

COMPOSITION PULVERULENTE REDISPERSABLE DANS L EAU DE POLYMERES FILMOGENES

5

La présente invention a pour objet des poudres redispersables dans l'eau de polymères filmogènes préparés à partir de monomères à insaturation éthylénique, leur procédé de préparation et leur utilisation.

10 On connaît déjà des poudres redispersables obtenues par pulvérisation et séchage de dispersions de polymères filmogènes acryliques, et surtout de dispersions de polymères d'esters vinyliques.

Les polymères filmogènes préparés à partir de monomères à insaturation éthylénique sont utilisés fréquemment comme adjuvants dans les compositions de liants
15 minéraux hydrauliques pour en améliorer la mise en oeuvre et les propriétés après durcissement telles que l'adhésion sur divers substrats, l'étanchéité, la souplesse, les propriétés mécaniques.

Les poudres redispersables présentent l'avantage par rapport aux dispersions aqueuses de pouvoir être prémélangées avec le ciment sous forme de compositions
20 pulvérulentes prêtes à l'emploi utilisables par exemple pour la fabrication de mortiers et bétons destinés à être accrochés sur des matériaux de construction, ou pour la fabrication de mortiers-colles ou pour la réalisation d'enduits de protection et de décoration à l'intérieur ou à l'extérieur des bâtiments.

Pour parvenir à obtenir des poudres ne s'agglomérant pas au cours du stockage
25 sous l'effet de la pression et de la température et convenablement redispersables dans l'eau, on a coutume de leur adjoindre des quantités relativement importantes de substances inertes et de colloïdes protecteurs.

Ainsi, il a déjà été proposé d'ajouter aux dispersions, avant pulvérisation, des produits de condensation mélamine-formaldéhyde-sulfonate (US-A-3784648) ou
30 naphthalène-formaldéhyde-sulfonate (DE-A-3143070) et/ou des copolymères vinylpyrrolidone-acétate de vinyl (EP-078449).

Le brevet français FR-A-2 245 723 vise une préparation séchée par congélation, stable et dispersable dans l'eau contenant une poudre d'un latex de polymère et un agent dispersant hydrosoluble qui est un saccharide.

35

Le but de la présente invention est de proposer une nouvelle composition pulvérulente redispersable totalement ou presque totalement dans l'eau, qui soit à base d'un polymère filmogène préparé à partir de monomères à insaturation éthylénique.

Un autre but de la présente invention est de proposer une poudre redispersable du type ci-dessus qui soit stable au stockage sans agglomération.

Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de préparation des poudres de type ci-dessus à partir de latex de polymère filmogène.

5 Un autre but de la présente invention est de proposer une poudre redispersable du type ci-dessus qui, sous forme de poudre ou après éventuelle redispersion dans l'eau sous forme de pseudo latex, soit utilisable dans tous les domaines d'application des latex pour réaliser des revêtement (notamment peintures, composition de couchage du papier) ou des compositions adhésives (notamment adhésifs sensibles à la pression,
10 colles carrelage).

Un autre but de la présente invention est de proposer une poudre redispersable du type ci-dessus (ou le pseudo-latex en découlant) plus particulièrement en vue de son utilisation comme additifs à des liants hydrauliques du type mortiers ou bétons.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne en effet
15 une composition pulvérulente redispersable dans l'eau comprenant :

- une poudre d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau et préparé à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique,
- au moins un tensio-actif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés,
- au moins un composé hydrosoluble choisi parmi les polyélectrolytes appartenant
20 à la famille des polyacides faibles.

L'invention a de même pour objet un procédé de préparation de telles compositions consistant à :

- éliminer l'eau d'une émulsion aqueuse constituée dudit polymère filmogène insoluble dans l'eau préparé par polymérisation en émulsion aqueuse et comportant au
25 moins un tensio-actif non ionique, au moins un composé hydrosoluble et éventuellement au moins un tensio-actif supplémentaire ou un agent anti-mottant,
- et pulvériser le résidu sec en une poudre de granulométrie désirée.

Les compositions selon l'invention présentent l'avantage de se redisperser spontanément dans l'eau, pour donner à nouveau une émulsion présentant une
30 granulométrie voisine de celle de l'émulsion initiale.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

L'invention concerne tout d'abord une composition pulvérulente redispersable
35 dans l'eau comprenant :

- une poudre d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau et préparé à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique,
- au moins un tensio-actif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés,

- au moins un composé hydrosoluble choisi parmi les polyélectrolytes appartenant à la famille des polyacides faibles.

Les polymères filmogène insolubles dans l'eau sont préparés à partir de monomères à insaturation éthylénique, notamment de type vinylique et/ou acrylate.

- 5 Les polymères filmogènes insolubles dans l'eau sont de préférence des homopolymères vinylique ou acrylate, ou des copolymères acétate de vinyle, styrène/butadiène, styrène/acrylate, acrylate et styrène/butadiène/acrylate.

- 10 Les polymères filmogènes ont de préférence une température de transition vitreuse comprise entre environ -20°C et +50°C, de préférence entre 0°C et 40°C. Ces polymères peuvent être préparés de manière connue en soi par polymérisation en émulsion de monomères à insaturation éthylénique à l'aide d'amorceurs de polymérisation et en présence d'agents émulsifiants et/ou dispersants usuels. La teneur en polymère dans l'émulsion se situe généralement entre 30 et 70% en poids, plus spécifiquement entre 35 et 65% en poids.

- 15 A titre de monomères, on peut citer les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ; les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ; les monomères vinylaromatiques en particulier le styrène. Ces monomères peuvent être copolymérisés entre eux ou avec d'autres monomères à insaturation éthylénique.

- 20 A titre d'exemples non limitatifs de monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène on peut citer l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène ; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme le propionate, le "versatate" (marque déposée pour les esters d'acides ramifiés en C₉-C₁₁), le pivalate, le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ; les monomères vinylaromatiques tels que les méthylstyrènes, les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les diolefines particulièrement le butadiène.

La polymérisation en émulsion des monomères est mise en oeuvre en présence d'un émulsifiant et d'un initiateur de polymérisation.

- 35 Les monomères mis en oeuvre peuvent être introduits en mélange ou séparément et simultanément dans le milieu réactionnel, soit avant le début de la polymérisation en une seule fois, soit au cours de la polymérisation par fractions successives ou en continu.

En tant qu'agent émulsifiant, on met en oeuvre généralement les agents anioniques classiques représentés notamment par les sels d'acides gras, les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les alkylarylsulfates, les alkylarylsulfonates, les arylsulfates, les arylsulfonates, les sulfosuccinates, les alkylphosphates de métaux
5 alcalins, les sels de l'acide abiétique hydrogénés ou non. Ils sont employés à raison de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids total des monomères.

L'initiateur de polymérisation en émulsion, qui est hydrosoluble, est représenté plus particulièrement par les hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, l'hydroperoxyde de paramenthane,
10 et par les persulfates tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium. Il est employé en quantités comprises entre 0,05 et 2% en poids par rapport au total des monomères. Ces initiateurs sont éventuellement associés à un réducteur, tel que le bisulfite ou le formaldéhydesulfoxyde de sodium, les polyéthylèneamines, les sucres : dextrose, saccharose, les sels métalliques. Les
15 quantités de réducteur utilisés varient de 0 à 3% en poids par rapport au poids total des monomères.

La température de réaction, fonction de l'initiateur mis en oeuvre, est généralement comprise entre 0 et 100°C, et de préférence, entre 30 et 70°C.

On peut utiliser un agent de transfert dans des proportions allant de 0 à 3% en
20 poids par rapport au(x) monomère(s), généralement choisi parmi les mercaptans tels que le N-dodécylmercaptan, le tertiododécylmercaptan ; le cyclohexène ; les hydrocarbures halogénés tels que le chloroforme, le bromoforme, le tétrachlorure de carbone. Il permet de régler la proportion de polymère greffé et la longueur des chaînes moléculaires greffées. Il est ajouté au milieu réactionnel soit avant la polymérisation, soit
25 en cours de polymérisation.

Selon un mode préféré de l'invention, le polymère filmogène de la composition selon l'invention présente une surface faiblement carboxylée et donc un taux d'acidité de surface faible.

Ainsi, il présente de préférence un taux d'acidité de surface d'au plus 100
30 microéquivalent de fonction -COOH par gramme de polymère, de préférence d'au plus 50 microéquivalent de fonction -COOH par gramme de polymère.

Les compositions pulvérulentes selon l'invention comprennent en outre au moins un tensio-actif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés.

35 Plus particulièrement, on peut citer :

- les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

- les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

5

Le nombre de motifs oxyéthylène (OE) et/ou oxypropylène (OP) de ces tensio-actifs non ioniques varie habituellement de 2 à 100 selon la HLB (balance hydrophilie/lipophilie) souhaitée. Plus particulièrement, le nombre de motifs OE et/ou OP se situe entre 2 et 50. De préférence, le nombre de motifs OE et/ou OP est compris

10

entre 10 et 50.

