

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 623**

51 Int. Cl.:

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

C08L 25/08 (2006.01)

C08L 13/00 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2011 E 11169246 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 2399955**

54 Título: **Polvos de polímero redispersables preparados a partir de mezclas de látex basados en estireno y butadieno carboxilados**

30 Prioridad:

24.06.2010 US 398374 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.03.2013

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48647, US**

72 Inventor/es:

**BAUMANN, ROBERT;
DOMBROSKI, JUERGEN;
KUEHN, HARTMUT;
LAZARUS, ETIENNE;
LOHMÜLLER, GERALD ADOLF;
PERELLO, MARGARITA y
ZHU, YAFEI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 397 623 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

Polvos de polímero redispersables preparados a partir de mezclas de látex basados en estireno y butadieno carboxilados

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones en polvo de polímeros redispersables que se preparan a partir de mezclas de látex de copolímeros de estireno y butadieno carboxilados que tienen diferentes tamaños medios de partículas y diferentes temperaturas de transición vítreas (Tg) para su uso en composiciones de cemento.

Antecedentes de la invención

En aplicaciones para la construcción se preparan argamasas con cemento, arena y un polímero orgánico. Para reducir los costes de transporte, el polímero se puede transportar y añadir en forma seca como un polvo de polímero redispersable. Los polvos de polímeros redispersables se usan como aglutinantes para mejorar la adherencia de formulaciones adhesivas a base de cemento. Los polvos de polímero redispersables deben proporcionar una alta resistencia de unión a ambas superficies a las que se van a unir, tal como tanto a hormigón como a tabloncillos de poliestireno expandido (EPS), los cuales se usan como material de aislamiento en sistemas de aislamiento térmico exterior (ETICS), y para baldosas y materiales para suelo o tabloncillos de pared en adhesivos para baldosas a base de cemento. Otro requisito de rendimiento clave, además de la adherencia en aplicaciones tales como tabloncillos EPS en ETICS, es proporcionar resistencia al impacto al estrés físico. Sin embargo, generalmente una alta resistencia de unión está en conflicto con la elevada flexibilidad requerida para conseguir una buena resistencia al impacto.

Se describen polvos de polímero que tiene una excelente capacidad de redispersión en agua en el documento WO-A-2009/099717. Los polvos descritos comprenden, una forma copolimerizada, uno o más comonómeros de vinilo aromáticos, uno o más comonómeros de 1,3-dieno y de 0,1 a 15%, basado en el peso total de los comonómeros, de uno o más comonómeros seleccionados de ácidos mono y dicarboxílicos o sus sales, en los que al menos el 75% de los grupos de ácidos carboxílicos totales están situados en la superficie de las partículas de polímero en el polvo, y en el que al menos el 75% de los grupos de ácidos carboxílicos situados en la superficie de las partículas del polímero están presentes en forma de sus sales.

En la Publicación de Patente Internacional N° WO 99/32541 de Kuehan et al, y su miembro de familia de patente de Estado Nacional de EE.UU. Patente de EE.UU. N° 6.451.900, describe una mezcla de dos polímeros, en la que el Polímero I es un polímero que forma una película a temperatura ambiente y el Polímero II es insoluble en agua a pH neutro y contiene grupos carboxílicos. El Polímero II actúa como cubierta protectora. Tiene un tamaño de partículas mucho más pequeño (de un factor de aproximadamente 5 a 150) y una Tg más alta. Sin embargo, el Polímero II no contribuye a la película y no se puede considerar como un aglutinante.

Las argamasas formuladas con los polvos de polímero de estireno y butadieno redispersables (SB RDP) de la presente invención presentan tanto una resistencia de unión inesperadamente alta en formulaciones adhesivas a base de cemento, tal como las empleadas con tabloncillos de poliestireno expandido (EPS), que se usan como material de aislamiento en sistemas de aislamiento térmico exterior (ETICS), y en adhesivos de baldosas a base de cemento (CBTA). Por lo tanto, la presente invención resuelve el problema de tener una elevada resistencia de unión y una elevada resistencia al impacto al mismo tiempo en formulaciones adhesivas a base de cemento mediante el uso de un polvo de polímero redispersable de estireno y butadieno carboxilado preparado a partir de una mezcla de diferentes látex o polímeros de SB carboxilados que tienen diferentes temperaturas de transición vítreas (Tg) en relaciones de tamaños de partículas críticas.

Compendio de la invención

La presente invención proporciona un polvo polímero redispersable (RDP) compuesto de mezclas de látex o polímeros de estireno y butadieno carboxilados que tienen diferentes temperaturas de transición vítreas (Tg) en relaciones de tamaño de partículas críticas y en cantidades relativas críticas para su uso en composiciones a base de cemento. El polvo de polímero redispersable en agua de la presente invención imparte tanto una resistencia de unión inesperadamente alta como una alta resistencia al impacto en formulaciones adhesivas a base de cemento.

El RDP comprende una mezcla secada conjuntamente de un polímero (A) de alta Tg formador de una película insoluble en agua, que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) superior a 15°C, preferiblemente al menos 20°C, más preferiblemente al menos 25°C pero inferior o igual a 50°C, y un polímero (B) de baja Tg formador de una película insoluble en agua que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de -30°C a +10°C, preferiblemente de -20°C a 0°C. La relación del promedio o del tamaño medio de partículas del polímero de alta Tg al promedio o tamaño medio de partículas del polímero de baja Tg es críticamente de 1:1 a 5:1, preferiblemente de 1:1 a 3:1, y la cantidad de polímero de alta Tg es críticamente de 20% en peso a 35% en peso, preferiblemente de 25% en peso a

30% en peso, basada en el peso total del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg. El polímero de alta Tg puede tener un tamaño medio de partículas de 50 nm a 500 nm, preferiblemente de 100 nm a 400 nm, más preferiblemente de 150 nm a 300 nm. El polímero de baja Tg puede tener un tamaño medio de partículas de 20 nm a 400 nm, preferiblemente de 50 nm a 300 nm, y más preferiblemente de 100 nm a 200 nm. El polímero de alta Tg que forma una película y el polímero de baja Tg que forma una película pueden comprender cada uno un copolímero de estireno-butadieno o el producto de copolimerización de estireno, butadieno y uno o más de otros monómeros, y pueden tener cada uno un grado de carboxilación de 0,1% en peso a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 % en peso a 7% en peso, más preferiblemente de 1% en peso a 5% en peso, de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico etilénicamente insaturado, sus sales, o sus mezclas, preferiblemente ácido itacónico y/o ácido maleico, y/o ácido fumárico, basado en el peso del polímero formador de película una insoluble en agua. El grado de carboxilación en el polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg puede ser igual o diferente.

El polvo de polímero de SB redispersable en agua pueden incluir uno o más estabilizantes coloidales, preferiblemente un poli(alcohol vinílico) (PVOH), y una sal de ácido graso, tal como oleato sódico. La sal de ácido graso ayuda a reducir la absorción de agua mejorando a su vez la resistencia de unión y la adherencia después de la inmersión en agua, sin afectar de manera adversa a la adherencia a temperatura ambiente, y mejora también la resistencia al impacto.

En un aspecto de la presente invención, el polvo de polímero redispersable se puede producir secando una mezcla acuosa del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg formadores de películas insolubles en agua, y el estabilizante coloidal, y preferiblemente una sal de ácido graso, para obtener el polvo de polímero redispersable en agua. Se puede proporcionar una dispersión acuosa de cada uno de los polímeros formadores de películas insolubles en agua mediante polimerización, y se pueden mezclar el estabilizante coloidal con las dispersiones acuosas del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg después de la polimerización, y luego la dispersión acuosa se puede secada por pulverización para obtener el polvo de polímero redispersable en agua. Los polvos de polímero redispersables en agua proporcionan una alta resistencia de unión a ambas superficies que se van a unir, tales como tanto hormigón como tabloncillos de poliestireno expandido (EPS), que se usan como material de aislamiento en sistemas de aislamiento térmico exterior (ETICS), y para baldosas y materiales de suelos o tabloncillos para paredes en adhesivos para baldosas a base de cemento. Además de proporcionar una excelente adherencia en aplicaciones tales como tabloncillos de EPS en ETICS, los RDP de la presente invención proporcionan resistencia al impacto para el estrés físico.

