



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 517**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/12** (2006.01)

**C08K 3/22** (2006.01)

**B29B 13/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04006748 .0**

86 Fecha de presentación : **20.03.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1464665**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2004**

54

Título: **Procedimiento para la obtención de polvos polímeros convenientemente redispersables en agua y humectables con agua.**

30

Prioridad: **03.04.2003 DE 103 15 433**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2007**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2007**

73

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

72

Inventor/es: **Pakusch, Joachim;  
Pietsch, Ines;  
Denu, Hans-Jürgen;  
Sack, Heinrich y  
Reck, Bernd**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 268 517 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 y humectables con agua.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un polvo polímero convenientemente redispersable en agua y humectable con agua mediante secado por pulverizado de una dispersión acuosa de partículas de polímero bajo adición con mezclado de un agente separador hidrófilo y un agente separador hidrófobo, que está caracterizado porque el secado por pulverizado de la dispersión acuosa de partículas de polímero se efectúa en presencia de un agente separador hidrófobo, y el polvo polímero obtenido en este caso se mezcla de manera homogénea con un agente separador hidrófilo en un paso subsiguiente.

10 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 agua convenientemente disponible.

15 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 correspondientes polvos polímeros.

20 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 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 empleado en agua, que se compone de comportamiento de redispersión y humectación del polvo polímero.

25 El comportamiento de redispersión es una propiedad importante para la calidad el 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 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.

30 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.

35 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.

40 Como agentes separadores, en la DE-OS 2614261 se dan a conocer, a modo de ejemplo, ácidos silícicos altamente dispersos, que se emplean en cantidades de un 4 a un 20% en peso, referido a los copolímeros de acetato de polivinilo/etileno. No obstante, los polvos obtenidos de este modo presentan una fracción fina elevada, y por lo tanto tienden a la formación de polvo. Además, en el caso de introducción en agua, estos polvos polímeros tienden a una formación de grumos, que se puede suprimir sólo mediante un proceso de mezclado intensivo.

45 La DE-OS 2614261 describe, en un procedimiento similar, el empleo de un 2 a un 20% en peso de ácido silícico como agente separador para acetato de polivinilo y otros copolímeros de acetato de vinilo. También en este caso son válidos los inconvenientes citados anteriormente.

50 En la DE-OS 1719317 se dan a conocer como agentes separadores silicatos de aluminio, Kieselgur, arcillas, espato ligero, cementos o tierras de diatomeas, que se añaden con mezclado al polvo polímero a continuación del proceso de secado por pulverizado, resultando también en este caso los inconvenientes citados anteriormente.

55 La DE-OS 1954442 da a conocer un procedimiento para la obtención de composiciones de polímero redispersables que contienen compuestos de organosilicio mediante secado por pulverizado, alimentándose una parte de un agente separador a un secado simultáneamente con la mezcla acuosa, mientras que la cantidad residual se alimenta a la

## ES 2 268 517 T3

corriente de polvo desecada, en tanto esta esté suspendida aún en la corriente gaseosa, o mezclándose la cantidad residual con el polvo de secado.

5 En la DE-A 3101413 se dan a conocer ácidos silícicos hidrofobizados mediante reacción con clorosilano como agentes separadores ventajosos en la obtención de polvo de éster vinílico.

10 En la EP-A 1000113 se describe un procedimiento para la obtención de polvos redispersables y humectables, en el que se debe emplear simultáneamente un agente separador hidrófilo y un agente separador hidrófobo para el secado por pulverizado. Este procedimiento no presentará los inconvenientes citados anteriormente. No obstante, en este procedimiento es desfavorable que, durante el proceso de secado por pulverizado se alimentan grandes cantidades de agentes separadores, lo que conduce frecuentemente a precipitaciones o a obturaciones de los conductos de aire de escape, o bien ciclones de precipitación o filtros de aire de escape, debido a la división fina de los agentes separadores empleados, con la consecuencia de que el proceso de secado por pulverizado sea propenso a interferencias.

