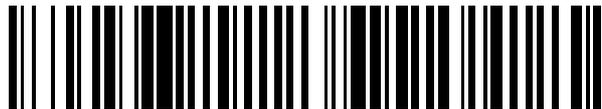


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 780**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/02** (2006.01)  
**C08L 25/08** (2006.01)  
**C08L 71/02** (2006.01)  
**C04B 40/00** (2006.01)  
**C08L 13/00** (2006.01)  
**C08J 3/12** (2006.01)  
**C08L 29/04** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2011 E 11169247 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2397518**

54 Título: **Composiciones de polvo de polímero redispersable preparadas a a partir de látex de estireno-butadieno para formulaciones de mezclas secas**

30 Prioridad:

**15.06.2010 US 397635 P**

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

**24.04.2013**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**DOMBROSKI, JUERGEN;  
KUEHN, HARTMUT;  
LAZARUS, ETIENNE;  
LOHMÜLLER, GEROLD A. y  
PERELLO, MARGARITA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 401 780 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

Composiciones de polvo de polímero redispersable preparadas a partir de látex de estireno-butadieno para formulaciones de mezclas secas

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de polvo de polímero redispersable que se preparan a partir de látex de copolímero de estireno-butadieno carboxilado y un poliglicol para formulaciones de mezclas secas para uso en composiciones de cemento.

**Antecedentes de la invención**

- 10 En aplicaciones de construcción, se pueden preparar morteros con cemento, arena y un polímero orgánico. Para reducir costes de transporte, el polímero se puede transportar y añadir en forma seca como polvo de polímero redispersable. Los polvos de polímero redispersable mejoran la adherencia y flexibilidad de adhesivos para baldosas basados en cemento. La forma en polvo del polímero se produce generalmente secando por pulverización una composición líquida del polímero para obtener un polvo de flujo libre. Para realizar su función en la formulación de aplicación a la que se añade, como sistemas cementosos, se desea que el polvo del polímero sea fácilmente redispersable en la formulación de aplicación. También, para preparar un polvo de polímero redispersable (PRD) a partir de un látex o dispersión del polímero mediante secado por pulverización, se desea una dispersión del polímero de baja viscosidad para permitir usar composiciones con mayor contenido de sólidos para conseguir un secado por pulverización más fácil y usar equipo de presión menor para una producción más eficiente de PRD sin pérdida de la facilidad de redispersión.

- 20 En el documento WO-A-2009/099717 se describen polvos de polímero que tienen excelente capacidad de redispersión en agua. Los polvos descritos comprenden, en forma copolimerizada, uno o más comonómeros vinílicos aromáticos, uno o más comonómeros de 1,3-dieno y 0,1 a 15%, basado en el peso total de comonómeros, de uno o más comonómeros seleccionados de ácidos mono- y dicarboxílicos o sales de estos, en los que por lo menos 75% de los grupos ácidos carboxílicos totales están situados en la superficie de las partículas del polímero y en los que por lo menos 75% de los grupos ácidos carboxílicos situados en la superficie de las partículas del polímero están presentes en forma de sal.

- 30 Las propiedades de adherencia, resistencia al desgaste, resistencia al rayado y resistencia a la flexión de composiciones que fraguan hidráulicamente se mejoran generalmente añadiendo polvos dispersables. Los polvos dispersables de poli(acetato de vinilo), usados como aditivos en composiciones fluyentes, generalmente están en forma de mortero seco cuando se suministran en el lugar de la construcción, donde simplemente se mezclan con agua y se extienden sobre el suelo. Los materiales fluyen dando una superficie lisa que sirve directamente como capa de desgaste o como sustrato para recubrimientos posteriores. Sin embargo, este uso presenta problemas, particularmente cuando se aplican capas relativamente gruesas, como formación de superficies irregulares, como cráteres u orificios, que se forman en la superficie. La superficie no resulta tan lisa como desea el comprador y requiere un trabajo adicional. Para evitar superficies irregulares de este tipo, se han empleado aditivos, como copolímeros totalmente hidrolizados compuestos de ésteres de 1-alkilvinilo y de ésteres de vinilo para eliminar estos problemas.

- 40 La patente de Estados Unidos número 6.632.861, de Weitzel et al., describe que el uso de polvos basados en polímeros de (vinilo aromático)-1,3-dieno estabilizados por un coloide protector permite el uso de copolímeros costosos, difíciles de preparar y totalmente hidrolizados compuestos de ésteres de 1-alkilvinilo y de ésteres de vinilo, conservando cualidades de la superficie equivalentes y obteniéndose al mismo tiempo buenas resistencia al desgaste y al rayado y adherencia. Las composiciones de polvo redispersable en agua estabilizadas por un coloide protector de Weitzel et al. para uso en composiciones autonivelantes de suelos aplicadas con una llana incluyen: (a) un polímero base seleccionado del grupo que consiste en polímeros de (vinilo aromático)-1,3-dieno, (b) 2 a 25% en peso, basado en el polímero base, de uno o más coloides protectores, (c) 3 a 30% en peso, basado en el peso total de constituyentes poliméricos, de un agente fino de antibloqueo, y (d) 0,1 a 10% en peso, basado en el polímero base, de otros aditivos.

- 50 Se ha encontrado que el uso de polvos redispersables de estireno-butadieno carboxilado como aditivo en compuestos o composiciones autonivelantes de suelos mejora generalmente la resistencia a la abrasión, la apariencia de la superficie y el color en comparación con sistemas modificados con polvos basados en otros productos químicos, como copolímeros de acetato de vinilo/etileno. Sin embargo, serían muy deseables una mejora de la resistencia global sin afectar negativamente a la reología en una formulación base de cemento, como una composición autonivelante de suelos, y una formulación adhesiva para baldosas basada en cemento, y sin afectar negativamente a la capacidad de redispersión del polvo redispersable de polímero de estireno-butadieno carboxilado.

- 55 Los morteros formulados con las composiciones redispersables de polvo de polímero de estireno-butadieno carboxilado de la presente invención exhiben un incremento inesperadamente superior de la fuerza de unión después de su inmersión en agua sin afectar negativamente a la reología del mortero cementoso ni a la capacidad

de redispersión del polvo de polímero con respecto al copolímero de acetato de vinilo/etileno-PRD y a otros copolímeros de estireno/butadieno-PRD, lo cual es ventajoso por su facilidad de ser trabajados o extendidos con una llana durante su aplicación. En consecuencia, la presente invención resuelve los problemas de resistencia inadecuada a la abrasión, apariencia de la superficie, control del fraguado del cemento y colores defectuosos consiguiéndose al mismo tiempo una fuerza global de unión inesperadamente superior en composiciones de cemento preparadas a partir de formulaciones de mezclas secas.

**Resumen de la invención**

La presente invención proporciona una composición de polvo de polímero redispersable (PRD) compuesta de una mezcla de un polvo de polímero redispersable (PRD) y un poliglicol para formulaciones de mezclas secas. La adición del poliglicol al PRD en lugar de a una mezcla acuosa antes de la formación del PRD mediante secado por pulverización evita problemas de capacidad de redispersión del PRD. El PRD incluye por lo menos un polímero insoluble en agua preparado a partir de por lo menos un látex de copolímero de estireno/butadieno (SB) carboxilado insoluble en agua y un estabilizador coloidal, por ejemplo, poli(alcohol vinílico) (PVOH). La composición de polvo de polímero redispersable en agua de la presente invención imparte un incremento inesperadamente superior de la fuerza global de unión y de la adherencia después de su inmersión en agua a composiciones basadas en cemento sin afectar negativamente a la capacidad de ser trabajadas ni a la facilidad de ser extendidas durante su aplicación. Además, La composición de PRD proporciona la composición basada en cemento con resistencia a la abrasión, apariencia de la superficie y color excelentes y permite una reducción de por lo menos 30%, por ejemplo, una reducción de 50% o más, de la cantidad de retardante empleado en la formulación de mezcla seca para composiciones de cemento, como compuestos o composiciones autonivelantes de suelos, y adhesivos basados en cemento para baldosas.

