

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 667**

51 Int. Cl.:

E04F 13/14 (2006.01)

E04F 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2007 E 07729803 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2024584**

54 Título: **Baldosas revestidas con dispersiones poliméricas, así como procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

08.06.2006 DE 102006026699

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

06.06.2014

73 Titular/es:

**WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH & CO. KG
(100.0%)
JOHANNES-HESS-STRASSE 24
84489 BURGHAUSEN, DE**

72 Inventor/es:

**KILLAT, MARION y
FRITZE, PETER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 465 667 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

Baldosas revestidas con dispersiones poliméricas, así como procedimiento para su producción

5 La invención se refiere a baldosas de gres cerámico fino y baldosas de vidrio, cuya cara posterior está recubierta con una película de polímero, así como a su producción y uso.

10 Las baldosas cerámicas y baldosas de vidrio se utilizan para revestir los fondos más diversos. Dependiendo del tipo de baldosa, textura del fondo, la solicitud de las baldosas colocadas o bien las exigencias establecidas a la unión de las baldosas, pasan a utilizarse diferentes tipos de instalación.

Hoy en día está ampliamente difundido el pegado de las baldosas en el denominado procedimiento de lecho fino. En este caso, las baldosas se colocan en un mortero de lecho fino. En el procedimiento de lecho grueso ("encolado flotante"), asimismo habitual, la cara posterior es humectada adicionalmente con mortero adhesivo adicional antes de que las baldosas sean aplicadas con la cara posterior sobre una capa de mortero y sean fijadas.

15 Además, se conocen también baldosas auto-adhesivas, que no requieren mortero adhesivo adicional. Éstas están revestidas, por ejemplo, en la cara posterior con pegamentos sensibles a la presión (p. ej. documento EP 1044797 A1). Característico del sistema descrito en el documento EP 1044797 A1 es, no obstante, la adhesión limitada entre baldosa y fondo, de manera que las baldosas pegadas pueden separarse del fondo sin sufrir daños. Una desventaja de estos sistemas consiste también en la alta reactividad de los pegamentos sensibles a la presión, es decir, después de la preparación de la baldosa apenas es ya posible una corrección de la posición de la baldosa.

20 Con el fin de superar esta desventaja, en el documento EP 0001881 A1 se presenta un revestimiento de baldosas que comprende una mezcla de un aglutinante polimérico y un material hidráulico. No obstante, de esta manera se obtienen baldosas con un revestimiento relativamente grueso (típicamente de 1 a 5 mm). Además, en la preparación de este revestimiento, en el caso de utilizar un aglutinante no lo suficientemente soluble en agua se requiere la adición de disolventes orgánicos. Este requisito es desventajoso desde un punto de vista económico y ecológico en el caso de una reacción a gran escala.

Ante estos antecedentes existía la misión de aumentar la adherencia de baldosas o baldosas de vidrio pegadas en los fondos más diversos, evitando las propiedades adversas mencionadas anteriormente de baldosas revestidas.

30 Objeto de la invención son baldosas de gres cerámico fino y baldosas de vidrio que en la cara posterior están recubiertas con una película de polímero, obteniéndose el revestimiento mediante la aplicación de un homopolímero o polímero mixto en forma de su dispersión acuosa de polímero o una disolución acuosa o redispersión acuosa de un polvo de polímero redispersable en agua y subsiguiente secado de la dispersión.

35 Baldosas adecuadas son, entre otros, loza, gres y, preferiblemente, gres cerámico, pero también baldosas de vidrio. Bajo la expresión baldosas de vidrio caen también objetos de vidrio o bien placas de vidrio planos.

40 Polímeros adecuados para el revestimiento de las caras posteriores de las baldosas son los basados en uno o más monómeros del grupo que consiste en ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 15 átomos de C, ésteres del ácido metacrílico o ésteres del ácido acrílico de ácidos carboxílicos con alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C, olefinas o dienos, compuestos vinil aromáticos o haluros de vinilo.