15 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.

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

25 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 300 nm.

30 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 Polymerisation, páginas 155 a 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Polymer, Latices, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol 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 Polymerisation, 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 40 03 422]. 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, EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, 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.

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

- 50 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
- 55 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,
- 60 en forma incorporada por polimerización.

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

- 65 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 2 268 517 T3

- un 50 a un 99,9% en peso de al menos un éster de ácido acrílico y/o metacrílico con alcanos que presentan 1 a 12 átomos de carbono y/o estireno,  
o
- 5 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
- 10 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 cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o
- 15 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
- 20 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.

Según la invención se pueden emplear aquellos polímeros cuya temperatura de transición vítrea asciende a -0 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 esta 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;

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

35 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).

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 substancias inorgánicas presenten una solubilidad  $\leq 50$  g/l,  $\leq 10$  g/l o  $\leq 5$  g/l en agua a 20°C.

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, espato ligero, 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.

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 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 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 hidrofobia.

65 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.

## ES 2 268 517 T3

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  $\geq 90^\circ$ .

5

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.

10

Para el procedimiento es esencial que por 100 partes en peso de polímero contenido en la dispersión acuosa de polímeros se empleen 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 antibloque hidrófobo respecto al agente separador antibloque hidrófilo ascienda a 0,001 a 0,25:1 o 0,004 a 0,08:1.

15

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, 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, ascienda a 2 a 50:1 o 5 a 30:1.

20

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 se lleva a cabo con un gas caliente, a modo de ejemplo nitrógeno o aire, que se insufla en la torre desde abajo o 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 de secado, o a través de un orificio separado.

25

30

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.

35

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 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.

40

### Ejemplos

45

#### 1. Obtención de una dispersión acuosa de polímero D1

Se calentó a 90°C, una mezcla constituida por

50

150,0 g de agua desionizada,

5,6 g de una disolución acuosa al 20% en peso de un p-isooctilfenol etoxilado (grado de OE 25),

0,5 g de una disolución acuosa al 35% en peso de una sal sódica de un p-isooctilfenol sulfatado y etoxilado (grado de OE 25),

55

3,9 g de una disolución acuosa de ácido fórmico al 10% en peso,

1,7 g de hidrogenocarbonato sódico, y

60

3,4 g de una disolución acuosa de poliacrilamida al 20% en peso.

A continuación se añadió gota a gota continuamente a esta mezcla en 2 horas, comenzando simultáneamente y bajo mantenimiento de temperatura interna de 90°C, una emulsión acuosa de monómeros, constituida por

65

403,2 g de acrilato de n-butilo,

## ES 2 268 517 T3

- 140,0 g de estireno,  
11,2 g de acrilamida,  
5 5,6 g de metacrilamida,  
8,4 g de una disolución acuosa al 20% en peso de un p-isooctilfenol etoxilado (grado de OE 25),  
11,5 g de una disolución acuosa al 35% en peso de una sal sódica de un p-isooctilfenol sulfatado y etoxilado  
10 (grado de OE 25), y  
162,9 g de agua desionizada,

15 y en el intervalo de 2,5 horas una disolución constituida por 3,3 g de peroxodisulfato sódico y 90 g de agua. Después se agitó la mezcla de reacción 2 horas más a 90°C, y seguidamente se enfrió a 60°C. Tras adición de una disolución de 1,1 g de hidroperóxido de terc-butilo en 5,5 g de agua desionizada, a esta temperatura se añadió en el intervalo de 1 hora una disolución de 0,6 g de hidroximetanosulfonato sódico en 15 g de agua desionizada, y a continuación se agitó 30 minutos más. Después se enfrió a 20 hasta 25°C (temperatura ambiente), y se neutralizó con 4 g de una suspensión acuosa de hidróxido de calcio al 20% en peso. Se obtuvo una dispersión de polímeros con un contenido en producto  
20 sólido de un 55,3% 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 8%, y un valor de pH de 8,7. La temperatura de transición vítrea (punto medio DSC) del polímero ascendía a -15°C.

