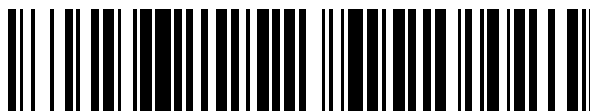


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 723 780**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/02** (2006.01)

**C04B 24/26** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2011** **E 11172835 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019** **EP 2537818**

54 Título: **Adhesivos cementosos para baldosas y método de aplicación de los mismos a un sustrato de baldosa**

30 Prioridad:

**20.06.2011 US 201113164080**

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

**02.09.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KIM-HABERMEHL, LINDA y**  
**HONG, LIANG**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 723 780 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Adhesivos cementosos para baldosas y método de aplicación de los mismos a un sustrato de baldosa

La presente invención se refiere a adhesivos de cemento para baldosas (CTA) que comprenden cemento hidráulico inorgánico, éteres de celulosa y polvos poliméricos redispersables en agua (PRD) de copolímeros aromáticos de vinilo-dieno que tienen grupos carboxilo. En particular, la presente invención se refiere a composiciones útiles en formulaciones de mortero que comprenden cemento, arena, una baja carboxilación, polvo redispersable de estireno butadieno de gran tamaño de partícula y una baja dosis de éter de celulosa para aplicaciones de adhesivo para baldosas cementosas o adhesivo para baldosas que contiene cemento (CTA), así como a los métodos de uso de las mismas, que comprenden aplicar las mismas a un sustrato de baldosa.

Los CTA se suelen preparar con cemento, arena, polímeros orgánicos, y éteres de celulosa. Los productores de CTA se esfuerzan por proporcionar adhesivos que cumplan con la resistencia al cizallamiento por inmersión en agua y la resistencia al cizallamiento por congelación/descongelación que requieren las personas que los aplican, quienes mezclan los CTA y los usan en el sitio. En el pasado, las personas aplicadoras han añadido éter de celulosa a la mezcla de CTA para controlar la reología, la retención de agua, la resistencia al deslizamiento y mejorar la trabajabilidad del CTA o el mortero en uso. Sin embargo, los éteres de celulosa son caros, y es deseable reducir las cantidades de los mismos.

Más recientemente, otros han incluido polímeros, tales como los superplastificantes y los polvos de polímeros en las aplicaciones de CTA para mejorar la trabajabilidad y la resistencia de los adhesivos curados producidos a partir de los mismos. Sin embargo, dichos polímeros pueden aumentar considerablemente los costes de uso para la persona aplicadora.

La patente de EE.UU. 3.822.230 concedida a Nelson describe una composición de látex que tiene un diámetro medio de partícula de aproximadamente 500 nm a aproximadamente 1.000 nm, preferiblemente de aproximadamente 150 nm a aproximadamente 400 nm, que se puede secar por pulverización para formar un producto en polvo que es dispersable en agua para formar un látex reconstituido que tiene aproximadamente el mismo tamaño de partícula que el látex original. Sin embargo, se requieren compuestos de formulación adicionales que tengan dos grupos carboxilo adyacentes, tal como la sal disódica del ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico, para proporcionar una redispersabilidad en agua; estos se añaden a la cantidad de carboxilación.

El documento de patente WO 2009/099717 describe un polvo de polímero redispersable en agua. El documento de patente EP-A-2380927 describe un polvo de polímero redispersable preparado a partir de látex a base de butadieno de baja carboxilación. El documento de patente EP-A-2341084 describe un polvo de polímero redispersable estabilizado con composiciones coloidales protectoras.

La presente invención resuelve el problema de proporcionar un adhesivo para baldosas que contenga cemento que presente un rendimiento mejorado de resistencia al cizallamiento por inmersión en agua y un rendimiento mejorado de resistencia al cizallamiento por congelación/descongelación con una cantidad reducida de éter de celulosa, lo que también reduce el coste de la formulación.

De acuerdo con la presente invención, una composición de cemento de mezcla seca, tal como un adhesivo para baldosas que contiene cemento (CTA), comprende mortero o cemento seco, un polvo de polímero redispersable en agua (PRD) producido a partir de un copolímero de látex de vinilo aromático-dieno de baja carboxilación y de gran tamaño de partículas, por ejemplo, un copolímero de estireno butadieno, con un grado de carboxilación del 0,1 al 2,25 % en peso, definido como la cantidad de monómero que contiene grupo carboxilo copolimerizado en función del peso total de los monómeros utilizados para producir el polímero, preferiblemente, del 0,5 % en peso o más, o preferiblemente, del 2.125 % en peso o menos, o, más preferiblemente, del 2 % en peso o menos, y que tiene un tamaño medio de partícula en peso de 200 nm a 500 nm, o preferiblemente, de 220 nm o más, o, más preferiblemente, de 240 nm o más, o, hasta 400 nm, en donde la expresión "tamaño medio de partícula" se refiere al diámetro de partícula o la dimensión más grande de una partícula en una distribución de partículas de polvo, según lo determinado por dispersión de luz láser, de manera que el 50 % en peso de las partículas en la distribución son más pequeñas que la partícula y el 50 % en peso de las partículas en la distribución son más grandes que la partícula, y un éter de celulosa en una cantidad del 0,17 al 0,32 % en peso, en función del peso total de la composición de mezcla seca de la presente invención.

De acuerdo con la presente invención, cuando la mezcla seca se mezcla con agua para formar un mortero o adhesivo con una viscosidad de mortero dentro del intervalo de mortero de 400.000 a 600.000 mPa-s (de 400.000 a 600.000 cps) a 5 rpm, las composiciones permiten que se reduzca en un 15 % o más, o preferiblemente, un 20 % o más, o, más preferiblemente un 30 % o más, la cantidad de éter de celulosa que se necesitaría para lograr la misma viscosidad de mortero en comparación con el mismo cemento que comprende el mismo éter de celulosa, y la misma cantidad del mismo PRD producido a partir del mismo polímero que el polímero de látex vinilo aromático-dieno de la presente invención que tiene el mismo tamaño medio de partícula, con la excepción de que el polímero de látex en la composición comparativa tiene un grado de carboxilación del 2,5 % en peso. Las composiciones de la presente invención permiten al usuario lograr una resistencia mejorada al cizallamiento por inmersión en agua y una resistencia

mejorada al cizallamiento por congelación y descongelación.

