



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 279 453**

51 Int. Cl.:  
**C08F 2/20** (2006.01)  
**C08F 18/04** (2006.01)  
**C08F 8/12** (2006.01)  
**C04B 24/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04790176 .4**  
86 Fecha de presentación : **07.10.2004**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1670830**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.06.2006**

54 Título: **Composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos modificados.**

30 Prioridad: **09.10.2003 DE 103 46 973**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.08.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.08.2007**

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

72 Inventor/es: **Bauer, Werner y**  
**Dietrich, Ulf**

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

**ES 2 279 453 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 2 279 453 T3

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos modificados.

5 La invención se refiere a composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos en forma de sus dispersiones acuosas de polímeros o polvos de polímero redispersables en agua.

10 Los polimerizados estabilizados por un coloide protector, sobre todo en forma de sus dispersiones acuosas o de polvos de polímero redispersables en agua, se emplean en múltiples aplicaciones, por ejemplo, como agentes de recubrimientos o pegamentos para los sustratos más diversos, por ejemplo pegamentos de tipo cemento en la construcción. Como coloides protectores se emplean en general alcoholes polivinílicos. El alcohol polivinílico es un coloide protector conocido y muy utilizado para dispersiones de polímeros y se emplea también como coadyuvante de pulverización en el secado por aspersión de los mismos.

15 Como polímero soluble en agua con alta estabilidad iónica el alcohol polivinílico presenta, por supuesto en el marco de los sistemas de morteros que fraguan hidráulicamente tales como pegamentos de tipo cemento para baldosas, una alta sensibilidad frente al agua de infiltración. En virtud de su temperatura de transición vítrea, el alcohol polivinílico presenta también una alta sensibilidad frente a las cargas térmicas, por ejemplo en el caso de baldosas que se pegaron sobre suelos con calefacción.

20 Existía por lo tanto la misión de poner a disposición composiciones de polímeros que contengan alcohol polivinílico, que no presenten las desventajas antes mencionadas. En especial, las masas para construcción modificadas con estas composiciones de polímeros tendrían que presentar valores de adherencia a la tracción mejorados, sobre todo después del almacenaje en mojado y en caliente.

25 Sorprendentemente se encontró que esta misión se puede resolver con alcoholes polivinílicos que contengan latente una función de ácido carboxílico o unidades de comonomero que contengan fósforo.

30 Objeto de la invención son composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos modificados, en forma de sus dispersiones acuosas y polvos redispersables en agua, a base de homopolimerizados o polimerizados mixtos de uno o varios monómeros del grupo que comprende ésteres vinílicos de ácidos alquilcarboxílicos no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C, ésteres del ácido metacrílico y ésteres del ácido acrílico de alcoholes con 1 a 15 átomos de C, compuestos vinilaromáticos, olefinas, dienos y halogenuros de vinilo, caracterizadas porque como alcoholes polivinílicos modificados están contenidos aquellos con función ácido carboxílico latente y/o aquellos con unidades de comonomeros que contienen fósforo.

35 Alcoholes polivinílicos con función ácido carboxílico latente se obtienen copolimerizando acetato de vinilo con uno o varios comonomeros del grupo que comprende ésteres del ácido metacrílico y ésteres del ácido acrílico de alcoholes con 1 a 15 átomos de C y saponificando, a continuación, el polimerizado mixto obtenido con ello. En general se copolimerizan 0,5 a 50% en peso, preferentemente 1 a 20% en peso de éster de ácido (meta)acrílico, referido en cada caso al total de monómero. Se prefieren los ésteres del ácido acrílico de alcoholes con C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, de modo especialmente preferido acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, los acrilatos de n- y t-butilo.

45 Alcoholes polivinílicos con unidades de comonomero que contienen fósforo se obtienen copolimerizando acetato de vinilo con uno o varios comonomeros del grupo que comprende ácido vinilfosfónico, ésteres del ácido metacrílico y ésteres del ácido acrílico de polialquilenglicoles, modificados en su extremo con ácido fosfórico, con unidades de alquileo con C<sub>2</sub>- a C<sub>4</sub>- y 1 a 100 unidades de oxialquileo, preferentemente 1 a 20 unidades de oxialquileo, de modo especialmente preferido polietilenglicoles con 3 a 13 unidades de oxietileno, y saponificando a continuación el polimerizado mixto así obtenido. Alcoholes polivinílicos con unidades de ácido vinilfosfónico se pueden obtener también hidrolizando primero el acetato de polivinilo y dejándolo reaccionar después con pentóxido difosfórico. En general, se copolimerizan 0,5 a 50% en peso, preferentemente 0,5 a 10% en peso de comonomeros que contienen fósforo, referido en cada caso al total de monómero.

50 Los alcoholes polivinílicos modificados se pueden obtener según procedimientos conocidos de la obtención de alcoholes polivinílicos. La polimerización se lleva a cabo preferentemente en disolventes orgánicos a temperatura elevada, con peróxidos, hidroperóxidos y azocompuestos como iniciador. Como disolvente se emplean preferentemente alcoholes tales como metanol o propanol. Preferentemente, el polimerizado mixto de acetato de vinilo resultante no se aísla, sino que se somete directamente a la saponificación. La saponificación tiene lugar según procedimientos conocidos, por ejemplo con NaOH metanólico como catalizador. Después de la saponificación se intercambia el disolvente por agua por elaboración destilativa. Preferentemente no se aísla el coloide protector, sino que se utiliza directamente como solución acuosa para la polimerización o el secado por aspersión. El grado de hidrólisis es en general 70 a 100% en moles, preferentemente 85 a 95% en moles, referido en cada caso a las unidades de acetato de vinilo.

65 Ésteres vinílicos adecuados para el polimerizado de base son aquellos de ácidos carboxílicos con 1 a 15 átomos de C. Ésteres vinílicos preferidos son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinil-2-etilo, laurato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, pivalato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos

## ES 2 279 453 T3

$\alpha$ -ramificados con 9 a 13 átomos de C, por ejemplo, VeoVa9<sup>R</sup> o VeoVa10<sup>R</sup> (nombres comerciales de la razón social Shell). Especialmente preferido es el acetato de vinilo.

