(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 460 722**

(51) Int. Cl.:

C04B 24/28 (2006.01)
C08G 59/00 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2012** **E 12169606 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014** **EP 2537817**

(54) Título: **Polvo epoxídico redispersable**

(30) Prioridad:

23.06.2011 US 201161500276 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.05.2014

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

HONG, LIANG;
SEKHARAN, MANEH NADUPPARAMBIL y
RADLER, MICHAEL JOHN

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 460 722 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polvo epoxídico redispersable

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de polvos poliméricos redispersables que se preparan a partir de una resina epoxídica y un estabilizante coloidal para uso en composiciones de cemento.

Antecedentes de la invención

En aplicaciones de construcción se pueden preparar morteros con cemento, arena, y polímero orgánico. Para reducir gastos de envío, el polímero se puede enviar y añadir en forma seca como un polvo polimérico redispersable. Se utilizan polvos poliméricos redispersables como aglutinantes para mejorar la adhesión de formulaciones de adhesivos cementosos. La forma en polvo del polímero se produce generalmente secando por pulverización una composición líquida de polímero para obtener un polvo que fluye libremente. Para llevar a cabo su función en la formulación de aplicación a la que se añade, tal como el hormigón, se desea que en la formulación de aplicación el polvo polimérico sea fácilmente redispersable.

Polvos poliméricos redispersables hechos de polímeros de emulsión, tales como copolímeros de acetato de vinilo/etileno, diversos polímeros acrílicos, copolímeros de estireno/butadieno, y copolímeros de acetato de vinilo/éster vinílico de ácido versático, se utilizan ampliamente en diversas aplicaciones de construcción tales como adhesivos para baldosas a base de cemento (CBTA), y compuestos para pavimientos autonivelantes (SLFC) para mejorar las propiedades mecánicas de la composición cementosa. Para mejorar más las propiedades mecánicas y químicas, tales como estabilidad hidráulica, compresión, resistencia a la abrasión, resistencia a los disolventes, resistencia química y a las manchas, de composiciones cementosas, sería deseable fabricar polvos poliméricos redispersables a partir de polímeros reticulables.

Los polímeros epoxídicos son polímeros reticulables que se usan para impartir dureza, permeabilidad reducida al agua, endurecimiento rápido, resistencia química y a las manchas, a materiales cementosos incluyendo el hormigón. Los polímeros epoxídicos se utilizan también en la reparación de morteros de hormigón y de cemento y enlucido o revestimientos. Se han incorporado grupos funcionales epóxido en los polímeros de emulsión, como por el uso de metacrilato de glicidilo, y un monómero con grupo funcional epóxido polimerizable, o mezclando un polímero epoxídico líquido de bajo peso molecular con un látex acrílico antes o después de la etapa de polimerización. Sin embargo, el contenido de grupos funcionales epóxido ha sido bajo con poca ganancia en propiedades deseables que potencialmente se pueden impartir por un polímero reticulable. Otro procedimiento es usar una emulsión epoxídica a base de agua o resina epoxídica líquida, y un endurecedor a base de agua para combinación con cemento, que es un sistema de tres partes, pero es difícil de manejar en términos de transporte, mezcla, tiempo de uso útil, contaminación de equipo, etc. Se ha descubierto que el secado de una resina epoxídica líquida o emulsión epoxídica líquida, incluso con medios de secado y agentes antiaglutinantes, da como resultado grumos redispersables en lugar de un polvo.

La patente de U.S. No. 4.123.403 de Warner et al. describe la preparación de una microsuspensión acuosa de resina epoxídica que tiene un tamaño de partícula controlado por un proceso de extrusión continua. El polímero a dispersar puede ser cualquier resina termoplástica normalmente sólida, por ejemplo de punto de fusión aproximadamente 20ºC, preferiblemente entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 200°C, y especialmente entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 200°C, cuyo punto de degradación es a una temperatura algo más alta que su punto de fusión. Se describe que el polímero a dispersar no necesita ser polímero puro, y por ejemplo el polímero termoplastificado puede contener aditivos convencionales tales como pigmentos, colorantes, cargas, estabilizantes, ignífugos, agentes emulsionantes, y similares. Emulsionantes preferidos son los que funcionan como coloides protectores, tales como un poli(alcohol vinílico) que tiene preferiblemente un peso molecular de al menos 50.000 aproximadamente, especialmente de al menos 100.000 aproximadamente. La dispersión mecánica se puede realizar a una temperatura que es al menos 20°C, especialmente al menos 40°C por encima del punto de fusión de la resina, en donde el punto de fusión se define como la temperatura a la que la resina sufre un cambio de fase de un sólido a un líquido viscoso fluido. Se describe que se puede obtener polvo polimérico finamente dividido a partir de la microsuspensión polimérica acuosa deshidratando la microsuspensión de una manera convencional, tal como por filtración, centrifugación, evaporación y secado por pulverización. Se describe que los polvos se pueden utilizar en un procedimiento de revestimiento electrostático o de impresión y como pigmentos plásticos en revestimientos de papel.

En el ejemplo 1 de la patente de Warner et al., una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) de aproximadamente 120 kg mol^{-1}, 88% hidrolizado, se usa al 5,7% en peso de poli(alcohol vinílico) con respecto a la resina epoxídica sólida, que tiene un punto de reblandecimiento de 72ºC, y el procedimiento de dispersión mecánica se realiza a una temperatura en conversión de polímero continuo a polímero discontínuo de aproximadamente 102°C. El diámetro de partícula medio en volumen de las partículas poliméricas sólidas dispersas después de enfriar es aproximadamente 0,55 micrómetros. Sin embargo, aunque la resina tiene un punto de reblandecimiento de 72°C la temperatura de transición vítrea es significativamente inferior, y las partículas poliméricas producidas presentarían mala

redispersabilidad. Además, Warner et al. no describen el uso de un polvo polimérico redispersable, secado por pulverización, en una composición cementosa.

En la presente invención se ha descubierto sorprendentemente que el uso de una resina epoxídica termoendurecible o reticulable, que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) alta, con un poli(alcohol vinílico) como estabilizador coloidal o medio de secado por pulverización proporciona inesperadamente tanto redispersabilidad excelente como estabilidad significativa en aplicaciones de cemento.

Compendio de la invención

La presente invención proporciona un polvo polimérico redispersable (RDP) compuesto por un una mezcla co-secada de una resina epoxídica termoendurecible que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 50°C, preferiblemente al menos 55°C, más preferiblemente al menos 60°C, por ejemplo de 60°C a 150°C, generalmente de 60°C a 125°C, y un estabilizador coloidal que comprende un poli(alcohol vinílico) en una cantidad del poli(alcohol vinílico) de al menos 2% en peso, preferiblemente de 5% en peso a 35% en peso, más preferiblemente de 6% en peso a 25% en peso, basado en el peso de la resina epoxídica termoendurecible. Según la presente invención, el RDP puede o puede no contener un endurecedor o agente de curado. En las realizaciones, se pueden formular en el sistema agentes de curado o endurecedores mediante mezcla en seco con el polvo epoxídico reticulable que se produce mediante secado por pulverización, pero no antes del secado por pulverización. Según la presente invención, el RDP se puede endurecer, curar o reticular mediante ingredientes de cemento cuando se mezclan con agua. El polvo polimérico redispersable en agua de la presente invención presenta redispersabilidad inesperadamente superior y buena estabilidad en formulaciones cementosas. La resina epoxídica termoendurecible puede tener un tamaño de partícula medio de 0,05 a 5 micrómetros, preferiblemente 0,1 µm a 3 µm, lo más preferiblemente de 0,15 µm a 2 µm.

En un aspecto de la presente invención, el polvo polimérico redispersable se puede producir secando una mezcla acuosa de la resina epoxídica termoendurecible y el estabilizador coloidal que comprende el PVOH para obtener el polvo polimérico redispersable en agua. Se puede proporcionar una dispersión acuosa de la resina epoxídica termoendurecible por dispersión mecánica o amasando la masa fundida, o cualquier otra tecnología de mezcla de alta cizalladura, y el estabilizador coloidal se puede mezclar con la resina epoxídica termoendurecible antes y/o durante la formación de la dispersión acuosa de la resina epoxídica termoendurecible. Se puede añadir posteriormente estabilizador adicional a la dispersión acuosa después de formarse. A continuación la dispersión acuosa de la resina epoxídica termoendurecible y el estabilizador coloidal se puede secar por pulverización para obtener el polvo polimérico redispersable en agua. La dispersión acuosa de la resina epoxídica termoendurecible y el polvo polimérico redispersable se obtienen sin curar, reticular o endurecer la resina epoxídica termoendurecible, y sin un endurecedor o agente de curado para la resina epoxídica termoendurecible. El uso de PVOH, preferiblemente PVOH parcialmente hidrolizado, como estabilizador coloidal con una resina epoxídica termoendurecible que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 50°C, proporciona excelente redispersabilidad para resinas epoxídicas termoendurecibles sin afectar adversamente el secado por pulverización al mismo tiempo que se logra buena estabilidad en composiciones a base de cemento.

