**ВВЕДЕНИЕ**

ПВС — продукт омыления ПВА в спиртовых растворах в присутствии щелочных или кислотных катализаторов — представляет собой порошок белого или слегка желтоватого цвета, растворимый в воде. Промышленностью выпускается несколько марок ПВС, отличающихся по молекулярной массе и степени омыления. Марки с содержанием ацетатных групп от 3 до 27 % (масс.) принято называть сольварами. Омыление ПВА проводят в основном в метаноле, метнладетате или этаноле (для марок медицинского и пищевого назначения) в присутствии щелочи как периодическим, так и непрерывным методом.

**Глава 1. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

ПВС — продукт омыления ПВА в спиртовых растворах в присутствии щелочных или кислотных катализаторов — представляет собой порошок белого или слегка желтоватого цвета, растворимый в воде. Промышленностью выпускается несколько марок ПВС, отличающихся по молекулярной массе и степени омыления. Марки с содержанием ацетатных групп от 3 до 27 % (масс.) принято называть сольварами. Омыление ПВА проводят в основном в метаноле, метнладетате или этаноле (для марок медицинского и пищевого назначения) в присутствии щелочи как периодическим, так и непрерывным методом.

В процессе производства порошкового ПВС периодическим способом вода используется на охлаждение реакционных смесей и оборудования, на промывку оборудования — омылителей, центрифуги и т. д. и для смыва полов. Если порошкообразный ПВС предназначен для переработки в поливинилацетали, то его растворяют в воде до получения 8—10 %- ного раствора. При этом вода (деминерализованная) используется как составная часть продукта.

Раствор поливинилацетата в этиловом спирте из мерника 2 и серную кислоту из мерника / сливают в омылитель 3, представляющий собой эмалированный реактор, снабженный паровой рубашкой, пропеллерной мешалкой и обратным холодильником 4. Процесс кислотного омыления протекает при температуре кипения спиртовой смеси или несколько более низкой в течение 8—24 ч.

При щелочном гидролизе сначала образуется гель, который после добавления новых порций катализатора (спиртового раствора щелочи) распадается. Это сопровождается образованием дисперсии поливинилового спирта. Процесс протекает при 30—35°С, а в конце омыления на короткое время смесь доводится до кипения.

Поливиниловый спирт отделяют от метилового спирта и мети-лацетата в центрифуге 7, куда с помощью насоса 6 реакционная смесь отдельными порциями подается из лавера 5. После фильтрации поливиниловый спирт в центрифуге 7 и во втором лавере 5 многократно очищается метиловым спиртом, подаваемым из мерника 5, от серной кислоты (при кислотном гидролизе) и от уксуснонатриевой соли (при щелочном гидролизе). Поливиниловый спирт, полученный омылением полимера в присутствии серной кислоты, стабилизируют, промывая его содовым раствором. Маточный раствор собирается в сборнике 15, из которого подается на переработку.

Загрязненный метиловый спирт, используемый для промывки поливинилового спирта, собирается в сборники, причем спирт от первых промывок сливается в сборник 18, а от конечных промывок— в сборник 20. Загрязненный спирт из сборника /5 поступает на ректификацию, а промытый порошок в вакуум-сушилку 21, где высушивается при температуре 60°С.

Операцию омыления и ректификацию производят на установке, состоящей из перегонного куба 13, ректификационной колонны 10, дефлегматора //, холодильника 12 и приемника 14. Необходимый раствор щелочи поступает в куб, проходя через мерник 9. Чистый метиловый спирт сливается из приемника 14 в сборник 16, откуда он передается в мерник 8 при помощи центробежного насоса 17.

В зависимости от условий омыления поливиниловый спирт выпадает из раствора в виде порошка, хлопьев, нитей или пленки. По мере омыления поливинилацетата уменьшается растворимость полимера в спирте и повышается его водорастворимость.

Поливиниловый спирт является кристаллическим полимером. Поливиниловый спирт, содержащий менее 5% ацетатных групп, не растворяется в холодной воде, но легко растворяется в воде, нагретой до 65°С. При 4О°/о ацетатных групп поливиниловый спирт растворяется в воде при комнатной температуре, но выпадает из раствора при повышении температуры до 35—40°С. При 50% ацетатных групп поливиниловый спирт теряет способность растворяться в холодной и горячей воде, но растворяется в одном метиловом спирте.

Пленки поливинилового спирта, полученные из водных растворов, прозрачны, характеризуются высокой прочностью, стойкостью к истиранию и высокой газопроницаемостью.

Особо ценным свойством поливинилового спирта является его исключительная стойкость к действию масел, жиров и большинства органических растворителей. Под влиянием тепла поливиниловый спирт начинает существенно изменяться лишь с температуры 150— 160°С. Наиболее интересной и широко применяемой в технике реакцией поливинилового спирта является реакция конденсации его с альдегидами. В результате этой реакции образуются поливинилацетали.

Растворимость поливинилового спирта в воде является ценным свойством, но в ряде случаев требуется нерастворимый в воде поливиниловый спирт. Водонерастворимость спирта достигается различными способами: нагреванием его выше 220°С, введением фосфорной кислоты, обработкой формальдегидом, «сшивкой» с помощью органических веществ и т. д.

Поливиниловый спирт имеет следующие показатели: плотность 1200—1300 кг/м3, показатель преломления 1,49—1,53, предел прочности при растяжении 60—120 МПа, температуру стеклования 85°С, теплостойкость по Вика 120°С, коэффициент линейного расширения (7—12)10~6, высокое сопротивление истиранию (в 10 раз больше, чем у резины), низкую газопроницаемость (в 20 раз меньше, чем у резины).