Les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés comprennent généralement de 6 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres. De préférence, ces motifs sont des motifs éthoxylés.

Les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés peuvent être des triglycérides d'origine végétale ou animale (tels que le saindoux, le suif, l'huile d'arachide, l'huile de beurre, l'huile de graine de coton, l'huile de lin, l'huile d'olive, l'huile de poisson, l'huile de palme, l'huile de pépin de raisin, l'huile de soja, l'huile de ricin, l'huile de colza, l'huile de coprah, l'huile de noix de coco) et sont de préférence éthoxylés.

15

Les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters d'acide gras (tels que par exemple l'acide oléique, l'acide stéarique), et sont de préférence éthoxylés.

20

Les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont des esters du sorbitol cyclisés d'acide gras comprenant de 10 à 20 atomes de carbone comme l'acide laurique, l'acide stéarique ou l'acide oléique, et sont de préférence éthoxylés.

Le terme triglycéride éthoxylé vise dans la présente invention, aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un triglycéride par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un triglycéride par un polyéthylèneglycol.

25

De même, le terme acide gras éthoxylé inclue aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un acide gras par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un acide gras par un polyéthylèneglycol.

30

Les amines grasses éthoxylés ou éthoxy-propoxylés ont généralement de 10 à 22 atomes de carbone, les motifs OE et OP étant exclus de ces nombres, et sont de préférence éthoxylés.

Les alkylphénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés sont généralement 1 ou 2 groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant 4 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut citer notamment les groupes octyles, nonyles ou dodécyles.

35

A titre d'exemples de tensio-actifs non ioniques du groupe des alkylphénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, des di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés et des tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxy ou éthoxy-propoxylés, on peut citer notamment le di(phényl-1

éthyl)phénol éthoxylé avec 5 motifs OE, le di(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 10 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 16 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 20 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 25 motifs OE, le tri(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé avec 40 motifs OE, les tri(phényl-1 éthyl)phénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP, le nonylphénol éthoxylé avec 2 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 4 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 6 motifs OE, le nonylphénol éthoxylé avec 9 motifs OE, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 25 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 30 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 40 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 55 motifs OE + OP, les nonylphénols éthoxy-propoxylés avec 80 motifs OE + OP.

Les compositions pulvérulentes selon l'invention comprennent en outre au moins un composé hydrosoluble choisi parmi les polyélectrolytes appartenant à la famille des polyacides faibles.

Par polyacide faible, on entend des polyacides présentant un pKa compris entre 3 et 6.

Plus particulièrement, ce composé est un solide.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ce composé hydrosoluble est choisi parmi les polyélectrolytes de nature organique issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale suivante :



formule dans laquelle R_i , identiques ou différents représentent H, CH_3 , CO_2H , $(CH_2)_n CO_2H$ avec $n = 0$ à 4.

A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les acides acrylique, métacrylique, maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

Conviennent également à l'invention, les copolymères obtenus à partir des monomères répondant à la formule générale précédente et ceux obtenus à l'aide de ces monomères et d'autres monomères, en particulier les dérivés vinyliques comme les alcools vinyliques et les vinyl amides telle que la vinylpyrrolidinone. On peut également citer les copolymères obtenus à partir d'alkyle vinyl éther et d'acide maléique ainsi que ceux obtenus à partir de vinyl styrène et d'acide maléique qui sont notamment décrits

dans l'encyclopédie KIRK-OTHMER intitulé "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY" - Volume 18 - 3^{ème} édition - Wiley interscience publication - 1982.

Conviennent également à l'invention les polymères peptidiques dérivés de la polycondensation d'acides aminés, notamment de l'acide aspartique et glutamique ou des précurseurs des diaminodiacides. Ces polymères peuvent être aussi bien des homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique que des copolymères dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportions quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et / ou glutamique et d'acides aminés autres. Parmi les acides aminés copolymérisables, on peut citer la glycine, l'alanine, la leucine, l'isoleucine, la phényl alanine, la méthionine, l'histidine, la proline, la lysine, la sérine, la thréonine, la cystéine, ...

Les polyélectrolytes préférés présentent un degré de polymérisation faible.

La masse moléculaire en poids des polyélectrolytes est plus particulièrement inférieure à 20000 g/mole. De préférence, elle est comprise entre 1000 et 5000 g/mole.

Bien entendu, il est tout à fait envisageable d'utiliser ces différents types de composés hydrosolubles en combinaison.

Les compositions pulvérulentes de la présente invention peuvent contenir en outre un tensio-actif supplémentaire ionique.

Les tensio-actifs supplémentaires ioniques peuvent plus particulièrement être des agents tensio-actifs amphotères, les alkyl-bétaïnes, les alkylidiméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaïnes, les alkylamido-propyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthylsulfobétaïnes, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylampho-propionates, alkyl-amphodipropionates, les alkylsulfatés ou les alkylamidopropyl-hydroxysulfatés, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'Amphionic XL[®] commercialisé par Rhône-Poulenc, Ampholac 7T/X[®] et Ampholac 7C/X[®] commercialisés par Berol Nobel.

Les compositions selon l'invention peuvent en outre comprendre au moins un agent tensio-actif supplémentaire anionique. Ainsi on peut utiliser des sels hydrosolubles d'alkylsulfates, d'alkyléthersulfates, les alkyliséthionates et les alkyltaurates ou leurs sels, les alkylcarboxylates, les alkylsulfosuccinates ou les alkylsuccinamates, les alkylsarcosinates, les dérivés alkylés d'hydrolysats de protéines, les acylaspartates, les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther.

Le cation est en général un métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium, ou un groupement ammonium NR_4^+ avec R,

identiques ou différents, représentant un radical alkyle substitué ou non par un atome d'oxygène ou d'azote.

Il est possible d'ajouter à la composition pulvérulente selon l'invention, tout additif classique selon le domaine d'application desdites compositions.

5 Dans les compositions pulvérulentes selon l'invention, la teneur en poudre de polymère filmogène est comprise, de manière avantageuse, entre 40 et 90 parties en poids dans la composition pulvérulente. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la teneur en poudre de polymère filmogène est d'au moins 70 parties en poids.

10 La quantité de tensio-actif non ionique varie en général entre 0,2 et 30 parties en poids dans la composition pulvérulente. De préférence, cette teneur est comprise entre 1 et 20 parties en poids, encore plus préférentiellement entre 2 et 10 parties

La quantité de composé hydrosoluble varie en général entre 7 et 50 parties en poids dans la composition pulvérulente. Selon une variante particulière, cette quantité
15 est comprise entre 8 et 25 parties en poids.

Le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif non ionique et le composé hydrosoluble, est compris en général entre 30 / 70 et 10 / 90.

Dans le cas où la composition pulvérulente de l'invention comprend au moins un tensio-actif supplémentaire, le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif
20 non ionique et le ou les tensio-actifs supplémentaires, est compris en général entre 5 et 10.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins une charge minérale présentant une granulométrie inférieure à 10 µm environ, de préférence inférieure à 3 µm.

25 Comme charge minérale, on recommande d'utiliser une charge choisie notamment parmi le carbonate de calcium, le kaolin, le sulfate de baryum, l'oxyde de titane, le talc, l'alumine hydratée, la bentonite et le sulfoaluminate de calcium (blanc satin), la silice.

La présence de ces charges minérales favorise la préparation de la poudre et sa stabilité au stockage en évitant l'aggrégation de la poudre, c'est-à-dire son mottage.

30 On peut ajouter cette charge minérale directement à la composition pulvérulente ou elle peut être issue du procédé de préparation de la composition. La quantité de charge minérale peut être comprise entre 0,5 et 60, de préférence de 10 et 20 parties en poids, pour 100 parties de poudre de polymère filmogène insoluble dans l'eau.

35 Les compositions pulvérulentes obtenues sont stables au stockage ; elles peuvent être aisément redispersées dans l'eau sous forme de pseudo-latex et utilisées directement sous forme de poudre ou sous forme de pseudo-latex dans tous les domaines d'application connus des latex.

Le procédé de préparation de la composition pulvérulente va maintenant être décrit.

Comme indiqué précédemment, le procédé consiste à :

- éliminer l'eau d'une émulsion aqueuse constituée d'un polymère filmogène insoluble dans l'eau préparé par polymérisation en émulsion aqueuse et comportant au moins un tensio-actif non ionique, au moins un composé hydrosoluble et éventuellement au moins un tensio-actif supplémentaire ou un agent anti-mottant,
- et à pulvériser le résidu sec en une poudre de granulométrie désirée.

Bien évidemment, dans le cas où des additifs classiques sont utilisés, on peut les ajouter lors de la formation de l'émulsion.

