

10030

P - 36.706

IX/Pat. Abt.

hp 9423

## Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de WACKER-CHEMIE GMBH

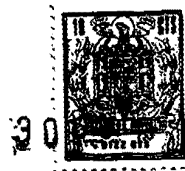
entidad / ~~alemana~~ alemana

con domicilio en Prinzeregentstr. 22, Munich, República  
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN POLVO  
DISPERSABLE RESISTENTE A LA FORMACION DE PELLAS"  
(Clase Internacional COBf)

19.11.67

- 1 -



Los polvos dispersables se preparan por pulverización de dispersiones, con ayuda de una tobera de un único material o de dos materiales, en una corriente de aire caliente. Los polvos de dispersión a base de polímeros con baja temperatura de congelación, bajo la acción de presión y temperatura, tienden a la formación de pellas o aglomerados, con lo que se anula o disminuye la dispersabilidad o aptitud para dispersarse. Es conocido mejorar ésta última elevando considerablemente la cantidad de coloide protector, antes de la pulverización de las dispersiones. También se ha descrito una adición antes del final de la polimerización. Además, para la disminución de la tendencia a la formación de bloques o pellas, se aconseja mezclar sustancias inertes con las dispersiones antes de la pulverización, o incorporarlas en el polvo de dispersión durante el secado. Con pequeñas cantidades de aditivos inertes, sin embargo, la superficie de esta sustancia protectora es recubierta totalmente, de manera que no se produce una disminución eficaz de la tendencia a la formación de pellas o bloques.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la fabricación de polvos dispersables resistentes a la formación de pellas, a base de polímeros y copolímeros de baja temperatura de congelación, por pulverización de dispersiones, con adición de cantidades aumentadas de coloides protectores. El procedimiento está caracterizado porque se añaden a la dispersión poli(alcoholes vinílicos) con una viscosidad de 3 a 13 centipoises (al 4% a 20°C) y un grado de hidrólisis de 75-95%, correspondiente a un índice de saponificación de 60 a 255, cuando se ha alcanzado un



grado de transformación de los monómeros de 80-90%, y eventualmente se añade agente antiespumante simultáneamente con la polimerización o después de terminada dicha polimerización, y con los polvos fabricados a partir de la misma, de manera conocida, por pulverización, se mezclan sustancias inertes después de abandonar el secador. Como temperatura de congelación inferior se entiende en este caso una temperatura de +30°C e inferior (hasta de -25°C) (para la determinación de la temperatura de congelación véase: Adhesión, 1966, 3, páginas 97 a 100).

En lugar de poli(alcoholes vinílicos) con un grado de hidrólisis de 75 a 95%, se pueden utilizar también poli(alcoholes vinílicos) parcialmente acetilados, bien solubles en agua, o productos de saponificación bien solubles en agua de copolímeros de un éster vinílico con monómeros hidrófobos y difícilmente saponificables; por ejemplo cloruro de vinilo.

En la realización del procedimiento se ha mostrado como conveniente, que después de obtener un grado de transformación del monómero de 80 a 90%, se utilicen poli(alcoholes vinílicos) que muestran una viscosidad de 5 a 7 centipoises (al 4% a 20°C) y un grado de hidrólisis de 85 a 90%. Estos son añadidos en una cantidad tal que el producto final todavía contiene aproximadamente 0,5 a 4%. De esta manera, se hace posible en la pulverización mantener más alta la concentración de las dispersiones empleadas sin que experimente disminución la aptitud para ser pulverizada. Simultáneamente, la buena solubilidad en agua fría de los poli(alcoholes vinílicos) posteriormente añadidos produce una rápida y buena dispersabilidad



de los polvos obtenidos de esta manera.

Por el contrario, cuando se añaden poli(alcoholes viníficos) de mayor viscosidad (25 centipoises, al 4% a 20°C, y superiores), también después de obtener un  
5 grado de transformación del monómero de 80 a 90%, ya después de corto tiempo se producen perturbaciones en las toberas de pulverización. A causa de la mayor viscosidad de los poli(alcoholes viníficos) ya no se verifica presumiblemente la rotura del chorro de líquido de forma completa. Permanece o quedan pequeños restos, que se secan rápidamente a la forma de películas. A través del perfil perturbado de esta manera se forma un residuo mayor, de forma que pronto se hace visible una incrustación o deposición, que después crece muy rápidamente para formar una  
10 nariz o pico. Si no se elimina rápidamente esta perturbación, el secador es obstruido en poco tiempo por incrustaciones por formación de placas. Una disminución de la concentración de dispersión existente produce en efecto una mejora, pero en este caso el rendimiento del secador disminuye.  
15

Con la adición de poli(alcoholes viníficos) con un grado de hidrólisis por debajo de 80%, también se muestran dificultades después de obtener un grado de transformación de los monómeros de 75 a 90%. Al calentar la  
25 dispersión tiene lugar una precipitación gelatinosa del poli(alcohol vinílico), con lo que aparecen perturbaciones en la pulverización y transporte de la dispersión. Por fuerte enfriamiento de la dispersión se pueden evitar estos defectos. No obstante, al mismo tiempo aumenta  
30 la viscosidad de la dispersión, con lo que se hace nece-



saría una dilución de esta última, y con ello se establece una reducción del rendimiento del secador.

