



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 647**

51 Int. Cl.:
C08L 31/02 (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08730950 .6**
96 Fecha de presentación : **28.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2158265**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.03.2010**

54 Título: **Mezclas de copolímeros.**

30 Prioridad: **15.05.2007 US 930331 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.10.2011

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES L.L.C.**
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Perello, Margarita;**
Kuehn, Hartmut;
Dombrowski, Juergen y
Wichmann, Andreas

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Mezclas de copolímeros

La presente invención se refiere a polvos redispersables de polímeros que comprenden una composición que a su vez comprende una mezcla de un copolímero de éster vinílico y un copolímero de acetato de vinilo/etileno; a una
 5 composición que comprende un agente aglutinante hidráulico inorgánico y dicha composición de polímeros; y a los usos de dicha de dicha composición de polímeros, especialmente en adhesivos para baldosas.

Las dispersiones de polímeros o polvos redispersables de polímeros se han empleado durante muchos años, en particular en el sector de la construcción, para modificar sistemas hidráulicos, pinturas y adhesivos. Las mejoras
 10 esenciales en las propiedades, tales como adherencia, resistencia a la abrasión, resistencia al rayado y resistencia a la flexión se consiguen por la adición de dichos polímeros a dichos sistemas. Las dispersiones acuosas de polímeros, también conocidas como látices de polímeros, se preparan típicamente por polimerización en emulsión y los polvos redispersables de polímero se preparan por secado directo de tales dispersiones acuosas de polímeros. La gran ventaja de los polvos para dispersión sobre las dispersiones acuosas de polímeros es entre otras una alta es-
 15 tabilidad en el almacenamiento sin adición de conservantes y resistencia a las heladas de las mezclas de material pulverulento.

El documento US-B-6.242.512 describe un polvo redispersable de polímeros basado en una mezcla de un polímero base insoluble en agua y un coloide protector soluble en agua. El polímero base insoluble en agua se selecciona del grupo que consiste en homo- y copolímeros de éteres vinílicos, ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido metacrílico, estireno y cloruro de vinilo y sus mezclas.

El documento US-A-2004/0097645 describe un polímero base estabilizado por un coloide protector en forma de una dispersión acuosa o de su polvo redispersable en agua que comprende homo- o copolímeros de uno o más monó-
 20 meros seleccionados de ésteres vinílicos de ácidos alquil-carboxílicos opcionalmente ramificados, ésteres (met)acrílicos de alcoholes, compuestos vinil-aromáticos, olefinas, dienos y haluros de vinilo, en donde están presentes como coloides protectores copolímeros de acetato de vinilo/etileno parcialmente hidrolizados que tienen un grado de hidrólisis de las unidades de acetato de vinilo entre 80 y 95 % en moles.

Una aplicación principal para los polvos redispersables de polímeros es en adhesivos para baldosas. Los polvos de redispersables de polímeros mejoran diversas propiedades de los adhesivos a base de cemento para baldosas, tales como aptitud para el trabajo (mezclamiento y aplicación más fáciles, mejor humectación, demanda reducida de
 30 agua), tiempo de trabajo, adherencia (mejores resistencia a la tracción y al cizallamiento), propiedades de envejecimiento y flexibilidad. Los polvos redispersables de polímeros para los adhesivos convencionales para baldosas son típicamente de copolímeros de acetato de vinilo/etileno.

Una prestación clave de los adhesivos para baldosas es la resistencia de la adherencia de las baldosas al sustrato, también después de inmersión en agua y después de exposición a temperaturas elevadas. Se ha demostrado que la resistencia de la adherencia de los adhesivos para baldosas modificados con polvos convencionales de polímeros
 35 redispersables es a veces insuficiente, especialmente después de inmersión en agua o exposición a temperaturas elevadas.

Por tanto es un objeto proporcionar una nueva composición de polímeros que se pueda usar como aditivo en composiciones que fraguan o endurecen hidráulicamente, principalmente adhesivos para baldosas, y mejore la resistencia global del adhesivo de las composiciones endurecidas, especialmente la resistencia al agua y/o la resistencia al
 40 calor.

El objeto se consigue mediante una composición de polímeros que comprende: (a) un copolímero que comprende a su vez en forma polimerizada al menos un éster vinílico (i) de un ácido monocarboxílico que tiene 2 a 4 átomos de carbono y al menos un éster vinílico (ii) de un ácido monocarboxílico que tiene al menos 5 átomos de carbono y (b) un copolímero diferente del copolímero (a) y que comprende en forma polimerizada acetato de vinilo y etileno.

La presente invención también se refiere a un polvo redispersable de polímeros y a una dispersión acuosa que comprende dicha composición de polímeros.

Otro aspecto es una composición que comprende un agente aglutinante hidráulico inorgánico y dicha composición de polímeros.