45 Ésteres vinílicos preferidos son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α -ramificados con 9 a 13 átomos de C, por ejemplo VeoVa9R o VeoVa10R (nombres comerciales de la razón social Shell). Particularmente preferido es acetato de vinilo.

50 Ésteres del ácido metacrílico o ésteres del ácido acrílico preferidos son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de norbornilo. Se prefieren acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

55 Olefinas o dienos preferidos son etileno, propileno y 1,3-butadieno. Compuestos vinil aromáticos preferidos son estireno y viniltolueno. Un haluro de vinilo adecuado es cloruro de vinilo.

60 Eventualmente, aún se pueden copolimerizar 0,05 a 50% en peso, preferiblemente 1 a 10% en peso, basado en el peso total del polímero base, de monómeros auxiliares. Ejemplos de monómeros auxiliares son ácidos mono- y di-carboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, preferiblemente acrilamida y acrilonitrilo; mono- y di-ésteres del ácido fumárico y ácido maleico tal como el éster dietílico y diisopropílico, así como anhídrido del ácido maleico, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o bien sus sales, preferiblemente ácido vinilsulfónico, ácido 2-

acrilamido-2-metil-propanosulfónico. Otros ejemplos son comonómeros pre-reticulantes tales como comonómeros múltiples veces etilénicamente insaturados, por ejemplo adipato de divinilo, maleato de dialilo, metacrilato de alilo o cianurato de trialilo, o comonómeros post-reticulantes, por ejemplo ácido acrilamidoglicólico (AGA), éster metílico del ácido metilacrilamidoglicólico (MAGME), N-metilolacrilamida (NMA), N-metilolmetacrilamida (NMMA), carbamato de N-metilolalilo, éteres de alquilo tales como el éter isobutoxi, o ésteres de la N-metilolacrilamida, de la N-metilolmetacrilamida y del carbamato de N-metilolalilo. También son adecuados comonómeros epóxido-funcionales tales como metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidilo. Otros ejemplos son comonómeros silicio-funcionales tales como acriloxipropiltri(alcoxi)- y metacriloxipropiltri(alcoxi)-silanos, viniltrialcoxisilanos y vinilmetildialcoxisilanos, en donde como grupos alcoxi pueden estar contenidos, por ejemplo, radicales metoxi, etoxi y etoxipropilenglicoléter. Se pueden mencionar también monómeros con grupos hidroxilo o CO tales como ésteres hidroxialquílicos del ácido metacrílico y acrílico tales como acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo, así como compuestos tales como diacetonaacrilamida y acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo. Otros ejemplos son también éteres de vinilo tales como metil-, etil- o isobutilvinil-éter.

Ejemplos de homopolímeros y polímeros mixtos adecuados son homopolímeros de acetato de vinilo, polímeros mixtos de acetato de vinilo con etileno, polímeros mixtos de acetato de vinilo con etileno y uno o más de otros ésteres vinílicos, polímeros mixtos de acetato de vinilo con etileno y ésteres del ácido acrílico, polímeros mixtos de acetato de vinilo con etileno y cloruro de vinilo, copolímeros de estireno-éter del ácido acrílico, copolímeros de estireno-1,3-butadieno.

Se prefieren disoluciones acuosas de poli(alcoholes vinílicos) o polivinilacetales. Poli(alcoholes vinílicos) adecuados son poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados o copolímeros de acetato de vinilo parcialmente saponificados hidrolizados, así como poli(acetatos de vinilo) totalmente saponificados. El grado de hidrólisis se encuentra en este caso, en general, entre 75 y 100% en moles. Ejemplos de copolímeros de acetato de vinilo parcialmente saponificados son aquellos con unidades de co-monómeros de etileno y/o unidades de comonómeros carboxilo-, epoxi- o silanol-funcionales. Polivinilacetales adecuados son polivinilacetoacetal, polivinilbutiral, que eventualmente pueden estar modificado todavía con unidades de comonómeros carboxilo- o epoxi- o silanol-funcionales.

