



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 933**

51 Int. Cl.:  
**C04B 26/04** (2006.01)  
**C09K 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **06014573 .7**  
86 Fecha de presentación : **16.10.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1719743**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.11.2006**

54 Título: **Empleo de polvos de polímero redispersables en agua como aglomerante para arena de juntas.**

30 Prioridad: **24.10.2002 DE 102 49 636**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.02.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.02.2008**

73 Titular/es:  
**Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG.**  
**Johannes-Hess-Strasse 24**  
**84489 Burghausen, DE**

72 Inventor/es: **Gräwe, René y**  
**Trifellner, Gabriele**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 290 933 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).

# ES 2 290 933 T3

## DESCRIPCIÓN

Empleo de polvos de polímero redispersables en agua como aglomerante para arena de juntas.

5 La invención se refiere al empleo de polvos de polímero redispersables en agua, a base de polímeros estabilizados con coloides protectores de monómeros etilénicamente insaturados como aglomerante para arena de juntas.

10 La colocación de adoquinados de piedras combadas se realiza generalmente sobre un lecho de arena, incorporándose habitualmente para el relleno de las juntas entre los adoquines arena suelta o una suspensión de arena. En este caso es inconveniente que, con el transcurso del tiempo, por ejemplo en el caso de precipitaciones frecuentes, la arena se separa de la junta.

15 Por el documento EP-A 401674 se conocen aminorresinas endurecibles en medio ácido como aglomerante para composiciones de relleno de juntas. Por el documento DE-A 3726293 se conocen composiciones de relleno de juntas a base de una resina epoxi emulsionable y arena de cuarzo. El documento DE-A 4421970 describe un material para juntas constituido por arena de cuarzo, polvo de cuarzo y un aglomerante polímero, en el que se emplean aglomerantes líquidos de polibutadieno. El documento EP-A 968977 se refiere a composiciones para juntas constituidas por un componente pastoso a base de dispersión de resina sintética y cargas minerales así como un componente seco de cemento y arena de cuarzo. Por el documento JP-A 05-085792 se conoce el empleo, como composición de relleno de 20 juntas, de una mezcla de arena y polvos de redispersión a base de ésteres polivinílicos, concretamente copolímeros acetato de vinilo-VeoVa. En los sistemas que se reticular por reacción, es inconveniente su alto precio y su elaboración complicada. Las composiciones de relleno de juntas con aglomerantes líquidos tienen asimismo inconvenientes en su elaboración, dado que éstos no pueden incorporarse en la junta por introducción simple. Las mezclas de arena con ésteres polivinílicos redispersables pueden elaborarse de hecho fácilmente, pero conducen sólo a una consolidación 25 insuficiente de la composición de relleno de juntas.

Persistía por tanto el objetivo de proporcionar una composición de relleno de juntas a base de arena y aglomerante que contenga un aglomerante en polvo, que conduzca a una consolidación duradera de la composición de relleno de 30 junta.

Objeto de la invención es el empleo de polvos de polímero redispersables en agua como aglomerante para arena de juntas, caracterizado porque se emplean polvos de polímero redispersables funcionalizados del grupo que comprende

35 polímeros de uno o más monómeros del grupo de los ésteres vinílicos de ácidos alquilcarboxílicos lineales o ramificados con 1 a 18 átomos C estabilizados con polímeros de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados o sus anhídridos, con un contenido de ácido de 50 a 100% molar, ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico de alcoholes o dioles ramificados o lineales con 1 a 18 átomos C, dienos, olefinas, compuestos vinilaromáticos y halogenuros de vinilo, en mezcla con arena.

40 Ésteres vinílicos apropiados son los de ácidos carboxílicos con 1 a 12 átomos C. Preferiblemente se emplean acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en  $\alpha$  con 9 a 13 átomos C, por ejemplo VeoVa 9<sup>®</sup> o VeoVa10<sup>®</sup> (nombres comerciales de la firma Shell). Se prefiere particularmente el acetato de 45 vinilo.

Monómeros apropiados del grupo de los ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico son ésteres de alcoholes lineales o ramificados con 1 a 15 átomos C. Ésteres de ácido metacrílico o ésteres de ácido acrílico preferidos son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato 50 de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de t-butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Son particularmente preferidos acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

Como compuestos vinilaromáticos se prefieren estireno, metilestireno y viniltolueno. El halogenuro de vinilo preferido es cloruro de vinilo. Las olefinas preferidas son etileno, propileno y los dienos preferidos son 1,3-butadieno e 55 isopreno.

