Teilchengrößen vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 100 µm.

Zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können bei der Trocknung weitere Zusätze zugegeben werden. Weitere, in bevorzugten Ausführungsformen enthaltene Bestandteile von Dispersionspulverzusammensetzungen sind beispielsweise Pigmente, Füllstoffe, Schaumstabilisatoren, Hydrophobierungsmittel oder Zementverflüssiger.

Die Polymere liegen vorzugsweise in Form von Schutzkolloid stabilisierten, in Wasser redispergierbaren Pulvern vor. Dispergieren der Schutzkolloid stabilisierten, in Wasser redispergierbaren Polymerpulver führt zu Schutzkolloid stabilisierten Polymeren in Form von wässrigen Redispersionen.

Die Polymerpulver eignen sich insbesondere zum Einsatz in bauchemischen Produkten. Sie können allein oder in Kombination mit herkömmlichen Polymerdispersionen oder Dispersionspulvern eingesetzt werden, gegebenenfalls in Verbindung mit hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zementen (Portland-, Aluminat-, Trass-, Hütten-, Magnesia-, Phosphatzement), Gips und Wasserglas für die Herstellung von Verlaufsmassen, Bauklebern, Putzen, Spachtelmassen, Fugenmörteln, Dichtschlämmen oder Farben. Unter Bauklebern sind Fliesenkleber oder Vollwärmeschutzkleber bevorzugte Einsatzgebiete der Dispersionspulverzusammensetzungen. Bevorzugte Anwendungsgebiete für die Polymerpul-

ver sind Verlaufsmassen, besonders bevorzugte Verlaufsmassen sind selbstverlaufende Bodenspachtelmassen und Estriche.

Des Weiteren eignen sich die Polymerpulver allgemein als Bindemittel für Beschichtungsmittel oder Klebemittel, insbesondere für Farben, Fasern, Textilien, Leder, Papier oder Teppiche. Bevorzugt ist auch der Einsatz der Polymerpulver als Bindemittel zur Bindung von Fasermaterialien, insbesondere für die Herstellung von textilen Flächengebilden, wie Vliesstoffe (Nonwovens), Wirk- und Webwaren, Leder und Pelze, oder Teppichen, oder als Bindemittel für Baubeschichtungen, insbesondere wässrige Dispersionsfarben oder Pulverfarben.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt überraschenderweise zu Polymerpulvern, die sich rasch in Wasser redispergieren lassen und dabei wässrige Redispersionen mit niedrigen Viskositäten ergeben und auch zu wässrigen Anwendungsformulierungen, wie Mörteln, mit verhältnismäßig niedrigen Viskositäten führen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

Herstellung der Dispersionen:

Eine wässrige Dispersion eines Vinylacetat-Ethylen-Copolymers wurde nach herkömmlicher Emulsionspolymerisation hergestellt. Das Copolymer hatte eine Glasübergangstemperatur T_g von -15°C . Stabilisiert war die Dispersion mit 6,5 Gew.-% Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad: 88 Mol-%, Höpplerviskosität: 4 mPas in 4%-iger wässriger Lösung).

Herstellung der Polymerpulver:

Eine wässrige Dispersion des Vinylacetat-Ethylen-Copolymers wurde entsprechend den Angaben der Tabelle 1 mit Trocknungshilfsmitteln versetzt und anschließend durch Sprühtrocknung in an sich herkömmlicher Weise bei einer Eintrittstemperatur von 130°C und einer Austrittstemperatur von 80°C getrocknet, wo-

durch ein redispergierbares Polymerpulver erhalten wurde. Dem Polymerpulver wurden 6 Gew.-% Kaolin und 10 Gew.-% Calciumcarbonat als Antibackmittel zugegeben.

5 Tabelle 1: Trocknungshilfsmittel der Polymerpulver:

	Trocknungshilfsmittel ^{a)}
Beispiel 1	6,5 Gew.-% Natriumformiat
Beispiel 2	13 Gew.-% Natriumformiat
Beispiel 3	10 Gew.-% Calciumformiat
Vergleichsbeispiel 1	keines
Vergleichsbeispiel 2	5 Gew.-% teilverseifter Polyvinylalkohol

a) bezogen auf den Polymergehalt der Dispersion (fest/fest).

Bestimmung des Röhren-Absitzverhaltens (RA) der Polymerpulver:

10 Das Absitzverhalten der wässrigen Redispergion des Polymerpulvers dient als Maß für die Vollständigkeit der Redispergierung. Je besser die Redispergierung, desto homogener und feiner die Verteilung der Redispergion in der finalen Anwendung und desto geringer der Röhrenabsitz.

15 Das jeweilige Polymerpulver wurde durch Zugabe von Wasser, mineralischen Füllstoffen und einer Methylcellulose unter Einwirkung von starken Scherkräften in eine wässrige Redispergion mit einem Feststoffgehalt von 10% überführt.