El otro aspecto de la presente invención, se puede producir una composición de cemento tal como un adhesivo para baldosas a base de cemento, o un adhesivo de ETIC, mezclando los ingredientes del cemento con el polvo de polímero redispersable en agua preparado a partir de los látex de polímero de alta Tg y de polímero de baja Tg secados conjuntamente, para obtener una composición, tal como una argamasa, que presenta una resistencia de unión inesperadamente alta y una elevada resistencia al impacto.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A menos que se indique de otro modo, todas las unidades de temperatura y presión son a temperatura ambiente y presión estándar (STP). Todos los intervalos mencionados están incluidos y son combinables.

Todas las frases entre paréntesis indican cualquiera o ambas de la materia incluida entre paréntesis y su ausencia. Por ejemplo, la frase "(met)acrilato" incluye, de manera alternativa, acrilato y metacrilato.

Según se usa en esta memoria, el término "(met)acrilato" significa acrilato, metacrilato, y sus mezclas y el término "(met)acrílico" usado en esta memoria significa acrílico, metacrílico y sus mezclas.

Según se usa en esta memoria, a menos que se indique de otro modo, la frase "peso molecular" se refiere al peso molecular medio numérico medido de forma convencional.

Según se usa en esta memoria, el término "polímero" se refiere, de manera alternativa, a un polímero preparado de uno o más monómeros diferentes, tal como un copolímero, un terpolímero, un tetrapolímero, un pentapolímero etc., y puede ser cualquiera de un polímero aleatorio, de bloque, de injerto, secuencial o de gradiente.

Según se usa en esta memoria, a menos que se indique de otro modo, se usa la temperatura de transición vítrea medida (Tg). Según se usan en esta memoria, el término "Tg calculada" se refiere a la Tg de un polímero calculada usando la ecuación de Fox (T.G. Fox, *Bull. Am. Physics Soc.*, Volumen 1, Número de expedición 3, página 123 (1956)). Según se usa en esta memoria " la Tg medida" significa una Tg que se mide usando calorimetría de barrido diferencia o DSC (ritmo de calentamiento 10°C por minuto, Tg tomada en el punto medio de la zona de inflexión).

Según se usan en esta memoria, la frase "% en peso" representa el porcentaje en peso.

Según se usan en esta memoria, a menos que se indique de otro modo, la frase “tamaño medio de partículas” se refiere al diámetro de partícula o la dimensión más grande de una partícula en una distribución de partículas de polvo de látex y polímero redispersable, según se determina mediante dispersión de luz láser, de manera que el 50% en peso de las partículas en la distribución son más pequeñas que la partícula y el 50% en peso de las partículas en la distribución son más grandes que la partícula. Para las partículas de la dispersión de látex inicial, el tamaño medio de partículas se midió usando una Nanotracs NPA 150, un producto de Microtracs Inc (York; Pennsylvania) por los procedimientos recomendados por el fabricante mediante dispersión de luz dinámica. El desplazamiento Doppler de la luz dispersada por las partículas que sufre un movimiento Browniano se compara con un haz de referencia establecido por la reflexión de Fresnel del láser en la interfaz camino guía de ondas/medio (detección de heterodino) para generar un espectro de frecuencias, que se transforma posteriormente en un histograma de los diámetros de las partículas mediante la ecuación de Stokes-Einstein. Se registró un tamaño medio de partículas por volumen. Para las partículas redispersadas, se midió la distribución de tamaños de partículas usando un analizador de tamaños de partículas Coulter LS 230, un producto de Beckman Coulter (Brea, California) por los procedimientos recomendados por el fabricante mediante dispersión láser. La luz dispersada procedente de las partículas a través de la dispersión láser o la dispersión diferencial de intensidad de polarización es recogida en función del ángulo, y transformada posteriormente a una distribución de tamaños de partículas.

Los inventores de la presente invención han encontrado que, para polvos de polímeros redispersables, los polvos redispersables basados en una mezcla de diferentes dispersiones acuosas de estireno y butadieno carboxilados que tienen diferentes Tg en relaciones de tamaños de partículas críticas y en cantidades relativas críticas dan lugar a composiciones de cemento que tienen una resistencia de unión inesperadamente alta, una elevada resistencia al impacto y una repelencia al agua mejorada. La combinación de propiedades están significativamente mejoradas comparadas con las mezclas en las que el látex de alta Tg tiene un tamaño de partículas más pequeño que el componente blando o el látex de baja Tg. La combinación de propiedades es también significativamente mejor que el rendimiento de un polvo basado en un único látex. Generalmente, una alta resistencia de unión o alta resistencia de adherencia está a menudo en conflicto con la alta flexibilidad requerida para conseguir una buena resistencia al impacto, pero esto no es el caso con las mezclas empleadas en la presente invención. Los polvos de polímero redispersables a base de estireno/butadieno de la presente invención se pueden usar como un aglutinante en formulaciones de argamasa a base de cemento mezcladas en seco, tales como las argamasas usadas como adhesivos y revestimientos base para ETICS para proporcionar tanto adherencia como resistencia al impacto por estrés físico para tablonos de EPS en ETICS, y alta resistencia de unión al hormigón. Se ha encontrado que se puede conseguir un rendimiento inesperadamente superior cuando el tamaño de partículas del látex de alta Tg es igual o mayor que el tamaño de partículas del látex de baja Tg. Además, se ha encontrado que el incluir una sal de ácido graso, tal como oleato sódico con el RDP a base de SB, ayuda a reducir la absorción de agua mejorando a su vez al resistencia de unión y la adherencia después de la inmersión en agua, sin que afecte de manera adversa a la adherencia a temperatura ambiente y también proporciona resistencia al impacto.

Los polímeros que se pueden emplear en la presente invención son polímeros formadores de películas insolubles en agua que están carboxilados. Polímeros formadores de películas insolubles en agua son un copolímero de estireno-butadieno o un estireno y butadieno copolimerizados con otros monómeros con un bajo grado de carboxilación.

Los copolímeros formadores de películas insolubles en agua se pueden preparar mediante polimerización en emulsión o suspensión acuosas, preferiblemente polimerización en emulsión, de manera convencional, empleando temperaturas de polimerización convencionales, por ejemplo de 40°C a 120°C, preferiblemente 70°C o más o, preferiblemente hasta 105°C, siendo, por ejemplo, las presiones del comonomero de dieno de 10,3 bares o inferior, preferiblemente, 6,9 bares o inferior. La polimerización se puede iniciar usando cantidades convencionales de uno o más compuestos convencionales solubles en agua tal como persulfato sódico, o iniciadores solubles en aceite (monómero), tal como peróxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno, o una combinación de iniciadores redox, usando un agente de reducción tal como sulfitos y bisulfitos. Para controlar el peso molecular, se pueden usar durante la polimerización sustancias reguladoras convencionales o agentes de transferencia de cadena tales como mercaptanos, alcoholes, y alfa-metilestireno dímero, de forma convencional y en cantidades convencionales de 0,01:1 a 5:1,0 % en peso o, preferiblemente hasta 3% en peso, basado en los monómeros que se van a polimerizar. El proceso de polimerización tiene lugar preferiblemente de forma conocida en presencia de cantidades convencionales de uno o más emulsificantes convencionales y/o coloides protectores, tales como, por ejemplo, copolímeros solubles en agua que tienen un peso molecular medio numérico de 2000 o más. Emulsificantes adecuados incluyen emulsificantes aniónicos, catiónicos o no iónicos, por ejemplo tensioactivos aniónicos tales como, por ejemplo, alquil- o alquil-aril-éter-sulfatos de 8 a 10 átomos de carbono, y sus sales, y tensioactivos no iónicos, tales como, por ejemplo, alquil- o alquil-aril-polglicol-éteres. Se pueden incluir coloides protectores adecuados, en lugar de o además de uno o más tensioactivos, por ejemplo, poli(alcoholes vinílicos); polisacáridos en forma soluble en agua, por ejemplo, almidones y compuestos de celulosas; proteínas tales como, por ejemplo, caseína o proteína de soja; sulfonatos de lignina; y copolímeros sintéticos tales como, por ejemplo, ácido poli(met)acrílico, y copolímeros de (met)acrilatos con unidades de comonomeros carboxil-funcionales.

