

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 083**

51 Int. Cl.:

C08F 2/24 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01)

C08K 5/06 (2006.01)

C08F 218/08 (2006.01)

C08L 31/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2015** **E 15002168 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019** **EP 3121200**

54 Título: **Composiciones de polvo de polímero redispersable con resistencia al impacto mejorada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.05.2019

73 Titular/es:

ORGANIK KIMYA SANAYI VE TIC. A.S. (100.0%)
Organik Building Mimar sinan mahallesi Cendere
Yolu No: 146 34075 KEMERBURGAZ/EYUP,
ISTANBUL, TR

72 Inventor/es:

ERGUN ERSEN, NUR BASAK;
PEREZ LORENZO, GUILLERMO y
ALTINOK, SIBEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

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

ES 2 715 083 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de polvo de polímero redispersable con resistencia al impacto mejorada

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una composición de polímero de látex de éster vinílico, a una composición de polímero de látex de éster vinílico que puede obtenerse mediante dicho procedimiento, a un polvo de polímero redispersable en agua con resistencia al impacto mejorada obtenido a partir del mismo y al uso del polvo de polímero para aplicaciones de construcción.

10 Los polvos de polímero redispersables en agua se usan habitualmente como aditivos en aplicaciones de materiales de construcción para mejorar su desempeño con respecto a la resistencia a la adhesión por tracción, resistencia al impacto, resistencia a la abrasión, resistencia a la flexión, resistencia a la compresión, propiedad de autonivelación, hidrofobicidad, resistencia al agua, puenteo de grietas y similares. Estos polvos de polímero redispersables se preparan secando por pulverización la dispersión de polímero adecuada con una corriente de aire caliente. Generalmente, los polvos de polímero redispersables se combinan en seco con cemento y otras mezclas de componentes, seguido por mezclado con agua. Durante el mezclado en húmedo, se redispersan los polvos de polímero redispersables. Después de la redispersión, estas partículas redispersadas llenan los poros entre los cristales de cemento y forman puentes de polímero entre estos cristales, dando como resultado propiedades aglomerantes potenciadas del cemento.

15 Los polvos de polímero redispersables se usan en diferentes tipos de aplicaciones de adhesivos para baldosas tales como C1, C2, S1, S2, C2TES1 y similares; aplicaciones de lechada para baldosas; aplicaciones de mortero para reparación; aplicaciones de adhesivos para tableros de EPS y de XPS en ETICS (sistemas de materiales compuestos de aislamiento térmico externo); aplicaciones de mortero para autonivelación y similares.

20 La reducción del consumo de energía por medio de un aumento de la eficiencia de aislamiento es de importancia fundamental para el sector de la construcción. Los sistemas de materiales compuestos de aislamiento térmico externo (ETICS) desempeñan un papel eficaz para potenciar la eficiencia energética de los edificios. En este campo técnico, los polvos de polímero redispersables pueden conferir resistencia al impacto y resistencia a la tracción en superficies de EPS (poliestireno expandido) / XPS (poliestireno extruido) que se usan particularmente como materiales de aislamiento en ETICS.

Los documentos US 4.542.182 y JP H09 249442 A describen composiciones de polímero de látex de éster vinílico.

30 El objeto subyacente a la presente invención es proporcionar nuevos materiales, es decir polvos de polímero redispersables, particularmente para aplicaciones de tipo ETICS y similares. Tales polvos de polímero redispersables deben proporcionar tanto alta resistencia al impacto como alta fuerza de unión sobre EPS, de gran interés en aplicaciones de tipo ETICS y similares.

35 Este objeto y otros que resultarán evidentes a partir de la siguiente divulgación, se logran mediante la presente invención que se refiere a un procedimiento para producir una composición de polímero de látex de éster vinílico, en el que se usan di y/o trihidroxialcoholes durante la polimerización de los polímeros en emulsión basados en éster vinílico, pudiendo obtenerse una composición de polímero de látex de éster vinílico mediante dicho procedimiento. Las composiciones así producidas se secan por pulverización adicionalmente con una corriente de aire caliente para formar polvos de polímero redispersables que muestran resistencia al impacto mejorada en aplicaciones de tipo ETICS. Estos polvos de polímero redispersables pueden usarse adecuadamente como aditivos para mejorar la resistencia al impacto del mortero en aplicaciones de tipo ETICS y relacionadas.