El PRD comprende un mezcla secada conjuntamente de un polímero soluble en agua formador de una película y uno o más estabilizadores coloidales, preferiblemente un poli(alcohol vinílico) (PVOH), en el que el polímero formador de una película comprende un copolímero de estireno/butadieno o el producto de la copolimerización de estireno y butadieno con uno o más de otros monómeros. El polímero formador de una película puede tener una cantidad de carboxilación de 0,1 a 15% en peso, preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, más preferiblemente de 1 a 5% en peso, de por lo menos un ácido monocarboxílico y/o ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, sales de estos o mezclas de estos, preferiblemente ácido itacónico y/o ácido maleico y/o ácido fumárico, basado en el peso total de comonómeros o en el peso de polímero insoluble formador de una película, como un copolímero de estireno/butadieno con ácido itacónico. La cantidad de poliglicol mezclado con el PRD para formar la composición de PRD puede ser de 0,001 a 10% en peso, preferiblemente de 0,01 a 5% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 3% en peso, basado en el peso del polvo de polímero redispersable en agua (PRD) o en el peso de la composición de polvo de polímero redispersable. El poliglicol, como un polipropilenglicol, puede tener un peso molecular medio numérico de 250 a 10.000, preferiblemente de 1.500 a 6.000, y puede estar en forma de premezcla o polvo seco con un agente de fluidez, vehículo o adsorbente, como un polvo de sílice amorfa.

En un aspecto de la presente invención, la composición de polvo de polímero redispersable se puede producir secando una mezcla acuosa del polímero insoluble en agua formador de una película y el estabilizador coloidal para obtener el polvo de polímero redispersable en agua (PRD). Se puede proporcionar por polimerización una dispersión acuosa del polímero insoluble en agua formador de una película y mezclar el estabilizador coloidal con la dispersión acuosa después de la polimerización, y después se puede secar por pulverización la dispersión acuosa para obtener el polvo de polímero redispersable en agua. El polvo de polímero redispersable en agua (PRD) se puede mezclar después con un poliglicol para obtener una composición de polvo de polímero redispersable de la presente invención. En realizaciones de la invención, se puede premezclar el poliglicol con un agente de fluidez, vehículo o adsorbente, como polvo de sílice amorfa, para obtener una mezcla seca y mezclar después la mezcla seca con el polvo de polímero redispersable (PRD) para obtener una composición de polvo de polímero redispersable en agua de la presente invención. El uso del poliglicol con el PRD proporciona un incremento inesperadamente superior de la resistencia a la flexión y adherencia en composiciones basadas en cemento sin afectar negativamente a la capacidad de ser trabajadas ni a la facilidad de ser extendidas durante su aplicación, proporciona resistencia a la abrasión, apariencia de la superficie y color excelentes y permite una reducción de la cantidad de retardante empleado en la formulación de mezcla seca para composiciones de cemento.

En otro aspecto de la presente invención, se puede producir una composición de cemento, como un adhesivo para baldosas basado en cemento o un compuesto o composición autonivelante de suelos, mezclando ingredientes del cemento con la composición de polvo de polímero redispersable en agua compuesta de un copolímero de estireno/butadieno-PRD y un poliglicol para obtener una composición de cemento, como un mortero. Las composiciones de cemento exhiben una fuerza global de unión y adherencia inesperadamente superiores y capacidad de ser trabajadas o facilidad de ser extendidas durante su aplicación, proporcionando al mismo tiempo resistencia a la abrasión, apariencia de la superficie y color excelentes en el producto final.

**Breve descripción del dibujo**

La presente invención se ilustra más por la figura adjunta, en la que:

la figura es un gráfico que muestra el efecto del poliglicol sobre la viscosidad de cemento formulado con un polvo de polímero redispersable (PRD) de estireno/butadieno y un polvo de polímero redispersable (PRD) de acetato de vinilo/etileno (VAE), medida con un viscosímetro rotativo Brookfield T-Spindel-Helipath.

#### Descripción detallada de la invención

- 5 Salvo que se indique lo contrario, todas las unidades de temperatura y presión son temperatura ambiente y presión normal. Todos los intervalos citados sin inclusivos y combinables.
- Todas las frases que comprenden paréntesis indican cualquiera o ambas de la materia incluida en el paréntesis y su ausencia. Por ejemplo, la frase "(met)acrilato" incluye, alternativamente, acrilato y metacrilato.
- 10 En la presente memoria, el término "(met)acrilato" significa acrilato, metacrilato y mezclas de ambos y el término "(met)acrílico" significa acrílico, metacrílico y mezclas de ambos.
- En la presente memoria, salvo que se indique lo contrario, la frase "peso molecular" se refiere al peso molecular medio numérico medido de manera convencional.
- 15 En la presente memoria, el término "polímero" se refiere, alternativamente, a un polímero compuesto de uno o más monómeros diferentes, como un copolímero, terpolímero, tetrapolímero, pentapolímero, etc., y puede ser cualquiera de un polímero al azar, de bloques, de injertos, secuencial o de gradiente.
- En la presente memoria, salvo que se indique lo contrario, se usa la temperatura de transición vítrea (Tg) medida. 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 3, página 123 (1956)]. El término "Tg medida" significa una Tg medida usando calorimetría de exploración diferencial (DSC) (velocidad de calentamiento 10°C por minuto; Tg tomada en el punto
- 20 medio de la inflexión).
- Los presentes inventores han encontrado que polvos de polímero redispersable (PRD) que incluyen un poliglicol como, por ejemplo, un polipropilenglicol, mezclados con un polvo de polímero redispersable, polvo que incluye un polímero insoluble en agua de estireno/butadieno carboxilado formador de una película, que tiene, por ejemplo, por
- 25 lo menos un monómero de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado que proporciona la carboxilación y un estabilizador coloidal como por ejemplo PVOH, en el polvo del polímero redispersable, origina composiciones de cemento que tienen fuerza global de unión y adherencia inesperadamente superiores después de su inmersión en agua que composiciones basadas en cemento, sin afectar negativamente a la reología. Proporciona buena capacidad de ser trabajadas o facilidad de ser extendidas durante su aplicación. Además, la composición de PRD, que incluye el PRD y el poliglicol, proporciona la composición basada en cemento con resistencia a la abrasión,
- 30 apariencia de la superficie y color excelentes. También se ha encontrado que la composición de PRD permite una reducción de por lo menos 30%, por ejemplo, una reducción de 50% o más, de la cantidad de retardante empleado en la formulación de mezcla seca para composiciones de cemento, como compuestos o composiciones autonivelantes de suelos y adhesivos para baldosas basados en cemento. Por ejemplo, una caracterización mediante la fuerza de unión o adherencia después de su inmersión en agua, muestra que morteros formulados con las composiciones de polvo de polímero redispersable de la presente invención exhiben fuerza de unión y
- 35 adherencia después de su inmersión en agua inesperadamente superiores que morteros formulados con copolímero de acetato de vinilo/etileno (VAE) o polvos de polímero redispersable de estireno/butadieno sin adición del poliglicol. Igualmente, las características finales de separación de fases, coloración y orificios obtenidas mediante ensayos de la superficie final de morteros muestran mejoras y se consigue una mejora significativa de la resistencia a la
- 40 abrasión por adición de poliglicol a los SB-PRD en comparación con VAE-PRD a los que no se ha añadido poliglicol. La resistencia a la compresión y a la flexión también mejora mucho cuando se reduce el retardante, por ejemplo, citrato trisódico. En consecuencia, la combinación de estireno/butadieno carboxilado-PRD y el poliglicol permite buena capacidad de dispersión, facilidad de producción, mayor productividad y mejores características funcionales de uso final.
- 45 Los polímeros que se pueden emplear en la presente invención son polímeros insolubles en agua formadores de una película y que están carboxilados. Los polímeros preferidos insolubles en agua formadores de una película son un copolímero de estireno/butadieno o un estireno y butadieno copolimerizado con otros monómeros con un grado bajo de carboxilación.
- Los polímeros insolubles en agua formadores de una película se pueden preparar mediante polimerización en emulsión o suspensión acuosa, preferiblemente mediante polimerización en emulsión, de manera convencional, empleando temperaturas de polimerización convencionales, por ejemplo, de 40 a 120°C, preferiblemente de 70°C o
- 50 más hasta 105°C, y presiones, por ejemplo, con comonómero de dieno, de 1.034 Pa o menores, preferiblemente 689 Pa o menores. La polimerización se puede iniciar usando cantidades convencionales de uno o más iniciadores convencionales solubles en agua, como persulfato sódico, o iniciadores solubles (monómero) en aceite, como peróxido de terc-butilo e hidroperóxido de cumeno, o una combinación de iniciadores redox, usando un agente reductor como sulfitos y bisulfitos. Para controlar el peso molecular, durante la polimerización se pueden usar de manera convencional sustancias reguladoras convencionales o agentes transmisores de cadena, como mercaptanos, alcanoles y  $\alpha$ -metilestireno dímero, en cantidades convencionales de 0,01 a 5,0% en peso o
- 55