Se pueden añadir antes, durante o después de la polimerización uno o más compuestos básicos en una cantidad de 0,4 moles o más, preferiblemente de 0,5 a 2 moles, más preferiblemente de 0,6 a 1,8 moles de grupos carboxílicos

en el copolímero. De manera alternativa, el compuesto básico se puede añadir en una cantidad tal para ajustar el pH del producto de copolímero acuoso a 8,0 o más, o 9,5 o más, o preferiblemente al menos 10,5, y preferiblemente hasta 12,5. El compuesto básico puede ser un compuesto básico inorgánico, preferiblemente un compuesto básico inorgánico fuerte, tal como un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo, tal como hidróxido sódico o hidróxido potásico.

Los copolímeros comprenden el producto de copolimerización de 20 a 79,9% preferiblemente, 30% o más, por ejemplo de 50% a 70% en peso, de uno o más comonómeros aromáticos de vinilo a) hasta 79,9% preferiblemente 60% o inferior, por ejemplo de 25% a 49% en peso de uno o más comonómeros de 1,3-dieno b) de 0,1 a 10% preferiblemente de 0,5% a 7% o, más preferiblemente de 1% a 5% en peso de comonómero c), y de 0 a 40%, preferiblemente de 0 a 20% o más preferiblemente 10% o menos, en peso de comonómero d) basado en el peso total de los monómeros usados para preparar el copolímero.

Para el polímero de alta Tg formador de una película insoluble en agua, los comonómeros y sus proporciones en peso se escogen de manera que se prepara un copolímero que tenga una temperatura de transición vítrea (Tg) superior a 15°C, preferiblemente al menos 20°C, más preferiblemente al menos 25°C pero inferior o igual a 50°C de manera que no interfiera con la formación de la película. Para el polímero blando o el polímero de baja Tg formador de una película insoluble en agua, los comonómeros y sus proporciones en peso se escogen de manera que se prepare un copolímero que tenga una temperatura de transición vítrea (Tg) de -30°C a +10°C, preferiblemente de 20°C a 0°C.

Comonómeros a) adecuados incluyen, por ejemplo, estireno, alfa-metilestireno, C₁-C₄ alquil-estirenos, tales como o-viniltolueno y terc-butilestireno. Se prefiere estireno. Comonómeros b) adecuados incluyen, por ejemplo, 1,3-butadieno e isopreno, siendo preferido el 1,3-butadieno. Comonómeros c) adecuados incluyen, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos, y/o ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, sus anhídridos, y sus sales, y sus mezclas, particularmente ácido itacónico, y/o ácido maleico y/o ácido fumárico para mejorar la capacidad de dispersión del polvo de copolímero redispersable.

Comonómeros d) opcionales adecuados incluyen, por ejemplo, alquilésteres de ácido (met)acrílico, tales como, por ejemplo, metacrilato de metilo, carboxamidas y carbonitrilos etilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo (met)acrilonitrilo; diésteres de ácido fumárico o ácido maleico; (met)acrilatos de hidroxialquilo; monómeros de ácido de azufre; monómeros de ácidos de fósforo, comonómeros de reticulación, tales como, por ejemplo, divinil-benceno o divinil-adipatos; comonómeros de posreticulación, tales como ácido acrilamidoglicólico (AGA), metacrilatos de alilo o N-metilol-carbamatos de alilo; comonómeros epoxi-funcionales, tales como (met)acrilatos de glicidilo; y comonómeros silicio-funcionales, tales como (met)acrilatos o monómeros de vinilo que contienen alcoxisilano.

Para aumentar la capacidad de redispersión en agua del polvo obtenido durante el secado, se puede añadir antes un compuesto básico, como el descrito anteriormente, para secar sustancialmente la dispersión de copolímero acuosa.

En una realización preferida, para conseguir una buena capacidad de redispersión en agua y un buen control del olor, el 75% o más, preferiblemente el 85% o más, o más preferiblemente el 95% o más del número total de grupos carboxilo en el copolímero están situados en la superficie de las partículas de látex del copolímero en las partículas del polvo. En dichos copolímeros, el 75% o más, preferiblemente el 85% o más, o más preferiblemente el 90% o más, o lo más preferido el 95% o más de los grupos carboxilo de la superficie están presentes en forma de su sal en las partículas de látex del copolímero en el polvo. Un elevado nivel de ácido en la superficie y el suero así como el grado de neutralización proporcionan buena capacidad de redispersión y, de este modo, un buen rendimiento de uso final.

Se puede conseguir un alto porcentaje de grupos carboxílicos situados en la superficie de las partículas de copolímero obtenidas en el secado, usando solamente ácido o ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados como monómero c), mediante la alimentación del monómero en etapas, tal como añadiendo el comonómero c) en una etapa avanzada de las polimerizaciones, o realizando la polimerización a un pH de 3 a 9, preferiblemente de 4 a 8, o preferiblemente de 6 o superior.

El porcentaje de los grupos carboxílicos que están situados en la superficie de las partículas de polímero en el polvo obtenido en el secado, abarca todos los grupos carboxílicos situados en la superficie de las partículas de copolímero, los situados en la fase líquida en copolímeros en solución acuosa ácida de bajo peso molecular o como ácidos carboxílicos libres o sus sales, por ejemplo, ácido cítrico. En el secado de la dispersión acuosa de copolímero, los grupos carboxílicos situados en los copolímeros de la solución en fase líquida se depositan sobre la superficie de las partículas de copolímero.

La suma de la cantidad molar de grupos carboxílicos situados en la superficie de las partículas de copolímero y la cantidad molar de grupos carboxílicos en la fase líquida de la dispersión acuosa se pueden medir separadamente de forma convencional.

5 En realizaciones de la invención, el polímero formador de una película insoluble en agua tiene un grado de carboxilación como el descrito anteriormente para el comonomero c), tal como, por ejemplo, de 0,1% en peso a 10% en peso, preferiblemente de 0,5% en peso a 7% en peso, más preferiblemente de 1% en peso a 5% en peso, de ácido itacónico basado en el peso total de los comonomeros o en el peso del polímero formador de una película insoluble en agua.

10 Según la presente invención, el polímero de alta Tg formador de una película insoluble en agua en la dispersión acuosa o látex que se va a ser secada por pulverización, puede tener un promedio o tamaño medio de partículas de 50 nm a 500 nm, preferiblemente de 100 nm a 400 nm, más preferiblemente de 150 nm a 300 nm. El polímero de baja Tg formador de una película insoluble en agua puede tener un promedio o tamaño medio de partículas de 20 nm a 400 nm, preferiblemente de 50 nm a 300 nm, más preferiblemente de 100 nm a 200 nm. La relación del promedio o tamaño medio de partículas del polímero de alta Tg al promedio o tamaño medio de partículas del polímero de baja Tg es críticamente 1:1 o superior, pero no debe sobrepasar 5:1, y es preferiblemente de 1:1 a 3:1 de manera que se obtenga tanto una resistencia de unión inesperadamente alta como una elevada resistencia al impacto en las formulaciones adhesivas a base de cemento. Además, la cantidad del polímero de alta Tg empleada en la mezcla del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg formadores de una película insoluble en agua es críticamente de 20% en peso a 35% en peso; preferiblemente de 25% en peso a 30% en peso, basado en el peso total del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg, de manera que se obtiene tanto una resistencia de unión inesperadamente alta como una elevada resistencia al impacto en formulaciones adhesivas a base de cemento.

