

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 797**

51 Int. Cl.:

C04B 24/38 (2006.01)
C04B 24/28 (2006.01)
C08L 3/08 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)
C09J 103/08 (2006.01)
C09D 103/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2012 PCT/CN2012/073518**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13149377**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2012 E 12873738 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2834205**

54 Título: **Uso de poli(óxido de propileno) o copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno en combinación con derivados de éter de almidón como aditivo en composiciones de mortero seco**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.09.2017

73 Titular/es:
**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:
**BASTELBERGER, THOMAS;
HARZSCHEL, REINHARD y
ZHANG, XI**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 633 797 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

Uso de poli(óxido de propileno) o copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno en combinación con derivados de éter de almidón como aditivo en composiciones de mortero seco

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La invención se refiere al uso de poli(óxido de propileno) o copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno en combinación con uno o más derivados de éter de almidón como aditivo en composiciones de mortero seco que comprenden polvos de polímeros redispersables en agua, particularmente en composiciones de mortero seco, tales como adhesivos para baldosas cerámicas (CTA), sistemas de materiales compuestos de aislamiento térmico exterior (ETICS) o morteros de reparación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Propiedades importantes de tales morteros son la buena procesabilidad del mortero fresco junto con, en las composiciones de mortero curadas, alta flexibilidad y resistencia al impacto, buena adherencia a diversos sustratos minerales tales como hormigón, enlucidos, solados, soleras, pero también baldosas y diversos sustratos orgánicos tales como materiales de aislamiento, en particular a tableros de poliestireno.

- 15 Para establecer un perfil óptimo de propiedades, las formulaciones sobre las que los morteros adhesivos se basan son, por tanto, modificadas con polímeros termoplásticos basados en monómeros etilénicamente insaturados. Los morteros secos que contienen aglutinantes minerales son frecuentemente modificados con polvos de polímeros redispersables en agua basados en los polímeros termoplásticos anteriormente mencionados. Esta modificación de polímero da composiciones de mortero que cumplen los requisitos anteriores.

- 20 En el documento US 2007/0256600 A1, se usan monoésteres, diésteres y triésteres de fosfato como promotor de la adherencia para este fin. Sin embargo, el alto precio de estos aditivos y la mala capacidad para ser trabajados de los morteros resultantes es una desventaja.

- 25 Se conoce el mejorar la adherencia a los sustratos de poliestireno mediante adición de poliéteres del documento EP 0698586 A1. Una desventaja aquí es que han surgido problemas ecológicos sobre el uso de tales compuestos y la mala capacidad para ser trabajados de los morteros resultantes.

Era, por tanto, un objetivo de la invención mejorar la adherencia de morteros que comprenden polvos de polímeros redispersables en agua a sustratos inorgánicos y orgánicos, particularmente a poliestireno expandido y a lana mineral, y vencer las desventajas anteriormente mencionadas.

- 30 El poli(óxido de propileno) (polipropilenglicol) es conocido como aditivo reductor del encogimiento a partir del documento EP 0573036 B1. El documento DE-A 1935507 menciona el polipropilenglicol como antiespumante para composiciones de mortero o composiciones de hormigón. En el documento WO 01/04212 A1 se usa una combinación de compuestos de condensado de fenol-formaldehído y polioxialquilenos para mejorar la redispersabilidad de polvos de polímeros redispersables en agua. La patente de EE.UU. US 4654085 desvela una combinación de aditivos de éter de celulosa, éter de almidón y poli(acrilamida) para mejorar la resistencia al combado en composiciones cementosas. El documento EP 1840098 A2 desvela el uso de éteres de metilalmidón para la mejora de la adherencia de composiciones de aglutinante mineral. El EP **2397518 A1 describe en la Tabla 1A una formulación de mortero basado en cemento que comprende polvo de polímeros redispersables, polipropilenglicol y una hidroxipropilmetilcelulosa modificada con éter de almidón.**

SUMARIO DE LA INVENCION

- 40 El objeto de la invención es el uso de una combinación de aditivos promotores de la adherencia compuesta de uno o más poli(óxidos de alquilenos) del grupo que comprende poli(óxidos de propileno) y copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno y de uno o más derivados de éter de almidón del grupo que comprende éteres de carboxialquilalmidón y sus sales alcalinas, y éteres de hidroxialquilalmidón,
- 45 en composiciones de mortero que comprenden aglutinantes minerales y polvos de polímeros redispersables en agua, **caracterizada por que la combinación de aditivos es parte del polvo de polímeros redispersables en agua.**

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 50 Poli(óxidos de propileno) (polipropilenglicoles) adecuados de fórmula $H-[OCH_2CH_2CH_2]_n-OH$ son generalmente aquellos que tienen $n = 5$ a 70 , que se corresponde aproximadamente con un peso molecular promedio en peso de 400 a 4000 g/mol. Se da preferencia a poli(óxidos de propileno) que tienen un peso molecular promedio en peso de 1000 a 4000 g/mol, particularmente preferentemente de 2000 a 4000 g/mol. También son adecuados copolímeros

que contienen unidades de monómeros de óxido de etileno y de óxido de propileno (copolímeros de OE-OP) y que tienen un peso molecular promedio en peso de 400 a 4000 g/mol. Se da preferencia a copolímeros de OE-OP que tienen más del 50 % en moles de unidades de OP.