Основные области применения поливинилового спирта —- изготовление бензино- и бензолостойких шлангов, прокладок и листов; он служит эмульгатором в процессах полимеризации; применяется в качестве полупродукта для производства поливинилацеталей, волокон, пленок и клеев. В строительной технике этот ценный полимер еще не нашел большого применения, но его следует отнести к весьма перспективным полимерам ввиду разнообразия его свойств, многие из которых — прочность; плотность, устойчивость к органическим растворителям — могут быть широко использованы и в строительстве.

Поливинилацетали получают действием на водный раствор поливинилового спирта альдегидами (двухвагшый способ) или совмещением омыления поливинилацетата с ацеталированием образующегося поливинилового спирта (однованный способ). В качестве катализаторов ацетилирования применяют серную, соляную или фосфорную кислоту. Обычно ацетилирование протекает не полностью, и поливинилацетали содержат свободные гидроксильные и ацетильные группы.

Физико-механические свойства поливинилацеталей (при одинаковой степени замещения) зависят от альдегида, использованного для ацетилирования. С увеличением молекулярной массы альдегида возрастает водостойкость, морозостойкость и эластичность поливинилацетали, но снижаются температура размягчения, твердость и прочность. Свойства поливииилацеталей изменяются в зависимости от степени замещения гидроксильиых групп. С повышением ее уменьшается твердость и температура размягчения, возрастают водостойкость и эластичность. Поливинилацетали с низкой степенью замещения растворимы только в спиртах, при средней степени замещения — в смесях спирта с неполярными

растворителями ароматического характера, высокозамещенные поливинилацетали— в ароматических растворителях, за исключением поливинилформаля, в котором имеют плохую растворимость. Все поливинилацеталн низших альдегидов имеют высокие адгезионные свойства к различным материалам, в том числе и многим строительным материалам. Они обладают высокой химической стойкостью, прозрачностью и светостойкостью.

Поливинилбутираль (бутвар) содержит 55—75 мол.% бутиральных групп, температура стеклования его примерно 55°С. Обычно используют полившшлбутираль, содержащий 15—35% (по массе) пластификатора (дибутилсебацианат, диоктилфталат и др.). Поливинилбутираль применяют в качестве адгезионного слоя при изготовлении безосколочиого стекла — триплекса. Методом экструзии из него можно вырабатывать трубы, шланги. В сочетании с фенольными полимерами поливинилбутираль используют для приготовления универсальных клеев, например широко известного марки БФ.

Глава 2. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОТХОДЫ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

переработка отход поливиниловый спирт

Сточные воды ряда производств поливинилацетатных пластмасс (суспензионного ПВА, ПВАД, сополимерных дисперсий ВА с этиленом — СВЭД и дибутилмалеинатом — СДВД, а также ПВС) содержат наряду с другими органическими соединениями ПВС. ПВС — вещество не токсичное, однако, являясь практически устойчивым к биологическому окислению обычным активным илом и биопленкой, оно способно накапливаться в водоемах. Поэтому максимальная концентрация его в сточной воде при сбросе на биологические очистные сооружения не должна превышать 50— 70 мг/л. При этом необходимо обеспечивать условия выпуска очищенных сточных вод с учетом ПДК ПВС в водоемах 0,5 мг/л.

Существуют различные методы физико-химической и биологической очистки сточных вод от ПВС. Например, для коагуляции ПВС и получения его в форме геля к водному раствору добавляют различные неорганические соединения: борную кислоту, буру, борат или сульфат натрия. Для улучшения процесса коагуляции в раствор в качестве катионоактивного ПАВ вводят дополнительно четвертичное аммониевое основание или его соль [39]. Реакцию между ПВС и соединением бора рекомендуется проводить при рН 8—10 [40] в присутствии неорганической соли. Аналогично очищают сточную воду от ПВС добавлением, например, буры и щелочного агента карбоната, бикарбоната или гидроксида натрия [41, 42]. По патенту [43] к сточным водам, содержащим ПВС, добавляют гидроксид кальция, доводя их рН до 11, затем вносят предварительно нейтрализованную гидроксидом кальция водную борную кислоту для осаждения и удаления ее комплекса с ПВС. Японская фирма «Сикисима босэки К-К» предлагает способ выделения ПВС из раствора, предусматривающий введение в него в качестве коагулянтов соли борной кислоты и металла I или II группы таблицы Менделеева [44]. В качестве осаждающих агентов при этом рекомендуются неорганические соли аммония или алюминия и карбоксиметилцеллюлоза. Процесс проводят при интенсивном перемешивании быстроходной мешалкой.

В работе [45] предложен непрерывный способ выделения ПВС из сточных вод путем обработки в аппарате, снабженном быстроходной мешалкой с большим числом лопастей. В качестве осадителя используют неорганическую соль. При проведении высаливания глауберовой солью и серной кислотой в течение 1— 3 мин при 90—100 °С ПВС становится нерастворимым и может быть удален из сточной воды на 100 % [46]. С повышением температуры увеличивается скорость реакции и могут быть снижены расходы реагентов.

Известен также способ предварительной локальной очистки сточных вод, содержащих ПВС или сольвары, основанный на способности этих веществ образовывать в кислой среде нераство римые комплексы с полимерными карбс- Ксилсодержащими соединениями (поликс- вгулянтами) [38]. В качестве поликоагулянтов используют частично нейтрализованные полиметакриловую кислоту — ПМАК («Комета»), натриевую соль сс- Полимера 30 % (масс.) метилметакрилата С метакриловой кислотой — ПММК, натриевую соль сополимера 55 % (масс.) стирола с малеиновым ангидридом —Na-стиромаль. Соли сополимеров применяют вследствие нерастворимости в воде их кислотных форм. В кислой среде солевые формы переходят в кислотные

образуют за счет водородных связей ассоциаты кислота — ПВС. При рН 3 происходит выделение этих ассодиатов из раствора, причем выход продукта реакции возрастает с увеличением молекулярной массы ПВС и содержания ацетатных групп в нем. Оптимальным соотношением взаимодействующих компонентов карбоксилсодержащий реагент: ПВС является примерно эквимолекулярное: ПММК : ПВС = 2,18 : 1; ПМАК : ПВС = 1,57 : 1 ;(рис. 1.10). Повышение температуры взаимодействия от 20 до W °С увеличивает количество прореагировавшего ПВС на 15— 80 %.