20 Las dispersiones acuosas o el látex, que se refiere genéricamente a una dispersión o emulsión estable de micropartículas de polímero en un medio acuosa, empleados en la presente invención para el polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg y obtenidos mezclando el polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg según la presente invención, pueden tener cada uno generalmente un contenido de sólidos de 30 a 75% en peso, por ejemplo, entre 35% y 65% en peso, preferiblemente entre 40 y 60% en peso.

30 En las realizaciones de la invención, las composiciones en polvo de polímeros redispersables en agua de la presente invención incluyen una mezcla secada conjuntamente de un polímero de alta Tg formador de una película insoluble en agua, un polímero de baja Tg formador de una película insoluble en agua, un estabilizante coloidal para la estabilización coloidal o como ayuda al secado, y aditivos relevantes de aplicación, preferiblemente una sal de ácido graso, tal como oleato sódico, y/o un superplastificante tal como un agente dispersante de copolímero soluble en agua, tal como MELFLUX 2651F, que está basado en la tecnología de policarboxilato modificado y producido por BASF Construction Polymers, Kennesaw GA. Se pueden emplear estabilizantes coloidales convencionales, tales como poli(alcohol vinílico) (PVOH) como un estabilizante coloidal en cantidades convencionales. Poli(alcoholes vinílicos) preferidos para su uso en esta invención son los poli(alcoholes vinílicos) parcialmente hidrolizados. En realizaciones de la invención, la cantidad de PVOH u otros estabilizantes coloidales conocidos para conseguir la estabilidad coloidal puede ser de al menos 1% en peso, por ejemplo de 2% en peso a 30% en peso, preferiblemente de 5% en peso a 20% en peso, basado en el peso de los polímeros formadores de películas insolubles en agua, o en el peso total del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg. En realizaciones de la invención, la sal de ácido graso opcional, tal como oleato sódico se puede emplear en una cantidad que ayude a reducir la absorción de agua mejorando a su vez la resistencia de unión y la adherencia después de la inmersión en agua, sin que afecte de manera adversa a la adherencia a temperatura ambiente, y que mejore también la resistencia al impacto. En realizaciones de la invención, la cantidad de sal de ácido graso, tal como oleato sódico, puede ser de hasta 20% en peso, por ejemplo de 5% en peso a 15% en peso, basado en el peso de los polímeros formadores de películas insolubles en agua, o en el peso total del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg. En realizaciones de la invención, se pueden emplear uno o más agentes reductores de agua convencionales, tales como sulfonatos de lignina, naftaleno-sulfonatos o ésteres de policarboxilato, en cantidades convencionales en combinación con PVOH como un coloide protector o una ayuda al secado por pulverización. Se pueden emplear también agentes hidrófobos convencionales, tales como estearato de zinc, en los mismos niveles de dosificación que el oleato sódico para mejorar adicionalmente la resistencia al agua sin reducir la adherencia a temperatura ambiente como es el caso con los RDS de copolímero de acetato de vinilo-etileno (VAE).

55 Según un método para preparar el polvo de polímero redispersable de la presente invención, se puede producir un polvo de polímero redispersable en agua secando una mezcla acuosa del polímero de alta Tg formador de una película insoluble en agua, el polímero de baja Tg formador de una película insoluble en agua, y un estabilizante coloidal, con o sin una sal de ácido graso tal como oleato sódico, para obtener un polvo de polímero redispersable en agua. En realizaciones preferidas, se mezclan juntas una dispersión acuosa del polímero de alta Tg formador de una película insoluble en agua obtenido mediante polimerización, y una dispersión acuosa del polímero de baja Tg formador de una película insoluble en agua obtenido mediante polimerización, para obtener una dispersión de los dos polímeros, y luego la dispersión resultante se mezcla con el estabilizante coloidal para obtener una dispersión acuosa sustancialmente homogénea la cual luego se seca por pulverización para obtener el polvo de polímero redispersable en agua de la presente invención. En realizaciones de la invención, el estabilizante coloidal y los otros componentes se pueden mezclar con la dispersión de polímero de alta Tg y la dispersión de polímero de baja Tg antes de reunir o mezclar las dos dispersiones. En otras realizaciones, el estabilizante coloidal y los otros componentes se pueden mezclar después de reunir la dispersión de polímero de alta Tg y la dispersión de polímero

- de baja Tg para obtener una dispersión acuosa sustancialmente homogénea. En un ejemplo, se puede ajustar la viscosidad de la alimentación que va a ser secada por pulverización mediante el contenido de sólidos de manera que se obtenga un valor inferior a 1000 mPas (viscosidad de Brookfield a 20 revoluciones y 23°C), preferiblemente inferior a 250 mPas. El contenido de sólidos de la dispersión que se va a secar por pulverización puede ser generalmente de 25% a 75% en peso, por ejemplo de 35% en peso a 65 % en peso, preferiblemente de 40% en peso a 60% en peso, basado en el peso total de la dispersión. Para preparar los polvos de polímero redispersables en agua, se secan las dispersiones acuosas, preferiblemente mediante secado por pulverización. El secado por pulverización se puede realizar en plantas de secado por pulverización usuales, siendo realizada la atomización por medio de boquillas de un único fluido, de dos fluidos o de múltiples fluidos o un atomizador de disco rotatorio. En general, se pueden emplear como el gas de secado aire, nitrógeno o aire enriquecido con nitrógeno, no excediendo generalmente la temperatura de entrada del gas de secado los 200°C, preferiblemente de 110°C a 180°C, más preferiblemente de 130°C a 170°C. La temperatura de salida puede ser generalmente de 45°C a 120°C, preferiblemente de 60°C a 90°C, dependiendo de la planta, de la Tg de cada resina y del grado de secado deseado.
- Además del estabilizante coloidal, se pueden añadir aditivos o componentes opcionales convencionales en cantidades convencionales antes de secar la dispersión acuosa, tales como un agente antiformador de espuma en una cantidad de hasta 1,5% en peso de antiespumante, basado en el peso de las partículas de polímero. Otros aditivos que se pueden emplear, en cantidades convencionales, incluyen una o más sales, tales como CaCl₂, y MgCl₂, emulsificantes o tensioactivos, monosacáridos, disacáridos y agentes anti formación de torta (agentes antiobturación) tales como caolín, carbonatos cálcicos o silicatos. La cantidad de agente anti formación de torta, u otras cargas inorgánicas puede ser generalmente de hasta 40 % en peso, basado en el peso del polvo de polímero redispersable en agua (RDP). En realizaciones de la invención, se pueden emplear superplastificantes convencionales en una cantidad de al menos 0,01% en peso, preferiblemente de 5% en peso a 25% en peso, basado en el peso del polvo de polímero redispersable en agua (RDP).
- El tamaño X50 de la distribución de tamaños de partículas del polvo redispersable depende de las condiciones de secado y del equipo de secado. X50 representa el diámetro medio en micrómetros, lo que significa que el 50% en peso de las partículas son más pequeñas que este diámetro. El polvo de polímero redispersable en agua producido tiene preferiblemente un diámetro de tamaño de partículas X50 de 5 a 300 micrómetros, preferiblemente de 20 a 200 micrómetros, y más preferiblemente de 50 a 100 micrómetros. La distribución de tamaños de partículas del polvo se puede medir mediante difracción láser usando un analizador de tamaños de partículas "Sympatec Helos" en un intervalo de medida de 1,8 a 350 µm y dispersando el polvo mediante aire comprimido.
- El peso de las partículas de polímero en el polvo, por ejemplo, el peso de los copolímeros de alta Tg y baja Tg carboxilados de comonomero aromático de vinilo y comonomero de 1,3-dieno descritos en esta memoria en el polvo, pueden ser preferiblemente de 40% en peso a 95% en peso, más preferiblemente de 65% en peso a 87% en peso, del peso total del polvo de polímero redispersable en agua.
- Los polvos de polímero redispersables en agua de la presente invención tienen una gran variedad de usos. En realizaciones de la invención, los polvos de polímero redispersables de estireno-butadieno carboxilados de la presente invención se pueden emplear en mezclas con uno o más polvos de polímeros redispersable acrílicos (RDP), RDP de VAE, RDP de VAE/VeoVA RDP, RDP a base de compuestos epoxi, RDP basados en una dispersión de poliolefina, y sus mezclas. Los polvos de la presente invención se pueden emplear como aditivos funcionales en una amplia variedad de composiciones tales como materiales de construcción, composiciones para el cuidado personal, composiciones farmacéuticas, y composiciones agrícolas, en aplicaciones o medioambientes con alta concentración de sal, tales como cementación de pozos de aceite de alta mar, perforaciones y cementaciones de aceite y gas, y en agua dura. Usos adicionales de los polvos son usos en aplicaciones de manipulación de residuos, tales como composiciones para cubiertas sintéticas para pilas de materiales a granel, tales residuos, contención de de lodos de carbón, suelo, control de erosión de suelos, que minimizan la infiltración de agua, el polvo fugitivo molesto, el olor y la afinidad a los pájaros. Los polvos se pueden usar en cubiertas para vertederos alternativas que puedan ser pulverizables, usar en materiales reciclados económicos ampliamente disponibles y respetuosos con el medio ambiente, que tengan buena adherencia a plásticos y residuos de vidrio, y se puedan conformar/endurecer en un corto periodo de tiempo, y en mezclas mejoradoras de la adherencia. Los polvos se pueden emplear también en la producción de espumas, tales como espumas de poliuretano.
- En realizaciones preferidas, el polvo de polímero redispersable en agua se puede usar como un aditivo en composiciones de estabilización que pueden incluir además un aglutinante hidráulico inorgánico. Ejemplos de aglutinantes inorgánicos incluyen cementos tales como cemento Portland, cemento de alúmina, cemento pozolánico, cemento de escoria, cemento de magnesia y cemento de fosfato; hemihidrato de yeso y vidrio de agua. Son usos ilustrativos de la composición de polímero de la presente invención en adhesivos para azulejos, adhesivos de construcción, acabados, argamasas para juntas, escayolas, composiciones para allanado, composiciones de carga, tales como composiciones de carga para suelos (por ejemplo, compuestos de materiales de suelo de autonivelado), juntas de reparación de hormigón, argamasas para juntas, compuestos de juntas de cinta, hormigón, aplicaciones para membranas de protección frente al agua, aplicaciones para membranas de aislamiento de grietas, y aditivos para el tratamiento de materiales cerámicos. En particular, el uso del polvo de polímero redispersable en agua

