

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI 1106295-9 A2**

(22) Data de Depósito: 23/09/2011
(43) Data da Publicação: 29/01/2013
(RPI 2195)



(51) *Int.Cl.:*

C08F 2/20

C08F 216/06

C08J 3/14

C08L 9/08

(54) Título: PÓ DE POLÍMERO REDISPERSÍVEL EM ÁGUA, MÉTODOS PARA PRODUZIR UM PÓ DE POLÍMERO REDISPERSÍVEL EM ÁGUA, E PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE CIMENTO, E, COMPOSIÇÃO DE MISTURA SECA

(30) Prioridade Unionista: 27/09/2010 US 61/386681

(73) Titular(es): Dow Global Technologies LLC

(72) Inventor(es): Etienne Lazarus, Gerold Adolf Lohmuller, Hartnut Kuehn, Juergen Dombrowski, Margarita Perello, Sonja Scharlemann

(57) Resumo: PÓ DE POLÍMERO REDISPERSÍVEL EM ÁGUA, MÉTODOS PARA PRODUZIR UM PÓ DE POLÍMERO REDISPERSÍVEL EM ÁGUA, E PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE CIMENTO, E, COMPOSIÇÃO DE MISTURA SECA. Um pó de polímero redispersível em água é produzido secando-se uma mistura aquosa de um polímero de estireno-butadieno carboxilado e uma estabilizador coloidal que inclui um álcool polivinílico modificado com uma cadeia de extremidade de alquila. O álcool polivinílico modificado com alquila provê excelente redispersibilidade do pó de polímero redispersível sem afetar adversamente a secagem por pulverização. Composições de cimento, como argamassas, que contêm o pó de polímero redispersível com o álcool polivinílico modificado com alquila apresentam, inesperadamente, estabilidade superior, e, inesperadamente, uma taxa de acúmulo de viscosidade de argamassa mais baixa, o que é vantajoso para a trabalhabilidade e espalhamento com espátula.

“PÓ DE POLÍMERO REDISPERSÍVEL EM ÁGUA, MÉTODOS PARA PRODUZIR UM PÓ DE POLÍMERO REDISPERSÍVEL EM ÁGUA, E PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE CIMENTO, E, COMPOSIÇÃO DE MISTURA SECA”

5 Campo da invenção

A presente invenção refere-se a composições de pós redispersíveis de polímeros preparados a partir de um látex de copolímero de estireno-butadieno carboxilado e um estabilizador coloidal para uso em composições de cimento.

10 Fundamentos da invenção

Em aplicações de construção, argamassas podem ser preparadas com cimento, areia e polímero orgânico. Para reduzir as despesas com o transporte, o polímero pode ser transportado e adicionado na forma seca, como um pó de polímero redispersível. Pós de polímeros redispersíveis
15 são usados como aglutinantes para melhorar a adesão de fórmulas adesivas cimentícias. A forma pulverizada do polímero é produzida geralmente por secagem por pulverização de uma composição de polímero líquido para a obtenção de um pó escoando livremente. Para executar esta função na fórmula de aplicação à qual ele é adicionado, como concreto, é desejado que o pó de
20 polímero seja facilmente redispersível. Pós com bases em látex de estireno-butadieno redispersíveis (SB) proveem algumas vantagens em aplicações cimentícias, como resistência à saponificação e força coesiva, em comparação com pós redispersíveis com bases em vinil acetato (VAc) e etileno vinil acetato (VAE). Os tamanhos típicos de partículas de polímeros de látex de SB
25 e o tamanho de partícula de pós de SB redispersados são significativamente menores em comparação aos látex de VAc e VAE e seus pós redispersados. Embora um tamanho de partícula pequeno possa ser uma vantagem para a aplicação, ele também impacta a estabilidade da partícula de látex e a estabilidade do pó redispersado. A estabilidade é um fator muito crítico em

aplicações baseadas em cimento devido ao pH elevado e à alta carga iônica multivalente. No mesmo nível de látex, a área superficial disponível é aumentada por um fator dois ao se reduzir o tamanho da partícula por 50%. Em um ambiente não crítico, a estabilidade do látex-SB obtido por carboxilação e surfactante é suficiente. O látex-SB líquido usado em aplicações cimentícias precisa ser, adicionalmente, estericamente estabilizado com grandes quantidades de surfactantes. Infelizmente, esta abordagem leva a uma redispersibilidade significativamente reduzida após a secagem por pulverização devido à grande quantidade de surfactante.

A estabilização de pó de polímero redispersado também é aumentada pelo álcool polivinílico usado como um auxiliar na secagem por pulverização do pó redispersível. No entanto, o aumento de estabilização com as quantidades correntemente empregadas de álcool polivinílico não é suficiente no caso de látex de SB, embora a mesma quantidade de álcool polivinílico transmita estabilidade aos látex de VAc/VAE. Níveis maiores de PVOH, convencionalmente empregado como álcool polivinílico parcialmente hidrolisado (PVOH), poderiam aumentar a estabilidade, mas a quantidade adicional necessária estaria além dos limites econômico e tecnicamente justificável. Por exemplo, para uma redispersibilidade eficaz, seria necessária uma grande quantidade de PVOH, mas isto tenderia a aumentar desfavoravelmente a viscosidade da composição ou a dispersão de polímero tornando difícil produzir um pó por secagem por pulverização. Além disso, nos altos valores de pH empregados geralmente em composições ou dispersões de polímero para produzir pós redispersíveis para fórmulas de aplicação de alto pH, como fórmulas de cimento, o PVOH parcialmente hidrolisado pode continuar a hidrolisar reduzindo sua eficácia como um colóide protetor. Em todos os casos, a estabilização de partículas de polímero é um pré-requisito indispensável para um desempenho excelente em aplicações baseadas em cimento.

A publicação do pedido de patente internacional WO 2008/133.375, de Jeong Woo Son, mostra que, de modo geral, quando polimerização em emulsão é executada usando-se monômeros, como monômeros acrílicos e monômeros estirênicos, um surfactante aniônico ou não-iônico é usado como um emulsificador. No entanto, a emulsão preparada usando um surfactante tem estabilidade química pobre quando combinada com um eletrólito e, como resultado, se for adicionada ao cimento, ou similar, a fluidez da composição de cimento é deteriorada. De modo a superar este problema associado ao uso do surfactante, é mostrado que álcool polivinílico poderia ser usado como um colóide protetor. Neste caso, a estabilidade química foi aumentada, mas a estabilidade de polimerização foi deteriorada, desse modo, ainda implicando no problema de dificilmente ser obtida uma emulsão estável. Como apresentado no WO 2008/133.375, foi proposto, por conseguinte, um método envolvendo o uso de álcool polivinílico modificado no qual um grupo funcional, como um grupo de mercapto, é introduzido em uma extremidade como um colóide protetor, ou um agente de transferência de cadeia em combinação, para aumentar a estabilidade de polimerização. No entanto, como mostrado, este método leva a um grau reduzido de polimerização e, como resultado, não pode satisfazer a resistência à água, força mecânica, durabilidade, ou similar. A invenção do WO 2008/133.375 provê uma composição de emulsão de copolímero de éster de ácido acrílico e pós redispersíveis feitos da mesma. De acordo com o WO 2008/133.375, o uso de um álcool polivinílico tendo um grau de saponificação de 85% em mol, ou mais, e um grau médio de polimerização de 300 a 1.400; monômeros etilênicos hidrofílicos não saturados tendo uma solubilidade em água de 1%, ou mais, monômeros etilênicos hidrofóbicos não saturados tendo uma solubilidade em água menor do que 1%; e um iniciador lipofílico, proveem uma composição de copolímero de éster de ácido acrílico que tem excelente estabilidade de polimerização e resistência à água, resistência à álcali, e

fluidez, aumentadas. É mostrado, adicionalmente, que os pós redispersíveis preparados por secagem por pulverização da composição de copolímero de éster de ácido acrílico têm a redispersibilidade em água aumentada e, desse modo, podem ser usados em vários campos, como um aditivo para um material hidráulico, uma tinta em pó, e um adesivo. No entanto, a produção de um pó de polímero redispersível com base em estireno-butadieno que seja tanto prontamente dispersível, quanto estável, em aplicações de cimento, não é apresentada.

Na presente invenção, foi descoberto, de modo surpreendente, que o uso de um álcool polivinílico modificado tendo um grupo de extremidade alquila, como um estabilizador coloidal ou um auxiliar da secagem por pulverização para látex de estireno-butadieno provê, inesperadamente, tanto redispersibilidade excelente, quanto estabilidade significativa em aplicações de cimento.