En otro aspecto de la presente invención, una formulación de mezcla seca, o una composición de cemento tal como un adhesivo de baldosas a base de cemento, se puede producir mezclando ingredientes de cemento con el polvo polimérico redispersable en agua producido a partir de resina epoxídica termoendurecible, curable, endurecible para obtener una composición tal como una mezcla de mortero seco, que presenta buena estabilidad en forma seca. La resina epoxídica reticulable o polvo polimérico redispersable se puede curar, reticular o endurecer por los ingredientes de cemento cuando la composición de mezcla seca se mezcla con agua, pero no antes de mezclar con agua.

Descripción detallada de la invención

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 citados son globales y combinables.

Todas las expresiones que comprenden paréntesis indican una materia parentética incluida y su ausencia o ambas. Por ejemplo, la expresión "(met)acrilato" incluye alternativamente acrilato y metacrilato. metacrílico, y sus mezclas.

Como se usa en esta memoria, a menos que se indique de otro modo, la expresión "peso molecular" se refiere a un peso molecular medio numérico tal como se mide de un modo convencional. El peso molecular medio numérico es la media aritmética ordinaria o promedio de los pesos moleculares de las macromoléculas individuales. Se determina midiendo el peso molecular de n moléculas poliméricas, sumando los pesos, y dividiendo por n. El peso molecular medio numérico de un polímero se puede determinar por cromatografía de penetrabilidad en gel, viscosimetría (ecuación de Mark-Houwink), y todos los métodos coligativos como osmometría de presión de vapor y determinación de grupos terminales. Para poli(alcohol vinílico), el peso molecular de PVOH, a menos que se indique de otro modo, significa el peso medio de las masas molares, Mw, determinado por cromatografía de penetrabilidad en gel (GPC) combinada con dispersión de luz estática (método absoluto) sobre muestras reacetiladas. La exactitud de los valores

de Mw se estima en ±15%. Para resinas epoxídicas, a menos que se indique de otro modo, el peso molecular puede significar el peso fórmula.

Como se usa en esta memoria, el término "polímero" se refiere, alternativamente, a un polímero fabricado a partir de uno o más monómeros diferentes, tal como un copolímero, un terpolímero, un tetrapolímero, un pentapolímero, etc., y puede ser cualquier polímero aleatorio, de bloques, de injerto, secuencial o de gradiente.

Como se usa en esta memoria, a menos que se indique de otro modo, se usa la temperatura de transición vítrea (T_g) medida. Como se usa en esta memoria, la expresión "T_g calculada" se refiere a la T_g de un polímero calculada usando la ecuación de Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Volumen 1, número 3, página 123 (1956). Como se utiliza en esta memoria, la expresión T_g medida" significa una T_g que se mide usando calorimetría diferencial de barrido o DSC (velocidad de calentamiento 10°C por minuto, T_g tomada en el punto medio de la inflexión.)

Como se usa en esta memoria, "% en peso" significa porcentaje en peso.

Como se usa en esta memoria, a menos que se indique de otro modo, la expresión "tamaño medio de partícula" se refiere al diámetro de partícula o a la mayor dimensión de una partícula en una distribución de partículas de polvo determinada por dispersión de luz láser de tal manera que 50% en peso de las partículas en la distribución son más pequeñas que la partícula y 50% de las partículas en la distribución son más grandes que la partícula. La distribución de tamaños de partículas se puede medir usando un analizador de tamaños de partículas Coulter LS 230, un producto de Beckman Coulter (Brea, California) por procedimientos recomendados por el fabricante mediante dispersión láser. La luz dispersa desde las partículas por medio de dispersión de luz láser y la dispersión diferencial de intensidad de polarización se recoge como una función del ángulo, y posteriormente se convierte a una distribución de tamaños de partículas.

Los presentes inventores han descubierto que polvos poliméricos redispersables reticulables, que pueden ser reticulados, curados o endurecideos por ingredientes de cemento por adición de agua más que por endurecedores epoxídicos o agentes de curado que se utilizan generalmente con resinas epoxídicas, se pueden producir por el uso de una resina epoxídica termoendurecible no endurecida o no curada que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 50°C, y un estabilizador coloidal que comprende un poli(alcohol vinílico), preferiblemente un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado, en una cantidad del poli(alcohol vinílico) de al menos 2% en peso, basado en el peso de la resina epoxídica termoendurecible. Aunque se prefiere el curado del polímero epoxídico por ingredientes de cemento, es posible añadir agentes de curado del polímero epoxídico tales como una amina, mercaptano o anhídrido como agentes de curado en una mezcla de polvo epoxídico-cemento. Los polvos epoxídicos redispersables de la presente invención se pueden producir mediante secado por pulverización, presentan excelente redispersabilidad, y mejoran las propiedades mecánicas y químicas tales como la estabilidad hidráulica, compresión, resistencia a la abrasión, resistencia a los disolventes, y resistencia química y a las manchas, de composiciones cementosas.

Dentro del significado de la presente invención, una resina epoxídica para uso aquí es un éter poliglicidílico de un compuesto polihidroxilado tal como un compuesto polihidroxilado monomérico, por ejemplo un hidrocarburo polihidroxilado, o un oligómero con funcionalidad hidroxilo. Preferiblemente, el éter poliglicidílico es un compuesto oligómero o polimérico que tiene al menos 2 grupos hidroxilo. Generalmente, la resina epoxídica es el producto de reacción de un compuesto polihidroxilado tal como un compuesto polihidroxilado monomérico, por ejemplo un hidrocarburo polihidroxilado, o un oligómero con funcionalidad hidroxilo, con una epihalohidrina, tal como epiclorhidrina. El hidrocarburo polihidroxilado puede estar sustituido, si se desea, con uno o más sustituyentes que no interfieren tales como átomos de halógeno, radicales éter, alquilos inferiores y similares. Los ejemplos de hidrocarburos polihidroxilados incluyen fenoles polihídricos y alcoholes polihidroxilados. Ejemplos no limitantes específicos de compuestos polihidroxilados monoméricos son resorcinol, catecol, hidroquinona, bisfenol, bisfenol A, bisfenol AP (1,1-bis(4-hidroxilfenil)-1-feniletano), bisfenol F, bisfenol K, tetrabromobisfenol A, tetrametilbifenol, tetrametil-tetrabromobifenol, tetrametiltribromobifenol, tetraclorobisfenol A, 4,4'- sulfonildifenol, 4,4-oxidifenol, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 9,9'- bis(4-hidroxifenil)fluor, 4,4'-dihidroxibifenilo, y 4, 4'-dihidroxi-α-metilestilbeno. Los ejemplos de oligómeros con funcionalidad hidroxilo incluyen resinas novolacas de fenol-formaldehído, resinas de fenol alquilsustituido-formaldehido, resinas de fenol-hidroxibenzaldehído, resinas de cresol-hidroxibenzaldehído, resinas de diciclopentadieno-fenol, y resinas de diciclopentadieno-fenol sustituido. Los éteres poliglicidílicos se pueden preparar de manera convencional haciendo reaccionar una epihalohidrina, preferiblemente epiclorhidrina, con el compuesto polihidroxílico que incluye un compuesto polihidroxílico halogenado bajo tales condiciones para preparar el producto deseado. Tales preparaciones son muy conocidas en la técnica (ver por ejemplo el documento US-A-5,118,729). En la expresión "resina epoxídica" se incluyen también resinas epoxídicas modificadas tales como resinas epoxídicas en donde las sustancias reaccionantes fundamentales mencionadas anteriormente se han sustituido por otros compuestos. Los oligómeros y polímeros obtenidos mediante polimerización por radicales libres de mezclas de monómeros que comprenden compuestos epoxídicos etilénicamente insaturados no se incluyen en la definición de resina epoxídica en esta memoria.