descrito en esta memoria en una composición de fraguado, por ejemplo, en adhesivos para azulejos a base de cemento o en sistemas de materiales compuestos para aislamiento térmico exterior, da lugar a composiciones con alta resistencia de adherencia inicial, alta resistencia de adherencia después de la inmersión en agua (resistencia al agua), y alta resistencia de adherencia después de dejar un cierto "tiempo de apertura" antes de la aplicación final de la composición de fraguado hidratada. En realizaciones de la invención, el polvo de polímero redispersable en agua se puede emplear como un aglutinante para colada en barbotina, de, por ejemplo, materiales en bruto tales como sílice, alúmina, óxidos de metales alcalinos y óxidos de metales alcalinotérreos.

Un uso preferido del polvo de polímero redispersable en agua es en composiciones de hormigón u otras composiciones que presentan un alto valor de pH, por ejemplo, un pH de al menos 11, por ejemplo, de 11,5 a 13,5. Los polvos de polímero redispersables de la presente invención se pueden emplear en adhesivos para azulejos, tales como adhesivos para azulejos a base de cemento. Los adhesivos para azulejos a base de cemento pueden comprender generalmente de 5 a 50 partes en peso de cemento, preferiblemente cemento Portland, como el aglutinante hidráulico; de 40 a 70 partes en peso de arena de cuarzo, preferiblemente que tenga un tamaño de partículas de 0,1 mm a 0,5 mm, como la carga principal, y de 0,1% a 10% en peso, preferiblemente de 1% a 6% en peso (basado en el peso en seco del adhesivo para azulejos) del polvo de polímero redispersable según la presente invención. Componentes opcionales adicionales incluyen uno o más éteres de celulosa (preferiblemente en una cantidad total de 0,05% a 1% en peso, más preferiblemente de 0,2% a 0,5% en peso, basado en el peso en seco del adhesivo para azulejos) para controlar la reología, la retención de agua, la resistencia al deslizamiento y la manejabilidad mejorada; polvos de cuarzo o piedra caliza que tengan un tamaño de partículas de 30 μm a 60 μm como co-carga fina para mejorar la consistencia y la manejabilidad; y celulosa o fibras minerales para mejorar la resistencia al deslizamiento.

En realizaciones preferidas, el polvo de polímero redispersable en agua se puede usar en sistemas de aislamiento térmico exterior ETICS, particularmente como un adhesivo sobre la capa del tablón que aísla térmicamente para reducir la absorción de agua y mejorar la resistencia al impacto del sistema de aislamiento térmico exterior. Otro uso de los polvos de polímero redispersables en agua es en compuestos de materiales de suelo de autonivelado SLFC. Los polvos de pueden añadir para mejorar la adherencia al sustrato, la flexibilidad, la resistencia a la abrasión y las propiedades de envejecimiento. El SLFC y los adhesivos de ETICS pueden generalmente incluir los mismos componentes tales como cemento Portland, arena de cuarzo, y carga de piedra caliza, y modificante de reología, en las mismas cantidades que las empleadas en los CBTA.

Además, el polvo de polímero redispersable en agua según la presente invención se puede usar en productos de papel, productos de cartón, refuerzos de alfombras, pinturas o recubrimientos o en aglutinantes para recubrimientos de madera, papel, o textiles o composiciones para impregnado, preferiblemente en ausencia de una cantidad sustancial de un agente aglutinante hidráulico inorgánico, más preferiblemente en ausencia de cualquier cantidad de agente aglutinante hidráulico inorgánico. Por ejemplo, el polvo de polímero redispersable en agua se puede usar como el único aglutinante en composiciones de recubrimientos y adhesivos.

Los siguientes ejemplos se proporcionan sólo para fines ilustrativos y no se pretende que limiten el alcance de las reivindicaciones que siguen. A menos que se indique de otro modo, todas las partes y porcentajes están en peso, todas las temperaturas están en $^{\circ}\text{C}$, y todas las presiones están en bares o son atmosféricas a menos que se indique lo contrario.

50 Ejemplo 1

Se produjo un polvo de polímero redispersable mezclando: a) un látex de estireno y butadieno (SB) carboxilado formador de una película insoluble en agua de alta Tg que tiene un contenido de comonomeros de 73,0 partes de estireno, 24,0 partes de butadieno y 3,0 partes de ácido itacónico (una carboxilación de 3,0% en peso de ácido itacónico, basado en el peso total de los comonomeros, y un porcentaje de ácido total encontrado en la superficie y en el suero de 95%), con un tamaño medio de partículas de 168 nm, y una Tg de $+32^{\circ}\text{C}$, b) un látex de estireno y butadieno (SB) carboxilado formador de una película insoluble en agua de baja Tg que tiene un contenido de comonomeros de 53,7 partes de estireno, 43,3 partes de butadieno y 3,0 partes de ácido itacónico (una carboxilación de 3,0% en peso de ácido itacónico, basado en el peso total de los comonomeros, y un porcentaje de ácido total encontrado en la superficie y en el suero de 97%), con un tamaño medio de partículas de 168 nm, y una Tg de -12°C , y c) 10% en peso de MOWIOL 4-88, basado en el peso total del polímero de látex de alta Tg y el polímero de látex de baja Tg. Las cantidades de los látex empleados son tales que proporcionan una mezcla de látex con una relación en peso del polímero de alta Tg al polímero de baja Tg de 30:70, o la cantidad del polímero del alta Tg es 30% en peso, basado en el peso total del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg. La temperatura de transición vítrea Tg se determinó usando el principio de medida de la Calorimetría de Barrido Diferencial a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la determinación del punto medio según la norma DIN 53765 y usando un equipo Mettler Toledo DSC 822. El tamaño de partículas se midió usando un equipo Nanotracs 150. El principio de medida se basa en la dispersión de la luz dinámica que incorpora un método de referencia controlado para el análisis avanzado del espectro del polvo de los desplazamientos Doppler bajo movimiento Browniano. El MOWIOL 4-88 es un poli(alcohol vinílico) PVOH parcialmente hidrolizado en forma granular, y se encuentra disponible de Kuraray Europe GmbH, División PVA/PVB

