



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 624**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03255720 .9**

96 Fecha de presentación : **12.09.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1400557**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.03.2004**

54 Título: **Polvo de resina sintética redispersable.**

30 Prioridad: **17.09.2002 JP 2002-269600**  
**17.09.2002 JP 2002-269602**  
**16.12.2002 JP 2002-363724**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.04.2011**

73 Titular/es: **KURARAY Co., Ltd.**  
**1621, Sakazu, Kurashiki-City**  
**Okayama-Pref., JP**

72 Inventor/es: **Tanimoto, Seiji;**  
**Murakami, Tetsuo;**  
**Nakamae, Masato y**  
**Fujiwara, Naoki**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 356 624 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Polvo de resina sintética redispersable.

**5 Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un polvo de emulsión de resina sintética. Más particularmente, la presente invención se refiere a un polvo de emulsión de resina sintética obtenido por secado de una composición que comprende una emulsión (A), en la que el dispersoide es un polímero que presenta una o más unidades de monómero insaturado seleccionadas de entre monómeros etilénicos insaturados y monómeros diénicos, y un alcohol de polivinilo (B) con un contenido de unidades de etileno comprendido entre un 1 y un 12% en moles; en el que dicho alcohol de polivinilo (B) que presenta de un 1 a un 12% en moles de unidades de etileno presenta de (1,7 - X/40) a un 4% en moles de enlaces 1,2-glicol, en el que X (% en moles) indica el contenido de unidades de etileno del polímero.

**Descripción de la técnica relacionada**

El polvo de emulsión de resina sintética se prepara mediante secado por pulverización de una emulsión de resina sintética, y el mismo es superior a la emulsión de partida en cuanto a su capacidad de procesamiento y su facilidad de transporte, ya que se presenta en polvo. Antes de su utilización, se puede añadir agua al polvo y agitarse, pudiéndose redispersar fácilmente el mismo en agua. En consecuencia, dicho polvo es muy utilizado en diversas aplicaciones, en aditivos para cemento y mortero, adhesivos, aglutinantes para composiciones de revestimiento, etc. Particularmente, ya que el polvo se puede premezclar con mortero para llevar a cabo diversas modificaciones en productos comerciales, el mismo resulta especialmente favorable en aditivos para morteros y, en consecuencia, es ampliamente utilizado en la técnica. Sin embargo, cuando se secan por pulverización directamente las emulsiones de resina sintética convencionales, las partículas de dispersoide presentes en las mismas se pueden fusionar fácilmente y no se pueden redispersar en agua. En la actualidad, por lo tanto, debe añadirse posteriormente una gran cantidad de alcohol polivinílico a las emulsiones, o una gran cantidad de polvo inorgánico, tal como anhídrido silícico, que actúa como agente antibloqueante, debe estar presente en las emulsiones para resolver el problema. Como alcohol de polivinilo (PVA) que se añade a continuación a las emulsiones, ha sido muy utilizado el PVA parcialmente saponificado (hidrolizado) (véase el documento JP-A 11-263849, reivindicación 1 y párrafos [0011] y [0012]), ya que se debe pulverizar y reemulsionar antes del uso. Sin embargo, como resultará evidente a partir de los ejemplos comparativos 7 y 8 mencionados a continuación, la redispersabilidad del polvo de PVA no siempre es buena y, además, otro problema con el polvo de PVA es que la resistencia al agua de la emulsión obtenida por redispersión del polvo de emulsión es inferior a la de la emulsión original.

También se conoce un polvo para tal fin, que se obtiene mediante secado por pulverización de una emulsión con un alcohol de polivinilo terminado con un grupo mercapto, que actúa como dispersante (véase JP-A 9-151221, reivindicación 1 y párrafos [0011] y [0020]). Además, se conoce un polvo que se obtiene mediante secado por pulverización de una emulsión con un PVA rico en enlaces 1,2-glicol, que se prepara mediante polimerización de alta temperatura y actúa como dispersante (véase JP-A 2001-342260, reivindicación 1). La redispersabilidad de estos polvos de emulsión de resina sintética es buena, tal como se aprecia a partir de los ejemplos comparativos 26 a 27 mencionados a continuación, pero todavía no es satisfactoria. Por ejemplo, cuando dichos polvos se utilizan como aditivos para mortero de cemento, la resistencia mecánica del mortero de cemento resultante no siempre es satisfactoria.

**Características de la invención**

Un objetivo de la presente invención consiste en resolver los problemas mencionados anteriormente y proporcionar un polvo de emulsión de resina sintética con una buena redispersabilidad y resistencia al agua, cuya redispersión presenta una buena conformabilidad de película y estabilidad de almacenamiento a bajas temperaturas.

Otro objetivo de la invención consiste en proporcionar un polvo de emulsión de resina sintética que, cuando se utiliza como aditivo en sustancias hidráulicas o como material de juntura en las mismas, proporciona construcciones endurecidas de resistencia elevada.

Los objetivos mencionados anteriormente se alcanzan proporcionando un polvo de emulsión de resina sintética obtenido por secado de una composición que comprende una emulsión (A), en la que el dispersoide es un polímero que presenta una o más unidades de monómero insaturado seleccionadas entre monómeros etilénicos insaturados y monómeros diénicos, y un alcohol de polivinilo (B) con un contenido de unidades de etileno comprendido entre un 1 y un 12% en moles; en la que dicho alcohol de polivinilo (B) que presenta de un 1 a un 12% en moles de unidades de etileno presenta de (1,7 - X/40) a un 4% en moles de enlaces 1,2-glicol, donde X (% en moles) indica el contenido de unidades de etileno del polímero.

Preferentemente, el dispersante de la emulsión (A) es un alcohol de polivinilo.

También preferentemente, dichos objetivos se alcanzan proporcionando un polvo de emulsión de resina sintética que se obtiene mediante secado por pulverización de una emulsión (A), en la que el dispersante es un alcohol de polivinilo (B) con un contenido de unidades de etileno comprendido entre un 1 y un 12% en moles y el dispersoide

es un polímero que tiene una o más unidades de monómero insaturado seleccionadas entre monómeros etilénicos insaturados y monómeros diénicos; en la que dicho alcohol de polivinilo (B) que presenta de un 1 a un 12% en moles de unidades de etileno presenta de  $(1,7 - X/40)$  a un 4% en moles de enlaces 1,2-glicol, en el que X (% en moles) indica el contenido de unidades de etileno del polímero.

5

### Descripción de las formas de realización preferidas

A continuación, se describe con detalle el polvo de emulsión de resina sintética según la invención.

10 En la invención, el dispersoide de la emulsión (A) comprende un polímero que tiene una o más unidades de monómero insaturado, seleccionado entre monómeros etilénicos insaturados y monómeros diénicos. Los monómeros etilénicos insaturados incluyen, por ejemplo, olefinas tales como etileno, propileno, isobuteno; olefinas halogenadas, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno; ésteres de vinilo, tales como formato de vinilo, acetato de vinilo, propionato, versatato de vinilo, pivalato de vinilo; ácido acrílico y acrilatos, 15 tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de i-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de i-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo, acrilato de octadecilo; ácido metacrílico y metacrilatos, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de i-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de i-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de octadecilo; nitrilos tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo; compuestos alílicos, tales como acetato de alilo, cloruro de alilo; monómeros de estireno, tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, ácido p-metilestirensulfónico y sus sales de sodio y potasio; cloruro de trimetil(3-acrilamido-3-dimetilpropil)amonio, cloruro de 3-acrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de 3-metacrilamidopropiltrimetilamonio, sal de amonio cuaternario de N-(3-aliloxi-2-hidroxipropil)dimetilamina, sal de amonio cuaternario de N-(4-aliloxi-3-hidroxibutil)dietilamina, así como sales de amonio cuaternario de acrilamida, N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, diacetona- 20 crilamida, N-metilolacrilamida, metacrilamida, N-metilmacrilamida, N-etilmacrilamida, N-metilolmetacrilamida; y metacrilato de cloruro de hidroxipropiltrimetilamonio, acrilato de cloruro de hidroxipropiltrimetilamonio, N-vinilpirrolidona. Entre los monómeros diénicos se incluyen, por ejemplo, butadieno, isopreno, cloropreno. Uno o más de estos monómeros se pueden utilizar en la presente invención de forma individual o combinada.

30 De entre los polímeros que comprenden cualquiera de las unidades de monómero mencionadas anteriormente, resultan preferidos para su utilización en la invención los ésteres de vinilo, tales como típicamente acetato de polivinilo, y copolímeros de olefina-éster de vinilo, tal como típicamente copolímero de etileno-acetato de vinilo.

35 El alcohol de polivinilo (B) que presenta un contenido de unidades de etileno comprendido entre un 1 y un 12% en moles para su utilización en la invención se puede obtener a través de la saponificación de un copolímero de un éster de vinilo y etileno. Constituye un aspecto importante que el contenido de unidades de etileno del alcohol de polivinilo (B) esté comprendido entre un 1 y un 12% en moles en una molécula. Preferentemente, el contenido de unidades de etileno es de por lo menos un 1,5% en moles, más preferentemente, como mínimo, de un 2% en moles. Si el contenido de unidades de etileno es inferior a dichos valores, la redispersabilidad del polvo de emulsión no es buena, tal como resulta obvio en el ejemplo comparativo 5 indicado a continuación; en cambio, si es superior a dichos valores, la redispersabilidad del polvo de emulsión es extremadamente mala y la conformabilidad de película del mismo también es mala, tal como resulta obvio en el ejemplo comparativo 6 y el ejemplo comparativo 9, indicados a continuación.

45 El alcohol de polivinilo (B) que presenta un contenido de unidades de etileno comprendido entre un 1 y un 12% en moles para su utilización en la presente invención tiene un contenido de enlaces 1,2-glicol comprendido entre  $(1,7 - X/40)$  y 4% en moles, donde X (% en moles) indica el contenido de unidades de etileno del polímero. La utilización de dicho polímero mejora la redispersabilidad del polvo de emulsión obtenido en la presente invención.

50 Para preparar el polímero de este tipo, por ejemplo, se puede utilizar un método de copolimerización de carbonato de vinileno con un monómero de éster de vinilo y etileno, en un modo controlado de tal manera que el contenido de enlaces 1,2-glicol del copolímero resultante pueda estar comprendido dentro del intervalo anterior; o un método de copolimerización de etileno y un monómero de éster de vinilo bajo presión, en un modo controlado de tal manera que la temperatura de polimerización se mantiene más alta de lo habitual, por ejemplo, entre 75 y 200°C. Aunque no está específicamente definida, la temperatura de polimerización en este último método está comprendida preferentemente 55 entre 95 y 190°C, preferentemente entre 100 y 160°C.

En este caso, el contenido de enlaces 1,2-glicol es preferentemente de por lo menos  $(1,75 - X/40)$ , preferentemente de por lo menos  $(1,8 - X/40)$ . También preferentemente, el contenido de enlaces 1,2-glicol es de cómo máximo 4% en moles, más preferentemente de cómo máximo 3,5% en moles, y todavía más preferentemente, de cómo máximo 3,2% 60 en moles. El contenido de enlaces 1,2-glicol del polímero se puede obtener mediante análisis del espectro de RMN del mismo.

Sin interferir en las ventajas de la invención, el alcohol de polivinilo (B) puede ser un copolímero con cualquier monómero etilénico insaturado copolimerizable. Entre los comonómeros etilénicos insaturados se incluyen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico (anhídrido), ácido itacónico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, cloruro de trimetil(3-acrilamido-3-dimetilpropil)amonio, ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico y su sal de sodio, etil vinil éter, butil vinil éter, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, vinilsulfonato de sodio, alilsulfonato de sodio, 65

## ES 2 356 624 T3

N-vinilpirrolidona, así como N-vinilamidas, tal como N-vinilformamida, N-vinilacetamida. Aunque no está específicamente definida, la cantidad de monómero copolimerizable puede ser de forma general, de cómo máximo un 5% en moles. También se pueden utilizar en la presente invención copolímeros modificados en su extremo terminal preparados por copolimerización de un monómero de éster de vinilo, tal como acetato de vinilo, con etileno en presencia de un compuesto tiol, tal como el ácido tiolacético o el ácido mercaptopropiónico, seguido de hidrólisis del copolímero resultante.

La cantidad de alcohol de polivinilo (B) presente en la composición es preferentemente, de por lo menos 1 parte en peso y también, de cómo máximo 50 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del contenido de sólidos (dispersoides) de la emulsión de resina sintética (A) presentes en la misma. Si la cantidad de alcohol de polivinilo (B) es inferior a 1 parte en peso, la redispersabilidad de la emulsión en polvo puede ser pobre, y, además, la estabilidad mecánica de la misma añadida a una sustancia hidráulica puede ser también pobre y la dispersabilidad de la misma en una sustancia hidráulica puede ser igualmente pobre. Sin embargo, si la cantidad es superior a 50 partes en peso, las propiedades físicas tales como la resistencia al agua de la emulsión en polvo obtenida puede ser pobre y, además, la resistencia de la sustancia hidráulica que la contiene puede ser menor.

A continuación, se describe una forma de realización de la presente invención, una emulsión de resina sintética que se obtiene añadiendo un alcohol de polivinilo (B) con un contenido de unidades de etileno comprendido entre un 1 y un 12% en moles, a una emulsión (A) cuyo dispersoide es un polímero que tiene una o más unidades de monómero insaturado seleccionadas entre monómeros etilénicos insaturados y monómeros diénicos; en la que dicho alcohol de polivinilo (B) que presenta de un 1 a un 12% en moles de unidades de etileno presenta de  $(1,7 - X/40)$  a un 4% en moles de enlaces 1,2-glicol, donde X (% en moles) indica el contenido en unidades de etileno del polímero.