40 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir una composición de polímero de látex de éster vinílico,

que proporciona una composición de polímero de látex de éster vinílico, que comprende, basándose en la cantidad total de monómeros,

45 a) desde el 50 hasta el 99% en peso de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C₂-C₁₂ y desde el 1% hasta el 50% de ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, ésteres maleicos, etileno o cualquier otro monómero que pueda copolimerizarse con dichos ésteres vinílicos mediante polimerización por radicales en emulsión, y

b) desde el 0,5% hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 1% hasta el 5% en peso, basándose en la cantidad total de monómeros, de di y/o trihidroxialcoholes de PM (peso molecular) menor de 500 g/mol, y

50 que lleva a cabo polimerización en emulsión de esta composición en un intervalo de temperatura de desde 0 hasta 100°C y la inicia por medio de iniciadores de radicales libres solubles en agua usados para la polimerización en emulsión.

La presente invención se refiere además a una composición de polímero de látex de éster vinílico que puede obtenerse mediante dicho procedimiento.

Una realización adicional de la presente invención se refiere a polvos de polímero redispersables en agua obtenidos

secando por pulverización una emulsión acuosa de dicha composición de polímero de látex de éster vinílico.

Los polvos de polímero redispersables, por regla general, confieren propiedades superiores tales como una alta fuerza de unión a las superficies unidas, por ejemplo, tanto de hormigón como de EPS en ETICS, y a baldosas y suelos/paredes en aplicaciones de adhesivos para baldosas de tipo cementoso. Normalmente, una alta resistencia al impacto entra en conflicto con una alta fuerza de unión. Generalmente, el uso de modificadores de cemento de polvo redispersable de baja Tg confiere una baja fuerza de unión a los morteros cuando se aplican sobre EPS. Dicho de otro modo, la capa cementosa puede deslaminarse del sustrato de EPS. Sin embargo, y este es un hallazgo sorprendente importante obtenido por la presente invención, los morteros que se preparan con éster vinílico, particularmente polvos de polímero redispersables basados en acetato de vinilo de la presente invención proporcionan tanto alta resistencia al impacto como alta fuerza de unión sobre EPS, de alto interés en aplicaciones de tipo ETICS y similares.

Según la bibliografía y la experiencia práctica, si el polímero tiene baja Tg (lo que quiere decir que es más blando, más elástico, tiene una baja temperatura de transición vítrea), la resistencia al impacto del polímero se mejora en aplicaciones de tipo ETICS. En la presente invención, se ha hallado sorprendentemente que los polvos de polímero redispersables con Tg comparativamente mayor según la presente invención, presentan una mejor resistencia al impacto que los de Tg menor (más blandos) convencionales.

Habitualmente, se producen polvos de polímero redispersables mediante polimerización por radicales en emulsión tanto en reactores atmosféricos como en reactores presurizados (cuando se usa etileno como comonomero para acetato de vinilo). En general, para producir polímeros de baja Tg (blandos), los monómeros que inducen esa propiedad tienen que usarse en cantidades muy por encima del 10% basándose en la cantidad de monómero total en composiciones de acetato de vinilo (VAM). El acrilato de butilo (BA) y el acrilato de 2-etilhexilo (2EHA) son los monómeros más habituales usados para inducir blandura y baja Tg cuando se usan reactores atmosféricos, mientras que el etileno es el más habitual cuando la polimerización se lleva a cabo en un reactor presurizado.

Cuando se usan reactores atmosféricos, se copolimerizan cantidades relativamente altas (por encima del 10%) de BA y/o 2EHA con VAM para obtener polímeros blandos (más flexibles) con el propósito de conferir resistencia al impacto en aplicaciones como ETICS. Debido a los factores de copolimerización (o constantes de velocidad de reacción) desfavorables de VAM y los acrilatos mencionados anteriormente, no se desea el uso de altos niveles de esos monómeros porque su reacción se obstaculiza parcialmente, las estructuras de copolímeros no son homogéneas, lo que tiende a dar como resultado productos de alta viscosidad, produciendo niveles de monómeros libres y una cantidad de coágulos inaceptables, etc. Debido a todo eso, la producción y también la operación de secado por pulverización de tales copolímeros son más difíciles y menos productivas.

Según la presente invención, se ha hallado que usando un di o trihidroxialcohol de bajo peso molecular (<500) durante la polimerización del polímero de látex basado en éster vinílico, puede obtenerse un aumento impresionante de la resistencia al impacto de la capa cementosa sobre superficies de EPS para aplicaciones de tipo ETICS, mientras se mantiene una fuerza de unión óptima. Los polvos de polímero redispersables producidos según la presente invención también muestran un aumento significativo de las propiedades de adhesión tales como fuerza de adhesión por tracción después de inmersión en agua y fuerza de adhesión por tracción después de envejecimiento con calor para aplicaciones de adhesivos para baldosas.