Образующийся в результате отстаивания обработанного стока осадок с влажностью 65—85 % и зольностью 0,05—0,5 % составляет от 6 до 10 % от объема исходных сточных вод (рис. 1.12). При нейтрализации этих осадков 42 %-ным раствором NaOH образуется клееобразная масса, которая может быть использована в качестве клея для полиграфической промышленности (после обезвоживания выпариванием до влажности 60 %). Недостатком метода коагуляции является необходимость применения значительного количества дорогостоящих реагентов и загрязнение сточных вод минеральными солями.

Многократное использование сточной воды после коагуляционной очистки при 10 %-ной подпитке обеспечивает уменьшение расхода свежей воды в 10 раз и поддержание в многократно Используемой воде концентрации сухого остатка и сульфатов 2,9 и 1,6 г/л соответственно.

Имеются сведения также о возможности очистки сточных вод производств пластмасс радиационной обработкой у-излучением (™'Cs, 60Со и др.) и ускоренными электронами. Так, при облучении (80Со) сточных вод производства поливинилацетатных пластмасс, содержащих ПВС (или сольвары) и ВА, образуются биологически разлагаемая уксусная кислота и нерастворимый полимерный комплекс, легко удаляемый из сточных вод механическими методами. Сточные воды, содержащие 8 г/л ПВС (или Сольваров) и 20 г/л В А, очищаются от этих компонентов на 100%, при поглощенной дозе 20—65 кДж/кг и мощности дозы излучения 0,46 Вт/кг [47]. Однако высокие необходимые дозы излучения И распад изотопа в0Со на 12—13 % в год обусловливают большие капитальные затраты и весьма значительную стоимость очистки радиационным методом, а длительность обработки (<~1 сут) усложняет техническое осуществление процесса в промышленных масштабах. В последнее время появились сообщения о возможности биологического разложения водорастворимых синтетических высокомолекулярных соединений, в том числе ПВА с различной степенью омыления и сополимеров ВА, микробным методом, т. е. специально выращенными микроорганизмами [49, 50]. Так, были обнаружены бактерии рода Pseudomonas [51 ], адаптированные к ПВС, с помощью которых за 50—70 сут удается снизить концентрацию ПВС на 90 %. Затем фирма «Курарэ» предложила систему специально выращенных бактерий для разложения ПВС, относящихся к виду Pseudomonas bacillus [52]. Сточные воды, содержащие ПВС, обрабатывают обычным адаптированным активным илом, поддерживая его концентрацию в пределах 7—20 г/л (в пересчете на сухое беззольное вещество). В процессе обработки добавляют выращенные в инокуляторах бактерии Pseudomonas bacillus в количестве 0,1—1,0 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) активного ила на одну стадию разложения, в результате чего время разложения ПВС (на 90 %) уменьшается до 20—40 сут. С целью дальнейшей интенсификации процесса очистки и поддержания концентрации активного ила 7—20 г/л в исходные сточные воды дополнительно вводят протеины или полисахариды в количестве 0,1 — 1,0 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) ПВС [53]. Так, при обработке сточных вод, содержащих 0,5—0,8 ч. (масс.) крахмала или 0,4—0,7 ч. (масс.) казеина (в расчете на ПВС), при нагрузке по ХПК 1500—3000 мг 02/(л-сут) и концентрации ила 8—20 г/л достигалась степень очистки по ПВС 95—96 %. При этом ХПК очищенной воды составляло 60—100 мг 03/л.

Для очистки сточных вод от поливинилацетатных пластмасс, в том числе от ПВА со степенью омыления более 70 %, модифицированного ПВА с ацетальными и уретановыми группами, продуктов омыления сополимера винилацетата с олефинами, сополимера винилацетата с ненасыщенными карбоновыми кислотами и др. были выделены микроорганизмы рода Pseudomonas, выращенные на питательной среде, содержащей 1—5 % (масс.) соответствующих полимеров и сополимеров в качестве источника углерода [56], и бактерии Corinebacterium paurometabolum, Corinebacterium rathayi и другие, также разлагающие поливинил-ацетатные пластмассы при концентрации их в сточных водах 0,01 — 0,02 % (масс.). Для увеличения скорости биологического процесса в сточную воду добавляют уксусную кислоту или ее соли и эфиры в количестве 20—300 % от содержания в сточной воде поливинилацетатных пластмасс. Длительность процесса составляет 3— 7 сут при 20—37 °С и рН 6—8.

Утилизация сточных вод производства поливинилового спирта без специальной обработки

ПВС является дефицитным и дорогостоящим материалом. Поэтому при высокой концентрации ПВС в сточных водах целесообразно искать пути его утилизации. Тем более, что с увеличением концентрации ПВС в сточной воде резко возрастают затраты на ее очистку деструктивными методами.

Наиболее простой способ утилизации ПВС, содержащегося в сточных водах, — это использование сточной воды без обработки (не считая удаления грубодисперсных примесей) в качестве раствора ПВС в технологических процессах, например в производстве ПВАД [58].