Se da preferencia a homopolímeros de acetato de vinilo; polímeros mixtos de acetato de vinilo con 1 a 40% en peso de etileno; polímeros mixtos de acetato de vinilo con 1 a 40% en peso de etileno y 1 a 50% en peso de uno o más de otros comonómeros del grupo de los ésteres vinílicos con 1 a 12 átomos de C en el radical ácido carboxílico tal como propionato de vinilo, laurato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alfa-ramificados con 9 a 13 átomos de C tales como VeoVa9R, VeoVa10R, VeoVa11R; polímeros mixtos de acetato de vinilo, 1 a 40% en peso de etileno y preferiblemente 1 a 60% en peso de ésteres del ácido acrílico de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C, en particular acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo; y polímeros mixtos con 30 a 75% en peso de acetato de vinilo, 1 a 30% en peso de laurato de vinilo o ésteres vinílicos de un ácido carboxílico alfa-ramificado con 9 a 11 átomos de C, así como 1 a 30% en peso de ésteres del ácido acrílico de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C, en particular acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo, que eventualmente pueden contener todavía 1 a 40% en peso de etileno; polímeros mixtos con acetato de vinilo, 1 a 40% en peso de etileno y 1 a 60% en peso de cloruro de vinilo; en donde los polímeros pueden contener todavía los monómeros auxiliares mencionados en las cantidades mencionadas, y sumándose los datos en % en peso en cada caso hasta 100% en peso.

También se prefieren polímeros de ésteres del ácido (met)acrílico tales como polímeros mixtos de acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo, o polímeros mixtos de metacrilato de metilo con acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo y eventualmente etileno;

polímeros mixtos de estireno-ésteres de ácido acrílico con uno o más monómeros del grupo de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo; copolímeros de acetato de vinilo-ésteres del ácido acrílico con uno o más monómeros del grupo de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y eventualmente etileno; copolímeros de estireno-1,3-butadieno; en donde los polímeros pueden contener todavía los monómeros auxiliares mencionados en las cantidades mencionadas, y los datos en % en peso se suman en cada caso hasta 100% en peso.

La elección de los monómeros o bien la elección de las porciones en peso de los comonómeros tiene lugar en este caso de manera que, en general, resulta una temperatura de transición vítrea Tg de -50 °C a +50 °C, preferiblemente de -30 °C a 40 °C. La temperatura de transición vítrea Tg de los polímeros se puede determinar de una manera conocida mediante calorimetría por barrido diferencial (DSC). La Tg se puede predecir también de forma aproximativa por medio de la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956) se cumple: $1/Tg = x1/Tg1 + x2/Tg2 + \dots + xn/Tgn$, en donde xn representa el cociente másico en % en peso/100 del monómero n, y Tgn es la temperatura de transición vítrea en Kelvin del homopolímero del monómero n. Valores de Tg para homopolímeros están recogidos en Polymer Handbook, 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).

La preparación de los homopolímeros y polímeros mixtos tiene lugar según el procedimiento de polimerización en emulsión o según el procedimiento de polimerización en suspensión, preferiblemente según el procedimiento de polimerización en emulsión, ascendiendo la temperatura de polimerización, por lo general, a 40 °C hasta 100 °C, preferiblemente a 60 °C hasta 90 °C. En el caso de la copolimerización de comonómeros gaseosos tales como etileno, 1,3-butadieno o cloruro de vinilo también se puede trabajar, por lo general entre 5 bar y 100 bar.