5 Ésteres del ácido metacrílico o ésteres del ácido acrílico adecuados son los ésteres de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C, tales como 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, acrilato de norbornilo. Son preferidos acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

10 Ejemplos de olefinas y dienos son etileno, propileno y 1,3-butadieno. Compuestos vinilaromáticos adecuados son estireno y viniltolueno. Un halogenuro de vinilo adecuado es el cloruro de vinilo.

Eventualmente, también se pueden copolimerizar 0,05 a 50% en peso, preferentemente 1 a 10% en peso, referido al peso total del polimerizado de base, de monómeros coadyuvantes. Ejemplos de monómeros coadyuvantes son los 15 ácidos mono- y di-carboxílicos etilénicamente insaturados, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico y ácido maleico; las amidas y nitrilos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, preferentemente acrilamida y acrilonitrilo; los mono y diésteres de los ácidos fumárico y maleico tales como los ésteres dietílicos y disopropílicos, así como el anhídrido del ácido maleico, los ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o, respectivamente, sus sales, preferentemente el ácido vinilsulfónico y el ácido 2-acrilamido-2-metil-propansulfónico. Otros ejemplos son los comonómeros prereticulados tales como los comonómeros etilénicamente poliinsaturados, por ejemplo 20 adipato de divinilo, maleato de dialilo, metacrilato de alilo o cianurato de trialilo, o los comonómeros posteriormente reticulantes, por ejemplo ácido acrilamidoglicólico (AGA), éster metílico del ácido metilacrilamidoglicólico (MAG-ME), N-metilol-acrilamida (NMA), n-metilolmetacrilamida (NMMA), N-metilol-alquilcarbamato, éteres alquílicos tales como isobutoxiéter o ésteres de N-metilolacrilamida, de N-metilolmetacrilamida y del N-metilolalquilcarbama- 25 to. También son adecuados los comonómeros con función epóxido tales como metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidilo. Otros ejemplos son comonómeros con función silicio tales como acriloxipropiltri(alcoxi)-silanos y metacriloxipropiltri(alcoxi)-silanos, viniltrialcoxisilanos y vinilmetildialcoxisilanos, pudiendo estar contenidos como grupos alcoxi, por ejemplo los radicales metoxi, etoxi y etoxipropilenglicoléter. Se pueden citar también los monómeros con grupos hidroxilo o grupos CO, por ejemplo hidroxialquiléster de ácido metacrílico y hidroxialquiléster de ácido acrílico 30 tales como hidroxietil-acrilato, hidroxipropil-acrilato o hidroxibutil-acrilato o hidroxietil-metacrilato, hidroxipropil-metacrilato o hidroxibutil-metacrilato, así como los compuestos tales como diacetoacrilamida y acetilacetoxietil-acrilato o acetilacetoxietil-metacrilato.

Ejemplos de homopolimerizados y de polimerizados mixtos son homopolimerizados de acetato de vinilo, polime- 35 rizados mixtos de acetato de vinilo con etileno, polimerizados mixtos de acetato de vinilo con etileno y uno u otros ésteres vinílicos distintos, polimerizados mixtos de acetato de vinilo con etileno y ésteres del ácido acrílico, polimerizados mixtos de acetato de vinilo con etileno y cloruro de vinilo, copolimerizados de estireno-éster de ácido acrílico y copolimerizados de estireno-1,3-butadieno.

40 Son preferidos los homopolimerizados de acetato de vinilo;

los polimerizados mixtos de acetato de vinilo con 1 a 40% en peso de etileno;

45 los polimerizados mixtos de acetato de vinilo con 1 a 40% en peso de etileno y 1 a 50% en peso de uno u otros comonómeros distintos de los ésteres vinílicos con 1 a 12 átomos de C en el radical carboxílico, tales como propionato de vinilo, laurato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alfa-ramificados con 9 a 13 átomos de C, como VeoVa9, VeoVa10, VeoVa11;

50 los polimerizados mixtos de acetato de vinilo con 1 a 40% en peso de etileno y preferentemente 1 a 60% en peso de éster del ácido acrílico de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C, en especial acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo; y polimerizados mixtos con 30 a 75% en peso de acetato de vinilo, 1 a 30% en peso de laurato de vinilo o éster vinílico de un ácido carboxílico alfa-ramificado con 9 a 11 átomos de C, así como 1 a 30% en peso de éster del ácido acrílico de alcoholes no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C, en especial acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo, los cuales aún contienen 1 a 40% en peso de etileno;

55 los polimerizados mixtos con acetato de vinilo, 1 a 40% en peso de etileno y 1 a 60% en peso de cloruro de vinilo; pudiendo contener aún los polimerizados los monómeros coadyuvantes mencionados, en las cantidades mencionadas y sumando los datos de % en peso hasta el 100% en peso en cada caso.

60 También son preferentes los polimerizados mixtos de acrilato de n-butilo o de acrilato de 2-etilhexilo o los copolimerizados de metacrilato de metilo con acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo;

los copolimerizados de ésteres del ácido acrílico-estireno con uno o varios monómeros del grupo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo;

65 los copolimerizados de acetato de vinilo-éster del ácido acrílico con uno o varios monómeros del grupo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y, eventualmente, etileno;

## ES 2 279 453 T3

los copolimerizados de estireno-1,3-butadieno;

pudiendo contener los polimerizados, además, los monómeros coadyuvantes mencionados, en las cantidades mencionadas y sumar los datos en % en peso hasta el 100% en peso en cada caso.