On part d'une émulsion aqueuse de la poudre de polymère filmogène insoluble dans l'eau obtenue par polymérisation en émulsion telle que définie précédemment. Ce type d'émulsion est communément appelée latex.

On ajoute à cette émulsion aqueuse les autres composants de la composition pulvérulente : tensio-actif non ionique, composé hydrosoluble, éventuellement le tensio-actif supplémentaire et/ou l'agent anti-mottant. Les teneurs respectives des divers constituants sont choisies de telle sorte que les compositions pulvérulentes séchées présentent la composition définie auparavant. De préférence, on part d'une émulsion présentant un extrait sec (polymère filmogène + tensio-actif non ionique + composé hydrosoluble + tensio-actif supplémentaire + agent anti-mottant) compris entre 10 et 70 % en poids, encore plus préférentiellement entre 40 et 60 %.

L'eau de cette émulsion est ensuite éliminée et le produit obtenu pulvérisé pour obtenir une poudre. Les étapes d'élimination de l'eau de l'émulsion de latex et d'obtention d'une poudre peuvent être séparées ou concomitantes. Ainsi, on peut utiliser un procédé de congélation, suivie d'une étape de sublimation, ou de lyophilisation, de séchage ou de séchage par atomisation (pulvérisation - séchage).

Le séchage par atomisation est le procédé préféré car il permet d'obtenir directement la poudre à la granulométrie désirée sans passer nécessairement par l'étape de broyage. La granulométrie de la poudre est généralement inférieure à 500 µm.

Le séchage par atomisation peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que par exemple une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant de gaz chaud.

La température d'entrée du gaz chaud (en général de l'air), en tête de colonne, est de préférence comprise entre 100 et 115°C et la température de sortie est de préférence comprise entre 55 et 65°C.

La charge minérale peut être ajoutée à l'émulsion aqueuse de polymère de départ. Tout ou partie de la charge minérale peut également être introduite lors de l'étape de

pulvérisation dans le procédé de séchage par atomisation. Il est possible enfin d'ajouter la charge minérale directement à la composition pulvérulente finale.

Dans la plupart des cas, les compositions pulvérulentes selon l'invention sont totalement redispersables dans l'eau à température ambiante par simple agitation. Par
5 totalement redispersables, on entend une poudre conforme à l'invention qui après addition d'une quantité adaptée d'eau permet d'obtenir un pseudo-latex dont la granulométrie des particules est sensiblement identique à la granulométrie des particules de latex présentes dans l'émulsion de départ.

10 L'invention concerne également le pseudo-latex obtenu par redispersion dans l'eau d'une composition pulvérulente telle que définie précédemment.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation des compositions pulvérulentes décrites ci-dessus dans l'industrie du bâtiment comme additifs aux mélanges de liants minéraux
15 hydrauliques pour la réalisation d'enduits de protection et de décoration, des mortiers-colles et des ciments-colles destinés à la pose de carrelages et de revêtements de sols. Elles s'avèrent particulièrement bien adaptées à la préparation de produits en poudre prêts à l'emploi à base de ciment ainsi que de plâtre.

Les compositions pulvérulentes de l'invention ou les pseudo-latex en dérivant sont
20 utilisables en outre dans tous les autres domaines d'application des latex, plus particulièrement dans le domaine des adhésifs, du couchage du papier et des peintures. Les compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent comporter en outre les additifs usuels, en particulier des biocides, des microbiostats, des bactériostatiques, et des anti-mousses silicones et organiques.

25

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

30

Exemple 1

Dans un mélangeur, on prépare l'émulsion suivante :

	<u>Composition</u>	<u>% en poids</u>
35	latex styrène/butadiène (*)	80
	nonyl phénol éthoxylé avec 10 motifs OE (**)	1,2
	acide polyacrylique (**)(Mw = 2000)	8,8
	eau	10

(*) le latex styrène/butadiène présente un extrait sec de 50 % en poids. Il est obtenu par polymérisation en émulsion d'un mélange pondéral de 58 % de styrène et 42 % de butadiène. La granulométrie moyenne des particules de polymère mesurée à l'aide d'un granulomètre BROOKHAVEN® est de 0,12 µm. Sa surface est faiblement carboxylée : il présente une charge de surface égale à 30 microéquivalents de fonction -COOH / g de polymère.

(**) Le nonyl phénol éthoxylé est commercialisé par Rhône-Poulenc sous le nom de Soprophor® BC10.

(***) L'acide polyacrylique est commercialisé par la société Aldrich.

1 kg de cette émulsion est atomisé dans les conditions standards d'une colonne d'atomisation type NIRO® (115°C en entrée et 60°C en sortie). L'émulsion est coatomisée en présence d'une dispersion de kaolin de telle sorte que la quantité de kaolin dans le produit final est de 12 % en poids. Le produit final se présente sous la forme d'une poudre coulable formée de particules plutôt sphériques présentant les caractéristiques suivantes :

- la taille des particules est comprise entre 10 et 100 µm,
- l'extrait sec de la poudre est de 99 %.
- la composition en poids de la poudre sèche est la suivante :

latex styrène/butadiène	70 %
nonyl phénol éthoxylé	2 %
acide polyacrylique	15 %
kaolin	12 %
eau	1 %

Le produit atomisé se redisperse de manière spontanée dans l'eau à température ambiante. La taille moyenne des particules de l'émulsion obtenue, mesurée à l'aide d'un granulomètre BROOKHAVEN®, est de 0,13 µm.

EXEMPLE 2

Dans un mélangeur, on prépare l'émulsion suivante :

<u>Composition</u>	<u>% en poids</u>
latex styrène/butadiène	80
nonyl phénol éthoxylé avec 30 motifs OE (*)	1,2
acide polyacrylique (Mw = 2000)	8,8

eau

10

(*) Le nonyl phénol éthoxylé est commercialisé par Rhône-Poulenc.

Les autres constituants sont les mêmes que dans l'exemple 1.

5

Ce mélange est atomisé à l'aide d'un dispositif BUCHI® avec une température d'entrée de 110°C et une température de sortie de 70°C.

La poudre obtenue après atomisation présente une dispersion spontanée dans l'eau. Le pseudo-latex obtenu présente une granulométrie identique à celle du latex de départ.

10

EXEMPLE 3

Dans un mélangeur, on prépare l'émulsion suivante :

15

<u>Composition</u>	<u>% en poids</u>
latex styrène/butadiène	80
nonyl phénol éthoxylé avec 10 motifs OE	1,2
acide polyacrylique (*) (Mw = 5000)	17,6
eau	1,2

20

(*) L'acide polyacrylique est commercialisé par la société Aldrich et est en solution à 50 % poids dans de l'eau.

Les autres constituants sont les mêmes que dans l'exemple 1.

25

Ce mélange est atomisé à l'aide d'un dispositif BUCHI® avec une température d'entrée de 110°C et une température de sortie de 70°C.

La poudre obtenue après atomisation présente une dispersion spontanée dans l'eau. Le pseudo-latex obtenu présente une granulométrie identique à celle du latex de départ.

30

EXEMPLE 4

Dans un mélangeur, on prépare la composition suivante :

35

<u>Composition</u>	<u>% en poids</u>
latex styrène/butadiène	80
nonyl phénol éthoxylé avec 10 motifs OE	1,2
acide polyitaconique (*) (Mw = 2000)	8,8

eau

10

(*) L'acide polyitaconique est commercialisé par la société Rhône-Poulenc.
Les autres constituants sont les mêmes que dans l'exemple 1.

5

Ce mélange est atomisé de la même manière que dans l'exemple 1. On obtient une poudre qui se redisperse spontanément dans l'eau. Le pseudo-latex obtenu présente une granulométrie moyenne équivalente à celle du latex de départ.

10

**REVENDICATIONS**

1. Composition pulvérulente redispersable dans l'eau caractérisée en ce qu'elle
5 comprend :

- une poudre d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau et préparé à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique,
- au moins un tensio-actif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés,
- au moins un composé hydrosoluble choisi parmi les polyélectrolytes appartenant
10 à la famille des polyacides faibles.

2. Composition pulvérulente selon la revendication précédente caractérisée en ce que le polymère filmogène insoluble dans l'eau est choisi parmi les homopolymères vinylique ou acrylate, ou les copolymères acétate de vinyle, styrène/butadiène, styrène/acrylate,
15 acrylate et styrène/butadiène/acrylate.

3. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère filmogène insoluble dans l'eau présente un taux d'acidité de surface d'au plus 100 microéquivalents de fonction -COOH par gramme de polymère.
20

4. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le tensio-actif non ionique est choisi parmi :

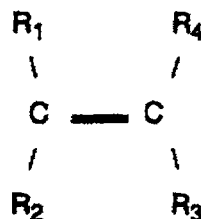
- les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- 25 - les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
- les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- 30 - les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés

5. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composé hydrosoluble est choisi parmi les polyélectrolytes de nature organique issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale
35 suivante :





5



avec R_i , identiques ou différents, représentant H ou CH_3 ou CO_2H ou $(CH_2)_n CO_2H$ avec $n = 0$ à 4.