Además, la presente invención se refiere al uso de dicha composición de polímeros en adhesivos para baldosas, adhesivos para la construcción, morteros para juntas, escayolas, composiciones para aplicar con la llana, composi-
 50 ciones para relleno de suelos o pinturas

Otro aspecto de la presente invención es el uso de dicha composición de polímeros como aglutinante en composiciones de revestimiento o adhesivos en ausencia de agentes aglutinantes hidráulicos inorgánicos.

Otro aspecto más de la presente invención es el uso de dicha composición de polímeros para el revestimiento o

aglutinación de madera, papel o materiales textiles.

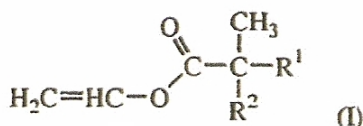
Los autores de la presente invención encontraron que una composición de polímeros que comprende los copolímeros (a) y (b) como se han definido antes, que se usa como aditivo en una composición de fraguado o endurecimiento mejora sorprendentemente las propiedades adhesivas de la composición endurecida.

- 5 El copolímero (a) de la presente composición de polímeros comprende en forma polimerizada (i) al menos un éster vinílico de un ácido monocarboxílico que tiene 2 a 4 átomos de carbono y (ii) al menos un éster vinílico de un ácido monocarboxílico que tiene al menos 5 átomos de carbono y (iii) comonómeros opcionales. Típicamente, el copolímero (a) comprende 0 a 30 % en peso de comonómeros opcionales (iii). Preferiblemente el copolímero (a) comprende en forma polimerizada (i) 20 a 95 % en peso, más preferiblemente 40 a 85 % en peso y lo más preferiblemente 50 a 75 % en peso de uno o más ésteres vinílicos de un ácido monocarboxílico que tiene 2 a 4 átomos de carbono; (ii) 5 a 80 % en peso, más preferiblemente 15 a 60 % en peso, y lo más preferiblemente 25 a 50 % en peso de uno o más ésteres vinílicos de un ácido monocarboxílico que tiene al menos 5 átomos de carbono; y (iii) 0 a 30 % en peso, más preferiblemente 0 a 25 % en peso, y lo más preferiblemente 0 % en peso de uno o más comonómeros opcionales. Típicamente, el copolímero (a) comprende en forma polimerizada (i) un tipo de un éster vinílico de un ácido monocarboxílico que tiene 2 a 4 átomos de carbono, (ii) un tipo de un éster vinílico de un ácido monocarboxílico que tiene al menos 5 átomos de carbono y sin comonómeros opcionales ni un tipo de un comonómero opcional.

Los ésteres vinílicos (i) de un ácido monocarboxílico que tiene 2 a 4 átomos de carbono que se copolimerizan para formar el copolímero (a) incluyen los ésteres vinílicos de ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y ácido isobutírico, siendo el éster vinílico preferido (i) de un ácido monocarboxílico que tiene 2 a 4 átomos de carbono el éster vinílico del ácido acético, es decir, el acetato de vinilo.

Los ésteres vinílicos (ii) de un ácido monocarboxílico que tiene al menos 5 átomos de carbono que se copolimerizan para formar el copolímero (a) incluyen ácidos monocarboxílicos de cadena lineal, por ejemplo, ácido láurico y ácidos monocarboxílicos de cadena ramificada. Preferiblemente, el ácido monocarboxílico es, más preferiblemente un ácido monocarboxílico α -ramificado, tal como ácido 2-etilhexanoico o un ácido monocarboxílico que comprende un grupo carboxi terciario. Los ésteres vinílicos más preferidos (ii) del copolímero (a) son los ésteres vinílicos de un ácido monocarboxílico que comprende un grupo carboxi terciario. Con respecto al número de átomos de carbono el ácido monocarboxílico, de cadena ramificada o de cadena lineal, tiene preferiblemente 5 a 15, más preferiblemente 5 a 13, incluso más preferiblemente 5 a 10, aún más preferiblemente 8 a 10, y lo más preferiblemente 10 átomos de carbono.

En una realización preferida el éster vinílico (ii) de un ácido monocarboxílico que tiene al menos 5 átomos de carbono que se copolimeriza para formar el copolímero (a) es un éster vinílico de ácido versático, preferiblemente que tiene 5 a 10 átomos de carbono. Típicamente el éster vinílico de ácido versático está representado por la fórmula (I):



en donde R^1 y R^2 representan independientemente un grupo alquilo que tiene al menos un átomo de carbono. Ejemplos de ácido versático incluyen ácido versático 5 (ácido piválico), ácido versático 6, ácido versático 7, ácido versático 8, ácido versático 9 y ácido versático 10. Preferiblemente el éster vinílico (ii) es un éster vinílico de ácido versático 10 que se representa por la fórmula (I) en donde R^1 y R^2 se seleccionan independientemente para proporcionar una unidad de ácido monocarboxílico que tiene 10 átomos de carbono. En una realización R^1 es metilo y R^2 es hexilo. El éster vinílico del ácido versático 10 está disponible comercialmente en Hexion Speciality Chemicals, Países Bajos, con la marca comercial VEOVA® 10.