La elección de los monómeros o, respectivamente, la elección de las proporciones en peso de los comonómeros, tiene lugar en este caso de forma que, en general, resulte una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de  $-50$  a  $+50^\circ\text{C}$ , preferentemente de  $-30$  a  $+40^\circ\text{C}$ . La temperatura de transición vítrea  $T_g$  de los polimerizados se puede determinar, como es sabido, por medio de calorimetría por barrido diferencial (Differential Scanning Calorimetry (DSC)). La  $T_g$  también se puede calcular previamente, de manera aproximada, por medio de la ecuación de Fox. Según Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956) se cumple  $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$ , en la cual  $x_n$  significa la fracción de masa (% en peso) del monómero  $n$ , y siendo  $T_{gn}$  la temperatura de transición vítrea en grados Kelvin del homopolímero del monómero  $n$ . Valores de  $T_g$  de homopolimerizados están listados en el Polymer Handbook 2ª edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).

La preparación de los polimerizados de base se efectúa según el procedimiento de polimerización en emulsión o según el procedimiento de polarización en suspensión, preferentemente según el procedimiento de polimerización en emulsión, siendo la temperatura de polimerización en general  $40$  a  $130^\circ\text{C}$ , preferentemente  $60$  a  $110^\circ\text{C}$ . En el caso de la copolimerización de comonómeros gaseosos tales como etileno, 1,3-butadieno o cloruro de vinilo, se puede trabajar también bajo presión, en general entre  $5$  bar y  $100$  bar.

La iniciación de la polimerización tiene lugar con los iniciadores habituales para la polimerización en emulsión o, respectivamente, para la polimerización en suspensión, solubles en agua o, respectivamente, solubles en el monómero, o con las combinaciones de iniciadores redox. Ejemplos de iniciadores solubles en agua son las sales de sodio, potasio y amonio del ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno, peróxido de *t*-butilo, hidroperóxido de *t*-butilo, peroxodifosfato de potasio, peroxopivalato de *t*-butilo, hidroperóxido de cumilo, monohidroperóxido de isopropilbenceno y azobisisobutironitrilo. Ejemplos de iniciadores solubles en el monómero son peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dicitlohexilo, peróxido de dibenzoilo. Los iniciadores mencionados se emplean en general en una cantidad de  $0,01$  a  $0,5\%$  en peso, referido al peso total de los monómeros.

Como iniciadores redox se emplean combinaciones de los iniciadores mencionados, en combinación con agentes reductores. Agentes reductores adecuados son los sulfitos y bisulfitos de los metales alcalinos y de amonio, por ejemplo sulfito de sodio, los derivados del ácido sulfoxílico tales como los sulfoxilatos de cinc o los sulfoxilatos alcalinos de formaldehído, por ejemplo el hidroximetanosulfonato de sodio, y el ácido ascórbico. La cantidad de agente reductor es preferentemente  $0,01$  a  $0,5\%$  en peso, referido al peso total de los monómeros.

Para regular el peso molecular se pueden emplear durante la polimerización sustancias reguladoras. En el caso de emplear reguladores, éstos se emplean habitualmente en cantidades entre  $0,01$  a  $5,0\%$  en peso, referido a los monómeros a polimerizar, y se dosifican por separado o también mezclados previamente con los componentes de reacción. Ejemplos de estas sustancias son *n*-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano, ácido mercapto-propiónico, éster metílico del ácido mercapto-propiónico, isopropanol y acetaldehído. Preferentemente no se emplea ninguna sustancia reguladora.

Para la preparación de dispersiones acuosas de polímero que contienen alcoholes polivinílicos modificados, se emplea como coloide protector el alcohol polivinílico modificado con función ácido carboxílico latente y/o con unidades de comonómero que contienen fósforo. Se prefieren alcoholes polivinílicos con unidades de comonómero que contienen fósforo del grupo que comprende el ácido vinilfosfónico, así como los ésteres del ácido metacrílico y los ésteres del ácido acrílico de polialquilenglicoles, modificados en su extremo con ácido fosfórico, con unidades de alquilenol ( $\text{C}_2$  a  $\text{C}_4$ ) y  $1$  a  $100$  unidades de oxialquilenol. Adicionalmente se pueden emplear otros coloides protectores, por ejemplo alcoholes polivinílicos parcial o totalmente saponificados, con un grado de hidrólisis de  $80$  a  $100\%$  en moles, en especial alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados con un grado de hidrólisis de  $80$  a  $95\%$  en moles y una viscosidad Höppler, en solución acuosa al  $4\%$ , de  $1$  a  $30$  mPas (método según Höppler a  $20^\circ\text{C}$ , DIN 53015). Preferentemente se polimeriza sin más coloides protectores.

Los alcoholes polivinílicos modificados se añaden durante la polimerización, en general en una cantidad de en total  $1$  a  $20\%$  en peso, preferentemente  $3$  a  $15\%$  en peso, referido en cada caso al peso total de los monómeros. La parte de coloide protector se puede disponer previamente tanto en su totalidad, como también en parte, y se puede añadir dosificado en parte. Preferentemente se añade previamente al menos el  $5\%$  en peso del coloide protector y, de modo muy preferido, la parte de coloide protector se añade previamente en su totalidad.

Preferentemente se polimeriza sin la adición de emulgentes. En casos excepcionales, puede ser ventajoso emplear aún, adicionalmente, pequeñas cantidades de emulgentes, eventualmente  $1$  a  $5\%$  en peso referido a la cantidad de monómero. Emulgentes adecuados son tanto los emulgentes aniónicos, los catiónicos, como también los emulgentes no iónicos, por ejemplo sustancias tensoactivas aniónicas tales como los sulfatos de alquilo con una longitud de cadena de  $8$  a  $22$  átomos de C, los étersulfatos de alquilo o de alquilarilo con  $8$  a  $22$  átomos de C en el radical hidrófugo y hasta  $100$  unidades de óxido de etileno o de óxido de propileno, los sulfonatos de alquilo o de alquilarilo con  $8$  a  $22$  átomos de C, los ésteres o los semiésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes monovalentes o con alquilfenoles,

## ES 2 279 453 T3

o sustancias tensoactivas no iónicas como alquilpoliglicoléteres o alquilarilpoliglicoléteres con 8 a 100 unidades de óxido de etileno y/o óxido de propileno.