En muchas patentes y publicaciones, se han descrito polietilenglicoles (poliéteres dihidroxilados) de alto PM como coloides protectores útiles en muchas composiciones, y se han notificado glicoles de bajo peso PM como monoetilenglicol como aditivos posteriores para mejorar la resistencia a la congelación o retardar el secado. Sin embargo, los trihidroxialcoholes (y particularmente el glicerol) no se han mencionado nunca en relación con los campos de aplicación a los que se refieren la presente invención. Unos pocos ejemplos de ellos:

El documento US 4.542.182 se refiere a estructuras cristalinas de copolímeros de acetato de vinilo/olefina. Dichas estructuras cristalinas contienen un coloide protector que comprende un polímero soluble en agua (a) que contiene al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en N-metilacrilamida y N-metilmetacrilamida y un polímero soluble en agua (b) de etilenglicol, en el que el polímero (b) tiene un peso molecular de entre 1.000 y 50.000. Las estructuras cristalinas se preparan mediante polimerización en emulsión acuosa, en presencia de un iniciador y el coloide protector. En esta patente se usó polietilenglicol como coloide protector.

El documento US 4.797.964 da a conocer copolímeros basados en acetato de vinilo con coloides protectores que contienen maleato de di-butilo como "polietilenglicol" para aplicaciones de acabado de materiales textiles. En esta patente, se usó un polietilenglicol que tenía un peso molecular promedio de desde 3.000 hasta 50.000 de nuevo como coloide protector.

En el documento RU 2006120894 (A), se ha hallado que usando un reactivo complejo que contiene el 88,9-90,1% de dispersión de poli(acetato de vinilo), el 0,9-2,22% de ácido nitrilotrimetilfosfónico, el 4,44-4,50% de ftalato de dibutilo y el 4,44-4,50% de "etilenglicol" en formulación de aplicación de mortero, mejora las propiedades de adhesión y fuerza del mortero de relleno. En esta patente, se añadió "etilenglicol" a la formulación final del mortero de relleno.

El documento JP-H09249442 (A) se refiere a un mortero de premezcla que se obtiene combinando un polvo que comprende el 40,00-80,00% en peso de cemento Portland, el 20,00-60,00% en peso de arena silíceo y el 0,50-5,00 de fibra inorgánica con una mezcla que comprende el 50,00-80,00% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo, el 20,00-50,00% en peso de agua, el 0,10-1,00% en peso de espesante basado en metilcelulosa, el 0,10-1,50% en peso de espesante basado en poli(alcohol vinílico) y el 1,00-10,00% en peso de monoetilenglicol con el fin de proporcionar una razón de (2,5:1) a (4:1). En esta patente, se añade "monoetilenglicol" al compuesto formulado final como agente anticongelante.

El documento US 2003/0164478A1 da a conocer una composición en polvo redispersable en agua basada en polímeros insolubles en agua y que comprende, basándose en el peso total del polímero, desde el 0,1 hasta el 30% en peso de al menos un éster carboxílico cuyo componente de alcohol se deriva del grupo que consiste en los polihidroxicompuestos, y a un procedimiento para preparar la composición, y también al uso de la composición, en particular para reducir la absorción de agua de composiciones de construcción. Por tanto, la divulgación trata en este caso acerca del uso de ésteres de componentes polihidroxiados, no acerca de los polihidroxicompuestos como tales. No se hace ninguna referencia a las propiedades seleccionadas como objetivo por la presente invención, notablemente resistencia al impacto y adhesión sobre EPS.

En una realización preferida de la presente invención, los dihidroxialcoholes son alquilenglicoles como monoetilenglicol (MEG), dietilenglicol (DEG), trietilenglicol (TEG), propilenglicol (PG), dipropilenglicol (DPG) y otros glicoles y dioles de PM por debajo de 500 g/mol.

Los trihidroxialcoholes preferidos son alcoholes de azúcar y, particularmente glicerol (también conocido como glicerina). Estos productos, y particularmente el último, son aditivos habituales en alimentos y bebidas, totalmente inofensivos para los seres humanos y el entorno.

En una realización más preferida de la presente invención, el componente hidroxilado es glicerol. En otra realización más preferida de la presente invención, el componente hidroxilado es un glicol de PM menor de 250 g/mol.

En una realización preferida adicional de la presente invención, los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C₂-C₁₂ son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo y pivalato de vinilo; se da preferencia particular a acetato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α -ramificados disponibles comercialmente con los nombres comerciales VeoVa™ EH, VeoVa™9 o VeoVa™ Neo 10, etc.

Ésteres acrílicos o metacrílicos preferidos son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Se da preferencia particular a acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

Ésteres maleicos preferidos son maleato de di-butilo y maleato de di-octilo.

Monómeros auxiliares adecuados son, por ejemplo pero sin ser exhaustivos, ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos α,β -etilénicamente monoinsaturados y sus amidas o nitrilos, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida o metacrilamida; ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o sus sales, preferiblemente ácido vinilsulfónico, 2-acrilamidopropanosulfonato y/o N-vinilpirrolidona.

