



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 894**

51 Int. Cl.:  
**C08J 3/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05715388 .4**

86 Fecha de presentación : **18.02.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1720933**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.11.2006**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de polvos polímeros convenientemente redispersables en agua.**

30 Prioridad: **25.02.2004 DE 10 2004 009 739**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.02.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.02.2008**

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Pietsch, Ines;  
Pakusch, Joachim;  
Reese, Oliver y  
Sack, Heinrich**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 290 894 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de polvos polímeros convenientemente redispersables en agua.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un polvo polímero convenientemente redispersable en agua mediante secado por pulverizado de una dispersión acuosa de polímero, que está caracterizado porque el secado por pulverizado de la dispersión acuosa de polímero se efectúa en presencia de un agente auxiliar de pulverizado A, que se obtuvo mediante reacción de una dihidroxidifenilsulfona con 0,5 a 5 moles de un aldehído alifático con 1 a 6 átomos de carbono, y 0,4 a 2 moles de sulfito sódico por mol de dihidroxidifenilsulfona a una  
10 temperatura de 90 a 180°C.

La invención se refiere además polvos polímeros que se obtuvieron conforme al procedimiento según la invención, así como a su empleo.

15 En muchos campos de aplicación se requieren polímeros que se pueden incorporar de manera sencilla en un medio acuoso. A tal efecto, en muchos casos son apropiadas dispersiones acuosas de partículas de polímero (dispersiones acuosas de polímero), que se pueden emplear directamente con frecuencia. No obstante, en las dispersiones acuosas de polímeros es desventajoso que requieren grandes volúmenes en el almacenaje con un contenido en agua de hasta un 60%, y en la entrega a los clientes, además del polímero deseado, también se debe transportar de manera costosa el  
20 agua convenientemente disponible.

Frecuentemente, este problema se soluciona sometiendo las dispersiones acuosas de polímero, que son accesibles, entre otras, mediante una polimerización en emulsión acuosa iniciada a través de radicales, común para el especialista, a un proceso de secado por pulverizado, igualmente común para el especialista, para la obtención de los  
25 correspondientes polvos polímeros.

En el caso de empleo de estos polvos polímeros, a modo de ejemplo como agentes aglutinantes en pegamentos, masas para juntas, revoques de resina sintética, masas para el estucado de papel, pinturas, así como otros agentes de revestimiento, o como aditivos en agentes aglutinantes minerales, los polvos polímeros se deben redispersar de  
30 nuevo en agua por regla general. Esto se puede efectuar redispersándose el polvo polímero en agua, y empleándose la dispersión acuosa de polímero obtenida para la mezcla con los demás componentes de formulación, o mezclándose el polvo polímero con agua junto con los demás componentes de formulación. En ambos casos se llega a que el polvo polímero forme de nuevo las partículas de polímero originales rápidamente y sin formación de aglomerados en la puesta en contacto con agua. El motivo de ello es el denominado comportamiento "instant" del polvo polímero  
35 empleado en agua, que se compone de comportamiento de redispersión y humectación del polvo polímero.

El comportamiento de redispersión es una propiedad importante para la calidad del polvo polímero. Cuanto mejor sea el comportamiento de redispersión de un polvo polímero en agua, tanto más se aproximarán las propiedades de la dispersión acuosa de polímero tras la redispersión a las propiedades de la dispersión acuosa de polímero antes del  
40 paso de secado por pulverizado. Con otras palabras, el comportamiento de redispersión del polvo polímero es una medida que determina en que proporción coinciden la dispersión acuosa de polímero original y redispersada en sus propiedades.

Si el polvo polímero presenta además un buen comportamiento de humectación, en la redispersión se puede efectuar la formación de la dispersión acuosa de polímero también sin el empleo de una técnica de mezclado intensiva, lo que ofrece ventajas en la práctica.

Mientras que el comportamiento de redispersión de un polvo polímero es influido, por regla general, esencialmente por los agentes auxiliares de pulverizado empleados habitualmente en el proceso de secado pulverizado, y por lo tanto comunes para el especialista, el comportamiento de humectación se determina mediante la calidad superficial del grano de polvo polímero. Este se determina frecuentemente mediante los denominados agentes separadores adheridos a la superficie del grano de polvo polímero.

Para el especialista son de uso común una pluralidad de agentes auxiliares de pulverizado en el secado por pulverizado de dispersiones acuosas de polímero. Se encuentran ejemplos a tal efecto en la DE-A 19629525, la DE-A 19629526, la DE-A 2214410, la DE-A 2445813, la EP-A 407889 o la EP-A 784449.

Por motivos de costes, frecuentemente encuentran empleo agentes auxiliares de pulverizado que se obtienen a base de materias primas convenientemente disponibles. Son ejemplos a tal efecto resinas de fenol- o naftalina formaldehído sulfonadas, como se dan a conocer, entre otros, en los documentos DE-A 19629525 o DE-A 19629526. Sin embargo, en estas resinas de fenol- o naftalina formaldehído sulfonadas es desventajoso que puedan conducir a una coloración amarilla, o incluso marrón, intensiva de los polvos polímeros desecados con las mismas. Estas coloraciones interfieren también en las formulaciones obtenidas con estos polvos polímeros, en especial formulaciones de revestimiento en el sector de exteriores, lo que se hace notar incluso mediante coloraciones de las formulaciones, que se pueden intensificar aún a través de radiación solar. En muchas aplicaciones de polvo polímero, a modo de ejemplo en el caso de su empleo  
65 como agente aglutinante o de modificación en revoques minerales, o en el revestimiento de depósitos de agua potable, no es deseable una coloración de los polvos polímeros, o bien sus formulaciones.

## ES 2 290 894 T3

La presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición un procedimiento mejorado para la obtención de polvos polímeros con buen comportamiento de redispersión y humectación en agua mediante secado por pulverizado de dispersiones acuosas de polímeros.