Según la presente invención, el compuesto polihidroxilado usado para preparar la resina epoxídica es un hidrocarburo polihidroxilado, preferiblemente un compuesto aromático dihidroxilado, tal como bisfenol A y/o bisfenol F. Un compuesto oligomérico tal como una novolaca de fenol-formaldehído se puede usar como compuesto

polihidroxilado. Los ejemplos preferidos de resinas epoxídicas para uso en la presente invención incluyen el éter diglicidílico de bisfenol A que es un oligómero de éter diglicidílico de bisfenol A, típicamente el producto de reacción de epiclorhidrina y bisfenol A; el éter diglicidílico de bisfenol F que es un oligómero de éter diglicidílico de bisfenol F, típicamente el producto de reacción de epiclorhidrina y bisfenol F, un éter diglicidílico mixto de bisfenol A y F, que es un oligómero de éter diglicidílico de bisfenol A y F, típicamente el producto de reacción de epiclorhidrina y una mezcla de bisfenol A y F; el éter diglicidílico de una novolaca de fenol-formaldehído, típicamente el producto de reacción de epiclorhidrina y una novolaca de fenol-formaldehido; y resinas epoxídicas modificadas tales como resinas epoxídicas, por ejemplo resinas epoxídicas basadas en bisfenol A, modificadas con un tensioactivo con funcionalidad epóxido, típicamente un tensioactivo no iónico con funcionalidad epóxido o aniónico con funcionalidad epóxido, y/o epóxido de poli(alquilenglicol), normalmente epóxido de poli(propilenglicol) o epóxido de poli(etilenglicol). En realizaciones de la invención, la resina epoxídica termoendurecible es un polímero lineal no reticulado de bisfenol A y epiclorhidrina que tiene grupos epóxido terminales. Un ejemplo específico de una resina epoxídica termoendurecible que se puede usar aquí es D.E.R. 664U, una resina epoxídica sólida de peso molecular medio, que es el producto de reacción sólido de epiclorhidrina y bisfenol A, que tiene un punto de reblandecimiento de 100°C a 110°C, disponible comercialmente de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, U.S.A..

Preferiblemente, el peso equivalente de epóxido de la resina epoxídica puede ser de 600g/eq a 15.000g/eq, más preferiblemente de 800g/eq a 10.000g/eq, lo más preferiblemente de 850g/eq a 5.000g/eq tal como se determina según la norma ASTM D 1652.

Los monómeros, comonómeros o compuestos y sus proporciones en peso y cantidades se pueden elegir para hacer que una resina epoxídica termoendurecible tenga una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 50°C, preferiblemente al menos 55°C, más preferiblemente al menos 60°C, por ejemplo de 60°C a 150°C, generalmente de 60°C a 125°C. Se ha descubierto que si la T_g de la resina epoxídica está por debajo de 50°C, la redispersabilidad del polvo secado por pulverización disminuye con la formación de grumos que tiende a producirse. Si la T_g es demasiado alta para uso en composiciones de cemento, las propiedades de uso final pueden perjudicarse, tal como la flexibilidad, y las propiedades de formación de película, especialmente a temperaturas frías. La T_g de los copolímeros se puede determinar de una manera conocida por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Se entiende que la composición polimérica según la presente invención puede comprender un solo polímero epoxídico o una mezcla o combinación de diversos polímeros epoxídicos como se ha descrito anteriormente.

Según la presente invención, el estabilizador coloidal puede incluir un poli(alcohol vinílico) (PVOH) solo, o en combinación con otros estabilizadores coloidales convencionales que no afectan negativamente al secado por pulverización. En otras realizaciones de la invención, un estabilizador coloidal distinto de PVOH que actúa como un tensioactivo a una temperatura alta y es capaz de dispersar la resina epoxídica en agua a una temperatura por encima de la T_g de la resina epoxídica, tal como por encima de 100ºC, se puede usar sin PVOH. El PVOH que preferiblemente se puede utilizar en la presente invención puede tener una viscosidad DIN 53015 que varía de 2 ± 0,5 mPa-s a 18 ± 0,5 mPa-s (4% en disolución acuosa a 20°C) o más, un grado de hidrólisis (saponificación) de 87,7 ± 1,0% en moles, un índice de éster DIN 53401 de 140 ± 10 mg de KOH/g, un contenido de acetilo residual de 10,8 ± 0,8% peso/peso, y un contenido de cenizas máximo de 0,5% (calculado como Na_2O), tal como MOWIOL 4-88, MOWIOL 8-88, MOWIOL 13-88 y MOWIOL 18-88, que están cada uno de ellos comercialmente disponibles de Kuraray Europe GmbH, Division PVA/PVB D-65926 Frankfurt am Main, Alemania. Un PVOH comercialmente disponible que se prefiere particularmente por su baja viscosidad y buena estabilidad para su uso en la presente invención es MOWIOL 4-88, que es un PVOH parcialmente hidrolizado (poli(alcohol vinílico)) en forma granular que tiene una viscosidad DIN 53015 of 4 ± 0,5 mPa-s (4% en disolución acuosa a 20°C), un grado de hidrólisis (saponificación) de 87,7 ± 1,0% en moles, un índice de éster DIN 53401 de 140 ± 10 mg de KOH/g, un contenido de acetilo residual de 10,8 ± 0,8% peso/peso, y un contenido de cenizas máximo de 0,5% (calculado como Na_2O). Preferiblemente, el PVOH utilizado como un estabilizador coloidal para conseguir excelente dispersabilidad y redispersabilidad de la resina epoxídica es un PVOH parcialmente hidrolizado, tal como MOWIOL 4-88 y MOWIOL 18-88.

El estabilizador coloidal, tal como poli(alcohol vinílico) solo o en combinación con otro estabilizador coloidal, se puede utilizar en una cantidad tal que el poli(alcohol vinílico) es al menos el 2% en peso, preferiblemente 5% en peso a 35% en peso, más preferiblemente 6% en peso a 25% en peso, basado en el peso de la resina epoxídica termoendurecible. Se ha descubierto que si la cantidad del poli(alcohol vinílico) está por debajo de 2% en peso, la redispersabilidad del polvo secado por pulverización disminuye y la formación de grumos puede producirse.

Ejemplos de otros coloides protectores que se pueden utilizar con el poli(alcohol vinílico) son los polivinilacetales; polivinilpirrolidonas; polisacáridos en forma soluble en agua, por ejemplo almidones (amilosa y amilopectina) celulosas y sus derivados carboximetílicos, metílicos, hidroxietílicos e hidroxipropílicos; proteínas tales como caseina o caseinato, proteína de soja, gelatinas; sulfonatos de lignina; polímeros sintéticos tales como poli(ácido (met)acrílico), copolímeros de (met)acrilatos con unidades de comonómero con funcionalidad carboxilo, poli((met)acrilamida), ácidos polivinilsulfónicos y sus copolímeros solubles en agua; sulfonatos de melamina formaldehído, sulfonatos de naftalenformaldehído, y ácido estirenmaleico y copolímeros de éter vinílico-ácido maleico. Sin embargo, se prefiere el uso de un poli(alcohol vinílico) solo para usar como estabilizador coloidal en la presente invención.