20 Das Absitzverhalten wurde bestimmt, indem die wässrige Redispergion mit Wasser auf einen Festgehalt von 0,5% verdünnt wurde und 100 ml dieser Dispersion in eine graduierte Röhre gefüllt und die Absitzhöhe an Feststoff gemessen wurde. Die Angabe erfolgt in cm Absitz nach 1 Stunde und 24 Stunden. Je geringer der Röhrenabsitz-Wert, desto besser die Redispergierbarkeit der Pulver.

Die erhaltenen Werte für das Absitzverhalten (RA) sind in nachfolgender Tabelle 2 aufgelistet.

Bestimmung der Blockfestigkeit (BF):

30 Zur Bestimmung der Blockfestigkeit wurde das zu untersuchende Pulver in ein Eisenrohr mit Verschraubung gefüllt und danach

mit einem Metallstempel belastet. Unter Belastung wurde im Trockenschrank 24 Stunden bei 50°C gelagert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Pulver aus dem Rohr entfernt und die Blockstabilität qualitativ durch Zerdrücken des Pulvers

5 bestimmt (s. Tabelle 2).

Die Blockstabilität wurde wie folgt klassifiziert:

1 = sehr gute Blockstabilität

2 = gute Blockstabilität

3 = befriedigende Blockstabilität

10 4 = nicht blockstabil, Pulver nach Zerdrücken nicht mehr rieselfähig.

Tabelle 2: Eigenschaften der Polymerpulver:

	Absatzverhalten nach 1 h	Absatzverhalten nach 24 h	Blockfestigkeit BF
Beispiel 1	0,2	1,2	3,0
Beispiel 2	0,2	0,4	2,5
Beispiel 3	0,3	0,5	3,0
Vergleichsbeispiel 1	5,2	>7	4,0
Vergleichsbeispiel 2	0,8	2,0	3,5

15

Bei dem Polymerpulver des Vergleichsbeispiels 1 ohne Trocknungshilfsmittel wurde ein stark erhöhter Röhrenabsatz gemessen. Dieses Polymerpulver redispergierte sehr schlecht und die Redispersion war sehr grobteilig.

20

Bei Zusatz von Trocknungshilfsmitteln wird der RA-Wert deutlich verringert. Überraschenderweise lag der RA-Wert für die Beispiele 1 bis 3 mit erfindungsgemäßen Trocknungshilfsmitteln sogar noch unter dem RA-Wert des Vergleichsbeispiels 2, in welchem das gängige Trocknungshilfsmittel Polyvinylalkohol

25

eingesetzt wurde.

Die Redispersionen der erfindungsmäßigen Polymerpulver waren mindestens genauso stabil wie herkömmliche Redispersionen (Vergleichsbeispiel 2).

30

Folglich eignen sich die erfindungsgemäßen organischen Salze bestens als effiziente Sprühtrocknungshilfsmittel.

Austestung der Redispersionsgeschwindigkeit der Polymerpulver:
 Die Bestimmung der Redispersionsgeschwindigkeit erfolgte über
 statische Lichtstreuung und wurde zeitlich aufgelöst unter-
 sucht. Zu diesem Zweck wurden 100 mg Polymerpulver in eine mit
 Wasser gefüllte Messzelle einer Lichtstreuanlage von Beckmann-
 Coulter (Modell LS 13 320) eingestreut. Bei mittlerer Umwäl-
 zung (Pumpleistung 50%) wurden über PIDS-Technologie (Polariz-
 ation-Intensity-Differential Scattering) in Kombination mit
 Laserbeugung im Minutentakt zeitlich aufgelöste Partikelgrö-
 ßenverteilungen aufgenommen. Für die weitere Auswertung wurden
 die Medianwerte der Verteilungen auf Start- und Endwert nor-
 miert und als Prozentsatz des Redispersionsfortschritts des
 Feinanteils dargestellt. Als Referenzwerte dienten die Median-
 werte des eingesetzten Pulvers (0%), sowie eine unter hohen
 Scherkräften nach 15 min Scherung aufgeschlossene Redisper-
 sion des Pulvers (100%).
 Die Austestungsergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Redispersionsgeschwindigkeit der Polymerpulver:

	Feinanteil nach 0 min	Feinanteil nach 2 min	Feinanteil nach 4 min
Beispiel 1	0%	65,2%	95,8%
Beispiel 2	0%	94,3%	96,2%
Beispiel 3	0%	23,4%	51,5%
Vergleichsbeispiel 1	n.b. ^{a)}	n.b. ^{a)}	n.b. ^{a)}
Vergleichsbeispiel 2	0%	8,6%	23,2%

a) Wert konnte nicht ermittelt werden, da die Redisper-
 sion zu grob-
 teilig und klumpig war.