Нами была исследована возможность использования сточных вод (от промывки оборудования) производства ПВС технического назначения (ГОСТ 10779—78) и марки ПВС-П (см. табл. 1.4) В качестве водной фазы для приготовления раствора эмульгатора (ПВС) вместо деминерализованной воды в производстве грубо- дисперсных ПВАД по ГОСТ 18992—80. Для этого сточную воду от производства ПВС перед использованием отстаивали и фильтровали с целью удаления механических включений и определяли в ней содержание ПВС. При приготовлении водной фазы в сточную воду вводили только недостающее до заданной концентрации — 7 % (масс.) — количество ПВС по принятой технологии. Смесь нагревали и проводили растворение ПВС при 90 °С и перемешивании в реакторе с рубашкой. После полного растворения добавляли муравьиную кислоту до достижения рН 2,8—3,0, снижали температуру раствора до 65—75 °С и вводили порциями ВА из расчета получения 50 %-ной дисперсии и перекись водорода — 1,2% (масс.) от количества ВА. Получаемая по окончании Полимеризации ПВАД полностью удовлетворяла требованиям ГОСТ 18992—80.

Следует отметить, что содержащиеся в сточной воде наряду с ПВС другие органические вещества (уксусная кислота, ВА, этанол или метанол и др.) не оказывают отрицательного влияния на процесс полимеризации и качество ПВАД.

В результате не только уменьшается расход ПВС в производстве ПВАД (на 1,5—8 %), но и уменьшается количество сточных вод от производства ПВС и, следовательно, расход деминерализованной воды в производстве ПВАД. Разумеется, такой способ утилизации содержащих ПВС сточных вод возможен при условии существования на предприятии обоих производств: ПВС и ПВАД. Если при этом количество сточных вод от производства ПВС превышает необходимое их количество для производства ПВАД, ТО целесообразно применить метод пенной сепарации сточной воды, позволяющий разделить ее на пену с более высоким содержанием ПВС и сточную воду с пониженным содержанием ПВС.

**Глава 3. ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЯ**

Известен антиобледенитель [1] представляющий собой отходы производства поливинилового спирта и содержащий, мас. ацетат натрия 16-16,8; поливиниловый спирт 1,8-2,2; метанол 0,12-0,15 и остальное вода.

Антиобледенитель известного состава нельзя использовать для размораживания, например, дверных замков автомобиля при температуре ниже 12оС, так как ацетат натрия является солью, которая с водой образует жидкость с недостаточно низкой температурой замерзания (-12оС) и при более низких температурах способствует образованию ледяных пробок. А входящий в состав антиобледенителя поливиниловый спирт с водой при низких температурах характеризуется высокой вязкостью и не обладает поэтому смазывающей способностью.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому является антиобледенитель [2] представляющий собой жидкость, состоящую из спиртов (гликолей, метанола, этанола, пропанола), эфиров (например, монометилового эфира этиленгликоля), воды и солей натриевых или калиевых станнатов, фосфатов.

Антиобледенитель [2] не обладает смазывающими и противокоррозионными свойствами. Более того, после испарения воды и других летучих компонентов в механизме, который подвергся размораживанию, остаются твердые компоненты соли, которые вызывают заедание трущихся деталей.

В антиобледенитель, включающий спирт или смесь спиртов, смешивающихся с водой в любой пропорции, эфиры, соли органических кислот, согласно изобретению, дополнительно введены альдегиды и невысыхающие растительные масла, а в качестве ингибиторов коррозии он содержит калиевые соли органических кислот С2-С9, причем компоненты входят в состав обледенителя при следующих соотношениях, мас.

Антиобледенитель заявляемого состава при взаимодействии со льдом или снегом превращает их в жидкость с температурой замерзания минус 60оС, обеспечивая эффективное удаление ледяных и/или снежных пробок в механизмах, подвергаемых размораживанию. Кроме того, образующаяся при взаимодействии антиобледенителя со льдом или снегом жидкость, обладая высокими адсорбционными свойствами, смазывает механизм, улучшая его функционирование и обеспечивая в то же время его защиту от коррозии.

Расширение заявляемых интервалов количественного содержания компонентов в антиобледенителе приводит к снижению скорости размораживания и, следовательно, к снижению скорости удаления ледяных и/или снеговых пробок, а также к ухудшению смазывающих и коррозионно-защитных свойств антиобледенителя.

Предлагаемый антиобледенитель можно изготовить следующим образом.

В смесителе приготовляют смесь, включающую спирты, альдегиды и органические кислоты. Можно также использовать готовые материалы, содержащие эти компоненты. Затем в приготовленную смесь при перемешивании вводят гидроксид калия до рН 7,5-8,5, после чего добавляют растительные масла. Смешение производят до полной гомогенизации продукта. Температура смешения не является существенной, наиболее удобной является температура в диапазоне 5-40оС. Использование антиобледенителя осуществляется путем впрыскивания его в замерзший механизм с помощью масленки, шприца, аэрозольного баллончика или вливания его в резервуар стеклоомывателя.

Поливиниловый спирт и барьерные свойства

В качестве барьерного покрытия поливиниловый спирт обладает великолепными противокислородными свойствам. Барьерные свойства покрытий из поливинилового спирта прямо пропорциональны толщине покрытия. Поливиниловый спирт влагочувствителен и растворятся под воздействием воды или высокой влажности.

Оксид кремния и оксид алюминия

Покрытие из оксида кремния в основном наносится методом вакуумного осаждения на полиэфирные пленки или нейлон. Покрытия из оксида кремния обладают великолепными противокислородными и гидроизоляционными свойствами. Очень часто выражается сомнение по поводу способности покрытия из оксида кремния сохранять свои барьерные свойства при изгибании. В действительности, специальные марки данного покрытия не уступают барьерным свойствам алюминиевой фольги и металлизированной пленки при изгибании.

Покрытие из оксида алюминия обладают сходными барьерными свойствами с покрытием из оксида кремния и используются для тех же сфер применения. Однако, в отличие от покрытия из оксида кремния, имеющего небольшой желтоватой оттенок, данное покрытие абсолютно прозрачно. Хотя при нанесении большого количества слоев покрытия из оксида алюминия, оно может приобрести слега сероватый оттенок.