D-65926 Frankfurt am Main, Alemania. El MOWIOL 4-88 tiene una viscosidad DIN 53015 de $4 \pm 0,5$ mPa.s (solución acuosa al 4% a 20°C), un grado de hidrólisis (saponificación) de $87,7 \pm 1,0$ % en moles, un valor de éster DIN 53401 de 140 ± 10 mg de KOH/g, un contenido de acetilo residual de $10,8 \pm 0,8$ % en peso, y un contenido de cenizas máximo de 0,5% (calculado como Na_2O). La mezcla tiene un contenido total de sólidos de 38% en peso, basado en el peso total de la mezcla. Todos los látex se neutralizaron antes del secado por pulverización a un pH de 11.

Esta mezcla fue bombeada a un atomizador de boquillas para dos fluidos equipado en un secador de pulverización Mobile Minor. La presión del aire a las boquillas se fijó en 2 bares con un flujo de 50% que es equivalente a 8 kg/h de flujo de aire. El secado por pulverización se realizó en un ambiente de aire con una temperatura de entrada fijada a 140°C, y la temperatura de salida se fijó a $50^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ajustando el ritmo de alimentación de la mezcla. Simultáneamente, se añadió polvo de caolín (KaMin HG 90) en la cámara para el secado por pulverización como un agente antiformación de torta, estando la cantidad controlada para ser 13% en peso de los polvos secos.

El polvo de polímero redispersable obtenido mediante el secado por pulverización tenía un tamaño medio de partículas entre 10 a 20 μm . El polvo secado por pulverización es fácilmente dispersable en agua. El tamaño de partículas predominante de la redispersión se determina mediante la distribución de tamaños de partículas del látex de SB original.

Ejemplo 2

Se produjo un polvo de polímero redispersable como en el Ejemplo 1 excepto que en el Ejemplo 2 el polvo de polímero redispersable se puede producir usando a) un látex de estireno y butadieno (SB) carboxilado formador de una película insoluble en agua de alta Tg que tiene un contenido de comonómeros de 74,0 partes de estireno, 23,0 partes de butadieno y 3,0 partes de ácido itacónico (una carboxilación de 3,0% en peso de ácido itacónico, basado en el peso total de los comonómeros, y un porcentaje de ácido total encontrado en la superficie y en el suero de 97%), con un tamaño medio de partículas de 243 nm, y una Tg de $+34^\circ\text{C}$, b) un látex de estireno y butadieno (SB) carboxilado formador de una película insoluble en agua de baja Tg que tiene un contenido de comonómeros de 53,7 partes de estireno, 43,3 partes de butadieno y 3,0 partes de ácido itacónico (una carboxilación de 3,0% en peso de ácido itacónico, basado en el peso total de los comonómeros, y un porcentaje de ácido total encontrado en la superficie y en el suero de 97%), con un tamaño medio de partículas de 178 nm, y una Tg de -12°C y c) una relación en peso del polímero de alta Tg al polímero de baja Tg de 25:75, o la cantidad del polímero de alta Tg es 25% en peso, basado en el peso total del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg.

Ejemplo 3

Se produjo un polvo de polímero redispersable como en el Ejemplo 2, excepto que en el Ejemplo 3 el polvo de polímero redispersable se puede producir usando una relación en peso del polímero de alta Tg al polímero de baja Tg de 30:70, o la cantidad del polímero de alta Tg es 30% en peso, basado en el peso total del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg.

Ejemplo 4

Se produjo un polvo de polímero redispersable como en el Ejemplo 2, excepto que en el Ejemplo 4 el polvo de polímero redispersable se puede producir usando una relación en peso del polímero de alta Tg al polímero de baja Tg de 35:65, o la cantidad del polímero de alta Tg es 35% en peso, basado en el peso total del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg.

Ejemplo Comparativo A

Se produjo un polvo de polímero redispersable como en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo Comparativo A el polvo de polímero redispersable se puede producir usando a) un látex de estireno y butadieno (SB) carboxilado formador de una película insoluble en agua de alta Tg que tiene un contenido de comonómeros de 69,4 partes de estireno, 27,6 partes de butadieno y 3,0 partes de ácido itacónico (una carboxilación de 3,0% en peso de ácido itacónico, basado en el peso total de los comonómeros, y un porcentaje de ácido total encontrado en la superficie y en el suero de 94%), con un tamaño medio de partículas de 71 nm, y una Tg de $+28^\circ\text{C}$, y b) una relación en peso del polímero de alta Tg al polímero de baja Tg de 40:60, o la cantidad del polímero de alta Tg es 40% en peso, basado en el peso total del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg.

Ejemplo Comparativo B

Se produjo un polvo de polímero redispersable como en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo Comparativo B el polvo de polímero redispersable se puede producir usando una relación en peso del polímero de alta Tg al polímero de baja Tg de 40:60, o la cantidad del polímero de alta Tg es 40% en peso basado en el peso total del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg.

Ejemplo Comparativo C

5 Se produjo un polvo de polímero redispersable como en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo Comparativo C el polvo de polímero redispersable se puede producir sin el polímero de alta Tg, o una relación en peso del polímero de alta Tg al polímero de baja Tg de 0:100.

Ejemplo Comparativo D

10 Se produjo un polvo de polímero redispersable como en el Ejemplo 1, excepto que en el Ejemplo Comparativo D el polvo de polímero redispersable se puede producir usando un látex de estireno y butadieno (SB) carboxilado formador de una película insoluble en agua de alta Tg que tiene un contenido de comonómeros de 69,4 partes de estireno, 27,6 partes de butadieno y 3,0 partes de ácido itacónico (una carboxilación de 3,0% en peso de ácido itacónico, basado en el peso total de los comonómeros, y un porcentaje de ácido total encontrado en la superficie y en el suero de 94%), con un tamaño medio de partículas de 71 nm, y una Tg de +28°C.

Ejemplo 5

20 Los componentes y sus cantidades relativas (% en peso o partes en peso) que se pueden usar para preparar composiciones de argamasa a base de cemento usando las composiciones de polvo redispersable de los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 y los Ejemplos Comparativos A, B, C y D se muestran en la Tabla 1 siguiente. Las diferentes composiciones de argamasa a base de cemento se pueden preparar mezclando en seco los componentes sólidos indicados en la Tabla 1, y luego añadiendo agua.

25 TABLA 1: Formulaciones de argamasa a base de cemento

INGREDIENTE EN BRUTO	FÓRMULA, % EN PESO
Cemento Portland tipo 1 42.5	28,00
Arena de cuarzo de 0,1 a 0,3 mm	61,88
Carga de piedra caliza de malla 200	8,00
Polvo de polímero redispersable (RDP) para cada Ejemplo o Ejemplo Comparativo	2,00
Modificador de reología de éter de celulosa METHOCEL 254 (Dow Chemical Co.) Viscosidad típica (Brookfield RVT, 20 rpm, 20°C, 2% en agua) [0056] de 3200	0,12
Mezcla seca total, % en peso	100,00
Agua	19,00

30 En las Tablas 2 y 3 se muestran diversas propiedades de las composiciones de argamasa a base de cemento y sus rendimientos en dos series de ensayo de ETICS, como una función de las mezclas del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg empleadas en los polvos de polímero redispersables.

Métodos de ensayo

35 Preparación de la mezcla seca: Se pesaron el cemento, la arena, el polímero y el espesante y se colocaron en una bolsa de plástico, la cual luego se mezcló manualmente durante 2 minutos y se acondicionó durante 24 horas.