Si se desea, dichos polímeros comprenden además desde el 0,01 hasta el 5% en peso, basándose en cada caso en el peso total del polímero, de una o más unidades monoméricas auxiliares para reticulación o para modificar las propiedades de adhesión.

Están presentes unidades monoméricas que tienen una acción de reticulación en el polímero preferiblemente en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 5,0% en peso, más preferiblemente del 0,5 al 5,0% en peso, basado en el peso total del polímero. Ejemplos son N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida; N-(alcoximetil)acrilamidas o N-(alcoximetil)metacrilamidas que contienen un radical alquilo C₁-C₆, por ejemplo N-(isobutoximetil)acrilamida (IBMA), N-(isobutoximetil)metacrilamida (IBMMA), N-(n-butoximetil)acrilamida (NBMA), N-(n-butoximetil)metacrilamida (NBMA); comonómeros etilénicamente insaturados de manera múltiple tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol, diacrilato de propilenglicol, adipato de divinilo, divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, ftalato de dialilo, fumarato de dialilo, metilenobisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo o cianurato de trialilo.

Unidades comonoméricas adecuadas para modificar las propiedades de adhesión son, por ejemplo, metacrilatos de hidroxialquilo 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.

La reacción de polimerización de la reacción del polímero en emulsión basado en éster vinílico se lleva a cabo preferiblemente en un intervalo de temperatura de desde 0 hasta 100°C y se inicia por medio de iniciadores de radicales libres solubles en agua usados para la polimerización en emulsión. Estos son peróxidos orgánicos e

5 inorgánicos tales como peroxodisulfatos de metales alcalinos, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de terc-butilo o azocompuestos orgánicos. Estos compuestos conocidos se usan preferiblemente en combinación con agentes reductores tales como la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico, ácido ascórbico, sulfito de sodio, bisulfito de sodio, derivados de sulfoxilato de sodio. Además, es posible usar compuestos metálicos en los que el metal puede estar presente en diversos estados de oxidación, por ejemplo sulfato de hierro (II).

10 Como dispersantes, es posible usar toda clase de emulsionantes empleados en la polimerización en emulsión. Para estabilizar la dispersión, es posible usar o bien coloides protectores o bien emulsionantes o bien combinaciones de ambos. Son coloides protectores adecuados, poli(alcoholes vinílicos), polietilenglicol, polivinilpirrolidona, celulosas tales como hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y carboximetilcelulosa, almidones y dextrinas, ciclodextrinas, homopolímeros o copolímeros del ácido acrilaminopropanosulfónico. Los coloides protectores se usan preferiblemente en una cantidad de desde el 2 hasta el 40%, más preferiblemente del 3 al 15% y lo más preferiblemente del 5 al 10% en peso basado en el peso total de los monómeros.

15 Emulsionantes adecuados pueden ser todos los emulsionantes iónicos y no iónicos comerciales. Ejemplos particularmente preferidos son: alcoholes grasos etoxilados y también sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo de cadena larga (radical alquilo C₈-C₁₂), de monoésteres sulfúricos de alcanos etoxilados y alquilfenoles etoxilados, de ácidos alquilsulfónicos y de ácidos alquilarilsulfónicos.

La polimerización se lleva a cabo a un pH de preferiblemente desde 2 hasta 7. Antes de secar, la dispersión se ajusta preferiblemente a un contenido en sólidos de desde el 10 hasta el 65%, más preferiblemente desde el 20 hasta el 55% y lo más preferiblemente desde el 40 hasta el 50%.

20 La dispersión de polímero líquido resultante puede tener temperaturas de transición vítrea (T_g) que oscilan entre (menos) -40°C y +50°C, más preferiblemente entre (menos) -10°C y +35°C.

25 Para la preparación de los polvos de polímero redispersables en agua, la dispersiones acuosas se secan, por ejemplo, por medio de secado en lecho fluidizado, liofilización o secado por pulverización, preferiblemente secado por pulverización. En general, el secado por pulverización se lleva a cabo en plantas de secado por pulverización convencionales mediante una corriente de aire caliente conocida a partir de la técnica anterior. Es posible llevar a cabo la atomización por medio de boquillas sin aire, boquillas binarias o boquillas múltiples o con un disco giratorio. La temperatura de entrada del secador por pulverización es habitualmente de desde 80 hasta 150°C, preferiblemente desde 120 hasta 145°C. La temperatura de salida del secador por pulverización es habitualmente de desde 40 hasta 100°C, preferiblemente desde 50 hasta 80°C.

30 Para evitar el apelmazamiento del polvo de polímero redispersable, pueden usarse de manera conocida agentes antiapelmazantes tales como una forma finamente dividida de sílice, caolín, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, talco, silicatos de aluminio, combinaciones de dolomía u otros productos auxiliares minerales.