5 En la dispersión de los polvos se puede observar frecuentemente una formación de espuma. Para inhibirla ampliamente, se añaden eventualmente durante la polimerización, o después de ella, agentes antiespumantes. Para 10 ello son apropiadas por ejemplo emulsiones de silicona, combinaciones de emulsiones de silicona o agentes antiespumantes usuales, que no son volátiles bajo las condiciones de trabajo dadas. Se ha acreditado especialmente la combinación de emulsiones de silicona con ácido glucónico y sus derivados solubles en agua.

Además, se ha mostrado también conveniente, 15 mezclar con el polvo acabado, después de abandonar el secador, materiales inertes en cantidades tales que el producto final contenga de 5 a 20% de ellos. En calidad de materiales inertes, son apropiados silicato de aluminio, kieselgur, gel de sílice coloidal, arcillas, espato 20 ligero, silicatos finos, talcos, cementos, tierras de diatomeas.

La adición de las sustancias inertes se verifica en la mayor parte de los casos en la retirada o extracción del polvo desde el secador o en el espacio de sedimentación o separación de los polvos. Sin embargo, 25 puede tener lugar también en una segunda etapa de trabajo separada. La dosificación puede tener lugar en el primero de los casos por ejemplo mediante un tornillo sin fin dosificador, de un canal vibratorio o de Polysius cerrado de forma estanca al aire, por pulverización mediante una 30 tobera adicional, o medidas apropiadas similares.



Con el procedimiento de acuerdo con el invento se hace posible obtener polvos a partir de polímeros con bajo punto de reblandecimiento, que pueden ser almacenados a temperaturas superiores y bajo presión, sin que el polvo se aglomere a la forma de un bloque o pella sólida.

Ejemplo 1.-

En un agitador de polimerización con refrigerador de reflujo, se introducen 150 partes en peso de acetato de vinilo, 0,004 partes en peso de peróxido de hidrógeno y en calidad de emulgente 350 partes en peso de una solución al 8% de poli(alcohol vinílico) con un índice de saponificación de 140 mg de KOH/g, y se calienta. Después de la iniciación de la polimerización se añaden, en el espacio de 3 a 4 horas, 450 partes en peso de acetato de vinilo. Después de terminarse la introducción, se añaden 0,002 partes en peso de peróxido de hidrógeno, con lo que la temperatura llega en corto tiempo hasta 80°C. El grado de transformación del acetato de vinilo es entonces de aproximadamente 85%. Entonces se añaden, en el espacio de 15 minutos, 15 partes en peso de una solución al 20% de poli(alcohol vinílico)-un poli(alcohol vinílico) con una viscosidad (al 4% a 20°C) de 3 centipoises y un índice de saponificación de 100 mg de KOH/g,- y después de 10 minutos adicionales se añaden 0,003 partes en peso de peróxido de hidrógeno. Después de aproximadamente una hora, se alcanza una temperatura de 90 a 93°C y se ha interrumpido completamente el reflujo. La dispersión es enfriada, es regulada a un contenido de materiales sólidos de aproximadamente 33 a 35%, y la mitad de la misma



es pulverizada. La pulverización se verifica bien y sin perturbaciones. El polvo obtenido es bien dispersable y es bien susceptible de ser almacenado en frío. No obstante, a temperaturas de 50°C y a una presión de 0,05 kg/cm<sup>2</sup>, ya aparece claramente después de 15 horas una aglomeración o formación de pellas, y al desmenuzar las pellas o bloques tiene lugar una disminución de la dispersabilidad.

En la pulverización de la segunda mitad de la anterior dispersión, se añade dosificadamente al polvo, en la sedimentación 10% de silicato de aluminio con un tamaño de grano medio menor de 2 micras. El polvo ahora obtenido muestra, además de las propiedades antes descritas, una buena resistencia a la formación de pellas o bloques. También después de 15 horas a 60°C y a una presión de 0,05 kg/cm<sup>2</sup>, la dispersabilidad del polvo ha permanecido bien inalterada.