- 5 Derivados de éter de almidón adecuados son de la clase del éter de hidroxialquilalmidón, preferentemente con un grupo alquilo C₂ a C₄, o éteres de carboxialquilalmidón, preferentemente con un grupo alquilo C₁ a C₄, y sus sales alcalinas correspondientes, preferentemente sal de Na o K. Derivados de éter de almidón particularmente preferidos son hidroxipropilalmidón y carboximetilalmidón y sus sales de sodio. Se da preferencia a derivados de éter de almidón que tienen un peso molecular promedio en peso de por encima de 100.000 g/mol, particularmente
- 10 preferentemente de 200.000 g/mol. El grado preferido de sustitución de alquilo (DS) de los derivados de éter de almidón, que se define como el número de grupos hidroxilo eterificados en el derivado de éter de almidón por unidad de anhidroglucosa, es 0,1 a 2,0. El grado preferido de sustitución molar de hidroxialquilo (MS) de los derivados de éter de almidón es 0,05 a 1,5. Los derivados de éter de almidón están comercialmente disponibles y se basan en almidón de patata, almidón de trigo, almidón de arroz, almidón de maíz o almidón de tapioca o mezclas de los mismos. Derivados de éter de almidón preferidos se basan en almidón de patata o almidón de maíz.
- 15 En general, los poli(óxidos de propileno) o copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno se usan en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 al 2 % en peso, en cada caso basado en la cantidad de polvo de polímeros redispersables en agua c). En general, los derivados de éter de almidón se usan en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 al 2 % en peso, en cada caso basado en la cantidad de polvo de polímeros redispersables en agua c).
- 20 Los morteros modificados con polímero se proporcionan generalmente como composiciones de mortero seco y se mezclan con agua en el sitio de construcción. Preferentemente, las composiciones de mortero seco contienen a) uno o más aglutinantes minerales, b) una o más cargas, c) uno o más polvos de polímeros redispersables en agua basados en polímeros de monómeros etilénicamente insaturados y que tienen una temperatura de transición vítrea T_g de -25 °C a +35 °C y opcionalmente d) aditivos adicionales.
- 25 Aglutinantes minerales a) adecuados son, por ejemplo, cementos, en particular cemento Pórtland, cemento de alta alúmina, cemento de tras, cemento de escoria, cemento de magnesia, cemento de fosfato o cemento de escoria de alto horno, y también cementos mixtos, cementos de carga, ceniza volante, microsílíce, cal y pasta de yeso. Se da preferencia a usar cemento Pórtland, cemento de alta alúmina y cemento de escoria y también cementos mixtos, cementos de carga, cal y pasta de yeso. En general, las composiciones de mortero seco contienen del 5 al 50 % en
- 30 peso, preferentemente del 10 al 30 % en peso, de aglutinantes minerales, en cada caso basado en el peso total de la composición de mortero seco.
- Ejemplos de cargas b) adecuadas son arena de sílice, harina de cuarzo, carbonato cálcico, dolomita, silicatos de aluminio, arcilla, caliza, cal hidratada blanca, talco o mica, y también cargas de peso ligero tales como piedra pómez, vidrio espumado, hormigón de gas, perlita, vermiculita, nanotubos de carbono (CNT). También es posible usar
- 35 cualquier mezcla de las cargas mencionadas. Se da preferencia a arena de sílice, harina de cuarzo, carbonato cálcico, caliza o cal hidratada blanca. En general, las composiciones de mortero seco contienen del 30 al 90 % en peso, preferentemente del 40 al 80 % en peso, de cargas, en cada caso basado en el peso total de la composición de mortero seco.
- Aditivos d) habituales adicionales para las composiciones de mortero seco son espesantes, por ejemplo polisacáridos tales como éteres de celulosa y éteres de celulosa modificados, éteres de almidón, goma guar, goma xantana, silicatos en hojas, ácidos policarboxílicos tales como ácido poliacrílico y ésteres parciales de los mismos, y también poli(alcoholes vinílicos) que pueden opcionalmente estar acetalizados o modificados hidrófobamente, caseína y espesantes asociativos. Aditivos habituales también incluyen retardantes tales como ácidos hidroxicarboxílicos o ácidos dicarboxílicos o sales de los mismos, sacáridos, ácido oxálico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido cítrico, sacarosa, glucosa, fructosa, sorbitol, pentaeritritol. Un aditivo habitual es los
- 45 aceleradores del fraguado, por ejemplo sales de metales alcalinos o metales alcalinotérreos de ácidos inorgánicos u orgánicos. Aditivos adicionales que pueden mencionarse son: agentes hidrofobizantes, conservantes, formadores de película, dispersantes, estabilizadores de la espuma, antiespumantes y retardantes de la llama (por ejemplo, hidróxido de aluminio).
- 50 Los aditivos d) se usan en las cantidades habituales que dependen del tipo de aditivo. En general, las cantidades son del 0,1 al 10 % en peso, en cada caso basado en el peso total de la composición de mortero seco.
- Polvos de polímeros redispersables en agua c) son composiciones en polvo que se obtienen secando las dispersiones acuosas correspondientes de los polímeros de base en presencia de coloides protectores. Debido a este proceso de producción, la resina finamente dividida de la dispersión está envuelta en una cantidad suficiente de un coloide protector soluble en agua. Tras el secado, el coloide protector actúa como una envoltura que previene que las partículas se peguen juntas. Tras la redispersión en agua, el coloide protector se disuelve en agua otra vez y se obtiene una dispersión acuosa de las partículas de polímero originales (Schulze J. en TIZ, No. 9, 1985).