35 Los polvos de polímero redispersables según la presente invención pueden usarse en campos de aplicación en construcción típicos, tales como adhesivos para baldosas de tipo C1, C2, S1, S2, C2TES1 y similares, aplicaciones de lechadas para baldosas, aplicaciones de mortero para reparación, aplicaciones de adhesivos especialmente para tableros de EPS y de XPS en aplicaciones de tipo ETICS y similares.

La invención se describe en más detalle, pero no se limita a los siguientes ejemplos. Las partes y los porcentajes expuestos en los ejemplos se basan en el peso a menos que se indique de otro modo.

Ejemplo 1

40 Preparación de polímero en emulsión basado en acetato de vinilo/acrilato de 2-etilhexilo con monoetilenglicol

Se preparó una monomezcla 1 (combinación de monómeros) que consistía en 501,96 partes de acetato de vinilo y 16,02 partes de acrilato de 2-etilhexilo. Se apartaron 40 partes de esta monomezcla (monomezcla de siembra) y se puso el resto en un embudo de dosificación conectado a una de las bocas del reactor.

45 Se añadieron 134 partes de agua desionizada y 191 partes de poli(alcohol vinílico) 13/88 (disolución al 14% en agua DI) a un matraz de tres bocas equipado con un agitador, termómetro y un refrigerante de reflujo. Se calienta el matraz a 65°C y se añade la monomezcla de siembra. Se introducen 0,49 partes de peróxido de hidrógeno disuelto en 4,5 partes de agua desionizada y luego 0,21 partes de Bruggolite ®FF6 y 0,38 partes de bicarbonato de sodio disueltos en 11,48 partes de agua desionizada. Tras la reacción del monómero de siembra, el resto de la monomezcla 1 se alimenta en paralelo a 2,59 partes de peróxido de hidrógeno disuelto en 40 partes de agua desionizada, y 1,1 partes de Bruggolite ®FF6 y 2,01 partes de bicarbonato de sodio disueltos en 40 partes de agua desionizada. Después de que se han alimentado 464,58 partes de la monomezcla 1, se inicia la alimentación de 50 16,02 partes de monoetilenglicol en paralelo a la mezcla de monómeros. Después de 3 horas de la reacción que se llevó a cabo a 72-75°C, se completan las alimentaciones y se calienta la dispersión de polímero resultante durante 30 minutos a 80°C. Se disminuye la temperatura de reacción hasta 70°C y se añaden al matraz 0,21 partes de 55 hidroperóxido de terc-butilo disuelto en 10 partes de agua desionizada. Después de eso, se añaden 0,10 partes de Bruggolite ®FF6 disuelto en 10 partes de agua desionizada. Se introducen 139 partes de poli(alcohol vinílico) 3/88

ES 2 715 083 T3

(disolución al 18% en agua DI). El polímero de látex final tiene un contenido en sólidos del 48,3%, pH 5,8, la viscosidad es de 800 cps (LVT 3/20), la Tg es de 30,5°C.

Ejemplo 1 de SP

Preparación del polvo redispersable secado por pulverización (SP) del ejemplo 1

- 5 Se mezcla el polímero de látex obtenido a partir del ejemplo 1 a 50°C. Se seca por pulverización la emulsión líquida en un sistema de secador por pulverización Niro usando una temperatura de entrada de 140°C. El gas de secado es aire. Para evitar el apelmazamiento del polvo, se introduce el 10% de caolín y para la resistencia al agua se introduce oleato de sodio por medio de otras boquillas. El polvo obtenido es de flujo libre, resistente al bloqueo y pudo agitarse fácilmente en agua para dar una dispersión estable. Otras características del polvo son: contenido en cenizas: 10,00%, densidad aparente: 0,590 g/cm³, tamaño de partícula: 0,35% sobre tamiz de 400 µm, humedad: 1,00%.

Ejemplo 2

Preparación de polímero en emulsión basado en acetato de vinilo/acrilato de 2-etilhexilo con glicerina

- 15 Se preparó una monomezcla 2 (combinación de monómeros) que consistía en 501,96 partes de acetato de vinilo y 16,02 partes de acrilato de 2-etilhexilo. Se apartaron 40 partes de esta monomezcla (monomezcla de siembra) y se puso el resto en un embudo de dosificación conectado a una de las bocas del reactor.