15 Sumário da invenção

A presente invenção provê um pó de polímero redispersível (RDP) constituído de pelo menos um polímero insolúvel em água preparado a partir de pelo menos um látex de copolímero de estireno-butadieno (SB) insolúvel em água e um estabilizador coloidal compreendendo um álcool polivinílico modificado. O álcool polivinílico modificado tem uma cadeia de extremidade de alquila, como um grupo alquila C_6 a C_{20} , preferivelmente, um grupo alquila C_{10} a C_{15} , ligado à cadeia de álcool polivinílico (PVOH), de preferência, por um grupo de enxofre. Em modos de realização da invenção, o álcool polivinílico modificado com alquila pode ter um número de peso molecular médio (M_n) de pelo menos 2.500, ou pelo menos 5.000, ou pelo menos 10.000, por exemplo, de 15.000 a 50.000, preferivelmente, de 20.000 a 30.000. O pó de polímero redispersível em água da presente invenção exhibe inesperada redispersibilidade superior e excelente estabilidade em fórmulas cimentícias. O RDP compreende uma mistura co-

seca de um polímero formador de película insolúvel em água e o álcool polivinílico modificado com alquila sozinho, ou em combinação com um estabilizador coloidal não modificado, preferivelmente um álcool polivinílico não modificado (PVOH), onde o polímero formador de película

5 compreende um copolímero de estireno-butadieno ou o produto de copolimerização de estireno e butadieno com um ou mais de outro monômero. O polímero formador de película pode ter um tamanho médio de partícula de 20nm a 500nm, preferivelmente, de 100nm a 400nm, mais preferivelmente, de 150nm a 300nm, e uma quantidade de carboxilação de

10 0,1%, em peso, a 10%, em peso, de preferência, de 0.5%, em peso, a 7%, em peso, mais preferivelmente, 1%, em peso, a 5%, em peso, pelo menos de um ácido mono e/ou di-carboxílico etilenicamente não saturado, sais dos mesmos, ou misturas dos mesmos, preferivelmente, ácido itacônico e/ou ácido malêico, com base no peso do polímero formador de película insolúvel

15 em água. Em aspectos da invenção, o estabilizador coloidal, como o álcool polivinílico modificado com alquila sozinho, ou em combinação com um PVOH não modificado, pode ser empregado em uma quantidade de pelo menos 1%, em peso, por exemplo, de 2%, em peso, a 20%, em peso, preferivelmente, de 5%, em peso, a 15%, em peso, com base no peso do

20 polímero formador de película insolúvel em água. Em modos de realização da invenção, a quantidade de PVOH modificado com alquila pode ser de pelo menos 5%, em peso, por exemplo, de 10%, em peso, a 70%, em peso, preferivelmente, de 40%, em peso, a 60%, em peso, com base no peso do estabilizador coloidal.

25 Em um aspecto da presente invenção, o pó de polímero redispersível pode ser produzido secando-se uma mistura aquosa do polímero formador de película insolúvel em água e o estabilizador coloidal compreendendo o PVOH modificado com alquila para obter o pó de polímero redispersível em água. Uma dispersão aquosa do polímero formador de

película insolúvel em água pode ser provida por polimerização, e o estabilizador coloidal pode ser misturado com a dispersão aquosa depois da polimerização, e, em seguida, a dispersão aquosa pode ser seca por pulverização para a obtenção do pó de polímero redispersível em água. O uso do PVOH modificado com alquila provê excelente redispersibilidade para polímeros de SB sem afetar adversamente a secagem por pulverização obtendo, ao mesmo tempo, excelente estabilidade em composições baseadas em cimento.

Em outro aspecto da presente invenção, uma fórmula de mistura seca, ou uma composição de cimento, como uma cola de azulejo baseada em cimento, pode ser produzida pela mistura de ingredientes de cimento com o pó de polímero redispersível em água feito de um látex de copolímero de SB para a obtenção de uma composição, como uma argamassa, que exiba excelente estabilidade com uma taxa inesperadamente mais baixa de acúmulo de viscosidade no processamento do látex e no uso, o que é vantajoso para a trabalhabilidade e espalhamento por espátula.

Descrição resumida dos desenhos

A presente invenção é ilustrada, adicionalmente, pelos desenhos anexos, onde:

A FIG. 1 é um gráfico que mostra a estabilidade de cimento como medida pela viscosidade de argamassa usando um pó de polímero redispersível (RDP) feito com um álcool polivinílico modificado com alquila, da presente invenção, comparada ao uso de pós de polímeros redispersíveis feitos com outros alcoóis polivinílicos.

A FIG. 2 é um gráfico que mostra a estabilidade de cimento como medido pela viscosidade de argamassa para RDPs em função dos níveis diferentes da substituição de alcoóis polivinílicos modificados com alquila para PVOH não modificado.

A FIG. 3 é um gráfico que mostra a estabilidade do cimento

como medido por sedimentação para RDPs de SB, da presente invenção, comparada à estabilidade de cimento de um RDP de controle e um RDP de VAE.

Descrição detalhada da invenção

5 A menos que indicado de outra maneira, todas as unidades de temperatura e de pressão são temperatura ambiente e pressão padrão (STP). Todas as faixas mencionadas são inclusivas e combináveis.

Todas as frases que compreendem parênteses denotam qualquer uma ou ambas, a matéria incluída entre os parênteses e a fora deles.
10 Por exemplo, a frase "(meta)acrilato" inclui, como alternativa, acrilato e metacrilato.

Como usado aqui, o termo "(meta)acrilato" significa acrilato, metacrilato e misturas dos mesmos, e o termo "(meta)acrílico" usado aqui significa acrílico, metacrílico e misturas dos mesmos.

15 Como usado aqui, salvo indicação em contrário, a frase "peso molecular" se refere a um número de peso molecular médio como medido de maneira convencional.

Como usado aqui, o termo "polímero" se refere, na alternativa, a um polímero feito de um ou mais monômeros diferentes, como
20 um copolímero, um terpolímero, um tetrapolímero, um pentapolímero etc., e pode ser qualquer um de um polímero aleatório, em bloco, de enxerto, sequencial ou em gradiente.

Como usado aqui, salvo indicação em contrário, é usada a temperatura de transição vítrea medida (Tg). Como usado aqui o termo "Tg
25 calculada" se refere à Tg de um polímero calculada usando-se a equação de Fox (T, G. Fox, Bull. Am: Physics Soc., Volume 1, Issue No. 3, página 123 (1956). Como usado aqui, o termo "Tg medida" significa uma Tg medida usando-se calorimetria diferencial de varredura ou DSC (taxa de aquecimento de 10°C por minuto, a Tg medida no ponto médio da inflexão.)

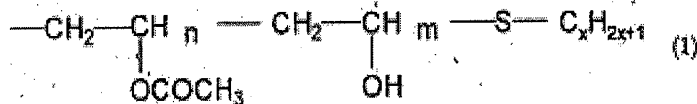
Como usado aqui, a frase "%, em peso" representa porcentagem em peso.

Como usado aqui, salvo indicação em contrário, a frase "tamanho médio de partícula", se refere ao diâmetro da partícula ou à maior
5 dimensão de uma partícula em uma distribuição de partículas de pó como determinada por dispersão de luz de laser, de modo que 50%, em peso, das partículas na distribuição sejam menores do que a partícula, e 50%, em peso, das partículas na distribuição sejam maiores do que a partícula. Para partículas iniciais da dispersão de látex, o tamanho médio de partícula foi
10 medido usando-se um Nanotrak NPA 150, um produto da Microtrac Inc (York; Pensilvânia) por procedimentos recomendados pelo fabricante, via dispersão dinâmica de luz. O deslocamento Doppler da luz dispersada das partículas submetidas ao movimento Browniano é comparado a um feixe de referência estabelecido pela reflexão de Fresnel do laser na interface guia de
15 onda/meio (detecção heteródina) para gerar um espectro de frequência, que é convertido, subsequentemente, a um histograma de diâmetros de partícula com a Equação de Stokes-Einstein. Foi registrado um tamanho de partícula de volume médio. Para partículas redispersadas, a distribuição de tamanho de partícula foi medida usando-se um analisador de tamanho de partícula
20 Coulter LS 230, um produto da Beckman Coulter (Brea, Califórnia) por procedimentos recomendados pelo fabricante através de dispersão de laser. A luz dispersa pelas partículas através de dispersão de laser e dispersão diferencial de intensidade de polarização é coletada em função de ângulo e, subsequentemente, convertida para uma distribuição de tamanho de partícula.

25 Os presentes inventores descobriram que para pós de polímeros redispersíveis de estireno-butadieno, o uso de um estabilizador coloidal compreendendo um álcool polivinílico modificado com uma cadeia de extremidade de alquila resulta em composições de cimento tendo estabilidade inesperadamente superior e uma taxa inesperadamente mais

baixa de acúmulo de viscosidade de argamassa, o que é vantajoso para a trabalhabilidade e espalhamento por espátula. Ele também resulta em excelente redispersibilidade sem afetar adversamente a secagem por pulverização.

- 5 O álcool polivinílico modificado tem uma corrente de extremidade de alquila, como um grupo alquila C6 a C20, preferivelmente, um grupo alquila C10 a C15 ligado à cadeia de álcool polivinílico (PVOH), de preferência, por um grupo do enxofre (S) como mostrado na fórmula geral (1):



- 10 onde x pode ser um inteiro de 6 a 20, preferivelmente, de 10 a 15, n e m podem ser os mesmos ou diferentes e cada um pode ser um inteiro de pelo menos 19, por exemplo, de 30 a 300, ou até 58, preferivelmente, de 38 a 47. Nos modos de realização da invenção, o álcool polivinílico modificado com alquila pode ter um número de peso molecular médio (Mn) de pelo menos
- 15 2.500, ou pelo menos 5.000, ou pelo menos 10.000, por exemplo, 15.000 a 50.000, de preferência, 20.000 a 30.000. O álcool polivinílico modificado pode ser um PVOH não iônico, que seja atáctico e saponificado a um alto grau, por exemplo, pelo menos 80% saponificado. Em modos de realização da invenção, o grupo de ligação que conecta a cadeia de alquila ao PVOH
- 20 pode ser um grupo de oxigênio (O) em vez de um grupo de enxofre. O grupo alquila pode ser uma cadeia linear ou um grupo alquila ramificado, mas é, preferivelmente, um grupo alquila de cadeia linear, como um grupo de dodecano.

- Um álcool polivinílico modificado com alquila disponível no
- 25 comércio, que pode ser, preferivelmente, empregado na presente invenção, é o Poval®MP-203, fabricado por Kuraray Co. Ltd., Tokyo, Japan. O Poval MP-203 pode ter um grau de hidrólise (mol%) de 86,5 a 89,5, uma viscosidade de

4,5 a 5,5mPa-s (solução aquosa de 4% a 20°C), e um grau da polimerização (DP) de 350. Acredita-se que o Poval MP-203 seja um PVOH atáctico modificado com o dodecanotiol em sua extremidade, e tendo um peso molecular (Mn) de, aproximadamente, 11.000.