Polímeros adecuados de monómeros etilénicamente insaturados son polímeros basados en uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres vinílicos, ésteres (met)acrílicos, compuestos aromáticos de vinilo, olefinas, 1,3-dienos y haluros de vinilo, y opcionalmente monómeros adicionales que pueden estar copolimerizados con ellos.

5 Ésteres vinílicos adecuados son aquellos de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 15 átomos de carbono. Se da preferencia a 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 que tienen de 9 a 11 átomos de carbono, por ejemplo, VeoVa9^R o VeoVa10^R (nombres comerciales de Resolution). Se da preferencia particular a acetato de vinilo.

10 Monómeros adecuados del grupo de ésteres acrílicos o ésteres metacrílicos son ésteres de alcoholes no ramificados o ramificados que tienen de 1 a 15 átomos de carbono. Ésteres metacrílicos o ésteres acrílicos 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 t-butilo, metacrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo. Se da preferencia particular a acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y
15 acrilato de 2-etilhexilo.

Compuestos aromáticos de vinilo preferidos son estireno, metilestireno y viniltolueno. Un haluro de vinilo preferido es cloruro de vinilo. Las olefinas preferidas son etileno, propileno y los dienos preferidos son 1,3-butadieno e isopreno.

También pueden estar opcionalmente copolimerizados del 0,1 al 5 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de monómeros, de los monómeros auxiliares. Se da preferencia a usar del 0,5 al 2,5 % en peso de monómeros
20 auxiliares. Ejemplos de monómeros auxiliares son ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; carboxamidas etilénicamente insaturadas y nitrilos carbónicos, preferentemente acrilamida y acrilonitrilo; monoésteres y diésteres de ácido fumárico y ácido maleico, por ejemplo los ésteres dietílicos y diisopropílicos y también anhídrido maleico; ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o sales de los mismos, preferentemente ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Ejemplos adicionales son comonómeros de pre-reticulación tales como comonómeros polietilénicamente insaturados, por ejemplo ftalato de dialilo, adipato de divinilo, maleato de dialilo, metacrilato de alilo o cianurato de trialilo, o comonómeros de post-reticulación, por ejemplo ácido acrilamidoglicólico (AGA), metilacrilamidoglicolato de metilo (MMAG), N-metilolacrilamida (NMA), N-metilolmetacrilamida, N-metilolcarbamato de alilo, alquil éteres tales como el isobutoxi éter o ésteres de N-metilolacrilamida, de N-metilolmetacrilamida y de N-metilolcarbamato de alilo. También son adecuados comonómeros con funcionalidad
30 epoxi tales como metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidilo. Ejemplos adicionales son comonómeros con funcionalidad de silicio, tales como acriloxipropiltri(alcoxi)silanos y metacriloxipropiltri(alcoxi)silanos, viniltrialcoxisilanos y vinilmetilalcoxisilanos, donde, por ejemplo, los radicales metoxi, etoxi y etoxipropilenglicol éter pueden estar presentes como grupos alcoxi. También puede hacerse mención de monómeros que tienen grupos
35 hidroxilo o CO, por ejemplo metacrilatos y acrilatos de hidroxialquilo tales como acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo, y también compuestos tales como diacetona-acrilamida y acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo.

Los monómeros y la proporción en peso de los comonómeros se seleccionan de manera que resulte una
40 temperatura de transición vítrea Tg de -25 °C a +35 °C, preferentemente de -10 °C a +10 °C, particularmente preferentemente de -10 °C a 0 °C. La temperatura de transición vítrea Tg de los polímeros puede determinarse en una forma conocida por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (determinación del punto de inflexión de la curva). La Tg también puede calcularse aproximadamente de antemano por medio de la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956): $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, donde x_n es la fracción másica (% en peso/100) del monómero n y Tgn es la temperatura de transición vítrea en Kelvin del homopolímero del monómero n. Los valores de Tg para los homopolímeros se dan en Polymer Handbook 2ª Edición,
45 J. Wiley & Sons, New York (1975).

Polímeros de éster vinílico adecuados son homopolímeros de éster vinílico, particularmente poli(acetato de vinilo), o copolímeros de éster vinílico de uno o más ésteres vinílicos, y uno o más comonómeros del grupo que comprende
50 etileno, cloruro de vinilo, y ésteres de ácido (met)acrílico, los polímeros pueden contener además los monómeros auxiliares anteriormente mencionados y en las cantidades indicadas y las cifras en % en peso en cada caso y hasta el 100 % en peso.