5 Sorprendentemente, ahora se descubrió que el problema se soluciona mediante el procedimiento definido inicialmente.

Las dispersiones acuosas de polímero son conocidas generalmente. En este caso se trata de sistemas fluidos que contienen como fase dispersa en el medio dispersante acuoso ovillos de polímero constituidos por varias cadenas de polímero entrelazadas, la denominada matriz de polímero o partículas de polímero, que se encuentran en distribución dispersa. El diámetro promedio en peso de partículas de polímero se sitúa frecuentemente en el intervalo de 10 a 1000 nm, a menudo 50 a 500 nm o 100 a 400 nm.

Las dispersiones acuosas de polímero son accesibles en especial mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada a través de radicales de monómeros con insaturación etilénica. Este método se prescribe frecuentemente, y por lo tanto es suficientemente conocido por el especialista [véase, por ejemplo, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, páginas 659 a 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D. C. Blackley, Emulsion Polymerization, páginas 155 a 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D. C. Blackley, Polymer Latices, 2ª edición, volumen 1, páginas 33 a 415, Chapman & Hall, 1997; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, páginas 49 a 244, Ernest Benn, Ltd., London, 1972; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 1990, 24, páginas 135 a 142, editorial Chemie, Weinheim; J. Piirma, Emulsion Polymerization, páginas 1 a 287, Academic Press, 1982; F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, páginas 1 a 160, editorial Springer, Berlín, 1969, y la solicitud de patente DE-A 4003422]. La polimerización en emulsión acuosa iniciada a través de radicales se efectúa habitualmente de modo que los monómeros con insaturación etilénica, frecuentemente bajo empleo concomitante de agentes auxiliares dispersantes, se distribuyan de manera dispersa en el medio acuoso, y se polimerice por medio de al menos un iniciador de polimerización a través de radicales. En las dispersiones acuosas de polímero obtenidas, los contenidos restantes en monómeros no transformados se reducen mediante métodos químicos y/o físicos igualmente conocidos por el especialista [véase, a modo de ejemplo, la EP-A 771328, la DE-A 19624299, la DE-A 19621027, la DE-A 19741184, la DE-A 19741187, la DE-A 19805122, la DE-A 19828183, la DE-A 19839199, la DE-A 19840586 y 19847115], el contenido en producto sólido polímero se ajusta mediante dilución o concentración a un valor deseado, o a la dispersión acuosa de polímero se añaden otros aditivos habituales, como por ejemplo aditivos bactericidas o antiespumantes. Frecuentemente, los contenidos en productos sólidos polímeros de las dispersiones acuosas de polímero ascienden a un 30 hasta un 80% en peso, un 40 a un 70% en peso, o un 45 a un 65% en peso.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo en especial con dispersiones acuosas de polímero, cuyas partículas de polímero contienen

- |                          |  |
|--------------------------|--|
| un 50 a un 99,9% en peso | de ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico con alcanoles que presentan 1 a 12 átomos de carbono y/o estireno, o                              |
| un 50 a un 99,9% en peso | de estireno y/o butadieno, o   |
| un 50 a un 99,9% en peso | de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o  |
| un 40 a un 99,9% en peso | de acetato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático, ésteres vinílicos de ácidos grasos de cadena larga y/o etileno, |

en forma incorporada por polimerización.

En especial, según la invención son empleables aquellas dispersiones acuosas de polímero cuyos polímeros contienen

- |                          |   |
|--------------------------|---|
| - un 0,1 a un 5% en peso | de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación $\alpha,\beta$ -monoetilénica que presenta 3 a 6 átomos de carbono, y/o su amida, y |
| un 50 a un 99,9% en peso | de al menos un éster de ácido acrílico y/o metacrílico con alcanoles que presentan 1 a 12 átomos de carbono y/o estireno, o                       |
| - un 0,1 a un 5% en peso | de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación $\alpha,\beta$ -monoetilénica que presenta 3 a 6 átomos de carbono, y/o su amida, y |
| un 50 a un 99,9% en peso | de estireno y/o butadieno, o  |
| - un 0,1 a un 5% en peso | de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación $\alpha,\beta$ -monoetilénica que presenta 3 a 6 átomos de carbono, y/o su amida, y |

## ES 2 290 894 T3

un 50 a un 99,9% en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o  
- un 0,1 a un 5% en peso de al menos un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación  $\alpha,\beta$ -monoetilénica que presenta 3 a 6 átomos de carbono, y/o su amida, y

un 40 a un 99,9% en peso de acetato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático, éster vinílico de ácidos grasos de cadena larga y/o etileno,

en forma incorporada por polimerización.

Según la invención se pueden emplear aquellos polímeros cuya temperatura de transición vítrea asciende a -60 hasta +150°C, frecuentemente -30 a +100°C, y a menudo -20 a +50°C. Con la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se indica el valor límite de temperatura de transición vítrea al que ésta tiende según G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, tomo 190, página 1, ecuación 1) con peso molecular creciente. La temperatura de transición vítrea se determina según el procedimiento DSC y (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, midpoint-Messung, DIN 53 765).

Según Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123, y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, tomo 19, página 18, 4ª edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980), para la temperatura de transición vítrea  $T_g$  de polímeros mixtos a lo sumo débilmente reticulados es válido en buena aproximación;

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

significando  $x^1, x^2, \dots x^n$  las fracciones másicas de monómeros 1, 2,  $\dots n$  y  $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$  las temperaturas de transición vítrea de polímeros constituidos respectivamente solo por uno de los monómeros 1, 2,  $\dots n$  en grados Kelvin. Los valores de  $T_g$  para los homopolímeros de la mayor parte de monómeros son conocidos y se indican, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A21, página 169, editorial Chemie, Weinheim, 1992; forman otras fuentes para temperaturas de transición vítrea de homopolímeros, por ejemplo, J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª Ed., J. Wiley, New York 1966, 2ª Ed. J. Wiley, New York 1975, y 3ª Ed. J. Wiley, New York 1989.