5 Em modos de realização da invenção, o estabilizador coloidal pode incluir um álcool polivinílico modificado com alquila sozinho, ou em combinação com estabilizadores coloidais convencionais, como um PVOH não modificado. Um PVOH não modificado disponível no comércio que pode
1 ser, preferivelmente, empregado na presente invenção, é o MOWIOL 4-88,
10 que é um PVOH parcialmente hidrolisado (álcool polivinílico) na forma granulada, e está disponível da Kuraray Europe GmbH, Division PVA/PVB D-65926 Frankfurt - am - Main, Germany. O MOWIOL 4-88 tem uma viscosidade DIN 53015 de 4 ± 0.5 mPa-s (solução aquosa de 4% a 20°C), um grau de hidrólise (saponificação) de $87,7 \pm 1,0$ mol%, um valor de éster DIN
15 53401 de 140 ± 10 mg de KOH/g, um teor residual de acetil de $10,8 \pm 0,8\%$, de concentração, e um teor de cinzas máximo de 0,5% (calculado como Na₂O).

 O estabilizador coloidal, como o álcool polivinílico modificado com alquila sozinho, ou a em combinação com um PVOH não modificado, pode ser empregado em uma quantidade de pelo menos 1%, em
20 peso, por exemplo, de 2%, em peso, a 20%, em peso, preferivelmente, de 5%, em peso, a 15%, em peso, com base no peso do polímero formador de película insolúvel em água. Em modos de realização da invenção, a quantidade do PVOH modificado com alquila pode ser de pelo menos 5%, em peso, por exemplo, de 10%, em peso, a 70%, em peso, preferivelmente,
25 de 40%, em peso, a 60%, em peso, com base no peso do estabilizador coloidal, como o peso total do álcool polivinílico modificado com alquila e do PVOH não modificado.

 Os polímeros que podem ser empregados na presente invenção são polímeros formadores de película insolúveis em água, que são

carboxilatados. Os polímeros formadores de película insolúveis em água preferidos são um copolímero de estireno-butadieno ou um estireno e butadieno copolimerizados com outros monômeros com um baixo grau de carboxilação.

5 Os copolímeros formadores de película insolúveis em água podem ser preparados por polimerização em emulsão ou suspensão aquosa, preferivelmente polimerização em emulsão, da maneira convencional, empregando temperaturas de polimerização convencionais, por exemplo, de 40°C a 120°C, de preferência, 70°C ou mais, ou, preferivelmente, até 105°C,
10 e pressões, por exemplo, com as pressões de comonômero do dieno sendo 1,03MPa ou menos, preferivelmente, 0,69Mpa ou menos. A polimerização pode ser iniciada usando-se quantidades convencionais de um ou mais iniciadores solúveis em água convencionais, como persulfato de sódio ou óleo solúvel (monômero), como peróxido t-butílico ou hidroperóxido de
15 cumeno, ou uma combinação de iniciador redox, usando um agente redutor, como sulfitos e bissulfitos. Para controlar o peso molecular, podem ser usadas substâncias reguladoras convencionais ou agentes de transferência de cadeia, como mercaptanos, alcanois, e alfa-metilestireno dimérico durante a polimerização da maneira convencional em quantidades convencionais de
20 0,01 a 5.0%, em peso, ou, preferivelmente, até 3%, em peso, com base nos monômeros a serem polimerizados. O processo de polimerização ocorre, preferivelmente, da maneira conhecida na presença de quantidades convencionais de um ou mais colóides emulsificantes e/ou protetores convencionais, como, por exemplo, copolímeros solúveis em água tendo um
25 número de peso molecular médio de 2.000, ou maior. Os emulsificantes apropriados incluem emulsificantes aniônicos, catiônicos e não iônicos, por exemplo, surfactantes aniônicos como, alquila C₈ a C₁₈, ou sulfatos de éteres alquil-arílicos e seus sais, e surfactantes não iônicos, como, por exemplo; aquila ou alquil aril poliglicol éteres. Colóides protetores apropriados, em vez,

ou além de um ou mais surfactantes, podem incluir, por exemplo, alcoóis polivinílicos; polissacarídeos na forma solúvel em água, por exemplo, amidos e celulósicos; proteínas, como, por exemplo, caseína ou proteína de soja; sulfonatos de lignina; e copolímeros sintéticos como, por exemplo, ácido poli(meta)acrílico, e copolímeros de (meta)acrilatos com unidades de comonômero de carboxila funcional.

Um ou mais compostos básicos podem ser adicionados antes, durante, ou após a polimerização em uma quantidade de 0,4 mols, ou mais, preferivelmente, 0,5 a 2 mols, mais preferivelmente, 0,6 a 1,8 mols de grupos carboxílicos no copolímero. Alternativamente, o composto básico pode ser adicionado numa quantidade para ajustar o pH do produto de copolímero aquoso para 8,0, ou maior, ou 9,4, ou maior, ou, de preferência, pelo menos 10,5 e, preferivelmente, até 12,5. O composto básico pode ser um composto básico inorgânico, de preferência, um composto básico inorgânico forte como um hidróxido de metal alcalino, ou um hidróxido de metal terroso alcalino, como o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.

Os copolímeros compreendem o produto de copolimerização de 20 a 79,9%, preferivelmente, 30% ou mais, por exemplo, de 50% a 70%, em peso, de um ou mais comonômeros aromáticos de vinil a), até 79,9 %, preferivelmente, 60%, ou o menos, por exemplo, 25% a 49%, em peso, de um ou mais 1,3 dieno comonômero b), de 0,01 a 15%, preferivelmente, 0,5% a 10% ou, mais preferivelmente, 1% a 5%, em peso, de comonômero c), e de 0 a 40%, preferivelmente, 0 a 20% ou, mais preferivelmente, 10% ou menos, em peso, de comonômero d), com base no peso total dos monômeros usados para fazer o copolímero.

Os comonômeros e suas proporções em peso são escolhidos para fazer um copolímero tendo uma temperatura de transição vítrea (Tg) de -60°C e maior, de preferência, -20°C, ou maior, ou, mais preferivelmente, -10°C e maior, ou até, ou menos do que, 80°C, preferivelmente, até, ou menos

do que, 35°C ou, mais preferivelmente, até, ou menos do que 25°C. Se a Tg for demasiado elevada para o uso em composições de cimento, as propriedades de uso final sofrem, como a flexibilidade, especialmente em temperaturas frias, e ligação de fissuras. A Tg dos copolímeros pode ser
5 determinada de maneira conhecida por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Nos usos como um aglutinante sacrificial no processamento cerâmico, a Tg utilizável do RDP de SB pode ser tão elevada quanto 110°C, preferivelmente, 60°C.

Comonômeros apropriados a) incluem, por exemplo, estireno,
10 alfa-metilestireno, aquil-estirenos C₁-C₄; como o-viniltolueno e terc-butilestireno. O estireno é preferido. Comonômeros apropriados b) incluem, por exemplo, 1,3 butadieno e isopreno, 1,3 butadieno sendo preferido. Comonômeros apropriados c) incluem, por exemplo, ácidos monocarboxílicos etilenicamente não saturados, e/ou ácidos di-carboxílicos, seus
15 anídridos, e seus sais, e misturas dos mesmos; particularmente ácido itacônico e/ou ácido maleico e/ou ácido fumárico para melhorar a dispersibilidade do pó de polímero redispersível.

Comonômeros opcionais apropriados d) incluem, por exemplo, aquil ésteres de ácido (meta)acrílico, como, por exemplo,
20 metacrilato metílico, carboxamidas e carbonitrilas etilenicamente não saturadas, como, por exemplo, metacrilonitrila; diésteres de ácido fumárico ou de ácido maleico; hydroxiaquil metacrilato; monômeros de ácido sulfúrico, monômeros de ácido fosforoso, comonômeros de ligação cruzada; como, por exemplo, divinilbenzeno ou divinil adipatos; comonômeros pós
25 ligação cruzada, como o ácido acrilamidaglicólico, (AGA), alil metacrilatos ou alil N-metilol carbamatos; comonômeros de epóxi funcional, como (meta)acrilatos glicidílicos; e comonômeros de silício funcional, como o aquioxysilano contendo (meta)acrilatos ou monômeros de vinil.

Para aumentar a redispersibilidade do pó obtido por secagem,

um composto básico, como descrito acima, pode ser adicionado antes de secar substancialmente a dispersão aquosa de copolímero.

Em um modo de realização preferido, para se obter boas redispersibilidades em água e bom controle de odor, 75% ou mais, preferivelmente, 85% ou mais, ou, mais preferivelmente, 95 % ou mais do número total de grupos de carboxila no copolímero ficam localizados na superfície das partículas de látex de copolímero, nas partículas de pó. Nestes copolímeros, 75% ou mais, de preferência, 85% ou mais, ou, mais preferivelmente, 90%, ou mais, ou ainda mais preferivelmente, 95%, ou mais, dos grupos de carboxila superficiais estão presentes em sua forma de sal nas partículas de látex de copolímero no pó.

Uma porcentagem elevada dos grupos carboxílicos localizados na superfície das partículas do copolímero obtidas por secagem pode ser obtida pelo uso único de ácido(s) dicarboxílico(s) etilenicamente não saturado(s) como comômero c), por alimentação de monômero estagiado, como a adição de comômero c) em um estágio avançado das polymerizações, ou conduzindo a polymerização em um pH de 3 a 9, preferivelmente, 4 a 8, ou, de preferência, 6, ou maior.

A porcentagem dos grupos carboxílicos localizados na superfície das partículas de polímero no pó obtido por secagem abrange todos os grupos carboxílicos localizados na superfície das partículas de copolímero, aqueles localizados na fase líquida em copolímeros de solução aquosa ácida de peso molecular baixo ou como ácidos carboxílicos livres ou seus sais, por exemplo, ácido cítrico. Pela secagem da dispersão aquosa de copolímero, os grupos carboxílicos localizados nos copolímeros de solução de fase líquida se depositam na superfície das partículas de copolímero.