Untersuchung des Einflusses der Polymerpulver auf die Viskosi-
 tät von Mörteln:

Die redispergierbaren Pulver wurden in der Mörtelmischung der
 Tabelle 4 angerührt und die Brookfield Viskosität (20 U/min)
 des resultierenden Mörtels gemessen. Als redispergierbare Pul-
 ver kamen die Polymerpulver entsprechend den Angaben in Tabel-
 le 5 zum Einsatz:

Tabelle 4: Mörtelmischung:

	Einsatzmenge in g
Portlandzement	100,00
Alluminatzement	100,00
Füllstoffe	477,90
Entschäumer	5,00
Beschleuniger	0,50
Verzögerer	0,60
Sulfatträger	15,00
Methylcellulose	1,00
redispersierbares Pulver	150,00
Wasser	150,00

- 5 Anmischen der Mörtel erfolgte durch 1-minütiges Aufrühren mit Knethaken. Nach 3 Minuten Ruhezeit und erneutem kurzen Aufrühren wurde die Brookfield Viskosität gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.
- 10 Tabelle 5: Einfluss der Polymerpulver auf die Viskosität der Mörtel:

Polymerpulver	Viskosität der Mörtel
keines	1500 mPas
Beispiel 1	800 mPas
Beispiel 2	1050 mPas
Beispiel 3	2600 mPas
Vergleichsbeispiel 1	konnte nicht homogen eingemischt werden, da zu grobteilig und klumpig
Vergleichsbeispiel 2	3600 mPas

- 15 Die erfindungsmäßigen Beispiele führten zu einem Mörtel mit reduzierter Viskosität gegenüber dem Mörtel von Vergleichsbeispiel 2.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von in Wasser redispersgierbaren Pulvern, indem wässrige Dispersionen von Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren mit einem oder mehreren Trocknungshilfsmitteln versetzt und anschließend getrocknet werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknungshilfsmittel zu ≥ 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trocknungshilfsmittel, an einem oder mehreren Salzen von organischen Verbindungen, die 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten, umfassen.
2. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von in Wasser redispersgierbaren Pulvern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die als Trocknungshilfsmittel eingesetzten Salze von organischen Verbindungen eine oder mehrere funktionelle Gruppen tragen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Sulfinsäure-, Schwefelsäure-, Ammonium-, Amin-, Phosphorsäure-, Phosphonsäure- und Phosphinsäure-Gruppen.
3. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von in Wasser redispersgierbaren Pulvern nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die als Trocknungshilfsmittel eingesetzten Salze von organischen Verbindungen nur eine funktionelle Gruppe tragen.
4. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von in Wasser redispersgierbaren Pulvern nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die als Trocknungshilfsmittel eingesetzten Salze von organischen Verbindungen ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend (Erd)Alkalisalze von Monocarboxylaten, Dicarboxylaten, Hydroxy-Carboxylaten, Oxo-Carboxylaten und ethylenisch ungesättigten Carboxylaten.

5. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von in Wasser redispersierbaren Pulvern nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die als Trocknungshilfsmittel eingesetzten Salze von organischen Verbindungen ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend (Erd)Alkalisalze von Formiaten, Acetaten, Propanaten, Butyraten, Hydroxy-Propanaten, Hydroxy-Butyraten, Glycolaten, Lactaten, Glyceraten, Glyoxylaten, Oxobutanaten, Acetoacetaten, Oxalaten, Maloaten, Methylmaloaten, Pyruvaten, Succinaten, Oxaloacetaten, Malaten, Tartraten, Acrylaten, Fumaraten, Maleinaten und Crotonaten.
6. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von in Wasser redispersierbaren Pulvern nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass (Erd)Alkalisalze von Formiaten als Trocknungshilfsmittel eingesetzt werden.
7. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von in Wasser redispersierbaren Pulvern nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Trocknungshilfsmittel ausschließlich Salze von organischen Verbindungen, die 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten, eingesetzt werden.
8. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von in Wasser redispersierbaren Pulvern nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass 0,1 bis 20 Gew.-% an Salzen von organischen Verbindungen, die 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten, als Trocknungshilfsmittel eingesetzt werden, bezogen auf das Trockengewicht der Polymerdispersion.
9. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von in Wasser redispersierbaren Pulvern nach Anspruch 1 bis 8, dadurch ge-

kennzeichnet, dass die Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren auf einem oder mehreren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe umfassend Vinylester, (Meth)acrylsäureester, Vinylaromaten, Olefine, 1,3-Diene und Vinylhalogenide basieren.

10. Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von in Wasser redispersierbaren Pulvern erhältlich nach den Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 9.

10

11. Verwendung der Verfahrensprodukte der Ansprüche 1 bis 9 als Bindemittel für Beschichtungsmittel oder Klebemittel, insbesondere für Farben, Textilien, Papier oder Teppiche.

15 12. Verwendung der Verfahrensprodukte der Ansprüche 1 bis 9 in Verlaufsmassen, Bauklebern, Fliesenklebern, Vollwärmeschutzklebern, Putzen, Spachtelmassen, Fugenmörteln, Dichtschlämmen oder Farben.

20