El agente auxiliar de pulverizado A se obtiene haciéndose reaccionar dihidroxidifenilsulfona con 0,5 a 5 moles de un aldehído alifático con 1 a 6 átomos de carbono, y 0,4 a 2 moles de sulfito sódico por mol de dihidroxidifenilsulfona a una temperatura de 90 hasta 180°C. La síntesis del producto de reacción de dihidroxidifenilsulfona empleado como agente auxiliar de pulverizado A utilizado según la invención se describe detalladamente como componente B de un curtiante que contiene sulfona en la solicitud de patente alemana sin examinar DE-OS 10140551 -a la que se hará referencia expresamente en el ámbito del presente documento-.

En la obtención del agente auxiliar de pulverizado A, en un paso se hace reaccionar dihidroxidifenilsulfona con 0,5 a 5 moles, preferentemente 1 a 1,4 moles, de modo especialmente preferente 1,1 a 1,3 moles, y en especial aproximadamente 1,2 moles de un aldehído alifático, por mol de dihidroxidifenilsulfona, y 0,4 a 2 moles, preferentemente 0,5 a 5,8 moles, en especial 0,6 a 0,7 moles de sulfito sódico por mol de dihidroxidifenilsulfona a una temperatura de 90 a 180°C. La reacción se lleva a cabo habitualmente en disolución acuosa bajo presión. En este caso se introducen en un reactor de presión dihidroxidifenilsulfona y aldehído en forma de sus disoluciones acuosas, así como sulfito sódico sólido, y se calienta la mezcla a 115°C. Tras comienzo de la reacción, la temperatura aumenta a aproximadamente a 150 hasta 160°C, y la presión a aproximadamente 4 a 5 bar. La reacción dura en general 2 a 10 horas.

En el sentido de esta invención se entiende por dihidroxidifenilsulfona todos los posibles dihidroxi compuestos isómeros concebibles de difenilsulfona, pudiendo estar unidos ambos grupos hidroxilo a un resto fenilo. No obstante, también es posible que por resto fenilo este unido respectivamente un grupo hidroxilo. Preferentemente, cada resto fenilo contiene un grupo hidroxilo. Los grupos hidroxilo pueden estar unidos tanto en posición 2, 3 o 4 de un resto fenilo, así como en posición 2', 3' o 4' del otro resto fenilo. Es especialmente conveniente que los grupos hidroxilo estén unidos en posición 2 y 4' o en posición 4 y 4' de difenilsulfona. Es preferente el isómero 4, 4'. También es posible emplear mezclas de dihidroxidifenilsulfona. Frecuentemente se emplea una mezcla técnica de 4, 4'-dihidroxidifenilsulfona, que, además de 4,4'-dihidroxidifenilsulfona como componente principal, contiene aún aproximadamente un 10 a un 15% en peso de isómero 2,4', así como un 0 a un 5% en peso de ácido p-fenolsulfónico como componentes secundarios.

Los aldehídos alifáticos empleados en la obtención del agente auxiliar de pulverizado A presentan en general 1 a 6, preferentemente 1 a 4, y de modo especialmente preferente 1 o 2 átomos de carbono. En especial se emplea como aldehído alifático formaldehído, habitualmente en forma de una disolución acuosa, a modo de ejemplo en forma de una disolución acuosa al 30% en peso. No obstante, a modo de ejemplo, también se pueden emplear acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído o isobutiraldehído, pentanal, hexanal o sus compuestos aldehídicos isómeros, así como correspondientes mezclas de aldehídos.

## ES 2 290 894 T3

Es conveniente que la disolución acuosa de agente auxiliar de pulverizado A obtenida a partir de la síntesis se ajuste a un valor de  $\text{pH} \geq 7$ . Es conveniente un valor de  $\text{pH} \leq 10$ . Frecuentemente se ajusta un valor de  $\text{pH}$  de aproximadamente 8. Para el ajuste del valor de  $\text{pH}$  se pueden emplear ácidos orgánicos o inorgánicos, o bases, de uso común para el especialista.

El agente auxiliar de pulverizado A según la invención se puede emplear directamente en forma de su disolución acuosa resultante de la síntesis. No obstante, también es posible emplear el agente auxiliar de pulverizado A en forma de polvos, que se obtienen mediante secado de la disolución acuosa resultante de la síntesis del agente auxiliar de pulverizado A, a modo de ejemplo mediante secado por pulverizado. El agente auxiliar de pulverizado se emplea preferentemente en forma de su disolución acuosa.

Es significativo que el agente auxiliar de pulverizado A (tanto en forma de su disolución acuosa, como también en forma de un producto sólido) se pueda emplear en mezcla con al menos otro agente auxiliar de pulverizado B diferente al agente auxiliar de pulverizado A (del mismo modo en forma de disolución acuosa o como producto sólido). La cantidad total de agente auxiliar de pulverizado está constituida ventajosamente por agente auxiliar de pulverizado A en  $\geq 50\%$  en peso,  $\geq 60\%$  en peso,  $\geq 70\%$  en peso,  $\geq 80\%$  en peso, o  $\geq 90\%$  en peso, y frecuentemente incluso en un  $100\%$  en peso.