A soma da quantidade molar de grupos carboxílicos localizados na superfície das partículas de copolímero e a quantidade molar de grupos carboxílicos na fase líquida da dispersão aquosa são

separadamente mensuráveis da maneira convencional.

Em modos de realização da invenção, o polímero formador de película insolúvel em água tem uma quantidade de carboxilação, como descrito acima para o comonômero c), como, por exemplo, de 0,1%, em peso, a 15%, em peso, de preferência, de 0,5%, em peso, a 10%, em peso, mais preferivelmente, de 1%, em peso, a: 5%, em peso, de ácido itacônico com base no peso total de comonômero, ou no peso do polímero formador de película insolúvel em água.

De acordo com a presente invenção, o polímero formador de película insolúvel em água na dispersão aquosa ou no látex a ser seco por pulverização pode ter um tamanho médio de partícula de 20nm a 500nm, de preferência, de 100nm a 400nm, mais preferivelmente, de 150nm a 300nm.

As dispersões aquosas ou o látex, que se referem genericamente a uma dispersão ou emulsão estável de micropartículas de polímero em um meio aquoso, obtidas na presente invenção, podem geralmente ter um teor de sólidos de 30 a 75%, em peso, por exemplo, entre 35% e 65%, em peso, preferivelmente, de 40 a 60%, em peso.

Os pós de polímeros redispersíveis em água da presente invenção incluem uma mistura co-seca de um polímero formador de película insolúvel em água e um estabilizador coloidal, onde o polímero formador de película compreende um copolímero de estireno-butadieno ou o produto de copolimerização de estireno, butadieno e um ou mais de outro monômero, e o estabilizador coloidal compreende um álcool polivinílico modificado tendo uma extremidade de alquila para a estabilização coloidal e a redispersibilidade. O uso do álcool polivinílico modificado com uma cadeia de extremidade de alquila também resulta em composições de cimento tendo estabilidade inesperadamente superior e uma taxa de acúmulo da viscosidade de argamassa inesperadamente mais baixa.

De acordo com o método de fazer o pó de polímero

redispersível da presente invenção, um pó de polímero redispersível em água pode ser produzido pela secagem de uma mistura aquosa de polímero formador de película insolúvel em água e um estabilizador coloidal compreendendo um álcool polivinílico modificado tendo uma cadeia de

5 extremidade de alquila para obter um pó de polímero redispersível em água. A mistura aquosa a ser seca por pulverização pode ser preparada misturando-se, ou mesclando-se uma dispersão do polímero com o álcool polivinílico modificado e um álcool polivinílico não modificado, em conjunto, ou sequencialmente. Por exemplo, em modos de realização da

10 invenção, antes da secagem por pulverização, um PVOH não modificado pode ser misturado com uma dispersão do polímero e agitado para obter uma mistura homogênea, seguido pela adição do PVOH modificado à mistura com agitação continuada para se obter uma mistura homogênea. Em outros modos de realização, o PVOH não modificado e o PVOH modificado podem

15 ser pré-mesclados ou adicionados separadamente à dispersão de látex e, em seguida, todos os componentes podem ser misturados para se obter uma mistura homogênea. Em modos de realização preferidos, uma dispersão aquosa do polímero formador de película insolúvel em água obtido pela polimerização é misturada com cada componente do estabilizador coloidal,

20 separadamente, para se obter uma dispersão aquosa substancialmente homogênea que é, então, seca por pulverização para se obter o pó de polímero redispersível em água. Em um exemplo, a viscosidade da alimentação para a secagem por pulverização pode ser ajustada através do teor de sólidos de modo que um valor menor do que 1.000mPas (viscosidade

25 Brookfield a 20 revoluções e 23°C), preferivelmente, menor do que 250mPas seja obtida. O teor de sólidos da dispersão a ser seca por pulverização pode, geralmente, ser 25% a 65%, em peso, por exemplo, 35%, em peso, a 55%, em peso, preferivelmente, 40% a 50%, em peso, com base no peso total da dispersão. Para preparar os pós de polímeros redispersíveis em água, as

dispersões aquosas são secas, preferivelmente por secagem por pulverização. A secagem por pulverização pode ser executada em instalações de secagem por pulverização normais, com a atomização sendo executada por meio de bocais de fluido único, de dois fluidos ou

5 multfluidos, ou um atomizador de disco giratório. Geralmente, ar, nitrogênio ou ar enriquecido com nitrogênio pode ser empregado como o gás de secagem, a temperatura da entrada do gás de secagem geralmente excedendo 200°C, de preferência de 110°C a 180°C, mais preferivelmente, de 130°C a 170°C. A temperatura de saída pode ficar, geralmente, entre

10 45°C a 120°C, preferivelmente, 60°C a 90°C, dependendo da instalação, da Tg da composição polimérica, e do grau desejado de secagem.

Além do estabilizador coloidal, aditivos opcionais convencionais, em quantidades convencionais, podem ser adicionados antes de secar a dispersão aquosa, como um agente antiespumante em uma

15 quantidade de até 1,5%, em peso, do antiespumante, com base no peso das partículas de polímero. Outros aditivos que podem ser empregados, em quantidades convencionais, incluem uns ou mais sais, como CaCl_2 , e MgCl_2 , emulsificantes ou surfactantes, monossacarídeos, dissacarídeos, e agentes antiformadores de revestimento (agentes antibloqueio) como caulim,

20 carbonatos ou silicatos de cálcio. A quantidade do agente antiaformador de revestimento, ou de outros carregadores inorgânicos pode ser de até 40%, em peso, com base no peso do pó de polímero redispersível em água (RDP). Em modos de realização da invenção, superfluidificantes convencionais podem ser empregados em uma quantidade de pelo menos 0,01%, em peso,

25 preferivelmente, 5%, em peso a 25%, em peso, com base no peso do pó de polímero redispersível em água (RDP).

O tamanho X50 da distribuição de tamanho de partícula do pó de polímero redispersível depende das condições de secagem e do equipamento de secagem. X50 representa o diâmetro médio em

micrômetros, o que significa que 50%, em peso, das partículas são menores do que este diâmetro. O pó de polímero redispersível em água produzido tem, de preferência, um diâmetro de tamanho de partícula X50 de 5 a 100 micrômetros, mais preferivelmente, 20 a 100 micrômetros, ainda mais preferencialmente, 50 a 80 micrômetros. A distribuição de tamanho da partícula do pó pode ser medida por difração de laser usando um analisador de tamanho de partícula "Sympatec Helos" em uma faixa de medição de 1,8 - 350 μ m e dispersando o pó por ar comprimido.

O peso das partículas de polímero no pó, por exemplo, o peso do copolímero carboxilado de comonômero aromático de vinil e do comonômero de 1.3 dieno descritos aqui no pó, pode, de preferência, ser de 40%, em peso, a 95%, em peso, mais preferivelmente, 65%, por peso, a 85%, em peso, do peso total do pó de polímero redispersível em água.

As composições do pó de polímero redispersível em água da presente invenção têm uma variedade de usos. Em modos de realização da invenção, as composições de pó de polímero redispersível de estireno-butadieno carboxilatadas da presente invenção podem ser empregadas em mesclagens com um ou mais pós de polímeros redispersíveis acrílicos (RDPs), RDPs de VAE, RDPs de VAE/VeoVA, RDPs com bases em epóxi, RDPs de poliuretano, RDPs com bases em dispersão de poliolefina, e misturas dos mesmos. Os pós da presente invenção podem ser empregados como aditivos funcionais em uma ampla variedade de composições, como materiais de construção, composições de higiene pessoal, composições farmacêuticas, e composições agrícolas, em aplicações ou ambientes com alta concentração de sal, como cimentação de poço de óleo, perfuração e cimentação de óleo e gás em mar aberto, e em água dura. Usos adicionais dos pós estão em aplicações de gerenciamento de rejeitos, como composições para coberturas sintéticas para pilhas de material volumoso, como rejeito, contenção de lama de carvão, solo, controle de erosão do solo,

que minimizam a infiltração de água, fuga de poeira incômoda, odor, e afinidades com pássaros. Os pós podem ser usados em coberturas alternativas de aterros sanitários pulverizáveis, que usam materiais recicláveis baratos amplamente disponíveis e ambientalmente favoráveis, têm boa aderência aos rejeitos plásticos e de vidro, e podem se formar/endurecer em curto tempo, e em misturas para aumentar a adesão. Os pós também podem ser empregados na produção de espumas, como espumas de poliuretano.

Em modos de realização preferidos, o pó de polímero redispersível em água pode ser usado como um aditivo em uma composição de ajuste que possa incluir, adicionalmente, uma pasta hidráulica inorgânica. Exemplos de aglutinantes inorgânicos incluem cimentos, como o cimento Portland, cimento de alumina, cimento pozolânico, cimento de escória, cimento de magnésia e cimento de fosfato; gesso hemi-hidratado e vidro solúvel. Usos ilustrativos da composição de polímero, de acordo com a presente invenção, estão em colas de azulejo, colas de construção, acabamentos, argamassas de rejuntamento, estuques, composições espalhadas com espátula, composições de carregamento, como composições de carregamento de assoalho (por exemplo, compostos auto-niveladores de assoalho), compostos de rejuntamento de reparo de concreto, de argamassas de rejuntamento, de rejuntamento de fita, concreto, aplicações de membrana de impermeabilização de água, aplicações de membrana de isolamento de fissura, e aditivos para o processamento cerâmico. Em particular, o uso do pó de polímero redispersível em água aqui descrito em uma composição de ajuste, por exemplo, em colas de azulejo baseadas em cimento ou em sistemas compostos de isolamento termal externo, resulta em composições com força de adesão inicial alta, força da adesão alta após imersão em água (resistência à água), e força de adesão alta após permitir "estadia aberta" antes da aplicação final da composição de ajuste hidratada. Em modos de

realização da invenção, o pó de polímero redispersível em água pode ser empregado como um aglutinante para modelagem com argila líquida, de, por exemplo, matérias primas, como sílica, alumina, óxidos de metais alcalinos, e óxidos de metais alcalinos terrosos.