25 A continuación se diluyó la dispersión acuosa de polímeros con agua desionizada a un contenido en producto sólido de un 40% en peso.

### 2. Obtención de un agente auxiliar de pulverizado S1

30 Se dispusieron 1,20 kg de naftalina en un recipiente de reacción bajo nitrógeno a 85°C, y se mezclaron con 1,18 kg de ácido sulfúrico concentrado (98% en peso) bajo agitación constante y enfriamiento, de modo que la temperatura interna se situaba siempre por debajo de 150°C. Una vez concluida la adición se dejó reaccionar de modo subsiguiente la mezcla de reacción 5 horas a 140 hasta 150°C de temperatura interna. A continuación se enfrió la mezcla de  
35 reacción a 50°C, y se mezcló en porciones con 0,80 kg de una disolución acuosa de formaldehído al 30% en peso 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, se calentó 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 µm, y se obtuvo una  
40 disolución acuosa S1 con un contenido en producto sólido de aproximadamente un 35% en peso.

A continuación se diluyó la disolución acuosa del agente auxiliar de pulverizado S1 a un contenido en producto sólido de un 20% en peso.

### 3. Secado por pulverizado

#### 45 *Agente separador hidrófobo*

Como agente separador hidrófobo se empleó Sipernat®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  
50 partícula (en ajuste a ASTM C 690-1992) de 7 µm 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.

#### *Agente separador hidrófilo 1*

55 Como agente separador hidrófilo se empleó un ácido silícico precipitado no tratado con una superficie específica (en ajuste a ISO 5794-1, Annex D) de 190 m<sup>2</sup>/g, un tamaño medio de partícula (en ajuste a ASTM C 690-1992) de 7 µm, y una densidad de masa apisonada (en ajuste a ISO 787-11) de 90 g/l (Sipernat® 22 S de la firma Degussa).

#### *Agente separador hidrófilo 2*

60 Como agente separador hidrófilo 2 se empleó una estratificación finamente dividida de talco blanco con dolomita pura con una superficie específica (Blaine 10) de 15900, un tamaño medio de partícula (en ajuste a ASTM C 690-1992) de 3,5 µm y una densidad de masa apisonada (en ajuste a ISO 787-11) de 900 g/l (Special Extender Naintsch® SE Super de la firma Luzenac Naintsch).

#### 65 *Determinación del ángulo de contacto*

Se cargaron 10 g de agente separador finamente pulverulento en un cilindro metálico con un diámetro interno de 30 mm y una altura de 20 cm. A continuación se aplicó un troquel (diámetro externo 29,5 mm) con un peso de 5 kg,

## ES 2 268 517 T3

y se almacenó la muestra 2 horas a temperatura ambiente. Después se giró el cilindro metálico y se retiró el fondo plano horizontal del cilindro metálico de modo que el polvo prensado formó una superficie horizontal. Con una pipeta se aplicó una gota de agua sobre la superficie horizontal del polvo prensado, e inmediatamente después se determinó el ángulo de contacto entre superficie de cuerpo prensado horizontal y la gota de agua. En el caso de Sipernat® D 17, el ángulo de contacto ascendía a  $>90^\circ$ , y en el caso de Sipernat® 22 S, así como del Special Extender Naintsch® SE Super, ascendía a  $<45^\circ$ .

### *Obtención de polvo polímero de secado por pulverizado*

El secado por pulverizado se efectuó en un minisecador 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  $130^\circ\text{C}$ , la temperatura de salida ascendía a  $60^\circ\text{C}$ . Por hora se introdujeron con dosificación 2 kg de una alimentación de pulverizado.

La obtención de la alimentación de pulverizado se efectuó de tal manera que, respecto a 5 partes en peso de dispersión acuosa de polímero diluida D1, se añadió 1 parte en peso de disolución acuosa de agente auxiliar de pulverizado S1 a temperatura ambiente, y se mezcló de manera homogénea bajo agitación.