La cantidad adecuada de éter de celulosa puede oscilar entre el 0,17 y el 0,32 % en peso, basado en el peso total de la composición de mezcla seca de la presente invención. Puesto que las cantidades de éter de celulosa utilizadas son inversamente proporcionales a su viscosidad en agua, una cantidad adecuada de un éter de celulosa con una viscosidad de 70.000 mPa-s (70.000 cps) (Haake, 2,55 segundos recíprocos de acuerdo con lo determinado utilizando un Rotoviskometer Haake a temperatura ambiente) en una disolución al 2 % en peso en agua, puede variar del 0,17 al 0,32 % en peso, en función del peso total de la composición de mezcla seca, o, preferiblemente, hasta el 0,27 % en peso, o, más preferiblemente, hasta el 0,25 % en peso, o, incluso más preferiblemente, hasta el 0,22 % en peso; y para un éter de celulosa que tiene una viscosidad de 40.000 cps (Haake, 2,55 segundos recíprocos) en una disolución al 2 % en peso en agua a temperatura ambiente, del 0,18 al 0,35 % en peso en función del peso seco de la composición de adhesivo para baldosas secas, o, preferiblemente, hasta el 0,30 % en peso, o, más preferiblemente, hasta el 0,28 % en peso, o, incluso más preferiblemente, hasta el 0,25 % en peso.

En otro aspecto, la invención proporciona métodos que comprenden proporcionar una composición adhesiva que contiene cemento para baldosas que tiene el polvo de polímero redispersable de la presente invención, mezclar la composición con agua para hacer un mortero que tenga una viscosidad de mortero deseada, aplicar el mortero a un sustrato, aplicar una baldosa al mismo, y secar. En los métodos de la presente invención, la cantidad de éter de celulosa que permite lograr una viscosidad de mortero deseada específica, se reduce en un 15 % o más, o preferiblemente, un 20 % o más, en comparación con la cantidad de éter de celulosa que se necesitaría para lograr la misma viscosidad de mortero, tal como, por ejemplo, de 400.000 a 600.000 mPa-s (de 400.000 a 600.000 cps) de mortero a 5 rpm, como el mismo cemento que contiene el mismo éter de celulosa, y la misma cantidad de PRD producido a partir del mismo polímero que el polímero de látex de vinilo aromático-dieno de la presente invención que tiene el mismo tamaño medio de partícula, con la excepción de que el polímero de látex en la composición comparativa tiene un grado de carboxilación del 2,5% en peso.

Una viscosidad de mortero deseable puede variar, por ejemplo, de 400.000 a 600.000 mPa-s (de 400.000 a 600.000 cps) de mortero a 5 rpm.

Los ejemplos de sustratos deseables incluyen, por ejemplo, madera contrachapada; tableros de refuerzo, tales como, por ejemplo, tableros para tabiques, tableros verdes, tableros de yeso y tableros de cemento y fibra; hormigón; tableros de fibra orientada; superficies de paredes interiores, que incluyen las superficies sin acabar, tales como las paredes de yeso, o las superficies terminadas, tales como las superficies pintadas o empapeladas; un panel de aislamiento, o un panel de insonorización.

A menos que se indique lo contrario, todas las unidades de temperatura y presión son temperatura ambiente y presión estándar (STP). Todos los intervalos mencionados son inclusivos y combinables.

Todas las frases que comprenden paréntesis denotan uno o ambos de la materia entre paréntesis incluida y su ausencia. Por ejemplo, la frase "(metil)estireno" incluye, como alternativa, estireno y metilestireno.

Como se usa en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, la frase "peso molecular" se refiere al peso molecular medio en peso medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a un patrón de poli(estireno). Como se usa en la presente memoria, el término "polímero" se refiere, como alternativa, a un polímero producido a partir de uno o más monómeros diferentes, tal como un copolímero, un terpolímero, un tetrapolímero, un pentapolímero, etc., y puede ser cualquiera de un polímero aleatorio, de bloque, de injerto, secuencial o de gradiente.

Como se usa en la presente memoria, el término "viscosidad del mortero" se refiere a la viscosidad Brookfield a 5 rpm de un mortero medida a 25 °C, como en los ejemplos a continuación.

Como se usa en la presente memoria, la  $T_g$  se mide utilizando calorimetría diferencial de barrido o DSC (velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto,  $T_g$  tomada en el punto medio de la inflexión).

Como se usa en la presente memoria, la frase "% en peso" quiere decir porcentaje en peso.

Como se usa en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, la frase "tamaño medio de partícula", se refiere al diámetro de partícula o a la dimensión más grande de una partícula en una distribución de partículas de polvo, de acuerdo con lo determinado por la dispersión de la luz láser de tal manera que el 50 % en peso de las partículas en la distribución son más pequeñas que la partícula y 50% en peso de las partículas en la distribución son más grandes que la partícula. Para las partículas de dispersión de látex inicial, el tamaño medio de partícula se midió mediante dispersión de luz dinámica utilizando un Nanotracs NPA 150 (Microtracs Inc., York, PA) de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. Se registró un tamaño medio de partícula en volumen. Para las partículas redispersadas, la distribución del tamaño de partículas se midió utilizando un analizador de tamaño de partículas Coulter LS 230 (Beckman Coulter, Brea, California) de acuerdo con los procedimientos recomendados por el fabricante mediante dispersión por láser. Se recoge, en función del ángulo, la luz dispersa procedente de las partículas por medio de la dispersión por láser y la dispersión diferencial de intensidad de polarización y, posteriormente, se convierte en una distribución de tamaño de partícula.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "fraguado" se refiere a la solidificación de la pasta de cemento plástico. Véase, *Concrete - Microstructure, Properties, & Materials*, 3ª edición, P. Kumar Mehta et al., página 220. El comienzo de la solidificación, llamado fraguado inicial, marca el punto en el tiempo cuando la pasta se vuelve no maleable. La pasta no se solidifica repentinamente, sino que requiere un tiempo considerable para volverse completamente rígida. El tiempo de solidificación marca completamente el fraguado final.

Los autores de la presente invención han descubierto que la combinación de un PRD producido a partir de un polímero formador de película insoluble en agua de baja carboxilación y gran tamaño de partículas que tiene al menos un monómero de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, y una cantidad reducida de un éter de celulosa da como resultado la composición de cemento con una resistencia al cizallamiento por inmersión en agua y una resistencia al cizallamiento por congelación/descongelación inesperadamente superiores. Por ejemplo, la caracterización de acuerdo con la norma de ensayo ANSI 118.4 sección 5.2.3 (2011) muestra que los CTA formulados con PRD realizados a partir de un polímero específico de baja carboxilación y gran tamaño de partículas y una cantidad reducida de éteres de celulosa presentan una resistencia al cizallamiento del mosaico cerámico impermeable por inmersión en agua durante 7 días inesperadamente superior con respecto a los morteros formulados con otros polvos poliméricos redispersables de estireno butadieno y vinilacetato etileno (VAE). Además, la caracterización de acuerdo con la norma de ensayo ANSI 118.4 sección 5.2.6 (2011) muestra que los CTA en la invención presentan una excelente resistencia a la congelación/descongelación de los azulejos de mosaico de cerámica impermeables a los 28 días. Por consiguiente, la combinación del gran tamaño de partícula, el bajo nivel de carboxilación especificado del polímero formador de película insoluble en agua y la dosis reducida del éter de celulosa permiten excelente resistencia al cizallamiento por inmersión en agua y resistencia al cizallamiento por congelación/descongelación del adhesivo de cemento.