Сравнивая кислородопроницаемости основных барьерных материалов, мы можем сделать вывод, что наилучшими барьерными свойствами, безусловно, обладает фольга. Из прозрачных материалов наиболее высокие показатели у поливинилового спирта и сополимера этилена с виниловым спиртом.

Стабилизированные поливиниловым спиртом редиспергируемые порошки с разжижающими свойствами

Изобретение относится к стабилизированным поливиниловым спиртом редиспергируемым порошкам с разжижающими свойствами, а также к способу получения таких стабилизированных поливиниловым спиртом редиспергируемых порошков с разжижающими свойствами и к их применению в продуктах строительной химии, в производстве строительных клеев, составов для нанесения отделочных, выравнивающих и защитных покрытий, гидроизоляционных суспензий, растворов для расшивки швов и красок. Указанные порошки получают сушкой стабилизированных поливиниловыми спиртами водных дисперсий гомо- или сополимеров из одного или нескольких мономеров, выбранных из группы, включающей виниловые эфиры неразветвленных или разветвленных алкилкарбоновых кислот с 1-18 атомами углерода, эфиры акриловой кислоты или эфиры метакриловой кислоты и разветвленных или неразветвленных спиртов с 1-15 атомами углерода, диены, олефины, винилароматические соединения и винилгалогениды, в присутствии сополимера из: а) одного или нескольких мономеров, выбранных из группы, включающей этиленово ненасыщенные монокарбоновые кислоты, этиленово ненасыщенные дикарбоновые кислоты и их ангидриды в каждом случае с 4-8 атомами углерода, а также их соли, б) одного или нескольких этиленово ненасыщенных соединений с сульфокислотными, сернокислотными и фосфонокислотными группами, а также их солей, и в) одного или нескольких мономеров из группы, включающей виниловые эфиры неразветвленных или разветвленных алкилкарбоновых кислот с 1-18 атомами углерода и эфиры акриловой кислоты, а также эфиры метакриловой кислоты и разветвленных или неразветвленных спиртов с 1-15 атомами углерода. Причем на долю звеньев сомономера а) приходится от 10 до 50 мас.%, на долю звеньев сомономера б) приходится от 10 до 50 мас.%, на долю звеньев сомономера в) приходится от 20 до 80 мас.%, в каждом случае в пересчете на общую массу сополимера. Редиспергируемые порошки приводят к повышению текучести строительных смесей, т.е. обладают высоким разжижающим действием.

Стабилизированные защитным коллоидом редиспергируемые в воде полимерные порошки (редиспергируемые порошки) применяют в качестве добавок к строительным смесям (массам), например, на основе цемента или гипса для повышения их прочности и износостойкости или адгезионной прочности строительных клеев при растяжении. В качестве защитного коллоида часто используют поливиниловый спирт, поскольку он в отличие от стабилизированных низкомолекулярными эмульгаторами полимеров индивидуально способствует повышению прочности строительных смесей после их отверждения.

Подобные редиспергируемые порошки можно получать сушкой соответствующих стабилизированных защитным коллоидом дисперсий полимеров с добавлением в процессе сушки так называемых вспомогательных сушильных агентов (способствующих распылению вспомогательных агентов) во избежание образования агломератов. В заявке ЕР-А 467103 в качестве таких вспомогательных сушильных агентов предлагается применять водорастворимые сополимеры с карбоксильными функциональными сомономерными звеньями. В заявке DE-A 19707746 описано применение в качестве вспомогательных сушильных агентов сополимеров этиленово ненасыщенных карбоновых кислот и их гидроксиалкиловых эфиров. Из заявки ЕР-А 629650 известно применение в качестве способствующих распылению вспомогательных агентов сополимеров со звеньями акриламидометилпропансульфоновой кислоты. В заявке ЕР-А 671435 предлагается проводить распылительную сушку в присутствии сополимеров с гидрофильными, водорастворимыми и солеобразующими мономерами.

Во многих случаях модификация строительных смесей, таких, например, как мертель или бетон, редиспергируемыми порошками ухудшает текучесть таких строительных смесей. Однако наличие у текучих мертелей, таких, например, как саморастекающиеся шпаклевки или растворы для изготовления бесшовных полов, жидкой консистенции, которая при их укладке должна изменяться лишь незначительно, имеет особо важное значение. Поэтому в подобных случаях к таким материалам добавляют так называемые разжижители цемента. Так, в частности, в заявке ЕР-А 549280 описаны разжижители на основе привитых сополимеров с четырьмя различными сомономерными звеньями, а именно звеньями (мет)акриловой кислоты, звеньями гидроксиалкил(мет)акрилата, звеньями (мет)акриламид-2-метилпропансульфоновой кислоты и звеньями содержащего ЭО-группы (мет)акрилата. В заявке JP-A 59-162161 описаны растворимые в воде сополимеры, которые содержат гидроксиалкиловые эфиры этиленово ненасыщенной монокарбоновой кислоты и звенья этиленово ненасыщенной моно- или дикарбоновой кислоты. Из заявки ЕР-А 407889 известны редиспергируемые порошки, которые для повышения текучести при их применении в гидравлических вяжущих содержат продукты конденсации фенолсульфоновой кислоты и формальдегида. В заявке ЕР-А 812872 описан способ получения полимерных порошков, к которым в качестве вспомогательных сушильных агентов добавляют таковые, обладающие разжижающим действием.

В основу настоящего изобретения была положена задача предложить стабилизированные поливиниловым спиртом редиспергируемые порошки, повышающие текучесть строительных смесей.