Los comonómeros (iii) que pueden opcionalmente ser copolimerizados para formar el copolímero (a) incluyen, pero sin limitación, ésteres de ácido acrílico, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo; ésteres de ácido maleico, tales como éster dietílico, éster isopropílico y éster 2-etilhexílico; y etileno. En una realización el copolímero (a) no comprende etileno polimerizado.

En una realización preferida el copolímero (a) tiene una temperatura de transición vítrea de + 5 a + 40°C, más preferiblemente de + 10 a + 30°C, medida por calorimetría de exploración diferencial (abreviadamente DSC por sus iniciales en inglés).

El copolímero (b) de la presente composición de polímeros comprende en forma polimerizada acetato de vinilo y etileno y comonómeros opcionales. Típicamente, el copolímero (b) comprende 0 a 25 % en peso de comonómeros opcionales. Preferiblemente el copolímero (b) comprende en forma polimerizada 70 a 95 % en peso, más preferiblemente 80 a 90 % en peso, y lo más preferiblemente 83 a 87 % en peso de acetato de vinilo; 5 a 30 % en peso, más preferiblemente 10 a 20 % en peso, y lo más preferiblemente 13 a 17 % en peso de etileno; y 0 a 25 % en peso, más preferiblemente 0 a 20 % en peso y lo más preferiblemente 0 % en peso de uno o más comonómeros opcionales.

Los comonómeros que opcionalmente pueden ser copolimerizados para formar el copolímero (b) incluyen, pero sin limitación, ésteres de ácido acrílico, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo; ésteres de ácido maleico, tales como éster dietílico, éster isopropílico, y éster 2-etilhexílico; y ésteres vinílicos de ácido versático como se han descrito antes. En una realización más preferida el copolímero (b) es un copolímero de acetato de vinilo/etileno sin otros comonómeros.

Ha de entenderse que la expresión "acetato de vinilo", tal como se usa en la presente memoria significa unidades de acetato de vinilo que están esencialmente no hidrolizadas, es decir, su grado de hidrólisis es normalmente menor que 10 % en moles y típicamente menor que 5 % en moles. Sin embargo, bajo condiciones muy básicas, por ejemplo, en dispersiones acuosas fuertemente básicas que tienen un pH de 12 o más, puede tener lugar la hidrólisis, pero usualmente el grado de hidrólisis es todavía inferior a 70 % en moles. Generalmente, las unidades de acetato de vinilo de tanto del copolímero (a) como del copolímero (b) tienen un grado de hidrólisis de menos de 80 % en moles.

En una realización preferida el copolímero (b) tiene una temperatura de transición vítrea de - 10 a + 35°C, más preferiblemente de + 5 a + 30°C, medida por calorimetría de exploración diferencial (DSC).

Los copolímeros (a) y (b) para uso en la presente invención se pueden preparar como es bien conocido por los expertos en la técnica. Típicamente, se preparan por polimerización en emulsión y por tanto se obtienen en forma de dispersiones acuosas de polímeros también conocidas como látices de polímeros.

El proceso de polimerización en emulsión mediante el cual puede ser preparados los copolímeros (a) y (b) se realiza generalmente a una temperatura de polimerización de 40 a 90°C, preferiblemente de 60 a 80°C. En el caso de la copolimerización de comonómeros gaseosos, tales como el etileno el proceso se pueden llevar a cabo a una presión superior a la atmosférica, generalmente de 5 a 100 bares.

La polimerización se inicia usando iniciadores soluble en agua o solubles en monómeros o combinaciones de iniciadores redox, siendo estos usados comúnmente para la polimerización en emulsión. Ejemplos de iniciadores solubles en agua son las sales de sodio, potasio y amonio de ácido peroxidisulfúrico, peróxido de hidrógeno, peróxido de terc.butilo, hidroperóxido de terc.butilo, peroxidifosfato de potasio, peroxipivalato de terc.butilo, hidroperóxido de cumeno, monohidroperóxido de isopropilbenceno y azobisisobutironitrilo. Ejemplos de iniciadores solubles en monómeros son peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dicitclohexilo y peróxido de dibenzoilo. La cantidad de los iniciadores generalmente usados es de 0,01 a 0,5 en peso, basada en el peso total de los monómeros.