- 20 Se añadieron 134 partes de agua desionizada y 191 partes de poli(alcohol vinílico) 13/88 (disolución al 14% en agua DI) a un matraz de tres bocas equipado con un agitador, termómetro y un refrigerante de reflujo. Se calienta el matraz hasta 65°C y se añade la monomezcla de siembra. Se introducen 0,49 partes de peróxido de hidrógeno disuelto en 4,5 partes de agua desionizada y luego 0,21 partes de Bruggolite ®FF6 y 0,38 partes de bicarbonato de sodio disueltos en 11,48 partes de agua desionizada. Tras la reacción del monómero de siembra, se alimenta el resto de la monomezcla 2 en paralelo a 2,59 partes de peróxido de hidrógeno disuelto en 40 partes de agua desionizada, y 1,1 partes de Bruggolite ®FF6 y 2,01 partes de bicarbonato de sodio disueltos en 40 partes de agua desionizada. Después de que se hayan alimentado 464,58 partes de la mezcla de monómeros, se inicia la alimentación de 16,02 partes de glicerina en paralelo a la mezcla de monómeros. Después de 3 horas de la reacción a 72-75°C, se calienta durante 30 minutos a 80°C. Se disminuye la temperatura de reacción hasta 70°C y se añaden al matraz 0,21 partes de hidroperóxido de terc-butilo disuelto en 10 partes de agua desionizada. Después de eso, se añaden 0,10 partes de Bruggolite ®FF6 disuelto en 10 partes de agua desionizada. Se introducen 139 partes de poli(alcohol vinílico) 3/88 (disolución al 18% en agua DI). El polímero de látex final tiene un contenido en sólidos del 48,3%, pH 5,8, la viscosidad es de 800 cps (LVT 3/20), la Tg es de 28,5°C.

Ejemplo 2 de SP

Preparación del polvo redispersable secado por pulverización (SP) del ejemplo 2

- 35 Se mezcla el polímero de látex obtenido a partir del ejemplo 2 a 50°C. Se seca por pulverización la emulsión líquida en un sistema de secador por pulverización Niro usando una temperatura de entrada de 140°C. El gas de secado es aire. Para evitar el apelmazamiento del polvo, se introduce el 10% de caolín y para la resistencia al agua se introduce oleato de sodio por medio de otras boquillas. El polvo obtenido es de flujo libre, resistente al bloqueo y pudo agitarse fácilmente en agua para dar una dispersión estable. Otras características del polvo son: contenido en cenizas: 10,56%, densidad aparente: 0,591 g/cm³, tamaño de partícula: 0,30% sobre tamiz de 400 µm, humedad: 1,03%.

Ejemplo comparativo 3

Preparación de polímero en emulsión basado en acetato de vinilo/acrilato de 2-etilhexilo sin di o trihidroxialcoholes

- 45 Se preparó una monomezcla 3 (combinación de monómeros) que consistía en 501,96 partes de acetato de vinilo y 16,02 partes de acrilato de 2-etilhexilo. Se apartaron 40 partes de esta monomezcla (monomezcla de siembra) y se puso el resto en un embudo de dosificación conectado a una de las bocas del reactor.
- 50 Se añadieron 134 partes de agua desionizada y 191 partes de poli(alcohol vinílico) 13/88 (disolución al 14% en agua DI) a un matraz de tres bocas equipado con un agitador, termómetro y un refrigerante de reflujo. Se calienta el matraz hasta 65°C y se añade la monomezcla de siembra. Se introducen 0,49 partes de peróxido de hidrógeno disuelto en 4,5 partes de agua desionizada y luego 0,21 partes de Bruggolite ®FF6 y 0,38 partes de bicarbonato de sodio disueltos en 11,48 partes de agua desionizada. Tras la reacción del monómero de siembra, se alimenta el resto de la monomezcla 3 en paralelo a 2,59 partes de peróxido de hidrógeno disuelto en 40 partes de agua desionizada, y 1,1 partes de Bruggolite ®FF6 y 2,01 partes de bicarbonato de sodio disueltos en 40 partes de agua desionizada. Después de 3 horas de reacción a 72-75°C, se calienta durante 30 minutos más a 80°C. Se disminuye la temperatura de reacción hasta 70°C y se añaden al matraz 0,21 partes de hidroperóxido de terc-butilo disuelto en 10 partes de agua desionizada. Después de eso, se añaden 0,10 partes de Bruggolite ®FF6 disuelto en 10 partes de

agua desionizada. Se introducen 139 partes de poli(alcohol vinílico) 3/88 (disolución al 18% en agua DI). El polímero de látex final tiene un contenido en sólidos del 48,0%, pH 5,4, la viscosidad es de 850 cps (LVT 3/20), la Tg es 30°C.

Ejemplo 3 de SP

Preparación del polvo redispersable secado por pulverización (SP) del ejemplo 3

- 5 Se mezcla el polímero de látex obtenido a partir del ejemplo comparativo 3 a 50°C. Se seca por pulverización la emulsión líquida en un sistema de secador por pulverización Niro usando una temperatura de entrada de 140°C. El gas de secado es aire. Para evitar el apelmazamiento del polvo, se introduce el 10% de caolín y para la resistencia al agua se introduce oleato de sodio por medio de otras boquillas. El polvo obtenido es de flujo libre, resistente al bloqueo y pudo agitarse fácilmente en agua para dar una dispersión estable. Otras características del polvo son:
- 10 contenido en cenizas: 10,20%, densidad aparente: 0,592 g/cm³, tamaño de partícula: 0,39% sobre tamiz de 400 µm, humedad: 1,03%.