Los polímeros que se emplean en la presente invención son polímeros formadores de película insolubles en agua que tienen un bajo grado de carboxilación y un gran tamaño medio de partícula. Los polímeros formadores de película insolubles en agua preferidos son copolímeros de estireno-butadieno. En realizaciones de la invención, el polímero formador de película insoluble en agua puede ser un copolímero de baja carboxilación y de gran tamaño de partícula, que comprende los monómeros estireno, butadieno, ácido itacónico y acrilonitrilo.

Los copolímeros formadores de película insolubles en agua se pueden preparar mediante polimerización en emulsión acuosa o en suspensión, preferiblemente mediante polimerización en emulsión, de manera convencional, empleando temperaturas, por ejemplo, de 40 °C a 120 °C, preferiblemente, de 70 °C o más, o, preferiblemente, hasta 105 °C, y presiones de polimerización convencionales, por ejemplo, siendo las presiones de comonomero de dieno de 1,03 Mpa (150 psi) o menos, preferiblemente de 0,69 Mpa (100 psi) o menos. La polimerización se puede iniciar utilizando cantidades convencionales de uno o más iniciadores convencionales (monómeros) solubles en agua o solubles en aceite, tales como el peróxido de t-butilo y el hidroperóxido de cumeno, o una combinación de iniciadores redox, usando un agente reductor tal como los sulfitos y bisulfitos. Para controlar el peso molecular, se pueden usar sustancias reguladoras o agentes de transferencia de cadena convencionales, tales como mercaptanos, alcoholes, y  $\alpha$ -metilestireno dimérico durante la polimerización de manera convencional en cantidades convencionales de 0,01 a 5,0 % en peso, o, preferiblemente, hasta un 3 % en peso, en función de los monómeros que se van a polimerizar. El procedimiento de polimerización tiene lugar preferiblemente en presencia de cantidades convencionales de uno o más emulsionantes y/o coloides protectores convencionales, tales como, por ejemplo, copolímeros solubles en agua que tienen un peso molecular medio en número de 2.000 o más. Los emulsionantes adecuados incluyen emulsionantes aniónicos, catiónicos y no iónicos, por ejemplo, tensioactivos aniónicos tales como, por ejemplo, alquil o alquil aril éter sulfatos de 8 a 18 carbonos, y sus sales, y tensioactivos no iónicos, tales como, por ejemplo, alquil o alquil aril poliglicol éteres. Los coloides protectores adecuados, en lugar de o además de uno o más tensioactivos, pueden incluir, por ejemplo, alcoholes polivinílicos; polisacáridos en forma soluble en agua, por ejemplo, almidones y celulósicos; proteínas tales como, por ejemplo, caseína o proteína de soja; sulfonatos de lignina; y copolímeros sintéticos tales como, por ejemplo, ácido poli(met)acrilico, y copolímeros de (met)acrilatos con unidades de comonomero con funcionalidad carboxilo.

Se puede añadir uno o más compuestos básicos antes, durante o después de la polimerización en una cantidad de 0,4 moles o más, preferiblemente de 0,5 a 2 moles, más preferiblemente de 0,6 moles o más por mol de grupos carboxílicos en el copolímero. El compuesto básico se puede añadir en una cantidad tal como para ajustar el pH del producto de copolímero acuoso a 8,0 o más, o a 9,5 o más, o, preferiblemente, a al menos 10,5, y preferiblemente hasta 12,5. El compuesto básico puede ser un compuesto básico inorgánico, preferiblemente un compuesto básico inorgánico fuerte, tal como un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

Los copolímeros pueden comprender el producto de copolimerización en una cantidad del 20 al 79,9 %, preferiblemente, del 30 % o más, por ejemplo, del 60 % al 70 % en peso, de uno o más comonomeros aromáticos de vinilo a), preferiblemente del 60 % o menos, por ejemplo, del 20 % al 33 % en peso de uno o más comonomeros de 1,3-dieno b), del 0,1 a menos del 2,25 %, preferiblemente, del 0,5 % o más, o, preferiblemente, del 2.125 % o menos, en peso de comonomero c), y del 0 al 76 %, preferiblemente del 40 % o menos o, más preferiblemente del 20 % o menos, por ejemplo del 3 % al 7 % en peso, de comonomero d), en función del peso total de los monómeros utilizados para producir el copolímero.

Los comonómeros y sus proporciones en peso se eligen con el fin producir un copolímero que tenga una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y superior, preferiblemente de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  o superior, o, más preferiblemente, de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y superior, o hasta o inferior a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente hasta o inferior a  $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o, más preferiblemente hasta o inferior a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Si la  $T_g$  es demasiado alta para usar en composiciones de cemento, las propiedades de uso final sufren, tal como la flexibilidad, especialmente en temperaturas frías, y el puenteo de grietas. La  $T_g$  de los copolímeros se puede determinar de una manera conocida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En usos como un aglutinante de sacrificio en el procesamiento cerámico, la  $T_g$  útil del PRD de SB puede ser tan alta como de  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Los comonómeros adecuados a) incluyen, por ejemplo, estireno, alfa-metilestireno, alquil-estirenos de  $C_1$ - $C_4$ , tales como o-vinitolueno y terc-butilestireno y (met)acrilatos de alquilo y cicloalquilo de  $C_1$  a  $C_8$ . Se prefiere el estireno. En los copolímeros de estireno butadieno, los comonómeros adecuados b) incluyen, por ejemplo, 1,3-butadieno e isopreno, siendo preferido el 1,3-butadieno. Los comonómeros adecuados c) incluyen, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, sus anhídridos y sus sales, particularmente ácido itacónico y/o ácido maleico y/o ácido fumárico para mejorar la dispersabilidad del polvo de copolímero redispersable.

Los comonómeros opcionales adecuados d) incluyen, por ejemplo, ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico, tales como, por ejemplo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo o (met)acrilato de 2-etilhexilo, amidas y nitrilos etilénicamente insaturados, tal como, por ejemplo, (met)acrilonitrilo; diésteres de ácido fumárico o de ácido maleico; (met)acrilatos de hidroxialquilo; monómeros de ácido de azufre, tal como estireno sulfonato de sodio; monómeros de ácido de fósforo, tal como (met)acrilatos de fosfoalquilo y comonómeros de reticulación, tales como, por ejemplo, divinilbenceno o diviniladipatos; comonómeros de postreticulación, tales como ácido acrilamidoglicólico (AGA), metilacrilamidoglicolato de metilo (MAGME), N-metilol-(met)acrilamida (NMA) y sus ésteres alquílicos; metacrilatos de alilo o N-metilol carbamatos de alilo; comonómeros con funcionalidad epoxi, tales como (met)acrilatos de glicidilo; y comonómeros con funcionalidad de silicio, tales como (met)acrilatos o monómeros de vinilo que contienen alcoxisilano.