5 Los monómeros se pueden disponer previamente en su totalidad, dosificar totalmente o disponer previamente en partes y dosificar el resto después de la iniciación de la polimerización. Preferentemente se procede de modo que se dispone previamente 50 a 100% en peso, referido al peso total de los monómeros, y el resto se añade dosificado. Las dosificaciones se pueden llevar a cabo por separado (espacial y temporalmente) o los componentes a dosificar se pueden emulsionar todos previamente o en partes.

10 Igualmente, los monómeros coadyuvantes, con independencia de su naturaleza química, se pueden disponer previamente o añadir dosificados. También es posible una disposición previa o dosificación parcial. En el caso de polimerizaciones de acetato de vinilo los monómeros coadyuvantes, en función de sus parámetros de copolimerización, se dosifican o se disponen previamente. Por ejemplo, los derivados del ácido acrílico se dosifican, mientras que el sulfonato de vinilo se puede disponer previamente.

15 La transformación del monómero se controla con la dosificación del iniciador. Preferentemente, los iniciadores se dosifican en conjunto.

20 Después de finalizar la polimerización, se puede efectuar una polimerización posterior para eliminar los residuos de monómero utilizando métodos conocidos, por ejemplo por polimerización posterior iniciada con catalizador redox. Los residuos volátiles de monómero se pueden eliminar también por destilación, de preferencia a presión reducida y, eventualmente, haciendo circular a través o por encima de ellos un gas inerte de arrastre tal como aire, nitrógeno o vapor de agua.

25 Las dispersiones acuosas que se obtienen con ello tienen un contenido en sustancias sólidas de 30 a 75% en peso, preferentemente de 50 a 65% en peso.

30 Para la preparación de polvo de polímero redispersable en agua se secan las correspondientes dispersiones acuosas, eventualmente después de añadir coloides protectores como coadyuvantes de pulverización, por ejemplo por medio de secado en lecho fluidizado, liofilizado o secado por aspersión. Preferentemente, las dispersiones se secan por aspersión. En este caso, el secado por aspersión tiene lugar en las habituales instalaciones de secado por aspersión, pudiendo llevarse a cabo la pulverización por medio de boquillas de una, dos o varias sustancias o con un disco giratorio. En general, la temperatura de salida se elige en el intervalo de 45 a 120°C, preferentemente 60 a 90°C, según la instalación, la Tg de la resina y el grado de secado deseado.

35 En este caso, también se puede proceder de forma que las dispersiones estabilizadas con coloides protectores diferentes a los alcoholes polivinílicos modificados, por ejemplo aquellas que contienen como coloide protector alcohol polivinílico parcialmente saponificado, se secan por aspersión en presencia de un alcohol polivinílico modificado con función ácido carboxílico latente y/o con unidades de comonómero que contienen fósforo, como coadyuvante de pulverización.

40 Otra posibilidad consiste en secar por aspersión dispersiones acuosas de polímero, las cuales contienen como coloide protector alcohol polivinílico modificado con función ácido carboxílico latente, preferentemente alcohol polivinílico con unidades de comonómero que contienen fósforo, en presencia de un coadyuvante de pulverización, pudiendo ser el coadyuvante de pulverización un alcohol polivinílico con función ácido carboxílico latente o un alcohol polivinílico modificado con unidades de comonómero que contienen fósforo, o emplear como coadyuvantes de pulverización otros coloides protectores diferentes a los alcoholes polivinílicos modificados.

45 Por regla general, el coadyuvante de pulverización se emplea en una cantidad total de 3 a 30% en peso, referido a los componentes polímeros de la dispersión. Es decir, la cantidad total de coloide protector antes del proceso de secado debe ser al menos 3 a 30% en peso, referido a la parte de polímero; preferentemente se emplean 5 a 20% en peso, referido a la parte de polímero.

50 Coadyuvantes de pulverización adecuados, diferentes a los alcoholes polivinílicos modificados, son los alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados y los totalmente saponificados con un grado de hidrólisis de 75 a 100% en moles; las polivinilpirrolidonas; los polisacáridos en forma soluble en agua tales como los almidones (amilasa y amilopectina), las celulosas y sus derivados carboximetílico, metyl, hidroxietílico, hidroxipropílico; las proteínas tales como caseína o caseinato, la proteína de soja, las gelatinas; los sulfonatos de lignina; los polímeros sintéticos tales como el ácido poli(meta)acrílico, los copolimerizados de (meta)acrilatos con unidades de comonómero con funciones de ácido carboxílico, la poli(meta)acrilamida, los ácidos polivinilsulfónicos y sus copolímeros solubles en agua; los sulfonatos de melamina-formaldehído, los sulfonatos de naftaleno-formaldehído, los copolímeros de estireno-ácido maleico y viniléter-ácido maleico. Preferentemente, como coadyuvantes de pulverización se emplean los alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados con un grado de hidrólisis de 80 a 95% en mol y una viscosidad Höppler, en solución acuosa al 4%, de 1 a 30 mPas (método según Höppler a 20°C, DIN 53015).

65 Los más preferidos son los polvos de polímero redispersables en agua, que se obtienen por secado por aspersión de dispersiones acuosas de polímero, las cuales están estabilizadas con alcohol polivinílico parcialmente saponificado o con un alcohol polivinílico modificado con unidades de comonómero que contienen fósforo, y que fueron secadas en

## ES 2 279 453 T3

presencia de un alcohol polivinílico modificado con unidades de comonomero que contienen fósforo o de un alcohol polivinílico modificado con función ácido carboxílico latente, como coadyuvante de pulverización.

5 En el caso de la pulverización se ha acreditado repetidamente como favorable un contenido de hasta 1,5% en peso de antiespumante, referido al polimerizado de base. Para aumentar la capacidad de almacenamiento por mejora de la estabilidad frente al bloqueo, en especial en el caso de polvos con baja temperatura de transición vítrea, se puede equipar el polvo obtenido con un agente antibloqueo (antiaglomerante), preferentemente hasta el 30% en peso, referido al peso total de componentes del polímero. Ejemplos de agentes antibloqueo son carbonato de Ca o, respectivamente, de Mg, talco, escayola, sílice, caolines, silicatos con tamaño de partículas preferentemente en el ámbito de 10 nm a 10  
10  $\mu\text{m}$ .