10 6. Composition pulvérulente selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les polyélectrolytes présentent une masse moléculaire en poids inférieure à 20000 g/mole.

15 7. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'ils peuvent comprendre en outre au moins un tensio-actif supplémentaire ionique.

20 8. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en poudre de polymère filmogène est comprise entre 40 à 90 parties en poids dans la composition pulvérulente.

25 9. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de tensio-actif non ionique varie entre 1 et 20 parties en poids dans la composition pulvérulente.

10. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de composé hydrosoluble varie entre 7 et 50 parties en poids dans la composition pulvérulente.

30 11. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée en ce que le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif non ionique et le ou les tensio-actifs supplémentaires est compris entre 5 et 10.

35 12. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif non ionique et le composé hydrosoluble est compris entre 30 / 70 et 10 / 90.





13. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une charge minérale en poudre de granulométrie inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 3 μm .

5 14. Procédé de préparation de la composition pulvérulente telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que :

- on élimine l'eau d'une émulsion aqueuse constituée d'un polymère filmogène insoluble dans l'eau préparé par polymérisation en émulsion aqueuse et comportant au moins un tensio-actif non ionique, au moins un composé hydrosoluble et éventuellement au moins
- 10 un tensio-actif supplémentaire ou un agent anti-mottant,
- et on pulvérise le résidu sec en une poudre de granulométrie désirée.

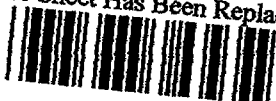
15 15. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'émulsion aqueuse présente un extrait sec compris entre 30 et 70 % en poids.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que le procédé choisi est le procédé par séchage/pulvérisation.

20 17. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que tout ou partie de la charge minérale est ajoutée à l'étape de pulvérisation.

18. Pseudo-latex obtenu par redispersion dans l'eau de la composition pulvérulente telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13.

25 19. Utilisation des pseudo-latex définis à la revendication 18 et des compositions pulvérulentes telles que définies aux revendications 1 à 13, comme additifs à des liants hydrauliques, des adhésifs, des compositions de couchage du papier et des peintures.



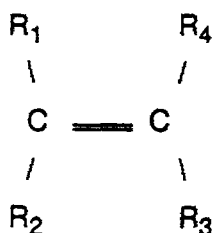


REVENDICATIONS

1. Composition pulvérulente redispersable dans l'eau caractérisée en ce qu'elle
5 comprend :
- une poudre d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau et préparé à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique,
 - au moins un tensio-actif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés,
 - au moins un composé hydrosoluble choisi parmi les polyélectrolytes appartenant
10 à la famille des polyacides présentant un pKa compris entre 3 et 6.
2. Composition pulvérulente selon la revendication précédente caractérisée en ce que le polymère filmogène insoluble dans l'eau est choisi parmi les homopolymères vinylique ou acrylate, ou les copolymères acétate de vinyle, styrène/butadiène, styrène/acrylate,
15 acrylate et styrène/butadiène/acrylate.
3. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère filmogène insoluble dans l'eau présente un taux d'acidité de surface d'au plus 100 microéquivalents de fonction -COOH par gramme de
20 polymère.
4. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le tensio-actif non ionique est choisi parmi :
- les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - 25 - les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
 - les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - 30 - les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
 - les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
5. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composé hydrosoluble est choisi parmi les polyélectrolytes, appartenant à la famille des polyacides présentant un pKa compris entre 3 et 6, de
35 nature organique issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale suivante :



2



5

avec R_i , identiques ou différents, représentant H ou CH_3 ou CO_2H ou $(CH_2)_n CO_2H$ avec $n = 0$ à 4.

10 6. Composition pulvérulente selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les polyélectrolytes présentent une masse moléculaire en poids inférieure à 20000 g/mole.

15 7. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'ils peuvent comprendre en outre au moins un tensio-actif supplémentaire ionique.

20 8. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en poudre de polymère filmogène est comprise entre 40 à 90 parties en poids pour 100 parties en poids de la composition pulvérulente.

25 9. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de tensio-actif non ionique varie entre 1 et 20 parties en poids pour 100 parties en poids de la composition pulvérulente.

10. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de composé hydrosoluble varie entre 7 et 50 parties en poids pour 100 parties en poids de la composition pulvérulente.

30 11. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée en ce que le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif non ionique et le ou les tensio-actifs supplémentaires est compris entre 5 et 10.

35 12. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif non ionique et le composé hydrosoluble est compris entre 30 / 70 et 10 / 90.



13. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une charge minérale en poudre de granulométrie inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 3 μm .
- 5 14. Procédé de préparation de la composition pulvérulente telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que :
- on élimine l'eau d'une émulsion aqueuse constituée d'un polymère filmogène insoluble dans l'eau préparé par polymérisation en émulsion aqueuse et comportant au moins un tensio-actif non ionique, au moins un composé hydrosoluble et éventuellement au moins
- 10 un tensio-actif supplémentaire ou un agent anti-mottant,
- et on pulvérise le résidu sec en une poudre de granulométrie désirée.
- 15 15. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'émulsion aqueuse présente un extrait sec compris entre 30 et 70 % en poids.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que le procédé choisi est le procédé par séchage/pulvérisation.
- 20 17. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que tout ou partie de la charge minérale est ajoutée à l'étape de pulvérisation.
18. Pseudo-latex obtenu par redispersion dans l'eau de la composition pulvérulente telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13.
- 25 19. Utilisation des pseudo-latex définis à la revendication 18 et des compositions pulvérulentes telles que définies aux revendications 1 à 13, comme additifs à des liants hydrauliques, des adhésifs, des compositions de couchage du papier et des peintures.

PCT WORLD ORGANISATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY
International Office
INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International patent classification ⁶ : C08K 5/06, C08L 57/00, C09D 5/02, C04B 40/00	A1	(11) International publication number: WO 97/15616 (43) International publication date: 1st May 1997 (01.05.97)
(21) International application number: PCT/FR96/01640 (22) International filing date: 21 October 1996 (21.10.96) (30) Data relating to the priority: 95/12,589 25 October 1995 (25.10.95) FR (71) Applicant: RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventors: Gilles GUERIN; 17, avenue Edouard-Detaille, F-95600 Eaubonne (FR). Mikel MORVAN; 30-32, rue de Belfort, F-92400 Courbevoie (FR). Jean-François COLOMBET; Bâtiment Athos, 13, boulevard Richelieu, F-92500 Rueil-Malmaison (FR). (74) Representative: Philippe DUBRUC; Rhône-Poulenc Chimie, Industrial Property Directorate, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).		(81) Designated States: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), Eurasian Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published With the International Search Report.

As printed

(54) Title: WATER-REDISPERSIBLE POWDERED FILM-FORMING POLYMER COMPOSITION

(54) Titre: COMPOSITION PULVERULENTE REDISPERSABLE DANS L'EAU DE POLYMERES FILMOGENES

(57) Abstract

Water-redispersible powdered compositions including a powder of at least one water-insoluble film-forming polymer prepared from at least one ethylenically unsaturated monomer, at least one non-ionic surfactant selected from polyoxyalkylene derivatives, and at least one water-soluble compound selected from polyelectrolytes belonging to the weak polyacid family, are disclosed.

(57) Abrégé

La présente invention a pour objet des compositions pulvérulentes redispersables dans l'eau comprenant: une poudre d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau et préparé à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique; au moins un tensio-actif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés; au moins un composé hydrosoluble choisi parmi les polyélectrolytes appartenant à la famille des polyacides faibles.

**WATER-REDISPERSIBLE PULVERULENT COMPOSITION
OF FILM-FORMING POLYMERS**

The present invention relates to water-redispersible powders of film-forming polymers prepared
5 from ethylenically unsaturated monomers, to a process for preparing them and to their use.

Redispersible powders obtained by spraying and drying dispersions of acrylic film-forming polymers, and especially dispersions of polymers of
10 vinyl esters, are already known.

Film-forming polymers prepared from ethylenically unsaturated monomers are frequently used as adjuvants in inorganic hydraulic binding compositions to improve their use and their properties
15 after hardening, such as adhesion to various substrates, leaktightness, flexibility and mechanical properties.

Redispersible powders have the advantage, compared to aqueous dispersions, that they can be
20 premixed with cement in the form of ready-to-use pulverulent compositions which are usable, for example, for the manufacture of mortars and concretes intended for affixing to building materials, or for the manufacture of adhesive mortars or for the production
25 of protective and decorative coatings for the inside or outside of buildings.