preferiblemente de hasta 3% en peso, basado en el peso de monómeros a polimerizar. El proceso de polimerización se realiza preferiblemente de manera conocida en presencia de cantidades convencionales de uno o más emulsionantes convencionales y/o coloides protectores como, por ejemplo, copolímeros solubles en agua que tienen un peso molecular medio numérico de 2.000 o más. Emulsionantes convencionales incluyen emulsionantes aniónicos, catiónicos y no iónicos, por ejemplo, tensioactivos aniónicos como, por ejemplo, (alquil C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)-sulfatos y (alquil aril éter)-sulfatos y sus sales, y tensioactivos no iónicos como, por ejemplo, alquil o alquilaril poliglicol éteres. Estos coloides protectores, en lugar de además de la adición de uno o más tensioactivos, pueden incluir, por ejemplo, poli(alcoholes vinílicos); polisacáridos en forma soluble en agua, por ejemplo, almidones y celulósicos; proteínas como, por ejemplo, caseína o proteína de soja; lignosulfonatos; y copolímeros sintéticos como, por ejemplo, poli[ácido (met)acrílico], y copolímeros de (met)acrilatos con unidades de comonómeros con funciones carboxilo.

Se pueden añadir uno o más compuestos básicos antes, durante o después de la polimerización, 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. Alternativamente, el compuesto básico se puede añadir en una cantidad tal que ajuste el pH del producto copolímero acuoso a 8,0 o más o a 9,5 o más o, preferiblemente, a por lo menos 10,5 y preferiblemente hasta 12,5. El compuesto básico puede ser un compuesto básico inorgánico, preferiblemente un compuesto básico inorgánico fuerte, como un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo, como hidróxido sódico o hidróxido potásico.

Los copolímeros comprenden (a) el producto de la copolimerización de 20 a 79,9%, preferiblemente 30% o más, por ejemplo, 50 a 70% en peso, de uno o más comonómeros vinílicos aromáticos, (b) hasta 79,9%, preferiblemente 60% o menos, por ejemplo, 25 a 49% de uno o más comonómeros de 1,3-dieno, (c) 0,01 a 15%, preferiblemente 0,5 a 10%, más preferiblemente 1 a 5% en peso de comonómero, y (d) 0 a 40%, preferiblemente 0 a 20%, más preferiblemente 10% en peso o menos de comonómero, basado en el peso total de monómeros usados para preparar el copolímero.

Los comonómeros y sus proporciones ponderales se eligen de modo que el copolímero tenga una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de -60°C o más, preferiblemente de -20°C o más, más preferiblemente de -10°C o más, e igual o menor que 80°C, preferiblemente igual o menor que 35°C, más preferiblemente igual o menor que 25°C. Si la temperatura de transición vítrea es demasiado alta para uso en composiciones de cemento, afecta a las propiedades de uso final, como flexibilidad, especialmente a temperaturas frías, y se producen grietas. La temperatura de transición vítrea de los copolímeros puede ser determinada de manera conocida mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC). Cuando se usan como aglutinante protector en procesamiento de materiales cerámicos, la temperatura de transición vítrea útil del SB-PRD puede ser tan alta como 110°C, preferiblemente 60°C.

Los comonómeros (a) adecuados incluyen, por ejemplo, estireno, α-metilestireno, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)estirenos, como o-vinitolueno y terc-butilestireno. El preferido es estireno. Los comonómeros (b) adecuados incluyen, por ejemplo, 1,3-butadieno e isopreno, prefiriéndose 1,3-butadieno. Los comonómeros (c) adecuados incluyen, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, sus anhídridos y sus sales y mezclas de estos compuestos, particularmente ácido itacónico y/o ácido maleico y/o ácido fumárico, para mejorar la capacidad de dispersión del polvo de copolímero redispersable.

Los comonómeros (d) adecuados incluyen, por ejemplo, ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico como, por ejemplo, metacrilato de metilo; carboxamidas y carbonitrilos etilénicamente insaturados como, por ejemplo, (met)acrilonitrilo; diésteres del ácido fumárico o del ácido maleico; (met)acrilato de hidroxialquilo; monómeros del ácido sulfúrico, monómeros del ácido fosforoso, comonómeros de reticulación como, por ejemplo, divinilbenceno o adipatos de divinilo; comonómeros de posreticulación como ácido acrilamidoglicólico (AGA) o metacrilatos de alilo; comonómeros con funcionalidad epoxi, como (met)acrilatos de glicidilo; y comonómeros con funcionalidad de silicio, como (met)acrilatos que contienen alcoxisilanos, o monómeros de vinilo.

Para incrementar la capacidad de redispersión en agua del polvo obtenido después del secado, se puede añadir antes de secar sustancialmente la dispersión acuosa del copolímero un compuesto básico como los descritos anteriormente.

En una realización preferida, para conseguir buena capacidad de dispersión en agua y buen control del olor, 75% o más, preferiblemente 85% o más, más preferiblemente 95% o más del número total de grupos carboxilo del copolímero están situados en la superficie de las partículas de látex de copolímero del polvo. En dichos copolímeros, 75% o más, preferiblemente 85% o más, más preferiblemente 90% o más, lo más preferiblemente 95% o más de los grupos carboxilo de la superficie están presentes en forma de sal en las partículas de látex de copolímero del polvo.

Un porcentaje elevado de los grupos carboxílicos situados en la superficie de las partículas del copolímero obtenidas después del secado se puede obtener usando únicamente como comonómero (c) ácido(s) dicarboxílico(s) etilénicamente insaturado(s), alimentando adecuadamente el comonómero (c), por ejemplo, en una etapa avanzada de la polimerización, o realizando la polimerización a un pH de 3 a 9, preferiblemente de 4 a 8 o más preferiblemente a un pH de 6 o mayor.

El porcentaje de los grupos carboxílicos situados en la superficie de las partículas de polímero del polvo obtenido después del secado comprende todos los grupos carboxílicos situados en la superficie de las partículas del

copolímero, las situadas en copolímeros de peso molecular bajo en solución acuosa en la fase líquida o como ácidos carboxílicos libres, por ejemplo, ácido cítrico, o sus sales. Después de secar la dispersión acuosa del copolímero, los grupos carboxílicos situados en los copolímeros en solución en la fase líquida se depositan sobre la superficie de las partículas del copolímero.

- 5 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 puede medir por separado de manera convencional.