5 Um uso preferido do pó de polímero redispersível em água está nas composições cimentícias ou hidráulicas ou em outras composições que apresentem um pH elevado, por exemplo, um pH de pelo menos 11, por exemplo, de 11,5 a 13,5. Os pós de polímeros redispersíveis da presente invenção podem ser empregados em colas de azulejo, como colas de azulejo
10 baseadas em cimento. Colas de azulejo baseadas em cimento podem compreender, geralmente, de 5 a 50 partes, por peso, de cimento, preferivelmente cimento Portland, como pasta hidráulica; 40 a 70 partes, por peso, de areia de quartzo, preferivelmente tendo um tamanho de partícula de 0,1mm a 0,5mm, como o carregamento principal, e 0,1% a 10%, em peso, preferivelmente, 1% a 6%, em peso (com base no peso seco da cola de
15 azulejo) da composição de pó de polímero redispersível, de acordo com a presente invenção. Componentes opcionais adicionais incluem um ou mais éteres de celulose (de preferência em uma quantidade total de 0,05% a 1%, em peso, mais preferivelmente, de 0,2% a 0,5%, em peso, com base no peso
20 seco da cola de azulejo) para controlar a reologia, retenção de água, resistência ao deslizamento e trabalhabilidade melhorada; pó de quartzo ou de calcário tendo um tamanho de partícula de 30 μ m a 60 μ m como co-carregador para melhorar a consistência e a trabalhabilidade; e fibras de celulose ou minerais para melhorar a resistência ao deslizamento.

25 Outro uso dos pós de polímeros redispersíveis em água está nos compostos de auto-nivelamento de assoalho SLFC. Os pós podem ser adicionados para melhorar a adesão ao substrato, a flexibilidade; a resistência à abrasão e as propriedades de envelhecimento. O SLFC pode, de modo geral, incluir os mesmos componentes nas mesmas quantidades que as

empregadas nos CBTAs. Um retardador ou retardante, como o citrato trisódico (TriNa-Citrato), como o Censperse PC13, disponibilizado por Newchem AG, Pfaffikon, Switzerland, pode ser empregado nas quantidades convencionais geralmente empregadas em SLFC. O SLFC também pode
5 incluir sulfato de cálcio (gipsita), um acelerador, como carbonato de lítio, e um liquefator, dispersante, ou superfluidificante, como um dispersante de copolímero solúvel em água, como o MELFLUX 2651F, com base em tecnologia de policarboxilato modificado e produzido por BASF Construction Polymers, Kennesaw GA, em quantidades convencionais. Em
10 outros modos de realização, o pó de polímero redispersível em água pode ser usado em sistemas de isolamento termal externos ETICS, particularmente como um adesivo sobre a camada de placa termalmente isolante para reduzir a absorção de água e para melhorar a resistência ao impacto do sistema de isolamento termal externo.

15 Além disso, o pó de polímero redispersível em água, de acordo com a presente invenção, pode ser usado em produtos de papel, produtos de papelão, reforço de tapete, pinturas ou revestimentos, ou em aglutinantes para madeira, coberturas ou composições de impregnação de papel ou têxteis, de preferência, na ausência de uma quantidade substancial
20 de um agente de aglutinação hidráulico inorgânico, mais preferivelmente, na ausência de qualquer quantidade de um agente de aglutinação hidráulico inorgânico. Por exemplo, o pó de polímero redispersível em água pode ser usado como o único aglutinante em composições do revestimento e adesivos.

Os exemplos seguintes são providos apenas para finalidades
25 ilustrativas e não são pretendidos para limitar o escopo das reivindicações seguintes. Salvo indicação em contrário, todas as partes e porcentagens são por peso, todas as temperaturas são em °C, e todas as pressões estão em Pascal salvo indicação em contrário.

EXEMPLO 1

Um pó de polímero foi produzido pela mistura de: a) um látex de estireno-butadieno (SB) carboxilado formando película insolúvel em água que tem um teor de comonômero de 62 partes de estireno, 35 partes de butadieno, e 3 partes de ácido itacônico (uma carboxilação de 3%, em peso, de ácido itacônico, com base no peso total de comonômero), com um tamanho de partícula de 155nm, uma Tg menor do que 25°C, e um pH ajustado para 11 com hidróxido de sódio, b) 5%, em peso, de MOWIOL 4-88, com base no peso do polímero de látex, e c) 5%, em peso, de Poval®MP-203, com base no peso do polímero de látex. O MOWIOL 4-88 é um PVOH não modificado. É um PVOH parcialmente hidrolisado (álcool polivinílico) na forma granulada, e disponibilizado por Kuraray Europe GmbH, Division PVA/PVB D-65926 Frankfurt - am - Main Germany. O MOWIOL 4-88 tem uma viscosidade DIN 53015 de $4 \pm 0,5$ mPa-s (solução aquosa de 4% a 20°C), um grau de hidrólise (saponificação) de $87,7 \pm 1,0$ mol%, um valor de éster DIN 53401 de 140 ± 10 mg de KOH/g, um teor de acetil residual de $10,8 \pm 0,8$ de concentração, e um teor máximo de cinza de 0,5% (calculado como Na₂O). Poval®MP-203 é um PVOH modificado tendo uma cadeia de extremidade de alquila. Poval®PMP-203 é fabricado por Kuraray Co. Ltd., Tokyo, Japan, e pode ter um grau de hidrólise (mol%) de 86,5 a 89,5, uma viscosidade de 4,5 a 5,5 mPa-s (solução aquosa de 4% a 20°C), e um grau de polimerização (DP) de 350. Acredita-se que Poval®MP-203 é um PVOH atáctico modificado com dodecanotiol em sua extremidade, e tem um peso molecular (Mn) de, aproximadamente, 11.000. A mistura é preparada misturando-se o PVOH não modificado, Mowiol 4-88, com a dispersão de látex, agitando para obter uma mistura homogênea, e, a seguir, adicionando-se o PVOH modificado, o Poval®MP-203, e, então, agitando-se para obter uma mistura substancialmente homogênea. A mistura tem um teor total de sólidos de 40%, em peso, com base no peso total da mistura.

Esta mistura foi bombeada para um atomizador de bocal de

dois fluidos equipado sobre um secador de pulverização móvel NIRO. A pressão de ar no bocal era de 80kg/h de fluxo de ar, e a evaporação de água era 1kg/h. A secagem por pulverização foi conduzida em ambiente de ar com uma temperatura de entrada fixada em 130°C e temperatura-alvo de saída de 50°C $\pm$ 1°C ajustando-se a velocidade de alimentação da mistura. Simultaneamente, pó de caulim (KaMin HG 90) foi adicionado à câmara para a secagem por pulverização como um agente antiformador de revestimento, com a quantidade sendo controlada para ser 13%, em peso, dos pós secos.

O pó de polímero redispersível obtido pela secagem por pulverização teve um tamanho de partícula médio entre 15 a 20 μ m. O teor de umidade residual (rm) do pó foi de 1,33%, em peso, do pó. O pó seco por pulverização é prontamente dispersível em água. A redispersibilidade do pó foi caracterizada por dois métodos diferentes: sedimentação e tamanho de partícula da redispersão.

1 Sedimentação de partículas da redispersão diluída:

Partículas grandes e não-redispersadas se depositam e formam um sedimento, quanto menos sedimento é formado, melhor é a redispersibilidade. Este método é, geralmente, o método favorecido na rotina diária, e produz bons resultados repetitivos. Neste método, uma mistura de 1:1 de água e pó é agitada intensivamente por 30 minutos. Em seguida, 5g da redispersão final são misturadas com 45g de água e carregadas em um tubo de vidro graduado tendo um diâmetro de 1cm. A sedimentação, ou a espessura da camada de sedimento que foi formada foi medida (mm) após 24 horas e foram encontrados 3mm.

2. Distribuição de tamanho de partícula da redispersão

Neste método, a distribuição de tamanho de partícula do pó é medida por difração de laser usando-se um analisador de tamanho de partícula "Sympatec Helos" em uma faixa de medição de 1,8 a 350 μ m, e

dispersando o pó em uma água contendo a célula de medição, usando um tratamento por ultrassom de 100s. O tamanho de partícula X50 da redispersão, na faixa de medição de 1,8 a 350 μ m, foi encontrado como sendo de 2,78 μ m.

5 EXEMPLO 2

Um pó de polímero redispersível foi produzido como no Exemplo 1 salvo que, no exemplo 2, foram usados: a) 7%, em peso do álcool polivinílico não modificado MOWIOL 4-88, com base no peso do polímero de látex, e b) 3%, em peso, do álcool polivinílico modificado com alquila Poval®MP-203, com base no peso do polímero de látex. O teor de umidade residual (rm) do pó foi de 1,10%, por peso, do pó. A redispersibilidade do pó, como caracterizada por sedimentação após 24h, foi 2mm. O tamanho de partícula X50 da redispersão na faixa de medição de 1,8 a 350 μ m foi 2,58 μ m.

EXEMPLO 3

Um pó de polímero redispersível foi produzido como no Exemplo 1 salvo que, no exemplo 3: a) 9%, em peso do álcool polivinílico não modificado, MOWIOL 4-88, com base no peso do polímero de látex, e b) 1%, em peso, do álcool polivinílico modificado com alquila, Poval®MP-203, com base o peso do polímero de látex. O teor de umidade residual (rm) do pó foi 1,02%, por peso, do pó. A redispersibilidade do pó, como caracterizada por sedimentação após 24h, foi 3mm. O tamanho de partícula X50 da redispersão na faixa de medição de 1,8 a 350 μ m foi 2,78 μ m.