To achieve success in obtaining powders that do not agglomerate during storage through the effect of

pressure and temperature and which are satisfactorily redispersible in water, it is customary to add relatively large amounts of inert substances and of protective colloids to them.

5 Thus, it has already been proposed to add to the dispersions, before spraying, melamine/formaldehyde/sulphonate (US-A-3784648) or naphthalene/formaldehyde/sulphonate (DE-A-3143070) condensation products and/or vinylpyrrolidone/vinyl
10 acetate copolymers (EP-078449).

French Patent FR-A-2,245,723 relates to a stable and water-dispersible preparation dried by freezing, containing a powder of a polymer latex and a water-soluble dispersing agent which is a saccharide.

15 The object of the present invention is to provide a new pulverulent composition which is completely or almost completely redispersible in water, based on a film-forming polymer prepared from ethylenically unsaturated monomers.

20 Another object of the present invention is to provide a redispersible powder of the above type which is stable on storage without agglomeration.

 Another object of the present invention is to provide a process for preparing the powders of the
25 above type from latices of film-forming polymer.

 Another object of the present invention is to provide a redispersible powder of the above type which, in powder form or after redispersion, where

appropriate, in water in the form of a pseudolatex, is usable in all the fields of application of latices to produce coatings (in particular paints, paper coating composition) or adhesive compositions (in particular
5 pressure-sensitive adhesives, tile adhesives).

Another object of the present invention is to provide a redispersible powder of the above type (or the pseudolatex derived therefrom) for the purpose, more especially, of use as additives to hydraulic
10 binders of the mortar or concrete type.

These and other objects are achieved by the present invention which relates, in effect, to a water-redispersible pulverulent composition comprising:

- a powder of at least one water-insoluble
15 film-forming polymer prepared from at least one ethylenically unsaturated monomer,
- at least one nonionic surfactant chosen from the polyoxyalkylenated derivatives,
- at least one water-soluble compound chosen
20 from polyelectrolytes belonging to the family of weak polyacids.

The subject of the invention is, in addition, a process for preparing such compositions, consisting in:

- 25 - removing the water from an aqueous emulsion consisting of the said water-insoluble film-forming polymer prepared by aqueous emulsion polymerization and containing at least one nonionic surfactant, at least

one water-soluble compound and, where appropriate, at least one additional surfactant or one anti-caking agent,

- and spraying the dry residue to a powder of
5 desired particle size.

The compositions according to the invention have the advantage of redispersing spontaneously in water, to give an emulsion again having a particle size close to that of the initial emulsion.

10 Other advantages and features of the invention will become more clearly apparent on reading the description and the examples which follow.

The invention relates, in the first place, to a water-redispersible pulverulent composition
15 comprising:

- a powder of at least one water-insoluble film-forming polymer prepared from at least one ethylenically unsaturated monomer,
- at least one nonionic surfactant chosen
20 from the polyoxyalkylenated derivatives,
- at least one water-soluble compound chosen from polyelectrolytes belonging to the family of weak polyacids.

The water-insoluble film-forming polymers are
25 prepared from ethylenically unsaturated monomers, in particular of the vinyl and/or acrylate type.

The water-insoluble film-forming polymers are preferably vinyl or acrylate homopolymers or vinyl

acetate, styrene/butadiene, styrene/acrylate, acrylate and styrene/butadiene/acrylate copolymers.

The film-forming polymers preferably have a glass transition temperature of between approximately
5 -20°C and +50°C, preferably between 0°C and 40°C. These polymers may be prepared in a manner known per se, by emulsion polymerization of ethylenically unsaturated monomers using polymerization initiators and in the presence of standard emulsifying and/or dispersing
10 agents. The content of polymer in the emulsion generally lies between 30 and 70 % by weight, and more specifically between 35 and 65 % by weight.

As monomers, there may be mentioned vinyl esters, and more especially vinyl acetate; alkyl
15 acrylates and methacrylates in which the alkyl group contains from 1 to 10 carbon atoms, for example methyl, ethyl, n-butyl and 2-ethylhexyl acrylates and methacrylates; and vinylaromatic monomers, especially styrene. These monomers may be copolymerized with one
20 another or with other ethylenically unsaturated monomers.

As non-limiting examples of monomers which can be copolymerized with vinyl acetate and/or acrylic esters and/or styrene, there may be mentioned ethylene
25 and olefins such as isobutene; the vinyl esters of saturated, branched or unbranched monocarboxylic acids having from 1 to 12 carbon atoms, such as vinyl propionate, "Versatate" (registered trade mark for the

esters of branched C₉-C₁₁ acids), pivaloate and laurate; the esters of unsaturated mono- or dicarboxylic acids possessing 3 to 6 carbon atoms with alkanols possessing 1 to 10 carbon atoms, such as methyl, ethyl, butyl and ethylhexyl maleates and fumarates; vinylaromatic monomers such as methylstyrenes and vinyltoluenes; vinyl halides such as vinyl chloride and vinylidene chloride, and diolefins, especially butadiene.

The emulsion polymerization of the monomers is carried out in the presence of an emulsifier and a polymerization initiator.

The monomers employed may be introduced as a mixture or separately and simultaneously into the reaction medium, either all at once before the beginning of the polymerization, or during the polymerization in successive fractions or in continuous fashion.

As emulsifying agent, the traditional anionic agents are generally employed, represented, in particular, by fatty acid salts, alkyl sulphates, alkylsulphonates, alkylaryl sulphates, alkylarylsulphonates, aryl sulphates, arylsulphonates, sulphosuccinates, alkyl phosphates of alkali metals and abietic acid salts, hydrogenated or otherwise. They are employed in the proportions 0.01 to 5 % by weight relative to the total weight of the monomers.

The emulsion polymerization initiator, which is water-soluble, is represented more especially by

hydroperoxides such as hydrogen peroxide, cumene hydroperoxide, diisopropylbenzene hydroperoxide and paramenthane hydroperoxide, and by persulphates such as sodium persulphate, potassium persulphate and ammonium persulphate. It is employed in amounts between 0.05 and 2 % by weight relative to the total weight of the monomers. These initiators are optionally used in combination with a reducing agent such as sodium bisulphite or sodium formaldehydebisulphite, polyethylenamines, sugars, namely dextrose or sucrose, and metal salts. The amounts of reducing agent used vary from 0 to 3 % by weight relative to the total weight of the monomers.

The reaction temperature, which is dependent on the initiator employed, is generally between 0 and 100°C, and preferably between 30 and 70°C.

It is possible to use a transfer agent in proportions ranging from 0 to 3 % by weight relative to the monomer(s), generally chosen from mercaptans such as N-dodecyl mercaptan and tert-dodecyl mercaptan; cyclohexene; and halogenated hydrocarbons such as chloroform, bromoform and carbon tetrachloride. It enables the proportion of grafted polymer and the length of the grafted molecular chains to be adjusted. It is added to the reaction medium either before the polymerization or during polymerization.

According to a preferred embodiment of the invention, the film-forming polymer of the composition

according to the invention has a surface which is only slightly carboxylated, and hence a low level of surface acidity.

Thus, it preferably has a level of surface acidity of not more than 100 microequivalents of -COOH functions per gram of polymer, preferably not more than 50 microequivalents of -COOH functions per gram of polymer.

The pulverulent compositions according to the invention comprise, in addition, at least one nonionic surfactant chosen from polyoxyalkylenated derivatives.

More especially, there may be mentioned:

- ethoxylated or ethoxy/propoxylated fatty alcohols
- 15 - ethoxylated or ethoxy/propoxylated triglycerides
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated fatty acids
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated sorbitan esters
- 20 - ethoxylated or ethoxy/propoxylated fatty amines
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated bis(1-phenylethyl)phenols
- 25 - ethoxylated or ethoxy/propoxylated tris(1-phenylethyl)phenols
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated alkylphenols

The number of oxyethylene (OE) and/or oxypropylene (OP) units in these nonionic surfactants usually varies from 2 to 100 depending on the desired HLB (hydrophilic/lipophilic balance). More especially, the number of OE and/or OP units lies between 2 and 50. Preferably the number of OE and/or OP units is between 10 and 50.

The ethoxylated or ethoxy/propoxylated fatty alcohols generally comprise from 6 to 22 carbon atoms, the OE and OP units being excluded from these numbers. Preferably, these units are ethoxy units.

The ethoxylated or ethoxy/propoxylated triglycerides can be triglycerides of plant or animal origin (such as lard, tallow, groundnut oil, butter oil, cottonseed oil, linseed oil, olive oil, fish oil, palm oil, grape-pip oil, soybean oil, castor oil, rapeseed oil, copra oil, coconut oil), and are preferably ethoxylated.

The ethoxylated or ethoxy/propoxylated fatty acids are esters of fatty acids (such as, for example, oleic acid, stearic acid), and are preferably ethoxylated.