10 En realizaciones de la invención, el polímero insoluble en agua formador de una película tiene una cantidad de carboxilación como se ha descrito anteriormente para el comonomero (c) como, por ejemplo, de 0,1 a 15% en peso, preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, más preferiblemente de 1 a 5% en peso de ácido itacónico, basado en el peso total de comonomero o en el peso de polímero insoluble en agua formador de una película.

De acuerdo con la presente invención, el polímero insoluble en agua formador de una película en la dispersión acuosa o látex que se ha de secar por pulverización puede tener un tamaño medio de partículas de 100 a 500 nm, por ejemplo, de 130 a 350 nm.

- 15 En realizaciones de la invención, las composiciones polvo de polímero dispersable en agua de la presente invención incluyen una mezcla secada conjuntamente de un polímero insoluble en agua formador de una película, un estabilizador coloidal para la estabilización coloidal y capacidad de redispersión de polvos del polímero en partículas de tamaño submicrométrico, y un poliglicol. Como estabilizador coloidal se pueden emplear estabilizadores coloidales convencionales, como poli(alcohol vinílico) (PVOH), en cantidades convencionales. Los poli(alcoholes vinílicos) preferidos para uso en la presente invención son poli(alcoholes vinílicos) parcialmente hidrolizados. En realizaciones de la invención, la cantidad de PVOH o de otros estabilizadores convencionales conocidos empleados para conseguir estabilidad coloidal puede ser por lo menos 1% en peso, por ejemplo, de 2 a 30% en peso, preferiblemente de 5 a 20% en peso, basado en el peso del polímero insoluble en agua formador de una película. En realizaciones preferidas de la invención, el poliglicol puede ser añadido después del secado por pulverización. El poliglicol se puede combinar con un polvo de polímero redispersable (PRD) para obtener una composición de polvo de polímero redispersable de la presente invención usando equipo y métodos convencionales de mezclado de ingredientes para obtener una mezcla seca, premezcla o composición de polvo. En aspectos de la presente invención, la composición de polvo de polímero redispersable se puede producir secando una mezcla acuosa del polímero insoluble en agua formador de una película y el estabilizador coloidal con el poliglicol para obtener un polvo de polímero redispersable en agua (PRD) o por adición del poliglicol después del secado por pulverización. Por ejemplo, se puede proporcionar por polimerización una dispersión acuosa del polímero insoluble en agua formador de una película y mezclar el estabilizador coloidal con la dispersión acuosa después de la polimerización y después se puede secar por pulverización la dispersión acuosa para obtener el polvo de polímero redispersable en agua. El polvo de polímero redispersable en agua (PRD) se puede mezclar después con un poliglicol para obtener una composición de polvo de polímero redispersable de la presente invención. En realizaciones de la invención, el poliglicol se puede premezclar con un agente de fluidez, vehículo o adsorbente, como polvo de sílice amorfa, para obtener una mezcla seca y esta mezcla seca se puede mezclar después con el polvo de polímero redispersable (PRD) para obtener una composición de polvo de polímero redispersable en agua de la presente invención. La composición de polvo redispersable se puede emplear en forma de formulación de mezcla seca para composiciones basadas en cemento en una cantidad de por lo menos 0,1% en peso, por ejemplo, de por lo menos 0,5% en peso, preferiblemente de por lo menos 1% en peso, basado en el peso de la formulación de mezcla seca.

De acuerdo con el método de preparación de las composiciones de polvo de polímero redispersable de la presente invención, se puede producir un polvo de polímero redispersable en agua secando una mezcla acuosa del polímero insoluble en agua formador de una película y un estabilizador coloidal, con o sin el poliglicol, para obtener un polvo de polímero redispersable en agua. En realizaciones, se mezcla con el estabilizador coloidal, con o sin el poliglicol, una dispersión acuosa del polímero insoluble en agua formador de una película obtenido por polimerización, para obtener una dispersión acuosa sustancialmente homogénea que después se seca por pulverización para obtener un polvo de polímero redispersable en agua. En un ejemplo, se puede ajustar el contenido de sólidos de la alimentación que se ha de secar por pulverización de modo que su viscosidad sea menor que 1.000 mPa.s (viscosidad Brookfield a 20 rpm y 23°C), preferiblemente menor que 250 mPa.s. El contenido de sólidos de la dispersión que se ha de secar por pulverización puede ser generalmente de 25 a 75% en peso, por ejemplo, de 35 a 65% en peso, preferiblemente de 40 a 60% en peso, basado en el peso total de la dispersión. Para preparar los polvos de polímero redispersable en agua, las dispersiones acuosas se secan, preferiblemente mediante secado por pulverización. El secado por pulverización se puede realizar en instalaciones ordinarias de secado por pulverización, realizándose la atomización por medio de boquillas de un solo fluido, de dos fluidos o de varios fluidos o por medio de un atomizador de disco giratorio. En general, como gas de secado se puede emplear aire, nitrógeno o aire enriquecido de nitrógeno, no excediendo generalmente la temperatura de entrada del gas de secado de 200°C, siendo preferiblemente de 110 a 180°C, más preferiblemente de 130 a 170°C. La temperatura de salida puede ser generalmente de 45 a 120°C, preferiblemente de 60 a 90°C, dependiendo de la instalación, temperatura de transición vítrea de la composición polimérica y grado deseado de secado.