Los iniciadores redox incluyen combinaciones de los iniciadores previamente mencionados con agentes reductores. Los agentes reductores adecuados son los sulfitos y bisulfitos de los metales alcalinos y de amonio, por ejemplo sulfito sódico, los derivados del ácido sulfoxílico, por ejemplo sulfoxilatos de zinc y formaldehído o sulfoxilatos de metal alcalino y formaldehído, siendo un ejemplo hidroximetanosulfonato de sodio y ácido ascórbico. La cantidad de agente reductor es preferiblemente de 0,01 a 0,5 % en peso, basada en el peso total de los comonómeros.

Para controlar el peso molecular durante el proceso de polimerización se pueden usar sustancias reguladoras. Si se usan compuestos reguladores, las cantidades usadas de los mismos son generalmente de 0,01 a 5,0 % en peso, basadas en el peso de los monómeros que se van a polimerizar, y pueden ser alimentadas separadamente y/o después de premezclar con los componentes para la reacción. Ejemplos de estas sustancias son n-dodecil-mercaptano, terc.dodecil-mercaptano, ácido mercaptopropiónico, mercaptopropionato de metilo, isopropanol y acetaldehído. Se prefiere no usar sustancias reguladoras.

El proceso de polimerización tiene lugar preferiblemente sin adición de emulsionantes. En casos excepcionales, también puede ser ventajoso hacer un uso adicional de pequeñas cantidades de emulsionantes, cuando sea apropiado de 1 a 5 % en peso, basado en la cantidad de monómero. Los emulsionantes adecuados incluyen emulsionantes aniónicos, catiónicos, y no iónicos, por ejemplo tensioactivos aniónicos, tales como alquil-sulfatos cuya longitud de cadena es de 8 a 18 átomos de carbono, o alquil- o alquil-aril-éter-sulfatos que tiene de 8 a 18 átomos de carbono en el radical hidrófobo y hasta 40 unidades de óxido de etileno o propileno, alquil- o alquil-aril-sulfonatos que tiene de 8 a 18 átomos de carbono, ésteres y semi-ésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes monovalentes o con alquilfenoles o tensioactivos no iónicos, tales como alquil-poliglicol-éteres o alquil-aril-poliglicol-éteres que tienen de 8 a 40 unidades de óxido de etileno. La totalidad de los monómeros pueden formar una carga inicial, o la totalidad de los monómeros pueden formar una alimentación o porciones de los monómeros pueden formar una carga inicial y el resto puede formar una alimentación después que se ha iniciado la polimerización. El método es preferiblemente aquel en el que de 50 a 100 % en peso, basado en el peso total de los monómeros, forman una carga inicial y el resto forma una alimentación. Las alimentaciones pueden ser separadas (espacialmente y cronológicamente) o la totalidad o algunos de los componentes pueden ser alimentados después de la pre-emulsificación.

Una vez que ha finalizado el proceso de polimerización la pos-polimerización puede ser llevada cabo usando métodos conocidos para eliminar el monómero residual, siendo un ejemplo de un método adecuado la pos-polimerización iniciada por un catalizador redox. Los monómeros residuales volátiles también pueden ser separados por destilación, preferiblemente a una presión inferior a la atmosférica, y, cuando sea apropiado, haciendo pasar gases de arrastre inertes, tales como aire, nitrógeno o vapor de agua, a través o sobre el material.

Las dispersiones acuosas de polímeros (látices de polímeros) obtenidas de la polimerización en emulsión pueden ser secadas, típicamente usando un proceso de secado por pulverización para obtener polvos redispersables de polímeros.

La composición de polímeros se prepara mezclando el copolímero (a) y el copolímero (b). Para la presente invención no es crítico cómo y cuándo se mezclan los copolímeros (a) y (b). Por ejemplo los copolímeros (a) y (b) pueden ser mezclados en forma de sus dispersiones acuosas obtenidas directamente de la polimerización en emulsión o los copolímeros (a) y (b) pueden ser mezclados en seco mezclando sus polvos redispersables de polímeros o los copolímeros (a) y (b) pueden ser mezclados en la forma de sus dispersiones acuosas obtenidas re-dispersando los polvos redispersables. El método de mezclado más adecuado puede ser seleccionado fácilmente por los expertos en la técnica dependiendo, por ejemplo, del uso final destinado composición de polímeros. El método de mezclado se puede llevar a cabo usando un equipo de mezclado convencional.

Típicamente, la composición de polímeros comprende el copolímero (a) y el copolímero (b) en una relación en peso de 10:90 a 90:10, preferiblemente de 20:80 a 80:20, más preferiblemente de 40:60 a 60:40, y más preferiblemente alrededor de 50 a 50.