The ethoxylated or ethoxy/propoxylated sorbitan esters are cyclized sorbitol esters of a fatty acid comprising from 10 to 20 carbon atoms, such as lauric acid, stearic acid or oleic acid, and are preferably ethoxylated.

The term ethoxylated triglyceride applies, in

the present invention, both to the products obtained by ethoxylation of a triglyceride with ethylene oxide and to those obtained by transesterification of a triglyceride with a polyethylene glycol.

5 Similarly, the term ethoxylated fatty acid includes both the products obtained by ethoxylation of a fatty acid with ethylene oxide and those obtained by transesterification of a fatty acid with a polyethylene glycol.

10 The ethoxylated or ethoxy/propoxylated fatty amines generally have from 10 to 22 carbon atoms, OE and OP units being excluded from these numbers, and are preferably ethoxylated.

 The ethoxylated or ethoxy/propoxylated
15 alkylphenols generally have 1 or 2 linear or branched alkyl groups having 4 to 12 carbon atoms. As an example, octyl, nonyl or dodecyl groups may be mentioned in particular.

 As examples of nonionic surfactants of the
20 ethoxylated or ethoxy/propoxylated alkylphenols, ethoxylated bis(1-phenylethyl)phenols and ethoxylated or ethoxy/propoxylated tris(1-phenylethyl)phenols group, there may be mentioned, in particular, ethoxylated bis(1-phenylethyl)phenol with 5 OE units,
25 ethoxylated bis(1-phenylethyl)phenol with 10 OE units, ethoxylated tris(1-phenylethyl)phenol with 16 OE units, ethoxylated tris(1-phenylethyl)phenol with 20 OE units, ethoxylated tris(1-phenylethyl)phenol with 25 OE units,

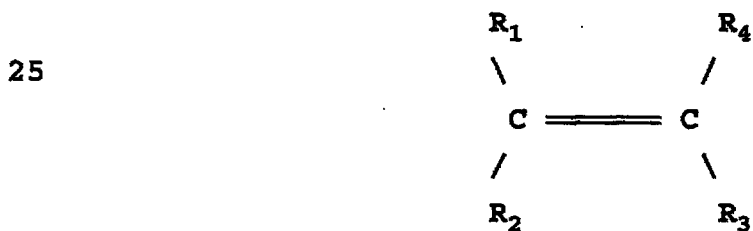
ethoxylated tris(1-phenylethyl)phenol with 40 OE units,
 ethoxy/propoxylated tris(1-phenylethyl)phenols with
 25 OE + OP units, ethoxylated nonylphenol with 2 OE
 units, ethoxylated nonylphenol with 4 OE units,
 5 ethoxylated nonylphenol with 6 OE units, ethoxylated
 nonylphenol with 9 OE units, ethoxy/propoxylated
 nonylphenols with 25 OE + OP units, ethoxy/propoxylated
 nonylphenols with 30 OE + OP units, ethoxy/propoxylated
 nonylphenols with 40 OE + OP units, ethoxy/propoxylated
 10 nonylphenols with 55 OE + OP units and
 ethoxy/propoxylated nonylphenols with 80 OE + OP units.

The pulverulent compositions according to the
 invention comprise, in addition, at least one water-
 soluble compound chosen from polyelectrolytes belonging
 15 to the family of weak polyacids.

Weak polyacid is understood to mean polyacids
 having a pKa of between 3 and 6.

More especially, this compound is a solid.

According to a particular embodiment of the
 20 invention, this water-soluble compound is chosen from
 polyelectrolytes of an organic nature, originating from
 the polymerization of monomers which have the following
 general formula:



in which formula the radicals R_1 , which may be

identical or different, represent H, CH₃, CO₂H or (CH₂)_nCO₂H with n = 0 to 4.

As non-limiting examples, acrylic, methacrylic, maleic, fumaric, itaconic and crotonic acids may be mentioned.

The copolymers obtained from the monomers corresponding to the above general formula and those obtained using these monomers and other monomers, especially vinyl derivatives such as vinyl alcohols and vinyl amides such as vinylpyrrolidone, are also suitable for the invention. There may also be mentioned the copolymers obtained from alkyl vinyl ether and maleic acid, as well as those obtained from vinylstyrene and maleic acid which are described, in particular, in the Kirk-Othmer encyclopedia entitled "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY" - Volume 18 - 3rd edition - Wiley interscience publication - 1982.

The peptide polymers derived from the polycondensation of amino acids, in particular of aspartic and glutamic acids, or from precursors of the diamino diacids, are also suitable for the invention. These polymers may be either homopolymers derived from aspartic or glutamic acid, or copolymers derived from aspartic acid and glutamic acid in any proportions, or copolymers derived from aspartic and/or glutamic acid and other amino acids. Among amino acids which can be copolymerized, glycine, alanine, leucine, isoleucine, phenylalanine, methionine, histidine, proline, lysine,

serine, threonine, cysteine, etc., may be mentioned.

Preferred polyelectrolytes have a low degree of polymerization.

The weight-average molecular mass of the polyelectrolytes is, more especially, less than 20,000 g/mol. Preferably it is between 1000 and 5000 g/mol.

Naturally, it is entirely possible to envisage the use of these different types of water-soluble compounds in combination.

The pulverulent compositions of the present invention can contain, in addition, an additional ionic surfactant.

The additional ionic surfactants can be, more especially, amphoteric surfactants, alkylbetaines, alkyldimethylbetaines, alkylamidopropylbetaines, alkylamidopropyldimethylbetaines, alkyltrimethylsulphobetaines, imidazoline derivatives such as alkylamphoacetates, alkylamphodiacetates, alkylamphopropionates, alkylamphodipropionates, alkylsultaines or alkylamidopropylhydroxysultaines, and the condensation products of fatty acids and protein hydrolysates, the amphoteric derivatives of alkylpolyamines such as Amphionic XL® marketed by Rhône-Poulenc and Ampholac 7T/X® and Ampholac 7C/X® marketed by Berol Nobel.

The compositions according to the invention can comprise, in addition, at least one additional

anionic surfactant. Thus it is possible to use water-soluble salts of alkyl sulphates and of alkyl ether sulphates, alkylisethionates and alkyltaurides or their salts, alkyl carboxylates, alkyl sulphosuccinates or
5 alkyl succinamates, alkylsarcosinates, the alkyl derivatives of protein hydrolysates, acylaspartates and alkyl and/or alkyl ether and/or alkyl aryl ether phosphate esters.

The cation is, in general, an alkali metal or
10 alkaline-earth metal, such as sodium, potassium, lithium or magnesium, or an ammonium group NR_4^+ with the radicals R, which may be identical or different, representing an alkyl radical substituted or otherwise with an oxygen or nitrogen atom.

15 It is possible to add any standard additive, depending on the field of application of the said compositions, to the pulverulent composition according to the invention.

In the pulverulent compositions according to
20 the invention, the content of powder of film-forming polymer is advantageously between 40 and 90 parts by weight in the pulverulent composition. According to a particular embodiment of the invention, the content of powder of film-forming polymer is at least 70 parts, by
25 weight.

The amount of nonionic surfactant varies, in general, between 0.2 and 30 parts by weight in the pulverulent composition. Preferably, this content is

between 1 and 20 parts by weight, more preferably still between 2 and 10 parts.

The amount of water-soluble compound varies, in general, between 7 and 50 parts by weight in the pulverulent composition. According to a preferred variant, this amount is between 8 and 25 parts by weight.

The weight ratio of the concentrations between the nonionic surfactant and the water-soluble compound is, in general, between 30:70 and 10:90.

In the case where the pulverulent composition of the invention comprises at least one additional surfactant, the weight ratio of the concentrations between the nonionic surfactant and the additional surfactant(s) is, in general, between 5 and 10.

The composition according to the invention can comprise, in addition, at least one mineral filler having a particle size of less than 10 μm approximately, preferably less than 3 μm .

As mineral filler, it is recommended to use a filler chosen, in particular, from calcium carbonate, kaolin, barium sulphate, titanium oxide, talc, hydrated alumina, bentonite and calcium sulphoaluminate (satin white), and silica.

The presence of the mineral fillers favours the preparation of the powder and its stability on storage by preventing aggregation of the powder, that is to say caking thereof.

This mineral filler may be added directly to the pulverulent composition, or it may arise from the process for preparing the composition. The amount of mineral filler can be between 0.5 and 60, preferably
5 from 10 to 20, parts by weight per 100 parts of powder of water-insoluble film-forming polymer.

The pulverulent compositions obtained are stable on storage; they may be readily redispersed in water in the form of a pseudolatex, and used directly
10 in powder form or in the form of a pseudolatex in all known fields of application of latices.

The process for preparing the pulverulent composition will now be described.