- Además del estabilizador coloidal y el poliglicol, antes del secado de la dispersión acuosa se pueden añadir aditivos convencionales en cantidades convencionales, como un agente antiespumante en una cantidad de hasta 1,5% en peso, basado en el peso de las partículas de polímero. Otros aditivos que se pueden emplear en cantidades convencionales incluyen una o más sales, como cloruro cálcico y cloruro magnésico, emulsionantes o tensioactivos, monosacáridos, disacáridos y agentes antiapelmazantes (agentes de antibloqueo), como caolín, carbonatos cálcicos o silicatos. La cantidad de agente antiapelmazante o de otras cargas inorgánicas puede ser hasta 40% en peso, basado en el peso del polvo de polímero redispersable en agua (PRD). En realizaciones de la invención, se pueden emplear superplastificantes convencionales en una cantidad de por lo menos 0,01% en peso, preferiblemente de 5 a 25% en peso, basado en el peso del polvo de polímero redispersable en agua (PRD).
- El tamaño X50 de la distribución de tamaños de las partículas del polvo redispersable depende de las condiciones y equipo de secado. X50 representa la mediana del diámetro en micrómetros, lo cual significa que el 50% en peso de las partículas tienen un diámetro menor que este valor. El polvo de polímero redispersable en agua producido tiene preferiblemente un diámetro de partículas X50 de 5 a 100 micrómetros, preferiblemente de 20 a 100 micrómetros, lo más preferiblemente de 50 a 80 micrómetros. La distribución de tamaños de las partículas del polvo se puede medir por difracción láser usando un analizador de tamaños de partículas "Sympatec Helos" a un intervalo de medición de 1,8-350  $\mu\text{m}$  y dispersando el polvo por aire comprimido.
- El peso de las partículas de polímero en el polvo puede ser preferiblemente de 40 a 95% en peso, más preferiblemente de 65 a 85% en peso del peso total del polvo de polímero redispersable en agua.
- El poliglicol empleado en la presente invención puede ser cualquier poliglicol convencional, como un polietilenglicol, un polipropilenglicol o cualquier otro poliéter-diol o triol. En realizaciones preferidas, se puede emplear un polipropilenglicol o poli(óxido de propileno), siendo generalmente el grupo final un grupo hidroxilo, como un diol en un polipropilenglicol (PPG). La cantidad de poliglicol mezclado con el PRD para formar la composición de PRD puede ser de 0,001 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 3% en peso, basado en el peso del polvo de polímero redispersable en agua (PRD) o en el peso de la composición de polvo de polímero redispersable. El poliglicol, como un polipropilenglicol, puede tener un peso molecular medio numérico de 250 a 10.000, preferiblemente de 1.500 a 6.000. El poliglicol se puede emplear en forma líquida o sólida, preferiblemente en forma de polvo o premezcla seca con un agente de fluidez, vehículo o adsorbente convencional, como un polvo de sílice amorfa. El poliglicol en forma líquida se puede mezclar o premezclar con el agente de fluidez, vehículo o adsorbente, como polvo de sílice amorfa, hasta que sea adsorbido sobre éste formando un polvo o premezcla seca, que a su vez se puede mezclar en seco con el PRD formando un polvo o mezcla seca. En realizaciones típicas de la invención, el polvo o mezcla seca de poliglicol puede contener el agente de fluidez, vehículo o adsorbente en una cantidad de 25 a 60% en peso, por ejemplo, de 30 a 50% en peso, basado en el peso total de poliglicol y agente de fluidez, vehículo o adsorbente, como polvo de sílice amorfa.
- Las composiciones de polvo de polímero redispersable en agua de la presente invención tienen una diversidad de usos. En realizaciones de la invención, las composiciones de polvo de polímero redispersable de estireno/butadieno carboxilado de la presente invención se pueden emplear en mezclas con uno o más polvos de polímero acrílico redispersable (PRD), VAE-PRD, VAE/VeoVA-PRD, PRD epoxídicos, poliuretano-PRD, PRD basados en dispersiones de poliolefinas y mezclas de los mismos. Los polvos de la presente invención se pueden emplear como aditivos funcionales en una amplia diversidad de composiciones, como materiales de construcción, composiciones de higiene personal, composiciones farmacéuticas y composiciones agrícolas, en aplicaciones o ambientes con concentraciones elevadas de sales, como cementación de plataformas petrolíferas en alta mar, cementación de plataformas para prospecciones de gas y petróleo, y en aguas duras. Usos adicionales de los polvos son en aplicaciones de manejo de residuos, como composiciones para cubiertas sintéticas para pilas de material a granel, como residuos, almacenamiento de fangos de carbón, terrenos, control de la erosión de terrenos, que minimizan la filtración de agua, polvo pasajero perjudicial, olor, y afinidad a aves. Los polvos se pueden usar en cubiertas alternativas de vertederos de basuras, que son materiales pulverizables económicos, ampliamente disponibles y respetuosos con el medio ambiente, tienen buena adherencia a residuos de plásticos y vidrios, y se pueden conformar/endurecer en un período de tiempo corto, y en mezclas que aumentan la adherencia. Los polvos también se pueden emplear en la producción de espumas, como espumas de poliuretano.
- En realizaciones preferidas, el polvo de polímero redispersable en agua se puede usar como aditivo en composiciones de fraguado que pueden incluir además un aglutinante hidráulico inorgánico. Ejemplos de aglutinantes inorgánicos incluyen cementos, como cemento Pórtland, cemento de alúmina, cemento puzolánico, cemento de escorias, cemento de magnesita y cemento de fosfatos; yeso hemihidrato y vidrio líquido. Usos ilustrativos de la composición de polímero de acuerdo con la presente invención son adhesivos para baldosas, adhesivos para la construcción, enlucidos, morteros para juntas, composiciones para ser extendidas, composiciones de relleno, como composiciones de relleno de suelos (por ejemplo, compuestos autonivelantes de suelos), juntas de reparación de cemento, morteros para juntas, compuestos de empalme de cintas, cemento, aplicaciones de membranas impermeables, aplicaciones de membranas de separación de grietas y aditivos para procesamiento de materiales cerámicos. En particular, el uso del polvo de polímero redispersable en agua aquí descrito en una composición de fraguado, por ejemplo, en adhesivos para baldosas basados en cemento o en sistemas de materiales compuestos para aislamiento térmico exterior, origina composiciones con fuerza inicial alta de unión, fuerza alta de adherencia después de su inmersión en agua (resistencia al agua) y fuerza alta de unión después de

permitir un cierto “tiempo abierto” antes de la aplicación final de la composición hidratada de fraguado. En realizaciones de la invención, el polvo de polímero redispersable en agua se puede emplear como aglutinante en moldeo en barbotina de, por ejemplo, materiales como sílice, alúmina, óxidos de metales alcalinos y óxidos de metales alcalinotérreos.

5 Un uso preferido del polvo de polímero dispersable en agua es en composiciones cementosas o hidráulicas o en otras composiciones que tienen un pH alto, por ejemplo, un pH de por lo menos 11, por ejemplo, de 11,5 a 13,5. Los polvos de polímero dispersable de la presente invención se pueden emplear en adhesivos para baldosas, como adhesivos para baldosas basados en cemento. Los adhesivos para baldosas basados en cemento pueden comprender generalmente 5 a 50 partes en peso de cemento, preferiblemente cemento Pórtland, como aglutinante  
10 hidráulico; 40 a 70 partes en peso de arena de cuarzo, que tiene preferiblemente 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) de la composición de polvo de polímero redispersable de 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 de 0,2 a 0,5% en peso, basado en el peso seco del adhesivo para baldosas) para  
15 controlar la reología, retención de agua y resistencia al desplazamiento y mejorar la facilidad de ser trabajados; cuarzo o piedra caliza que tiene un tamaño de partículas de 30 a 60  $\mu\text{m}$ , como carga fina para mejorar la consistencia y facilidad de ser trabajados; y fibras minerales o de celulosa para mejorar la resistencia al deslizamiento.

Otro uso de los polvos de polímero dispersable en agua es en compuestos autonivelantes de suelos (SLFC). Los polvos se pueden añadir para mejorar la adherencia al sustrato, flexibilidad, resistencia a la abrasión y propiedades de envejecimiento. Los SLFC pueden incluir generalmente los mismos componentes y en las mismas cantidades empleadas en los CBTA. Se puede emplear un retardante, como citrato trisódico, como Censperse PC13 disponible de Newchem AG, Pfäffikon, Suiza, en cantidades reducidas, como por lo menos 30% en peso, preferiblemente por lo  
20 menos 50% en peso o más, en comparación con cantidades convencionales empleadas usualmente en SLFC. En realizaciones de la invención, se puede emplear el retardante en una cantidad igual o menor que 0,1% en peso, por ejemplo de 0,03 a 0,07% en peso, basado en el peso del SLFC. El SLFC también puede incluir sulfato cálcico (yeso), un acelerador (como carbonato de litio) y un licuefactivo, dispersante o superplastificante, como un copolímero dispersante soluble en agua, como MELFLUX 2651F (policarboxilatos modificados) (BASF Construction  
25 Polymers, Kennesaw GA), en cantidades convencionales. En otras realizaciones, el polvo de polímero redispersable en agua se puede usar en sistemas de aislamiento térmico exterior, particularmente como adhesivo en la capa de cartón aislante térmico, para reducir la absorción de agua y mejorar la resistencia al impacto del sistema de aislamiento térmico exterior.

Además, el polvo de polímero redispersable en agua de acuerdo con la presente invención se puede usar en papeles, cartones, respaldos de alfombras, pinturas o recubrimientos o en aglutinantes de recubrimientos de  
35 madera, papel o textiles o composiciones de impregnación, preferiblemente en ausencia de una cantidad sustancial de un agente inorgánico de unión hidráulica, más preferiblemente en ausencia total de agente inorgánico de unión hidráulica. Por ejemplo, el polvo de polímero redispersable en agua se puede usar como único aglutinante en composiciones de recubrimiento y adhesivos.