El inicio de la polimerización tiene lugar con los iniciadores o combinaciones redox-iniciador solubles en agua o bien solubles en monómeros habituales para la polimerización en emulsión o bien la polimerización en suspensión. Ejemplos de iniciadores solubles en agua son las sales de sodio, potasio y amonio del ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno, peróxido de t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, peroxidifosfato de potasio, peroxipivalato de terc.-butilo, hidroperóxido de cumeno, monohidroperóxido de isopropilbenceno, azobisisobutironitrilo. Ejemplos de iniciadores solubles en monómeros son peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dicitclohexilo, peróxido de benzoilo. Los iniciadores mencionados se emplean generalmente en una cantidad de 0,001 a 0,02% en peso, preferiblemente de 0,001 a 0,01% en peso, en cada caso referido al peso total de los monómeros.

Como iniciadores redox se utilizan combinaciones a base de los iniciadores mencionados en combinación con agentes reductores. Agentes reductores adecuados son los sulfitos y bisulfitos de los metales alcalinos y de amonio, por ejemplo sulfito de sodio, los derivados del ácido sulfoxílico tales como formaldehidossulfoxilatos de zinc o metales alcalinos, por ejemplo hidroximetanosulfonato de sodio y ácido ascórbico. La cantidad de agente reductor asciende generalmente a 0,001 hasta 0,03% en peso, preferiblemente a 0,001 hasta 0,015% en peso, en cada caso referido al peso total de los monómeros.

Para controlar el peso molecular se pueden emplear sustancias reguladoras durante la polimerización. Si se emplean reguladores, éstos se emplean habitualmente en cantidades de 0,01 a 5,0% en peso, referido a los monómeros a polimerizar, y se dosifican por separado o también premezclados con componentes de la reacción. Ejemplos de tales sustancias son n-dodecilmercaptano, terc.-dodecilmercaptano, ácido mercaptopropiónico, éster metílico del ácido mercaptopropiónico, isopropanol y acetaldehído.

Coloides protectores adecuados para la polimerización son poli(alcoholes vinílicos); polivinilacetales; polivinilpirrolidona; polisacáridos en forma soluble en agua tales como almidones (amilosa y amilopectina), celulosas y sus derivados de carboximetilo, metilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, dextrina y ciclodextrina; proteínas tales como caseína o caseinato, proteína de soja, gelatina; ligninsulfonatos; polímeros sintéticos tales como poli(ácido (met)acrílico), copolímeros de (met)acrilatos con unidades de comonómeros carboxilo-funcionales, poli(met)acrilamida, ácidos polivinilsulfónicos y sus copolímeros solubles en agua; formaldehidossulfonatos de melamina, formaldehidossulfonatos de naftalina, copolímeros de ácido estirenomaleico y ácido viniletermaleico.

Se da preferencia a poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados o totalmente saponificados con un grado de hidrólisis de 80 a 100% en moles, en particular poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados con un grado de hidrólisis de 80 a 95% en moles y una viscosidad según Höppler en disolución acuosa al 4% de 1 a 30 mPas (método según Höppler a 20 °C, norma DIN 53015). También se da preferencia a poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados y modificados de forma hidrófoba con un grado de hidrólisis de 80 a 95% en moles y una viscosidad según Höppler en disolución acuosa al 4% de 1 a 30 mPas. Ejemplos de ellos son copolímeros parcialmente saponificados de acetato de vinilo con comonómeros hidrófobos tales como acetato de isopropenilo, pivalato de vinilo, etilhexanoato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alfa-ramificados saturados con 5 ó 9 a 11 átomos de C, maleinatos de dialquilo y fumaratos de dialquilo tales como maleinato de diisopropilo y fumarato de diisopropilo, cloruro de vinilo, vinilalquiléteres tales como vinilbutiléter, olefinas tales como eteno y deceno. La proporción de las unidades hidrófobas asciende preferiblemente a 0,1 hasta 10% en peso, referido al peso total del poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado. También se pueden emplear mezclas de los poli(alcoholes vinílicos) mencionados.