Una resina epoxídica no se produce generalmente como una dispersión acuosa. Es más bien necesario convertir cualquier resina epoxídica líquida o semisólida o sólida en una dispersión acuosa por métodos y aparatos muy conocidos tales como dispersión mecánica o amasado de masa fundida, u otros métodos y aparatos cualesquiera de tecnología de alta cizalladura. Los métodos y aparatos utilizados pueden proporcionar calor y/o cizallamiento para calentar una resina epoxídica con una T_g de 50ºC o más para producir una resina epoxídica líquida para preparar la dispersión acuosa. Métodos ejemplares para preparar dispersiones acuosas estables de resina epoxídica se describen en la publicación de solicitud de patente U.S. No.-2010/0174016 de Michalski et al., especialmente en los párrafos [0028] - [0029] y en la publicación de solicitud de patente U.S. No. 2007/0292705 de Monela et al., especialmente en el párrafo [0030], cuyas descripciones se incorporan cada una en esta memoria en su totalidad. Métodos de dispersión mecánica que se pueden aplicar aquí se describen también en, por ejemplo, las patentes de U.S. Nos. 3.360.599, 3.503917, 4.123.403, 5.037.864, y 5.539.021, cuyas descripciones se incorporan cada una en esta memoria por referencia en su totalidad. Se pueden necesitar tensioactivos para preparar la dispersión de resina epoxídica. Tensioactivos ejemplares que se pueden utilizar se describen en la publicación de solicitud de patente de U.S. No.-2010/0174016. Ejemplo de equipo de dispersión mecánica que se puede utilizar es un dispositivo a presión de alta cizalladura tal como un reactor PARR (fabricado por The Parr Instrument Company, Moline Illinois) con paletas mezcladoras de alta cizalladura, por ejemplo paletas Cowles, un sistema extrusor modificado, o dispositivo de rotor estator. Por ejemplo, un reactor PARR a presión de acero inoxidable con una paleta Cowles, o paleta agitadora con dientes de sierra, dotado de un sistema de poleas opcional para permitir velocidades del mezclador de hasta 1825 rpm, y se pueden utilizar dispositivos de calentamiento y refrigeración para producir las dispersiones acuosas de resina epoxídica y PVOH. Se pueden cargar en el reactor PARR a presión la resina epoxídica y una disolución acuosa del PVOH. Se puede sellar y calentar el reactor para calentar la resina epoxídica por encima de su T_g y producir una resina epoxídica líquida, por ejemplo a 100ºC o más. Tras alcanzar la temperatura, la mezcla se puede agitar durante una cantidad de tiempo suficiente para permitir un mezclado suficiente de la resina epoxídica y la disolución de PVOH, por ejemplo a 1825 rpm aproximadamente. A esta mezcla se puede añadir agua usando una bomba de HPLC, para obtener una mezcla sustancialmente homogénea. La adición de agua puede continuarse mientras se enfría el reactor por aire y agua hasta una temperatura de, por ejemplo, 50ºC, con agitación que se mantiene durante el proceso de enfriamiento, para obtener una dispersión sustancialmente homogénea. La dispersión resultante se puede recoger por filtración a través de un filtro de 190 µm. También, según la presente invención, se puede hacer una dispersión epoxídica por extrusión de la resina epoxídica y poli(alcohol vinílico) (PVOH). Por ejemplo, una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) se puede suministrar al inyector de agua inicial (IA) de un extrusor, tal como un extrusor Bersdorff. La resina epoxídica se puede alimentar a un extrusor usando un alimentador por pérdida de peso. La zona de fusión del extrusor se puede mantener por debajo de la temperatura de reblandecimiento de la resina epoxídica para evitar que se aglomeren escamas de resina en la parte inferior de la garganta de alimentación y que el sellado por fusión se rompa. Las temperaturas del tambor se pueden fijar sustancialmente por encima de la T_g de la resina epoxídica, por ejemplo se pueden fijar todas inicialmente a 130ºC para una resina epoxídica que tiene una T_g de 61ºC, y posteriormente se reducen. Por ejemplo, se puede utilizar una temperatura de zona de fusión de 75ºC, una zona de emulsificación de 110ºC y una zona de dilución de 100ºC para producir la cantidad más pequeña de gravilla.

Según la presente invención, la resina epoxídica termoendurecible puede tener un tamaño de partícula medio de 0,05 a 5 µm, preferiblemente 0,1 µm a 3 µm, lo más preferiblemente de 0,15 µm a 2 µm. El contenido de sólidos de la dispersión de resina epoxídica puede ser generalmente de 30% en peso a 75% en peso.

En realizaciones de la invención, el estabilizador coloidal se puede mezclar con la resina epoxídica termoendurecible antes y/o durante la formación de la dispersión acuosa de la resina epoxídica termoendurecible. Se puede añadir estabilizador adicional a la dispersión acuosa después de formarse la dispersión acuosa. Por ejemplo, en realizaciones de la invención la totalidad o una parte del estabilizador coloidal se puede mezclar con la resina epoxídica termoendurecible antes de la formación de la dispersión acuosa, y cualquier porción restante del estabilizador coloidal, o estabilizador coloidal adicional, ya sea el mismo o diferente del estabilizador coloidal añadido previamente, se puede añadir con la resina epoxídica termoendurecible después de la formación de una dispersión acuosa de la resina.

Según la presente invención, la resina epoxídica termoendurecible en la dispersión acuosa que se ha de secar por pulverización puede tener un tamaño de partícula medio de 0,05 µm a 5 µm, preferiblemente de 0,1 µm a 3 µm, lo más preferiblemente de 0,15 µm a 2 µm.

El polvo polimérico redispersable de la presente invención se prepara a partir de una dispersión acuosa que comprende la resina epoxídica termoendurecible, el estabilizador coloidal que comprende el poli(alcohol vinílico), y componentes opcionales. Las dispersiones acuosas, que se refieren genéricamente a una dispersión o emulsión estable de micropartículas poliméricas en un medio acuoso obtenidas en la presente invención, pueden tener generalmente un contenido de sólidos de 30% a 75% en peso, por ejemplo entre 35% y 65% en peso, preferiblemente de 40% a 60% en peso.

Para preparar el polvo polimérico redispersable la dispersión acuosa se seca, por ejemplo mediante secado por pulverización, secado por congelación o secado en lecho fluidizado. Preferiblemente la dispersión acuosa se seca por pulverización. El contenido de sólidos de la dispersión a secar por pulverización puede ser generalmente de 25% a 65% en peso, por ejemplo de 35% en peso a 55% en peso, preferiblemente de 40% a 50% en peso, basado en el

peso total de la dispersión. En realizaciones de la invención, puesto que el estabilizador coloidal se incluye ya durante el proceso de dispersión, por ejemplo durante la dispersión mecánica, puede no ser necesario añadir estabilizador coloidal adicional a la dispersión para el secado por pulverización. En otras realizaciones, el secado por pulverización se puede llevar a cabo tras la adición del estabilizador coloidal que comprende el poli(alcohol vinílico) durante el proceso de dispersión para formar una dispersión, y después para el secado por pulverización se puede añadir PVOH adicional y/o uno o más coloides protectores adicionales opcionales cualesquiera a la dispersión que contiene PVOH como un medio de pulverización para la dispersión. Cualquier estabilizador coloidal adicional añadido a la dispersión para el secado por pulverización es preferiblemente en forma de una disolución acuosa. La adición puede transcurrir de cualquier manera siempre que se obtenga una mezcla de dispersión homogénea. Se pueden utilizar otros aditivos tales como tensioactivos y antiespumantes y cargas, si se desea, y los otros aditivos se añaden preferiblemente en cantidades convencionales a la dispersión acuosa antes del secado. Por ejemplo, se puede utilizar un antiespumante en una cantidad de hasta 1,5% en peso, basado en el peso de las partículas poliméricas. En realizaciones de la invención se pueden utilizar superplastificantes convencionales en una cantidad de al menos 0,01% en peso, preferiblemente de 5% en peso a 15% en peso, basado en el peso del polvo polimérico redispersable en agua (RDP).

El secado por pulverización puede tener lugar en sistemas convencionales de secado por pulverización, por ejemplo se puede atomizar una dispersión usando boquillas de uno solo, doble o múltiples fluidos o un disco giratorio en una corriente de gas de secado que se puede calentar. En general se utiliza aire, nitrógeno o aire enriquecido con nitrógeno como gas de secado, generalmente no excediendo de 250ºC la temperatura del gas de secado. Preferiblemente la temperatura de secado es de 110 a 180ºC, más preferiblemente de 130 a 170ºC. La temperatura de salida de producto puede ser generalmente de 30°C a 120°C, preferiblemente de 40°C a 90°C, dependiendo de la maquinaria, la Tg de la composición polimérica y el grado de secado deseado.

Se puede añadir un agente antiaglutinante (agente antibloqueante) al polvo polimérico para aumentar la estabilidad en almacenamiento, por ejemplo para evitar aglutinación y bloqueo y/o mejorar las propiedades de flujo del polvo. Esta adición se realiza preferiblemente siempre que el polvo esté aún finamente disperso, por ejemplo suspendido todavía en el gas de secado. El agente antiaglutinante es preferiblemente de origen mineral. Se añade preferiblemente en una cantidad de hasta 40% en peso, basado en el peso total de los constituyentes poliméricos. Los ejemplos de agentes antiaglutinantes incluyen, pero no se limitan a, caolín, carbonato cálcico, carbonato magnésico, talco, yeso, sílice y silicatos, y sus mezclas. Los tamaños de partícula de los agentes antiaglutinantes están preferiblemente en el intervalo de 100 nm a 10 µm. Un agente antiaglutinante preferido es el caolín.

El tamaño de X50 de la distribución de tamaños de partículas del polvo redispersable depende de las condiciones de secado y equipo de secado. X50 representa el diámetro medio en micrómetros, lo que significa que 50% en peso de las partículas es más pequeño que este diámetro. El polvo polimérico producido redispersable en agua tiene preferiblemente un diámetro de tamaño de partícula X50 de 5 a 100 micrómetros, preferiblemente de 20 a 90 micrómetros, lo más preferiblemente de 50 a 80 micrómetros. La distribución de tamaños de partículas del polvo se puede medir por difracción de luz láser usando un analizador de tamaños de partículas "Sympatec Helos" en un intervalo de medida de 1,8 - 350 µm y dispersando el polvo por aire comprimido.