Los ejemplos siguientes se proporcionen con fines ilustrativos y no limitan el alcance de las reivindicaciones que  
40 siguen. Salvo que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso, todas las temperaturas son en grados centígrados ( $^{\circ}\text{C}$ ) y todas las presiones son en bares o la atmosférica.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

Se produjo un polvo de polímero redispersable mezclando: (a) un látex de estireno/butadieno (SB) carboxilado  
45 insoluble en agua formador de una película, que tiene un contenido de comonómeros de 62 partes de estireno, 35 partes de butadieno y 3 partes de ácido itacónico (carboxilación de 3% en peso de ácido itacónico, basado en el peso total de comonómeros), con un tamaño de partículas de 148 nm y una temperatura de transición vítrea de  $8^{\circ}\text{C}$ , y (b) 12% en peso de NOWIOL 4-88, basado en el peso del látex de polímero. El NOWIOL 4-88 es un poli(alcohol  
50 vinílico) (PVOH) parcialmente hidrolizado, en forma granular, disponible de Kuraray Europe GmbH, División PVA/PVB, Frankfurt am Main, Alemania. El NOWIOL 4-88 tiene una viscosidad DIN 53015 de  $4\pm 0,5$  mPa.s (solución acuosa de 4%, a  $20^{\circ}\text{C}$ ), un grado de hidrólisis (saponificación) de  $87,7\pm 1,0\%$  en moles, un índice de esterificación DIN 53401 de  $140\pm 10$  mg de KOH/g, un contenido de acetilo residual de  $10,8\pm 0,8\%$  (peso/peso), y un contenido máximo de cenizas de 0,5% (calculado como  $\text{Na}_2\text{O}$ ). La mezcla tiene un contenido total de sólidos de 38% en peso, basado en el peso total de la mezcla.

Esta mezcla se puede bombear a un atomizador de boquilla de dos fluidos dispuesto en un secador por  
55 pulverización Mobile Minor. La presión del aire a la boquilla se puede fijar en 3 bares con 50% de flujo, que es equivalente a 6 kg/h de flujo de aire. El secado por pulverización se puede realizar en una atmósfera de nitrógeno, con una temperatura de entrada fijada en  $140^{\circ}\text{C}$  y la temperatura de salida programada a  $50\pm 1^{\circ}\text{C}$  adaptando el caudal de alimentación de la mezcla. Simultáneamente, se puede añadir a la cámara de secado por pulverización,

como agente antiapelmazante, polvo de caolín (KaMin HG 90), controlándose la cantidad para que sea 12% en peso de los polvos secos.

5 El polvo de polímero redispersable de polímero de estireno/butadieno (SB-PRD) obtenido mediante el secado por pulverización puede tener un tamaño medio de partículas (X50) de 58,4  $\mu\text{m}$ . El polvo secado por pulverización se dispersa fácilmente en agua desionizada a un nivel de 1% en peso de sólidos con la distribución de tamaños de las partículas del látex de SB original.

10 Se puede producir una composición del polvo de polímero redispersable en agua de la presente invención mezclando el polvo de polímero redispersable SB-PRD con un poliglicol. El poliglicol empleado puede ser VORANOL 2000L, que es un polipropilenglicol-diol que tiene un peso molecular medio numérico (Mn, g/mol, extrapolado a partir del OH medido de manera convencional) de 2.000, un índice de hidroxilo de 53-58 (mg de KOH/g de anhídrido ftálico; solución en piridina) y un contenido máximo de K+Na de 5 ppm (medido por fotometría de llama). El poliglicol VORANOL 2000L se puede mezclar primero con ZEOFREE 5161, un agente de fluidez, vehículo, adsorbente o agente antiapelmazante, que es una sílice precipitada (dióxido de silicio; sílice amorfa precipitada) en forma de polvo secado por pulverización, que tiene un tamaño medio de partículas de 20,0 a 35,0 micrómetros y una superficie específica BET de 160  $\text{m}^2/\text{g}$ , producida por J. M. Huber Finland OY, para obtener un polvo o mezcla seca (DB A). La mezcla seca de polipropilenglicol (DB A) puede contener 60% en peso de polipropilenglicol y 40% en peso de sílice precipitada. La mezcla seca de polipropilenglicol se puede mezclar con el SB-PRD usando un mezclador convencional para obtener una composición de polvo de polímero redispersable en agua de la presente invención que tiene 2% en peso de polipropilenglicol (sustancia activa), basado en el peso del SB-PRD.

20 Ejemplos 2-5

Se produjo una composición de polvo de polímero redispersable como en el ejemplo 1 excepto que en los ejemplos 2, 3, 4 y 5, la mezcla seca de polipropileno (DB A) se puede mezclar con el SB-PRD para obtener una composición de polvo de polímero redispersable de la presente invención que tiene 1, 3, 5 y 6% en peso, respectivamente, de polipropilenglicol (sustancia activa), basado en el peso del SB-PRD.

25 Ejemplo comparativo A

Se usó un polvo de polímero redispersable (SB-PRD) obtenido en el ejemplo 1 como ejemplo comparativo de un PRD que no tenía poliglicol (DB A) mezclado con él.

Ejemplo comparativo B

30 Se usó DLP 2000, un polvo de polímero redispersable disponible comercialmente, que es un copolímero de acetato de vinilo/etileno (VAE-PRD) que tiene una temperatura de transición vítrea de 17°C y un contenido de cenizas de 10% en peso y está estabilizado coloidalmente con PVOH, producido por The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, como ejemplo comparativo de un PRD que no es un SB carboxilado-PRD y no contiene poliglicol (DB A) mezclado con él.

Ejemplos comparativos C, D, E y F

35 Se prepararon las composiciones comparativas C, D, E y F de polvo de polímero redispersable mezclando: (a) el copolímero de acetato de vinilo/etileno-PRD (VAE-PRD) del ejemplo comparativo B y (b) la mezcla seca de polipropileno (DB A) del ejemplo 3, para obtener las composiciones comparativas C, D, E y F de polvo de polímero redispersable que tienen, respectivamente 1, 3, 5 y 6% en peso de polipropilenglicol (sustancia activa), basado en el peso del VAE-PRD. Los ejemplos comparativos C-F se usan como ejemplos comparativos de un PRD que no es un SB carboxilado-PRD y no contiene poliglicol (DB A) mezclado con él.

40 Ejemplo 6

45 En la siguiente tabla 1 se indican los componentes y sus cantidades relativas (% en peso o partes en peso) que se pueden usar para preparar composiciones de morteros basados en cemento usando las composiciones de polvo redispersable de los ejemplos 1 y 2 y de los ejemplos comparativos A y B. Las diferentes composiciones de morteros basados en cemento se pueden preparar mezclando en seco los componentes sólidos indicados en la tabla 1A y añadiendo después agua. Se pueden ensayar diversas propiedades de las composiciones de morteros basados en cemento y sus características funcionales y los resultados se indican en la tabla 1B.

Métodos de ensayo

50 Preparación de las mezclas secas: Se pesan el cemento, arena, polímero y espesante y se colocan en un saco de plástico que después se mezcla a mano durante 2 minutos y se acondiciona durante 24 horas.

CE 5.12 (viscosidad Brookfield del mortero húmedo, capacidad de humectación y densidad)

## ES 2 401 780 T3

La viscosidad se mide con un viscosímetro Brookfield Synchroelectric (modelo RVT) en combinación con una plataforma Brookfield Helipath a 25°C. Se carga el mortero en una copa de densidad y se sitúa el eje (T-F) de modo que toque la superficie del mortero.

Densidad: se colocan los morteros en un recipiente de volumen conocido, se compactan y después se pesan.

5 Capacidad de humectación: cantidad de mortero transferido a la superficie inferior de la baldosa.

Tiempo abierto: EN 1346 20 minutos, después de 7 días y después de 28 días.

Adherencia: EN 1348 después de 28 días a temperatura ambiente y 70°C e inmersión en agua.