El dispersante para la emulsión (A) es preferentemente un alcohol de polivinilo. Dicho alcohol de polivinilo es, por ejemplo, cualquier alcohol de polivinilo habitual que se obtiene mediante saponificación de un éster de polivinilo obtenido por polimerización de un éster de vinilo; un alcohol de polivinilo con un contenido de enlaces 1,2-glicol, de por lo menos 1,9% en moles, que se describe a continuación; o el alcohol de polivinilo (B) mencionado anteriormente. De entre estos, el alcohol de polivinilo preferente es un alcohol de polivinilo con un contenido de enlaces 1,2-glicol, de por lo menos 1,9% en moles, ya que el mismo mejora la redispersabilidad del polvo de resina sintética que lo contiene y mejora la resistencia al agua y la resistencia mecánica de la sustancia hidráulica que lo contiene.

Aunque no está específicamente definido, el grado de saponificación del alcohol de polivinilo que se utiliza en la presente invención para el dispersante de la emulsión (A) está comprendido preferentemente entre el 70 y el 99% en moles, más preferentemente de 80 a 98% en moles, todavía más preferentemente entre el 83 y el 95% en moles. Si el grado de saponificación es inferior a 70% en moles, la solubilidad en agua del alcohol de polivinilo que es intrínseca al mismo puede disminuir. En cambio, si el grado de saponificación es superior a 99% en moles, la polimerización de la emulsión para obtener el polímero puede ser inestable. Aunque tampoco está específicamente definido, el grado de polimerización promedio viscoso (en adelante, abreviado como grado de polimerización) del alcohol de polivinilo está comprendido preferentemente entre 100 y 8.000, más preferentemente entre 300 y 3.000, todavía más preferentemente entre 300 y 2.500.

Sin apartarse de las ventajas de la invención, el alcohol de polivinilo se puede copolimerizar con cualquier otro monómero etilénico insaturado, por ejemplo, como en el alcohol de polivinilo (B) mencionado anteriormente.

La emulsión de resina sintética (A) para su utilización en la invención se puede obtener mediante polimerización en emulsión de uno o más monómeros seleccionados de entre monómeros etilénicos insaturados y monómeros diénicos en presencia del alcohol de polivinilo mencionado anteriormente. En la preparación de la emulsión de resina sintética, el iniciador de la polimerización en emulsión puede ser cualquier iniciador de polimerización habitual utilizado generalmente en las polimerizaciones en emulsión habituales, por ejemplo, iniciadores solubles en agua, tales como persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo; iniciadores solubles en aceites, tales como azobisisobutironitrilo, peróxido de benzoilo. Los mismos se pueden utilizar de forma individual o como sistema redox en combinación con un agente reductor. El método de utilización no está específicamente definido. Por ejemplo, se pueden añadir al sistema de polimerización de golpe en la etapa inicial, o se pueden añadir de forma continua.

En la emulsión de resina sintética (A) para su utilización en la invención, la cantidad de alcohol de polivinilo no está específicamente definida. En general, puede estar comprendida entre 2 y 30 partes en peso, preferentemente entre 3 y 15 partes en peso, preferentemente entre 3 y 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del dispersoide, es decir, el monómero que se pretende polimerizar en presencia del mismo.

El modo de adición del alcohol de polivinilo al sistema tampoco está específicamente definido. El mismo se puede añadir de golpe en la etapa inicial, o se puede añadir una parte del mismo en la etapa inicial y añadirse la parte restante de forma continua durante la polimerización.

En cuanto a la adición del monómero en la producción de la emulsión de resina sintética (A) para su utilización en la invención, se pueden utilizar distintos métodos. Por ejemplo, el monómero se puede añadir al sistema de polimerización de golpe en la etapa inicial; o se puede añadir una parte del monómero al mismo en la etapa inicial y la parte restante de forma continua durante la polimerización; o bien el monómero se emulsiona previamente con agua junto con un dispersante y la emulsión resultante se añade de forma continua al sistema de polimerización.

## ES 2 356 624 T3

Si se desea, se puede añadir un agente de transferencia de cadena al sistema durante la preparación de la emulsión de resina sintética (A) para su utilización en la invención. Sin estar específicamente definido, el agente de transferencia de cadena puede ser cualquiera y todo el que origine transferencia de cadena en un polímero. Teniendo en cuenta la eficiencia en la transferencia de cadena, resultan preferidos en la presente invención los compuestos que contienen grupos mercapto. Dichos compuestos que contienen grupos mercapto son, por ejemplo, alquilmercaptanos, tales como n-octilmercaptano, dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano; y 2-mercaptoetanol, ácido 3-mercaptopropiónico.

La cantidad de agente de transferencia de cadena que se debe añadir al sistema es preferentemente de cómo máximo 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del monómero. Si la cantidad de agente de transferencia de cadena añadido es mayor de 5 partes en peso, la estabilidad de la polimerización de la emulsión de resina sintética obtenida será pobre y, además, el peso molecular del polímero que forma el dispersoide puede disminuir en gran medida y, en consecuencia, pueden empeorar las propiedades físicas de la emulsión.

Obtenido de este modo, el alcohol de polivinilo (B) se añade a la emulsión (A) para obtener la emulsión de resina sintética para su utilización en la invención.

Para añadir el alcohol de polivinilo (B) a la emulsión (A), por ejemplo, un método preferido comprende la adición de una solución acuosa de alcohol de polivinilo (B) a la emulsión (A). Por otro lado, también se puede utilizar un método de adición del alcohol de polivinilo (B) en polvo, copos o gránulos a la emulsión (A). Otro método que se puede utilizar comprende la adición del alcohol de polivinilo (B) a la emulsión (A), que se prepara mediante polimerización en emulsión, todo a la vez o de forma continua, en la última etapa de polimerización en emulsión, a efectos de obtener la emulsión (A).

El grado de polimerización del alcohol de polivinilo (B) que se añade a la emulsión (A) se puede determinar teniendo en cuenta diversas condiciones no específicamente definidas. Para una mayor facilidad de operación de la emulsión, en general, el grado de polimerización puede estar comprendido preferentemente entre 100 y 3.000, más preferentemente entre 150 y 2.000, más preferentemente entre 200 y 1.600, todavía más preferentemente entre 200 y 1.000. Por otro lado, el grado de saponificación del alcohol de polivinilo (B) tampoco está específicamente definido, pero está comprendido preferentemente entre el 70 y el 99% en moles, más preferentemente entre el 75 y el 98% en moles, todavía más preferentemente entre el 80 y el 96% en moles.

La cantidad de alcohol de polivinilo (B) que se debe añadir a 100 partes en peso del contenido de sólidos de la emulsión (A) está comprendido preferentemente entre 1 y 50 partes en peso, más preferentemente entre 3 y 30 partes en peso, aún más preferentemente entre 5 y 30 partes en peso, todavía más preferentemente entre 7 y 20 partes en peso.

A continuación, se describe otra forma de realización de la presente invención para obtener una emulsión (A), en la que el dispersante es un alcohol de polivinilo (B) con un contenido de unidades de etileno comprendido entre un 1 y un 12% en moles y el dispersoide es un polímero que tiene una o más unidades de monómero insaturado seleccionadas de entre monómeros etilénicos insaturados y monómeros diénicos; en la que dicho alcohol de polivinilo (B) que presenta de un 1 a un 12% en moles de unidades de etileno presenta de  $(1,7 - X/40)$  a un 4% en moles de enlaces 1,2-glicol, donde X (% en moles) indica el contenido en unidades de etileno del polímero.

En esta forma de realización, la emulsión (A) se puede obtener mediante polimerización en emulsión de uno o más monómeros seleccionados de entre monómeros etilénicos insaturados y monómeros diénicos, en presencia de un alcohol de polivinilo (B) con un contenido de unidades de etileno comprendido entre un 1 y un 12% en moles en la molécula, y las condiciones para prepararla pueden ser las mismas que para la emulsión (A) mencionada anteriormente.

La cantidad de dispersante alcohol de polivinilo (B) puede estar comprendida preferentemente entre 2 y 30 partes en peso, más preferentemente entre 3 y 15 partes en peso, todavía más preferentemente entre 3 y 10 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del dispersoide.

El grado de polimerización promedio viscoso (en adelante, abreviado como grado de polimerización) del alcohol de polivinilo (B) para el dispersante se puede determinar teniendo en cuenta diversas condiciones y no está definido específicamente. Sin embargo, teniendo en cuenta la viabilidad del mismo en la pulverización de la emulsión, el grado de polimerización del alcohol de polivinilo (B) está comprendido preferentemente entre 100 y 8.000, más preferentemente entre 300 y 3.000, de la forma más preferente entre 300 y 2.500. Por otro lado, el grado de saponificación del alcohol de polivinilo (B) tampoco está específicamente definido, pero está comprendido preferentemente entre el 70 y el 99% en moles, más preferentemente entre el 80 y el 98% en moles, aún más preferentemente entre el 83 y el 95% en moles.

El modo de adición de dispersante alcohol de polivinilo (B) al sistema no está específicamente definido. Por ejemplo, el mismo se puede añadir todo de golpe en la etapa inicial de polimerización; o una parte del alcohol de polivinilo (B) se puede añadir al sistema en la etapa inicial de polimerización y la parte restante del mismo se puede añadir de forma continua durante la misma.

Si se desea, cualquier tensioactivo no iónico, aniónico, catiónico o anfótero conocido, o cualquier polímero soluble en agua, tal como hidroxietilcelulosa, se puede utilizar junto con el alcohol de polivinilo.

## ES 2 356 624 T3

La adición de un alcohol de polivinilo (C) a la emulsión obtenida de este modo (A), actuando el alcohol de polivinilo (B) como dispersante, es una forma de realización preferida de la invención. El alcohol de polivinilo (C) incluye, por ejemplo, un alcohol de polivinilo convencional, tal como los mencionados anteriormente, el alcohol de polivinilo con un contenido de enlaces 1,2-glicol, de por lo menos 1,9% en moles que se menciona a continuación, y el alcohol de polivinilo (B) mencionado anteriormente.

El grado de polimerización del alcohol de polivinilo (C) se puede determinar de acuerdo con diversas condiciones y no está definido específicamente. Sin embargo, teniendo en cuenta la viabilidad del mismo en la pulverización de la emulsión, el grado de polimerización del alcohol de polivinilo (C) está comprendido preferentemente entre 100 y 3.000, más preferentemente entre 150 y 2.000, aún más preferentemente entre 200 y 1.600, y todavía más preferentemente entre 200 y 1.000. Por otro lado, el grado de saponificación del alcohol de polivinilo (C) tampoco está específicamente definido, pero está comprendido preferentemente entre el 70 y el 99% en moles, más preferentemente entre el 75 y el 98% en moles, aún más preferentemente entre el 80 y el 96% en moles.

La cantidad de alcohol de polivinilo (C) que se debe añadir a la emulsión (A) puede estar comprendida entre 1 y 50 partes en peso, preferentemente entre 3 y 30 partes en peso, aún más preferentemente entre 5 y 20 partes en peso, todavía más preferentemente entre 7 y 20 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del contenido en sólidos (dispersoide) de la emulsión (A).

El polvo de emulsión de resina sintética según la invención se puede obtener mediante el secado de la emulsión de resina sintética obtenida según el método mencionado anteriormente, preferentemente mediante secado por pulverización. El secado por pulverización de la emulsión se puede efectuar según cualquier modo convencional de pulverización y secado de un líquido. En cuanto al modo de pulverización, la emulsión se puede pulverizar a través de discos, inyectores u ondas de choque. En cuanto a la fuente de calor, se puede utilizar aire caliente o vapor caliente. La condición del secado se puede determinar adecuadamente en función del tamaño y el tipo de secador de pulverización utilizado, y de la concentración, la viscosidad y el caudal de la emulsión de resina sintética que se pretende secar por pulverización. El intervalo adecuado de temperaturas de secado está comprendido entre 100°C y 150°C, dentro del cual resulta deseable que las demás condiciones de secado se determinen con el fin de obtener un polvo bien seco.

Para mejorar la estabilidad durante el almacenamiento y la redispersabilidad en agua del polvo de emulsión de resina sintética de la invención, resulta deseable añadir polvo inorgánico (agente antibloqueante) al polvo de emulsión. El polvo inorgánico se puede añadir al polvo de emulsión secado por pulverización y mezclarse uniformemente con el mismo. Sin embargo, es deseable que la emulsión de resina sintética se pulverice en presencia de un polvo inorgánico (pulverización simultánea de emulsión junto con el polvo inorgánico) para conseguir un mezclado más uniforme de los mismos. Preferentemente, el polvo inorgánico es un polvo de partículas con un tamaño promedio de partícula comprendido entre 0,1 y 100  $\mu\text{m}$ . Para el polvo inorgánico, resulta preferido un polvo de partículas finas, pudiéndose utilizar, por ejemplo, carbonato de calcio, arcilla, anhídrido silícico, silicato de aluminio, carbono blanco, talco y alúmina blanca. Entre los polvos inorgánicos, resulta más preferido el anhídrido silícico. La cantidad de polvo inorgánico es preferentemente, como máximo, del 20% en peso, más preferentemente, como máximo, del 10% en peso, teniendo en cuenta sus propiedades. El límite inferior de dicha cantidad es preferentemente, de por lo menos 0,1% en peso, más preferentemente, de por lo menos 0,2% en peso. También se pueden utilizar para el polvo sustancias de relleno orgánicas.

Para mejorar aún más la redispersabilidad en agua del polvo de emulsión de resina sintética, se pueden añadir diversos aditivos solubles en agua al polvo. Preferentemente, el aditivo se añade a la emulsión de resina sintética antes del secado por pulverización de la emulsión, ya que se puede mezclar uniformemente con el polvo de emulsión resultante. La cantidad de aditivo soluble en agua que se debe añadir no está específicamente definida, y se puede controlar adecuadamente de tal modo que no tenga ninguna influencia negativa sobre las propiedades físicas, tales como la resistencia al agua de la emulsión. Los aditivos incluyen, por ejemplo, hidroxietil celulosa, metil celulosa, derivados del almidón, polivinilpirrolidona, óxido de polietileno, así como resinas alquídicas solubles en agua, resinas fenólicas solubles en agua, resinas de urea solubles en agua, resinas de melamina solubles en agua, resinas de ácido naftalensulfónico solubles en agua, resinas amínicas solubles en agua, resinas de poliamida solubles en agua, resinas acrílicas solubles en agua, resinas de ácido policarboxílico solubles en agua, resinas de poliéster solubles en agua, resinas de poliuretano solubles en agua, resinas de polioli solubles en agua, resinas epoxi solubles en agua.