As stated above, the process consists in:

15 - removing the water from an aqueous emulsion consisting of a water-insoluble film-forming polymer prepared by aqueous emulsion polymerization and containing at least one nonionic surfactant, at least one water-soluble compound and, where appropriate, at
20 least one additional surfactant or one anti-caking agent,

- and in spraying the dry residue to a powder of desired particle size.

Naturally, in the case where standard
25 additives are used, they may be added during the formation of the emulsion.

The process starts from an aqueous emulsion of the powder of water-insoluble film-forming polymer,

obtained by emulsion polymerization as defined above. This type of emulsion is commonly referred to as a latex.

To this aqueous emulsion are added the other components of the pulverulent composition: nonionic surfactant, water-soluble compound, where appropriate the additional surfactant and/or the anti-caking agent. The respective contents of the various constituents are chosen such that the dry pulverulent compositions have the composition defined previously. Preferably, the process starts from an emulsion having a dry extract (film-forming polymer + nonionic surfactant + water-soluble compound + additional surfactant + anti-caking agent) of between 10 and 70 % by weight, still more preferably between 40 and 60 %.

The water of this emulsion is then removed and the product obtained sprayed in order to obtain a powder. The steps of removal of water from the latex emulsion and of obtaining a powder may be separate or concomitant. Thus, it is possible to use a process of freezing, followed by a step of sublimation, or of lyophilization, of drying or of drying by atomization (spray-drying).

Drying by atomization is the preferred process, since it enables the powder having the desired particle size to be obtained directly without necessarily including the step of grinding. The particle size of the powder is generally less than

500 μm .

The drying by atomization may be performed in the customary manner in any known apparatus, such as, for example, an atomization tower combining spraying, effected by means of a nozzle or a centrifugal impeller, with a stream of hot gas.

The inflow temperature of the hot gas (generally air) at the head of the column is preferably between 100 and 115°C, and the outflow temperature is preferably between 55 and 65°C.

The mineral filler may be added to the aqueous emulsion of starting polymer. All or part of the mineral filler may also be introduced during the spraying step in the process of drying by atomization. Lastly, it is possible to add the mineral filler directly to the final pulverulent composition.

In the majority of cases, the pulverulent compositions according to the invention are completely redispersible in water at room temperature by simple agitation. Completely redispersible is understood to refer to a powder according to the invention which, after the addition of a suitable amount of water, enables a pseudolatex to be obtained whose particle size is substantially identical to the size of the latex particles present in the starting emulsion.

The invention also relates to the pseudolatex obtained by redispersion in water of a pulverulent composition as defined above.

Lastly, the invention relates to the use of the pulverulent compositions described above in the building industry as additives to mixtures of inorganic hydraulic binders for the production of protective and decorative coatings, adhesive mortars and adhesive cements intended for affixing tiles and floor coverings. They prove especially useful for the preparation of ready-to-use powdered products based on cement and also on plaster.

The pulverulent compositions of the invention, or the pseudolatexes derived therefrom, are usable, in addition, in all the other fields of application of latexes, more especially in the field of adhesives, of paper coating and of paints. The pulverulent compositions according to the invention can contain, in addition, standard additives, especially biocides, microbiostats, bacteriostatics and silicone and organic antifoams.

The examples which follow illustrate the invention without, however, limiting its scope.

EXAMPLES

Example 1

The following emulsion is prepared in a blender:

<u>Composition</u>	<u>% by weight</u>
styrene/butadiene latex (*)	80
ethoxylated nonylphenol with 10 OE units (**)	1.2

polyacrylic acid (**) (Mw = 2000) 8.8

water 10

(*) The styrene/butadiene latex has a dry extract of 50 % by weight. It is obtained by emulsion polymerization of a mixture of 58 weight % of styrene and 42 weight % of butadiene. The average particle size of the polymer particles measured using a Brookhaven® granulometer is 0.12 μm . Its surface is only slightly carboxylated: it has a surface charge equal to 30 microequivalents of -COOH functions/g of polymer.

(**) The ethoxylated nonylphenol is marketed by Rhône-Poulenc under the name Soprophor® BC10.

(***) The polyacrylic acid is marketed by the company Aldrich.

1 kg of this emulsion is atomized under the standard conditions of a NIRO® type atomization column (115°C at entry and 60°C at exit). The emulsion is coatomized in the presence of a dispersion of kaolin such that the amount of kaolin in the final product is 12 % by weight. The final product takes the form of a pourable powder composed of more or less spherical particles having the following characteristics:

- the size of the particles is between 10 and 100 μm ,

- the dry extract of the powder is 99 %, 25

- the weight composition of the dry powder is as follows:

styrene/butadiene latex 70 %

ethoxylated nonylphenol	2 %
polyacrylic acid	15 %
kaolin	12 %
water	1 %

5 The atomized product redisperses spontaneously in water at room temperature. The average size of the particles of the emulsion obtained, measured using a Brookhaven® granulometer, is 0.13 μm .

EXAMPLE 2

10 The following emulsion is prepared in a blender:

	<u>Composition</u>	<u>% by weight</u>
	styrene/butadiene latex	80
	ethoxylated nonylphenol	
15	with 30 OE units (*)	1.2
	polyacrylic acid (Mw = 2000)	8.8
	water	10

(*) The ethoxylated nonylphenol is marketed by Rhône-Poulenc.

20 The other constituents are the same as in Example 1.

The mixture is atomized using a BUCHI® device with an entry temperature of 110°C and an exit temperature of 70°C.

25 The powder obtained after atomization displays spontaneous dispersion in water. The pseudolatex obtained has a particle size identical to that of the starting latex.

EXAMPLE 3

The following emulsion is prepared in a blender:

	<u>Composition</u>	<u>% by weight</u>
5	styrene/butadiene latex	80
	ethoxylated nonylphenol	
	with 10 OE units	1.2
	polyacrylic acid (*) (Mw = 5000)	17.6
	water	1.2

10 (*) The polyacrylic acid is marketed by the company Aldrich and is in solution at a concentration of 50% by weight in water.

The other constituents are the same as in Example 1.

15 This mixture is atomized using a BUCHI® device with an entry temperature of 110°C and an exit temperature of 70°C.

The powder obtained after atomization displays spontaneous dispersion in water. The
20 pseudolatex obtained has a particle size identical to that of the starting latex.

EXAMPLE 4

The following composition is prepared in a blender:

	<u>Composition</u>	<u>% by weight</u>
25	styrene/butadiene latex	82
	ethoxylated nonylphenol	
	with 10 OE units	1.2

polyitaconic acid (*)

(Mw = 2000)

8.8

water

10

(*) The polyitaconic acid is marketed by the
5 company Rhône-Poulenc.

The other constituents are the same as in
Example 1.

This mixture is atomized in the same way as
in Example 1. A powder is obtained which redisperses
10 spontaneously in water. The pseudolatex obtained has an
average particle size equivalent to that of the
starting latex.



CLAIMS

1. Water-redispersible pulverulent composition, characterized in that it comprises:
- a powder of at least one water-insoluble
 - 5 film-forming polymer prepared from at least one ethylenically unsaturated monomer,
 - at least one nonionic surfactant chosen from the polyoxyalkylenated derivatives,
 - at least one water-soluble compound chosen
 - 10 from polyelectrolytes belonging to the family of weak polyacids.
2. Pulverulent composition according to the preceding claim, characterized in that the water-insoluble film-forming polymer is chosen from vinyl or
- 15 acrylate homopolymers, and vinyl acetate, styrene/butadiene, styrene/acrylate, acrylate and styrene/butadiene/acrylate copolymers.

3. Pulverulent composition according to either of claims 1 and 2, characterized in that the

- 20 water-insoluble film-forming polymer has a level of surface acidity of not more than 100 microequivalents of -COOH functions per gram of polymer.

4. Pulverulent composition according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the

- 25 nonionic surfactant is chosen from:
 - ethoxylated or ethoxy/propoxylated fatty alcohols
 - ethoxylated or ethoxy/propoxylated

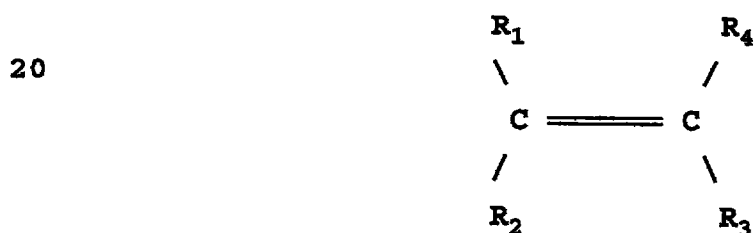




triglycerides

- ethoxylated or ethoxy/propoxylated fatty acids
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated sorbitan esters
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated fatty amines
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated bis(1-phenylethyl)phenols
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated tris(1-phenylethyl)phenols
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated alkylphenols

5. Pulverulent composition according to any one of claims 1 to 4, characterized in that the water-soluble compound is chosen from polyelectrolytes of an organic nature originating from the polymerization of monomers which have the following general formula:



with the radicals R_1 , which may be identical or different, representing H or CH_3 or CO_2H or $(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ with $n = 0$ to 4.