#### Ejemplo 2.-

a) En un agitador de polimerización, de acuerdo con el ejemplo 1, se introducen, en calidad de emulgente 500 partes de una solución al 10% de poli(alcohol vinílico) (índice de saponificación 140 mg de KOH/g), 150 partes de acetato de vinilo y 0,003 partes en peso de peróxido de hidrógeno, y se calienta. Después de iniciarse la polimerización, se introducen 300 partes de acetato de vinilo en aproximadamente 3 horas. Al mismo tiempo se mantiene un intenso reflujo, eventualmente con adición de nuevas cantidades de peróxido de hidrógeno (0,0005 partes). Después de terminarse la introducción, la temperatura



sube rápidamente hasta 80°C. Se alcanza un grado de transformación del monómero de al menos 80%.

Entonces se añaden 20 partes en peso de una solución al 20% de poli(alcohol vinílico) (viscosidad 5 centipoises, índice de saponificación 140 mg de KOH/g) en aproximadamente 15 minutos, y 0,003 partes en peso de peróxido de hidrógeno. La temperatura llega en aproximadamente una hora hasta 90 a 95°C. El reflujo se ha interrumpido completamente. Después de una media hora se enfría, se regula la dispersión a un contenido de sólidos de 33 a 35%, y se pulveriza una de las mitades. Con una buena aptitud para ser pulverizado, aparece un polvo bien dispersable, el cual después de amasar o triturar en un mortero o cubeta de trituración o amasado automático, muestra un contenido de aire de 1200 burbujas/cm<sup>2</sup>, en la capa aplicada en forma de película. El polvo, después de 15 horas a 50°C y 0,05 kg/cm<sup>2</sup> de presión ya tiene una clara tendencia a formar pellas o bloques.

La segunda mitad es pulverizada como anteriormente, solo que se mezcla con el polvo, antes de la sedimentación, 15% de silicato de aluminio con un tamaño de grado medio menor de 2 micras. El polvo resiste ahora también 50 horas a 60°C y 0,05 kg/cm<sup>2</sup> de presión sin una formación de pellas o bloques digna de mención. El contenido de aire de la capa aplicada de película es también alto.

b) A la misma carga, después de la introducción de la solución de poli(alcohol vinílico) y la interrupción del reflujo, se añaden 3 partes en peso de ácido glucónico. Subsiguientemente se enfría, regula y pulveriza



igual que anteriormente. La primera mitad, junto con una buena dispersabilidad después de la trituration el amasado en un molino de Retsch, tiene 1000 burbujas /cm<sup>2</sup> en la capa aplicada de película, la segunda mitad, con 10% de silicato de aluminio con un tamaño de grano medio menor de 2 micras, tiene adicionalmente una buena resistencia a la formación de pellas o bloques, igual que en el apartado a). El contenido de aire de la capa aplicada de película, de 950 burbujas/cm<sup>2</sup>, es menor que en el apartado a).

5

10 c). A la misma carga que en el apartado b), se añaden, en lugar del ácido glucónico, 4 partes en peso de una emulsión de silicona. Después de la pulverización, la primera mitad muestra un contenido de aire de aproximadamente 700 burbujas de aire/cm<sup>2</sup> en la capa aplicada de película, la segunda mitad 15% de adición de silicato de aluminio con un tamaño de grano medio menor de 2 micras, es resistente a la formación de pellas o bloques igual que en el apartado b), y en la capa aplicada de película muestra un contenido de aire de 720 burbujas de aire por cm<sup>2</sup>.

15

20 d) A la misma carga que en el apartado b) se añaden, además de 3 partes en peso de ácido glucónico, también 4 partes en peso de emulsión de silicona. Después de la pulverización, la primera mitad muestra en la capa aplicada de película un contenido de aire de 600 burbujas de aire por cm<sup>2</sup>, y la segunda mitad, con 15% de talco, es resistente a la formación de pellas o bloques, como en b) y c), y en la capa aplicada de película muestra un contenido de aire de 530 burbujas de aire por cm<sup>2</sup>.

25



### Ejemplo 3.-

En un agitador de polimerización de acuerdo con el Ejemplo 1, se introducen en calidad de emulgente 250 partes en peso de una solución al 10% de poli(alcohol ví-  
5 nílico) (índice de saponificación 140 mg de KOH/g), 100 partes en peso de agua, 120 partes en peso de una mezcla de 375 partes en peso de acetato de vinilo y 125 partes de laurato de vinilo, 0,008 partes de peróxido de hidró-  
10 geno y 0,003 partes en peso de persulfato de potasio, y se calientan. Después de alcanzar una temperatura de 70°C, se introduce la restante mezcla de monómeros y 100 partes en peso de agua en 4 horas. La temperatura es mantenida en este caso en aproximadamente 80°C, eventualmente después de añadir posteriormente catalizador, y es aumentada du-  
15 rante una media hora después de la introducción hasta aproximadamente 85°C. Entonces, el grado de transformación de los monómeros es de aproximadamente 90%.