Preferiblemente, para aumentar la redispersabilidad en agua del polvo obtenido después del secado, se puede añadir un compuesto básico, como se ha descrito anteriormente, antes de secar sustancialmente la dispersión acuosa de copolímero.

Preferiblemente, para proporcionar una buena redispersabilidad al agua y control del olor, 75 % o más, preferiblemente, 85 % o más, o, más preferiblemente, 95 % o más del número total de grupos carboxilo en el copolímero se puede ubicar en la superficie de las partículas de polvo de copolímero. En dichos copolímeros, algunos o todos los grupos carboxilo de superficie pueden estar presentes en su forma de sal en el polvo de copolímero. La suma de la cantidad en moles de grupos carboxílicos localizados en la superficie de las partículas de copolímero y la cantidad en moles de grupos carboxílicos en la fase líquida de la dispersión acuosa se pueden medir por separado mediante métodos de valoración conocidos. La cantidad en moles medida de grupos carboxílicos localizada en la superficie de las partículas de copolímero y en la fase líquida de la dispersión acuosa se divide luego por la cantidad total de grupos carboxílicos en la dispersión acuosa de las partículas de copolímero, tomada como la cantidad de uno o más comonómeros c) que se utilizan para producir el copolímero en función del peso total de los monómeros utilizados para producir el copolímero, para calcular el porcentaje de grupos carboxílicos que se encuentran en la superficie del polvo del copolímero. Dichos copolímeros se pueden preparar, por ejemplo, mediante el uso único de uno o más ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados como comonómero c), mediante la alimentación por etapas de monómeros a la copolimerización para incluir más ácido en la última parte de la copolimerización, y/o mediante la polimerización a un pH de 3 a 9, preferiblemente, de 4 a 8, o, preferiblemente, de 6 a 8.

Preferiblemente, para lograr una buena resistencia al cizallamiento por inmersión en agua y una buena resistencia al cizallamiento por congelación/descongelación, la cantidad de carboxilación es de 0,1 % en peso a menos de 2,25 % en peso, preferiblemente del 0,5 % en peso al 2,125 % en peso, o, más preferiblemente del 0,75 % en peso al 2 % en peso, de al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, sales de los mismos, o mezclas de los mismos, preferiblemente ácido itacónico y/o ácido maleico y/o ácido fumárico, en función del peso total de comonómero o del peso de polímero formador de película insoluble en agua, tal como un copolímero de estireno butadieno con ácido itacónico. De acuerdo con la presente invención, la combinación de tamaño de partícula y nivel de carboxilación del polímero total especificados junto con la cantidad reducida de éteres de celulosa afecta significativamente la resistencia al cizallamiento por inmersión en agua y la resistencia al cizallamiento por congelación/descongelación.

De acuerdo con la presente invención, el tamaño de partícula del polímero formador de película insoluble en agua también es importante para lograr una resistencia al cizallamiento dada. El polímero formador de película insoluble en agua en la dispersión acuosa o el látex que se va a secar por pulverización tiene un tamaño medio de partícula de 200 nm a 500 nm, preferiblemente, de 220 nm o más, o, preferiblemente, hasta 400 nm, o, más preferiblemente, de 240 nm o más. Las dispersiones acuosas o látex, que se refiere genéricamente a una dispersión o emulsión estable de micropartículas poliméricas en un medio acuoso, obtenido en la presente invención, pueden tener generalmente un contenido de sólidos del 30 al 75 % en peso, por ejemplo, entre 35 % y 65 % en peso, preferiblemente del 40 al 60 % en peso.

Los polvos poliméricos redispersables en agua empleados en la presente invención incluyen una mezcla secada

simultáneamente de un polímero formador de película insoluble en agua y un estabilizante coloidal para la estabilización coloidal y la redispersabilidad de los polvos poliméricos en tamaños de partículas submicrométricas. El uso de un polímero formador de película insoluble en agua de baja carboxilación y gran tamaño de partícula, proporciona una baja viscosidad para el secado por pulverización incluso a niveles relativamente altos de estabilizante coloidal y altos niveles de sólidos en la dispersión sometida a secado por pulverización. Los ejemplos de estabilizantes coloidales adecuados incluyen, por ejemplo, alcoholes polivinílicos. Los alcoholes polivinílicos preferidos para su uso en la presente memoria son alcoholes polivinílicos parcialmente hidrolizados. En realizaciones de la invención, la cantidad de PVOH u otros estabilizantes coloidales conocidos empleados para lograr la estabilidad coloidal puede ser de al menos 1 % en peso, por ejemplo, del 2 % en peso al 30 % en peso, preferiblemente del 5 % en peso al 20 % en peso, en función del peso del polímero insoluble en agua.

El polvo de polímero redispersable en agua se puede producir secando una mezcla acuosa del polímero formador de película insoluble en agua y un estabilizante coloidal para obtener el polvo de polímero redispersable en agua. Preferiblemente, una dispersión acuosa del polímero formador de película insoluble en agua se mezcla con el estabilizante coloidal para obtener una dispersión acuosa sustancialmente homogénea que luego se seca por pulverización para obtener el polvo de polímero redispersable en agua. En un ejemplo, la viscosidad de la alimentación que se va a secar por pulverización se puede ajustar a través del contenido de sólidos, de modo que se obtenga un valor inferior a 1.000 mPas (viscosidad Brookfield a 20 revoluciones y 23 °C), preferiblemente inferior a 250 mPas. El contenido de sólidos de la dispersión a secar por pulverización puede ser generalmente del 25 % al 60 % en peso, preferiblemente del 35 % al 50 % en peso, en función del peso total de la dispersión. Para preparar los polvos poliméricos redispersables en agua, las dispersiones acuosas se secan, preferiblemente mediante secado por pulverización. El secado por pulverización se puede llevar a cabo en las plantas de secado por pulverización habituales, y la atomización se realiza por medio de boquillas de un solo fluido, de dos fluidos o de múltiples fluidos o un atomizador de disco giratorio. En general, se puede emplear aire, nitrógeno o aire enriquecido con nitrógeno como gas de secado, la temperatura de entrada del gas de secado generalmente no excede los 200 °C, siendo preferiblemente de 110 °C a 180 °C, más preferiblemente de 140 °C a 170 °C. La temperatura de salida puede ser generalmente de 45 °C a 120 °C, preferiblemente de 60 °C a 90 °C, dependiendo de la planta, la  $T_g$  de la resina y el grado deseado de secado.

Además del estabilizante coloidal, se pueden añadir aditivos opcionales convencionales en cantidades convencionales antes de secar la dispersión acuosa, tal como un agente antiespumante en una cantidad de hasta el 1,5 % en peso de antiespumante, en función del peso de las partículas de polvo polimérico redispersable. Otros aditivos que se pueden emplear, en cantidades convencionales, incluyen una o más sales, tales como  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$ , emulsionantes o tensioactivos, monosacáridos, disacáridos, y agentes antiapelmazantes (agentes antibloqueantes) tal como el caolín. La cantidad de agente antiapelmazante puede ser de hasta el 30 % en peso, preferiblemente del 3 % en peso al 15 % en peso, en función de la cantidad total de polvo.