Los más preferidos son poli(alcoholes vinílicos) con un grado de hidrólisis de 85 a 94% en moles y una viscosidad según Höppler, en disolución acuosa al 4%, de 3 a 15 mPas (método según Höppler a 20 °C, norma DIN 53015). Los coloides protectores mencionados son accesibles por medio de procedimientos conocidos por el experto en la materia y se añaden durante la polimerización, generalmente en una cantidad de en total 1 a 20% en peso, referido al peso total de los monómeros.

Si se polimeriza en presencia de emulsionantes, su cantidad asciende a 1 hasta 5% en peso, referido a la cantidad de monómero. Emulsionantes adecuados son emulsionantes tanto aniónicos, catiónicos como no iónicos, por ejemplo tensioactivos aniónicos tales como sulfatos de alquilo con una longitud de cadena de 8 a 18 átomos de C, alquil- o alquil-aril-éter-sulfatos con 8 a 18 átomos de C en el radical hidrófobo y hasta 40 unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, alquil- o alquil-aril-sulfonatos con 8 a 18 átomos de C, ésteres y semiésteres del ácido sulfosuccínico con

alcoholes monovalentes o alquifenoles, o tensioactivos no iónicos tales como alquilpoliglicoléteres o alquilarilpoliglicoléteres con 8 a 40 unidades de óxido de etileno.

5 Después de finalizada la polimerización se puede continuar polimerizando para separar monómeros residuales empleando métodos conocidos, generalmente mediante polimerización posterior iniciada con un catalizador redox. Monómeros residuales volátiles pueden también separarse por medio de destilación, preferiblemente bajo presión reducida, y eventualmente paso a través de o sobre gases de arrastre inertes tal como aire, nitrógeno o vapor de agua. Las dispersiones acuosas, obtenidas con ello, tienen un contenido en sólidos de 30 a 75% en peso, preferiblemente de 50 a 60% en peso.

10 La preparación de polvo de polímero redispersable en agua tiene lugar mediante secado de correspondientes dispersiones acuosas. El secado tiene lugar, por ejemplo, por medio de secado en lecho fluido, secado por congelación o secado por pulverización. Preferiblemente, las dispersiones se secan mediante pulverización. El secado por pulverización tiene lugar en este caso en instalaciones convencionales de secado por pulverización, pudiendo tener lugar la atomización mediante toberas de una, dos o múltiples sustancias, o con un disco giratorio. La temperatura de salida está generalmente en el intervalo de 45 °C a 120 °C, preferiblemente 60 °C a 90 °C, dependiendo del sistema y del grado deseado de secado.

15 Para la preparación de los polvos de polímero redispersables en agua, las dispersiones acuosas se secan después de la adición de coloides protectores como coadyuvante de secado. Coloides protectores adecuados para ello son los coloides protectores ya mencionados como adecuados antes en la polimerización.

20 Para aumentar la estabilidad al almacenamiento mediante la mejora de la estabilidad frente al bloqueo, en particular en el caso de polvos con baja temperatura de transición vítrea, el polvo obtenido puede dotarse de un agente antibloqueo (agente antiapelmazante), preferiblemente hasta 30% en peso, basado en el peso total de los componentes poliméricos. Ejemplos de agentes anti-bloqueo son carbonato de Ca o bien Mg, talco, yeso, ácido silícico, caolines, metacaolines, silicatos con tamaños de partícula preferiblemente en el intervalo de 10 nm a 100 µm.

25 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de baldosas de gres cerámico fino o baldosas de vidrio, cuya cara posterior está recubierta con una película de polímero. En este procedimiento, un homopolímero o polímero mixto se aplica en forma de su dispersión polimérica acuosa por pulverización o esparcimiento o de otros tipos de aplicación (con rodillos) sobre la cara posterior de baldosas. La formación de la película tiene lugar en el posterior secado con desprendimiento del agente dispersante agua.

30 En lugar de una dispersión polimérica también se puede aplicar sobre la cara posterior de las baldosas una redispersión acuosa de un polvo de polímero redispersado en agua o disolución acuosa de polímero.