Ensayos de aplicación de los ejemplos en yesos de ETICS

- 15 Se curaron las muestras de ensayo de EPS en condiciones de 23 ± 2°C y humedad relativa del 50 ± 10%. Se evaluaron los ensayos de aplicación de estas muestras según normas de ensayo europeas. Para la determinación de la resistencia al impacto, se siguió la norma EN 13497. Se evaluó la resistencia a la tracción de las muestras basándose en la norma EN 13494. Se realizaron los ensayos de resistencia a la tracción y rotura de superficie de EPS en una máquina de ensayos Universal de Zwick. Además de estos, también se evaluó la determinación del coeficiente de absorción de agua por la acción de capilaridad de los morteros curados según la norma EN 1015-18 (tabla 1).

- 20 Puede observarse fácilmente que la resistencia al impacto de los materiales de construcción se mejoró notablemente en los ejemplos 1 de SP y 2 de SP en comparación con el ejemplo comparativo 3 de SP en el que no se usó ni di ni trihidroxialcohol. Además de la resistencia al impacto, la resistencia a la tracción, la rotura de superficie de EPS se mejora significativamente mientras que el uso de glicerol y MEG soluble en agua no tuvo ningún efecto perjudicial sobre la absorción de agua de las muestras de morteros curados.

25 Tabla-1 Resultados de ensayos de aplicación de las muestras en aplicaciones de tipo ETICS

| Ensayos de aplicación | Ejemplo 1 de SP | Ejemplo 2 de SP | Ejemplo 3 de SP | Referencias internas | | |
|---|---------------------|---------------------|------------------------------|--|------------------------------|------------------------------|
| | | | | (Ref. A) VAM/2EHA + Benzoflex al 0,5% | (Ref. B) VAM/2EHA | (Ref. C) VAM/VeoVa |
| Tg medida (°C) | 30,5 | 28,5 | 30,0 | 29,5 | 3,0 | 21 |
| Resistencia a la tracción sobre EPS después de 28 días (mín. 80 k/Pa) | 85 k/Pa | 83 k/Pa | 68,66 k/Pa | 83 k/Pa | 81 k/Pa | 56,16 k/Pa |
| Rotura de superficie de EPS después de 7 días (mín. 40%) | 100% | 100% | 0% | 100% | 100% | 0% |
| Rotura de superficie de EPS después de 14 días (mín. 40%) | 100% | 100% | 0% | 100% | 100% | 0% |
| Rotura de superficie de EPS después de 28 días (mín. 40%) | 100% | 100% | 0% | 100% | 100% | 0% |
| Resistencia al impacto después de 3 días | buena (sin grietas) | buena (sin grietas) | escasa (se observan grietas) | escasa (se observan grietas) | escasa (se observan grietas) | escasa (se observan grietas) |
| Resistencia al impacto después de 7 días | buena (sin grietas) | buena (sin grietas) | escasa (se observan grietas) | escasa (se observan grietas) | escasa (se observan grietas) | escasa (se observan grietas) |

ES 2 715 083 T3

| | | | | | | |
|--|---------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Resistencia al impacto después de 14 días | buena (sin grietas) | buena (sin grietas) | escasa (se observan grietas) |
| Resistencia al impacto después de 28 días | buena (sin grietas) | buena (sin grietas) | escasa (se observan grietas) |
| Absorción de agua (\leq 0,5 kg/m ² ; 0,5 mín.) | 0,1 | 0,05 | 0,07 | 0,5 | 0,11 | 0,08 |

En la columna izquierda de la tabla, se indican los valores mínimos que son los valores mínimos que han de considerarse aceptables según las normas citadas anteriormente en el presente documento como las normas habituales para evaluar cada una de las propiedades comparadas en esta tabla.

5 Las tres referencias internas en la tabla ilustran la mejora contraria a la lógica de la resistencia al impacto efectuada por la presente invención.

La ref. A es un polvo basado en una composición similar, de Tg comparable y fuerza de unión similar sobre EPS a los ejemplos 1 de SP y 2 de SP. La resistencia al impacto es notablemente menor que la de los ejemplos 1 de SP y 2 de SP aún cuando se ha ayudado mediante la adición posterior de plastificante (Benzoflex) para mejorar su flexibilidad.