El tamaño X50 de la distribución del tamaño de partícula del polvo de polímero redispersable depende de las condiciones de secado y del equipo de secado. X50 representa el diámetro medio en micrómetros, lo que significa que el 50 % en peso de las partículas son más pequeñas que este diámetro. El polvo de polímero redispersable empleado en la presente invención tiene preferiblemente un diámetro de tamaño de partícula X50 de 5 a 300 micrómetros, preferiblemente de 20 a 200 micrómetros, lo más preferiblemente de 50 a 100 micrómetros. La distribución del tamaño de partícula del polvo se puede medir por difracción láser utilizando un analizador de tamaño de partícula "Sympatec Helos" en un intervalo de medición de 1,8 - 350  $\mu\text{m}$  y dispersando el polvo por aire comprimido.

El peso de las partículas de polímero en el polvo de polímero redispersable, por ejemplo, el peso del copolímero carboxilado de comonomero aromático de vinilo y comonomero de 1,3-dieno descrito en la presente memoria en el polvo, puede ser preferiblemente del 40 % en peso al 95 % en peso, más preferiblemente del 65 % en peso al 87 % en peso, del peso total del polvo de polímero redispersable en agua.

Como se usa en la presente memoria, el término "polvo de polímero redispersable" significa un polvo que se puede dispersar fácilmente en agua desionizada para proporcionar una distribución de tamaño de partícula del tamaño de partícula original del látex o polímero en emulsión usado para producir el polvo de polímero redispersable.

Los éteres de celulosa adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir éteres de celulosa iónicos tales como la sulfoetilcelulosa o la carboximetilcelulosa y sales de los mismos, por ejemplo, carboximetilcelulosa sódica, sulfoetilcelulosa sódica o las sales respectivas con otros cationes, por ejemplo, potasio o amonio y similares, o éteres de celulosa no iónicos, tales como alquilcelulosas, hidroxialquil alquilcelulosas o hidroxialquilcelulosa, por ejemplo, metilcelulosa, metil hidroxietilcelulosa, metil hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, metil etilhidroxietilcelulosa, metil hidroxietilhidroxipropilcelulosa, metil hidroxietilhidroxibutilcelulosa o mezclas de los productos antes mencionados. Una composición de éter de celulosa puede comprender, además de los éteres de celulosa, otros aditivos, por ejemplo, liquificantes/agentes de fluidez (por ejemplo, sulfonatos a base de melamina o naftaleno y también poliéteres), agentes hidrofobizantes y lubricantes (por ejemplo, poli(óxido de etileno) o polímeros relacionados).

Las dosis convencionales para los éteres de celulosa en el CTA por lo general varían con factores que incluyen, por ejemplo, la calidad de la formulación, los requisitos de rendimiento de uso final y el peso molecular de los éteres de

celulosa. En general, la cantidad de éteres de celulosa necesaria para lograr una viscosidad dada es proporcional a 1/peso molecular del éter de celulosa. La cantidad de éter de celulosa depende del peso molecular del éter de celulosa y se dosifica de acuerdo con el intervalo de peso de acuerdo con las reivindicaciones. También se describen cantidades que pueden variar, por ejemplo, de una cantidad total del 0,05 % en peso al 0,4 % en peso, preferiblemente del 0,1 % en peso al 0,3 % en peso, en función del peso seco del adhesivo para baldosas, o, más preferiblemente, hasta el 0,25 % en peso, o incluso más preferiblemente, hasta el 0,22 % en peso. Dichas cantidades descritas se pueden reducir en una cantidad del 15 % o superior, preferiblemente del 20 % o superior, o más preferiblemente del 30% o superior, en comparación con la cantidad de éter de celulosa que se necesitaría para lograr dicha resistencia al cizallamiento con la misma composición de cemento que tiene un PRD de látex producido a partir del mismo polímero y sin el grado de carboxilación y el tamaño de partícula de la presente invención.

A un mayor peso molecular, disminuye la dosis de éter de celulosa. Se puede usar en la invención un peso molecular diferente de los éteres de celulosa y las viscosidades de los éteres de celulosa corresponden a su peso molecular. La viscosidad del éter de celulosa se determina midiendo 2 % en peso de disolución en agua, utilizando un Rotoviskometer Haake a 20 °C, velocidad de cizallamiento de 2.55 s<sup>-1</sup>. A modo de ejemplo de dosis del éter de celulosa para algunos intervalos de viscosidad de 60.000 a 70.000 mPa·s, la reducción de la dosis de celulosa puede ser del 10 % al 30 %, preferiblemente del 20 % al 30 %; para una viscosidad de 40.000 mPa·s a 50.000 mPa·s, la reducción de la dosis de celulosa puede ser preferiblemente del 10 % al 30 %, más preferiblemente del 20 % al 30 %.

De acuerdo con la presente invención, los ejemplos de cemento incluyen, por ejemplo, cemento Portland, cemento puzolánico, cemento de escoria, cemento de magnesita y cemento de fosfato.

De acuerdo con la presente invención, los CTA también pueden incluir materiales de carga. Los ejemplos de materiales de carga incluyen, por ejemplo, arena tal como arena de sílice y arena de cuarzo, harina de cuarzo, carbonato de calcio, dolomita, silicatos de aluminio, talco o mica, o materiales de carga livianos como piedra pómez, vidrio espumado, hormigón aireado, perlitas o vermiculitas. También se pueden incluir mezclas de los materiales de carga.

La composición de cemento puede incluir otros aditivos convencionales en cantidades convencionales, tales como, por ejemplo, hidróxido de metal alcalino y/o hidróxido de metal alcalinotérreo seleccionado del grupo que consiste en óxido de cinc, hidróxido de cinc y carbonato de hidróxido de cinc.

En otro aspecto de la presente invención, los métodos para sellar, unir o revestir un sustrato comprenden (1) proporcionar una composición adhesiva para baldosas que contiene cemento que tiene el polvo de polímero redispersable empleado en la presente invención, (2) mezclarlo con agua, y (3) aplicar sobre el sustrato y secar. La composición se usa preferiblemente en productos para la industria de la construcción y se puede usar para producir revestimientos externos, membranas de aislamiento de grietas, suspensiones de sellado o morteros de reparación. Los ejemplos de sustratos adecuados incluyen, por ejemplo, azulejo, baldosa, madera contrachapada, tablero de refuerzo, panel aislante, superficies de paredes interiores, refuerzo de acero, hormigón envejecido, hormigón endurecido, mortero envejecido, mortero endurecido, o panel de insonorización. La consistencia de una composición de cemento se ajusta por medio del agua añadida al polvo de mezcla seco. El agua se puede añadir en una cantidad como para lograr una consistencia deseada de acuerdo con los requisitos de uso final. Los autores de la presente invención han descubierto sorprendentemente que, la aplicación de la composición de cemento de la invención a un sustrato da como resultado una resistencia al cizallamiento por inmersión en agua y una resistencia al cizallamiento por congelación y descongelación.