El polvo de emulsión de resina sintética según la invención (que tiene un tamaño promedio de partícula comprendido entre 1 y 1.000  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 2 y 500  $\mu\text{m}$ ) puede ser utilizada directamente como tal en diversas aplicaciones, pero, si se desea, se puede combinar con cualquier otra emulsión convencional conocida o polvo de emulsión sin apartarse de las ventajas de la presente invención.

El polvo de emulsión de resina sintética según la invención es especialmente útil para aditivos de sustancias hidráulicas o para materiales de junta para sustancias hidráulicas. Entre las sustancias hidráulicas mencionadas en la presente memoria se encuentran, por ejemplo, cemento hidráulico, como el cemento de Pórtland, cemento aluminoso, cemento de escoria, cemento de cenizas volantes; y otros materiales hidráulicos distintos del cemento, tales como yeso y escayola.

En caso de que el aditivo de tales sustancias hidráulicas se añada, por ejemplo, a mortero de cemento que comprende cemento, agregados y agua, la cantidad añadida está comprendida preferentemente entre el 5 y el 20% en peso

## ES 2 356 624 T3

del cemento. El agregado puede ser cualquiera de entre agregado fino, tal como arena de río, arena molida, arena de color y arena silíceas; y agregados gruesos, tales como grava de río y piedras molidas.

En el caso en que el polvo de emulsión de resina sintética según la invención se utilice en un material de junta para sustancias hidráulicas, dicho polvo se reemulsiona adecuadamente en agua y se aplica sobre un sustrato de sustancia hidráulica de hormigón o similar para que actúe como material de junta (agente de procesamiento de primera capa), y a continuación se fija sobre el mismo una sustancia hidráulica, tal como mortero de cemento. La utilización de un material de junta de este tipo garantiza una buena adherencia y una buena durabilidad, e incluso una buena resistencia mecánica de los artículos unidos.

Para mejorar aún más la dispersabilidad del polvo de emulsión de resina sintética según la invención que actúa como aditivo o como material de junta para sustancias hidráulicas, se pueden añadir diversos aditivos al polvo de emulsión. Preferentemente, los aditivos se añaden a la emulsión de resina sintética antes de que la misma se seque por pulverización, y a continuación se seca por pulverización la mezcla, ya que el procedimiento da lugar a mezclas uniformes. Preferentemente, los aditivos son solubles en agua. Aunque no está específicamente definida, la cantidad de aditivo soluble en agua que se añade al polvo de emulsión de resina se puede controlar adecuadamente de tal modo que no tenga ningún efecto negativo sobre las propiedades físicas de la emulsión, tal como la resistencia al agua. Entre los aditivos se encuentran, por ejemplo, hidroxietil celulosa, metil celulosa, derivados del almidón, polivinilpirrolidona, óxido de polietileno, así como resinas alquídicas solubles en agua, resinas fenólicas solubles en agua, resinas de urea solubles en agua, resinas de melamina solubles en agua, resinas de ácido policarboxílico solubles en agua, resinas de poliéster solubles en agua, resinas de poliuretano solubles en agua, resinas de poliol solubles en agua, resinas epoxi solubles en agua.

En el caso en el que el polvo de emulsión de resina sintética según la invención se utiliza para aditivos o materiales de junta para sustancias hidráulicas, especialmente para aditivos para cemento y mortero, se puede añadir adecuadamente cualquier aditivo de entre agentes AE (agregados para arrastre de aire), agentes de reducción de agua, agentes de fluidificación, agentes de retención de agua, agentes espesantes, agentes impermeabilizantes, agentes desespumantes y similares.

El polvo de emulsión de resina sintética según la invención también se puede utilizar para adhesivos, composiciones de revestimiento, agentes de transformación de papel y otros. Para dichas aplicaciones, el polvo de emulsión puede contener adecuadamente cualquier aditivo de entre mejoradores de la viscosidad, agentes de retención de agua, adherentes, espesantes, dispersantes de pigmentos, estabilizantes, etc.

### Ejemplos

A continuación, la presente invención se describe con detalle haciendo referencia a los ejemplos siguientes. En los ejemplos, "parte" y "%" son siempre en peso.

#### Ejemplo de preparación de emulsión 1

Se introdujeron 80 partes de solución acuosa al 9,5% de "PVA217" (de Kuraray, con un grado de polimerización de 1.700 y un grado de saponificación del 88% en moles) en un autoclave de presión provisto de una boquilla de entrada de nitrógeno, un termómetro y un agitador, se calentaron hasta 60°C y se purgaron con nitrógeno. Se introdujeron 80 partes de acetato de vinilo en el mismo y, a continuación, se añadió etileno a una presión aumentada de 4,9 MPa. Se introdujeron 2 g de solución acuosa al 0,5% de peróxido de hidrógeno y 0,3 g de solución acuosa al 2% de Rongalite a presión y se inició la polimerización. Cuando la concentración de acetato de vinilo restante alcanzó el 10%, se descargó etileno hasta que la presión del mismo se redujo a 2,0 MPa. A continuación, se introdujeron 0,3 g de solución acuosa al 3% de peróxido de hidrógeno a presión para completar la polimerización. Durante la misma, no se observó ninguna agregación y la estabilidad de polimerización del sistema fue buena. El procedimiento dio lugar a una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Em-1) con una concentración de sólidos del 55% y un contenido de etileno del 18% en peso.

#### Ejemplo de preparación de emulsión 2

Se introdujeron 5 partes de PVA terminado con un grupo mercapto (con un grado de polimerización de 550, un grado de saponificación del 88,3% en moles y un contenido de grupo mercapto de  $3,3 \times 10^{-5}$  equivalentes/g) y 90 partes de agua tratada mediante intercambio iónico en un recipiente de vidrio equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo, un termómetro, una boquilla de entrada de nitrógeno y un agitador, y se disolvieron completamente a 95°C. A continuación, el pH se ajustó a 4 con ácido sulfúrico diluido, y posteriormente se añadieron 10 partes de metacrilato de metilo, 10 partes de acrilato de n-butilo y 0,1 partes de n-dodecilmercaptano con agitación a 150 rpm. El sistema se purgó con nitrógeno y se calentó hasta 70°C. Se añadieron 5 partes de persulfato de potasio al 1% para iniciar la polimerización. A continuación, se añadió de forma continua una mezcla de 40 partes de metacrilato de metilo, 40 partes de acrilato de n-butilo y 0,4 partes de n-dodecilmercaptano durante un período de 2 horas. 3 horas después del inicio de la polimerización, la conversión llegó al 99,5%, y en este punto se detuvo la polimerización. El procedimiento dio lugar a una emulsión estable de copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo (Em-2) con una concentración de sólidos del 52,0%.

## ES 2 356 624 T3

### Ejemplo de preparación de emulsión 3

Se preparó una emulsión (Em-3) del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 2, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA terminado con un grupo mercapto (con un contenido de etileno del 0,5% en moles, un grado de polimerización de 550, un grado de saponificación del 88,3% y un contenido de grupos mercapto de  $3,3 \times 10^{-5}$  equivalentes/g) en lugar del PVA terminado con un grupo mercapto (con un grado de polimerización de 550, un grado de saponificación del 88,3% y un contenido de grupos mercapto de  $3,3 \times 10^{-5}$  equivalentes/g) del ejemplo de preparación de emulsión 2.

### Ejemplo 1

Una mezcla de 100 partes, en términos del contenido de sólidos de la misma, de la emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (A) (Em-1) obtenida en el ejemplo de preparación de emulsión 1, y 200 partes de solución acuosa al 5% de PVA (B) modificado con etileno (PVA-1 con un contenido de etileno del 5% en moles, un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 95% en moles), y un 2%, relativo al contenido de sólidos de la emulsión, de polvo fino de anhídrido silícico (con un tamaño promedio de partícula de  $2 \mu\text{m}$ ) se pulverizaron por separado en aire caliente a  $120^\circ\text{C}$  simultáneamente y se secaron, obteniéndose un polvo de emulsión con un tamaño promedio de partícula de  $20 \mu\text{m}$ .

### Evaluación de propiedades del polvo de emulsión

Se añadieron 100 partes de agua tratada por intercambio iónico a  $20^\circ\text{C}$  a 100 partes del polvo de emulsión, se agitaron en un agitador y se evaluaron las siguientes propiedades físicas. Los resultados se representan en la tabla 1.

#### • Redispersabilidad

La emulsión redispersada se filtró a través de un filtro de malla de metal inoxidable de malla 200, el residuo se secó a  $105^\circ\text{C}$  durante 5 horas y se midió su proporción.

$$\text{Residuo de filtración (\%)} = (\text{peso del residuo seco} / \text{peso del polvo de emulsión redispersado}) \times 100.$$

Un residuo de filtración menor significa que el polvo de emulsión da lugar a artículos endurecidos que presentan una mejor resistencia mecánica cuando se utilizan para aditivos y materiales de junta para sustancias hidráulicas.

La invención da lugar a un polvo de emulsión con un residuo de filtración no superior a 5% (véase tabla 1), e incluso a un polvo de emulsión con un residuo de filtración no superior a 3% (véase tabla 2-1), e incluso un polvo de emulsión con un residuo de filtración no superior a 2%, o incluso no superior a 1% (véase tabla 3-1).

#### • Estado después de la redispersión

El estado de la emulsión redispersada se apreció visualmente y con un microscopio óptico, y se evaluó según los siguientes criterios:

⊙: Excelente; La redispersión era uniforme y tenía un tamaño promedio de partícula no mayor de  $50 \mu\text{m}$ .

○: Bueno; la redispersión fue uniforme y no contenía materia no dispersada (grumos).

Δ: Aceptable; a pesar de haberse redispersado, la emulsión todavía contenía materia no dispersada.

X: Pobre; no redispersada.

#### • Conformabilidad de película

La redispersión se dispuso sobre una placa de vidrio a  $50^\circ\text{C}$  y se secó, y se evaluó su conformabilidad de película según los siguientes criterios:

○: Excelente; se formó una película uniforme y dura.

Δ: Aceptable; se formó una película, pero era frágil.

X: Pobre; no se formó ninguna película uniforme.

## ES 2 356 624 T3

### • Resistencia al agua (disolución de la película en agua)

A 20°C, se formó con la emulsión redispersada una película con un grosor de 100 µm. La película se sumergió en agua a 20°C durante 24 horas y su disolución se calculó según la siguiente ecuación:

$$\text{Disolución (\%)} = \{1 - (\text{peso seco absoluto de la película sumergida})/(\text{peso seco absoluto de la película no sumergida})\} \times 100$$

donde el peso seco absoluto de la película no sumergida está representado por:

$$\text{peso húmedo de la película no sumergida} - (\text{peso húmedo de la película no sumergida} \times \text{contenido en agua (\%)} \text{ de la película}/100);$$

el peso seco absoluto de la película sumergida significa el peso de la película sumergida totalmente seca a 105°C.

Una disolución menor significa que el polvo de emulsión tiene una mejor resistencia al agua y una mejor redispersabilidad. La invención da lugar a un polvo de emulsión cuya disolución de película es no superior a 10% (véase tabla 3-1), preferentemente no superior a 8% (véase tabla 2-1), más preferentemente no superior a 7% (véase tabla 1).

### • Estabilidad durante el almacenamiento

La emulsión redispersada se dejó reposar a 20°C y a 0°C. Tras una semana, se observó su estado y se evaluó según los siguientes criterios:

○: Excelente; sin cambios.

△: Aceptable; espesamiento.

X: Pobre; gelificación.

### • Contenido de gel

El polvo de emulsión se redispersó en agua a 20°C. En concreto, se redispersaron 100 partes de polvo de emulsión en 100 partes de agua tratada mediante intercambio iónico a 20°C. La redispersión resultante se extendió sobre una película de PET (tereftalato de polietileno) a 20°C y un 65% de humedad relativa, y se secó durante 7 días a efectos de formar una película seca sobre la misma con un grosor de 500 µm. Dicha película se cortó para obtener una pieza circular con un diámetro de 2,5 cm. La muestra preparada de este modo se sometió a extracción Soxhlet con acetona durante 24 horas, y a continuación se extrajo adicionalmente en agua hirviendo durante 24 horas. Tras esta extracción, se obtuvo la fracción insoluble (contenido de gel) de la película.

$$\text{Contenido de gel (\%)} = (\text{peso seco absoluto de la película extraída})/(\text{peso seco absoluto de la película no extraída}) \times 100,$$

donde el peso seco absoluto de la película no extraída está representado por:

$$\text{peso húmedo de la película no extraída} - (\text{peso húmedo de la película no extraída} \times \text{contenido en agua (\%)} \text{ de la película}/100);$$

el contenido en agua de la película se obtiene secando completamente una muestra de la misma (lo que difiere de la muestra de película que se debe extraer con acetona y agua hirviendo) a 105°C durante 4 horas, seguido de la medición previa del contenido en agua de la muestra de película;

el peso seco absoluto de la película extraída significa el peso de la película extraída totalmente seca a 105°C durante 4 horas.

El mayor contenido de gel significa que el alcohol de polivinilo (B) se injerta en un grado más alto en el dispersoide (polímero) y la redispersabilidad del polvo de emulsión mejora. La invención da lugar a un polvo de emulsión cuyo contenido de gel es no inferior a 20% (véase tabla 1, tabla 3-1), preferentemente no inferior a 30% (véase tabla 2-1).