El peso de las partículas poliméricas en el polvo, por ejemplo el peso de la resina epoxídica, descrita en esta memoria, en el polvo puede ser preferiblemente 40% en peso a 95% en peso, más preferiblemente 65% en peso a 85% en peso, del peso total del polvo polimérico redispersable en agua.

Los polvos poliméricos redispersables, que pueden tener un tamaño medio de partícula de 5 a 100 micrómetros, por ejemplo de 10 µm a 25 µm de tamaño de partícula, se pueden dispersar fácilmente en agua desionizada para proporcionar una distribución de tamaños de partículas de la resina epoxídica termoendurecible original, tal como de 0,05 µm a 5 µm, preferiblemente de 0,1 µm a 3 µm, lo más preferiblemente de 0,15 µm a 2 µm.

El polvo polimérico redispersable de la presente invención se puede redispersar fácilmente en agua y la reactividad de la resina epoxídica no se ve influida negativamente por las altas temperaturas durante el proceso de secado. La fácil redispersabilidad del polvo polimérico y la posibilidad de la resina epoxídica para endurecer bajo condiciones alcalinas sin la necesidad de añadir un endurecedor de resina epoxídica hace al polvo polimérico ideal como aditivo a una variedad de materiales de construcción para mejorar su estabilidad hidráulica y otras propiedades mecánicas y químicas, tales como la compresión, resistencia a la abrasión, resistencia química y a los disolventes. En realizaciones de la invención, aunque se prefiere el curado del polvo epoxídico redispersable por ingredientes de cemento, un endurecedor o agente de curado tal como una amina polifuncional, mercaptano, ácido polifuncional, o anhídrido de ácido, se puede mezclar en seco con el polvo secado por pulverización, o incorporar en un polvo de resina epoxídica-cemento en cantidades convencionales de curado eficaz.

Los materiales de construcción comprenden generalmente un agente aglutinante hidráulico inorgánico. Por tanto la presente invención se refiere también a una composición que comprende un agente aglutinante hidráulico inorgánico y al polvo redispersable como se ha descrito anteriormente. Normalmente el agente aglutinante hidráulico inorgánico es cemento o sulfato cálcico hemihidrato (yeso de París), preferiblemente cemento. Los ejemplos de cementos adecuados incluyen cemento Portland, cemento aluminoso, cemento puzolánico, cemento de escoria, cemento de magnesia y cemento de fosfato. Como la resina epoxídica en el polvo polimérico redispersable se cura

preferiblemente por ingredientes de cemento sin la adición de un agente de curado de resina epoxídica tal como una amina, mercaptano, anhídrido o ácido como agente de curado, la composición que comprende un agente aglutinante hidráulico inorgánico y el polvo redispersable pueden estar libres de cualquier agente de curado, tal como un agente amínico de curado, para la resina epoxídica.

La capacidad para añadir una resina epoxídica a un material de construcción en la forma del presente polvo polimérico redispersable proporciona una composición que es una mezcla seca lista para usar. El polvo polimérico redispersable ya se puede mezclar con el agente aglutinante hidráulico y componentes adicionales tales como, por ejemplo, arena para producir un sistema de un componente para el usuario final. En el sitio de construcción se ha de añadir solamente agua y ninguna dosificación molesta de otros ingredientes es necesaria. En realizaciones de la invención, la composición que incluye un agente aglutinante hidráulico inorgánico y el polvo redispersable puede dar como resultado un pH de al menos 11 tras la adición de agua. El medio alcalino produce después el curado de la resina epoxídica contenida en la composición. Además de PVOH se pueden usar tensioactivos adicionales para ayudar a la dispersión de la resina epoxídica, tales como E-SPERSE 100, un tensioactivo activo a alta temperatura disponible de Ethox Chemicals LLC, Greenville, SC 29606

Las composiciones sin endurecedor de la presente invención presentan una superior estabilidad en almacenamiento porque ningún endurecedor adicional que ya puede reaccionar indeseablemente durante el almacenamiento está presente. Materiales de construcción típicos en donde el polvo polimérico redispersable de la presente invención se puede usar son mezclas secas sin endurecedor de un componente que contienen un agente aglutinante hidráulico inorgánico, preferiblemente una mezcla seca que contiene cemento sin endurecedor de un componente. Ejemplos más específicos ilustrativos de materiales de construcción en donde se puede usar el polvo polimérico redispersable incluyen morteros, adhesivos de baldosas o tableros, yeso o yesos de cemento o enlucidos, enlucidos decorativos, composiciones para pavimentos autonivelantes, selladores de un componente y sistemas de acabado de aislamiento exterior. Los correspondientes materiales de construcción endurecidos obtenidos a partir de materiales que incluyen el polvo polimérico redispersable de la presente invención presentan buena fuerza de adhesión también tras inmersión en agua (resistencia al agua), resistencia química y resistencia a las manchas.

Las composiciones de polvo polimérico redispersable en agua de la presente invención tienen una variedad de usos. En realizaciones de la invención, las composiciones de polvo polimérico redispersable de resina epoxídica termoendurecible, curable, o endurecible de la presente invención se pueden utilizar en mezclas con uno o más polvos poliméricos acrílicos redispersables (RDPs), RDPs de VAE, RDPs de VAE/VeoVA, RDPs de poliuretano, RDPs a base de dispersiones poliolefínicas, y sus mezclas. Los polvos de la presente invención se pueden utilizar 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 ambientes de alta concentración salina, tales como cementación de pozos petrolíferos submarinos, prospecciones y cementaciones petroleras y de gas, y en agua dura. Otros usos de los polvos se encuentran en aplicaciones de tratamiento de residuos, tales como composiciones para cubiertas sintéticas para cúmulos de materiales masivos, tales como residuos, confinamiento de lodos de carbón, suelo, control de la erosión del suelo, que minimizan la infiltración del agua, polvo molesto fugaz, y afinidad a las aves. Los polvos se pueden usar en cubiertas de vertederos alternativas que son pulverizables, usan materiales ecológicos reciclados y económicos ampliamente disponibles, tienen buena adherencia a plásticos y residuos de vidrio, y pueden dar forma/endurecer en corto periodo de tiempo, y en mezclas que aumentan la adhesión. Los polvos se pueden utilizar también en la producción de espumas, tales como espumas de poliuretano.

Preferiblemente, el polvo polimérico redispersable en agua se puede usar como un aditivo en una composición endurecedora que puede incluir además un aglutinante hidráulico inorgánico. Los ejemplos de aglutinantes inorgánicos incluyen cementos, tales como cemento Portland, cemento aluminoso, cemento puzolánico, cemento de escoria, cemento de magnesia y cemento de fosfato; hemihidrato de yeso y vidrio soluble. Usos ilustrativos de la composición polimérica según la presente invención se encuentran en adhesivos para baldosas, adhesivos para la construcción, enlucidos, morteros para juntas, yesos, composiciones para alisar con llana, composiciones de relleno tales como composiciones de relleno de pavimentos (por ejemplo compuestos para pavimentos autonivelantes), juntas de reparación de hormigón, morteros para juntas, compuestos de cintas para juntas, hormigón, aplicaciones de membranas impermeabilizantes, aplicaciones de membranas para aislamiento de grietas, y aditivos para la elaboración de cerámica. En particular, el uso del polvo polimérico redispersable en agua, descrito en esta memoria, en una composición endurecedora, por ejemplo en adhesivos para baldosas a base de cemento o en sistemas de materiales compuestos para aislamiento térmico externo, da como resultado composiciones con gran fuerza de adhesión inicial, gran fuerza de adhesión tras la inmersión en agua (resistencia al agua), resistencia química, resistencia a las manchas, y gran fuerza de adhesión después de permitir un cierto "tiempo abierto" antes de la aplicación final de la composición endurecedora hidratada. En realizaciones de la invención, el polvo polimérico redispersable en agua se puede utilizar como un aglutinante para colada cerámica, de por ejemplo materias primas tales como sílice, alúmina, óxidos de metales alcalinos, y óxidos de metales alcalinotérreos.

Un uso preferido del polvo polimérico redispersable en agua es en composiciones cementosas o hidráulicas u otras composiciones que presenta un pH alto, por ejemplo un pH de al menos 11, por ejemplo de 11,5 a 13,5. Los polvos poliméricos redispersables de la presente invención se pueden utilizar en composiciones de reparación o lechada de mortero, adhesivos para baldosas, tales como adhesivos para baldosas a base de cemento. Los adhesivos para

baldosas a base de cemento pueden comprender generalmente 5 a 50 partes en peso de cemento, preferiblemente cemento Portland, como aglutinante hidráulico; 40 a 70 partes en peso de arena de cuarzo, que tiene preferiblemente un tamaño de partícula de 0,1 mm 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 polimérico redispersable según la presente invención. Otros componentes opcionales incluyen uno o más éteres de celulosa (preferiblemente en una cantidad total de 0,05% a 1% en peso, más preferiblemente 0,2% a 0,5% en peso, basado en el peso seco del adhesivo para baldosas) para controlar la reología, retención de agua, resistencia al deslizamiento y mejor manejabilidad; polvo de cuarzo o de piedra caliza que tiene un tamaño de partícula de 30 µm a 60 µm como co-carga fina para mejorar la consistencia y manejabilidad; y celulosa o fibras minerales para mejorar la resistencia al deslizamiento.