Los siguientes ejemplos se proporcionan solo con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de las siguientes reivindicaciones. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso, todas las temperaturas están a temperatura ambiente y todas las presiones están a presión estándar.

## Ejemplos

### Métodos de ensayo

Preparación de la mezcla seca: Se pesan cemento, arena, polímero, y espesante y se colocan en una bolsa de plástico que luego se mezclan a mano durante 2 minutos y se acondicionan durante 24 horas.

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

Viscosidad del mortero: las viscosidades se miden con un viscosímetro Brookfield Synchro-lectric (Modelo RVT) en combinación con un soporte Brookfield Helipath a 25 °C. El mortero se introduce en una copa de densidad y el husillo (T-F) se coloca de manera que sólo toque la superficie del mortero. El husillo del viscosímetro gira durante 2 minutos a 5 rpm. Durante la rotación, el viscosímetro se mueve hacia arriba y hacia abajo, de modo que su husillo giratorio realice una trayectoria helicoidal a través de la muestra. La primera medición no se toma hasta que el husillo esté completamente sumergido después de una rotación completa. Se toman cuatro lecturas a medida que el viscosímetro se mueve en cada dirección, y se indica su media.

Redispersabilidad: La redispersabilidad del polvo se mide dispersando el polvo de polímero en agua desionizada (DI) a un nivel de sólidos del 1 % en peso, y se agita con vórtice durante 30 segundos dos veces. La redispersión se midió

utilizando un analizador de tamaño de partículas por difracción láser Coulter LS 230. La redispersabilidad se caracteriza por el porcentaje de volumen de partículas de polímero por debajo de 1 µm en la redispersión. La redispersión completa se define como una redispersabilidad superior al 75%. Los resultados se enumeran en la Tabla 1, a continuación.

- 5 Resistencia al cizallamiento: La resistencia al cizallamiento del contrachapado se midió de acuerdo con la norma de ensayo ANSI 118.4, secciones 4.1.1 y 4.1.2. Las muestras se ensamblaron con una capa de mortero que unía entre sí una pieza de madera contrachapada y una pieza de baldosa de cantera. La resistencia al cizallamiento se midió después de envejecer las muestras durante 7 días y 28 días. La resistencia al cizallamiento del azulejo mosaico cerámico impermeable se midió de acuerdo con la norma de ensayo ANSI 118.4, secciones 5.2.2, 5.2.3 y 5.2.4. Las
- 10 muestras se ensamblaron con una capa de mortero que unía entre sí dos piezas de azulejo mosaico cerámico impermeable. La resistencia al cizallamiento también se midió después de que las muestras se envejecieran (en condiciones constantes de temperatura (21 °C - 25 °C) y humedad (45 - 55% de humedad relativa) durante 7 días (ANSI 118.4, sección 5.2.2), 7 días seguidos por inmersión en agua durante 7 días adicionales (ANSI 118.4, sección 5.2.3), 28 días (ANSI 118.4, sección 5.2.4), y 28 días seguidos por inmersión en agua durante 6 a 8 horas seguidos
- 15 por 20 ciclos de congelación (durante un mínimo de 12 horas) e inmersión en agua con congelación y descongelación durante 28 días (ANSI 118.4, 5.2.6). Estas normas de ensayo ANSI utilizadas para el ensayo de resistencia al cizallamiento se resumen a continuación:

Ensayo de resistencia al cizallamiento	Normas de ensayo ANSI
Azulejo mosaico cerámico impermeable, 7 días	118.4, 5.2.2
Azulejo mosaico cerámico impermeable, inmersión en agua durante 7 días	118.4, 5.2.3
Azulejo mosaico cerámico impermeable, 28 días	118.4, 5.2.4
Azulejo mosaico cerámico impermeable, congelación/descongelación durante 28 días	118.4, 5.2.6
Contrachapado, 7 días	118.11, 4.1.1
Contrachapado, 28 días	118.11, 4.1.2

- 20 Resistencia a la compresión: la resistencia a la compresión se midió de acuerdo con la norma de ensayo ANSI A118.4, sección 6.1. Las muestras se prepararon colocando los morteros en moldes en forma de cubo de 5,1 cm (2") que se cubrieron con una película de polietileno durante 24 horas. Esta película se retiró y después de 72 horas adicionales, los cubos se retiraron de los moldes y luego se almacenaron durante 25 días adicionales antes del ensayo.

#### Ejemplo de preparación A

- 25 Se produjo un polvo de polímero redispersable mediante la mezcla de: un látex de estireno butadieno (SB) carboxilado formador de película insoluble en agua que tiene un contenido de comonomero copolimerizado de 63,5 partes (en peso) de estireno, 28,75 partes de butadieno, 6 partes de acrilonitrilo y 1,75 partes de ácido itacónico (una carboxilación del 1,75 % en peso de ácido itacónico, en función del peso total del comonomero), con un tamaño de partícula de 249 nm, y una  $T_g$  inferior a 25 °C, y un 10 % en peso de MOWIOL™ 4-88, en función del peso del polímero de látex. El MOWIOL™ 4-88 es un PVOH (alcohol polivinílico) parcialmente hidrolizado en forma granular (Kuraray
- 30 America, Houston, Texas) y tiene una viscosidad DIN 53015 de  $4 \pm 0.5$  mPa-s (disolución acuosa al 4% a 20 °C), un grado de hidrólisis (saponificación) del  $87,7 \pm 1,0$  % en moles, un valor de éster DIN 53401 de  $140 \pm 10$  mg de KOH/g, un contenido de acetilo residual del  $10,8 \pm 0,8$  % p/p, y un contenido máximo de ceniza del 0,5 % (calculado como  $\text{Na}_2\text{O}$ ). La mezcla tuvo un contenido total de sólidos del 35 % en peso.

- 35 Esta mezcla se bombeó a un atomizador de boquilla de dos fluidos colocado en un secador por pulverización Mobile Minor (GEA Process Engineering Inc, Columbia, Md.). La presión del aire en la boquilla se fijó a 1 bar con un flujo del 50%, lo que equivale a 6 kg/h de flujo de aire. El secado por pulverización se realizó en un ambiente de  $\text{N}_2$  con una temperatura de entrada fijada a 140 °C, y la temperatura de salida se fijó en  $50 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$  ajustando la velocidad de alimentación de la mezcla. Al mismo tiempo, se introdujo polvo de caolín (Kamin™ HG90 Kamin LLC, Macon, GA.) en la cámara para el secado por pulverización como agente antiapelmazante, en una cantidad del 10 % en peso, en
- 40 función del peso total del producto en polvo seco.