EXEMPLO 4

Um pó de polímero redispersível foi produzido como no Exemplo 1 salvo que, no Exemplo 4: a mistura foi preparada misturando-se o PVOH não modificado, MOWIOL 4-88, com o PVOH modificado com alquila, Poval®MP-203, e, em seguida, agitando-se para se obter uma mistura pré-mesclada substancialmente homogênea e, então, misturando a mistura pré-mesclada com a dispersão de látex e agitando para obter uma mistura

homogênea. O teor de umidade residual (rm) do pó foi 1,10%, por peso, do pó. A redispersibilidade do pó, como caracterizada por sedimentação após 24h, foi 2mm. O tamanho de partícula X50 da redispersão na faixa de medição de 1,8 a 350 μ m foi 3,89 μ m.

5 EXEMPLO COMPARATIVO A

Um pó de polímero redispersível foi produzido como no Exemplo 1 salvo que, no Exemplo Comparativo A: a) 10%, em peso do álcool polivinílico não modificado, MOWIOL 4-88, com base no peso do polímero de látex foi usado, e b) nenhum álcool polivinílico modificado com alquila, Poval®MP-203, foi usado. O teor de umidade residual (rm) do pó foi 1,20%, por peso, do pó. A redispersibilidade do pó, como caracterizada por sedimentação após 24h, foi 4mm. O tamanho de partícula X50 da redispersão na faixa de medição de 1,8 a 350 μ m foi 2,61 μ m.

EXEMPLO COMPARATIVO B

15 Um pó de polímero redispersível foi produzido como no Exemplo 1 salvo que, no Exemplo Comparativo B, os 5%, em peso, do álcool polivinílico modificado com alquila, Poval®MP-203, foram substituídos por um PVOH modificado com grupos carboxílicos, KL-506, em uma quantidade de 5%, em peso, com base no peso do polímero de látex. KL-506 é fabricado por Kuraray Co. Ltd., Tokyo, Japan e pode ter um grau de hidrólise (mol%)
20 de 74 a 80%, e uma viscosidade de 5,2 a 6,2mPa-s (solução aquosa de 4% a 20°C) e um grau de polimerização (DP) de 620. O teor de umidade residual (rm) do pó foi 1,24%, por peso, do pó. A redispersibilidade do pó, como caracterizada por sedimentação após 24h, foi 5mm. O tamanho de partícula
25 X50 da redispersão na faixa de medição de 1,8 a 350 μ m foi 3,29 μ m.

EXEMPLO COMPARATIVO C

Um pó de polímero redispersível foi produzido como no Exemplo 1 salvo que, no Exemplo Comparativo C, os 5%, em peso, do álcool polivinílico modificado com alquila, Poval®MP-203, foram substituídos por

um PVOH modificado com grupos de etileno, RS-3110, em uma quantidade de 5%, em peso, com base no peso do polímero de látex. RS-3110 é fabricado por Kuraray Co. Ltd., Tokyo, Japan e pode ter um grau de hidrólise (mol%) de 97,5 a 99%, e uma viscosidade de 11 a 15mPa-s (solução aquosa de 4% a 20°C). O teor de umidade residual (rm) do pó foi 0,94% por peso do pó. A redispersibilidade do pó, como caracterizada por sedimentação após 24h, foi 4mm. O tamanho de partícula X50 da redispersão na faixa de medição de 1,8 a 350µm foi 2,96µm.

EXEMPLO COMPARATIVO D

Um pó de polímero redispersível foi produzido como no Exemplo 1 salvo que, no Exemplo Comparativo D, os 5%, em peso, do álcool polivinílico modificado com alquila, Poval®MP-203, foram substituídos por um PVOH modificado com grupos de silanol, R-2105, em uma quantidade de 5%, em peso, com base no peso do polímero de látex. R-2105 é fabricado por Kuraray Co. Ltd., Tokyo, Japan e pode ter um grau de hidrólise (mol%) de 98 a 99%, e uma viscosidade de 4,5 a 6mPa-s (solução aquosa de 4% a 20°C). O teor de umidade residual (rm) do pó foi 1,23%, por peso, do pó. A redispersibilidade do pó, como caracterizada por sedimentação após 24h, foi 5,5mm. O tamanho de partícula X50 da redispersão na faixa de medição de 1,8 a 350µm foi 3,15µm.

EXEMPLO COMPARATIVO E

Um pó de polímero redispersível disponibilizado comercialmente, DLP 2000, que é um copolímero de vinilacetato-etileno (RDP de VAE) tendo uma Tg de 17°C, um teor de cinza de 10%, em peso, e estabilizado coloidalmente com 10%, em peso, de PVOH não modificado, MOWIOL 4-88, com base no peso do polímero de látex, foi usado como um exemplo comparativo de um RDP que não fosse um RDP de SB carboxilado e que não continha nenhum PVOH modificado. O DLP 2000 é produzido por Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

EXEMPLO 5

Os componentes e suas quantidades relativas (% em peso, ou partes por peso, pbw) que podem ser usados para a preparação de composições de argamassas baseadas em cimento usando as composições de pó redispersível dos Exemplos 1, 2, 3, e 4, e Exemplos Comparativos A, B, C, D, e E são mostrados na Tabela 1, abaixo. As diferentes composições de argamassas baseadas em cimento podem ser preparadas por mesclagem a seco dos componentes sólidos indicados na Tabela 1, e, em seguida, adicionando-se água. O cimento e o pó de polímero redispersível foram colocados em um vidro de laboratório de 150ml e, misturados com uma espátula por meio minuto. Em seguida água foi adicionada e agitada com a espátula por 3 minutos. Depois disto, a consistência da argamassa foi medida. A temperatura durante a mistura e a medição era 21°C.

TABELA 1: Fórmulas de argamassa baseada em cimento

Ingrediente bruto	Fórmula, %, em peso
Cimento Portland tipo 1 42,5	95
Pó de polímero redispersível (RDP) para cada Exemplo ou exemplo comparativo	5
Mistura seca total, %, em peso	100
Água	37

Várias propriedades dos pós de polímeros redispersíveis, sua redispersibilidade descrita acima (24h de sedimentação e tamanho de partícula X50), e a estabilidade de cimento das composições de argamassas baseadas em cimento em função do tipo e da quantidade de PVOH empregado como um estabilizador coloidal no RDPs são mostradas na Tabela 2.

Estabilidade de cimento de RDP por Viscosidade de Argamassa: A viscosidade Brookfield da argamassa ou da mistura de 95 partes, por peso, de cimento, 5 partes, por peso, do pó de polímero redispersível de estireno-butadieno (SB) e 37 partes, por peso, de água foi medida usando-se um viscosímetro Brookfield Model DV II com um Helipath Stand Model D sob as condições de 5rpm, fuso F, e 21°C, usando-se, aproximadamente, 25 pontos de medição por amostra (medição dupla). As

leituras de viscosidade foram em mPas e convertidas para Pas. Neste método, as partículas instáveis de polímero têm maior aglomeração, o que resulta em maior viscosidade. Desse modo, quanto menor a viscosidade medida, melhor a estabilidade das partículas de polímero.

5 Estabilidade de cimento de RDP por sedimentação de
argamassa: A argamassa foi dispersa em água em uma relação de peso de
10:90, seguida por sedimentação, para caracterizar a estabilidade de cimento
dos pós de polímeros redispersíveis. Neste método, partículas de polímero
instáveis provocam aglomeração e as partículas de polímero finamente
10 dispersas desaparecem resultando em uma sedimentação completa que se
correlaciona a uma estabilização pobre das partículas de polímero. A
sedimentação pode ser seguida por métodos diferentes, como: 1) medição de
turbidez, 2) visual por fotos, e 3) medição da espessura da camada de
sedimento de polímero. Para os presentes exemplos, a sedimentação foi
15 caracterizada pela medição da turbidez da mistura cimento/polímero-água
seguindo a transmissão de luz após um tempo definido usando-se um
dispositivo de medição de transmissão de luz, um espectrofotômetro Spekol
11 (comprimento de onda de 546nm), calibrado de modo que 100% da
transmissão sejam a de água limpa, e 0% de não transmissibilidade. Para as
20 medições de transmissão, 5g da mistura cimento/pó/água, como usada na
medição de consistência, foram misturadas com 45g de água em um vidro de
laboratório e agitadas com uma espátula por 1 minuto. Após 2 horas, e,
novamente, após 24 horas, uma cubeta de 1cm foi carregada com a fase
aquosa superior do vidro de trabalho. A transmissão da cubeta com a fase
25 aquosa foi medida com o espectrofotômetro Spekol 11 (Carl Zeiss Jena) em
um comprimento de onda de luz de 546nm. Como um controle, a
sedimentação de uma argamassa preparada apenas com cimento e água e
sem nenhum pó de polímero redispersível foi medida e encontrada como
sendo 100% após 2 horas e 100% após 24 horas.

Densidade úmida: Para medir a densidade úmida da argamassa, um cilindro de plástico de 50cm^3 foi carregado completamente com a mistura de argamassa (cimento, pó e água) e o peso (g líquido) foi determinado.