## ES 2 356 624 T3

### Ejemplo 2

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA (B) modificado con etileno (PVA-2 con un contenido de unidades de etileno del 10% en moles, un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 98% en moles) en lugar del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1) del ejemplo 1. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo 3

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA (B) modificado con etileno (PVA-3 con un contenido de unidades de etileno del 5% en moles, un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 88% en moles) en lugar del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1) del ejemplo 1. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo comparativo 1

Se obtuvo un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA (B) no modificado (PVA-4, "PVA 105" de Kuraray, con un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 98,5% en moles) en lugar del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1) del ejemplo 1. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo comparativo 2

Se obtuvo un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA (B) no modificado (PVA-5, "PVA 205" de Kuraray, con un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 88% en moles) en lugar del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1) del ejemplo 1. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo comparativo 3

Se obtuvo un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, no se utilizó el PVA (B) modificado con etileno (PVA-1). También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo 4

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA (B) modificado con etileno (PVA-6 con un contenido de unidades de etileno del 5% en moles, un grado de polimerización de 1.300 y un grado de saponificación del 93% en moles) en lugar del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1) del ejemplo 1. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo comparativo 4

Se obtuvo un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA (B) no modificado (PVA-7, "PVA 613" de Kuraray, con un grado de polimerización de 1.300 y un grado de saponificación del 95% en moles) en lugar del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1) del ejemplo 1. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo 5

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizaron 100 partes de solución acuosa al 5% del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1). También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo 6

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizaron 300 partes de solución acuosa al 5% del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1). También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

## ES 2 356 624 T3

### Ejemplo 7

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizaron 40 partes de solución acuosa al 5% del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1). También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo 8

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizaron 500 partes de solución acuosa al 5% del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1). También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo 9

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA (B) modificado con etileno (PVA-8 con un contenido de unidades de etileno del 2,5% en moles, un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 88% en moles) en lugar del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1) del ejemplo 1. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo 10

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA (B) modificado con etileno (PVA-9 con un contenido de unidades de etileno del 1,5% en moles, un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 88% en moles) en lugar del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1) del ejemplo 1. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo comparativo 5

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA (B) modificado con etileno (PVA-10 con un contenido de unidades de etileno del 0,5% en moles, un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 95% en moles) en lugar del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1) del ejemplo 1. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo comparativo 6

Se intentó llevar a cabo la pulverización de la emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA (B) modificado con etileno (PVA-11 con un contenido de unidades de etileno del 25% en moles, un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 95% en moles) en lugar del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1) del ejemplo 1. Sin embargo, el PVA resultó marcadamente turbio cuando se introdujo en agua y no se pudo disolver completamente en la misma. El líquido turbio de PVA se mezcló con la emulsión y se procesó del mismo modo que en el ejemplo 1. Las propiedades físicas del polvo de emulsión resultante se midieron y evaluaron también del mismo modo que en el ejemplo 1. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo 11

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA (B) modificado con etileno (PVA-12 con un contenido de unidades de etileno del 3% en moles, un contenido en enlaces 1,2-glicol del 1,9% en moles, un grado de polimerización de 1.300 y un grado de saponificación del 93% en moles) que se había preparado mediante polimerización a alta temperatura en lugar del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1) del ejemplo 1. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo 12

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA (B) modificado con etileno (PVA-13 con un contenido de unidades de etileno del 5% en moles, un contenido en enlaces 1,2-glicol del 2,2% en moles, un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 88% en moles) que se había preparado mediante polimerización a alta temperatura en lugar del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1) del ejemplo 1. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

## ES 2 356 624 T3

### Ejemplo 13

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó la emulsión de copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo (A) (Em-2), preparada en el ejemplo de preparación de emulsión 2 en lugar de la Em-1 del ejemplo 1. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo comparativo 7

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 13, para lo cual, sin embargo, se utilizó PVA (B) no modificado (PVA-5) en lugar del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1) del ejemplo 13. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo comparativo 8

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo comparativo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó Em-3 en lugar de Em-1. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo comparativo 9

Se intentó llevar a cabo la pulverización de la emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA (B) modificado con etileno (PVA-14 con un contenido de unidades de etileno del 15% en moles, un grado de polimerización de 1.300 y un grado de saponificación del 93% en moles) en lugar del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1) del ejemplo 1. Sin embargo, el PVA se volvió turbio cuando se introdujo en agua y no se pudo disolver completamente en la misma. El líquido turbio de PVA se mezcló con la emulsión y se procesó del mismo modo que en el ejemplo 1. Las propiedades físicas del polvo de emulsión resultante se midieron y evaluaron también del mismo modo que en el ejemplo 1. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo comparativo 10

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA (B) modificado con propileno (PVA-15 con un contenido de unidades de etileno del 5% en moles, un grado de polimerización de 1.300 y un grado de saponificación del 93% en moles) en lugar del PVA (B) modificado con etileno (PVA-1) del ejemplo 1. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

### Ejemplo 14

Se preparó una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Em-4) con una concentración de sólidos del 55% y un contenido de etileno del 18% en peso del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó PVA-31 (con un contenido de enlaces 1,2-glicol del 2,2% en moles, un grado de polimerización de 1.700 y un grado de saponificación del 88% en moles) preparado en el ejemplo de preparación de PVA 31 indicado a continuación en lugar del "PVA217" de Kuraray del ejemplo de preparación de emulsión 1.

A continuación, se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 1, para lo cual, sin embargo, se utilizó Em-4 en lugar de la emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (A) (Em-1) del ejemplo 1. También del mismo modo que en el ejemplo 1, se midieron y evaluaron las propiedades físicas del polvo de emulsión obtenido de este modo. Los resultados se representan en la tabla 1.

Los polvos de emulsión obtenidos en los ejemplos 1 a 14 y los ejemplos comparativos 1 a 10 se utilizaron como aditivos y materiales de junta para sustancias hidráulicas, y se midieron y evaluaron sus propiedades físicas. Los resultados se representan en la tabla 2.

### *Evaluación de propiedades de aditivos para sustancias hidráulicas*

#### *Propiedad de aditivo para mortero de cemento*

#### *Ensayo físico de mortero de cemento*

##### *1) Composición del mortero*

Relación en peso, aditivo añadido a la sustancia hidráulica/cemento = 0,10,

Relación en peso, arena/cemento = 3,0,

Relación en peso, agua/cemento = 0,6.

## ES 2 356 624 T3

### 2) Valor de consistencia

Medido según JIS A-1173.

5 (Se trata de un índice que indica la dispersabilidad en el mortero de cemento).

### 3) Resistencia a la flexión

10 Medido según JIS A-6203.

### 4) Resistencia a la compresión

15 Medido según JIS A-6203.

Se añadieron 100 partes de agua tratada por intercambio iónico a 100 partes del aditivo para sustancias hidráulicas, y se agitó bien utilizando un agitador. Las propiedades físicas de la mezcla resultante se midieron del modo indicado a continuación. Los resultados se representan en las tablas 1 y 2.

20

#### • Resistencia al agua (disolución de la película en agua)

25 A 20°C, se formó con la emulsión redispersada una película con un grosor de 100  $\mu\text{m}$ . La película se sumergió en agua a 20°C durante 24 horas y su disolución se calculó según la siguiente ecuación:

$$\text{Disolución (\%)} = \{1 - (\text{peso seco absoluto de la película sumergida}) / (\text{peso seco absoluto de la película no sumergida})\} \times 100$$

30

donde el peso seco absoluto de la película no sumergida está representado por:

$$\text{peso húmedo de la película no sumergida} - (\text{peso húmedo de la película no sumergida} \times \text{contenido en agua (\%) de la película} / 100);$$

35

el peso seco absoluto de la película sumergida hace referencia al peso de la película sumergida totalmente seca a 105°C.

40

### *Evaluación de propiedades de los materiales de junta para sustancias hidráulicas*

#### *Propiedad del material de junta para mortero de cemento*

45 Los polvos de emulsión obtenidos en los ejemplos 1 a 14 y los ejemplos comparativos 1 a 10 se utilizaron directamente como materiales de junta, y las muestras obtenidas de este modo se evaluaron del modo indicado a continuación.

### 50 *Ensayo de resistencia de adherencia*

#### 1) *Sustrato para el ensayo*

55 El sustrato de hormigón para el ensayo se formó a partir de una formulación estándar en la técnica constructiva. En concreto, se amasaron 300 partes de cemento de Portland, 800 partes de arena silícea, 1.000 partes de agregado grueso (lastre) y 180 partes de agua, y a continuación se introdujeron en un perfil de madera con un tamaño de 300 mm x 300 mm x 50 mm de grosor. Esta película se curó en laboratorio (temperatura 20°C, humedad relativa (HR) del 65%) durante 28 días. La película construida de este modo se utilizó como sustrato en el presente ensayo.

60

#### 2) *Mortero de revestimiento*

65 El mortero de revestimiento utilizado en el ensayo se preparó amasando cemento, agregados (arena normal) y agua, de acuerdo con el método establecido en el punto 9.4 de JIS R5201. En concreto, la relación en peso de cemento con respecto a agregados es de 1/2, y la relación de agua con respecto a cemento se controla de tal modo que el flujo de la mezcla resultante puede ser de  $170 \pm 5$ .

## ES 2 356 624 T3

El cemento utilizado es Pórtland normal y el cemento estipulado en JIS R5210 (cemento de Pórtland); y el agregado es la arena normal Toyoura estipulada en el punto 9.2 de JIS R5210.

### 5 3) *Método de fabricación de muestras de ensayo*

El material de juntura se aplicó de manera uniforme sobre la superficie del sustrato de ensayo del punto 1) anterior utilizando un pincel, y a continuación se dejó reposar en una atmósfera de 20°C y 65% de humedad relativa durante 24 horas. La cantidad de material de juntura aplicada fue de 50 g/m<sup>2</sup>, en términos del contenido de sólidos del mismo.  
10 A continuación, el mortero del punto 2) anterior se aplicó usando una paleta de metal para formar una capa de mortero con un espesor de 6 mm, y a continuación se curó en una atmósfera de 20°C y 80% de HR durante 48 horas. Además, se curó en laboratorio durante 26 días para convertirse en muestra de ensayo.

### 15 4) *Ensayo de resistencia de adherencia en condiciones normales*

A través de la cara que presenta el mortero de la muestra de ensayo fabricada en el punto 3) anterior, la misma se cortó en trozos con un tamaño de 40 mm x 90 mm, hasta una profundidad que alcanza el sustrato. Así cortada, se evaluó en la muestra la resistencia de adherencia según el método de ensayo establecido en el punto 5.6 de JIS A6916.  
20 En una muestra se evaluaron cinco puntos y se promediaron los datos.

### 5) *Ensayo de resistencia al ciclo de calor (prueba de durabilidad)*

Las muestras de ensayo fabricadas en el punto 3) anterior se expusieron a una lámpara de infrarrojos durante 105 minutos para que la temperatura de superficie pudiera ser de 70°C, y a continuación se rociaron con agua durante 15 minutos. Esto es un ciclo de calor. Cada muestra fue sometida a 300 ciclos de calor. En el ensayo, la temperatura del agua aplicada a cada muestra fue de 15 ± 5°C, y la cantidad de agua aplicada a una muestra fue de 6 litros/min. Tras 300 ciclos de calor, las muestras se dejaron reposar en condiciones normales durante 24 horas y a continuación se sometieron a ensayo del mismo modo que en el punto 4) anterior.  
30

### 6) *Ensayo de resistencia a la congelación y descongelación (prueba de durabilidad)*

Las muestras de ensayo preparadas en el punto 3) anterior se sumergieron en agua a 20 ± 3°C durante 15 horas, a continuación se sumergieron en un tanque con termostato a -20 ± 3°C durante 3 horas, y a continuación se sumergieron en un tanque con termostato a 70 ± 3°C durante 6 horas. Esto es un ciclo de congelación y descongelación. Cada muestra se sometió a 50 ciclos. Tras 50 ciclos, las muestras se dejaron reposar en condiciones normales durante 24 horas y a continuación se sometieron a ensayo del mismo modo que en el punto 4) anterior.  
40

### Ejemplo de preparación de emulsión 21

Se introdujeron 80 partes de solución acuosa al 9,5% de PVA modificado con etileno (PVA-21 con un contenido de unidades de etileno del 4% en moles, un grado de polimerización de 1.300 y un grado de saponificación del 93% en moles) en un autoclave de presión provisto de una boquilla de entrada de nitrógeno, un termómetro y un agitador, se calentaron hasta 60°C y se purgaron con nitrógeno. Se introdujeron 80 partes de acetato de vinilo en el mismo y, a continuación, se añadió etileno a una presión aumentada de 4,9 MPa. Se introdujeron 2 g de solución acuosa al 0,5% de peróxido de hidrógeno y 0,3 g de solución acuosa al 2% de Rongalite a presión, y se inició la polimerización. Cuando la concentración de acetato de vinilo restante alcanzó el 10%, se descargó etileno hasta que la presión del mismo se redujo a 2,0 MPa. A continuación, se introdujeron 0,3 g de solución acuosa al 3% de peróxido de hidrógeno a presión para completar la polimerización. Durante la misma, no se observó ninguna agregación y la estabilidad de polimerización del sistema fue buena. El procedimiento dio lugar a una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Em-21) con una concentración de sólidos del 55% y un contenido de etileno del 18% en peso.  
55

### Ejemplo de preparación de emulsión 22

Se preparó una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Em-22) con una concentración de sólidos del 55% y un contenido de etileno del 18,3% en peso del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 21, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA modificado con etileno (PVA-22 con un contenido de unidades de etileno del 3% en moles, un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 95% en moles) en lugar del PVA-21 del ejemplo de preparación de emulsión 21.  
65

## ES 2 356 624 T3

### Ejemplo de preparación de emulsión 23

Se preparó una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Em-23) con una concentración de sólidos del 55% y un contenido de etileno del 17,8% en peso del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 21, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA modificado con etileno (PVA-23 con un contenido de unidades de etileno del 5% en moles, un grado de polimerización de 1.300 y un grado de saponificación del 98% en moles) en lugar del PVA-21 del ejemplo de preparación de emulsión 21.