Otro uso de los polvos poliméricos redispersables en agua es en compuestos para pavimientos autonivelantes SLFC. Se pueden añadir los polvos para mejorar la adhesión al sustrato, la flexibilidad, la resistencia a la abrasión y las propiedades de envejecimiento. Los SLFC pueden incluir generalmente los mismos componentes en las mismas cantidades que se han utilizado en los CBTAs. Un moderador o retardador tal como citrato sódico (TriNa-Citrato), tal como Censperse PC13 disponible de Newchem AG, Pfäffikon, Switzerland, se puede utilizar en cantidades convencionales utilizadas generalmente en los SLFC. Los SLFC pueden incluir también sulfato cálcico (yeso), un acelerador tal como carbonato de litio, y un licuador, dispersante, o superplastificante, tal como un dispersante copolímero soluble en agua tal como MELFLUX 2651F, que está basado en tecnología de poli(carboxilato) modificada y producido por BASF Construction Polymers, Kennesaw GA, en cantidades convencionales. En otras realizaciones, el polvo polimérico redispersable en agua se puede usar en sistemas de aislamiento térmico externo ETICS, particularmente como un adhesivo sobre la capa de tableros de aislamiento térmico para reducir la absorción de agua y mejorar la resistencia al impacto del sistema de aislamiento térmico externo.

Además, el polvo polimérico redispersable en agua según la presente invención se puede usar en productos de papel, productos de cartón, sustratos de alfombras, pinturas o revestimientos o en aglutinantes para madera, papel o revestimientos textiles o composiciones de impregnación, preferiblemente en ausencia de una cantidad sustancial de un agente aglutinante hidráulico inorgánico, más preferiblemente en ausencia de cualquier cantidad de un agente aglutinante hidráulico inorgánico. Por ejemplo, el polvo polimérico redispersable en agua se puede usar como único aglutinante en composiciones de revestimientos y adhesivos. En realizaciones de la invención, los polvos poliméricos redispersables en agua se pueden usar en aplicaciones de automoción.

Se proporcionan los siguientes ejemplos para fines ilustrativos solamente y no se destinan a limitar el alcance de las reivindicaciones que siguen. A menos que se indique de otro modo, todas las partes y porcentajes son en peso, todas las temperaturas están en ºC, y todas las presiones están en Pa a menos que de otro modo se indique lo contrario:

Ejemplo 1

Se produjo un polvo polimérico redispersable preparando primero una dispersión acuosa de una resina epoxídica termoendurecible, no endurecida, no reticulada. La dispersión acuosa se preparó cargando: a) 50 g de resina epoxídica D.E.R. 664U, y b) 35 g de disolución de poli(alcohol vinílico) Mowiol 4-88 (contenido de no-volátiles, NV=28% en peso), que es aproximadamente 19,6% en peso de PVOH basado en el peso de la resina epoxídica, a un reactor PARR de 300 ml que tiene una paleta agitadora con dientes de sierra.

D.E.R. 664U es una resina epoxídica sólida de peso molecular medio, que es el producto de reacción sólido de epiclorhidrina y bisfenol A, que tiene una temperatura de transición vítrea de 61ºC, disponible comercialmente de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, U.S.A.. La D.E.R. 664U tiene un peso equivalente de epóxido de 875 g/eq a 955 g/eq tal como se mide por la norma ASTM D-1652, un porcentaje de epóxidos de 4,9% a 5,2%, tal como como se mide por la norma ASTM D-1652, un contenido de grupos epóxido de 1140 mmoles/kg a 1220 mmoles/kg tal como se mide por la norma ASTM D-1652, una viscosidad en disolución a 25°C de 500 cSt a 900 cSt (40% en peso en dietilenglicol-monobutil-éter tal como se mide por la norma ASTM D-445, una viscosidad de masa fundida a 150°C de 4.000 cSt a 8.000 cSt tal como se mide por la norma ASTM D-445, un punto de reblandecimiento de 100°C a 110°C tal como se mide por la norma ASTM D-3104, un color (platino cobalto) de 100 Max. (40% en peso en dietilenglicol-monobutil-éter) tal como se mide por la norma ASTM D-1209, y una vida útil de 24 meses.

El MOWIOL 4-88 es un PVOH no modificado. Es un PVOH parcialmente hidrolizado (poli(alcohol vinílico)) en forma granular, y está disponible de Kuraray Europe GmbH, Division PVA/PVB D-65926 Frankfurt am Main, Alemania. El MOWIOL 4-88 tiene una viscosidad DIN 53015 de 4 ± 0,5 mPa-s (4% en disolución acuosa a 20°C), un grado de hidrólisis (saponificación) de 87,7 ± 1,0% en moles, un índice de éster DIN 53401 de 140 ± 10 mg KOH/g, un contenido de acetilo residual de 10,8 ± 0.8% peso/peso, y un contenido máximo de cenizas de 0,5% (calculado como Na_2O).

El reactor se selló y calentó a 140°C, y tras alcanzar esa temperatura la mezcla se agitó durante 2-3 minutos para mezclar conjuntamente la resina epoxídica y la disolución de PVOH a 1810 rpm aproximadamente para obtener una mezcla sustancialmente homogénea. A esta mezcla se añadió agua usando una bomba de HPLC con un caudal de 2 ml/min durante 20 minutos. El caudal de adición de agua se aumentó a 10 ml/min durante los siguientes 6,5

minutos mientras que se separó la manta calefactora y se introdujo una corriente de aire fuera del reactor PARR para enfriar. La adición de agua fue con agitación para obtener una mezcla sustancialmente homogénea. La temperatura descendió a aproximadamente 95ºC tras la adición de la totalidad del agua. El reactor se enfrió a temperatura ambiente y el producto se descargó para fabricar los polvos redispersables. La dispersión epoxídica termoendurecible final tenía la composición mostrada en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de la dispersión epoxídica termoendurecible final

D.E.R. 664U	50 g
Disolución de PVA Mowiol 4-88 (28%)	35 g
Agua (añadida bajo agitación)	105 g

La dispersión epoxídica termoendurecible final de D.E.R. 664 se bombeó a un atomizador de boquilla de dos fluidos asociado a un secador por pulverización Mobile Minor. La presión de aire a la boquilla se fijó en 100 kPa con un flujo de 50% que es equivalente a 6 kg/hr de flujo de aire. El secado por pulverización se realizó en un ambiente de N_2 con una temperatura de entrada fija en 140ºC, y la temperatura de salida se llevó a 50 ± 1°C ajustando la velocidad de alimentación de la mezcla. Al mismo tiempo se añadió polvo de caolín (KaMin Hg 90) en la cámara como un agente antiaglutinante, siendo controlada la cantidad para ser 10% en peso de los polvos secos. La mezcla tiene un contenido total de sólidos de aproximadamente 33,8% en peso, basado en el peso total de la mezcla.

El polvo polimérico redispersable obtenido mediante secado por pulverización tenía un tamaño medio de partícula entre 10 µm y 20 µm.

El polvo secado por pulverización se volvió a dispersar en agua desionizada al 1% de sólidos y se agitó en mezclador de vórtice durante 30 segundos dos veces. La redispersión se midió después mediante el uso de un analizador de tamaño de partícula Coulter LS 230. Durante todo el secado por pulverización se recogieron polvos de flujo libre en frascos de recogida, y se observó depósito limitado en cámara. La distribución de tamaños de partículas de la resina epoxídica termoendurecible en la dispersión inicial, que era previa al secado por pulverización, varió de aproximadamente 0,3 µm a aproximadamente 12 µm de diámetro de partícula, siendo el diámetro medio de partícula 1,5 µm aproximadamente. La distribución de tamaños de partículas de la redispersión, que fue después de secar por pulverización y redispersar el RDP en agua, varió también de de aproximadamente 0,3 µm a aproximadamente 12 µm de diámetro de partícula, siendo el diámetro medio de partícula 1,5 µm aproximadamente. Los datos indicaron que estos polvos se dispersaban fácilmente en la distribución original de tamaños de partículas de látex o de resina epoxídica termoendurecible.