- El polvo de polímero redispersable obtenido mediante secado por pulverización tuvo un tamaño medio de partícula (en volumen) de 10 a 20 µm. El polvo secado por pulverización se dispersó en agua desionizada (DI) a un nivel de sólidos del 1 % en peso, y se agitó en vórtice durante 30 segundos dos veces. La redispersión se midió luego utilizando un analizador de tamaño de partículas por difracción láser Coulter LS 230. Los resultados de la redispersabilidad se
- 45 muestran en la Tabla 1 a continuación, lo que indica que el polvo de polímero redispersable se dispersó fácilmente a la distribución del tamaño de partícula original del látex SB.



## Ejemplo de preparación B

Se produjo un polvo de polímero redispersable como en el Ejemplo A, excepto que el látex de estireno butadieno (SB) carboxilado formador de película insoluble en agua tuvo un contenido de comonómero copolimerizado de 62,5 partes (en peso) de estireno, 29 partes de butadieno, 6 partes de acrilonitrilo y 2,5 partes de ácido itacónico (una carboxilación del 2,5 % en peso de ácido itacónico, en función del peso total del comonómero) con un tamaño de partícula de 266 nm, y b) 10 % en peso de MOWIOL™ 4-88, en función del peso total del polímero de látex sólido. La mezcla tuvo un contenido total de sólidos del 35 % en peso, en función del peso total de la mezcla.

El polvo de polímero redispersable obtenido por el secado por pulverización tuvo un tamaño medio de partícula en volumen entre 10 y 20 µm. El polvo secado por pulverización se dispersó en agua desionizada (DI) a un nivel de sólidos del 1 % en peso, y se agitó en vórtice durante 30 segundos dos veces. La redispersión se midió luego utilizando un analizador de tamaño de partículas por difracción láser Coulter LS 230. Los resultados de redispersabilidad se muestran en la Tabla 1 a continuación, lo que indica que el polvo de polímero redispersable se dispersó fácilmente a la distribución del tamaño de partícula original del látex SB.

## Ejemplo de preparación C

Se produjo un polvo de polímero redispersable como en el Ejemplo A, excepto que el látex de estireno butadieno (SB) carboxilado formador de película insoluble en agua tuvo un contenido de comonómero copolimerizado de 62 partes (en peso) de estireno, 35 partes de butadieno y 3 partes de ácido itacónico (una carboxilación del 3 % en peso de ácido itacónico), en función del peso total del comonómero con un tamaño de partícula de 150 nm y una  $T_g$  de 8 °C, y b) 10 % en peso de MOWIOL™ 4-88 en función del peso del polímero de látex. La mezcla tuvo un contenido total de sólidos del 35 % en peso, en función del peso total de la mezcla.

El polvo de polímero redispersable obtenido mediante el secado por pulverización tuvo un tamaño medio de partícula en volumen entre 10 y 20 µm. El polvo secado por pulverización se dispersó en agua desionizada (DI) a un nivel de sólidos del 1 % en peso, y se agitó en vórtice durante 30 segundos dos veces. La redispersión se midió utilizando un analizador de tamaño de partículas por difracción láser Coulter LS 230. Los datos de redispersabilidad se muestran en la Tabla 1 a continuación, lo que indica que el polvo de polímero redispersable se dispersó fácilmente a la distribución del tamaño de partícula original del látex SB.

## Ejemplo de preparación D

El polvo de polímero redispersable del Ejemplo D fue DLP 2000, un polvo de polímero redispersable comercial producido por The Dow Chemical Company, Midland Michigan. El DLP 2000 comprende un copolímero de acetato de vinilo/etileno, que es de dureza media con un contenido de cenizas del 10-14 % en peso, una densidad de 0,375 g/ml a 0,525 g/ml, y un contenido de humedad de menos del 2 % en peso.

Tabla 1: Propiedades de PRD producidos a partir de látex de estireno-butadieno

Ejemplos	Tamaño de partículas del polímero de látex (nm)	Carboxilación (% en peso)	Redispersabilidad (%)
Ejemplo A	249	1,75	90
Ejemplo B	266	2,5	95
Ejemplo C	150	3,0	100

## Preparación de adhesivos que contienen cemento para baldosas

Los componentes y sus cantidades relativas (% en peso o partes en peso, p/p) utilizados para preparar composiciones de mortero de cemento usando las composiciones en polvo redispersables de los Ejemplos A, B, C y D se muestran en la Tabla 2, a continuación. Las composiciones de mortero de cemento se prepararon mezclando en seco los componentes sólidos y luego añadiendo el agua indicada. Las composiciones de mortero de cemento se sometieron a ensayo para determinar el rendimiento y los resultados se muestran en la Tabla 3, a continuación. El análisis estadístico de los resultados de rendimiento se muestra en la Tabla 4, a continuación.

Los resultados en la Tabla 3, a continuación, indican que las formulaciones que comprenden los PRD de SB de la presente invención muestran una mejora sustancial en la resistencia al cizallamiento por inmersión en agua durante 7 días y en la resistencia al cizallamiento por congelación/descongelación durante 28 días cuando se reducen las dosis de éter de celulosa del 0,34 % al 0,20 % en peso. Además, el tamaño de partícula y el nivel de carboxilación de los PRD de SB son importantes para el rendimiento anteriormente mencionado.

Como se muestra en la Tabla 4, a continuación, sólo el Ejemplo 1 muestra una mejora estadísticamente significativa en la resistencia al cizallamiento por inmersión en agua y en la resistencia al cizallamiento por

- 5 congelación/descongelación cuando se reducen las dosis de éter de celulosa del 0,34 % al 0,20 % en peso. Por ejemplo, la resistencia al cizallamiento por inmersión en agua durante 7 días aumenta a 2,45 MPa (356 psi) con una dosis de éter de celulosa del 0,20 % en peso, como se muestra en el Ejemplo 1 en la Tabla 3, a continuación. Por lo tanto, las formulaciones que comprenden el copolímero aromático de vinilo-dieno de gran tamaño de partícula y de baja carboxilación que contiene los PRD de la presente invención en combinación con dosis reducidas de éter de celulosa, producen una resistencia al cizallamiento por inmersión en agua y una resistencia al cizallamiento por congelación/descongelación sorprendentemente buenas.