Entonces se añaden, en una media hora, 100 partes en peso de una solución al 20% de poli(alcohol ví-  
20 nílico) (viscosidad 13 centipoises, índice de saponificación 80 mg de KOH/g), y se añaden posteriormente 0,004 partes en peso de peróxido de hidrógeno y 5 partes en peso de fosfato de tributilo en calidad de agente desespumante. La temperatura sube en una hora adicional, hasta  
25 90°C. Se enfría, se regula para la pulverización, y se pulveriza. Con el polvo se mezcla, después de la extracción o retirada, 10% de silicato de aluminio con un tamaño de grano medio inferior a 2 micras. Junto con una buena dispersabilidad y pequeño contenido de aire en el



amasado o en la trituración, el polvo muestra una buena resistencia a la formación de pellas y permanece fluido incluso después de 15 horas a 50°C y 0,05 kg/cm<sup>2</sup> de presión.

#### Ejemplo 4.-

5                    En un agitador de polimerización de acuerdo con el Ejemplo 1, se polimeriza en dispersión una mezcla de monómeros de acetato de vinilo y maleato de dibutilo. A una temperatura de 85°C y después de terminarse la introducción se alcanza un grado de transformación de 90%.  
10                    Entonces se añade 2% de poli(alcohol vinílico) (viscosidad 5 centipoises, índice de saponificación 165 mg de KOH/g). Después de la polimerización completa se enfría, se regula para la pulverización, y se añade 1 a 2% de agente antiespumante. El polvo obtenido en la pulverización tiene  
15                    una buena dispersabilidad, pero una moderada resistencia a la formación de pellas o bloques. Por adición de 20% de espato ligero ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) se alcanza una buena resistencia a la formación de pellas.

#### Ejemplo 5.-

20                    Una mezcla de acetato de vinilo, cloruro de vinilo y laurato de vinilo es polimerizada en forma de dispersión en un autoclave de agitación a presión, a 65°C y una presión inicial de 6 atmósferas. Al alcanzar un grado de transformación de 90%, se introducen dosificadamente en  
25                    el autoclave 2% de poli(alcohol vinílico) (viscosidad 5 centipoises, índice de saponificación 210 mg de KOH/g).



Después de terminarse la polimerización se expande o disminuye la presión, se enfría, se regula para la pulverización, y se pulveriza. El polvo obtenido es bien dispersable, pero tiende a la formación de pellas o bloques.  
5 Después de añadir 5% de kieselgur, se obtiene un polvo ampliamente exento de formación de pellas.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en República Federal Alemana el 2 de Enero de 1967 bajo el nº. W 43.100, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.  
10

#### N O T A

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:  
15

1.- Procedimiento para la fabricación de un polvo dispersable resistente a la formación de pellas, a base de polímeros y copolímeros de acetato de vinilo con baja temperatura de congelación, por pulverización de dispersiones con adición de cantidades elevadas de coloides protectores, caracterizado porque se añaden poli(alcoholes vinílicos) con una viscosidad de 3 a 13 centipoises (al 4% a 20°C) y un grado de hidrólisis de 75 a 25 95% a la dispersión, cuando se ha alcanzado un grado de

30 DIC.



transformación de los monómeros de al menos 80 a 90%, se  
añade eventualmente, de forma simultánea con la polimeri-  
zación o después de terminada la polimerización, agente  
antiespumante, y con los polvos preparados por pulveri-  
zación a partir de la misma de manera conocida, se mez-  
clan, después de abandonar el secador, materiales iner-  
tes.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque se añaden poli(alcoholes vinílicos)  
con una viscosidad de 5 a 7 centipoises (al 4% a 20°C)  
y con un grado de hidrólisis de 85 a 90%, en una canti-  
dad tal que el producto final contiene aproximadamente  
0,5 a 4%.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque en calidad de materiales inertes se  
añade talco o silicato de aluminio, en cantidades tales  
que el producto final contiene 5 a 20% de ellos.

4.- Procedimiento para la fabricación de un  
polvo dispersable resistente a la formación de pellas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a  
máquina por una sola cara.

30 DIC. 1967

Madrid,

P. A.

Alberto de Eizabery  
Por Madrid

BPD/.

19.11.67

- 13 -