Объектом настоящего изобретения в соответствии с этим являются стабилизированные поливиниловым спиртом редиспергируемые порошки с разжижающими свойствами, получаемые сушкой стабилизированных поливиниловыми спиртами водных дисперсий гомо- или сополимеров из одного или нескольких мономеров, выбранных из группы, включающей виниловые эфиры неразветвленных или разветвленных алкилкарбоновых кислот с 1-18 атомами углерода, эфиры акриловой кислоты или эфиры метакриловой кислоты и разветвленных или неразветвленных спиртов с 1-15 атомами углерода, диены, олефины, винилароматические соединения и винилгалогениды, в присутствии сополимера из

а) одного или нескольких мономеров, выбранных из группы, включающей этиленово ненасыщенные монокарбоновые кислоты, этиленово ненасыщенные дикарбоновые кислоты и их ангидриды, в каждом случае с 4-8 атомами углерода, а также их соли,

б) одного или нескольких этиленово ненасыщенных соединений с сульфокислотными, сернокислотными и фосфонокислотными группами, а также их солей и

в) одного или нескольких мономеров, выбранных из группы, включающей виниловые эфиры неразветвленных или разветвленных алкилкарбоновых кислот с 1-18 атомами углерода и эфиры акриловой кислоты, а также эфиры метакриловой кислоты и разветвленных или неразветвленных спиртов с 1-15 атомами углерода.

Пригодными для использования в качестве основного полимера сложными виниловыми эфирами являются виниловые эфиры карбоновых кислот с 1-18 атомами углерода. К предпочтительным сложным виниловым эфирам относятся винилацетат, винилпропионат, винилбутират, винил-2-этилгексаноат, виниллаурат, 1-метилвинилацетат, винилпивалат и виниловые эфиры -разветвленных монокарбоновых кислот с 9-13 атомами углерода, например продукты VеоVа9® или VeoVa10® (торговое наименование продуктов фирмы Shell). Наиболее предпочтительным сложным виниловым эфиром является винилацетат.

К пригодным для применения эфирам метакриловой кислоты или эфирам акриловой кислоты относятся эфиры разветвленных или неразветвленных спиртов с 1-15 атомами углерода, такие как метилакрилат, метилметакрилат, этилакрилат, этилметакрилат, пропилакрилат, пропилметакрилат, н-бутилакрилат, н-бутилметакрилат, 2-этилгексилакрилат и норборнилакрилат. Предпочтительны при этом метилакрилат, метилметакрилат, н-бутилакрилат и 2-этилгексилакрилат.

В качестве примеров олефинов и диенов можно назвать этилен, пропилен и 1,3-бутадиен. Пригодными для применения винилароматическими соединениями являются стирол и винилтолуол. Пригодным для использования винилгалогенидом является винилхлорид.

При необходимости можно дополнительно сополимеризовать также от 0,05 до 50 мас.%, предпочтительно от 1 до 10 мас.%, в пересчете на общую массу основного полимера, вспомогательных мономеров. Примерами таких вспомогательных мономеров являются этиленово ненасыщенные моно- и дикарбоновые кислоты, предпочтительно акриловая кислота, метакриловая кислота, фумаровая кислота и малеиновая кислота, амиды и нитрилы этиленово ненасыщенных карбоновых кислот, предпочтительно акриламид и акрилонитрил, моно- и диэфиры фумаровой кислоты и малеиновой кислоты, такие как их диэтиловый и диизопропиловый эфиры, а также ангидрид малеиновой кислоты, этиленово ненасыщенные сульфоновые кислоты, соответственно их соли, предпочтительно винилсульфоновая кислота и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота. В качестве других примеров можно назвать предварительно сшиваемые сомономеры, такие как многократно этиленово ненасыщенные сомономеры, например дивиниладипат, диаллилмалеат, аллилметакрилат или триаллилцианурат, либо вторично сшиваемые сомономеры, например акриламидогликолевая кислота (ААГК), метиловый эфир метилакриламидогликолевой кислоты (МЭМАГК), N-метилолакриламид (N-MA), N-метилолметакриламид (N-MMA), N-метилолаллилкарбамат (N-MAK), простые алкиловые эфиры, например изобутоксиэфир, или эфиры N-метилолакриламида, N-метилолметакриламида и N-метилолаллилкарбамата. Пригодными для применения являются также эпоксифункциональные сомономеры, такие как глицидилметакрилат и глицидилакрилат.В качестве других примеров можно назвать кремнийфункциональные сомономеры, такие как акрилоксипропилтри(алкокси)- и метакрилоксипропилтри(алкокси)силаны, винилтриалкоксисиланы и винилметилдиалкоксисиланы, при этом в качестве алкоксигрупп могут присутствовать, например, остатки простых эфиров метокси-, этокси- и этоксипропиленгликоля. Следует упомянуть также мономеры с гидрокси- или СО-группами, например гидроксиалкиловые эфиры метакриловой и акриловой кислот, такие как гидроксиэтил-, гидроксипропил- или гидроксибутилакрилат либо -метакрилат, а также такие соединения, как диацетонакриламид и ацетилацетоксиэтилакрилат или -метакрилат.

Примерами пригодных для применения гомо- и сополимеров могут служить винилацетатные гомополимеры, сополимеры винилацетата с этиленом, сополимеры винилацетата с этиленом и одним или несколькими другими сложными виниловыми эфирами, сополимеры винилацетата с этиленом и эфиром акриловой кислоты и/или эфиром метакриловой кислоты, сополимеры винилацетата с этиленом и винилхлоридом, сополимеры стирола с эфиром акриловой кислоты, сополимеры стирола с 1,3-бутадиеном, при этом такие сополимеры дополнительно могут содержать вышеуказанные вспомогательные мономеры.