Se da preferencia a copolímeros de acetato de vinilo con del 1 al 50 % en peso de etileno;

copolímeros de acetato de vinilo con del 0 al 50 % en peso de etileno y del 1 al 50 % en peso de uno o más
55 comonómeros adicionales seleccionados del grupo que consiste en ésteres vinílicos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en el radical de ácido carboxílico, por ejemplo propionato de vinilo, laurato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alfa-ramificados que tienen de 9 a 13 átomos de carbono, por ejemplo VeoVa9, VeoVa10, VeoVa11;

copolímeros de acetato de vinilo, con del 1 al 50 % en peso de etileno y preferentemente del 1 al 60 % en peso de ésteres (met)acrílicos de alcoholes sin ramificar o ramificados que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, en particular acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo; y

- 5 copolímeros del 30 al 75 % en peso de acetato de vinilo, con del 1 al 30 % en peso de laurato de vinilo o ésteres vinílicos de un ácido carboxílico alfa-ramificado que tiene de 9 a 11 átomos de carbono y del 1 al 30 % en peso de ésteres (met)acrílicos de alcoholes sin ramificar o ramificados que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, en particular acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo, que contienen además del 0 al 40 % en peso de etileno; copolímeros de del 50 al 95 % en peso de acetato de vinilo, con del 5 al 50 % en peso de ésteres (met)acrílicos de alcoholes sin ramificar o ramificados que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, en particular acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo; copolímeros de acetato de vinilo, con del 1 al 50 % en peso de etileno y del 1 al 60 % en peso de cloruro de vinilo; donde los polímeros pueden contener además los monómeros auxiliares anteriormente mencionados en las cantidades indicadas y las cifras en % en peso en cada caso y hasta el 100 % en peso.

También se da preferencia a polímeros de éster (met)acrílico tales como copolímeros de acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo o copolímeros de metacrilato de metilo con acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo;

- 15 copolímeros de estireno-éster acrílico, preferentemente con uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo;

copolímeros de estireno-1,3-butadieno;

donde los polímeros pueden contener además los monómeros auxiliares anteriormente mencionados en las cantidades indicadas y las cifras en % en peso en cada caso suman el 100 % en peso.

- 20 Se da la mayor preferencia a copolímeros que contienen polvo de polímeros redispersables en agua c) que comprenden acetato de vinilo y del 5 al 50 % en peso de etileno, o

copolímeros que comprenden acetato de vinilo, del 0 al 50 % en peso de etileno y del 1 al 50 % en peso de un éster vinílico de ácidos monocarboxílicos α -ramificados que tienen de 9 a 11 átomos de carbono, o

- 25 copolímeros que comprenden del 30 al 75 % en peso de acetato de vinilo, del 1 al 30 % en peso de laurato de vinilo o ésteres vinílicos de un ácido carboxílico alfa-ramificado que tiene de 9 a 11 átomos de carbono y del 1 al 30 % en peso de ésteres (met)acrílicos de alcoholes sin ramificar o ramificados que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, que contienen además del 1 al 40 % en peso de etileno, o

copolímeros que comprenden del 50 al 95 % en peso de acetato de vinilo, del 5 al 50 % en peso de ésteres (met)acrílicos de alcoholes sin ramificar o ramificados que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, o

- 30 copolímeros que comprenden acetato de vinilo, del 5 al 50 % en peso de etileno y del 1 al 60 % en peso de cloruro de vinilo,

donde los polímeros pueden contener además los monómeros auxiliares anteriormente mencionados en las cantidades indicadas y las cifras en % en peso en cada caso suman el 100 % en peso.

- 35 Los polímeros se preparan por el proceso de polimerización en emulsión o por el proceso de polimerización en suspensión en presencia de coloides protectores, preferentemente por el proceso de polimerización en emulsión, en el que la temperatura de polimerización es generalmente de 20 °C a 150 °C, preferentemente de 60 °C a 90 °C, y en el que la copolimerización de comonómeros gaseosos tales como etileno también puede llevarse a cabo a presión por encima de la atmosférica, generalmente en el intervalo de 5 bar a 100 bar abs. La polimerización se inicia por medio de los iniciadores solubles en agua o solubles en monómero o combinaciones de iniciadores redox habitualmente usados para la polimerización en emulsión o polimerización en suspensión. Ejemplos de iniciadores insolubles en agua son persulfato de sodio, peróxido de hidrógeno. Ejemplos de iniciadores solubles en monómero son peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dicitlohexilo, peróxido de dibenzoilo, azobisisobutironitrilo. Los iniciadores mencionados se usan generalmente en una cantidad del 0,01 al 0,5 % en peso, basado en el peso total de los monómeros. Los iniciadores redox usados son combinaciones de los iniciadores mencionados con agentes reductores. Agentes reductores adecuados son, por ejemplo, sulfito de sodio, hidroximetanosulfonato de sodio y ácido ascórbico. La cantidad de agente reductor es preferentemente del 0,01 al 0,5 % en peso, basado en el peso total de los monómeros.

- 50 Para controlar el peso molecular, pueden usarse sustancias reguladoras durante la polimerización. Si se usan reguladores, éstos se usan normalmente en cantidades en el intervalo del 0,01 al 5,0 % en peso, basado en los monómeros que van a polimerizarse, y se introducen por separado o premezclados con componentes de reacción. Ejemplos de tales sustancias son n-dodecil-mercaptano, terc-dodecil-mercaptano, ácido mercaptopropiónico, mercaptopropionato de metilo, isopropanol y acetaldehído. Se da preferencia a no usar sustancias reguladoras.