35 La cantidad total del polvo de polímero aplicada sobre la cara posterior de la baldosa se encuentra preferiblemente en el intervalo entre 1 g/m² y 1000 g/m², y de manera particularmente preferida entre 10 g/m² y 100 g/m².

40 Dependiendo de la porosidad de las baldosas utilizadas, la dispersión o redispersión o disolución se puede emplear diluida de forma correspondiente. Se prefieren contenidos en sólidos de la dispersión (redispersión) o concentraciones de la disolución de 3% en peso (baldosa altamente porosa) a 60% en peso (baja porosidad). El espesor de capa preferido asciende, en función del tipo de aplicación, a 100 hasta 500 µm.

45 Las baldosas de acuerdo con la invención pueden aplicarse y fijarse sobre diferentes fondos en el procedimiento estándar para la colocación de baldosas tal como, por ejemplo, el procedimiento de lecho fino o el "encolado flotante".

50 Las baldosas de acuerdo con la invención pueden emplearse para el revestimiento de superficies tanto en interiores como en exteriores. En particular, también son adecuadas para este propósito, si las baldosas colocadas están expuestas a un entorno húmedo o mojado o a cambios de helada-rocío.

55 Sorprendentemente, las baldosas de acuerdo con la invención (Tabla 1, Ejemplos 1-4) en comparación con las baldosas no tratadas (Tabla 1, Ejemplos Comparativos 1-2) después de la colocación sobre diferentes fondos presentan una resistencia de adherencia a la tracción significativamente incrementada. Este efecto se manifiesta independientemente del adhesivo para baldosas utilizado y también independientemente del clima al que están expuestas las baldosas colocadas (Tabla 1).

60 El efecto de la resistencia de adherencia a la tracción incrementada de baldosas de acuerdo con la invención colocadas se manifiesta de manera particularmente clara cuando éstas se exponen a un almacenamiento en húmedo (Tabla 1, columna 4) o a un almacenamiento en húmedo en cambios de helada-rocío (Tabla 1, columna 6), es decir, a un clima especialmente exigente para la adherencia de las baldosas.

Este efecto es muy particularmente pronunciado en gres cerámico fino, es decir, en el caso de baldosas con escasa absorción de agua (Tabla 1, Ejemplo 2 o bien 4, así como columna 4 o bien 6). Baldosas de este tipo se pueden pegar con dificultad en virtud de la baja porosidad general.

5 Otra ventaja en la colocación de baldosas de acuerdo con la invención con respecto a baldosas autoadhesivas, las cuales se colocan sin mortero de cemento, estriba en la posibilidad de corrección de la posición de la baldosa de acuerdo con la invención después de colocarla sobre un fondo, ya que la fijación sobre el lecho de mortero requiere de un poco de tiempo y no tiene lugar inmediatamente al presionar la baldosa sobre el fondo.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de las baldosas de acuerdo con la invención es ventajoso económicamente, ya que en este caso no se requieren disolventes orgánicos, sino que en su lugar encuentra aplicación exclusivamente agua como disolvente o agente dispersante. Al evitar la liberación de disolventes orgánicos, el procedimiento de acuerdo con la invención es, además, no contaminante del medio ambiente.

15 Además de ello, mediante la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de las baldosas de acuerdo con la invención, se consigue producir baldosas revestidas con un bajo espesor de recubrimiento. Esto también se asocia a considerables ventajas económicas, ya que sólo se requiere un empleo de material correspondientemente bajo para la preparación del producto.

20 Los siguientes ejemplos sirven para la explicación detallada de la invención y no deben en ningún modo entenderse como limitantes.

Ejemplos:

25 Para el ensayo se emplearon las siguientes baldosas:

F1: baldosa de gres cerámico
F2: baldosa de gres cerámico fino

30 Para el ensayo se emplearon los siguientes polímeros en forma de sus dispersiones acuosas al 25%:

D1: copolímeros de etileno-acetato vinilo, Tg 5 °C, estabilizados con poli(alcohol vinílico)

D2: copolímeros de estireno-acrilato de butilo con grupos silano-funcionales, Tg 10 °C, estabilizados con emulsionante

35 Las dispersiones fueron pintadas con un pincel en una aplicación única sobre la cara posterior de la baldosa y se dejaron secar.