La composición de polímeros comprende componentes adicionales, tales como disolventes orgánicos, plastificantes, agentes formadores de película, polímeros adicionales así como impurezas resultantes de los procesos de polimerización, por ejemplo, monómeros sin reaccionar, iniciadores residuales, biocidas y agentes antiespumantes. Típicamente, el peso combinado de copolímero (a) y copolímero (b) constituye al menos 50 % en peso, preferiblemente al menos 70 % en peso, más preferiblemente al menos 75 % en peso, y lo más preferiblemente al menos 85 % en peso del peso seco de la composición de polímeros. En una realización preferida la composición de polímeros comprende menos de 25 en peso, más preferiblemente menos de 20 % en peso, y más preferiblemente menos de 15 % en peso de componentes adicionales. La presente invención está dirigida a un polvo de polímero redispersable y una dispersión acuosa que comprende la composición de polímeros como se ha descrito antes. El polvo redispersable de polímeros se obtiene secando dispersiones acuosas de los copolímeros (a) y (b), bien sea antes o después de mezclar los copolímeros (a) y (b). La dispersión acuosa de acuerdo con la presente invención abarca tanto una dispersión acuosa que comprende los copolímeros (a) y (b) antes del secado como después de la re-dispersión de los polvos de polímeros.

Los polvos redispersables de polímero se preparan a partir de dispersiones acuosas de los copolímeros. El contenido de sólidos de dichas dispersiones acuosas es generalmente de 30 a 75 % en peso. Para preparar los polvos redispersables de polímeros las dispersiones acuosas se secan, por ejemplo mediante secado por pulverización, liofilización o secado en lecho fluidizado. Preferiblemente, las dispersiones acuosas se secan por pulverización. El secado por pulverización se realiza típicamente después de la adición de uno o más coloides protectores como coadyuvantes de pulverización para la dispersión, preferiblemente en forma de una solución acuosa. La adición puede realizarse de cualquier modo siempre y cuando se obtenga una mezcla de dispersión homogénea. Si se desea, pueden emplearse otros aditivos, tales como tensioactivos y antiespumantes y dichos otros aditivos se añaden preferiblemente a la dispersión acuosa antes del secado. La cantidad total de coloide(s) protector(es) usada es generalmente de 2 a 30 % en peso, basada en los componentes polímeros de la dispersión. Ejemplos de coloides protectores incluyen, pero sin limitación, poli(alcohol vinílico), polisacáridos solubles en agua, derivados de celulosa, proteínas, tales como caseinato, lignosulfonato y varios polímeros solubles en agua. Los coloides protectores preferidos son poli(alcoholes vinílicos) con un grado de hidrólisis de 80 a 95 % en moles y una viscosidad Hoesppler de 1 a 30 m-Pas, medida como una solución acuosa al 4 % en peso a 20°C de acuerdo con la norma DIN 53015. Los poli(alcoholes vinílicos) están opcionalmente modificados hidrofóbicamente. La cantidad de poli(alcoholes vinílicos) es preferiblemente de 2 a 20 % en peso, más preferiblemente de 5 a 15 % en peso, basada en el peso total de los constituyentes polímeros.

El secado por pulverización puede tener lugar en sistemas convencionales de secado por pulverización, por ejemplo una dispersión puede ser atomizada usando boquillas de uno solo, dos o múltiples fluidos o un disco rotatorio en una corriente de gas de secado que puede estar calentado. En general se emplea aire, nitrógeno o aire enriquecido en nitrógeno como gas de secado, no excediendo la temperatura de secado típicamente de 250°C. La temperatura de secado es preferiblemente de 120 a 180°C, más preferiblemente de 150 a 170°C. La temperatura de salida del producto preferiblemente es de 30 a 80°C.

Al polvo de polímeros se le puede añadir un agente antiapelmazamiento (agente antibloqueo) para aumentar la estabilidad en el almacenamiento, por ejemplo para impedir el apelmazamiento y bloqueo y/o para mejorar las propiedades de fluidez del polvo. Esta adición se lleva a cabo preferiblemente siempre y cuando el polvo esté todavía finamente dispersado, por ejemplo suspendido todavía en el gas de secado. El agente antiapelmazamiento es preferiblemente de origen mineral. Se añade preferiblemente en una cantidad de hasta 30 % en peso, basada en el peso total los constituyentes polímeros. Ejemplos de agente antiapelmazamiento incluyen, pero sin limitación, caolín, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, talco, yeso, sílice y silicatos, estando los tamaños de partículas del agente antiapelmazamiento preferiblemente en el intervalo de 10 nm a 10 µm. Un agente antiapelmazamiento preferido es el caolín.

En una realización preferida de la presente invención el polvo redispersable de polímeros comprende además un

coloide protector o un agente antiapelmazamiento, más preferiblemente comprende ambos. Se entiende que se pueden usar más de un coloide protector y más de un agente antiapelmazamiento.