Para estabilizar la mezcla de polimerización, se usan coloides protectores, opcionalmente en combinación con emulsionantes. Coloides protectores adecuados son poli(alcoholes vinílicos) parcialmente hidrolizados o

completamente hidrolizados; polivinilpirrolidonas; polivinilacetales; polisacáridos en forma soluble en agua, por ejemplo almidones (amilosa y amilopectina) o dextrinas o ciclodextrinas, celulosas y derivados de carboximetilo, metilo, hidroxietilo, hidroxipropilo de las mismas; proteínas tales como caseína o caseinato, proteína de soja, gelatina; lignosulfonatos; polímeros sintéticos tales como ácido poli(met)acrílico, copolímeros de (met)acrilatos con unidades de comonómero con funcionalidad carboxilo, poli(met)acrilamida, ácidos polivinilsulfónicos y copolímeros solubles en agua de los mismos; sulfonatos de melamina-formaldehído, sulfonatos de naftaleno-formaldehído, copolímeros de estireno-ácido maleico y vinil éter-ácido maleico; coloides protectores catiónicos, por ejemplo polímeros que tienen unidades de monómero que comprenden grupos amonio cuaternario. Se da preferencia a poli(alcoholes vinílicos) parcialmente hidrolizados o completamente hidrolizados. Se da preferencia particular a poli(alcoholes vinílicos) parcialmente hidrolizados que tienen un grado de hidrólisis del 80 al 95 % en moles y una viscosidad de Höppler en disolución acuosa al 4 % de concentración de 1 a 30 mPas (método de Höppler a 20 °C, DIN 53015).

Después de terminarse la polimerización, puede llevarse a cabo una post-polimerización por métodos conocidos, por ejemplo por post-polimerización iniciada por catalizador redox, para eliminar monómeros residuales. También pueden eliminarse monómeros residuales volátiles por medio de destilación, preferentemente a presión reducida y opcionalmente con gases de arrastre inertes tales como aire, nitrógeno o vapor que se pasan a través de o sobre la mezcla. Las dispersiones acuosas que pueden obtenerse de esta forma tienen un contenido de sólidos del 30 al 75 % en peso, preferentemente del 50 al 60 % en peso.

Para producir los polvos de polímeros redispersables en agua, las dispersiones se secan, opcionalmente después de la adición de coloides protectores adicionales como adyuvantes de secado, por ejemplo por medio de secado en lecho fluidizado, liofilización o secado por pulverización. Las dispersiones se secan preferentemente por pulverización. El secado por pulverización se lleva a cabo en plantas de secado por pulverización habituales, siendo la atomización capaz de efectuarse por medio de boquillas de un fluido, de dos fluidos o de múltiples fluidos, o por medio de un disco giratorio. La temperatura de salida se selecciona generalmente en el intervalo de 45 °C a 120 °C, preferentemente de 60 °C a 90 °C, dependiendo de la planta, la Tg de la resina y el grado deseado de secado. El contenido de sólidos de la dispersión que va atomizarse es > 35 %, preferentemente > 40 %.

En general, el adyuvante de secado se usa en una cantidad total del 0,5 al 30 % en peso, basado en los constituyentes poliméricos de la dispersión, es decir, la cantidad total de coloide protector antes de la operación de secado debe ser al menos del 1 al 30 % en peso, basado en el componente de polímero; se da preferencia a usar del 5 al 20 % en peso basado en el componente de polímero.

Adyuvantes de secado adecuados son conocidos para aquellos expertos en la materia y son, por ejemplo, los coloides protectores anteriormente mencionados. Se da preferencia particular a poli(alcoholes vinílicos) parcialmente hidrolizados que tienen un grado de hidrólisis del 80 al 95 % en moles y una viscosidad de Höppler en disolución acuosa al 4 % de concentración de 1 a 30 mPas (método de Höppler a 20 °C, DIN 53015).

En la atomización, frecuentemente se ha encontrado que es ventajoso un contenido de hasta el 1,5 % en peso de antiespumante, basado en el polímero de base. Para aumentar la vida de almacenamiento mejorando la estabilidad a la adherencia, en particular en el caso de polvos que tienen una baja temperatura de transición vítrea, el polvo obtenido puede proporcionarse con un agente antiadherente (agente antiapelmazante), tamaños de partícula que están preferentemente en el intervalo de 10 nm a 10 µm.

La adición de la combinación de aditivos a una formulación de mortero seco se lleva a cabo como parte del componente de polvo de polímeros redispersables en agua. Para este fin, los componentes de la combinación de aditivos pueden añadirse antes o durante la preparación de la dispersión de polímero por medio de polimerización. Los componentes de la combinación de aditivos se añaden preferentemente a la dispersión de polímero antes del secado por pulverización o la combinación de aditivos se añade por separado durante el secado por pulverización de la dispersión de polímero. Los derivados de éter de almidón se añaden preferentemente antes del secado por pulverización a la dispersión de polímero, lo más preferido los derivados de éter de almidón se secan por pulverización junto con la dispersión de polímero. Los componentes de la combinación de aditivos también pueden añadirse al polvo de polímero seco después de secarse. Con estos métodos se obtiene un polvo de polímeros redispersables en agua que comprende la combinación de aditivos.

La composición de mortero seco se produce generalmente mezclando y homogeneizando los componentes a) a d) en aparatos de mezcla de polvo convencionales para dar un mortero seco. La cantidad de agua necesaria para el procesamiento para dar morteros listos para su uso se añade antes de la preparación. También es posible mezclar los componentes a) a d) individuales por separado con agua para dar un mortero listo para su uso.

La combinación de aditivos puede aplicarse a un material de soporte sólido, por ejemplo sílice, y añadirse en esta forma al polvo de polímeros redispersables en agua.

La combinación de aditivos puede aplicarse a un material de soporte sólido, por ejemplo sílice, y añadirse en esta forma al polvo de polímeros redispersables en agua o a la composición de mortero seco.