Ejemplo 1: F1 con película de dispersión D1

Ejemplo 2: F2 con película de dispersión D1

40 Ejemplo 3: F1 con película de dispersión D2

Ejemplo 4: F2 con película de dispersión D2

Ejemplo Comparativo 1: F1 no tratado

Ejemplo Comparativo 2: F2 no tratado

45 Para el examen, las baldosas obtenidas conforme a los Ejemplos 1 - 4 o bien los Ejemplo Comparativos 1 - 2 y fueron pegadas con un adhesivo para baldosas de la siguiente composición.

Adhesivos para baldosas:

50 Las baldosas se pegaron con adhesivos cementosos para baldosas que contienen diversas cantidades de polvo en dispersión y se examinaron las resistencias de adherencia a la tracción.

Receta de ensayo del adhesivo para baldosas:

Cemento	40 partes
Arena de sílice	53 - 59 partes
Éter de celulosa	0,5 partes
Otros aditivos	0,5 partes
Polvo en dispersión Vac / VeoVa / E, Tg 5 °C	0 - 6 partes
Agua	21-26 partes por cada 100 partes de mezcla seca

60 Adhesivo para baldosas FK1: 0% de polvo en dispersión

Adhesivo para baldosas FK2: 2,8% de polvo en dispersión

ES 2 465 667 T3

Adhesivo para baldosas FK3: 4,5% de polvo en dispersión
 Adhesivo para baldosas FK4: 6% de polvo en dispersión

- 5 Con ayuda de Ejemplos 1 - 4 o bien Ejemplos Comparativos 1 - 2 se examinó la dependencia de la resistencia de adherencia a la tracción [en N/mm²] de baldosas colocadas de adhesivos para baldosas, así como las condiciones de almacenamiento. La determinación de los valores de la adherencia a la tracción en N/mm² se realizó de acuerdo con la norma EN 12004 (norma de ensayo EN 1348).
- 10 28d NK: 28 días en clima normal
 7d NK/21d H₂O: 7 días en clima normal/21 días de almacenamiento en mojado
 14d NK/14d 70 °C /1d NK /: 14 días en clima normal/14 días a 70 °C/1 día en clima normal
 Helada-rocío: 7 días en clima normal/21 días de almacenamiento en mojado/25 días de cambio helada-rocío
 OZ 15 Min: colocación de la baldosa 15 minutos después del fraguado del FK, 28 días en clima normal.
- 15 Los resultados de las resistencias de unión a la tracción se recopilan en la Tabla 1.

Tabla 1:

Ejemplos	Adhesivo para baldosas	28 d NK	7d NK/21d H ₂ O	14d NK/14d a 70 °C/1d NK	Helada-rocío	OZ 15 min
1	FK1	0,94	0,92	0,74	0,97	0,83
	FK2	1,49	0,95	0,86	0,96	1,24
	FK3	1,78	0,91	0,89	1,03	1,51
	FK4	1,94	1,01	1,16	1,11	1,64
2	FK1	0,93	0,81	0,77	0,90	0,85
	FK2	1,33	0,85	0,99	0,95	1,23
	FK3	1,72	0,79	1,17	0,91	1,40
	Fk4	1,88	0,91	1,43	1,11	1,54
3	FK1	0,97	1,06	0,78	1,05	0,87
	FK2	1,33	0,92	1,20	1,10	1,10
	FK3	1,54	1,04	1,54	1,18	1,10
	FK4	1,69	1,03	1,73	1,23	1,11
4	FK1	1,14	0,71	0,85	0,81	0,92
	FK2	1,50	0,75	1,44	0,86	1,21
	FK3	1,63	0,74	1,84	0,85	1,31
	FK4	1,90	0,82	2,13	0,90	1,31
Ejemplos Comparativos						
1	FK1	0,71	0,60	0,31	0,71	0,72
	FK2	1,27	0,61	0,80	0,73	0,90
	FK3	1,54	0,70	0,90	0,75	0,96
	FK4	1,79	0,71	1,19	0,77	1,22
2	FK1	0,60	0,23	0,00	0,32	0,85
	FK2	0,91	0,30	0,18	0,35	0,84
	FK3	1,16	0,41	0,00	0,54	1,09
	FK4	1,34	0,54	0,24	0,62	1,16