Предпочтительными являются винилацетатные гомополимеры, сополимеры винилацетата с 1-40 мас.% этилена, сополимеры винилацетата с 1-40 мас.% этилена и 1-50 мас.% одного или нескольких других сомономеров из группы сложных виниловых эфиров с 1-12 атомами углерода в карбоновокислотном остатке, таких как винилпропионат, виниллаурат, виниловые эфиры -разветвленных карбоновых кислот с 9-13 атомами углерода, такие как продукты VeoVa9, VeoVa10 и VeoVa11, сополимеры винилацетата с 1-40 мас.% этилена и предпочтительно 1-60 мас.% эфира акриловой кислоты и/или эфира метакриловой кислоты и неразветвленных либо разветвленных спиртов с 1-15 атомами углерода, прежде всего н-бутилакрилата и/или 2-этилгексилакрилата и/или метилметакрилата, сополимеры с 30-75 мас.% винилацетата, 1-30 мас.% виниллаурата или винилового эфира -разветвленной карбоновой кислоты с 9-11 атомами углерода, а также 1-30 мас.% эфира акриловой кислоты и неразветвленных или разветвленных спиртов с 1-15 атомами углерода, прежде всего н-бутилакрилата или 2-этилгексилакрилата, которые дополнительно содержат 1-40 мас.% этилена, и сополимеры винилацетата с 1-40 мас.% этилена и 1-60 мас.% винилхлорида, при этом такие полимеры дополнительно могут содержать вышеназванные вспомогательные мономеры в указанных количествах, а указанные в мас.% значения о содержании того или иного компонента, входящего в состав соответствующего сополимера, в сумме в каждом случае дают 100 мас.%.

Предпочтительны также сополимеры н-бутилакрилата или 2-этилгексилакрилата или сополимеры метилметакрилата с н-бутилакрилатом и/или 2-этилгексилакрилатом, сополимеры стирола с эфиром акриловой кислоты, в частности с одним или несколькими мономерами, выбранными из группы, включающей метилакрилат, этилакрилат, пропилакрилат, н-бутилакрилат и 2-этилгексилакрилат, сополимеры винилацетата с эфиром акриловой кислоты, в частности с одним или несколькими мономерами, выбранными из группы, включающей метилакрилат, этилакрилат, пропилакрилат, н-бутилакрилат и 2-этилгексилакрилат, и необязательно с этиленом и сополимеры стирола с 1,3-бутадиеном, при этом такие полимеры дополнительно могут содержать вышеназванные вспомогательные мономеры в указанных количествах, а указанные в мас.% значения о содержании того или иного компонента, входящего в состав соответствующего сополимера, в сумме в каждом случае дают 100 мас.%.

Мономеры, соответственно массовое содержание сомономеров выбирают при этом с таким расчетом, чтобы температура стеклования Тс в целом находилась в интервале от -50 до +50°С, предпочтительно от -30 до +40°С.Температуру стеклования Тс полимеров можно определять обычным методом путем дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Значения температуры стеклования для гомополимеров приведены в справочнике Polymer Handbook, 2-е изд., изд-во J. Wiley & Sons, New York, 1975.

Пригодными для применения в предусмотренных изобретением целях являются частично или полностью омыленные поливиниловые спирты. Предпочтительны частично или полностью омыленные поливиниловые спирты со степенью гидролиза от 80 до 100 мол.%, прежде всего частично омыленные поливиниловые спирты со степенью гидролиза от 80 до 95 мол.%, и с вязкостью, определенной по вискозиметру Гепплера в 4%-ном водном растворе, от 1 до 30 мПа·с (метод определения вязкости по вискозиметру Гепплера при температуре 20°С, DIN 53015). Предпочтительны также частично омыленные гидрофобно модифицированные поливиниловые спирты со степенью гидролиза от 80 до 95 мол.% и вязкостью, определенной по вискозиметру Гепплера в 4%-ном водном растворе, от 1 до 30 мПа·с. В качестве примера подобных поливиниловых спиртов при этом можно назвать частично омыленные сополимеры винилацетата с гидрофобными сомономерами, такими как изопропенилацетат, винилпивалат, винилэтилгексаноат, виниловые эфиры насыщенных -разветвленных монокарбоновых кислот с 5 или 9-11 атомами углерода, диалкилмалеинаты и диалкилфумараты, такие как диизопропилмалеинат и диизопропилфумарат, винилхлорид, простые винилалкиловые эфиры, такие как винилбутиловый эфир, олефины, такие как этен и децен. На долю гидрофобных звеньев предпочтительно приходится от 0,1 до 10 мас.% в пересчете на общую массу частично омыленного поливинилового спирта. Указанные поливиниловые спирты можно также применять в виде их смесей.

Наиболее предпочтительны поливиниловые спирты со степенью гидролиза от 85 до 94 мол.% и вязкостью, определенной по вискозиметру Гепплеру в 4%-ном водном растворе, от 3 до 15 мПа·с (метод определения вязкости по вискозиметру Гепплера при температуре 20°С, DIN 53015). Указанные поливиниловые спирты можно получать по известным специалистам методам и добавлять их при полимеризации обычно в количестве, составляющем в целом от 1 до 20 мас.% в пересчете на общую массу мономеров.

Стабилизированные поливиниловым спиртом дисперсии полимеров можно получать известными специалистам методами, описанными, например, в DE-A 10253046, предпочтительно путем радикальной эмульсионной полимеризации.

Обладающий разжижающим действием сополимер предпочтительно содержит в качестве сомономера а) один или несколько мономеров из группы, включающей акриловую кислоту, метакриловую кислоту, кротоновую кислоту, итаконовую кислоту, фумаровую кислоту, малеиновую кислоту, а также соли указанных карбоновых кислот.