Como agente auxiliar de pulverizado B se puede emplear, a modo de ejemplo, los agentes auxiliares de pulverizado dados a conocer en el estado de la técnica citado a continuación, también llamados agentes auxiliares de secado. De este modo, la DE-A 2049114 recomienda añadir a las dispersiones acuosas de polímero productos de condensación de ácido sulfónico de melamina y formaldehído como agente auxiliar de pulverizado. La DE-A 2445813 y la EP-A 78449 recomiendan añadir a las dispersiones acuosas de polímero productos de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído como agentes auxiliares de secado (en especial sus sales alcalinas y/o alcalinotérricas hidrosolubles). La EP-A 407889 recomienda, añadir a las dispersiones acuosas de polímero productos de condensación de ácido fenolsulfónico y formaldehído (en especial sus sales alcalinas y/o alcalinotérricas) como agentes auxiliares de secado. La DE-AS 2238903 y la EP-A 576844 recomiendan el empleo de poli-N-vinilpirrolidona como tal agente auxiliar de pulverizado. La EP-A 62106 y la EP-A 601518 recomiendan el empleo de alcohol polivinílico como agente auxiliar de secado. También por U. Rietz in *Chemie und Technologie makromolekularer Stoffe (FH-Texte FH Aachen) 53* (1987) 85 y en la EP-A 680 993, así como en la EP-A 627450, se recomienda alcohol polivinílico como agente auxiliar de secado. En la DE-A 3344242 se citan sulfonatos de lignina como agentes auxiliares de secado. La DE-A 19539460, y la EP-A 671435 y la EP-A 629650 dan a conocer homo- y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico como agentes auxiliares de secado apropiados para dispersiones acuosas de polímero. La EP-A 467103 se refiere a la obtención de polvos polímeros redispersables en medio acuoso mediante secado bajo adición de copolímeros constituidos por un 50 a un 80% en moles de un ácido mono- y/o dicarboxílico con insaturación olefínica, y un 20 a un 50% en moles de un alqueno con 3 a 12 átomos de carbono y/o estireno como agente auxiliar de secado. La DE-A 2445813 recomienda productos de condensación que contienen grupos sulfónicos constituidos por hidrocarburos aromáticos mono- o polinucleares y formaldehído como agente auxiliar de secado. En la DE-A 4406822 se recomiendan polímeros de injerto de óxidos de polialquileno y ácidos mono/dicarboxílicos, o bien sus anhídridos, una vez efectuado el derivatizado con aminas o alcoholes primarios/secundarios como agentes auxiliares de secado. La DE-A 3344242 y la EP-A 536597 citan almidón y derivados de almidón como agentes auxiliares de secado apropiados. EN la DE-A 493168 se recomiendan organopolisiloxanos como agentes auxiliares de secado. Por lo demás, la DE-A 3342242 cita derivados de celulosa como agentes auxiliares de secado apropiados, y la DE-A 4118007 recomienda productos de condensación de fenoles sulfonados, urea, otras bases orgánicas nitrogenadas, y formaldehído, como agentes auxiliares de secado.

La cantidad total de agente auxiliar de secado A (calculado como producto sólido), que se añade a la dispersión acuosa de polímeros antes o durante, pero en especial antes del secado por pulverizado, asciende a 0,1 hasta 40 partes en peso, frecuentemente 1 a 25 partes en peso, y a menudo 5 a 25 partes en peso, referido respectivamente a 100 partes en peso de polímero a secar por pulverizado contenido en la dispersión acuosa.

Según TIZ-Fachberichte, Vol. 109, N° 9, 1985, páginas 698 y siguientes, en el caso de los agentes auxiliares de pulverizado empleados habitualmente se trata, por regla general, de sustancias hidrosolubles que forman una matriz en el secado por pulverizado de la dispersión acuosa de polímeros para dar polvo polímero, en la que se alojan las partículas primarias de polímero insolubles en agua, rodeadas de agente dispersante. La matriz que protege las partículas primarias de polímero contrarresta una formación de partículas secundarias irreversible. De este modo, en la mayor parte de los casos se efectúa una formación reversible de partículas secundarias (aglomerados de un tamaño típicamente de 1 a  $250 \mu\text{m}$ , que comprenden numerosas partículas primarias de polímero separadas entre sí a través de la matriz de agente auxiliar de pulverizado. En la redispersión de polvo polímero obtenido según la invención con agua la matriz se disuelve de nuevo, y las partículas primarias de polímero originales, envueltas en agente dispersante, se obtienen sensiblemente de nuevo. A las partículas secundarias formadas de manera reversible en forma de polvo polímero se añaden aún frecuentemente agentes antibloque finamente divididos, que actúan como distanciador, y contrarrestan, por ejemplo, su aglutinado en el almacenaje de polvo polímero bajo la acción de presión del peso propio, pudiéndose efectuar esta adición de agentes antibloque antes, durante y/o tras el secado por pulverizado.

En el caso de los agentes separadores se trata generalmente de polvos de productos sólidos inorgánicos con un tamaño medio de partícula de 0,1 a  $20 \mu\text{m}$ , y frecuentemente de 1 a  $10 \mu\text{m}$  (en ajuste a ASTM C 690-1992, Multisizer/capilares de  $100 \mu\text{m}$ ). Es conveniente que las sustancias inorgánicas presenten una solubilidad  $\leq 50 \text{ g/l}$ ,  $\leq 10 \text{ g/l}$  o  $\leq 5 \text{ g/l}$  en agua a  $20^\circ\text{C}$ .

## ES 2 290 894 T3

A modo de ejemplo cítense ácidos silícicos, silicatos de aluminio, carbonatos, como por ejemplo carbonato de calcio, carbonato de magnesio o dolomita, sulfatos, como por ejemplo sulfato de bario, así como talcos, espatoligero, cementos, dolomita, silicato de calcio o tierras de diatomeas. También entran en consideración mezclas de los compuestos citados anteriormente, como por ejemplo microestratificaciones constituidas por silicatos y carbonatos.