6. Pulverulent composition according to the preceding claim, characterized in that the polyelectrolytes have a weight-average molecular mass

This Sheet Has Been Replaced



THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED



of less than 20,000 g/mol.

7. Pulverulent composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it can comprise, in addition, at least one additional
5 ionic surfactant.

8. Pulverulent composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the content of powder of film-forming polymer is between 40 and 90 parts by weight in the pulverulent composition.

10 9. Pulverulent composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the amount of nonionic surfactant varies between 1 and 20 parts by weight in the pulverulent composition.

15 10. Pulverulent composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the amount of water-soluble compound varies between 7 and 50 parts by weight in the pulverulent composition.

20 11. Pulverulent composition according to any one of claims 8 to 10, characterized in that the weight ratio of the concentrations between the nonionic surfactant and the additional surfactant(s) is between 5 and 10.

25 12. Pulverulent composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the weight ratio of the concentrations between the nonionic surfactant and the water-soluble compound is between 30:70 and 10:90.

13. Pulverulent composition according to any





one of the preceding claims, characterized in that it comprises, in addition, a powdered mineral filler of particle size less than 10 μm , preferably less than 3 μm .

- 5 14. Process for preparing the pulverulent composition as defined in any one of claims 1 to 13, characterized in that:
- the water is removed from an aqueous emulsion consisting of a water-insoluble film-forming polymer
 - 10 prepared by aqueous emulsion polymerization and containing at least one nonionic surfactant, at least one water-soluble compound and, where appropriate, at least one additional surfactant or one anti-caking agent,
 - 15 - and the dry residue is sprayed to a powder of desired particle size.

15. Process according to the preceding claim, characterized in that the aqueous emulsion has a dry extract of between 30 and 70 % by weight.

- 20 16. Process according to either of claims 14 and 15, characterized in that the process chosen is the spray drying process.

17. Process according to the preceding claim, characterized in that all or part of the mineral
- 25 filler is added at the spraying step.

18. Pseudolatex obtained by redispersion in water of the pulverulent composition as defined in any one of claims 1 to 13.





19. Use of the pseudolatices defined in claim 18 and the pulverulent compositions as defined in claims 1 to 13 as additives to hydraulic binders, adhesives, paper coating compositions and paints.

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

This Sheet Has Been Replaced





CLAIMS

1. Water-redispersible pulverulent composition, characterized in that it comprises:

- a powder of at least one water-insoluble film-forming polymer prepared from at least one ethylenically unsaturated monomer,
- at least one nonionic surfactant chosen from the polyoxyalkylenated derivatives,
- at least one water-soluble compound chosen from polyelectrolytes belonging to the family of polyacids having a pKa of between 3 and 6.

2. Pulverulent composition according to the preceding claim, characterized in that the water-insoluble film-forming polymer is chosen from vinyl or acrylate homopolymers, and vinyl acetate, styrene/butadiene, styrene/acrylate, acrylate and styrene/butadiene/acrylate copolymers.

3. Pulverulent composition according to either of claims 1 and 2, characterized in that the water-insoluble film-forming polymer has a level of surface acidity of not more than 100 microequivalents of -COOH functions per gram of polymer.

4. Pulverulent composition according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the nonionic surfactant is chosen from:

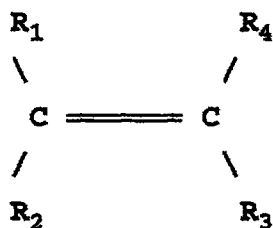
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated fatty alcohols
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated



triglycerides

- ethoxylated or ethoxy/propoxylated fatty acids
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated sorbitan esters
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated fatty amines
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated bis(1-phenylethyl)phenols
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated tris(1-phenylethyl)phenols
- ethoxylated or ethoxy/propoxylated alkylphenols

5. Pulverulent composition according to any one of claims 1 to 4, characterized in that the water-soluble compound is chosen from polyelectrolytes belonging to the family of polyacids having a pKa of between 3 and 6, of an organic nature originating from the polymerization of monomers which have the following general formula:



with the radicals R_i , which may be identical or different, representing H or CH_3 or CO_2H or $(CH_2)_nCO_2H$ with $n = 0$ to 4.

6. Pulverulent composition according to the



preceding claim, characterized in that the polyelectrolytes have a weight-average molecular mass of less than 20,000 g/mol.

7. Pulverulent composition according to any
5 one of the preceding claims, characterized in that it can comprise, in addition, at least one additional ionic surfactant.

8. Pulverulent composition according to any
one of the preceding claims, characterized in that the
10 content of powder of film-forming polymer is between 40 and 90 parts by weight per 100 parts by weight of the pulverulent composition.

9. Pulverulent composition according to any
one of the preceding claims, characterized in that the
15 amount of nonionic surfactant varies between 1 and 20 parts by weight per 100 parts by weight of the pulverulent composition.

10. Pulverulent composition according to any
one of the preceding claims, characterized in that the
20 amount of water-soluble compound varies between 7 and 50 parts by weight per 100 parts by weight of the pulverulent composition.

11. Pulverulent composition according to any
one of claims 7 to 10, characterized in that the weight
25 ratio of the concentrations between the nonionic surfactant and the additional surfactant(s) is between 5 and 10.

12. Pulverulent composition according to any



one of the preceding claims, characterized in that the weight ratio of the concentrations between the nonionic surfactant and the water-soluble compound is between 30:70 and 10:90.

5 13. Pulverulent composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises, in addition, a powdered mineral filler of particle size less than 10 μm , preferably less than 3 μm .

10 14. Process for preparing the pulverulent composition as defined in any one of claims 1 to 13, characterized in that:

- the water is removed from an aqueous emulsion consisting of a water-insoluble film-forming polymer
- 15 prepared by aqueous emulsion polymerization and containing at least one nonionic surfactant, at least one water-soluble compound and, where appropriate, at least one additional surfactant or one anti-caking agent,
- 20 - and the dry residue is sprayed to a powder of desired particle size.

15 15. Process according to the preceding claim, characterized in that the aqueous emulsion has a dry extract of between 30 and 70 % by weight.

25 16. Process according to either of claims 14 and 15, characterized in that the process chosen is the spray-drying process.

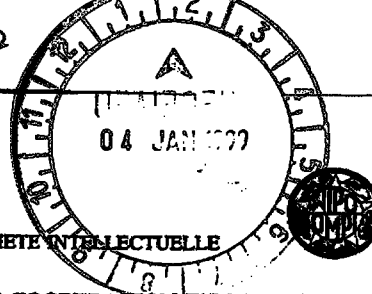
17. Process according to the preceding



claim, characterized in that all or part of the mineral filler is added at the spraying step.

18. Pseudolatex obtained by redispersion in water of the pulverulent composition as defined in any
5 one of claims 1 to 13.

19. Use of the pseudolatexes defined in claim 18 and the pulverulent compositions as defined in claims 1 to 13 as additives to hydraulic binders, adhesives, paper coating compositions and paints.

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08K 5/06, C08L 57/00, C09D 5/02, C04B 40/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/15616 (43) Date de publication internationale: 1er mai 1997 (01.05.97)
--	-----------	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01640

(22) Date de dépôt international: 21 octobre 1996 (21.10.96)

(30) Données relatives à la priorité:
95/12589 25 octobre 1995 (25.10.95) FR

(71) Déposant: RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).

(72) Inventeurs: GUERIN, Gilles; 17, avenue Edouard-Detaille, F-95600 Eaubonne (FR). MORVAN, Mikel; 30-32, rue de Belfort, F-92400 Courbevoie (FR). COLOMBET, Jean-François; Bâtiment Athos, 13, boulevard Richelieu, F-92500 Rueil-Malmaison (FR).

(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).

(81) Etats désignés: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: WATER-REDISPERSIBLE POWDERED FILM-FORMING POLYMER COMPOSITION

(54) Titre: COMPOSITION PULVERULENTE REDISPERSABLE DANS L'EAU DE POLYMERES FILMOGENES

(57) Abstract

Water-redispersible powdered compositions including a powder of at least one water-insoluble film-forming polymer prepared from at least one ethylenically unsaturated monomer, at least one non-ionic surfactant selected from polyoxyalkylene derivatives, and at least one water-soluble compound selected from polyelectrolytes belonging to the weak polyacid family, are disclosed.

(57) Abrégé

La présente invention a pour objet des compositions pulvérulentes redispersables dans l'eau comprenant: une poudre d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau et préparé à partir d'au moins un monomère à insaturation éthylénique; au moins un tensio-actif non ionique choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés; au moins un composé hydrosoluble choisi parmi les polyélectrolytes appartenant à la famille des polyacides faibles.