Ejemplo 2

Los componentes y sus cantidades relativas (% en peso o partes en peso, pp) que se pueden usar para preparar una composición de mortero a base de cemento usando la composición de polvo redispersable del ejemplo 1 se muestra en la Tabla 1 más adelante. La composición de mortero a base de cemento se puede preparar mezclando en seco los componentes sólidos indicados en la Tabla 2, y después añadiendo agua. El cemento y el polvo polimérico se pueden colocar en un vaso de trabajo de 150 ml y mezclarse con un espátula durante medio minuto. Después se puede añadir agua y agitar con la espátula durante 3 minutos. La temperatura durante la mezcla puede ser 21ºC.

Tabla 2. Formulación de mortero a base de cemento

INGREDIENTE BRUTO	FORMULA, % PESO
Cemento Portland tipo 1 42.5	95
Polvo polimérico epoxídico redispersable (RDP) del ejemplo 1	5
Mezcla seca total, % en peso	100
Agua	37

La mezcla con el agua puede provocar que el cemento Portland endurezca, cure, o reticule la resina epoxídica del RDP para mejorar la estabilidad hidráulica y otras propiedades mecánicas y químicas, tales como la compresión, resistencia a la abrasión, resistencia química y a los disolventes, de la formulación de mortero a base de cemento.

Ejemplo 3

Un procedimiento de dispersión por lotes para la preparación de una dispersión epoxídica en un reactor PARR puede explorar rápidamente diferentes formulaciones de dispersión. En este ejemplo se probó el efecto de diferentes alcoholes polivinílicos y sus cantidades y se demostró el efecto de la temperatura de transición vítrea (T_g) sobre la redispersabilidad. Se utilizó un reactor PARR a presión de acero inoxidable (300 mL) con un diámetro interior de 2,625" (6,667 cm) y una paleta Cowles, dotado de un sistema de poleas opcional para permitir al mezclador velocidades de hasta 1825 rpm. Para hacer las dispersiones se cargaron 50,0 g de resina epoxídica y diversas cantidades de diferentes tipos y cantidades de PVOH (por ejemplo 18,5 g de disolución de PVOH MOWIOL 4-88 con un contenido de sólidos de 27% en peso proporciona 5 g de PVOH) en el reactor PARR de 300 mL a presión. El montaje agitador se introdujo en el recipiente y se rotó a mano hasta que giró libremente. El montaje del reactor PARR se cargó en su soporte anular y se fijaron mangueras de agua en la cubierta de enfriamiento del agitador. Se conectaron los termopares y el motor del agitador, y la manta calefactora se elevó a su lugar y se ajustó. Con este equipo mezclador, el reactor se selló y calentó a 150 °C para la resina epoxídica D.E.R. 664U (100°C para la resina epoxídica D.E.R. 661), y tras alcanzar la temperatura la mezcla se agitó durante 10 minutos para permitir un mezclado suficiente de la resina epoxídica y disolución de PVOH a 1825 rpm aproximadamente. A esta mezcla se añadió agua usando una bomba de HPLC con un caudal de 1 mL/min durante 30 minutos. La velocidad de adición de agua se aumentó a 10 mL/min durante 5 minutos mientras se retiró la manta calefactora y el reactor PARR se enfrió mediante aire y agua. El reactor se enfrió a 50ºC en un baño de agua, y la agitación se mantuvo durante el proceso de enfriamiento. La dispersión resultante se recogió por filtración a través de un filtro de 190 µm.

La resina epoxídica D.E.R. 664U que tiene una T_g de 61ºC del ejemplo 1 se utilizó según la presente invención, y la D.E.R. 661 que tiene una T_g de solamente 41ºC se utilizó como un ejemplo comparativo. La D.E.R. 661 es una resina epoxídica sólida de bajo peso molecular, que es el producto de reacción sólido de epiclorhidrina y bisfenol A, que tiene un punto de reblandecimiento de 75°C a 85°C tal como se mide por la norma ASTM D-3104, una T_g de 41°C, un peso equivalente de epóxido de 500 g/eq a 560 g/eq tal como se mide por la norma ASTM D-1652, un porcentaje de epóxido de 7,7% a 8,6%, tal como se mide por la norma ASTM D-1652, un contenido de grupos epóxido de 1780 mmoles/kg a 2000 mmoles/kg tal como se mide por la norma ASTM D-1652, una viscosidad de disolución a 25°C de 165 cSt a 250 cSt (40% en peso en dietilenglicol-monobutil-éter tal como se mide por la norma ASTM D-445, una viscosidad de masa fundida a 150°C de 400 cSt a 800 cSt tal como se mide por la norma ASTM D-4287, un punto de reblandecimiento de 100°C a 110°C tal como se mide por la norma ASTM D-3104, un color (platino cobalto) de 100 Max. (40% en peso en dietilenglicol-monobutil-éter) tal como se mide por la norma D-1209, y una vida útil de 24 meses.

Secado por pulverización

Para el experimento de secado por pulverización, un atomizador de boquilla de dos fluidos se asoció a un secador por pulverización Mobile Minor (GEA Niro). La presión de aire a la boquilla se fijó en 100 kPa con un flujo de 50% que es equivalente a 6 kg/hr de flujo de aire. Un frasco de vidrio se colocó bajo el ciclón con la válvula en la parte inferior del ciclón abierta. La dispersión epoxídica (30-40% en peso de contenido de sólidos) se bombeó a la cámara caliente mediante una bomba de alimentación. El secado por pulverización se realizó en un ambiente de N_2 con una temperatura de entrada fija en 140ºC, y la temperatura de salida se llevó a 50 °C ajustando la velocidad de alimentación de la dispersión. Mientras tanto se alimentó polvo de arcilla (KaMin HG-90) a la cámara como un agente antiaglutinante. La dispersión polimérica se atomizó mediante alta presión de aire en el atomizador de boquilla. Las gotas de agua se secaron rápidamente en la cámara caliente antes de alcanzar la temperatura de salida. El ventilador de aspiración extraía constantemente nitrógeno/humedad de la cámara, y la mayor parte del polvo polimérico seco se recuperó en el frasco de vidrio unido al ciclón. Se recogió finalmente polvo polimérico adicional en el filtro antes de la ventilación. El polvo seco muestra un tamaño medio de partícula entre 10 y 30 µm.

Análisis del tamaño de partícula y determinación de la redispersabilidad

Los polvos secos se dispersaron en agua desionizada (DI) al 1% en peso de sólidos y se agitaron en mezclador de vórtice durante 30 segundos dos veces. El tamaño de partícula en la redispersión se midió después mediante un analizador de tamaño de partícula por dispersión de luz láser, Coulter LS 230, usando un modelo de resina epoxídica predeterminado por el programa informático del instrumento.

El polvo seco se dispersa en agua DI al 1% en peso de sólidos para formar la redispersión. La redispersabilidad se define como el porcentaje de volumen de partículas epoxídicas por debajo de 2 micrómetros en la redispersión. Por ejemplo, si la redispersión muestra 10% en volumen de las partículas que están por debajo de 2 micrómetros en volumen, la redispersabilidad de la muestra es 10%.

Las temperaturas de transición vítreas (T_gs) de la resina DER664U y del RDP DER664U son 61°C y 59°C, respectivamente; y las T_gs de la resina DER661 y del polvo secado por pulverización son 41°C y 39°C,

respectivamente. El tipo de resina epoxídica, tipo de PVOH, T_g de la resina epoxídica, contenido de agua inicial, tamaño medio de partícula, y redispersabilidad para las dispersiones producidas en el procedimiento por lotes se compendian en la Tabla 3:

Tabla 3. Dispersiones y redispersabilidad de resinas epoxídicas

Resina epoxídica		PVOH		Agua inicial (g)	Tamaño medio de partícula (µm)	Redispersabilidad (%)
Tipo, T_g	Peso (g)	Tipo	Peso (g)			
664U, 61ºC	50	4-88	5	13,0	0,51	100
664U, 61ºC	50	4-88	10	25,6	0,45	100
664U, 61ºC	50	4-88	7,5	19,3	0,46	100
664U, 61ºC	50	4-88	5	13,0	0,44	100
664U, 61ºC	50	4-88	3,8	9,8	0,59	100
664U, 61ºC	50	8-88	5	15,0	0,53	100
664U, 61ºC	50	1-80	7,5	9,2	0,33	100
664U, 61ºC	50	18-88	5	20,0	0,49	100
661, 41ºC	50	4-88	5	13,0	0,44	10

Las dispersiones anteriores de la Tabla 3 se secaron por pulverización con una temperatura de salida de 50 °C. Como se muestra en la Tabla 3, al menos 7,5% en peso de PVOH respecto a la resina epoxídica formó una buena dispersión, y la calidad de la dispersión no se vio afectada por el tipo de PVOH. El tipo de PVOH de la Tabla 3 se caracteriza por la viscosidad (de una disolución acuosa al 4% a 20ºC) en mPa·s, grado de hidrólisis (saponificación) en % en moles. Por ejemplo, el PVOH 4-88 tiene una viscosidad (de una disolución acuosa al 4% a 20ºC) de aproximadamente 4 mPa·s, y un grado de hidrólisis (saponificación) de aproximadamente 88% en moles, tal como MOWIOL 4-88, disponible comercialmente de Kuraray Europe GmbH, Division PVA/PVB D-65926 Frankfurt am Main, Alemania. También, como se muestra en la Tabla 3, las dispersiones hechas con D.E.R. 664U que tienen una T_g de 61ºC se convirtieron en polvo con 100% de redispersabilidad, mientras que la dispersión hecha con D.E.R. 661 que tiene una T_g de solamente 41°C se convirtió en polvo con solamente 10% de redispersabilidad.