5 Dependiendo de su estructura superficial, los agentes separadores pueden presentar propiedades hidrófobas (repelentes de agua) o hidrófilas (higroscópicas). Una medida de la hidrofobia, o bien hidrofilia de una substancia, es el ángulo de contacto de una gotita de agua desionizada sobre un cuerpo prensado del correspondiente agente separador. En este caso, la hidrofobia es tanto mayor, o bien la hidrofilia es tanto menor, cuanto mayor sea el ángulo de contacto  
10 de la gota de agua sobre la superficie del cuerpo prensado, y viceversa. Para decidir si un agente separador es más hidrófobo, o bien más hidrófilo que otro, de ambos agentes separadores se obtienen fracciones de tamizado homogéneas (= tamaños de partícula o distribuciones de tamaño de partícula iguales). A partir de estas fracciones de tamizado del mismo tamaño o distribuciones de tamaños se obtienen cuerpos prensados con superficies horizontales bajo condiciones idénticas (cantidad, superficie, presión, temperatura). Con una pipeta se aplica una gota de agua sobre cada cuerpo  
15 prensado, e inmediatamente después se determina el ángulo de contacto entre superficie de cuerpo prensado y gota de agua. Cuanto mayor es el ángulo de contacto entre superficie de cuerpo prensado y gota de agua, tanto mayor es la hidrofobia, o bien tanto menor es la hidrofilia. Frecuentemente se emplean agentes separadores tanto hidrófobos, como también hidrófilos. En este caso puede ser ventajoso efectuar el secado por pulverizado de la dispersión acuosa de polímero en presencia de un agente separador hidrófobo, y mezclar de manera homogénea el polvo polímero obtenido  
20 en este caso con un agente separador hidrófilo en un siguiente paso.

En el ámbito de este documento se entiende por agentes separadores hidrófilos todos aquellos agentes separadores que son más hidrófilos que el agente separador hidrófobo empleado, es decir, cuyos ángulos de contacto son menores que los del agente separador hidrófobo empleado en el proceso de pulverizado.

25 Los agentes separadores hidrófobos presentan frecuentemente un ángulo de contacto  $\geq 90^\circ$ ,  $\geq 100^\circ$  o  $\geq 110^\circ$ , mientras que los agentes separadores hidrófilos presentan un ángulo de contacto  $< 90^\circ$ ,  $\leq 80^\circ$  o  $\leq 70^\circ$ . Es conveniente que los ángulos de contacto de agentes separadores hidrófobos e hidrófilos empleados se diferencien en  $\geq 10^\circ$ ,  $\geq 20^\circ$ ,  $\geq 30^\circ$ ,  $\geq 40^\circ$ ,  $\geq 50^\circ$ ,  $\geq 60^\circ$ ,  $\geq 70^\circ$ ,  $\geq 80^\circ$  o  $\geq 90^\circ$ .

30 Como agentes separadores hidrófilos se emplean, a modo de ejemplo, ácidos silícicos, cuarzo, dolomita, carbonato de calcio, silicatos de sodio/aluminio, silicatos de calcio o microestratificaciones constituidas por silicatos y carbonatos, y como agente separador hidrófobo se emplea, a modo de ejemplo, talco (hidrosilicato de magnesio con estructura estratificada), clorita (hidrosilicato de magnesio/aluminio/hierro), ácidos silícicos tratados con organoclorosilanos (DE-A 3101413), o generalmente agentes separadores hidrófilos, que están revestidos con compuestos hidrófobos, como por ejemplo carbonato de calcio precipitado revestido con estearato de calcio.

35 Por 100 partes en peso de polímero contenido en la dispersión acuosa de polímeros es conveniente emplear 0,001 a 10 partes en peso, así como frecuentemente 0,1 a 1 parte en peso de agente separador hidrófobo, y 0,01 a 30 partes en peso, así como frecuentemente 1 a 10 partes en peso de agente separador hidrófilo. Es especialmente ventajoso que la proporción cuantitativa de agente separador antibloqueo hidrófobo respecto al agente separador antibloqueo hidrófilo ascienda a 0,001 a 0,25:1 o 0,004 a 0,08:1.

45 Se obtienen resultados óptimos si se emplean dispersiones acuosas de polímero con un tamaño de partícula promedio en peso de 100 a 1000 nm, frecuentemente de 100 a 500 nm (valores  $d_{50}$ , determinados con una ultracentrífuga analítica), y si la proporción de diámetro medio de polvo polímero (tras el secado por pulverizado frecuentemente 30 a 150  $\mu\text{m}$ , a menudo 50 a 100  $\mu\text{m}$ , determinada en ajuste a ASTM C 690-1992, Multisizer/capilares de 100  $\mu\text{m}$ ) respecto al diámetro medio de partícula de agente separador hidrófobo, así como hidrófilo, asciende a 2 a 50:1 o 5 a 30:1.

50 El secado por pulverizado conocido por el especialista se efectúa en una torre de secado con ayuda de discos pulverizadores o toberas simples o binarias en la cabeza de la torre. El secado de la dispersión acuosa de polímero, bajo adición previa de agente auxiliar de pulverizado A, y opcionalmente al menos otro agente auxiliar de pulverizado B, se lleva a cabo con un gas caliente, a modo de ejemplo nitrógeno o aire, que se insufla en la torre desde abajo o  
55 arriba, pero preferentemente desde arriba en corriente paralela con el material de secado. La temperatura del gas de secado en la entrada de la torre asciende aproximadamente a 90 hasta 180°C, preferentemente 110 a 160°C, y en la salida de la torre aproximadamente 50 a 90°C, preferentemente 60 a 80°C. El agente separador hidrófobo se introduce en la torre de secado simultáneamente con la dispersión acuosa de polímero, pero separada espacialmente de la misma. La adición se efectúa, a modo de ejemplo, a través de una tobera binaria o hélice transportadora, en mezcla con el gas  
60 de secado, o a través de un orificio separado.

El polvo polímero excluido de la torre de secado se enfría a 20 hasta 30°C, y se mezcla con el agente separador hidrófilo en mezcladores comerciales, como por ejemplo un mezclador Nauta, como se ofrece por numerosas firmas.

65 Los polvos polímeros accesibles según la invención se pueden emplear en especial como agentes aglutinantes en pegamentos, masas para juntas, revoques de resina sintética, masas para el estucado de papel, pinturas, así como otros agentes de revestimiento, o como aditivo en agentes aglutinantes minerales.

## ES 2 290 894 T3

Los polvos polímeros obtenidos según la invención también se pueden redispersar de nuevo en agua de manera sencilla, recuperándose sensiblemente las partículas primarias de polímero.