El uso principal de la composición de polímeros es como aditivo en una composición de fraguado o endurecimiento que comprende además un agente aglutinante hidráulico inorgánico. Las composiciones curadas (endurecidas) que comprenden la composición de polímeros y un agente aglutinante hidráulico inorgánico muestran unas propiedades de adherencia mejoradas comparadas con composiciones similares de la técnica anterior. En particular, el uso de las presentes composiciones de polímeros en una composición de endurecimiento, por ejemplo, adhesivos para baldosas, da como resultado una mejora de al menos una de las siguientes propiedades: resistencia de la adherencia después de la inmersión en agua (resistencia al agua), resistencia de la adherencia después de la exposición a temperaturas elevadas (resistencia al calor), y resistencia de la adherencia después de permitir un cierto "tiempo de fraguado" antes de la aplicación final de la composición de endurecimiento hidratada.

Como la mayoría de las composiciones de endurecimiento son pulverulentas y el agua sólo se añade por el usuario final, la composición de polímeros de acuerdo con la presente invención está constituida típicamente en la forma de un polvo redispersable de polímeros.

Los usos ilustrativos de la composición de polímeros son adhesivos para baldosas, adhesivos para la construcción, morteros para juntas, escayolas, composiciones para aplicar con la llana, composiciones para relleno de suelos (por ejemplo, compuestos auto-nivelantes para suelo). Ejemplos de agentes aglutinantes hidráulicos incluyen cementos, tales como cemento Portland, cemento de alúmina, cemento puzolánico, cemento de escorias, cemento de magnesita y cemento de fosfato; hemihidrato de yeso y vidrio soluble.

La composición de polímeros se puede usar también como aglutinante, preferiblemente como el único aglutinante, en composiciones de revestimiento y adhesivos en ausencia de un agente aglutinante hidráulico inorgánico. Por ejemplo, la composición de polímeros se puede usar como agente aglutinante para materiales textiles, papeles y madera, típicamente en ausencia de una cantidad importante de un agente aglutinante hidráulico inorgánico.

El uso preferido de la composición de polímeros es adhesivos para baldosas, y más preferido adhesivos a base de cementos para baldosas. Los adhesivos a base de cementos para baldosas típicamente comprenden de 5 a 50 partes en peso de cemento, preferiblemente cemento Portland, como aglutinante hidráulico; 40 a 70 partes en peso de arena de cuarzo, preferiblemente con un tamaño de partículas de 0,1 a 0,5 mm, como carga principal y 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 1 a 6 % en peso (basado en el peso seco del adhesivo para baldosas) del polvo redispersable de polímeros de acuerdo con la presente invención. Otros componentes opcionales incluyen uno o más éteres de celulosa (preferiblemente en una cantidad total de 0,05 a 1 % en peso, más preferiblemente 0,2 a 0,5 % en peso, basada en el peso seco del adhesivo para baldosas) para controlar la reología, la retención de agua, la resistencia al deslizamiento y la aptitud para el trabajo mejorada; cuarzo o polvo de piedra caliza que tiene un tamaño de partículas de 30 a 60 µm como una carga auxiliar para mejorar la consistencia y la aptitud para el trabajo; y celulosa o fibras minerales para mejorar la resistencia al deslizamiento.

Ejemplos

Todos los porcentajes y partes dados en los ejemplos están basados en peso a menos que se indique otra cosa.

El copolímero E1 es polvo redispersable de polímeros de un copolímero de acetato de vinilo/etileno que comprende 82,6 % unidades de acetato de vinilo y 17,4 % unidades de etileno. Tiene una temperatura mínima de formación de película de aproximadamente 0°C y una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 6°C.

El copolímero E2 es un polvo redispersable de polímeros de un copolímero de acetato de vinilo/etileno que comprende 90,5 % de unidades de acetato de vinilo y 9,5 % de unidades de etileno. Tiene una temperatura mínima de formación de película de aproximadamente 3°C y una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 17°C.

El copolímero V1 es un polvo redispersable de polímeros de un copolímero de acetato de vinilo y el éster vinílico del ácido versático 10 que comprende 60 % de unidades de acetato de vinilo y 40 % de unidades derivadas del éster vinílico de ácido versático 10. Tiene una temperatura mínima de formación de película de aproximadamente 2,5°C y una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 17°C.

El copolímero V2 es un polvo redispersable de un copolímero de acetato de vinilo y el éster vinílico del ácido versático 10 que comprende 90 % de unidades de acetato de vinilo y 10 % de unidades derivadas del éster vinílico del ácido versático 10. Tiene una temperatura mínima de formación de película de aproximadamente 5°C y una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 30°C.