Tabla 2: Formulaciones de mortero de cemento

MATERIA PRIMA	FÓRMULA (% EN PESO)							
	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5	Ej. 1	Comp. 6	Comp. 7
Cemento Portland Tipo I	35	35	35	35	35	35	35	35
Arena F-80, Arena de sílice	61,96	62,10	61,96	62,10	61,96	62,10	61,96	62,10
Formiato de calcio	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
PRD del Ejemplo D (DLP 2000)	2,00	2,00	—	—	—	—	—	—
PRD del Ejemplo Comparativo B	—	—	2,00	2,00	—	—	—	—
PRD del Ejemplo A	—	—	—	—	2,00	2,00	—	—
PRD del Ejemplo C (DLP 402)	—	—	—	—	—	—	2,00	2,00
Espesante de Hidroxietil metil celulosa (HEMC)	0,34	0,20	0,34	0,20	0,34	0,20	0,34	0,20
Total, % en peso	100	100	100	100	100	100	100	100
Relación en peso agua:polvo	0,22	0,205	0,22	0,195	0,22	0,195	0,235	0,205
1. HEMC con 40.000 mPa-s (40.000 cps) (Haake, 2,55 segundos recíprocos) en una disolución al 2% en peso en agua a temperatura ambiente.								

10

Tabla 3: Propiedades de la formulación de mortero de cemento.

PROPIEDADES DE USO FINAL DEL ADHESIVO DE CEMENTO PARA BALDOSAS		FÓRMULA						
	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5	Ej. 1	Comp. 6	Comp. 7
Densidad (g/ml)	1,67	1,72	1,64	1,67	1,65	1,67	1,58	1,60
Viscosidad Brookfield de mortero a 5 RPM (mPa-s, cps)	475.000	375.500	493.750	460.000	486.250	465.000	457.500	466.250
Resistencia al cizallamiento, azulejo mosaico cerámico impermeable:								
7 días (MPa), media	2,72	3,06	2,26	2,36	2,23	2,52	1,88	2,15
7 días (MPa), desviación estándar	0,25	0,08	0,10	0,20	0,14	0,46	0,11	0,1319
Inmersión en agua durante 7 días (MPa), media	1,54	1,60	1,40	1,62	1,61	2,45	1,50	1,93280

## ES 2 723 780 T3

Inmersión en agua durante 7 días (MPa), desviación estándar	0,20	0,29	0,28	0,47	0,18	0,19	0,17	0,41
28 días (MPa), media	2,41	2,71	2,36	2,50	2,31	2,38	1,82	2,05
28 días (MPa), desviación estándar	0,28	0,37	0,21	0,33	0,23	0,25	0,13	0,24
Congelación/descongelación (MPa), media	1,28	1,57	1,23	1,75	1,37	1,94	1,47	1,89
Congelación/descongelación (MPa), desviación estándar	0,18	0,38	0,19	0,28	0,18	0,33	0,10	0,23
Resistencia al cizallamiento, madera contrachapada:								
7 días (MPa), media	0,98	0,85	0,94	1,01	0,83	0,82	0,68	0,63
7 días (MPa), desviación estándar	0,12	0,14	0,13	0,03	0,13	0,25	0,12	0,07
28 días (MPa), media	0,94	0,89	0,98	0,93	0,94	0,89	0,67	0,65
28 días (MPa), desviación estándar	0,17	0,15	0,21	0,16	0,23	0,16	0,20	0,19
Fuerza compresiva								
Media, (MPa)	16,16	17,47	14,36	17,74	14,84	17,14	12,46	13,98
Desviación estándar, (MPa)	1,19	0,74	0,95	0,76	0,70	1,25	0,90	0,82

Tabla 4: Análisis estadístico de los resultados de ensayo de la formulación de mortero de cemento

Propiedades de Uso final del adhesivo de cemento para azulejos	Igual o mejor rendimiento al reducir el éter de celulosa del 0,34 % al 0,20 %	Muestra de PRD que mostró la diferencia de propiedades estadísticamente significativa
Resistencia al cizallamiento, azulejo mosaico cerámico impermeable:		
7 días de inmersión en agua	Sí	Ejemplo 1
Congelación Descongelación	Sí	Ejemplo 1
7 días	Sí	-
28 días	Sí	-
Resistencia al cizallamiento, madera contrachapada:		
7 días	Sí	-
28 días	Sí	-

# REIVINDICACIONES

1. Una composición de mezcla seca que contiene cemento, que comprende
  - (a) cemento;
  - (b) un polvo de polímero redispersable en agua (PRD) que comprende un polímero aromático de vinilo-dieno formador de película insoluble en agua y un estabilizante coloidal, teniendo dicho polímero formador de película insoluble en agua un tamaño medio de partícula de 200 nm a 500 nm, en donde "tamaño medio de partícula " se refiere al diámetro de partícula o la dimensión más grande de una partícula en una distribución de partículas de polvo, de acuerdo con lo determinado por dispersión de luz láser de manera que el 50 % en peso de las partículas en la distribución son mejores que la partícula y el 50% en peso de las partículas en la distribución son mayores que la partícula, y una cantidad de carboxilación del 0,1 % en peso al 2,25 % en peso de al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, sales del mismo, o mezclas del mismo, en función de la cantidad de monómero que contiene grupo carboxilo copolimerizado, en función al peso total de monómeros usados para producir el polímero; y,
  - (c) del 0,17 al 0,32 % en peso, en función del peso total de la composición de mezcla seca de la presente invención, de un éter de celulosa.
2. La composición de cemento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero formador de película insoluble en agua tiene una cantidad de carboxilación del 0,5 % en peso al 2,125 % en peso y un tamaño medio de partícula de 220 nm a 400 nm.
3. La composición de cemento de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el tamaño medio de partícula del polímero es de 240 nm a 400 nm.
4. La composición de cemento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polvo redispersable en agua es un copolímero de estireno butadieno que contiene grupo carboxilo.
5. La composición de cemento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico y mezclas de los mismos.
6. La composición de cemento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero formador de película insoluble en agua comprende los monómeros estireno, butadieno, ácido itacónico y acrilonitrilo.
7. Un método para sellar, unir o revestir un sustrato, que comprende:

proporcionar una composición de mezcla seca que contiene cemento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes;

  - (1) mezclar la composición de mezcla seca que contiene cemento con agua para obtener un mortero con una viscosidad de mortero de 400.000 a 600.000 mPa-s (400.000 a 600.000 cps) a 5 rpm determinado de acuerdo con el procedimiento del párrafo [0048] de la solicitud de patente publicada EP-A2-2537818,
  - (2) aplicar el mortero a un sustrato;
  - (3) aplicar una baldosa al mismo; y,
  - (4) secar.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el polímero formador de película insoluble en agua tiene una cantidad de carboxilación del 0,5 al 2,125 % en peso, en función de la cantidad de monómero que contiene grupo carboxilo copolimerizado, en función del peso total de monómeros usados para producir el polímero.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el polímero formador de película insoluble en agua tiene un tamaño medio de partícula de 220 nm a 400 nm.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el polímero formador de película insoluble en agua es un copolímero que comprende, en forma copolimerizada, los monómeros estireno, butadieno, ácido itacónico y acrilonitrilo.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el sustrato comprende madera contrachapada, tablero de refuerzo, hormigón, tableros de fibras orientadas o una superficie de pared interior acabada o inacabada.