En el uso según la invención, la combinación de aditivos se usa para mejorar la adherencia, sin pérdida sustancial de la capacidad para ser trabajado, de los morteros que comprenden los polvos de polímeros redispersables en agua a sustratos inorgánicos y orgánicos, particularmente a poliestireno expandido, a lana mineral y a cerámicas. Preferentemente, en adhesivos para baldosas cerámicas (CTA), en sistemas de materiales compuestos de aislamiento térmico exterior (ETICS) como un componente del mortero adhesivo o de capa de base, particularmente preferido para la unión adhesiva y el refuerzo de tableros de poliestireno expandido y molduras de lana de roca. Otro uso es el uso en morteros de reparación.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención:

En los Ejemplos (comparativos) 1 a 4 se usaron los siguientes polvos de polímeros redispersables:

10 Polvo de dispersión 1:

Polvo de dispersión basado en un copolímero de acetato de vinilo-etileno que tiene una Tg de -7 °C junto con coloide protector de poli(alcohol vinílico).

Polvo de dispersión 2:

15 Polvo de dispersión basado en un copolímero de acetato de vinilo-etileno que tiene una Tg de -7 °C junto con coloide protector de poli(alcohol vinílico) y 0,5 % en peso de polipropilenglicol que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 2000 (Pluriol[®] P2000 de BASF), basado en el polvo de dispersión.

Polvo de dispersión 3:

20 Polvo de dispersión basado en un copolímero de acetato de vinilo-etileno que tiene una Tg de -7 °C junto con coloide protector de poli(alcohol vinílico) y 0,5 % en peso de polipropilenglicol que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 2000 (Pluriol[®] P2000 de BASF), basado en polvo de dispersión y 2 % en peso de la sal de sodio de un éter de carboximetilalmidón (Hua Yun CMS de Shanghai Huayun Starch Co. Ltd.), basado en el polvo de dispersión.

Polvo de dispersión 4:

25 Polvo de dispersión basado en un copolímero de acetato de vinilo-etileno que tiene una Tg de -7 °C junto con coloide protector de poli(alcohol vinílico) y 0,5 % en peso de polipropilenglicol que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 2000 (Pluriol[®] P2000 de BASF), basado en polvo de dispersión y 2 % en peso de un hidroxipropilalmidón (Hua Yun HPS de Shanghai Huayun Starch Co. Ltd.), basado en el polvo de dispersión.

Polvo de dispersión 5:

30 Polvo de dispersión basado en un copolímero de acetato de vinilo-etileno que tiene una Tg de +17 °C junto con coloide protector de poli(alcohol vinílico).

Polvo de dispersión 6:

Polvo de dispersión basado en un copolímero de acetato de vinilo-etileno que tiene una Tg de +17 °C junto con coloide protector de poli(alcohol vinílico) y 0,5 % en peso de polipropilenglicol que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 2000 (Pluriol[®] P2000 de BASF), basado en el polvo de dispersión.

35 Polvo de dispersión 7:

40 Polvo de dispersión basado en un copolímero de acetato de vinilo-etileno que tiene una Tg de +17 °C junto con coloide protector de poli(alcohol vinílico) y 0,5 % en peso de polipropilenglicol que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 2000 (Pluriol[®] P2000 de BASF), basado en polvo de dispersión y 2 % en peso de la sal de sodio de un éter de hidroxipropilalmidón (Hua Yun Na-HPS de Shanghai Huayun Starch Co. Ltd), basado en el polvo de dispersión.

Polvo de dispersión 8:

45 Polvo de dispersión basado en un copolímero de acetato de vinilo-etileno que tiene una Tg de +17 °C junto con coloide protector de poli(alcohol vinílico) y 0,5 % en peso de polipropilenglicol que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 2000 (Pluriol[®] P2000 de BASF), basado en polvo de dispersión y 2 % en peso de un éter de hidroxipropilalmidón (Hua Yun HPS de Shanghai Huayun Starch Co. Ltd.), basado en el polvo de dispersión.

Para producir los morteros listos para uso, en una formulación para un mortero adhesivo para ETICS, para los Ejemplos (comparativos) 1 a 5, los constituyentes indicados en la Tabla 1 se mezclaron en cada caso en las cantidades indicadas allí con las cantidades de agua indicadas en la Tabla 1 para dar el mortero listo para su uso.

50 Para probar los morteros adhesivos para ETICS, se aplicaron en cada caso como mortero de cubierta de base en un espesor de capa de 4 mm a tableros de EPS (poliestireno expandido).

ES 2 633 797 T3

Los especímenes se almacenaron bajo dos condiciones diferentes: 14 días bajo condiciones normales a 23 °C y 50 % de humedad relativa (C.N.),

o 12 días bajo condiciones normales y posteriormente durante 2 días en agua a 23 °C.

5 Después del almacenamiento de los especímenes de prueba, se determinaron la resistencia a la tracción del adhesivo y el arrancado en tableros de EPS según el método de prueba en DIN 18555-6.

Se perforaron las muestras de prueba del espécimen de prueba respectivo con un taladro corona (diámetro: 55 mm). Se unieron grapas a la muestra de prueba y se arrancaron por una máquina de ensayo de tracción (tipo: Herion) con velocidad preseleccionada de aumento de carga. A partir de la resistencia al arrancado medida y el área de la muestra de prueba, se revelaron la resistencia de la unión correspondiente según DIN 18555-6.