Tabla 1A

Formulaciones de morteros basados en cemento

Material	Formulación (partes en peso)			
	Ejemplo 1 SB	Ej. 2 SB	Ej. comp. A SB	Ej. comp. B VAE
Cemento Portland, Jura PZ 42.5	40,00	40,00	40,00	40,00
Arena Zimmerot, arena de sílice de 0,1-0,45 mm	60,00	60,00	60,00	60,00
Propilenglicol	0,06	0,03	-	-
Polvo de polímero redispersable del ejemplo 1	3,00	-	-	-
Polvo de polímero redispersable del ejemplo 2	-	3,00	-	-
Polvo de polímero redispersable del ejemplo comparativo A	-	-	3,00	-
Polvo de polímero redispersable del ejemplo comparativo B	-	-	-	3,00
Methocel MC 10-0148 [hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) modificada con éter de almidón] (espesante) (Dow Chemical Co.)	0,40	0,40	0,40	0,40
Total (% en peso)	103,46	103,43	103,40	103,40
Agua	22,0	22,0	22,0	23,0

10

Tabla 1B

Resultados del ensayo de adherencia

Resultados del ensayo	Ejemplo 1 SB	Ejemplo 2 SB	Ej. comp. A SB	Ej. comp. B VAE
Resistencia inicial, 28 días (N/mm <sup>2</sup> )	2,83	1,73	1,89	1,67
Tiempo abierto 20 minutos, 28 días (N/mm <sup>2</sup> )	1,13	1,09	0,88	1,00
Inmersión en agua, 28 días (N/mm <sup>2</sup> )	2,07	1,44	1,30	1,17
Envejecimiento térmico, 28 días, 70°C (N/mm <sup>2</sup> )	2,58	2,27	1,98	1,89
Capacidad de humectación (%)	95	100	100	80
Densidad (kg/dm <sup>3</sup> )	1,66	1,49	1,43	1,51

## ES 2 401 780 T3

Resultados del ensayo	Ejemplo 1 SB	Ejemplo 2 SB	Ej. comp. A SB	Ej. comp. B VAE
Viscosidad (cpx1.000)	2.596	2.836	2.611	2.765
0,5 rpm	583	469	506	425
5 rpm	86	94	86	88
50 rpm				

5 Como se indica en la tabla 1B, se obtienen valores inesperadamente superiores de adherencia cuando el polvo de polímero de estireno/butadieno carboxilado se modifica con 0,03% en peso de poliglicol (ejemplo 2; 1% en peso de poliglicol, basado en el peso del PRD) y 0,06% en peso de poliglicol (ejemplo 1, 2% en peso de poliglicol, basado en el peso del PRD) y se usa como composición de polvo de polímero redispersable en lugar del mismo polvo no modificado (ejemplo comparativo A) o de un VAE-PRD no modificado (ejemplo comparativo B).

Además, se obtuvieron ocho fórmulas de morteros para las mediciones de viscosidad mezclando 127,2 g de cemento, 50,4 g de agua y 7,2 g de las composiciones de PRD de los ejemplos 2, 3 y 4 y de los ejemplos comparativos A, B, C, D y E, de acuerdo con la siguiente receta:

10 Receta: 127,2 g de cemento + 7,2 g de (polvo + sustancia activa de DB A) + 50,4 g de agua en la que:

DB A: 4 partes de Zeofree 5161A + 6 partes de Voranol 2000L (poliglicol) (sustancia activa)

Por ejemplo:

7,2 g de polvo (100%) (0% de sustancia activa)

7,13 g de polvo (99%) + 0,12 g de DB A (1% de sustancia activa)

15 6,99 g de polvo (97%) + 0,35 g de DB A (3% de sustancia activa)

6,86 g de polvo (95%) + 0,57 g de DB A (5% de sustancia activa)

20 En la figura adjunta se indica la viscosidad de cemento/VAE y polvo de SB con mezclas de DB A/agua en función de la cantidad de poliglicol añadido, DBA (% de sustancia activa). Se midieron las viscosidades con un viscosímetro rotativo T-Spindel. Como se observa en la figura, un mortero formulado con un estireno/butadieno carboxilado-PRD y poliglicol como el de los ejemplos 2, 3 y 4 presenta un incremento inesperadamente alto de la viscosidad en comparación con la viscosidad de SB-PRD y VAE-PRD que no contienen un poliglicol como el de los ejemplos comparativos A y B, respectivamente, y VAE-PRD que no incluyen un poliglicol como en los ejemplos comparativos C, D y E. La figura indica el comportamiento diferente de poliglicol en mezclas de VAE y polvo de polímero redispersable de SB/cemento. El incremento de la viscosidad con el polvo de SB no tiene ningún efecto negativo sobre las propiedades de aplicación. La mayor viscosidad en el caso del polvo de SB indica que hay una interacción sorprendente entre SB y cemento.

Ejemplo 7

30 En la siguiente tabla 2 se muestran los componentes y sus cantidades relativas (% en peso o partes en peso) que se pueden usar para preparar composiciones de morteros basados en cemento usando las composiciones de polvo redispersable del ejemplo 5 y del ejemplo comparativo F. Las diferentes composiciones de morteros basados en cemento se pueden preparar mezclando en seco los componentes sólidos indicados en la tabla 2 y añadiendo después agua. Se pueden ensayar diversas propiedades de las composiciones de morteros basados en cemento y sus características funcionales y los resultados se muestran en la tabla 2.

Métodos de ensayo

35 Fluidez y capacidad de ser extendido

La fluidez se determina midiendo el diámetro del material extendido en dos direcciones perpendiculares entre sí. El diámetro requerido depende del tamaño del tubo usado. El tubo descrito en la versión propuesta del EN tiene un diámetro de 30 mm y una altura de 50 mm. Para este tubo, el diámetro requerido para un SLFC debe ser mayor que 150 mm.

40 Propiedades de unión

Las propiedades de unión se determinan de muchas maneras diferentes. No hay requisitos definidos.

## ES 2 401 780 T3

### Viscosidad

5 No hay ningún requisito definido para la viscosidad. Una viscosidad óptima, determinada mediante el método DIN 53 211 modificado (boquilla de 6,5 mm) tiene un intervalo del tiempo de vertido de 25 a 60 segundos. Con un valor superior a 60 segundos, hay riesgo de atrapar demasiado aire que no puede desprenderse. Con un valor inferior a 25 segundos, la mezcla tiende a salpicar y los grumos formados inicialmente no se redisuelven debido a la falta de fuerzas de cizalladura.

### Separación

La separación de fases sólo se puede determinar subjetivamente. La mezcla no se debe separar durante el tiempo abierto. Por lo tanto, la fuerza de cohesión a diferentes alturas de la capa de SLFC debe ser igual.

### 10 Apariencia de la superficie

La determinación de la apariencia de la superficie se hace visualmente. No debe haber manchas, sangrado ni orificios. Se evalúa subjetivamente y se valora en una escala de 1 (muy mala) a 5 (muy buena).

### Propiedades de curado (resistencia antes de la cocción)

15 La resistencia del SLFC, que permite caminar sobre el mortero, es el criterio para la resistencia antes de la cocción. Con un fraguado rápido los SLFC tienen que alcanzar estas propiedades después de 3 a 4 horas. El curado se determina mediante la medición de la resistencia a la flexión y a la compresión de acuerdo con EN 196. Se considera suficiente una resistencia a la compresión de 3-4 MPa.

### Resistencia a la flexión y a la compresión

20 La resistencia a la flexión y a la compresión se determina de acuerdo con EN 196 después de 1, 7 y 28 días. La finalidad del ensayo a 1 día se ha descrito anteriormente. Para los resultados a 7 y 28 días, no hay valores especificados en las normas. Generalmente se considera suficiente un valor de 20 MPa después de 28 días. Los materiales mejores del mercado tienen una resistencia a la flexión de aproximadamente 7 MPa (28 días) y una resistencia a la compresión de aproximadamente 30 MPa (28 días).

### Resistencia a la abrasión

25 Los requisitos de la resistencia a la abrasión, determinada de acuerdo con el ensayo de la jaula de castor CEN 303, dependen de la superficie de aplicación (por ejemplo, suelos domésticos, industriales).