TABELA 2: Redispersibilidade e estabilidade de cimento para pós de polímeros redispersíveis

Exemplo	Látex	PVOH não modificado Mowiol 4-88	PVHO modificado		RM	Redispersibilidade RDP		Densidade úmida da argamassa	Estabilidade de cimento do RDP		
			Tipo	%, em peso		%, em peso	24h (mm)		X50 Redispersão (µm)	Consistência (Viscosidade) Pas	Sedimentação
		%, em peso							2h %	24h %	
Ex. 1	SB	5	Extremidade Alquila MP 203	5	1,33	3	2,78	1,71	312	-	
Ex. 2	SB	7	Extremidade Alquila MP 203	3	1,10	2	2,58	1,74	373	0,5 23	
Ex. 3	SB	9	Extremidade Alquila MP 203	1	1,02	3	2,78	1,68	422	1,3 58	
Ex. 4	SB	5	Extremidade Alquila MP 203	5	1,1	2	3,89	1,74	358	0,2 0,5	
Comp A	SB	10	-----	---	1,20	4	2,61	1,75	585	29 87	
Comp B	SB	5	Carboxílico KL-506	5	1,24	5	3,29	1,70	533	- -	
Comp C	SB	5	Etileno RS3110	5	0,94	4	2,96	1,52	599	- -	
Comp D	SB	5	Silanol R-2105	5	1,23	5,5	3,15	1,71	625	- -	
Comp E	VAE	10	-----	---	-	-	-	-	-	0,6 0,6	

Como mostrado na Tabela 2, as redispersibilidades dos RDPs de SB feitos com o PVOH modificado com alquila, como nos Exemplos 1, 2, 3, e 4 foram melhores do que as redispersibilidades dos RDPs de SB feitos sem o PVOH modificado com alquila, como nos Exemplos Comparativos A, B, C, e D, como medido usando-se os testes de sedimentação de 24 horas. A redispersibilidade, como medida pelo teste de redispersão menos consistente X50 foi, de modo geral, comparável para os Exemplos 1, 2, e 3 e Exemplo Comparativo A, e foi geralmente melhor para os exemplos 1, 2, e 3 em comparação aos Exemplos Comparativos B, C, e D. Embora a redispersibilidade para o Exemplo 4, como medida pelo teste de redispersão X50, não fosse tão boa quanto para os outros Exemplos, ela ainda foi bastante aceitável.

A estabilidade de cimento como medida pela viscosidade da argamassa, e a densidade úmida foram plotadas, para o Exemplo 1 e Exemplos Comparativo A, B, C, e D, na FIG. 1. Como mostrado na Tabela 2 e na Fig. 1, a RDP de SB do Exemplo 1 contendo 5%, em peso, de PVOH modificado com alquila, MP-203, em combinação com 5%, em peso, de um PVOH não modificado, Mowiol 4-88, resultou em uma viscosidade inesperadamente mais baixa e maior estabilidade da argamassa do cimento/pó de polímero de SB, em comparação ao uso de 10%, em peso, de um PVOH não modificado sozinho (Exemplo Comparativo A), ou em combinação com a mesma quantidade de substituição de um PVOH modificado diferente (Exemplos Comparativos B, C, e D). Como mostrado na Tabela 2 e FIG: 1, também as densidades úmidas para cada argamassa são comparáveis.

A influência da quantidade de PVOH modificado com alquila na estabilidade de cimento é mostrada na FIG. 2 e Tabela 2. A estabilidade de cimento, como medida pela viscosidade da argamassa, e a densidade úmida foram plotadas para os Exemplos 2, 3, e 4 e Exemplo Comparativo A, na FIG. 2. Como mostrado na Tabela 2 e na Fig. 2, a substituição do PVOH não

modificado, Mowiol 4-88, no RDP de SB do Exemplo Comparativo A com um PVOH modificado com alquila, MP-203, como nos Exemplos 2, 3, e 4, provê uma viscosidade de argamassa inesperadamente mais baixa e uma maior estabilidade em comparação ao uso apenas do PVOH não modificado, Mowiol 4-88, convencional. Como mostrado, também, na FIG. 2 e na Tabela 2, à medida que a quantidade de PVOH modificado com alquila aumenta, a viscosidade diminui e, conseqüentemente, a estabilidade aumenta. As densidades úmidas para cada argamassa são comparáveis, como mostrado na Tabela 2 e FIG. 2.

A estabilidade de cimento, como medida por sedimentação após 2 horas e após 24 horas, foi plotada para os Exemplos 2, 3, e 4 de RDP de SB, e para o Exemplo Comparativo E, de RDP de VAE, e é mostrada na FIG. 3. Além disso, como um controle, a sedimentação para uma argamassa não contendo nenhum RDP foi medida e plotada na FIG. 3. O mostrado na FIG. 3 e na Tabela 2, confirma os resultados da estabilidade da argamassa obtidos pela medição da viscosidade de argamassa como mostrado na FIG. 1 e na FIG. 2. Como mostrado na FIG. 3 e na Tabela 2; a substituição do PVOH modificado, Mowiol 4-88, no RDP de SB do Exemplo Comparativo A com um PVOH modificado com alquila, MP-203, como nos Exemplos 2, 3, e 4, provê uma transmissão de argamassa inesperadamente mais baixa no teste de sedimentação e, desse modo, menos aglomeração ou floculação, menos sedimentação, e, inesperadamente, maior estabilidade da dispersão de polímero em comparação ao uso apenas de PVOH não modificado convencional, Mowiol 4-88. Como mostrado, também, na FIG. 3 e na Tabela 2, à medida que a quantidade de PVOH modificado com alquila aumenta, a transmissão diminui e, conseqüentemente, a estabilidade aumenta. Como mostrado na FIG. 3 e na Tabela 2, o uso de 5%, em peso, do PVOH modificado com cadeia de alquila (Exemplo 4) em um RDP de SB provê, inesperadamente, uma estabilidade de argamassa boa como o copolímero de

VAE de análise comparativa, com base no pó de polímero redispersível, do
Exemplo Comparativo E.

•
-
•
-

REIVINDICAÇÕES

1. Pó de polímero redispersível em água (RDP), caracterizado pelo fato de compreender uma mistura co-seca de polímero formador de película insolúvel em água e um estabilizador coloidal, o mencionado polímero formador de película compreendendo um copolímero de estireno-butadieno ou o produto de copolimerização de estireno, butadieno e de um ou mais de outro monômero, e o mencionado estabilizador coloidal compreender um álcool polivinílico modificado tendo uma cadeia de extremidade de alquila.

2. Pó de polímero redispersível em água de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da quantidade do estabilizador coloidal ser de 2%, em peso, a 20%, em peso, com base no peso do polímero formador de película insolúvel em água, e da quantidade do álcool polivinílico modificado com alquila ser de pelo menos 5%, em peso, do estabilizador coloidal.

3. Pó de polímero redispersível em água de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato da quantidade do álcool polivinílico modificado com alquila ser de 10%, em peso, a 70%, em peso, do estabilizador coloidal, e o saldo do estabilizador coloidal ser um álcool polivinílico não modificado.

4. Pó de polímero redispersível em água de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do álcool polivinílico modificado com alquila compreender um álcool polivinílico modificado com um grupo de extremidade de alquiltiol.

5. Pó de polímero redispersível em água de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato do álcool polivinílico modificado com alquila ter um número de peso molecular médio de pelo menos 2.500 e a corrente de extremidade de alquila ter de 6 átomos de carbono a 20 átomos de carbono.

6. Método para produzir um pó de polímero redispersível em água, caracterizado pelo fato de compreender secar uma mistura aquosa de um polímero formador de película insolúvel em água e um estabilizador coloidal para obter um pó de polímero redispersível, em que o polímero formador de película compreende um copolímero de estireno-butadieno ou um estireno-butadieno copolimerizado com outro copolímero, e o estabilizador coloidal compreender um álcool polivinílico modificado tendo uma cadeia de extremidade de alquila.

7. Método para produzir um pó de polímero redispersível em água de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato da quantidade do estabilizador coloidal ser de 2%, em peso, a 20%, em peso, com base no peso do polímero formador de película insolúvel em água, a quantidade do álcool polivinílico modificado com alquila ser de pelo menos 5%, em peso, do estabilizador coloidal, o álcool polivinílico modificado com alquila compreender um álcool polivinílico modificado com um grupo de extremidade de alquiltiol, e o polímero formador de película insolúvel em água ser um copolímero compreendendo monômero de estireno, butadieno, e pelo menos um ácido mono e/ou di-carboxílico etilenicamente não saturado, sais do mesmo, e misturas dos mesmos.

8. Método para produzir um pó de polímero redispersível em água de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato da quantidade do álcool polivinílico modificado com alquila ser de 10%, em peso, a 70%, em peso, do estabilizador coloidal, o saldo do estabilizador coloidal sendo um álcool polivinílico não modificado tendo um número de peso molecular médio de pelo menos 2.500 e a cadeia de extremidade de alquila tendo de 6 átomos de carbono a 20 átomos de carbono.

9. Método para preparar uma composição de cimento, caracterizado pelo fato de compreender misturar ingredientes de cimento com um pó de polímero redispersível em água como definido na

reivindicação 1.