### Ejemplo de preparación de emulsión 24

Se preparó una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Em-24) con una concentración de sólidos del 55% y un contenido de etileno del 18% en peso del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 21, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA no modificado (PVA-24 con un grado de polimerización de 1.300 y un grado de saponificación del 93% en moles) en lugar del PVA-21 del ejemplo de preparación de emulsión 21.

### Ejemplo de preparación de emulsión 25

Se preparó una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Em-25) con una concentración de sólidos del 55% y un contenido de etileno del 18,4% en peso del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 21, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA no modificado (PVA-25 con un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 88% en moles, "PVA205" de Kuraray) en lugar del PVA-21 del ejemplo de preparación de emulsión 21.

### Ejemplo de preparación de emulsión 26

Se preparó una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Em-26) con una concentración de sólidos del 55% y un contenido de etileno del 18,1% en peso del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 21, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA no modificado (PVA-26 con un grado de polimerización de 1.000 y un grado de saponificación del 98,5% en moles, "PVA110" de Kuraray) en lugar del PVA-21 del ejemplo de preparación de emulsión 21.

### Ejemplo de preparación de emulsión 27

Se preparó una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Em-27) con una concentración de sólidos del 55% y un contenido de etileno del 17,8% en peso del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 21, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA modificado con etileno (PVA-27 con un contenido de unidades de etileno del 3% en moles, un contenido de enlaces 1,2-glicol del 1,9% en moles, un grado de polimerización de 1.300 y un grado de saponificación del 93% en moles) preparado mediante polimerización a alta temperatura en lugar del PVA-21 del ejemplo de preparación de emulsión 21.

### Ejemplo de preparación de emulsión 28

Se preparó una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Em-28) con una concentración de sólidos del 55% y un contenido de etileno del 17,9% en peso del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 21, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA modificado con etileno (PVA-28 con un contenido de unidades de etileno del 5% en moles, un contenido de enlaces 1,2-glicol del 2,2% en moles, un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 93% en moles) preparado mediante polimerización a alta temperatura en lugar del PVA-21 del ejemplo de preparación de emulsión 21.

### Ejemplo de preparación de emulsión 29

Se preparó una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Em-29) con una concentración de sólidos del 55% y un contenido de etileno del 17,8% en peso del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 21, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA modificado con etileno (PVA-29 con un contenido de unidades de etileno del 2,5% en moles, un contenido de enlaces 1,2-glicol del 1,6% en moles, un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 88% en moles) preparado mediante polimerización a alta temperatura en lugar del PVA-21 del ejemplo de preparación de emulsión 21.

### Ejemplo de preparación de emulsión 210

Se preparó una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Em-210) con una concentración de sólidos del 55% y un contenido de etileno del 17,8% en peso del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 21, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA modificado con etileno (PVA-210 con un contenido de unidades de etileno del 1,5% en moles, un contenido de enlaces 1,2-glicol del 1,6% en moles, un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 88% en moles) en lugar del PVA-21 del ejemplo de preparación de emulsión 21.

## ES 2 356 624 T3

### Ejemplo de preparación de emulsión 211

Se preparó una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Em-211) con una concentración de sólidos del 55% y un contenido de etileno del 17,8% en peso del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 21, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA modificado con etileno (PVA-211 con un contenido de unidades de etileno del 0,5% en moles, un contenido de enlaces 1,2-glicol del 1,6% en moles, un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 95% en moles) en lugar del PVA-21 del ejemplo de preparación de emulsión 21.

### Ejemplo de preparación de emulsión 212

Se intentó llevar a cabo una polimerización de emulsión del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 21, utilizando un PVA modificado con etileno (PVA-212 con un contenido de unidades de etileno del 25% en moles, un contenido de enlaces 1,2-glicol del 1,1% en moles, un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 95% en moles) en lugar del PVA-21 del ejemplo de preparación de emulsión 21. En este caso, sin embargo, el sistema se mantuvo inestable durante la polimerización de emulsión y no fue capaz de dar lugar a una emulsión.

### Ejemplo de preparación de emulsión 213

Se introdujeron 5 partes de PVA modificado con etileno (PVA-21) y 90 partes de agua tratada mediante intercambio iónico en un recipiente de vidrio equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo, un termómetro, una boquilla de entrada de nitrógeno y un agitador, y se disolvieron completamente a 95°C. A continuación, el pH se ajustó a 4 con ácido sulfúrico diluido, y posteriormente se añadieron 10 partes de metacrilato de metilo, 10 partes de acrilato de n-butilo y 0,1 partes de n-dodecilmercaptano con agitación a 150 rpm. El sistema se purgó con nitrógeno y se calentó hasta 70°C. Se añadieron 5 partes de persulfato de potasio al 1% para iniciar la polimerización. A continuación, se añadió de forma continua una mezcla de 40 partes de metacrilato de metilo, 40 partes de acrilato de n-butilo y 0,4 partes de n-dodecilmercaptano durante un período de 2 horas. La conversión llegó al 99,2% 3 horas después del inicio de la polimerización, y en este punto se detuvo la polimerización. El procedimiento dio lugar a una emulsión estable de copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo (Em-212) con una concentración de sólidos del 51,5%.

### Ejemplo de preparación de emulsión 214

La emulsión de copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo (Em-213) con una concentración de sólidos del 52% se preparó del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 213, para lo cual, sin embargo, se utilizó PVA no modificado (PVA-25) en lugar del PVA-21 del ejemplo de preparación de emulsión 213.

### Ejemplo de preparación de emulsión 215

Se introdujeron 5 partes de PVA terminado con un grupo mercapto (con un contenido de etileno del 0,5% en moles, con un grado de polimerización de 550, un grado de saponificación del 88,3% en moles y un contenido de grupo mercapto de  $3,3 \times 10^{-5}$  equivalentes/g) (PVA-213) y 90 partes de agua tratada mediante intercambio iónico en un recipiente de vidrio equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo, un termómetro, una boquilla de entrada de nitrógeno y un agitador, y se disolvieron completamente a 95°C. A continuación, el pH se ajustó a 4 con ácido sulfúrico diluido, y posteriormente se añadieron 10 partes de metacrilato de metilo, 10 partes de acrilato de n-butilo y 0,1 partes de n-dodecilmercaptano con agitación a 150 rpm. El sistema se purgó con nitrógeno y se calentó hasta 70°C. Se añadieron 5 partes de persulfato de potasio al 1% para iniciar la polimerización. A continuación, se añadió de forma continua una mezcla de 40 partes de metacrilato de metilo, 40 partes de acrilato de n-butilo y 0,4 partes de n-dodecilmercaptano durante un período de 2 horas. La conversión llegó al 99,5% 3 horas después del inicio de la polimerización y en este punto se detuvo la polimerización. El procedimiento dio lugar a una emulsión estable de copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo (Em-214) con una concentración de sólidos del 52,0%.

### Ejemplo de preparación de emulsión 216

Se preparó una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Em-215) con una concentración de sólidos del 55% y un contenido de etileno del 17,8% en peso del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 21, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA (con un contenido de enlaces 1,2-glicol del 1,9% en moles, un grado de polimerización de 1.300 y un grado de saponificación del 93% en moles) (PVA-214) preparado mediante polimerización a alta temperatura en lugar del PVA-21 del ejemplo de preparación de emulsión 21.

### Ejemplo 21

Se diluyeron 100 partes de la emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (A) (Em-21) obtenida en el ejemplo de preparación de emulsión 21 con 50 partes de agua destilada añadida a la misma, y un 2%, relativo al contenido de sólidos de la emulsión, de polvo fino de anhídrido silícico (con un tamaño promedio de partícula de 2  $\mu\text{m}$ ) se pulverizaron por separado en aire caliente a 120°C al mismo tiempo y se secaron con el fin de obtener un polvo de emulsión con un tamaño promedio de partícula de 20  $\mu\text{m}$ .

## ES 2 356 624 T3

### *Evaluación de propiedades del polvo de emulsión*

El polvo de emulsión se evaluó de la misma manera que en el ejemplo 1.

5

#### *Propiedad de aditivo para mortero de cemento*

##### *<1> Ensayo físico de mortero de cemento*

10

##### *1) Composición del mortero*

Relación en peso del contenido de sólidos de la emulsión acuosa/cemento = 0,10;

15

Relación en peso, arena/cemento = 2,5;

Relación en peso, agua/cemento = 0,5.

20

##### *2) Valor de consistencia*

Medido según JIS A-1173.

(Se trata de un índice que indica la dispersabilidad en el mortero de cemento.)

25

##### *3) Resistencia a la flexión*

Medido según JIS A-6203.

30

##### *4) Resistencia a la compresión*

Medido según JIS A-6203.

35

#### *Ejemplos 22 a 27, Ejemplos comparativos 21 a 24*

40

Se prepararon polvos de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 21, para lo cual, sin embargo, se utilizó cualquier emulsión de entre Em-22 y Em-211, preparadas en los ejemplos de preparación de emulsión 22 a 211, en lugar de la Em-21 del ejemplo 21. También del mismo modo que en el ejemplo 21, se midieron y evaluaron las propiedades físicas de los polvos de emulsión obtenidos de este modo. Los resultados se representan en la tabla 2-1.

45

#### *Ejemplos 28 a 210*

50

Una mezcla de 100 partes de la emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (A) (Em-21) que se había preparado en el ejemplo de preparación de emulsión 21 y una cantidad predeterminada de la solución acuosa al 5% de PVA (B) modificado con etileno (PVA-22), y un 2%, relativo al contenido de sólidos de la emulsión, de polvo fino de anhídrido silícico, se pulverizaron por separado en aire caliente a 120°C simultáneamente y se secaron, obteniéndose un polvo de emulsión. Los resultados se representan en la tabla 2-1.

#### *Ejemplo 211, Ejemplos comparativos 25 a 27*

55

Se prepararon polvos de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 21, para lo cual, sin embargo, se utilizó cualquiera de las emulsiones de copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo (A) (Em-212, Em-213, Em-214, Em-215), preparadas en los ejemplos de preparación de emulsión 213 a 216, en lugar de la Em-21 del ejemplo 21. También del mismo modo que en el ejemplo 21, se midieron y evaluaron las propiedades físicas de los polvos de emulsión obtenidos de este modo. Los resultados se representan en la tabla 2-1.

60

#### *Ejemplo 212*

65

Una mezcla de 100 partes de la emulsión de copolímero de acrilato de metilo/acrilato de n-butilo (A) (Em-212) que se había preparado en el ejemplo de preparación de emulsión 213, y 200 partes de solución acuosa al 5% de PVA (B) modificado con etileno (PVA-22), y un 2%, relativo al contenido de sólidos de la emulsión, de polvo fino de anhídrido silícico, se pulverizaron por separado en aire caliente a 120°C simultáneamente y se secaron, obteniéndose un polvo de emulsión. Los resultados se representan en la tabla 2-1.

## ES 2 356 624 T3

### Ejemplo de preparación de PVA 31

Se introdujeron 2.940 g de acetato de vinilo, 60 g de metanol y 0,088 g de ácido tartárico en un reactor a presión de 5 litros provisto de un agitador, una boquilla de entrada de nitrógeno y una boquilla de entrada de iniciador, y, mientras burbujeaba el mismo con nitrógeno gaseoso a temperatura ambiente, la presión del reactor se aumentó hasta 2,0 MPa, se dejó en este estado durante 10 minutos y se desgasificó. Esta operación se repitió tres veces, con lo que el reactor quedó purgado con nitrógeno. Un iniciador, 2,2'-azobis(ciclohexan-1-carbonitrilo) (V-40), se disolvió en metanol para preparar una solución de iniciador con una concentración de 0,2 g/litro, que a continuación se burbujeó y purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, el reactor de polimerización se calentó hasta tener una temperatura interior de 120°C, y la presión en el reactor en esta etapa fue de 0,5 MPa. A continuación, se introdujeron 2,5 ml de la solución de iniciador en el reactor a efectos de iniciar la polimerización. Durante la misma, la temperatura del sistema se mantuvo a 120°C y la solución de iniciador de V-40 se añadió de forma continua al sistema a una velocidad de 10,0 ml/h. Durante la polimerización en este estado, la presión en el reactor fue de 0,5 MPa. Tras 3 horas, el mismo se enfrió a efectos de finalizar la polimerización. En esta etapa, la concentración de sólidos en el sistema de reacción resultante fue del 24%. A continuación, se añadió intermitentemente metanol al sistema a 30°C a presión reducida para eliminar el monómero de acetato de vinilo residual. De este modo, el proceso dio lugar a una solución de acetato de polivinilo en metanol (concentración, 33%). Se añadió metanol a la solución de acetato de polivinilo obtenida de este modo para que la misma tuviera una concentración de polímero del 25%. 400 g de la solución de acetato de polivinilo en metanol controlada de este modo (100 g de acetato de polivinilo en la solución) se sometieron a saponificación a 40°C añadiendo una solución alcalina (solución de NaOH en metanol al 10%). La cantidad de solución alcalina añadida a la solución de polímero fue de 7 g, lo que corresponde a una relación molar (RM) de álcali con respecto a unidades de acetato de vinilo en el acetato de polivinilo de 0,015. Aproximadamente 2 minutos tras la adición del álcali, el sistema se gelificó, el mismo se molió en un triturador y a continuación se dejó reposar durante 1 hora a efectos de facilitar la saponificación del polímero. A continuación, se añadieron 1.000 g de acetato de metilo para neutralizar el álcali restante. Se confirmó la finalización de la neutralización con un indicador de fenolftaleína. A continuación, se recogió un PVA sólido blanco por filtración. Se añadieron 1.000 g de metanol al PVA recogido de este modo y el sistema se dejó reposar a temperatura ambiente durante 3 horas, con lo que el PVA polimérico quedó lavado. La operación de lavado se repitió tres veces. A continuación, el mismo se deshidrató por centrifugación y el PVA resultante se secó en un secador a 70°C durante 2 días para obtener un PVA seco (PVA-31). Obtenido de este modo, el PVA (PVA-31) tenía un grado de saponificación del 88% en moles. Por otro lado, la solución de acetato de polivinilo en metanol que se había obtenido por eliminación del monómero de acetato de vinilo residual tras la polimerización se sometió a saponificación con un álcali en una relación molar de álcali de 0,5, a continuación se molió y se mantuvo a 60°C durante 5 horas para facilitar la saponificación del polímero. A continuación, el mismo se sometió a extracción Soxhlet, lavando con metanol durante 3 días y, a continuación, se secó a 80°C a presión reducida durante 3 días a efectos de obtener un PVA purificado. El grado promedio de polimerización del PVA se midió del modo habitual en JIS K6726, y fue de 1.700. El contenido de enlaces 1,2-glicol del PVA se puede obtener a partir del pico que aparece en el patrón RMN del mismo. En concreto, el PVA que se desea analizar se somete a saponificación para obtener un grado de saponificación, como mínimo, del 99,9% en moles, a continuación se lava bien con metanol y se seca a 90°C a presión reducida durante 2 días. Procesado de este modo, el PVA se disuelve en DMSO-D6 y se le añaden unas gotas de ácido trifluoroacético a efectos de preparar una muestra. La misma se somete a RMN de protón a 500 MHz (JEOL GX-500) a 80°C para obtener el patrón de RMN.