Los polvos polímeros obtenidos según la invención muestran una muy buena estabilidad al almacenaje y susceptibilidad de esparcido. Son pobres en polvo, y se pueden redispersar en agua de manera sencilla sin gasto de mezclado elevado. Los polvos polímeros obtenidos son apropiados en especial para empleo como agente aglutinante en pegamentos, masas para juntas, revoques de resina sintética, masas para el estucado de papel, pinturas, así como otros agentes de revestimiento, o como aditivos en agentes aglutinantes minerales. Además es significativo que los polvos polímeros obtenidos no estén prácticamente teñidos, y tampoco en su empleo como agente aglutinante o como aditivo se presenten coloraciones indeseables.

### Ejemplos

#### 1. Obtención de una dispersión acuosa de polímero

##### 1.1. Dispersión de polímero D1

En un reactor de polimerización se calentaron a 90°C

397,2 g de una dispersión de semilla de poliestireno con un contenido en producto sólido polímero de un 0,18% en peso, y un diámetro de partícula promedio en peso de 30 nm (valor  $d_{50}$ , determinado por medio de ultracentrífuga analítica),

bajo agitación y atmósfera de nitrógeno a 90°C. A continuación se añadieron a esta mezcla, comenzando simultáneamente y bajo mantenimiento de la temperatura interna de 90°C en 3 horas, una emulsión acuosa de monómeros constituida por

1044,0 g de acrilato de n-butilo,

362,5 g de estireno,

29,0 g de acrilamida,

14,5 g de metacrilamida,

246,5 g de una disolución acuosa al 10% en peso de un alquilpolietilenglicoléter a base de un alcohol graso saturado con 16 a 18 átomos de carbono (grado de óxido de etileno [EO] 18) [disolución de emulsionante 1],

29,0 g de una disolución acuosa al 15% en peso de una sal sódica de un étersulfato de alcohol graso con 10 a 16 átomos de carbono (grado de EO 30) [disolución de emulsionante 2], así como

359,9 g de agua desionizada,

y una disolución constituida por 8,4 g de peroxodisulfato sódico y 112 g de agua desionizada. Después se agitó la mezcla de reacción 30 minutos más a 90°C, y seguidamente se enfrió a 60°C. Tras adición de una disolución de 2,9 g de hidroperóxido de terc-butilo en 26,1 g de agua desionizada, a esta temperatura se añadió en el intervalo de 2 horas una disolución de 4,4 g de hidroximetanosulfonato sódico en 29 g de agua desionizada, y a continuación se agitó 30 minutos más. Después se enfrió a 20 hasta 25°C (temperatura ambiente), y se ajustó un valor de pH de 8 con una suspensión acuosa de hidróxido de calcio al 20% en peso. Se obtuvo una dispersión de polímeros con un contenido en producto sólido de un 54,9% en peso, con una transparencia de una dispersión de polímeros al 0,01% en peso a 20°C y un grosor de capa de 2,5 cm ("valor LD") de un 31%. La temperatura de transición vítrea (punto medio DSC) del polímero ascendía a -15°C.

Los contenidos en producto sólido se determinaron generalmente secándose una cantidad alícuota de dispersión acuosa de polímeros, o de disolución acuosa de agente auxiliar de pulverizado a 140°C, en una estufa de secado hasta constancia de peso. Se llevaron a cabo respectivamente dos medidas separadas. El valor indicado en los respectivos ejemplos representa el valor medio de ambos resultados de medida.

##### 1.2. Dispersión de polímero D2

La obtención de la dispersión acuosa de polímero D2 se efectuó análogamente a la obtención de la dispersión acuosa de polímero D1, con la excepción de emplear la siguiente emulsión de monómeros:

899,0 g de acrilato de 2-etilhexilo

507,5 g de estireno,

## ES 2 290 894 T3

- 29,0 g de acrilamida,  
14,5 g de metacrilamida,  
5 246,5 g de disolución de emulsionante 1,  
29,0 g de disolución de emulsionante 2, y  
10 359,9 g de agua desionizada.

Se obtuvo una dispersión de polímero con un contenido en producto sólido de un 54,9% en peso, con una transparencia de una dispersión de polímero al 0,01% en peso a 20°C y un grosor de capa de 2,5 cm ("valor LD") de un 21%. La temperatura de transición vítrea (punto medio de DSC) del polímero ascendía a -15°C. A continuación se diluyeron ambas dispersiones acuosas de polímero D1 y D2 con agua desionizada a un contenido en producto sólido de un 40% en peso.

### 2. Obtención del agente auxiliar de pulverizado

#### 2.1 Agente auxiliar de pulverizado S1

La obtención del agente auxiliar de pulverizado S1 se efectuó análogamente al ejemplo 2 (componente B) de la DE-OS 10140551.

En un reactor de presión se dispusieron a temperatura ambiente 1300 kg de agua desionizada junto con 4100 kg (9,5 kmoles) de dihidroxidifenilsulfona técnica (que contenía aproximadamente un 85% en peso de 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, aproximadamente un 15% en peso de 2,4'-dihidroxidifenilsulfona, así como cantidades reducidas de ácido p-fenolsulfónico) como disolución acuosa al 60% en peso, y se añadieron 1155 kg de disolución acuosa al 30% en peso de formaldehído (11,5 kmoles), así como 800 kg (3 kmoles) de sulfito sódico (anhidro). Mediante adición de una pequeña cantidad de disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido sódico se ajustó en la mezcla de reacción un valor de pH de 8 a 8,5. A continuación se cerró el reactor de presión, y se calentó la mezcla de reacción a 115°C bajo agitación. Tras un tiempo breve a esta temperatura comenzó la reacción. En este caso, la temperatura de la mezcla de reacción aumentó a 150 hasta 160°C, y la presión en el reactor de presión a 4 hasta bar (sobrepresión). Mediante calefacción externa se mantuvo la temperatura de la mezcla de reacción en 160°C. Después de 3 horas de agitación de la mezcla de reacción a 160°C se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente, y se mezcló la misma con 400 kg de hidrógenosulfato sódico. La disolución obtenida presentaba un contenido en producto sólido de aproximadamente un 46% en peso.