La viscosidad de las cargas a pulverizar se ajusta a través del contenido en sustancia sólida de modo que se obtenga un valor de  $< 500$  mPas (viscosidad Brookfield a 20 revoluciones y  $23^\circ\text{C}$ ), preferentemente de  $< 250$  mPas. El contenido en sustancia sólida de la dispersión a pulverizar es  $> 35\%$ , de preferencia  $> 40\%$ .

15 Para mejorar las propiedades técnicas de aplicación se pueden añadir durante la pulverización otros aditivos. Otros componentes de las composiciones de polvos para dispersión, contenidos en formas de ejecución preferentes, son por ejemplo pigmentos, materiales de carga, estabilizantes de espuma, agentes hidrofugantes.

20 Las dispersiones acuosas de polímeros y los polvos de polímero redispersables en agua se pueden emplear en los sectores de aplicación típicos para ellas. Por ejemplo, en productos químicos para la construcción en unión con aglomerantes que fragüen hidráulicamente o que endurezcan hidráulicamente tales como cementos (cemento Portland, cemento de aluminato, cemento Trass, cementos de escorias siderúrgicas, cementos de magnesia, cementos de fosfato), escayola, vidrio soluble, para la preparación de pegamentos para la construcción, en especial pegamentos tipo cemento para baldosas, sistemas compuestos para la retención del calor, enlucidos, en especial enlucidos de cal y cemento, masas para aplicar con espátula, en especial masas autoextensibles para aplicar por espátula, masas para suelos para aplicar por espátula, lodos para juntas, morteros para juntas y pinturas. Además, como autoaglomerantes únicos para recubrimientos y pegamentos o como recubrimientos o, respectivamente, aglomerantes para textiles y papel.

30 Los ejemplos siguientes sirven para mayor aclaración de la invención:

### Ejemplo 1

#### *Obtención de un copolímero de acetato de vinilo y acrilato de metilo*

35 En un autoclave de 17 l se dispusieron previamente 328,7 g de acrilato de metilo, 4090 g de acetato de vinilo y 4340 g de metanol. Este preparado se calentó a  $58^\circ\text{C}$  y se agitó. La dosificación de iniciador consistió en 86,2 g de Trigonox 23 (perneodecanoato de t-butilo), disuelto en 310,1 g de metanol. A  $58^\circ\text{C}$  se añadió una dosis de choque de afluencia de iniciador de 38,5 g. Después, se inició la afluencia de iniciador con una tasa de dosificación de 78,9 g/h.  
40 La reacción se mantuvo constante a una temperatura de  $58^\circ\text{C}$ .

La dosificación de monómeros consistió en 4960 g de acetato de vinilo y 396,9 g de acrilato de metilo. 45 minutos después de comenzar la dosificación del iniciador comenzó la dosificación de monómeros con una tasa de 2680 g/h.

45 La dosificación de iniciador se mantuvo durante 1 h más que la dosificación de monómeros. A continuación, se añadieron 15,1 g de Trigonox 23 y a lo largo de un tiempo de 90 minutos se elevó la temperatura desde  $60^\circ\text{C}$  hasta  $70^\circ\text{C}$ . Después, la resina sólida así obtenida se envasó en caliente y se diluyó (lavado en recipiente) con 19,7 kg de metanol.

50 Se obtuvo una resina sólida al 67,5% (muestra sin diluir), después de la adición del metanol 25,9% (índice K según Fikentscher, 1% en metanol: 32).

### Ejemplo 2

#### *Saponificación de un copolímero de acetato de vinilo y acrilato de metilo*

55 En un autoclave de 120 l se ajustó la resina sólida del ejemplo 1, con metanol, a un contenido en sólido de 25,0%. 36,95 kg de esta resina sólida se mezclaron con 7,68 kg de acetato de metilo y se calentaron a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . A continuación se recubrió el contenido en reposo del recipiente con 2,24 kg de metanol. Encima se agregó una solución de 581,5 g de lejía de sodio acuosa (al 46%) en 1116 g de metanol. Se observó el incremento del esfuerzo del agitador a lo largo del tiempo.

65 El tiempo de reacción hasta la aparición del máximo de viscosidad (= punto de gel) fue de 10 minutos. Otros 10 minutos después de la aparición del punto de gel se interrumpió la reacción con 791,6 g de ácido acético. A continuación se eliminaron los disolventes metanol y acetato de metilo por introducción de vapor caliente y se obtuvo una solución al 15,9% de un copolímero de acetato de vinilo/alcohol vinílico/acrilato de metilo. La viscosidad de una solución acuosa al 4% se encontró, según el método Höppler, en 3,93 y el índice de saponificación en 144.

## ES 2 279 453 T3

### Ejemplo 3

*Obtención de un copolímero de acetato de vinilo y de un éster del ácido metacrílico de un polietilenglicol modificado en el extremo con ácido fosfórico (Sipomer® PAM 100, producto comercial de la razón social Rhodia)*

5 En un autoclave de 17 l se dispusieron previamente 5620 g de acetato de vinilo y 1410 g de metanol junto con 21,36 g de t-butilperoxi-2-etilhexanoato (TBPEH). Esta preparación se calentó a 60°C. La reacción se mantuvo constante a una temperatura de 58°C. Inmediatamente después de comenzar la polimerización se inició la dosificación de monómero, consistente en 281 g de Sipomer® PAM 100 y 590,1 g de metanol, con una tasa de 217,5 g/h, tiempo de dosificación 4 h. Después, se detuvo el agitador y se mantuvo la temperatura de reacción a 60°C durante 4 h más. Después, se enfrió a 30°C la resina sólida así preparada y al enfriar se diluyó con aproximadamente 8140 g de metanol (lavado en el recipiente).