10 La ref. B es un polvo basado en una composición de monómeros similar pero que usa una razón mucho mayor de 2EHA con el fin de aumentar de manera impresionante la flexibilidad e inducir blandura, dando como resultado una Tg mucho menor (aproximadamente 25°C menor). Aunque el compuesto en polvo muestra buena flexibilidad y fuerza de unión sobre EPS, no pudo pasar el ensayo de resistencia al impacto como en los ejemplos 1 de SP y 2 de SP.

15 La ref. C es una composición de VAM/VeoVa típica de Tg de aproximadamente 20°C. A pesar del hecho de que su Tg es menor que la de los ejemplos 1 de SP y 2 de SP, no pasó el ensayo de resistencia al impacto y mostró un desempeño de adhesión mucho peor sobre EPS.

20 Teniendo en cuenta los resultados anteriores, es una ventaja extra poder obtener una buena resistencia al impacto con una Tg relativamente alta. Particularmente en una aplicación de tipo ETICS (exterior), los polímeros blandos o plastificados tienden a mostrar una potencia de unión a rellenos y pigmentos minerales reducida junto con una tendencia notable a captar suciedad.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una composición de polímero de látex de éster vinílico, que proporciona una composición de polímero de látex de éster vinílico, que comprende, basándose en la cantidad total de monómeros,
 - 5 a) desde el 50 hasta el 99% en peso de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C₂-C₁₂ y desde el 1% hasta el 50% de ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, ésteres maleicos, etileno o cualquier otro monómero que pueda copolimerizarse con dichos ésteres vinílicos mediante polimerización por radicales en emulsión, y
 - b) desde el 0,5% hasta el 10% en peso, basándose en la cantidad total de monómeros, de di y/o trihidroxialcoholes de PM (peso molecular) menor de 500 g/mol, y
- 10 que lleva a cabo polimerización en emulsión de esta composición en un intervalo de temperatura de desde 0 hasta 100°C y la inicia por medio de iniciadores de radicales libres solubles en agua usados para la polimerización en emulsión.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente hidroxilado es glicerol.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente hidroxilado es un glicol de PM menor de
 15 250 g/mol.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C₂-C₁₂ se seleccionan de al menos un miembro del grupo que consiste en acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos α-ramificados, particularmente 2-etilhexanoato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo y pivalato de vinilo.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C₂-C₁₂ se seleccionan de acetato de vinilo y/o ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos α-ramificados.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los ésteres acrílicos o metacrílicos se seleccionan de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de
 25 terc-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo, preferiblemente acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los ésteres maleicos se seleccionan de maleato de di-butilo y/o maleato de di-octilo.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicha composición de polímero de látex comprende además desde el 0,01 hasta el 5% en peso, basándose en el peso total del polímero, de una o
 30 más unidades monoméricas auxiliares para reticulación o para modificar las propiedades de adhesión.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la unidad monomérica auxiliar para reticulación se deriva de N-metilacrilamida, N-metilolmetacrilamida; N-(alcoximetil)acrilamidas o N-(alcoximetil)metacrilamidas que contienen un radical alquilo C₁-C₆, incluyendo N-(isobutoximetil)acrilamida (IBMA), N-(isobutoximetil)metacrilamida (IBMMA), N-(n-butoximetil)acrilamida (NBMA), N-(n-butoximetil)metacrilamida (NBMMMA); comonómeros
 35 etilénicamente insaturados de manera múltiple incluyendo diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol, diacrilato de propilenglicol, adipato de divinilo, divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, ftalato de dialilo, fumarato de dialilo, metilbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo y cianurato de trialilo.
10. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la unidad monomérica auxiliar para modificar las propiedades de adhesión se deriva de metacrilatos de hidroxialquilo y acrilatos de hidroxialquilo incluyendo acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo e hidroxibutilo, diacetona-acrilamida o acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, comprendiendo dicha composición además uno o más emulsionantes o coloides protectores o combinaciones de ambos en una cantidad total de desde
 45 el 2 hasta el 40%, más preferiblemente del 3 al 15% y lo más preferiblemente del 5 al 10% en peso basándose en el peso total de los monómeros, comprendiendo preferiblemente uno o más coloides protectores seleccionados de poli(alcoholes vinílicos), polietilenglicol, polivinilpirrolidona, celulosas incluyendo hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y carboximetilcelulosa, almidones y dextrinas, ciclodextrinas, y homopolímeros o copolímeros del ácido acrilaminopropanosulfónico.
- 50 12. Composición de polímero de látex de éster vinílico que puede obtenerse mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Polvo de polímero redispersable en agua que puede obtenerse secando por pulverización la composición

de polímero de látex de éster vinílico según la reivindicación 12.

14. Uso del polvo de polímero redispersable en agua según la reivindicación 13, como aditivo para tableros de EPS y de XPS en aplicaciones de tipo ETICS.