40 Adherencia: Se midió la adherencia al poliestireno similar a ÖNORM 6121 después de dejar envejecer 14 días a temperatura ambiente. Las muestras de ensayo se prepararon aplicando la argamasa a base cemento con un espesor de 5 mm sobre un tablón de poliestireno extruido (5 cm de espesor) en cuadrados de un tamaño de 50 mm x 50 mm. La aplicación funciona mejor cuando se usa un patrón plástico apropiado. La argamasa se dejó curar durante 14 días en un ambiente normal (humedad relativa 50 ± 5% y una temperatura de 23 ± 2°C). Después del curado de la argamasa, se pegaron sujeciones metálicas (50 mm x 50 mm x 50 mm) sobre los parches de argamasa con ayuda de un adhesivo epoxídico. Se determinó la resistencia de la adherencia mediante un dispositivo de ensayo de resistencia a la tracción. La máquina de ensayo será capaz de aplicar la carga a la sujeción de metal a una velocidad de 250 ± 50 N/s mediante una fijación adecuada que no ejerza ninguna fuerza de doblado.

45 Resistencia al impacto: El índice de resistencia al impacto se determinó según ETAG004 sobre el tablón de poliestireno revestido con una argamasa de ETICS reforzada con tapetes de vidrio. Las grietas observadas en los paneles se evaluaron visualmente después del ensayo con 3 julios. Cuando no se produjeron grietas se dio una valoración de “++” mientras que los paneles muy dañados fueron valorados como “- -”. El impacto con un cuerpo duros (3 J) se puede hacer o bien con una bola de acero (500 g) que cae desde una altura de 61 cm o con un péndulo oscilante en el material compuesto de poliestireno/argamasa se fija verticalmente en una plataforma.

50

En la Tabla 2 se muestran diversas propiedades de las composiciones de argamasa a base de cemento usando los RDP del Ejemplo 1 y de los Ejemplos Comparativos A, B, C y D y sus rendimientos en una primera serie de ensayos de ETICS, como una función de las mezclas del polímero de alta Tg y del polímero de baja Tg empleadas en los polvos de polímero redispersables.

5 Tabla 2: rendimiento de la argamasa en ETICS para polvos de polímero redispersables con mezclas de látex de estireno-butadieno

Propiedades del látex de estireno-butadieno y rendimiento en ETICS	POLVO DE POLÍMERO REDISPERSABLE				
	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo A	Ejemplo Comparativo B	Ejemplo comparativo C	Ejemplo Comparativo D
Tg del látex de alta Tg, °C	+32	+28	+32	NINGUNA	+28
Tg del látex de baja Tg, °C	-12	-12	-12	-12	-12
Tamaño medio de partículas, látex de alta Tg, nm	168	71	168	NINGUNO	71
Tamaño medio de partículas, látex de baja Tg, nm	168	168	168	168	168
Relación de tamaños medios de partículas (látex del alta Tg:látex de baja Tg)	1,00	0,423	1,00	No Aplicable	0,423
Relación en peso de látex de alta Tg: látex de baja Tg	30:70	40:60	40:60	0:100	30:70
Adherencia al poliestireno, N/mm ²	0,18	0,17	0,17	0,16	0,16
Resistencia al impacto	++	--	-	--	+

10 La tabla 2 compara el rendimiento en formulaciones de ETICS de los polvos redispersables de un látex blando (Ejemplo Comparativo C), el mismo látex blando mezclado con 30% y 40% de látex de alta Tg de pequeño tamaño de partículas (Ejemplos Comparativos D y A, respectivamente) y el mismo látex blando mezclado con 30% y 40% de un látex de alta Tg con elevado tamaño de partículas (Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo B, respectivamente). Todos los tres látex empleados fueron polimerizados con 3 partes de ácido itacónico y sus porcentajes de ácido total encontrados en la superficie y en el suero fueron de 94% o superior. Sorprendentemente, se encontró que el polvo del Ejemplo 1 preparado a partir de la mezcla basada en 70% de látex blando (168 nm, Tg -12°C) y 30% del látex de alta Tg con alto tamaño de partículas (168 nm; Tg +32°C) con la mayor relación de tamaños de partículas de alta Tg a baja Tg de 1:1 proporcionó la mayor resistencia de adherencia (0,18 N/mm²) al poliestireno combinado con la mejor resistencia al impacto. Como se muestra en la tabla 2, se emplea el mismo látex de baja Tg en el Ejemplo 1 y en cada uno de los Ejemplos Comparativos A, B, C y D, pero las propiedades obtenidas con el RDP del Ejemplo 1 son inesperadamente mejores que las obtenidas con : 1) el RDP de sólo látex blando del Ejemplo Comparativo C, 2) el RDP del Ejemplo Comparativo B que contiene una mezcla del mismo látex blando con una mayor fracción de látex de alta Tg, 3) el RDP del Ejemplo Comparativo D con un látex de bajo tamaño de partículas y alta Tg, y 4) el RDP del Ejemplo Comparativo A con una mayor fracción de látex con bajo tamaño de partículas y alta Tg. Como se muestra en la tabla 2, el mejor rendimiento se consiguió con los RDP que contienen mezclas con 30% de látex de alta Tg, y al aumentar la relación de la mezcla del látex de alta Tg se redujo la resistencia al impacto como se muestra en el Ejemplo 1 frente al Ejemplo Comparativo B, y también para el Ejemplo Comparativo D frente al Ejemplo Comparativo A.

30 En la Tabla 3 se muestran diversas propiedades de las composiciones de argamasa a base de cemento usando los RDP de los Ejemplo 1, 2, 3 y 4 y sus rendimientos en una segunda serie de ensayos de ETICS, como una función de las mezclas del polímero de alta Tg y del polímero de baja Tg empleadas en los polvos de polímero redispersables.

Tabla 3: rendimiento de la argamasa en ETICS para polvos de polímero redispersables con mezclas de látex de estireno-butadieno

Propiedades del látex de estireno-butadieno y rendimiento en ETICS	POLVO DE POLÍMERO REDISPERSABLE			
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Tg del látex de alta Tg, °C	+32	+34	+34	+34
Tg del látex de baja Tg, °C	-12	-12	-12	-12
Tamaño medio de partículas, látex de alta Tg, nm	168	243	243	243
Tamaño medio de partículas, látex de baja Tg, nm	168	178	178	178
Relación de tamaños medios de partículas (látex de alta Tg:látex de baja Tg)	1,00	1,37	1,37	1,37
Relación en peso de látex de alta Tg: látex de baja Tg	30:70	25:75	30:70	35:65
Adherencia al poliestireno, N/mm ²	0,11	0,10	0,11	0,09
Resistencia al impacto	+	++	+	+

5 La tabla 4 compara el rendimiento de los polvos de polímero redispersables de la presente invención basados en mezclas en las que el látex de alta Tg empleado (Tg 34/234 nm) tiene incluso un tamaño de partículas más alto que el del látex de baja Tg (Tg -12°C/178 nm) en las que la relación de tamaños de partículas es de 1,37 en los Ejemplos 2, 3 y 4, con un polvo de polímero redispersable del Ejemplo 1 basado en la mezcla de látex con una relación de tamaños de partículas de 1,00. Las buenas adherencia y resistencia al impacto conseguidas con el polvo de polímero redispersable del Ejemplo 1 se confirmaron en esta serie de ensayos de ETICS. Aumentando adicionalmente el tamaño de partículas del látex de alta Tg como en los Ejemplos 2 a 4, se mantuvo la buena adherencia a su vez que se observó una mejora adicional para la resistencia al impacto para una relación de mezcla dura:blanda (látex de alta Tg a látex de baja Tg) de 25:75. El aumento del componente duro o el látex de alta Tg por encima del 30% condujo a una disminución de la resistencia de adherencia y/o resistencia al impacto comparado con los resultados obtenidos con una relación de 25:75, sin embargo, los resultados fueron todavía excelentes. Los datos de resistencia de unión en la tabla 3 son significativamente inferiores comparados con los de la tabla 2. Esto es debido a una diferencia en la calidad de los tablonetes de poliestireno usados para las dos series de ensayo. El tipo de tablón no se cambió dentro de una serie de ensayos. Sin embargo, en la tabla 3 el tablón de poliestireno (PS) tenía una calidad inferior dando lugar a unos valores de adherencia inferiores. El fallo de cohesión se observó sólo dentro del tablón de poliestireno PS.