El pico derivado del grupo metino de la unidad de alcohol vinílico del PVA se asigna a de 3,2 a 4,0 ppm (valor integral A), y el pico derivado de un grupo metino del enlace 1,2-glicol se asigna a 3,25 ppm (valor integral B), y el contenido de enlaces 1,2-glicol del PVA se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{contenido de enlaces 1,2-glicol (\% en moles)} = B/A \times 100$$

El contenido de enlaces 1,2-glicol del PVA puro preparado en la presente invención se obtuvo a partir de los datos de RMN de protón a 500 MHz (con JEOL GX-500) del mismo modo descrito anteriormente, y fue del 2,2% en moles.

### Ejemplo de preparación de PVA 32

Se introdujeron 2.400 g de acetato de vinilo, 600 g de metanol y 0,088 g de ácido tartárico en un reactor a presión de 5 litros equipado con un agitador, una boquilla de entrada de nitrógeno y una boquilla de entrada de iniciador, y, mientras burbujeaba el mismo con nitrógeno gaseoso a temperatura ambiente, la presión del reactor se aumentó hasta 2,0 MPa, se dejó en este estado durante 10 minutos y se desgasificó. Esta operación se repitió tres veces, con lo que el reactor quedó purgado con nitrógeno. Un iniciador, 2,2'-azobis(ciclohexan-1-carbonitrilo) (V-40), se disolvió en metanol para preparar una solución de iniciador con una concentración de 0,2 g/litro, que a continuación se burbujeó y purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, el reactor de polimerización se calentó hasta tener una temperatura interior de 120°C, y la presión en el reactor en esta etapa fue de 0,5 MPa. A continuación, se introdujeron 2,5 ml de la solución de iniciador en el reactor a efectos de iniciar la polimerización. Durante la misma, la temperatura del sistema se mantuvo a 120°C y la solución de iniciador de V-40 se añadió de forma continua al sistema a una velocidad de 10,0 ml/h. Durante la polimerización en este estado, la presión en el reactor fue de 0,5 MPa. Tras 3 horas, el mismo se enfrió a efectos de finalizar la polimerización. En esta etapa, la concentración de sólidos en el sistema de reacción resultante fue del 24%. A continuación, se añadió intermitentemente metanol al sistema a 30°C a presión reducida para eliminar el monómero de acetato de vinilo residual. De este modo, el proceso dio lugar a una solución de acetato de polivinilo

## ES 2 356 624 T3

en metanol (concentración, 33%). Se añadió metanol a la solución de acetato de polivinilo obtenida de este modo para que la misma tuviera una concentración de polímero del 25%. 400 g de la solución de acetato de polivinilo en metanol controlada de este modo (100 g de acetato de polivinilo en la solución) se sometieron a saponificación a 40°C añadiendo una solución alcalina (solución de NaOH en metanol al 10%). La cantidad de solución alcalina añadida a la solución de polímero fue de 7 g, lo que corresponde a una relación molar (RM) de álcali con respecto a unidades de acetato de vinilo en el acetato de polivinilo de 0,015. Aproximadamente 2 minutos tras la adición del álcali, el sistema se gelificó, el mismo se molió en un triturador y a continuación se dejó reposar durante 1 hora a efectos de facilitar la saponificación del polímero. A continuación, se añadieron 1.000 g de acetato de metilo para neutralizar el álcali restante. Se confirmó la finalización de la neutralización con un indicador de fenolftaleína. A continuación, se recogió un PVA sólido blanco por filtración. Se añadieron 1.000 g de metanol al PVA así recogido y el sistema se dejó reposar a temperatura ambiente durante 3 horas, con lo que el PVA polimérico quedó lavado. La operación de lavado se repitió tres veces. A continuación, el mismo se deshidrató por centrifugación y el PVA resultante se secó en un secador a 70°C durante 2 días para obtener un PVA seco (PVA-32). Obtenido de este modo, el PVA (PVA-32) tenía un grado de saponificación del 98% en moles. Por otro lado, la solución de acetato de polivinilo en metanol que se había obtenido por eliminación del monómero de acetato de vinilo residual tras la polimerización se sometió a saponificación con un álcali en una relación molar de álcali de 0,5, a continuación se molió y se mantuvo a 60°C durante 5 horas para facilitar la saponificación del polímero. A continuación, el mismo se sometió a extracción Soxhlet, lavando con metanol durante 3 días y, a continuación, se secó a 80°C a presión reducida durante 3 días a efectos de obtener un PVA purificado. El grado promedio de polimerización del PVA se midió del modo habitual en JIS K6726, y fue de 500. El contenido de enlaces 1,2-glicol del PVA puro se obtuvo mediante RMN de protón a 500 MHz (con JEOL GX-500) del mismo modo que anteriormente, y fue del 2,2% en moles.

### Ejemplo de preparación de PVA 33

Se introdujeron 2.850 g de acetato de vinilo, 150 g de metanol y 0,086 g de ácido tartárico en un reactor a presión de 5 litros equipado con un agitador, una boquilla de entrada de nitrógeno y una boquilla de entrada de iniciador, y, mientras burbujaba el mismo con nitrógeno gaseoso a temperatura ambiente, la presión del reactor se aumentó hasta 2,0 MPa, se dejó en este estado durante 10 minutos y se desgasificó. Esta operación se repitió tres veces, con lo que el reactor quedó purgado con nitrógeno. Un iniciador, 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida), se disolvió en metanol para preparar una solución de iniciador con una concentración de 0,1 g/litro, que a continuación se burbujó y purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, el reactor de polimerización se calentó hasta tener una temperatura interior de 150°C, y la presión en el reactor en esta etapa fue de 1,0 MPa. A continuación, se introdujeron 15,0 ml de la solución de iniciador en el reactor a efectos de iniciar la polimerización. Durante la misma, la temperatura del sistema se mantuvo a 150°C y la solución de iniciador de 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida) se añadió de forma continua al sistema a una velocidad de 15,8 ml/h. Durante la polimerización en este estado, la presión en el reactor fue de 1,0 MPa. Tras 4 horas, el mismo se enfrió a efectos de finalizar la polimerización. En esta etapa, la concentración de sólidos en el sistema de reacción resultante fue del 35%. A continuación, se añadió intermitentemente metanol al sistema a 30°C a presión reducida para eliminar el monómero de acetato de vinilo residual. De este modo, el proceso dio lugar a una solución de acetato de polivinilo en metanol (concentración, 33%). Se añadió metanol a la solución de acetato de polivinilo obtenida de este modo para que la misma tuviera una concentración de polímero del 25%. Se sometieron 400 g de la solución de acetato de polivinilo en metanol controlada de este modo (100 g de acetato de polivinilo en la solución) a saponificación a 40°C añadiendo una solución alcalina (solución de NaOH en metanol al 10%). La cantidad de solución alcalina añadida a la solución de polímero fue de 11,6 g, lo que corresponde a una relación molar (RM) de álcali con respecto a unidades de acetato de vinilo en el acetato de polivinilo de 0,025. Aproximadamente 3 minutos tras la adición del álcali, el sistema se gelificó, el mismo se molió en un triturador y a continuación se dejó reposar durante 1 hora a efectos de facilitar la saponificación del polímero. A continuación, se añadieron 1.000 g de acetato de metilo para neutralizar el álcali restante. Se confirmó la finalización de la neutralización con un indicador de fenolftaleína. A continuación, se recogió un PVA sólido blanco por filtración. Se añadieron 1.000 g de metanol al PVA recogido de este modo y el sistema se dejó reposar a temperatura ambiente durante 3 horas, con lo que el PVA polimérico quedó lavado. La operación de lavado se repitió tres veces. A continuación, el mismo se deshidrató por centrifugación y el PVA resultante se secó en un secador a 70°C durante 2 días para obtener un PVA seco (PVA-33). Así obtenido, el PVA (PVA-33) tenían un grado de saponificación del 98% en moles. Por otro lado, la solución de acetato de polivinilo en metanol que se había obtenido por eliminación del monómero de acetato de vinilo residual tras la polimerización se sometió a saponificación con un álcali en una relación molar de álcali de 0,5, a continuación se molió y se mantuvo a 60°C durante 5 horas para facilitar la saponificación del polímero. A continuación, el mismo se sometió a extracción Soxhlet, lavando con metanol durante 3 días y, a continuación, se secó a 80°C a presión reducida durante 3 días a efectos de obtener un PVA purificado. El grado promedio de polimerización del PVA se midió del modo habitual en JIS K6726, y fue de 1.000. El contenido de enlaces 1,2-glicol del PVA puro se obtuvo mediante RMN de protón a 500 MHz (con JEOL GX-500) del mismo modo que anteriormente, y fue del 2,5% en moles.

### Ejemplo de preparación de PVA 34

Se introdujeron 2.700 g de acetato de vinilo, 300 g de metanol y 0,081 g de ácido tartárico en un reactor a presión de 5 litros equipado con un agitador, una boquilla de entrada de nitrógeno y una boquilla de entrada de iniciador, y, mientras burbujaba el mismo con nitrógeno gaseoso a temperatura ambiente, la presión del reactor se aumentó hasta 2,0 MPa, se dejó en este estado durante 10 minutos y se desgasificó. Esta operación se repitió tres veces, con lo que el reactor resultó purgado con nitrógeno. Un iniciador, 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida), se disolvió en metanol para preparar una solución de iniciador con una concentración de 0,05 g/litro, que a continuación se burbujó y purgó

## ES 2 356 624 T3

con nitrógeno gaseoso. A continuación, el reactor de polimerización se calentó hasta presentar una temperatura interior de 180°C, y la presión en el reactor en esta etapa fue de 1,6 MPa. A continuación, se introdujeron 0,4 ml de la solución de iniciador en el reactor a efectos de iniciar la polimerización. Durante la misma, la temperatura del sistema se mantuvo a 180°C y la solución de iniciador de 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida) se añadió de forma continua al sistema a una velocidad de 10,6 ml/h. Durante la polimerización en este estado, la presión en el reactor fue de 1,6 MPa. Tras 4 horas, el mismo se enfrió a efectos de finalizar la polimerización. En esta etapa, la concentración de sólidos en el sistema de reacción resultante fue del 27%. A continuación, se añadió intermitentemente metanol al sistema a 30°C a presión reducida para eliminar el monómero de acetato de vinilo residual. De este modo, el proceso dio lugar a una solución de acetato de polivinilo en metanol (concentración, 33%). Se añadió metanol a la solución de acetato de polivinilo así obtenida para que la misma tuviera una concentración de polímero del 30%. 333 g de la solución de acetato de polivinilo en metanol controlada de este modo (100 g de acetato de polivinilo en la solución) se sometieron a saponificación a 40°C añadiendo una solución alcalina (solución de NaOH en metanol al 10%). La cantidad de solución alcalina añadida a la solución de polímero fue de 11,6 g, lo que corresponde a una relación molar (RM) de álcali con respecto a unidades de acetato de vinilo en el acetato de polivinilo de 0,025. Aproximadamente 3 minutos tras la adición del álcali, el sistema se gelificó, el mismo se molió en un triturador y a continuación se dejó reposar durante 1 hora a efectos de facilitar la saponificación del polímero. A continuación, se añadieron 1.000 g de acetato de metilo para neutralizar el álcali restante. Se confirmó la finalización de la neutralización con un indicador de fenolftaleína. A continuación, se recogió un PVA sólido blanco por filtración. Se añadieron 1.000 g de metanol al PVA recogido de este modo y el sistema se dejó reposar a temperatura ambiente durante 3 horas, resultando el PVA polimérico lavado. La operación de lavado se repitió tres veces. A continuación, el mismo se deshidrató por centrifugación y el PVA resultante se secó en un secador a 70°C durante 2 días para obtener un PVA seco (PVA-34). Obtenido de este modo, el PVA (PVA-34) tenía un grado de saponificación del 98% en moles. Por otro lado, la solución de acetato de polivinilo en metanol que se había obtenido por eliminación del monómero de acetato de vinilo residual tras la polimerización se sometió a saponificación con un álcali en una relación molar de álcali de 0,5, a continuación se molió y se mantuvo a 60°C durante 5 horas para facilitar la saponificación del polímero. A continuación, el mismo se sometió a extracción Soxhlet, lavando con metanol durante 3 días y, a continuación, se secó a 80°C a presión reducida durante 3 días a efectos de obtener un PVA purificado. El grado promedio de polimerización del PVA se midió del modo habitual en JIS K6726, y fue de 500. El contenido de enlaces 1,2-glicol del PVA puro se obtuvo mediante RMN de protón a 500 MHz (con JEOL GX-500) del mismo modo que anteriormente, y fue del 2,9% en moles.