Предпочтительными мономерами в качестве компонента б) являются винилсульфоновая кислота и ее соли с щелочными и щелочноземельными металлами, стиролсульфоновая кислота и ее соли с щелочными и щелочноземельными металлами, металлилсульфоновая кислота и ее соли с щелочными и щелочноземельными металлами, параметаллилоксифенилсульфоновая кислота и ее соли с щелочными и щелочноземельными металлами и сульфоновые кислоты общей формулы CH2=CR1 -CO-X-CR2R3-R4-SO3 H, а также их соли с щелочными и щелочноземельными металлами, где Х обозначает О или NH, R1, R2, R 3 имеют идентичные или разные значения и обозначают Н или C1-С3алкил, а R4 обозначает С1-С4алкилен. Особо предпочтительны винилсульфоновая кислота, сульфопропил(мет)акрилат, 2-акриламидо-2 метилпропансульфоновая кислота и металлилсульфоновая кислота, а также их соли с щелочными и щелочноземельными металлами.

Предпочтительными сомономерами в качестве компонента в) являются сомономеры, выбранные из группы, включающей сложные виниловые эфиры, винилацетат и винилпропионат. К предпочтительным эфирам метакриловой кислоты или эфирам акриловой кислоты относятся метилакрилат, метилметакрилат, этилакрилат, этилметакрилат, пропилакрилат, пропилметакрилат, н-бутилакрилат, н-бутилметакрилат и 2-этилгексилакрилат.

На долю звеньев сомономера а) приходится предпочтительно от 10 до 50 мас.%, наиболее предпочтительно от 10 до 30 мас.%, в каждом случае в пересчете на общую массу сополимера. На долю звеньев сомономера б) приходится предпочтительно от 10 до 50 мас.%, наиболее предпочтительно от 10 до 30 мас.%, в каждом случае в пересчете на общую массу сополимера. На долю звеньев сомономера в) приходится предпочтительно от 20 до 80 мас.%, наиболее предпочтительно от 30 до 70 мас.%, в каждом случае в пересчете на общую массу сополимера. Среднечисленная молекулярная масса сополимера составляет менее 50000 дальтон, предпочтительно от 5000 до 20000 дальтон.

На долю обладающего разжижающим действием сополимера в редиспергируемом порошке приходится от 0,1 до 25 мас.%, предпочтительно от 2 до 20 мас.%, в пересчете на долю полимерных компонентов редиспергируемого порошка.

Для получения редиспергируемых порошков водные стабилизированные поливиниловым спиртом дисперсии сушат совместно с обладающим разжижающим действием сополимером, например путем сушки в псевдоожиженном слое, сублимационной сушки или распылительной сушки. Предпочтительно дисперсии сушить путем распылительной сушки, наиболее предпочтительно после добавления к ним в качестве способствующего распылению вспомогательного агента другого поливинилового спирта. Такую распылительную сушку проводят в обычных установках распылительной сушки, при этом для распыления дисперсии можно использовать одно-, двух- или трехкомпонентные форсунки или вращающийся диск. Температуру на выходе обычно выбирают в диапазоне от 45 до 120°С, предпочтительно от 60 до 90°С, в зависимости от типа установки, температуры стеклования смолы и требуемой степени сушки.

Поливиниловый спирт, используемый в качестве способствующего распылению вспомогательного агента, обычно применяют в таком количестве, чтобы общее содержание поливинилового спирта до процесса сушки составляло в пересчете на содержание полимера от 3 до 25 мас.%, предпочтительно от 5 до 20 мас.%. Пригодными и предпочтительными для применения в качестве способствующих распылению вспомогательных агентов являются указанные выше в качестве пригодных и предпочтительных для использования в качестве защитных коллоидов поливиниловые спирты.

Было установлено, что при распылении в систему целесообразно добавлять пеногаситель в количестве, достигающем 1,5 мас.% в пересчете на количество основного полимера. Для повышения стойкости при хранении за счет повышения стойкости к слипанию, что относится прежде всего к порошкам с низкой температурой стеклования, к полученным порошкам можно добавлять средство против слеживания (средство против спекания) в количестве, достигающем предпочтительно 30 мас.% в пересчете на общую массу полимерных компонентов. В качестве примера подобных средств против слеживания можно назвать карбонаты кальция, соответственно магния, тальк, гипс, кремниевую кислоту, каолины и силикаты с крупностью частиц преимущественно от 10 нм до 10 мкм. Вязкость распыляемого исходного материала регулированием содержания в нем твердого вещества устанавливают на значение менее 500 мПа·с (вязкость по Брукфильду при 20 оборотах и при 20°С), предпочтительно менее 250 мПа·с. Содержание твердого вещества в распыляемой дисперсии составляет более 35%, предпочтительно более 40%.

Для улучшения эксплуатационно-технических характеристик к дисперсии при распылении можно добавлять и другие добавки. К таким присутствующим в предпочтительных вариантах осуществления изобретения компонентам, входящим в состав диспергируемых порошков, относятся, например, пигменты, наполнители, стабилизаторы пены и гидрофобизаторы.

Получаемые таким путем составы в виде редиспергируемых в воде полимерных порошков могут использоваться в типичных для них областях и целях. Так, например, они могут использоваться в продуктах строительной химии, необязательно в сочетании с гидравлически схватывающимися вяжущими, такими как цемент (портландцемент, глиноземистый цемент, трассовый цемент, шлакопортландцемент, магнезиальный цемент, фосфатный цемент) или гипс, известь и жидкое стекло, в производстве строительных клеев, прежде всего клея для приклейки плиток и теплозащитного клея, штукатурки, шпаклевки, шпаклевок для полов, составов для нанесения отделочных, выравнивающих и защитных покрытий, гидроизоляционных суспензий, растворов для расшивки швов и красок. Наиболее предпочтительно применять их в саморастекающихся шпаклевках для полов и текучих растворах для изготовления бесшовных полов.