15 Después de otro lavado, se obtuvo una resina sólida con un contenido en sólido de 31,0% en metanol (índice K según Fikentscher, 1% en metanol: 44).

### Ejemplo 4

20 *Saponificación del copolímero del ejemplo 3*

En un autoclave de 120 l se ajustó con metanol la resina sólida del ejemplo 3 a un contenido en sólido de 25,0%. 18,43 kg de esta resina sólida se mezclaron con 3,56 kg de acetato de metilo y se calentaron a una temperatura de 40°C. A continuación se recubrió el contenido del recipiente en reposo con 2,18 kg de metanol. Encima se añadió una solución de 94,4 g de lejía sódica acuosa (al 46%) en 416,4 g de metanol. El incremento del esfuerzo del agitador se observó a lo largo del tiempo.

30 El tiempo de reacción hasta la aparición del máximo de viscosidad (= punto gel) era de 6 minutos. 12 minutos después de la aparición del punto gel se interrumpió la reacción con 367 g de ácido acético, disuelto en 4 kg de metanol. A continuación, se eliminaron los disolventes metanol y acetato de metilo por introducción de vapor caliente y se obtuvo una solución al 23,4% de un copolímero de acetato de vinilo/alcohol vínico/acrilato de metilo. La viscosidad de una solución acuosa al 4% se encontró según el método Höppler en 6,43 y el índice de saponificación en 78.

### Ejemplo 5

*Obtención de un alcohol polivinílico con 9,1% en peso de comonómero de acrilato de metilo*

40 Se procedió como en los ejemplos 3 y 4 y se añadieron las siguientes cantidades de sustancias: en la disposición previa había 1,11 kg de metanol, 21,1 g TBPEH y 5550 g de acetato de vinilo. Después del comienzo de la reacción se dosificaron a lo largo de 5 h 554,6 g de acrilato de metilo, disueltos en 860 g de metanol. Después, se añadieron 5,55 g de TBPEH, disueltos en 5,55 g de metanol, y se agitó todavía durante 1 h a 60°C. Después de desconectar el agitador aún se mantuvo la temperatura a 60°C durante 6 h más. Después, se enfrió la carga y se diluyó con 8030 g de metanol y, luego, se lavó varias veces el contenido del recipiente con metanol. Se obtuvo una solución al 32,2% de una solución de resina sólida, índice K según Fikentscher 33,2 (1% en MeOH).

50 15,34 kg de esta resina sólida modificada se recubrieron con 2251 g de metanol y para la saponificación se disolvieron 299,3 g NaOH (al 46%) en 3,13 kg de metanol y se añadieron. El punto de gel se alcanzó al cabo de 4 minutos, la saponificación se interrumpió después de 10 minutos con 408 g de ácido acético disueltos en 4 kg de metanol. Después de eliminar el disolvente, se obtuvo una solución al 19,2% de un alcohol polivinílico modificado, con un índice de saponificación de 198, un índice K de 23 y una viscosidad según Höppler de 4,23.

### Ejemplo 6

*Polimerización de acetato de vinilo y etileno con un alcohol polivinílico modificado según el ejemplo 4*

60 En un autoclave de laboratorio de 5 l se dispusieron previamente 944 g de alcohol polivinílico del ejemplo 4 en solución acuosa al 16,6% y 1030 g de agua desmineralizada, así como 1930 g de acetato de vinilo. El pH de la preparación se ajustó a pH = 4. Después, se comprimieron sobre ello a 20 bar 250 g etileno.

65 Las dosificaciones de iniciador consistieron en 48,2 g de hidroperóxido de t-butilo (al 1,5%) y 48,2 g de ácido ascórbico (al 2,5%). Las dos dosificaciones se iniciaron con una tasa de 12,7 g/h, después de alcanzar una temperatura de equilibrio de 55°C. Después de comenzar la reacción se mantuvieron las tasas de dosificación y se elevó la temperatura de la reacción a 85°C.

## ES 2 279 453 T3

1 hora después del comienzo de la reacción se dosificaron a lo largo de un tiempo de 2 h 482 g de acetato de vinilo y 218 g de alcohol polivinílico modificado del ejemplo 4 (al 16,6% en agua).

Las dosificaciones de iniciador se aportaron a la reacción durante un total de 3,5 h.

Después de la descompresión y de la polimerización posterior con t-BHP/ácido ascórbico, se obtuvo una dispersión de 54,5% de FG, viscosidad según Brookfield 160 mPas (20 rpm) y una densidad de 1,08 g cm<sup>-3</sup>.

### 10 Ejemplo 7

Se procedió como en el ejemplo 6, sólo que para la polimerización se utilizó el alcohol polivinílico modificado del ejemplo 2. Se obtuvo una dispersión con un contenido en sustancia sólida de 54,7%, viscosidad según Brookfield 185 mPas (20 rpm) y una densidad de 1,08 g cm<sup>-3</sup>.

Las dispersiones obtenidas en los ejemplos 6 y 7 eran estables al cemento, la viscosidad de una mezcla de 100 partes en peso de cemento Portland y 10 partes en peso de polímero (ejemplo 6) 1 h después del mezclado se había incrementado en 138%. Utilizando el polímero del ejemplo 7, en 132%. Ambos datos se refieren al incremento de la viscosidad del cemento Portland puro - mezclado sólo con agua - como valor de comparación.

Los alcoholes polivinílicos modificados de los ejemplos 2, 4 y 5 se emplearon como coadyuvantes de pulverización para el secado por aspersión de una dispersión de copolimerizado de acetato de vinil-etileno I (contenido en sólido 58%, T<sub>g</sub> 16°C), estabilizada con alcohol polivinílico (1% en peso de un alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de 88% en moles y una viscosidad Höppler de 13 mPas), y de una dispersión de copolimerizado II de acetato de vinil-etileno (contenido en sustancia sólida 54%, T<sub>g</sub> 10°C) estabilizada con alcohol polivinílico (5% en peso de un alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis de 88% en moles y una viscosidad Höppler de 13 mPas).