Se prefieren particularmente polímeros que contienen una o varias unidades monómeras del grupo acetato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en  $\alpha$  con 9 a 13 átomos C, cloruro de vinilo, etileno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de 60 propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, y estireno. En la mayoría de los casos se prefieren polímeros de acetato de vinilo con etileno; de acetato de vinilo, etileno y un viniléster de ácidos monocarboxílicos ramificados en  $\alpha$  con 9 a 13 átomos C; de acrilato de n-butilo con acrilato de 2-etilhexilo y/o metacrilato de metilo; de estireno con uno o más monómeros del grupo acrilato de metilo, acrilato de hexilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, y acrilato de 2-etilhexilo; de acrilato de vinilo con uno o más monómeros del grupo 65 acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y opcionalmente etileno.

## ES 2 290 933 T3

La elección de los monómeros o la elección de las proporciones en peso de los comonómeros se realiza en este caso de tal manera que resulte generalmente una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de  $-50^\circ\text{C}$  a  $+120^\circ\text{C}$ , preferiblemente  $0^\circ\text{C}$  a  $+50^\circ\text{C}$ . La temperatura de transición vítrea  $T_g$  de los polímeros puede determinarse de manera conocida por calorimetría de barrido diferencial (DSC). El valor  $T_g$  puede precalcularse también aproximadamente por medio de la ecuación de Fox. Según Fox T.G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956), se cumple:

$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn},$$

donde  $x_n$  representa la fracción en peso (% peso/100) del monómero  $n$ , y  $T_{gn}$  es la temperatura de transición vítrea en grados Kelvin del homopolímero del monómero  $n$ . Valores  $T_g$  para homopolímeros se presentan en Polymer Handbook, 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).

Coloides protectores apropiados a base de polímeros de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, para los polvos de polímero redispersables son homo- y copolímeros de uno o más monómeros del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico y anhídrido maleico. Se prefieren homo- y copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico y anhídrido maleico. Son particularmente preferidos ácido poliacrílico y ácido polimetacrílico. Son también preferidos copolímeros con unidades de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido (anhídrido) maleico y unidades de monómeros copolimerizables con ellos, siendo en estos casos la proporción de ácido 80 a 99% molar. Ejemplos de monómeros copolimerizables son alquenos como etileno y propileno, compuestos vinilaromáticos como estireno, ésteres de ácido acrílico como acrilato de butilo, ésteres de ácido metacrílico como metacrilato de metilo, alquilviniléteres como metilviniléter, metacrilamida y acrilamida. Ejemplos de copolímeros preferidos son copolímeros ácido maleico-metilviniléter, ácido metacrílico-metacrilato de metilo, y ácido metacrílico-acrilamida.

Los pesos moleculares de los coloides protectores mencionados para los polvos de polímero redispersables son  $\leq 250.000$  g/mol, preferiblemente  $\leq 150.000$  g/mol, y de modo particularmente preferido 5.000 a 50.000 g/mol, determinados en cada caso como valor medio ponderal Mw, por ejemplo por cromatografía de permeación de gel. Los coloides protectores con funcionalidad carboxilo están contenidos por regla general en una cantidad total de 1 a 40% en peso, referida al peso total del polímero base, en los polvos de redispersión. Los coloides protectores con funcionalidad carboxilo mencionados son asequibles por los procesos conocidos por los expertos o pueden obtenerse en el comercio.

La preparación de los polímeros base para los polvos de polímero redispersables en agua se realiza por los procesos de polimerización habituales tales como polimerización en suspensión y polimerización en emulsión a una temperatura comprendida entre  $40^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ , después de iniciación de la polimerización con los iniciadores habituales solubles en agua o solubles en monómero. En los procesos mencionados de la polimerización en suspensión y en emulsión, la polimerización se realiza en presencia de sustancias tensioactivas tales como coloides protectores y/o emulsionantes. Una vez terminada la polimerización, es posible realizar una post-polimerización para la separación del monómero residual con aplicación de métodos conocidos, o pueden separarse los monómeros residuales volátiles por destilación, y/o conduciendo o haciendo pasar gases de barrido inertes tales como aire, nitrógeno o vapor de agua. Para la preparación de los polvos de polímero, las dispersiones acuosas, opcionalmente después de adición de coloides protectores como adyuvantes de atomización, se secan, por ejemplo por secado en lecho fluidizado, liofilización o secado por aspersión. Preferiblemente las dispersiones se secan por aspersión. La proporción de coloide protector puede añadirse en este caso antes, durante o después de la polimerización.