#### 2.2. Agente auxiliar de pulverizado comparativo SV2

La obtención del agente auxiliar de pulverizado comparativo SV2 se efectuó análogamente al ejemplo 1 de la DE-A 19629525.

Se dispusieron 1,2 kg (9,4 moles) de naftalina a 85°C en un reactor, y se mezclaron bajo agitación y enfriamiento con 1,18 kg (11,5 moles) de ácido sulfúrico concentrado al 98% en peso, de modo que la temperatura de la mezcla de reacción se situaba siempre por debajo de 150°C. Una vez concluida la adición de ácido sulfúrico se dejó reaccionar de modo subsiguiente la mezcla de reacción 5 horas a 150°C. A continuación se enfrió la mezcla de reacción a 50°C, y se mezcló en porciones con 0,80 kg de una disolución acuosa de formaldehído al 30% en peso (8 moles) bajo mantenimiento de una temperatura interna de 50 a 55°C. Una vez concluida la adición se añadieron inmediatamente 0,70 kg de agua desionizada a la mezcla de reacción, se calentó la misma a 100°C, y se dejó reaccionar de modo subsiguiente 5 horas a esta temperatura. Después se enfrió a 65°C, y se añadió una suspensión de hidróxido de calcio al 30% en agua desionizada, hasta que se alcanzó un valor de pH de 8,0. A continuación se filtró la disolución a través de un tamiz de 200  $\mu\text{m}$ , y en este caso se obtuvo una disolución acuosa de agente auxiliar de pulverizado comparativo SV2 con un contenido en producto sólido de aproximadamente un 35% en peso.

#### 2.3. Agente auxiliar de pulverizado comparativo SV3

La obtención del agente auxiliar de pulverizado comparativo SV3 se efectuó análogamente al ejemplo 1 de la DE-A 19629526.

Se dispusieron 1,15 kg (12 moles) de fenol en un recipiente de reacción bajo nitrógeno a 60°C, y bajo agitación y refrigeración continua se mezclaron con 1,38 kg (13,8 moles) de ácido sulfúrico al 98% en peso, de tal manera que la temperatura de la mezcla de reacción se situaba siempre por debajo de 110°C. Una vez concluida la adición se dejó reaccionar la mezcla de reacción 3 horas a una temperatura de 105 a 110°C bajo agitación adicional. A continuación se enfrió la mezcla de reacción a 50°C, y se mezcló en porciones con 0,84 kg (8,4 moles) de una disolución acuosa de formaldehído al 30% en peso bajo agitación y mantenimiento de una temperatura de mezcla de reacción de 50 a 55°C. Una vez concluida la adición de formaldehído se añadieron inmediatamente 0,75 kg de agua desionizada, se calentó la mezcla de reacción a 100°C, y se dejó a esta temperatura durante 4 horas bajo agitación. A continuación se enfrió la mezcla de reacción a 60°C, y se añadieron otros 0,83 kg de agua desionizada a esta temperatura. Después se calentó la

## ES 2 290 894 T3

mezcla de reacción a 65°C bajo agitación adicional, y se añadió una suspensión al 35% en peso de hidróxido de calcio en agua desionizada hasta que se había alcanzado un valor de pH de 8. La mezcla de reacción obtenida de este modo se enfrió a temperatura ambiente, y se filtró a través de un tamiz de 200  $\mu\text{m}$ . El contenido en producto sólido de la disolución acuosa de SV3 ascendía aproximadamente a un 35% en peso.

5

A continuación se diluyeron las disoluciones acuosas de agente auxiliar de pulverizado S1, SV2 y SV3 con agua desionizada a un contenido en producto sólido de un 20% en peso.

### 10 3. Secado por pulverizado

#### 3.1 Agente separador

15 Como agente separador hidrófobo se empleó Sipernat<sup>®</sup>D 17 de la firma Degussa. En este caso se trata de un ácido silícico precipitado con una superficie específica (en ajuste a ISO 5794-1, Aneex D) de 100 m<sup>2</sup>/g, un tamaño medio de partícula (en ajuste a ASTM C 690-1992) de 7  $\mu\text{m}$  y una densidad de masa apisonada (en ajuste a ISO 787-11) de 150 g/l, cuya superficie se hidrofobizó mediante tratamiento con clorosilanos especiales.

#### 20 3.2 Obtención de polvo polímero de secado por pulverizado

El secado por pulverizado se efectuó en un mini secador de laboratorio de la firma GEA Wiegand GmbH (Geschäftsbereich Niro) con pulverizado mediante toberas binarias y separación de polvo en un filtro de tejido. La temperatura de entrada a la torre de nitrógeno ascendía a 135°C, la temperatura de salida ascendía a 75°C. Por hora se introdujeron con dosificación 2 kg de una alimentación de pulverizado.

25

La obtención de la alimentación de pulverizado se efectuó de tal manera que, respecto a 5 partes en peso de dispersiones acuosas de polímero diluidas D1 o D2, se añadió 1 parte en peso de disoluciones acuosas de agente auxiliar de pulverizado S1, SV1 o SV3 a temperatura ambiente, y se mezcló de manera homogénea bajo agitación.

30 Simultáneamente con la alimentación de pulverizado se introdujo con dosificación continuamente en la cabeza de la torre de pulverizado un 2% en peso de agente separador hidrófobo Sipernat<sup>®</sup>D 17, referido al contenido en producto sólido de la alimentación de pulverizado, a través de una hélice doble controlada por peso.

35 Los polvos polímeros según la invención P1 y P2 se obtuvieron a partir de las dispersiones acuosas de polímero D1 y D2 bajo empleo de agente auxiliar de pulverizado S1. Los polvos polímeros de los ejemplos comparativos PV1 y PV2 se obtuvieron a partir de la dispersión acuosa de polímero D1 bajo empleo de agentes auxiliares de pulverizado SV2 y SV3. Los rendimientos en polvo obtenidos en el secado por pulverizado se indican en la tabla 1.