El secado por aspersión se llevó a cabo con una secadora de la razón social Niro con una boquilla de una sola sustancia (30 bar, 65°C, cantidad de paso 40 kg/h). La temperatura de entrada en la secadora era 140°C, la temperatura de salida 80°C. Los polvos redispersables se prepararon con 11% en peso (dispersión II) o, respectivamente, 16% en peso de agente antibloqueo (dispersión I).

A modo comparativo, las dispersiones I y II se secaron por aspersión en presencia de un alcohol polivinílico parcialmente saponificado con un grado de hidrólisis de 88% en moles y una viscosidad Höppler de 4 mPas.

Resultaron las siguientes muestras:

#### Muestra 1

(Comparativa)

Polvo para dispersión, que se obtuvo por secado por aspersión de la dispersión I en presencia de 5% en peso de un alcohol polivinílico parcialmente saponificado con un grado de hidrólisis de 88% en moles y una viscosidad Höppler de 4 mPas, y que contiene 16% en peso de agente antibloqueo.

#### Muestra 2

Polvo para dispersión, que se obtuvo por secado por aspersión de la dispersión I en presencia de 5% en peso del alcohol polivinílico modificado del ejemplo 2, y que contiene 16% en peso de agente antibloqueo.

#### Muestra 3

Polvo para dispersión, que se obtuvo por secado por aspersión de la dispersión I en presencia de 5% en peso del alcohol polivinílico modificado del ejemplo 5, y que contiene 16% en peso de agente antibloqueo.

#### Muestra 4

(Comparativo)

Polvo para dispersión, que se obtuvo por secado por aspersión de la dispersión II en presencia de 2% en peso de un alcohol polivinílico parcialmente saponificado con un grado de hidrólisis de 88% en moles y una viscosidad Höppler de 4 mPas, y que contiene 11% en peso de agente antibloqueo.

## ES 2 279 453 T3

### Muestra 5

Polvo para dispersión, que se obtuvo por secado por aspersión de la dispersión II en presencia de 2% en peso del alcohol polivinílico modificado del ejemplo 2, y que contiene 11% en peso de agente antibloqueo.

### Muestra 6

Polvo para dispersión, que se obtuvo por secado por aspersión de la dispersión II en presencia de 2% en peso del alcohol polivinílico modificado del ejemplo 5, y que contiene 11% en peso de agente antibloqueo.

Los polvos redispersables se ensayaron respecto a las resistencias de adherencia a la tracción en pegamentos para baldosas con la siguiente receta (1% en peso o, respectivamente, 3% en peso de polvo de dispersión):

Arena de cuarzo	636 partes (616 partes)
Cemento Portland	350 partes
Celulosa	4 partes
Polvo de dispersión	10 partes (30 partes)

Las resistencias de adherencia a la tracción se determinaron según DIN CEN 1897 para 4 condiciones de almacenamiento (L1 a L4):

28 d CN (L1):	28 días de almacenamiento en seco en clima normalizado (23°C/50% de humedad del aire; DIN 50014)
7 d CN/21 d W (L2)	7 días de almacenamiento en seco (clima normal)/21 días de almacenamiento en mojado (W)
14 d CN/14 d 70°C/1T	14 días de almacenamiento en seco/14
1 d CN (L3)	días de almacenamiento en caliente a 70°C, 1 día de almacenamiento en seco (T)
Escarcha-rocío (L4)	25 días de almacenamiento alternante escarcha-rocío

Se obtuvieron los siguientes resultados:

TABLA 1

*Comparación de los valores de adherencia a la tracción para 1% en peso de cantidad de polvo añadido*

Muestra	L1 (N/mm <sup>2</sup> )	L2 (N/mm <sup>2</sup> )	L3 (N/mm <sup>2</sup> )	L4 (N/mm <sup>2</sup> )
1	0,65	0,71	0,40	0,15
2	0,78	0,61	0,43	0,21
3	0,90	0,88	0,45	0,18
4	0,68	0,70	0,40	0,14
5	0,76	0,73	0,44	0,19
6	0,73	0,75	0,43	0,21

## ES 2 279 453 T3

TABLA 2

*Comparación de los valores de adherencia a la tracción para 3% en peso de cantidad de polvo añadido*

Muestra	L1 (N/mm <sup>2</sup> )	L2 (N/mm <sup>2</sup> )	L3 (N/mm <sup>2</sup> )	L4 (N/mm <sup>2</sup> )
1	1,20	0,73	0,80	0,43
2	1,33	0,80	0,99	0,52
3	1,27	0,84	1,05	0,54
4	1,10	0,77	0,82	0,53
5	1,08	0,81	0,99	0,58
6	1,02	0,86	0,92	0,61

TABLA 3

*Comparación del tiempo abierto sobre los valores de adherencia a la tracción para 1% en peso de adición de polvo*

Muestra	1	2	3	4	5	6
5 min *	0,65	0,78	0,90	0,85	0,76	0,73
20 min *	0,27	0,29	0,32	0,40	0,42	0,25
30 min *	0,16	0,19	0,20	0,15	0,20	0,10

\* Valores de adherencia a la tracción en N/mm<sup>2</sup> después de un tiempo abierto de 5, 20 y 30 minutos.

TABLA 4

*Comparación del tiempo abierto sobre los valores de la adherencia a tracción para 3% en peso de adición de polvo*

Muestra	1	2	3	4	5	6
5 min *	1,20	1,33	1,27	1,10	1,08	1,02
20 min *	0,40	0,72	0,76	0,49	0,57	0,38
30 min *	0,16	0,44	0,47	0,24	0,38	0,21

\* Valores de adherencia a la tracción en N/mm<sup>2</sup> después de un tiempo abierto de 5, 20 y 30 minutos.