### Ejemplo de preparación de PVA 35

Se introdujeron 2.850 g de acetato de vinilo, 150 g de metanol y 0,086 g de ácido tartárico en un reactor a presión de 5 litros provisto de un agitador, una boquilla de entrada de nitrógeno y una boquilla de entrada de iniciador, y, mientras burbujeaba el mismo con nitrógeno gaseoso a temperatura ambiente, la presión del reactor se aumentó hasta 2,0 MPa, se dejó en este estado durante 10 minutos y se desgasificó. Esta operación se repitió tres veces, con lo que el reactor quedó purgado con nitrógeno. Un iniciador, 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida), se disolvió en metanol para preparar una solución de iniciador con una concentración de 0,1 g/litro, que a continuación se burbujeó y purgó con nitrógeno gaseoso. A continuación, el reactor de polimerización se calentó hasta tener una temperatura interior de 150°C, y la presión en el reactor en esta etapa fue de 1,0 MPa. A continuación, se introdujeron 15,0 ml de la solución de iniciador en el reactor a efectos de iniciar la polimerización. Durante la misma, la temperatura del sistema se mantuvo a 150°C y la solución de iniciador de 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida) se añadió de forma continua al sistema a una velocidad de 15,8 ml/h. Durante la polimerización en este estado, la presión en el reactor fue de 1,0 MPa. Tras 4 horas, el mismo se enfrió a efectos de finalizar la polimerización. En esta etapa, la concentración de sólidos en el sistema de reacción resultante fue del 35%. A continuación, se añadió intermitentemente metanol al sistema a 30°C a presión reducida para eliminar el monómero de acetato de vinilo residual. De este modo, el proceso dio lugar a una solución de acetato de polivinilo en metanol (concentración, 33%). Se añadió metanol a la solución de acetato de polivinilo obtenida de este modo para que la misma presentara una concentración de polímero del 25%. Se sometieron 400 g de la solución de acetato de polivinilo en metanol controlada de este modo (100 g de acetato de polivinilo en la solución) a saponificación a 40°C añadiendo una solución alcalina (solución de NaOH en metanol al 10%). La cantidad de solución alcalina añadida a la solución de polímero fue de 7 g, lo que corresponde a una relación molar (RM) de álcali con respecto a unidades de acetato de vinilo en el acetato de polivinilo de 0,015. Aproximadamente 3 minutos tras la adición del álcali, el sistema se gelificó, el mismo se molió en un triturador y a continuación se dejó reposar durante 1 hora a efectos de facilitar la saponificación del polímero. A continuación, se añadieron 1.000 g de acetato de metilo para neutralizar el álcali restante. Se confirmó la finalización de la neutralización con un indicador de fenolftaleína. A continuación, se recogió un PVA sólido blanco por filtración. Se añadieron 1.000 g de metanol al PVA recogido de este modo y el sistema se dejó reposar a temperatura ambiente durante 3 horas, con lo que el PVA polimérico quedó lavado. La operación de lavado se repitió tres veces. A continuación, el mismo se deshidrató por centrifugación y el PVA resultante se secó en un secador a 70°C durante 2 días para obtener un PVA seco (PVA-35). Obtenido de este modo, el PVA (PVA-35) tenía un grado de saponificación del 88% en moles. Por otro lado, la solución de acetato de polivinilo en metanol que se había obtenido por eliminación del monómero de acetato de vinilo residual tras la polimerización se sometió a saponificación con un álcali en una relación molar de álcali de 0,5, a continuación se molió y se mantuvo a 60°C durante 5 horas para facilitar la saponificación del polímero. A continuación, el mismo se sometió a extracción Soxhlet, lavando con metanol durante 3 días y, a continuación, se secó a 80°C a presión reducida durante 3 días a efectos de obtener un PVA purificado. El grado promedio de polimerización del PVA se midió del modo habitual en JIS K6726, y fue de 1.000. El contenido de enlaces 1,2-glicol del PVA puro se obtuvo mediante RMN de protón a 500 MHz (con JEOL GX-500) del mismo modo que anteriormente, y fue del 2,5% en moles.

## ES 2 356 624 T3

### Ejemplo de preparación de emulsión 31

Se introdujeron 80 partes de solución acuosa al 9,5% de "PVA217" (de Kuraray, con un grado de polimerización de 1.700 y un grado de saponificación del 88% en moles) en un autoclave a presión equipado con una boquilla de entrada de nitrógeno, un termómetro y un agitador, se calentaron hasta 60°C y se purgaron con nitrógeno. Se introdujeron 80 partes de acetato de vinilo en el mismo y, a continuación, se añadió etileno a una presión aumentada de 4,9 MPa. Se introdujeron 2 g de solución acuosa al 0,5% de peróxido de hidrógeno y 0,3 g de solución acuosa al 2% de Rongalite a presión, y se inició la polimerización. Cuando la concentración de acetato de vinilo restante alcanzó el 10%, se descargó etileno hasta que la presión del mismo se redujo a 2,0 MPa. A continuación, se introdujeron 0,3 g de solución acuosa al 3% de peróxido de hidrógeno a presión para completar la polimerización. Durante la misma, no se observó ninguna agregación y la estabilidad de polimerización del sistema fue buena. El procedimiento dio lugar a una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (Em-31) con una concentración de sólidos del 55% y un contenido de etileno del 18% en peso.

15

### Ejemplo de preparación de emulsión 32

Se introdujeron 5 partes de PVA terminado con un grupo mercapto (con un grado de polimerización de 550, un grado de saponificación del 88,3% en moles y un contenido de grupo mercapto de  $3,3 \times 10^{-5}$  equivalentes/g) y 90 partes de agua tratada mediante intercambio iónico en un recipiente de vidrio equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo, un termómetro, una boquilla de entrada de nitrógeno y un agitador, y se disolvieron completamente a 95°C. A continuación, el pH se ajustó a 4 con ácido sulfúrico diluido, y se añadieron a continuación 10 partes de metacrilato de metilo, 10 partes de acrilato de n-butilo y 0,1 partes de n-dodecilmercaptano con agitación a 150 rpm. El sistema se purgó con nitrógeno y se calentó hasta 70°C. Se añadieron 5 partes de persulfato de potasio al 1% para iniciar la polimerización. A continuación, se añadió de forma continua una mezcla de 40 partes de metacrilato de metilo, 40 partes de acrilato de n-butilo y 0,4 partes de n-dodecilmercaptano durante un período de 2 horas. 3 horas después del inicio de la polimerización, la conversión alcanzó el 99,5%, y en este punto se detuvo la polimerización. El procedimiento dio lugar a una emulsión estable de copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo (Em-32) con una concentración de sólidos del 52,0%.

30

### Ejemplo de preparación de emulsión 33

Se preparó una emulsión (Em-33) del mismo modo que en el ejemplo de preparación de emulsión 31, para lo cual, sin embargo, se utilizó el PVA-31 que se había preparado en el ejemplo de preparación de PVA 31 en lugar del "PVA217" del ejemplo de preparación de emulsión 31.

### Ejemplo 31

40

Una mezcla de 100 partes, en términos del contenido de sólidos de la misma, de la emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (A) (Em-31) obtenida en el ejemplo de preparación de emulsión 31, y 200 partes de solución acuosa al 5% de PVA-32, obtenido en el ejemplo de preparación de PVA 32, y un 2%, relativo al contenido de sólidos de la emulsión, de polvo fino de anhídrido silícico (con un tamaño promedio de partícula de  $2 \mu\text{m}$ ) se pulverizaron por separado en aire caliente a 120°C simultáneamente y se secaron, obteniéndose un polvo de emulsión con un tamaño promedio de partícula  $20 \mu\text{m}$ . Las propiedades físicas del polvo de emulsión se representan en la tabla 3-1.

#### *Evaluación de propiedades del polvo de emulsión*

50

El polvo de emulsión se evaluó del mismo modo que en el ejemplo 1.

#### *Evaluación de propiedades de los aditivos para sustancias hidráulicas*

55

##### *Propiedad de los aditivos para morteros de cemento*

Se evalúan del mismo modo que en el ejemplo 1. Los resultados se representan en la tabla 3-2.

60

#### *Evaluación de propiedades de los materiales de junta para sustancias hidráulicas*

##### *Propiedad del material de junta para mortero de cemento*

65

Los aditivos para sustancias hidráulicas obtenidos anteriormente se utilizaron directamente para materiales de junta para sustancias hidráulicas, y las muestras construidas de este modo se probaron y evaluaron del mismo modo que en el ejemplo 1. Los datos de las propiedades de los materiales de junta se representan en la tabla 3-2.

## ES 2 356 624 T3

### Ejemplo comparativo 31

5 Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 31, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA habitual (PVA-36 con un grado de polimerización de 500, un grado de saponificación del 98,5% en moles y un contenido de enlaces 1,2-glicol del 1,6% en moles - "PVA105" de Kuraray) en lugar del PVA-32 del ejemplo 31. Los datos se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

### Ejemplo 32

10 Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 31, para lo cual, sin embargo, se utilizó el PVA-33 que se había preparado en el ejemplo de preparación de PVA 33 en lugar del PVA-32 del ejemplo 31. Los datos se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

### 15 Ejemplo 33

20 Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 31, para lo cual, sin embargo, se utilizó el PVA-34 que se había obtenido en el ejemplo de preparación de PVA 34 en lugar del PVA-32 del ejemplo 31. Los datos se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

### Ejemplo 34

25 Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 31, para lo cual, sin embargo, se utilizó el PVA-35 que se había obtenido en el ejemplo de preparación de PVA 35 en lugar del PVA-32 del ejemplo 31. Los datos se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

### 30 Ejemplo comparativo 32

35 Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 31, para lo cual, sin embargo, se utilizó un PVA habitual (PVA-37 con un grado de polimerización de 1.000, un grado de saponificación del 88% en moles y un contenido de enlaces 1,2-glicol del 1,6% en moles - "PVA210" de Kuraray) en lugar del PVA-32 del ejemplo 31. Los datos se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

### Ejemplo comparativo 33

40 Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 31, para lo cual, sin embargo, no se utilizó el PVA-32. Dicho polvo de emulsión se probó y evaluó de la misma manera que en el ejemplo 31. Sin embargo, dado que su redispersabilidad era muy mala y su conformabilidad de película era mala, no se pudieron probar y evaluar la disolución de película y la estabilidad del mismo. Los resultados se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

45

### Ejemplo 35

50 Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 31, para lo cual, sin embargo, se utilizaron 100 partes, pero no 200 partes, de la solución acuosa al 5% de PVA-32. Los datos se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

### Ejemplo comparativo 34

55 Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo comparativo 31, para lo cual, sin embargo, se utilizaron 100 partes, pero no 200 partes, de la solución acuosa al 5% de PVA-36. Sin embargo, dado que su redispersabilidad era muy mala y su conformabilidad de película era mala, no se pudieron probar y evaluar la disolución de película y la estabilidad del mismo. Los resultados se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

60

### Ejemplo 36

65 Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 31, para lo cual, sin embargo, se utilizaron 300 partes, pero no 200 partes, de la solución acuosa al 5% de PVA-32. Los datos se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

## ES 2 356 624 T3

### Ejemplo 37

5 Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 31, para lo cual, sin embargo, se utilizaron 40 partes, pero no 200 partes, de la solución acuosa al 5% de PVA-32. Los datos se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

### Ejemplo 38

10 Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 31, para lo cual, sin embargo, se utilizaron 500 partes, pero no 200 partes, de la solución acuosa al 5% de PVA-32. Los datos se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

### 15 Ejemplo 39

20 Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 31, para lo cual, sin embargo, se utilizó la emulsión de copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo (A) (Em-32), que se había preparado en el ejemplo de preparación de emulsión 32, en lugar de la Em-31 del ejemplo 31. Los datos se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

### Ejemplo comparativo 35

25 Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 39, para lo cual, sin embargo, se utilizó PVA habitual (PVA-36) en lugar del PVA-32 del ejemplo 39. Los datos se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

### Ejemplo 310

30 Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 31, para lo cual, sin embargo, se utilizó Em-33 en lugar de la Em-31 del ejemplo 31. Los datos se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

### 35 Ejemplo comparativo 36

Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 31, para lo cual, sin embargo, se utilizó Em-33 en lugar de la Em-31, y no se utilizó PVA (B) (PVA-32). Los datos se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

### 40 Ejemplo comparativo 37

45 Se preparó un polvo de emulsión del mismo modo que en el ejemplo 310, para lo cual, sin embargo, se utilizó PVA (B) (PVA-36 con un grado de polimerización de 500, un grado de saponificación del 98,5% en moles y un contenido de enlaces 1,2-glicol del 1,6% en moles - "PVA105" de Kuraray) en lugar del PVA(B) (PVA-32) del ejemplo 310. Los datos se representan en la tabla 3-1 y la tabla 3-2.

50 Tal como se ha descrito con detalle anteriormente haciendo referencia a sus formas de realización preferidas, la presente invención da a conocer un polvo de emulsión de resina sintética con una buena redispersabilidad y resistencia al agua. La redispersión del polvo de emulsión de resina según la invención forma buenas películas, y su estabilidad durante el almacenamiento a bajas temperaturas es buena.

55 La utilización del polvo de emulsión según la presente invención proporciona buenos aditivos para sustancias hidráulicas, que se dispersan bien en sustancias hidráulicas tales como mortero de cemento, y que proporciona sustancias hidráulicas endurecidas con una elevada resistencia mecánica. Además, la utilización del polvo de emulsión según la presente invención también da lugar a materiales de junta para sustancias hidráulicas, que tienen buena adherencia y durabilidad, y que proporcionan sustancias hidráulicas con una elevada resistencia mecánica.