10

15

20

REIVINDICACIONES

1.- Un polvo de polímero redispersable en agua (RDP) que comprende una mezcla secada conjuntamente de:

5 A) un polímero de alta Tg formador de una película insoluble en agua, comprendiendo dicho polímero formador de una película un copolímero de estireno-butadieno o el producto de copolimerización de estireno, butadieno y uno o más de otros monómeros y que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) mayor que 15°C, un tamaño medio de partículas de 50 nm a 500 nm, y un grado de carboxilación de 0,1% en peso a 10% en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico etilénicamente insaturado, sus sales, o sus mezclas, basado en el peso del polímero de alta Tg formador de una película insoluble en agua, y

10 B) un polímero de baja Tg formador de una película insoluble en agua, comprendiendo dicho polímero formador de película un copolímero de estireno-butadieno o el producto de copolimerización de estireno, butadieno y uno o más de otros monómeros y que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de -30°C a 10°C, un tamaño medio de partículas de 20 nm a 400 nm, y un grado de carboxilación de 0,1% en peso a 10% en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico etilénicamente insaturado, sus sales, o sus mezclas, basado en el peso del polímero de baja Tg formador de una película insoluble en agua,

20 en el que la relación de tamaños medios de partículas del polímero de alta Tg al polímero de baja Tg es de 1:1 a 5:1 y la cantidad de polímero de alta Tg es de 20% en peso a 35% en peso, basado en el peso total del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg.

25 2.- Un polvo de polímero redispersable en agua según la reivindicación 1, en el que el polímero de alta Tg tiene un tamaño medio de partículas de 100 nm a 400 nm, un grado de carboxilación de 0,5% en peso a 7% en peso y una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 20°C, y el polímero de baja Tg tiene un tamaño medio de partículas de 50 nm a 300 nm, un grado de carboxilación de 0,5% en peso a 7% en peso y una temperatura de transición vítrea (Tg) de -20°C a 0°C, en la que la relación de tamaños medios de partículas del polímero de alta Tg al polímero de baja Tg es de 1:1 a 3:1.

30 3.- Un polvo de polímero redispersable en agua según la reivindicación 1, en el que el polímero de alta Tg tiene un tamaño medio de partículas de 150 nm a 300 nm, un grado de carboxilación de 1% en peso a 5% en peso y una temperatura de transición vítrea (Tg) de 25°C a 50°C, y el polímero de baja Tg tiene un tamaño medio de partículas de 100 nm a 200 nm, un grado de carboxilación de 1% en peso a 5% en peso y una temperatura de transición vítrea (Tg) de -20°C a 0°C, en la que la relación de tamaños medios de partículas del polímero de alta Tg al polímero de baja Tg es de 1:1 a 3:1, la cantidad del polímero de alta Tg es de 25% en peso a 30% en peso, basado en el peso total del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg, y cada polímero de alta Tg y polímero de baja Tg es un copolímero que comprende los monómeros de estireno, butadieno y ácido itacónico.

40 4.- Un polvo de polímero redispersable en agua según la reivindicación 1, que comprende además un estabilizante coloidal en una cantidad de la menos 1% en peso a hasta 30% en peso, basado en el peso de los polímeros formadores de películas insolubles en agua, y una sal de ácido graso en una cantidad de al menos 1% en peso basado en el peso de los polímeros formadores de películas insolubles en agua.

45 5.- Un polvo de polímero redispersable en agua según la reivindicación 4, en el que el estabilizante coloidal comprende un poli(alcohol vinílico) en una cantidad de 5% en peso a 20% en peso, basado en el peso de los polímeros formadores de películas insolubles en agua, la sal de ácido graso comprende oleato sódico en una cantidad de 5% en peso a 15% en peso, basada en el peso de los polímeros formadores de películas insolubles en agua, al menos el 75% del número total de grupos carboxílicos presentes en cada uno de los polímeros está situado en la superficie de las partículas de polvo de copolímero, y al menos el 75% de los grupos carboxílicos situados en la superficie de las partículas del polvo de copolímero están presentes en forma de sus sales.

50 6.- Un método para producir un polvo de polímero redispersable en agua que comprende secar una mezcla acuosa de:

55 a) un polímero de alta Tg formador de una película insoluble en agua, comprendiendo dicho polímero formador de película un copolímero de estireno-butadieno o el producto de copolimerización de estireno, butadieno y uno o más de otros monómeros y que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) mayor que 15°C, un tamaño medio de partículas de 50 nm a 500 nm, y un grado de carboxilación de 0,1% en peso a 10% en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico etilénicamente insaturado, sus sales, o sus mezclas, basado en el peso del polímero de alta Tg formador de una película insoluble en agua, y

60 b) un polímero de baja Tg formador de una película insoluble en agua, comprendiendo dicho polímero formador de película un copolímero de estireno-butadieno o el producto de copolimerización de estireno, butadieno y uno o más de otros monómeros y que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de -30°C a 10°C, un tamaño medio de partículas de 20 nm a 400 nm, y un grado de carboxilación de 0,1% en peso a

65

10% en peso de al menos un ácido mono y/o dicarboxílico etilénicamente insaturado, sus sales, o sus mezclas, basado en el peso del polímero de baja Tg formador de una película insoluble en agua, y

c) un estabilizante coloidal,

5 en el que la relación de tamaños medios de partículas del polímero de alta Tg al polímero de baja Tg es de 1:1 a 5:1 y la cantidad de polímero de alta Tg es de 20% en peso a 35% en peso, basado en el peso total del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg.

10 7.- Un método para producir un polvo de polímero redispersable en agua según la reivindicación 6, en el que el polímero de alta Tg tiene un tamaño medio de partículas de 100 nm a 400 nm, un grado de carboxilación de 0,5% en peso a 7% en peso, y una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 20°C, y el polímero de baja Tg tiene un tamaño medio de partículas de 50 nm a 300 nm, un grado de carboxilación de 0,5% en peso a 7% en peso, y una temperatura de transición vítrea (Tg) de -20°C a 0°C, en el que la relación de tamaños medios de partículas del polímero de alta Tg al polímero de baja Tg es de 1:1 a 3:1.

15 8.- Un método para producir un polvo de polímero redispersable en agua según la reivindicación 6, en el que el polímero de alta Tg tiene un tamaño medio de partículas de 150 nm a 300nm, un grado de carboxilación de 1% en peso a 5% en peso, y una temperatura de transición vítrea (Tg) de 25°C a 50°C, el polímero de baja Tg tiene un tamaño medio de partículas de 100 nm a 200nm, un grado de carboxilación de 1% en peso a 5% en peso, y una temperatura de transición vítrea (Tg) de -20°C a 0°C, en el que la relación de tamaños medios de partículas del polímero de alta Tg al polímero de baja Tg es de 1:1 a 3:1, la cantidad de polímero de alta Tg es de 25% en peso a 30% en peso, basada en el peso total del polímero de alta Tg y el polímero de baja Tg, cada polímero de alta Tg y polímero de baja Tg es un copolímero que comprende los monómeros de estireno, butadieno, y ácido itacónico, el estabilizante coloidal comprende poli(alcohol vinílico), y la mezcla acuosa incluye además una sal de ácido graso que comprende oleato sódico.

20 9.- Un método para preparar una composición de cemento que comprende mezclar los ingredientes del cemento con un polvo de polímero redispersable en agua según la reivindicación 1.

25 30 10.- Una formulación de mezcla seca que comprende ingredientes de cemento y polvo de polímero redispersable en agua como el de la reivindicación 1, en una cantidad de la menos 0,1% en peso, basada en el peso de la formulación de la mezcla seca.