10 Los resultados del ensayo se resumen en la Tabla 1.

15 Los resultados muestran que la adherencia al tablero de aislamiento térmico mejora significativamente si se usan los morteros que se han modificado según la invención (Ejemplos 3 y 4). Para ver por comparación de las resistencias a la tracción del adhesivo y el arrancado de EPS de los Ejemplos comparativos 1 y 2 con aquellos de los Ejemplos 3 y 4. En particular, la adherencia se debilita solo insignificativamente después del almacenamiento en agua (Ej. 3, Ej. 4), mientras que en el caso del Ejemplo comparativo 1, la calidad de la unión adhesiva, que es en cualquier caso ya baja, se deteriora significativamente adicionalmente después del almacenamiento en agua (véase el arrancado de EPS). En el caso del Ejemplo comparativo 2, la calidad de la unión adhesiva es suficientemente alta, pero la capacidad para ser trabajado se reduce a un nivel inaceptable.

20 Con cantidades más altas de MC (Ej. comp. 5, la capacidad para ser trabajado del mortero mejora algo, pero la calidad de la unión por adherencia se reduce enormemente a un nivel inaceptable.

Para producir los morteros adhesivos para baldosas listos para su uso para los Ejemplos (comparativos) 6 a 10, los constituyentes indicados en la Tabla 2 se mezclaron en cada caso en las cantidades indicadas allí con las cantidades de agua indicadas en la Tabla 2 para dar el mortero listo para su uso.

Determinación de las resistencias adhesivas:

25 Para probar la resistencia adhesiva, se aplicaron los morteros adhesivos para baldosas a bloques de hormigón con una espátula dentada de 5 mm. A partir de aquí, se pusieron baldosas de gres de 5 x 5 cm² y se aplastaron con un peso de 2 kg durante 30 segundos. Entonces, las baldosas se mantuvieron en las condiciones dadas en la Tabla 2. La resistencia adhesiva se determinó según EN 12004 después del almacenamiento usando un aparato de tracción de Herion con una velocidad de aumento de carga de 250 N/s. Los valores de medición en N/mm² se muestran en la
30 Tabla 2.

Los resultados muestran que la resistencia adhesiva del Ejemplo comparativo 6 es mucho más baja que la del Ejemplo comparativo 7 y los Ejemplos 8 y 9. El Ejemplo comparativo 7 muestra resistencia a la tracción reducida en comparación con los Ejemplos 8 y 9, pero la capacidad para ser trabajado se reduce a un nivel inaceptable.

35 Con cantidades más altas de MC (Ej. comp. 10), la capacidad para ser trabajado del mortero mejora algo, pero la calidad de la unión por adherencia se reduce enormemente a un nivel inaceptable.

Tabla 1:

| | Ej. c. 1 | Ej. c. 2 | Ej. 3 | Ej. 4 | Ej. c. 5 |
|--|----------|----------|-------|-------|----------|
| Formulación (constituyentes en partes en peso) | | | | | |
| Cemento blanco 42, 5 | 283,5 | 283,5 | 283,5 | 283,5 | 283,5 |
| Arena de sílice AKW 9a | 510 | 510 | 510 | 510 | 509 |
| Carbonato cálcico MHS | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 |
| Éter de celulosa MH10001P4 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 2,5 |
| Polvo de dispersión 1 | 15 | | | | |
| Polvo de dispersión 2 | | 15 | | | 15 |
| Polvo de dispersión 3 | | | 15 | | |

ES 2 633 797 T3

| | Ej. c. 1 | Ej. c. 2 | Ej. 3 | Ej. 4 | Ej. c. 5 |
|---|----------|----------|-------|-------|----------|
| Formulación (constituyentes en partes en peso) | | | | | |
| Polvo de dispersión 4 | | | | 15 | |
| Agua en ml por 1000 g | 220 | 220 | 220 | 220 | 240 |
| Resultados de la prueba: | | | | | |
| Resistencia a la tracción del adhesivo N/mm ² (14 días C.N.) | 0,07 | 0,11 | 0,11 | 0,12 | 0,08 |
| Resistencia a la tracción del adhesivo N/mm ² (12 d C.N. + 2 d H ₂ O) | 0,04 | 0,10 | 0,09 | 0,10 | 0,05 |
| % de arrancado de EPS (14 d C.N.) | 10 | 85 | 90 | 95 | 20 |
| % de arrancado de EPS (12 d C.N. + 2 d H ₂ O) | 5 | 80 | 75 | 80 | 15 |
| Capacidad para ser trabajado en notas arbitrarias de 1 a 5 (siendo 5 la mejor) | 5 | 2 | 4,5 | 4,5 | 3 |