Los polvos de los polímeros redispersables E1, E2, V1 y V2 se obtienen a partir de sus dispersiones acuosas de polímeros correspondientes. Se preparan cuatro dispersiones acuosas de polímeros que comprenden los copolímeros E1, E2, V1 y V2 respectivamente de acuerdo con la descripción anterior mediante un procedimiento de polimerización en emulsión convencional como se ha descrito generalmente antes. Cada una de las cuatro dispersiones acuosas de polímeros se procesa para obtener un polvo redispersable como se ha descrito a continuación. Después de separar los monómeros residuales de la dispersión de polímeros, se añade a cada una de las dispersiones acuo-

sas de polímeros un solución acuosa de poli(alcohol vinílico) en agua, de tal modo que la cantidad de poli(alcohol vinílico) se 10 % en peso, basada en el peso del polímero. El poli(alcohol vinílico) tiene un grado de hidrólisis de 88 % en moles y una viscosidad Hoesppler de 4 mPa·s, medida como una solución acuosa al 4 % en peso a 20°C de acuerdo con la norma DIN 53015. La mezcla de la dispersión de polímero y poli(alcohol vinílico) se seca luego por pulverización. La temperatura de secado es 160°C. La temperatura de salida del producto es 65°C. Se añade 12 % en peso de caolín are durante el proceso de secado, basado en el peso del polímero.

Se prepararon cuatro diferentes composiciones de adhesivos a base de cemento para baldosas por mezclamiento en seco de los componentes sólidos indicados en la Tabla y luego se añadió agua. Se sometieron a ensayos las diversas propiedades de los adhesivos para baldosas que son esenciales para sus prestaciones y los resultados se muestran también en la Tabla.

Métodos de ensayo

Se miden de acuerdo con la norma europea EN 1348 la resistencia inicial, la resistencia después de inmersión en agua y la resistencia después de envejecimiento por calor. El adhesivo para baldosas se aplica sobre planchas de hormigón y se pegan baldosas cerámicas no absorbentes (Winckelmann, 50 por 50 mm) sobre el adhesivo para baldosas para medir la magnitud de la resistencia al arrancamiento después de ser almacenadas bajo condiciones diferentes: resistencia inicial (28 días), resistencia después de inmersión en agua (7 días en clima estándar + 21 días en inmersión en agua) y la resistencia después de almacenamiento bajo calor (14 días en clima estándar + 14 días a 70°C).

La resistencia después de 20 minutos de tiempo de fraguado se mide de acuerdo con la norma EN 1346. El adhesivo para baldosas se aplica sobre una plancha de hormigón y después de un cierto "tiempo de fraguado" de 20 minutos se pegan baldosas absorbentes cerámicas sobre el adhesivo para baldosas para medir la resistencia después de ser almacenadas durante 28 días.

Deslizamiento: La resistencia al deslizamiento es una propiedad muy importante de un adhesivo para baldosas que ha de ser usado en paredes verticales. Se mide pegando una baldosa cerámica no absorbente de 10 por 10 cm que tiene un peso de 200 g sobre el adhesivo que ha sido aplicado sobre una plancha de hormigón. Luego se carga durante 30 segundos con 5 kg. Después la plancha se lleva a una posición vertical y se mide el modo en el que la baldosa se desliza hacia abajo después de 10 minutos.

Deformación de nervaduras: El ensayo de deslizamiento se realiza como se ha descrito antes. Cuando se ha terminado el ensayo y se ha medido el deslizamiento, la baldosa se arranca a mano (tan recta como sea posible). El porcentaje de la baldosa cubierto con material del ensayo se juzga visualmente y se anota.

Viscosidad: Las viscosidades se obtienen con un viscosímetro Brookfield en combinación con un soporte para el dispositivo Brookfield Helipath. Después de un tiempo de maduración de 13 minutos el adhesivo para baldosas se llena en una copa y el husillo (F-T) del viscosímetro gira durante 2 minutos a 0,5 rpm, durante otros 2 minutos a 5 rpm y otros 2 minutos a 50 rpm. Durante la rotación a 5 rpm y 50 rpm el viscosímetro se mueve desplazándolo arriba y debajo de modo que el husillo de rotación describa una trayectoria helicoidal a través de la muestra. Las viscosidades dinámicas a 0.5 rpm, 5 rpm y 50 rpm se indican en la Tabla.

Aptitud para el trabajo: La aptitud para el trabajo se evalúa subjetivamente en una escala de 1 (muy deficiente) a 5 (muy buena).

TABLA: Composiciones y propiedades de los adhesivos a base de cemento para baldosas.