### *Polvo en dispersión según la invención 1 y 2*

Simultáneamente con la alimentación de pulverizado se introdujo con dosificación continuamente en la cabeza de la torre de pulverizado un 0,2% en peso de agente separador hidrófobo, referido al contenido en producto sólido de la alimentación de pulverizado, a través de una hélice doble controlada por peso.

El polvo en dispersión seco descargado de la torre de secado por pulverizado se mezcló en un recipiente de vidrio con un 10% en peso de agente separador hidrófilo 1, o bien 2, referido a la cantidad de polvo. En este caso se cargó el recipiente de vidrio en un 50% de su volumen. A continuación se mezcló de manera homogénea la mezcla de polvo por medio de un mezclador oscilante 15 minutos.

### *Ejemplo comparativo*

El secado por pulverizado se efectuó según el ejemplo según la invención con la excepción de que simultáneamente con el agente separador hidrófobo se introdujo con dosificación también la cantidad total de agente separador hidrófilo 1 en la torre de secado.

Ya después de aproximadamente 7 minutos hubo que estrangular el paso de alimentación de pulverizado a 500 g por hora, ya que, debido a la introducción elevada de agentes separadores finamente divididos, los filtros separadores de malla estrecha se obturan, y la diferencia de presión, medida antes y después del filtro separador, aumenta en gran medida. Debido a filtro separador completamente obstruido se interrumpió el ensayo aproximadamente después de 12 minutos.

## *4. Valoración de polvo polímero de secado por pulverizado*

### *Comportamiento de adherencia*

Se cargaron 10 g de polvo polímero de secado por pulverizado en un cilindro metálico con un diámetro interno de 30 mm, y una altura de 20 cm. A continuación se aplicó un troquel con un diámetro externo de 29,5 mm, superficie de troquel horizontal con un peso de 5 kg, y se almacenó la muestra 24 horas a temperatura ambiente. A continuación se extrajo del cilindro lentamente a presión el comprimido pulverulento formado, y se valoró como sigue:

Ejemplo 1 y 2: sin comprimido pulverulento, o bien el comprimido pulverulento no se puede coger con los dedos,

ejemplo comparativo: el comprimido pulverulento se desmorona.

### *Humectabilidad*

Se cargan 2 g de polvo polímero a temperatura ambiente con una espátula desde una altura de 10 cm sobre una superficie de agua de aproximadamente  $79\text{ cm}^2$  (vaso de precipitados de 800 ml), y se valoró como sigue:

Ejemplo 1 y 2: ambos polvos polímeros se dispersan rápidamente, en este caso llena la superficie de agua total, y se hunden hasta el fondo sin grumos.

Ejemplo comparativo: el polvo polímero se dispersa lentamente, forma islas reducidas sobre la superficie de agua, que no se descomponen adicionalmente al hundirse.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención de un polvo polímero convenientemente redispersable en agua y humectable con agua mediante secado por pulverizado de una dispersión acuosa de partículas de polímero bajo adición con mezclado de un agente separador hidrófilo y un agente separador hidrófobo, **caracterizado** porque el secado por pulverizado de la dispersión acuosa de partículas de polímero se efectúa en presencia de un agente separador hidrófobo, y porque el polvo polímero obtenido en este caso se mezcla de manera homogénea con un agente separador hidrófilo en un paso subsiguiente.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplean 0,001 a 10 partes en peso de agente separador hidrófobo y 0,01 a 30 partes en peso de agente separador hidrófilo por 100 partes en peso de partículas de polímero.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque la proporción cuantitativa de agente separador hidrófobo respecto a agente separador hidrófilo asciende a 0,001 a 0,25:1.

20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque las partículas de polímero contienen

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

25 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.

30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el polímero presenta una temperatura de transición vítrea de -60 a +150°C.

6. Polvo polímero obtenible conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5.

35 7. Empleo de un polvo polímero según la reivindicación 6 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 aglutinantes minerales.

40

45

50

55

60

65