El polvo de polímero funcionalizado y dispersable en agua se emplea generalmente en una cantidad de 0,5 a 10% en peso, preferiblemente 1,0 a 5,0% en peso, referida a la proporción de arena. Opcionalmente pueden incorporarse otros aditivos en la mezcla de arena y polvo de redispersión.

Aditivos apropiados son también agentes para ajuste del valor de pH de la redispersión de los polvos de polímero. En el caso de los polvos de polímero se añaden preferiblemente aditivos básicos en polvo tales como carbonato de calcio. La cantidad de aditivos es preferiblemente 5 a 40% en peso, referida al polvo de polímero, lo que conduce generalmente a un valor de pH de la redispersión de  $\text{pH} \geq 8$ .

La mezcla de arena para juntas, polvo de polímero y opcionalmente otros aditivos se incorpora en estado seco o húmedo por colocación en las juntas entre los adoquines.

Con los aditivos básicos mencionados, se promueve en estado húmedo la separación del coloide protector con funcionalidad carboxilo del polvo de polímero. Precisamente en condiciones meteorológicas críticas tales como lluvia, se refuerza con ello la fuerza de adhesión del polvo, y se evita el arrastre de la arena de la junta por lavado.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

Se preparó una mezcla constituida por 95 partes en peso de arena normal T4, 5 partes en peso de un polvo de polímero constituido por un copolímero acetato de vinilo-etileno ( $T_g = 9^\circ\text{C}$ ) y un ácido poliacrílico (Mw aprox. 20.000, 20% en peso referido a copolímero), y 1,1 partes en peso de carbonato de calcio.

## ES 2 290 933 T3

Esta mezcla se conformó en un molde para dar una probeta de forma paralelepípedica con dimensiones de 1 cm x 4 cm x 16 cm, y se consolidó a presión hasta una densidad de 1,56 g/cm<sup>3</sup>.

### Ejemplo Comparativo 2

5

Se procedió análogamente al Ejemplo 1, con la diferencia de que como polvo de polímero se empleó un copolímero acetato de vinilo-etileno (Tg = 10°C), que se había estabilizado con un poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado (grado de hidrólisis 88% molar, viscosidad Höppler 4 mPas, 15% en peso referido a copolímero), y no se empleó aditivo básico alguno.

10

Para el ensayo de la resistencia al agua de la composición para juntas se puso en el fondo de un tubo de prueba el cuerpo conformado, y se cubrió la probeta con 57 ml de agua. Se determinó la penetración del agua por unidad de tiempo y de superficie. Los cuerpos conformados se ensayaron inmediatamente después de su preparación y después de 24 horas de almacenamiento a la temperatura ambiente.

15

Cuanto menor es la tasa de penetración, tanto más estable es el cuerpo conformado y tanto más firme la unión de la arena de moldeo.

Se obtuvieron los resultados siguientes:

20

### Ejemplo 2

La permeabilidad al agua del cuerpo conformado era inmediatamente después de su preparación 21,3 l/m<sup>2</sup>/min y mejoraba después de 24 h hasta 3,1 l/m<sup>2</sup>/min.

25

### Ejemplo Comparativo 2

Con un polvo de redispersión convencional no pudo alcanzarse fijación alguna del cuerpo conformado. Por tanto no pudo determinarse la permeabilidad al agua.

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Empleo de polvos de polímero redispersables en agua como aglomerante para arena de juntas, **caracterizado** porque se emplean polvos de polímero redispersables funcionalizados del grupo que comprende

10 polímeros de uno o más monómeros del grupo de los ésteres vinílicos de ácidos alquilcarboxílicos lineales o ramificados con 1 a 18 átomos C estabilizados con polímeros de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados o sus anhídridos, con un contenido de ácido de 50 a 99% molar, ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico de alcoholes o dioles lineales o ramificados con 1 a 18 átomos C, dienos, olefinas, compuestos vinil-aromáticos y halogenuros de vinilo,

en mezcla con arena.

15 2. Empleo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplean copolímeros que contienen una o más unidades monómeras del grupo acetato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en  $\alpha$  con 9 a 13 átomos C, cloruro de vinilo, etileno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y estireno, que están estabilizados con 1 a 40% en peso de un coloide protector del grupo de los homo- y copolímeros  
20 de uno o más monómeros del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico y anhídrido maleico.

3. Empleo según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque como coloides protectores está contenido ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico.

25 4. Empleo según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque como coloides protectores están contenidos copolímeros con unidades de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido (anhídrido) maleico y unidades de monómeros copolimerizables con ellos, siendo la proporción de ácido en este caso 80 a 99% molar.

30 5. Empleo según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque los polvos basados en los copolímeros contienen además aditivos básicos en polvo.

35

40

45

50

55

60

65