60

65

Tabla 1

	Emulsión (A)	PVA (B)						Redispersibilidad		Conformabilidad de la película	Disolución de la película (%)	Contenido de gel (%)	Estabilidad de almacenamiento	
		Modificación de etileno (% en moles)	Contenido de 1,2-glicol (% en moles%)	Grado de polimerización	Grado de saponificación (mol%)	Cantidad (parte)	Residuo de filtro (%)	Condición	0°C				20°C	
Ej. 1	Em-1	PVA-1	5	1,5	500	95	10	0,5	⊙	○	2,7	25	○	○
Ej. 2	Em-1	PVA-2	10	1,5	500	98	10	3	○	○	1,1	22	○	○
Ej. 3	Em-1	PVA-3	5	1,5	500	88	10	0,3	⊙	○	3,7	35	○	○
Ej. Comp. 1	Em-1	PVA-4	0	1,6	500	98,5	10	35	△	△	7,8	12	X	○
Ej. Comp. 2	Em-1	PVA-5	0	1,6	500	88	10	5	○	○	15	28	○	○
Ej. Comp. 3	Em-1	no	-	-	-	-	0	80	X	X	-	-	-	-
Ej. 4	Em-1	PVA-6	5	1,5	1300	93	10	2	○	○	1,8	30	○	○
Ej. Comp. 4	Em-1	PVA-7	0	1,6	1300	95	10	40	△	△	9	17	△	○
Ej. 5	Em-1	PVA-1	5	1,5	500	95	5	1	⊙	○	0,6	27	○	○
Ej. 6	Em-1	PVA-1	5	1,5	500	95	15	0,8	⊙	○	4,1	21	○	○
Ej. 7	Em-1	PVA-1	5	1,5	500	95	2	4,3	○	○	1,3	28	○	○
Ej. 8	Em-1	PVA-1	5	1,5	500	95	25	3	○	○	6,3	20	○	○
Ej. 9	Em-1	PVA-8	2,5	1,6	500	88	10	0,7	⊙	○	3,8	30	○	○
Ej. 10	Em-1	PVA-9	1,5	1,6	500	88	10	3,4	○	○	6,7	25	○	○
Ej. Comp. 5	Em-1	PVA-10	0,5	1,6	500	95	10	4,7	○	○	8,2	17	○	○
Ej. Comp. 6	Em-1	PVA-11	25	1,1	500	95	10	50	X	X	-	-	X	X
Ej. 11	Em-1	PVA-12	3	1,9	1300	93	10	0,8	○	○	1,3	35	○	○
Ej. 12	Em-1	PVA-13	5	2,2	500	88	10	0,1	⊙	○	3,5	40	○	○
Ej. 13	Em-2	PVA-1	5	1,5	500	95	10	1,4	⊙	○	2,5	24	○	○
Ej. Comp. 7	Em-2	PVA-5	0	1,6	500	88	10	6	○	○	18	27	○	○
Ej. Comp. 8	Em-3	PVA-4	0	1,6	500	98,5	10	5,7	○	○	7,3	11	△	○
Ej. Comp. 9	Em-1	PVA-14	15	1,3	1300	93	10	52	X	X	-	-	X	X
Ej. Comp. 10	Em-1	PVA-15	propileno 5	1,5	1300	98	10	13	△	△	14	15	○	○
Ej. 14	Em-4	PVA-1	5	1,5	500	95	10	0,3	⊙	○	2,4	43	○	○

Tabla 2

	Propiedades físicas del mortero			Propiedades físicas del material de junta		
	Consistencia (mm)	Resistencia a la flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Resistencia a la compresión (kg/cm <sup>2</sup> )	Resistencia a la adhesión		
				Condición estándar (kg/cm <sup>2</sup> )	Tras ciclo de calor (kg/cm <sup>2</sup> )	Tras congelado y descongelado (kg/cm <sup>2</sup> )
Ejemplo 1	34	76	177	20	15	13
Ejemplo 2	28	70	169	19	15	13
Ejemplo 3	38	80	179	20	15	13
Ejemplo Comp. 1	15	50	145	13	10	7
Ejemplo Comp. 2	20	55	150	15	11	7
Ejemplo Comp. 3	10	40	120	-	-	-
Ejemplo 4	31	71	173	18	14	12
Ejemplo Comp. 4	14	54	143	13	10	7
Ejemplo 5	33	74	176	20	15	12
Ejemplo 6	35	77	179	20	15	13
Ejemplo 7	27	70	168	18	13	11
Ejemplo 8	28	71	169	19	14	11
Ejemplo 9	33	75	174	21	16	14
Ejemplo 10	28	69	165	19	15	13
Ejemplo Comp. 5	25	65	160	16	11	8
Ejemplo Comp. 6	-	-	-	-	-	-
Ejemplo 11	35	78	179	20	14	12
Ejemplo 12	38	80	181	21	16	14
Ejemplo 13	37	75	174	19	15	13
Ejemplo Comp. 7	22	56	157	15	10	7
Ejemplo Comp. 8	32	60	161	14	9	6
Ejemplo Comp. 9	-	-	-	-	-	-
Ejemplo Comp. 10	18	53	146	12	10	7
Ejemplo 14	40	82	185	22	18	15

Tabla 2-1

	Emulsión (A)					PVA (B)		Redispersibilidad		Conformabilidad de la película	Disolución de la película (%)	Contenido de gel (%)	Propiedades físicas del mortero		
		PVA	Modificación de etileno (% en moles)	Contenido de 1,2-glicol (% en moles)	Grado de polimerización	Grado de saponificación (mol%)	Cantidad (parte)	Residuo de filtro (%)	Condición				Consistencia (mm)	Resistencia a la flexión (kg/cm2)	Resistencia a la compresión (kg/cm2)
Ej. 21	Em-21	PVA-21	4	1,5	1300	93	-	1,1	O	O	4,5	55	35	75	179
Ej. 22	Em-22	PVA-22	3	1,5	500	95	-	0,8	⊙	O	4	50	38	82	181
Ej. 23	Em-23	PVA-23	5	1,5	1300	98	-	2,8	O	O	3,8	45	33	70	175
Ej. Comp. 21	Em-24	PVA-24	0	1,6	1300	93	-	30	Δ	Δ	7	25	20	55	160
Ej. Comp. 22	Em-25	PVA-25	0	1,6	500	88	-	8	O	O	15	33	26	60	165
Ej. Comp. 23	Em-26	PVA-26	0	1,6	1000	98,5	-	76	X	X	-	-	-	-	-
Ej. 24	Em-27	PVA-27	3	1,9	1300	93	-	0,6	⊙	O	4,4	55	37	80	182
Ej. 25	Em-28	PVA-28	5	2,2	500	93	-	0,6	⊙	O	3,9	52	36	82	180
Ej. 26	Em-29	PVA-29	2,5	1,6	500	88	-	1,3	⊙	O	6	54	36	78	177
Ej. 27	Em-210	PVA-210	1,5	1,6	500	88	-	2,9	O	O	8	45	33	70	170
Ej. Comp. 24	Em-211	PVA-211	0,5	1,6	500	95	-	5,1	Δ	O	12	35	24	57	158
Ej. 28	Em-21	PVA-21	4	1,5	1300	93	PVA-22	10	0,5	⊙	6,7	46	36	80	225
Ej. 29	Em-21	PVA-21	4	1,5	1300	93	PVA-22	2	2,7	O	5,3	51	30	70	218
Ej. 210	Em-21	PVA-21	4	1,5	1300	93	PVA-22	25	2,5	O	7,8	40	31	72	220
Ej. 211	Em-212	PVA-21	4	1,5	1300	93	-	0,8	⊙	O	4,7	53	35	79	180
Ej. Comp. 25	Em-213	PVA-25	0	1,6	500	88	-	10	Δ	O	16	35	28	67	166
Ej. 212	Em-212	PVA-21	4	1,5	1300	93	PVA-22	10	0,6	⊙	6,4	44	36	80	233
Ej. Comp. 26	Em-214	PVA-213	0,5	1,6	550	88,3	-	6	O	O	14	30	29	61	160
Ej. Comp. 27	Em-215	PVA-214	0	1,9	1300	93	-	5,5	O	O	13	24	28	60	163

Tabla 3-1

	Emulsión (A)	PVA (B)						Redispersibilidad		Conformabilidad de la película	Disolución de la película (%)	Contenido de gel (%)	Estabilidad de almacenamiento 0°C
		Contenido de 1,2-glicol (% en moles)	Grado de polimerización	Grado de saponificación (mol%)	Cantidad C parte	Residuo de filtro	Condición						
Ejemplo 31	Em-31	PVA-32	500	98	10	0,1	⊙	4,7	25	s			
Ej. Comp. 31	Em-31	PVA-36	500	98,5	10	35	Δ	7,8	12	s			
Ejemplo 32	Em-31	PVA-33	1000	98	10	0,2	⊙	4,4	27	s			
Ejemplo 33	Em-31	PVA-34	500	98	10	0,1	⊙	4,9	28	s			
Ejemplo 34	Em-31	PVA-35	1000	88	10	0,1	⊙	5,3	38	s			
Ej. Comp. 32	Em-31	PVA-37	1000	88	10	6	⊙	12	28	s			
Ej. Comp. 33	Em-31	no	-	-	0	80	X	-	-	-			
Ejemplo 35	Em-31	PVA-32	500	98	5	0,2	⊙	2,4	29	s			
Ej. Comp. 34	Em-31	PVA-36	500	98,5	5	60	X	-	-	-			
Ejemplo 36	Em-31	PVA-32	500	98	15	0,1	⊙	6,2	22	s			
Ejemplo 37	Em-31	PVA-32	500	98	2	0,5	⊙	1,3	31	s			
Ejemplo 38	Em-31	PVA-32	500	98	25	0,1	⊙	6,5	20	s			
Ejemplo 39	Em-32	PVA-32	500	98	10	0,2	⊙	4,2	25	s			
Ej. Comp. 35	Em-32	PVA-36	500	98,5	10	30	Δ	7,4	11	s			
Ejemplo 310	Em-33	PVA-32	500	98	10	0,1	⊙	3,5	26	s			
Ej. Comp. 36	Em-33	no	-	-	0	1,3	⊙	2,5	18	s			
Ej. Comp. 37	Em-33	PVA-36	500	98,5	5	4,5	Δ	7,5	17	s			

Tabla 3-2

	Propiedades físicas del mortero			Propiedades físicas del material de junta
	Consistencia (mm)	Resistencia a la flexión (kg/cm <sup>2</sup> )	Resistencia a la compresión (kg/cm <sup>2</sup> )	
Ejemplo 31	36	77	180	21
Ejemplo Comp. 31	15	50	145	13
Ejemplo 32	33	73	170	19
Ejemplo 33	37	78	182	23
Ejemplo 34	35	75	175	20
Ejemplo Comp. 32	29	65	161	15
Ejemplo Comp. 33	-	-	-	-
Ejemplo 35	34	75	175	19
Ejemplo Comp. 34	-	-	-	-
Ejemplo 36	38	77	182	22
Ejemplo 37	31	69	167	17
Ejemplo 38	37	70	172	19
Ejemplo 39	36	76	178	20
Ejemplo Comp. 35	14	45	140	12
Ejemplo 310	38	79	183	23
Ejemplo Comp. 36	30	68	165	17
Ejemplo Comp. 37	15	48	143	12

REIVINDICACIONES

1. Polvo de emulsión de resina sintética obtenido por secado de una composición que comprende:

- 5
- i) una emulsión (A) en la que el dispersoide es un polímero que presenta una o más unidades de monómero insaturado seleccionadas de entre monómeros etilénicos insaturados y monómeros diénicos; y a la que se añade
  - 10 ii) un alcohol de polivinilo (B) que presenta, en la molécula, de 1 a 12% en moles de unidades de etileno;

en el que dicho alcohol de polivinilo (B) que presenta de 1 a 12% en moles de unidades de etileno presenta de (1,7 - X/40) a un 4% en moles de enlaces 1,2-glicol, en el que X (% en moles) indica el contenido de unidades de etileno del polímero.

15 2. Polvo de emulsión de resina sintética según la reivindicación 1, que contiene de 1 a 50 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del contenido de sólidos de la emulsión (A), del alcohol de polivinilo (B) que presenta, en la molécula, de 1 a 12% en moles de unidades de etileno.

20 3. Polvo de emulsión de resina sintética según la reivindicación 1 ó 2, en el que el contenido de unidades de etileno del alcohol de polivinilo (B) es de 2 a 12% en moles.

25 4. Polvo de emulsión de resina sintética según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero que presenta una o más unidades de monómero insaturado seleccionadas de entre monómeros etilénicos insaturados y monómeros diénicos es un éster de polivinilo o un copolímero de olefina-éster vinílico.

5. Polvo de emulsión de resina sintética según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene un polvo inorgánico.

30 6. Polvo de emulsión de resina sintética según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición se seca por pulverización.

7. Polvo de emulsión de resina sintética según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dispersante de la emulsión (A) es un alcohol de polivinilo.

35 8. Polvo de emulsión de resina sintética según la reivindicación 7, en el que el alcohol de polivinilo dispersante contiene por lo menos 1,9% en moles de enlaces 1,2-glicol.

40 9. Polvo de emulsión de resina sintética que se obtiene secando una emulsión (A), en el que el dispersante es un alcohol de polivinilo (B) que presenta un contenido de unidades de etileno de 1 a 12% en moles y el dispersoide es un polímero que presenta una o más unidades de monómero insaturado seleccionadas de entre monómeros etilénicos insaturados y monómeros diénicos;

45 en el que el alcohol de polivinilo (B) que presenta de 1 a 12% en moles de unidades de etileno presenta de (1,7 - X/40) a 4% en moles de enlaces 1,2-glicol, en el que X (% en moles) indica el contenido de unidades de etileno del polímero.

50 10. Aditivo o material de junta para sustancias hidráulicas seleccionado de entre cemento, yeso y escayola, que comprende el polvo de resina sintética según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

55

60

65