### 40 4. Valoración de polvos polímeros desecados por pulverizado

#### 4.1. Comportamiento de redispersión

Respectivamente 30 g de polvo polímero obtenido se mezclaron de manera homogénea con 70 ml de agua desionizada por medio de un aparato Ultra Turrax a 9500 rpm a temperatura ambiente en una probeta. A continuación se agitaron las dispersiones acuosas de polímero obtenidas durante 4 horas a temperatura ambiente, y se valoró visualmente en que medida se habían separado las fases polímeras en las fase acuosas. Las propiedades de redispersión se consideraron “buenas” al no observar ningún tipo de separación de fases. En el caso de separación de fases, las propiedades de redispersión se consideraron “malas”. Los resultados se reúnen en la tabla 1.

50

#### 4.2. Valoración visual de polvos polímeros obtenidos

Se valoró visualmente el color de los polvos polímeros obtenidos. Los resultados obtenidos en este caso se encuentran en la tabla 1.

55

#### 4.3. Ensayo de amarilleo

60 A partir de los polvos polímeros obtenidos se obtuvieron películas de polímero vertiéndose aproximadamente 60 g de una dispersión acuosa de polímero al 10% en peso (polvos polímeros citados anteriormente dispersados en agua por medio de un aparato Ultra Turrax) en placas peliculadas de caucho de tamaño 7 x 15 cm, y se secaron las mismas 4 días a temperatura ambiente. A continuación se desprendieron películas de aproximadamente 2 mm de grosor de las placas peliculadas de caucho, y se expusieron a la luz del día en laboratorio durante 3 meses. La valoración del amarilleo de las películas se efectuó según el sistema de valoración escolar, representando “1” amarilleo nulo a muy reducido, y “6” amarilleo intenso. Los resultados de la valoración se encuentran igualmente en la

65

tabla 1.

# ES 2 290 894 T3

TABLA 1

*Valoración de polvos polímeros de secados por pulverizado*

Polvo	Dispersión	Agente auxiliar de pulverizado	Rendimiento [% en peso]	Color	Redispersabilidad	Amarilleo de la película
P1	D1	S1	82	Blanco	Buena	1-2
P2	D2	S2	83	Blanco	Buena	1-2
PV1	D1	SV2	84	Amarillo	Buena	4
PV2	D1	SV3	83	Marrón	Buena	5

Como se desprende claramente de los resultados, los polvos polímeros P1 y P2 obtenidos con el nuevo agente auxiliar de pulverizado según la invención se pueden obtener en rendimientos elevados. En este caso, estos presentan una buena redispersabilidad en agua. En comparación con los polvos polímeros PV1 y PV2 obtenidos con agentes auxiliares de pulverizado conocidos por el estado de la técnica, los polvos polímeros P1 y P2 obtenidos según la invención no presentan ningún tipo de coloraciones. Los polvos polímeros P1 y P2 obtenidos según la invención presentan también una tendencia al amarilleo claramente más reducida en comparación con los polvos polímeros PV1 y PV2 no obtenidos según la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la obtención de un polvo polímero convenientemente redispersable en agua mediante secado por pulverizado de una dispersión acuosa de polímero, **caracterizado** porque el secado por pulverizado de la dispersión acuosa de polímero se efectúa en presencia de un agente auxiliar de pulverizado A, que se obtuvo mediante reacción de una dihidroxidifenilsulfona con 0,5 a 5 moles de un aldehído alifático con 1 a 6 átomos de carbono, y 0,4 a 2 moles de sulfito sódico por mol de dihidroxidifenilsulfona a una temperatura de 90 a 180°C.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplea 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, o una mezcla que contiene la misma, como dihidroxidifenilsulfona.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque la reacción de dihidroxidifenilsulfona en disolución acuosa se efectúa bajo presión.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la disolución acuosa obtenida tras la reacción se ajusta a un valor de  $\text{pH} \geq 7$ .
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el agente auxiliar de pulverizado A se emplea en mezcla con al menos otro agente auxiliar de pulverizado B.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la cantidad de agente auxiliar de pulverizado está constituida por agente auxiliar de pulverizado A en  $\geq 50\%$  en peso.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque se emplean 0,1 a 40 partes en peso de agente auxiliar de pulverizado A por 100 partes en peso de polímero.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el polímero contiene
- 30 un 50 a un 99,9% en peso de ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico con alcoholes que presentan 1 a 12 átomos de carbono y/o estireno, o
- un 50 a un 99,9% en peso de estireno y/o butadieno, o
- 35 un 50 a un 99,9% en peso de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o
- un 40 a un 99,9% en peso de acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o etileno,
- en forma incorporada por polimerización.
- 40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el polímero presenta una temperatura de transición vítrea de -60 a +150°C.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque se emplea al menos un agente antibloque, además del agente auxiliar de pulverizado A, para el secado por pulverizado.
- 45 11. Polvo polímero obtenible conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Empleo del polvo polímero según la reivindicación 11 como agente aglutinante en pegamentos, masas para juntas, revoques de resina sintética, masas para el estucado de papel, pinturas, así como otros agentes de revestimiento, o como aditivo en agentes aglutinante minerales.
- 50 13. Dispersión acuosa de polímero obtenible mediante redispersión de polvos polímeros según la reivindicación 11 en medio acuoso.
- 55 14. Empleo de un producto de reacción que se obtuvo mediante reacción de una dihidroxidifenilsulfona con 0,5 a 5 moles de un aldehído alifático con 1 a 6 átomos de carbono, y 0,4 a 2 moles de sulfito sódico por mol de dihidroxidifenilsulfona a una temperatura de 90 a 180°C, como agente auxiliar de pulverizado en el secado por pulverizado de dispersiones acuosas de polímero.
- 60
- 65