## ES 2 279 453 T3

### *Discusión de los resultados*

5 Como se desprende de las tablas 1 y 2, los polvos para la redispersión que contienen como coloides protectores alcoholes polivinílicos modificados, muestran valores de adherencia a la tracción claramente mejorados después del almacenamiento en caliente, pero también después del almacenamiento en mojado y del almacenamiento alternante bajo escarcha-rocío. Esto tiene validez tanto para una modificación de los alcoholes polivinílicos con acrilato de metilo con una función latente ácido carboxílico, que en los sistemas de cementos (medio fuertemente alcalino) se liberan lentamente por hidrólisis, como también para los alcoholes polivinílicos que llevan grupos de ácido fosfórico.

10 Además, se pone de manifiesto (tablas 3 y 4), que el tiempo abierto - medido sobre los valores de adherencia a la tracción - en el caso de los polvos para redispersión mejora claramente con alcoholes polivinílicos que contienen acrilato de metilo.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

5 1. Composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos modificados, en forma de sus polvos redispersables en agua, a base de homopolimerizados o polimerizados mixtos de uno o varios monómeros del grupo que comprende ésteres vinílicos de ácidos alquilcarboxílicos no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C, ésteres del ácido metacrílico y ésteres del ácido acrílico de alcoholes con 1 a 15 átomos de C, compuestos vinilaromáticos, olefinas, dienos y halogenuros de vinilo, **caracterizadas** porque como alcoholes polivinílicos modificados están contenidos aquellos con función ácido carboxílico latente y/o aquellos con unidades de comonómeros que contienen fósforo.

10 2. Composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos modificados según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque están contenidos alcoholes polivinílicos con una o varias unidades de comonómeros del grupo que abarca ésteres de ácido metacrílico y ésteres del ácido acrílico de alcoholes con 1 a 15 átomos de C.

15 3. Composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos modificados según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque están contenidos alcoholes polivinílicos con una o varias unidades de comonómeros del grupo que abarca ácido vinilfosfónico, ésteres del ácido metacrílico y ésteres del ácido acrílico de polialquilenglicoles modificados en su extremo con ácido fosfórico, con unidades alquileo(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) y 1 a 100 unidades oxialquileo.

20 4. Composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos modificados según las reivindicaciones 1 a 3, en forma de sus polvos redispersables en agua, que se pueden obtener por secado por aspersión de dispersiones acuosas de polímero, las cuales están estabilizadas con alcoholes polivinílicos con función ácido carboxílico latente o con unidades de comonómero que contienen fósforo, en presencia de alcohol polivinílico parcialmente saponificado como coadyuvante de pulverización.

25 5. Procedimiento para la preparación de composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos modificados conforme a las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque uno o varios monómeros del grupo que comprende ésteres vinílicos de ácidos alquilcarboxílicos no ramificados o ramificados con 1 a 15 átomos de C, ésteres del ácido metacrílico y ésteres del ácido acrílico de alcoholes con 1 a 15 átomos de C, compuestos vinilaromáticos, olefinas, dienos y halogenuros de vinilo, se polimerizan en presencia de uno o varios coloides protectores del grupo que abarca a los alcoholes polivinílicos modificados con función ácido carboxílico latente y alcoholes polivinílicos modificados con unidades de comonómeros que contienen fósforo.

30 6. Procedimiento para la preparación de composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos modificados conforme a las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque las dispersiones de polímeros estabilizadas con coloides protectores, diferentes de los alcoholes polivinílicos modificados, se secan por aspersión en presencia de un alcohol polivinílico con función ácido carboxílico latente y/o con unidades de comonómeros que contienen fósforo como coadyuvante de pulverización.

35 7. Procedimiento para la preparación de composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos modificados conforme a las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque dispersiones acuosas de polímero, las cuales contienen como coloide protector alcohol polivinílico modificado con función ácido carboxílico latente y/o alcohol polivinílico con unidades de comonómeros que contienen fósforo, se secan por aspersión en presencia de un coadyuvante de pulverización, pudiendo ser el coadyuvante de pulverización un alcohol polivinílico modificado con función ácido carboxílico latente o un alcohol polivinílico modificado con unidades de comonómeros que contienen fósforo.

40 8. Procedimiento para la preparación de composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos modificados conforme a las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque dispersiones acuosas de polímero, las cuales contienen como coloide protector alcohol polivinílico modificado con función ácido carboxílico latente y/o alcohol polivinílico con unidades de comonómeros que contienen fósforo, se secan por aspersión en presencia de un coadyuvante de pulverización, empleándose como coadyuvante de pulverización uno o varios coloides protectores, diferentes de los alcoholes polivinílicos modificados.

45 9. Procedimiento para la preparación de composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos modificados conforme a las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque dispersiones acuosas de polímero, las cuales están estabilizadas con alcohol polivinílico parcialmente saponificado o con un alcohol polivinílico modificado con unidades de comonómeros que contienen fósforo, se secan en presencia de un alcohol polivinílico modificado con unidades de comonómeros que contienen fósforo o con un alcohol polivinílico modificado con función ácido carboxílico latente, como coadyuvante de pulverización.

50 10. Utilización de las composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos modificados, en forma de su polvo redispersable en agua conforme a las reivindicaciones 1 a 4, en productos químicos para la construcción en unión con aglomerantes que fraguan hidráulicamente o que endurecen hidráulicamente.

55 60 11. Utilización según la reivindicación 10 en pegamentos para la construcción, en sistemas compuestos para la retención del calor, enlucidos, masas para aplicar con espátula, masas para suelos para aplicar por espátula, lodos para juntas, morteros para juntas y pinturas.

## ES 2 279 453 T3

12. Utilización de las composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos modificados, en forma de su polvo redispersable en agua conforme a las reivindicaciones 1 a 4, como autoaglomerantes únicos para recubrimientos y pegamentos.

5 13. Utilización de las composiciones de polímeros que contienen alcoholes polivinílicos modificados, en forma de su polvo redispersable en agua conforme a las reivindicaciones 1 a 4, como recubrimientos o, respectivamente, aglomerantes para textiles y papel.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65