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4*
COMPOSICIÓN					
Cemento ¹	partes	40,00	40,00	40,00	40,00
Arena de cuarzo ²	partes	60,00	60,00	60,00	60,00
Éter de celulosa ³	partes	0,40	0,40	0,40	0,40
Polvos redispersables					
Copolímero E 1	partes				3,0
Mezcla de copolímeros 1:1 E2/V1	partes	3,0			
Mezcla de copolímeros 1:1 E1/V2	partes		3,0		
Mezcla de copolímeros 1:1 E2/V2	partes			3,0	
Total	partes	103,4	103,4	103,4	103,4
Agua	partes	22,0	22,0	22,0	23,0 ⁴
PROPIEDADES					
Resistencia inicial	N/mm ²	1,43	1,52	1,53	1,30
Resistencia después de inmersión en agua	N/mm ²	0,96	0,76	0,74	0,74
Resistencia después de envejecimiento por calor	N/mm ²	1,53	1,56	1,64	1,37
Resistencia después de 20 minutos de tiempo de fraguado	N/mm ²	0,89	1,25	1,11	0,68
Deslizamiento 200 g	Mm	0,95	0,50	0,47	0,41
Deformación de nervadura	%	95	90	95	70
Densidad	kg/l	1,46	1,49	1,47	1,48
Aptitud para el trabajo	Clasificación	5	5	5	5
	Pa·s				
Viscosidad a 0,5 rpm	Pa·s	3232	2993	3252	3753
Viscosidad a 5 rpm	Pa·s	496	453	479	528
Viscosidad a 50 rpm	Pa·s	79	71	75	96

*Ejemplo comparativo ¹Cemento Portland CEM I 42.5 ²Arena de cuarzo 0,1 -0,4 mm.

³Hidroxipropilmetil-celulosa (Methocel 10-0148, disponible en The Dow Chemical Company, Midland (EE.UU)

⁴La cantidad de agua ha sido adaptada para tener consistencias similares que permitan obtener valores comparables de las diversas propiedades de ensayo.

Es evidente de la Tabla que cada uno de los adhesivos a base de cemento para baldosas de acuerdo con la presente invención (Ejemplos 1, 2 y 3) muestra una resistencia al calor y una resistencia mecánica significativamente mejoradas tras un tiempo de fraguado de 20 minutos, ya sea en combinación con una mejora considerable en la resistencia al agua (Ejemplo 1) o ya sea en el caso de los Ejemplos 2 y 3, con propiedades de resistencia al agua que son similares a las del adhesivo para baldosas comparativo del Ejemplo 4.

REIVINDICACIONES

1. Un polvo redispersable de polímeros, que comprende una composición de polímeros que comprende:
 - (a) un copolímero que comprende en forma polimerizada al menos un éster vinílico (i) de un ácido monocarboxílico que tiene 2 a 4 átomos de carbono y al menos un éster vinílico (ii) de un ácido monocarboxílico que tiene al menos 5 átomos de carbono y
 - (b) un copolímero diferente del copolímero (a) y que comprende en forma polimerizada acetato de vinilo y etileno.
2. El polvo redispersable de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el copolímero (a) comprende en forma polimerizada 20 a 95 % en peso de uno o más ésteres vinílicos (i) de un ácido monocarboxílico que tiene 2 a 4 átomos de carbono, 5 a 80 % en peso de uno o más ésteres vinílicos (ii) de un ácido monocarboxílico que tiene al menos 5 átomos de carbono, y (iii) 0 a 30 % en peso de uno o más comonómeros opcionales.
3. El polvo redispersable de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el copolímero (b) comprende en forma polimerizada 70 a 95 % en peso de acetato de vinilo, 5 a 30 % en peso de etileno y 0 a 25 % en peso de uno o más comonómeros opcionales.
4. El polvo redispersable de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación en peso de copolímero (a) a copolímero (b) es de 10:90 a 90:10.
5. El polvo redispersable de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el éster vinílico (i) de un ácido monocarboxílico que tiene 2 a 4 átomos de carbono es acetato de vinilo.
6. El polvo redispersable de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el éster vinílico (ii) de un ácido monocarboxílico que tiene al menos 5 átomos de carbono es un éster vinílico de un ácido monocarboxílico que tiene 5 a 15 átomos de carbono.
7. El polvo redispersable de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el éster vinílico (ii) de un ácido monocarboxílico que tiene al menos 5 átomos de carbono es un éster vinílico de un ácido monocarboxílico de cadena ramificada.
8. El polvo redispersable de polímeros de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el éster vinílico (ii) de un ácido monocarboxílico que tiene al menos 5 átomos de carbono es un éster vinílico de un ácido monocarboxílico que comprende un grupo carboxi terciario.
9. El polvo redispersable de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un coloide protector y/o un agente antiapelmazamiento.
10. Una dispersión acuosa que comprende la composición de polímeros descrita en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
11. Una composición que comprende un agente aglutinante hidráulico inorgánico y la composición descrita en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
12. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que es un adhesivo a base de cemento para baldosas.
13. Uso de la composición de polímeros descrita en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en adhesivos para baldosas, adhesivos para la construcción, morteros para juntas, escayolas, composiciones para aplicar con la llana, composiciones para relleno de suelos o pinturas.
14. Uso de la composición de polímeros descrita en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como aglutinante en composiciones de revestimiento o adhesivos en ausencia de agentes aglutinantes hidráulicos inorgánicos.
15. Uso de la composición de polímeros descrita en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para revestir o aglutinar madera, papel o materiales textiles.