Ejemplo 4

En este ejemplo, una dispersión epoxídica se hace de resina epoxídica D.E.R. 664U (T_g de 61°C) de los ejemplos 1-3, y poli(alcohol vinílico) (PVOH) MOWIOL 18-88. MOWIOL 18-88 es un PVOH disponible comercialmente de Kuraray Europe GmbH, Division PVA/PVB D-65926 Frankfurt am Main, Alemania. MOWIOL 18-88 es un PVOH (poli(alcohol vinílico)) en forma granular, que tiene una viscosidad DIN 53015 de 18 ± 1,5 mPa.s (disolución acuosa al 4% a 20°C), un grado de hidrólisis (saponificación) de 87,7 ± 1,0% en moles, un índice de éster DIN 53401 de 140 ± 10 mg de KOH/g, un contenido de acetilo residual de 10,8 ± 0,8% peso/peso, y un contenido de cenizas máximo de 0,5% (calculado como Na_2O). Como PVOH sólido no es miscible con resina epoxídica y la disolución de PVOH sólido es lenta, una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) (18,2% de sólido, PVOH 18-88) se llevó al inyector de agua inicial (IA) para dispersar la D.E.R. 664U. La extrusión se realizó usando un extrusor Bersdorff. La DER664U se alimentó mediante un alimentador por pérdida de peso. La zona de fusión del extrusor se mantuvo a 75 °C por debajo de la temperatura de reblandecimiento de la resina epoxídica (100°C) para evitar que se aglutinen escamas en la parte inferior de la garganta de alimentación y que se rompa el sellado por fusión. La disolución de PVOH 18-88 se suministró mediante un par de bombas de jeringa Isco de 500 mL. La disolución de PVOH era demasiado viscosa para cargar por succión, y se vertió en los tubos vacíos Isco, usando una línea de transferencia de 0,5 pulgadas (1,27 cm) de diámetro entre la bomba y el extrusor para evitar que se desarrolle alta presión. Las temperaturas del tambor se fijaron todas inicialmente en 130ºC y posteriormente se redujeron. Se utilizó una temperatura de zona de fusión de 75ºC, una zona de emulsificación de 110ºC y una zona de dilución de 100ºC para producir la cantidad más pequeña de gravilla. Los calentadores frontales en el extrusor Bersdorff permanecieron

encendidos durante la serie de operaciones a 180°C. La dilución y calentadores IA no se usaron durante esta operación.

La composición y las propiedades de la dispersión producida mediante el procedimiento de extrusión se compendia en la Tabla 4:

Tabla 4. Composición y propiedades de la dispersión epoxídica extrudida

Cantidad relativa de resina epoxídica D.E.R. 664U	92,5 g
T_g de resina epoxídica D.E.R. 664U	61°C
Cantidad relativa de PVOH18-88	7,5 g
Temperatura	110°C
pH	5,14
Sólido (% en peso)	40,7%
Viscosidad a 20°C	166 cP
Tamaño de partícula (µm)	1,29

El secado por pulverización de la dispersión acuosa, el análisis de tamaño de partícula, y la redispersabilidad se llevaron a cabo como en el ejemplo 3. La dispersión se convirtió en polvo con 100% de redispersabilidad. La temperatura de transición vítrea (T_g) del RDP D.E.R. 664U fue 59°C. El tamaño de partícula de las dispersiones preparadas es normalmente inferior a 2 micrómetros.

REIVINDICACIONES

1. Un polvo polimérico redispersable en agua (RDP) que comprende una mezcla cosecada de una resina epoxídica termoendurecible y un estabilizador coloidal, en donde dicha resina epoxídica termoendurecible es un éter poliglicidílico de un compuesto polihidroxilado que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 50ºC, y siendo capaz dicho estabilizador coloidal de dispersar la resina epoxídica a una temperatura por encima de la T_g de la resina epoxídica, siendo la cantidad del estabilizador coloidal de al menos 2% en peso, basado en el peso de la resina epoxídica termoendurecible, siempre que dicha resina epoxídica termoendurecible no sea un oligómero o polímero obtenido mediante polimerización por radicales libres de mezclas de monómeros que comprenden compuestos epoxídicos etilénicamente insaturados.

2. Un polvo polimérico redispersable en agua como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el estabilizador coloidal comprende poli(alcohol vinílico) en una cantidad de al menos 2% en peso, basado en el peso de la resina epoxídica termoendurecible.

3. Un polvo polimérico redispersable en agua como se reivindica en la reivindicación 2, en donde la cantidad de poli(alcohol vinílico) es de 5% en peso a 35% en peso, basado en el peso de la resina epoxídica termoendurecible, el poli(alcohol vinílico) está parcialmente hidrolizado, y la resina epoxídica termoendurecible tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 55ºC.

4. Un polvo polimérico redispersable en agua como se reivindica en la reivindicación 1, que no contiene agente de curado o endurecedor para la resina epoxídica.

5. Un polvo polimérico redispersable en agua como se reivindica en la reivindicación 4, en donde la resina epoxídica es un polímero lineal, no reticulado, de bisfenol A o bisfenol F y epiclorhidrina que tiene grupos epóxido terminales.

6. Un polvo polimérico redispersable en agua según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende la resina epoxídica termoendurecible en una cantidad de 40 a 95% en peso, basado en el peso total del polvo polimérico redispersable en agua.

7. Un método para producir un polvo polimérico redispersable en agua que comprende secar una mezcla acuosa de una resina epoxídica termoendurecible que es un éter poliglicidílico de un compuesto polihidroxilado que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 50ºC, y un estabilizador coloidal para obtener un polvo polimérico redispersable en agua sin curado o endurecimiento de la resina epoxídica, en donde el estabilizador coloidal es capaz de dispersar la resina epoxídica a una temperatura por encima de la T_g de la resina epoxídica, siendo la cantidad del estabilizador coloidal al menos 2% en peso, basado en el peso de la resina epoxídica termoendurecible, siempre que dicha resina epoxídica termoendurecible no sea un oligómero o polímero obtenido mediante polimerización por radicales libres de mezclas de monómeros que comprenden compuestos epoxídicos etilénicamente insaturados.

8. Un método para producir un polvo polimérico redispersable en agua como se reivindica en la reivindicación 6, en donde el estabilizador coloidal comprende poli(alcohol vinílico) en una cantidad de al menos 2% en peso, basado en el peso de la resina epoxídica termoendurecible, la resina epoxídica termoendurecible tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 55ºC, y la resina epoxídica es un polímero lineal, no reticulado, de bisfenol A y epiclorhidrina que tiene grupos epóxido terminales.

9. Un método para producir un polvo polimérico redispersable en agua como se reivindica en la reivindicación 6, en donde la mezcla acuosa de la resina epoxídica termoendurecible se obtiene por dispersión mecánica de la resina epoxídica termoendurecible para obtener una dispersión de resina epoxídica y mezclando la dispersión de resina epoxídica con el estabilizador coloidal.

10. Un método para producir una composición de cemento que comprende mezclar ingredientes de cemento con un polvo polimérico redispersable en agua como se reivindica en la reivindicación 1.

11. Una composición de mezcla seca que comprende ingredientes de cemento y un polvo polimérico redispersable en agua como se reivindica en la reivindicación 1 en una cantidad de al menos 0,1% en peso, basado en el peso de la formulación de mezcla seca.

12. Una composición de mezcla seca como se reivindica en la reivindicación 10, en donde el polvo polimérico redispersable se cura, reticula, o endurece mediante los ingredientes de cemento cuando la composición de mezcla seca se mezcla con agua.