10. Composição de mistura seca, caracterizada pelo fato de compreender ingredientes de cimento e um pó de polímero redispersível em água, como definido na reivindicação 1 em uma quantidade de pelo menos 0,1%, em peso, com base no peso da fórmula da mistura seca.
- 5
- -
 -
 -

FIG. 1

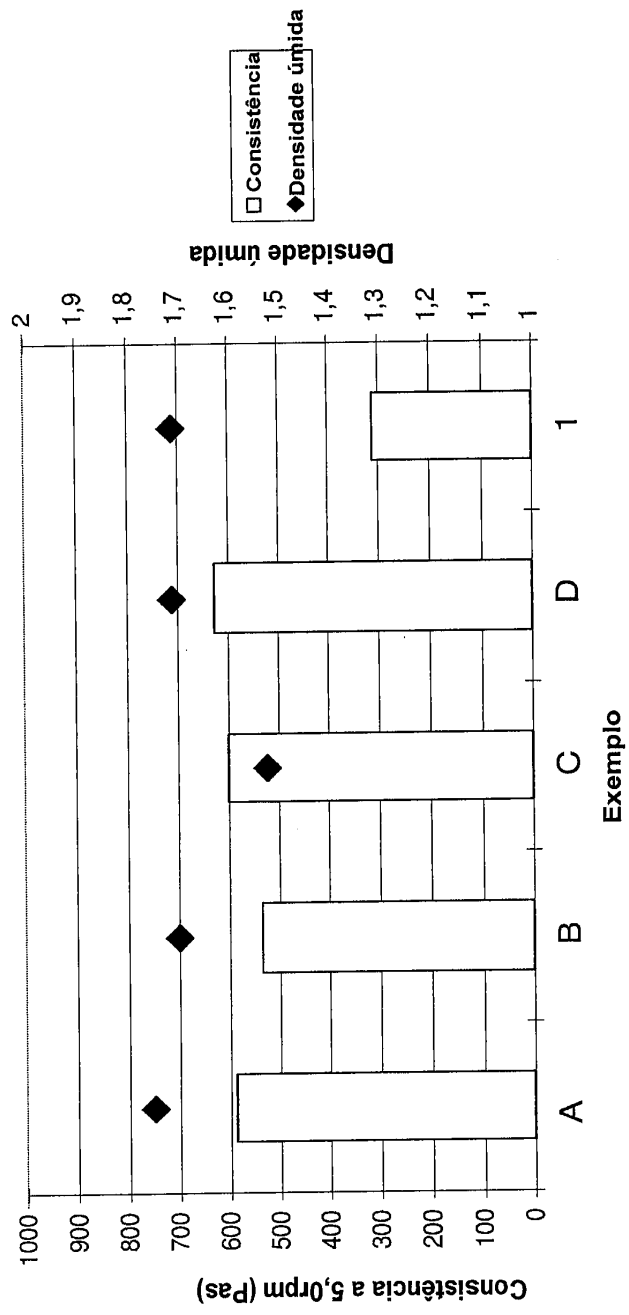


FIG. 2

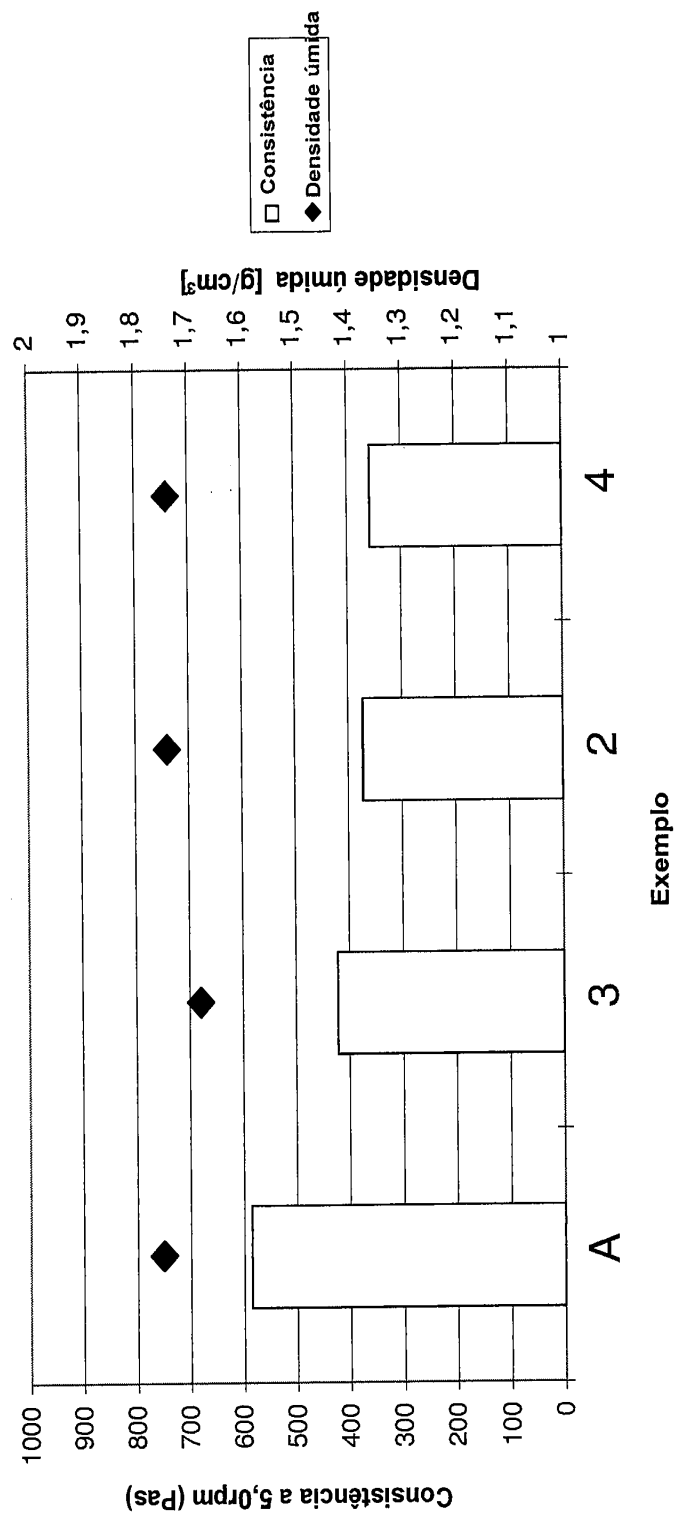
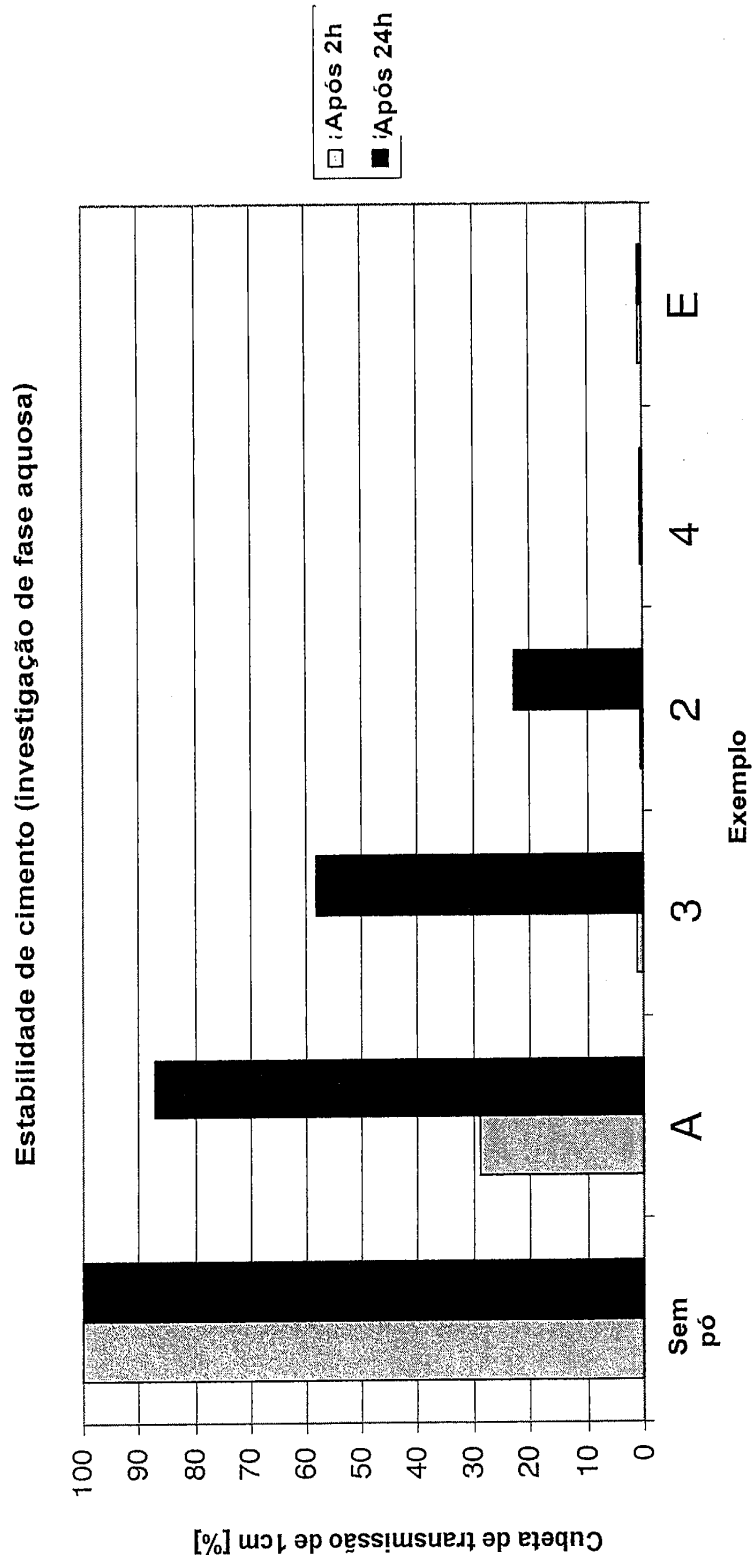


FIG. 3



RESUMO

“PÓ DE POLÍMERO REDISPERSÍVEL EM ÁGUA, MÉTODOS PARA
PRODUZIR UM PÓ DE POLÍMERO REDISPERSÍVEL EM ÁGUA, E
PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE CIMENTO, E,
5 COMPOSIÇÃO DE MISTURA SECA”

Um pó de polímero redispersível em água é produzido
secando-se uma mistura aquosa de um polímero de estireno-butadieno
carboxilado e um estabilizador coloidal que inclui um álcool polivinílico
modificado com uma cadeia de extremidade de alquila. O álcool polivinílico
10 modificado com alquila provê excelente redispersibilidade do pó de
polímero redispersível sem afetar adversamente a secagem por
pulverização. Composições de cimento, como argamassas, que contêm o
pó de polímero redispersível com o álcool polivinílico modificado com
alquila apresentam, inesperadamente, estabilidade superior, e,
15 inesperadamente, uma taxa de acúmulo de viscosidade de argamassa mais
baixa, o que é vantajoso para a trabalhabilidade e espalhamento com
espátula.