REIVINDICACIONES

- 5 1. Baldosa de gres cerámico fino o baldosa de vidrio con un recubrimiento de película de polímero en la cara posterior de la baldosa, caracterizada por que el recubrimiento se obtiene mediante aplicación de un homopolímero o polímero mixto en forma de su dispersión acuosa de polímero o disolución acuosa o redispersión acuosa de un polvo de polímero redispersable en agua y subsiguiente secado.
- 10 2. Baldosa de gres cerámico fino o baldosa de vidrio según la reivindicación 1, caracterizada por que para la preparación de la dispersión de polímero o del polvo de polímero o de la disolución se emplean un monómero o varios monómeros del grupo que comprende ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 15 átomos de C, ésteres del ácido metacrílico o ésteres del ácido acrílico con alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C, olefinas o dienos, compuestos vinilaromáticos o haluros de vinilo.
- 15 3. Baldosa de gres cerámico fino o baldosa de vidrio según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada por que para la preparación de la dispersión de polímero o del polvo de polímero o de la disolución se emplean un monómero o varios monómeros del grupo que comprende acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α -ramificados con 9 a 13 átomos de C, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de norbornilo, etileno, propileno y 1,3-butadieno, estireno y viniltolueno, cloruro de vinilo.
- 20 4. Baldosa de gres cerámico fino o baldosa de vidrio según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que como polímero se emplean polímeros mixtos que comprenden polímeros mixtos de acetato de vinilo con etileno y eventualmente uno o varios de otros ésteres vinílicos,
25 o polímeros mixtos de acetato de vinilo con etileno y ésteres del ácido acrílico,
o polímeros mixtos de acetato de vinilo con etileno y cloruro de vinilo,
o polímeros mixtos de estireno y 1,3-butadieno,
o polímeros mixtos de diferentes ésteres del ácido acrílico tales como metacrilato de metilo con acrilato de n-butilo y/o
30 acrilato de 2-etilhexilo y eventualmente etileno,
o polímeros mixtos de estireno con ésteres de ácido acrílico con uno o más monómeros del grupo que comprende acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo,
o polímeros mixtos que comprenden acetato de vinilo y ésteres del ácido acrílico con uno o más monómeros del grupo
que comprende acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y
eventualmente etileno, en donde los polímeros mixtos pueden contener adicionalmente monómeros auxiliares.
- 35 5. Baldosa de gres cerámico fino o baldosa de vidrio según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que como homopolímeros o polímeros mixtos se emplean poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados o copolímeros de acetato de vinilo parcialmente saponificados o poli(acetatos de vinilo) o polivinilacetales totalmente saponificados.
- 40 6. Procedimiento para la producción de baldosas de gres cerámico fino o baldosas de vidrio según las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado por que un homopolímero o polímero mixto se aplica en forma de su dispersión polimérica acuosa o disolución acuosa o redispersión acuosa de un polvo de polímero redispersado en agua por pulverización, esparcimiento o rodillo sobre la cara posterior de baldosas y mediante subsiguiente secado se forma una película.
- 45 7. Uso de baldosas de gres cerámico fino o baldosas de vidrio según las reivindicaciones 1 - 5, para el revestimiento de superficies tanto en interiores como en exteriores, en calidad de azulejos o baldosas.