Tabla 2:

| | Ej. c. 6 | Ej. c. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 | Ej. c. 10 |
|---|----------|----------|-------|-------|-----------|
| Formulación (constituyentes en partes en peso) | | | | | |
| Cemento Pórtland CEM I 42, 5R | 350 | 350 | 350 | 350 | 350 |
| Arena de sílice F 34 | 482,5 | 482,5 | 482,5 | 482,5 | 480,5 |
| Durcal 65 (CaCO ₃ ; 60 µm) | 156 | 156 | 156 | 156 | 156 |
| Éter de celulosa C 8564 | 4 | 4 | 4 | 4 | 6 |
| Polvo de dispersión 5 | 7,5 | | | | |
| Polvo de dispersión 6 | | 7,5 | | | 7,5 |
| Polvo de dispersión 7 | | | 7,5 | | |
| Polvo de dispersión 8 | | | | 7,5 | |
| Agua en ml por 1000 g | 230 | 230 | 230 | 230 | 250 |
| Resultados de la prueba: | | | | | |
| Resistencia a la tracción del adhesivo N/mm ² (28 días C.N.) | 0,74 | 1,08 | 1,12 | 1,22 | 0,64 |
| Resistencia a la tracción del adhesivo N/mm ² (7 d C.N. + 21 d H ₂ O) | 0,77 | 0,97 | 1,05 | 0,96 | 0,58 |
| Resistencia a la tracción del adhesivo N/mm ² (14 d C.N. + 14 d 70 °C + 1 d C.N.) | 0,59 | 0,94 | 1,07 | 1,12 | 0,60 |
| Resistencia a la tracción del adhesivo N/mm ² (7 d C.N. + 21 d H ₂ O + 25 ciclos de congelación/descongelación) | 0,34 | 0,82 | 0,96 | 1,04 | 0,41 |

ES 2 633 797 T3

| | Ej. c. 6 | Ej. c. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 | Ej. c. 10 |
|--|----------|----------|-------|-------|-----------|
| Formulación (constituyentes en partes en peso) | | | | | |
| Capacidad para ser trabajado en notas arbitrarias de 1 a 5 (siendo 5 la mejor) | 5 | 2 | 4,5 | 4 | 2,5 |

REIVINDICACIONES

1. Uso de una combinación de aditivos promotores de la adherencia compuesta de uno o más poli(óxidos de alquileo) del grupo que comprende poli(óxidos de propileno) y copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno y de
- 5 uno o más derivados de éter de almidón del grupo que comprende éteres de carboxialquilalmidón y sus sales alcalinas, y éteres de hidroxialquilalmidón,
- en composiciones de mortero que comprenden aglutinantes minerales y polvos de polímeros redispersables en agua, caracterizado por que la combinación de aditivos es parte del polvo de polímeros redispersables en agua.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que la combinación de aditivos comprende uno o más derivados de éter de almidón del grupo que comprende hidroxipropilalmidón, y carboximetilalmidón y sus sales de sodio.
- 10 3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la combinación de aditivos se usa en una composición de mortero seco que comprende a) uno o más aglutinantes minerales, b) una o más cargas, c) uno o más polvos de polímeros redispersables en agua basados en polímeros de monómeros etilénicamente insaturados y que tienen una temperatura de transición vítrea Tg de -25 °C a +25 °C y opcionalmente d) aditivos adicionales.
- 15 4. Uso según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el polvo de polímeros redispersables en agua se basa en polímeros del grupo que comprende homopolímeros de éster vinílico, o copolímeros de éster vinílico de uno o más ésteres vinílicos, y uno o más comonómeros del grupo que comprende etileno, cloruro de vinilo y éster de ácido (met)acrílico, en el que los polímeros pueden contener además monómeros auxiliares.
- 20 5. Uso según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el polvo de polímeros redispersables en agua se basa en polímeros del grupo que comprende
- copolímeros de acetato de vinilo y del 5 al 50 % en peso de etileno,
- copolímeros de acetato de vinilo, y del 0 al 50 % en peso de etileno y del 1 al 50 % en peso de un éster vinílico de ácidos monocarboxílicos α -ramificados que tienen de 9 a 11 átomos de carbono,
- 25 copolímeros del 30 al 75 % en peso de acetato de vinilo, y del 1 al 30 % en peso de laurato de vinilo o ésteres vinílicos de un ácido carboxílico alfa-ramificado que tienen de 9 a 11 átomos de carbono y del 1 al 30 % en peso de ésteres (met)acrílicos de alcoholes sin ramificar o ramificados que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, y del 0 al 40 % en peso de etileno,
- copolímeros del 50 al 95 % en peso de acetato de vinilo, y del 5 al 50 % en peso de ésteres (met)acrílicos de alcoholes sin ramificar o ramificados que tienen de 1 a 15 átomos de carbono,
- 30 copolímeros de acetato de vinilo, y del 5 al 50 % en peso de etileno y del 1 al 60 % en peso de cloruro de vinilo, donde los polímeros pueden contener además monómeros auxiliares y las cifras en % en peso en cada caso suman el 100 % en peso.
6. Uso según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el polvo de polímeros redispersables en agua se basa en polímeros del grupo que comprende polímeros de éster (met)acrílico, copolímeros de estireno-éster acrílico, copolímeros de estireno-1,3-butadieno, en el que los polímeros pueden contener además monómeros auxiliares.
- 35 7. Uso según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la combinación de aditivos se usa en adhesivos para baldosas cerámicas, en sistemas de materiales compuestos de aislamiento térmico exterior, o en morteros de reparación.
8. Polvo de polímeros redispersables en agua para el uso según las reivindicaciones 1 a 7 que comprende una combinación de aditivos promotores de la adherencia compuesta de
- 40 uno o más poli(óxidos de alquileo) del grupo que comprende poli(óxidos de propileno) y copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno y de
- uno o más derivados de éter de almidón del grupo que comprende éteres de carboxialquilalmidón y sus sales alcalinas, y éteres de hidroxialquilalmidón.