Tabla 2

30 Formulaciones de morteros basados en cemento y resultados de los ensayos de apariencia de la superficie, resistencia a la abrasión, resistencia a la compresión y resistencia a la flexión

Material	Fórmula (partes en peso)			
	Ej. comp. 7A	Ej. 7-1	Ej. 7-2	Ej. 7-3
	VAE	SB	SB	SB
Cemento Pórtland, Jura PZ 42.5	32,00	32,00	32,00	32,00
Arena, Quarzsand, arena de sílice de 0,1-0,45 mm	42,32	42,42	42,37	42,32
Polvo de piedra caliza de 65 micrómetros	12,00	12,00	12,00	12,00
Cemento, LaFarge Fondu	6,00	6,00	6,00	6,00
Sulfato cálcico (yeso)	4,00	4,00	4,00	4,00
Citrato trisódico (retardante), Censperse PC 13	0,10	-	0,05	0,10
Carbonato de litio (acelerador)	0,10	0,10	0,10	0,10
Melflux 2651 F (licuefactivo)	0,40	0,40	0,40	0,40
Polipropilenglicol, 6% en peso de PRD	Sí	Sí	Sí	Sí

ES 2 401 780 T3

Material	Fórmula (partes en peso)			
	Ej. comp. 7A VAE	Ej. 7-1 SB	Ej. 7-2 SB	Ej. 7-3 SB
Composición de polvo de polímero redispersable del ejemplo comparativo F (VAE-PRD y 10% de DB A)	3,00	-	-	-
Composición de polvo de polímero redispersable del ejemplo 5 (SB-PRD y 10% de DB A)	-	3,00	3,00	3,00
Methocel CP 1119 [éter de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC)] (espesante) (Dow Chemical Co.)	0,40	0,40	0,40	0,40
Total (% en peso)	100,00	100,00	100,00	100,00
Agua	27,00	27,00	27,00	27,00
Resultados de los ensayos				
Propiedades de fluidez	1 minuto	1 min.	1 min.	1 min.
(a) Diámetro de flujo 25 mm (mm)	151	156	142	142
(b) Diámetro de flujo 381 mm (mm)	150	142	143	147
(c) Propiedad de unión de flujo (mm)	98	89	95	90
(d) Copa DIN 25 mm (segundos)	40	42	46	58
(e) Copa DIN 381 mm (segundos)	67	80	71	70
Características finales de la superficie				
(a) Separación de fases	<5	5	5	5
(b) Coloración	4	>4	<5	<5
(c) Orificios	4	5	5	5
Resistencia a la compresión (N/mm <sup>2</sup> )				
después de 3 días	3,19	3,99	4,50	4,02
después de 7 días	3,23	3,96	6,37	5,20
después de 28 días	7,83	6,91	9,89	8,56
Resistencia a la flexión (N/mm <sup>2</sup> )	14,03	12,08	17,00	17,69
después de 3 días	20,15	22,45	26,85	23,60
después de 7 días	30,30	26,10	33,80	33,15
después de 28 días				
Ensayo de suelo de producción				
Resultados (gramos)	30,2	2,9	3,8	16,2
	10000X	9283X	10000X	10000X

Como se muestra en la tabla 2, se mejora la apariencia de la superficie (coloración y orificios) y se obtiene una mejora inesperada (10x) del valor de la resistencia a la abrasión cuando, como composición de polvo de polímero redispersable, se usa polímero de estireno/butadieno carboxilado, con poliglicol, en lugar de acetato de vinilo/etileno con poliglicol. También, se obtienen valores inesperadamente superiores de la resistencia a la compresión y de la resistencia a la flexión cuando la formulación contiene 50% menos de retardante (citrato trisódico) en comparación con cantidades estándar, lo cual origina también un importante reducción de costes.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de polvo de polímero redispersable en agua, que comprende una mezcla de:
  - 5 (a) un polvo de polímero redispersable en agua (PRD), comprendiendo el citado polvo de polímero redispersable en agua (PRD) una mezcla secada conjuntamente de un polímero insoluble en agua formador de una película y un estabilizador coloidal, comprendiendo el citado polímero formador de una película un copolímero de estireno/butadieno carboxilado o el producto de la polimerización de estireno, butadieno, un ácido carboxílico y uno o más de otros monómeros, y
  - 10 (b) un poliglicol, siendo la cantidad de poliglicol de 0,001 a 10% en peso, basado en el peso del polvo de polímero redispersable en agua (PRD), en el que el poliglicol se puede mezclar antes o después del secado conjunto de la mezcla del polímero insoluble en agua formador de una película y el estabilizador coloidal.
2. Una composición de polvo de polímero redispersable en agua de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la cantidad de poliglicol es de 0,01 a 5% en peso, basado en el peso del polvo de polímero redispersable en agua (PRD).
- 15 3. Una composición de polvo de polímero redispersable en agua de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliglicol es un polipropilenglicol.
4. Una composición de polvo de polímero redispersable en agua de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliglicol tiene un peso molecular medio numérico de 250 a 10.000 y el polímero insoluble en agua formador de una película es un copolímero que comprende los monómeros estireno, butadieno y un ácido dicarboxílico insaturado.
- 20 5. Una composición de polvo de polímero redispersable en agua de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliglicol está en forma de una premezcla seca con un polvo de sílice amorfa, el estabilizador coloidal comprende un poli(alcohol vinílico) y el polímero insoluble en agua formador de una película tiene una cantidad de carboxilación de 0,1 a 15% en peso de por lo menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, sales de éste o mezclas de estos, basado en el peso del polímero insoluble en agua formador de una película.
- 25 6. Un método para producir una composición de polvo de polímero redispersable en agua, que comprende:
  - 25 (a) secar una mezcla acuosa de un polímero insoluble en agua formador de una película y un estabilizador coloidal para obtener un polvo de polímero redispersable en agua (PRD), en el que el polímero formador de una película comprende un copolímero de estireno/butadieno carboxilado o un estireno/butadieno copolimerizado con otro monómero, y
  - 30 (b) mezclar el polvo de polímero redispersable en agua (PRD) con un poliglicol, siendo la cantidad de poliglicol de 0,001 a 10% en peso, basado en el peso del polvo de polímero redispersable en agua (PRD), o
  - (c) secar una mezcla acuosa del citado polímero insoluble en agua formador de una película, el citado estabilizador coloidal y el citado poliglicol para obtener una composición de polvo de polímero redispersable en agua, siendo la cantidad de poliglicol de 0,001 a 10% en peso, basado en el peso de la composición de polvo de polímero redispersable en agua.
- 35 7. Un método para producir una composición de polvo de polímero redispersable en agua de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el poliglicol se premezcla con un polvo de sílice amorfa para obtener una mezcla seca, y la mezcla seca se mezcla con el polvo de polímero redispersable en agua (PRD) para obtener una composición de polvo de polímero redispersable en agua, el estabilizador coloidal comprende un poli(alcohol vinílico) y el polímero insoluble en agua formador de una película tiene una cantidad de carboxilación de 0,1 a 15% en peso de por lo menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado y el poliglicol es un polipropilenglicol.
- 40 8. Un método para preparar una composición de cemento, que comprende mezclar ingredientes del cemento con una composición de polvo de polímero redispersable en agua de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 45 9. Una formulación de mezcla seca que comprende ingredientes del cemento y una composición de polvo de polímero redispersable en agua de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en una cantidad de por lo menos 0,1% en peso, basado en el peso de la formulación de mezcla seca.
- 50 10. Una formulación de mezcla seca de acuerdo con la reivindicación 9, en la que los ingredientes del cemento son para preparar una composición autonivelante de suelos y la mezcla seca contiene un retardante en una cantidad menor que 0,07% en peso, basado en el peso de la formulación de mezcla seca.

