

P.- 39.397

PP/3038

358030

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de VINYL PRODUCTS LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Mill Lane, Carshalton, Surrey, Inglaterra

por: "UN METODO DE PREPARAR UNA COMPOSICION ADHESIVA"
(Clase Internacional C09j C08f)

15.X.68



Esta invención se refiere a mejoras en composiciones adhesivas o relativas a las mismas y, más particularmente, está relacionada con una composición adhesiva mejorada para baldosas cerámicas.

5 Se conocen en la técnica composiciones adhesivas que contienen homopolímeros y copolímeros de acetato de vinilo en forma de emulsión, plastificantes si se desea, cargas y espesadores. El espesador normal utilizado en tales composiciones anteriores es un espesador celulósico.

10 No obstante, las composiciones anteriores indicadas han adolecido de la desventaja de que no se comportan satisfactoriamente en condiciones húmedas, particularmente en condiciones en las cuales la superficie embaldosada está permanentemente húmeda.

15 Se ha encontrado que una composición adhesiva que contiene un polímero nitrogenado soluble en agua, particularmente poliacrilamida, o ciertos grados de poli(alcohol vinílico), proporciona una mejora sustancial sobre las composiciones conocidas en lo referente a su comportamiento en condiciones húmedas sin pérdida apreciable de otras propiedades.

20 De acuerdo con la presente invención, se da una composición adhesiva que comprende una dispersión en agua de un homopolímero o copolímero de acetato de vinilo, una o más cargas, y un polímero nitrogenado soluble en agua o un poli(alcohol vinílico) que tenga un grado de hidrólisis de 96% como mínimo y una viscosidad, en solución acuosa al 4% a 20°C, de 30 cps como mínimo.

30 Polímeros nitrogenados preferidos son poliacri-



lamida y polietilenimina. El poli(alcohol vinílico) utilizado es preferiblemente un grado de alta viscosidad totalmente hidrolizado. Se ha encontrado que es necesario un grado de hidrólisis de 96% como mínimo, y una viscosidad, en solución acuosa al 4% a 20°C de 30 cps como mínimo, y que son preferibles valores aún más altos de estas propiedades. Así pues, cuando el grado de hidrólisis es de 96% a 98%, la viscosidad es preferiblemente al menos de 50 cps; y cuando la viscosidad es de 30 cps a 50 cps, el grado de hidrólisis es preferiblemente de 98% como mínimo.

Además de mejorar el comportamiento del adhesivo bajo condiciones húmedas, estos polímeros solubles en agua actúan como espesadores, y pueden utilizarse en lugar de los espesadores, por ejemplo, derivados de celulosa, utilizados en composiciones de la técnica anterior. Queda dentro del objeto de la invención incluir un espesador, además del polímero nitrogenado soluble en agua o del poli(alcohol vinílico), en el adhesivo.

Los autores de la invención prefieren emplear como mínimo 0,25% de los sólidos polímeros solubles en agua en peso referido al peso de las composiciones adhesivas totales, pudiendo utilizarse convenientemente cantidades comprendidas entre 0,5% y 1% ó 2%. El empleo de cantidades excesivas de polímero soluble en agua puede conducir a composiciones inconvenientemente espesas.

Las proporciones de los diversos ingredientes de las composiciones adhesivas de la invención no son críticas, y pueden ser, convenientemente, iguales a las proporciones de las composiciones adhesivas basadas en ace-



tato de vinilo de la técnica anterior. La proporción de carga puede ser desde 50% a 65%, y la proporción de polímero sólido de acetato de vinilo y de plastificante, si se utiliza, puede ser desde 7% a 20%, preferiblemente de 10% a 15%, ambos en peso referidos al peso de la composición del adhesivo total. Cargas adecuadas comprenden feldespatos, yeso, sílice, talco, baritas, arcilla y carbonato cálcico. Estas deben encontrarse en un estado finamente dividido, tal que pasen por un tamiz de 105 micras de abertura.

Puede incluirse en la composición del adhesivo un material de arcilla de bentonita u otras cargas hinchables de propiedades similares, con objeto de modificar sus propiedades reológicas. Un material adecuado es el grado de montmorillonita sódica vendida por la Fullers Earth Union (NSC) Ltd bajo la Marca Comercial Fulbent 570. La carga hinchable se emplea en tales cantidades que den la contextura pastosa requerida para que tenga buenas propiedades en cuanto a que no se "descuelgue". La proporción de agua en el adhesivo no es crítica; se emplea la cantidad suficiente para dar buenas propiedades de extensión sobre paredes de alta succión, pero no tanta que perjudique las propiedades de que no se "descuelgue", mencionadas arriba. Puede incluirse también en la composición del adhesivo cierta proporción de formalina u otro agente conservador o mezcla de agentes conservadores.

La composición puede incluir un plastificante. Los polímeros de acetato de vinilo preferidos incluyen homopolímeros plastificados con ftalato de dibutilo o plastificantes de poliéster de alto peso molecular; y



también copolímeros de acetato de vinilo con, por ejemplo, acrilato de 2-etilhexilo o el éster vinílico del ácido versático (Versatic es una Marca Comercial Registrada).

5 El nivel de plastificante puede seleccionarse para dar un comportamiento adecuado bajo condiciones de pared húmeda y de pared caliente. La ausencia de plastificante reduce normalmente la resistencia a las paredes húmedas, y cantidades excesivas de plastificante conducen a un comportamiento deficiente en paredes calientes. Si bien el plastificante presta una contribución en cuanto a la resistencia al agua del adhesivo, particularmente si se utiliza un plastificante polímero, el uso de un plastificante por sí mismo no supera la desventaja de las composiciones de la técnica anterior mencionadas arriba.

15 Si bien esta invención está principalmente relacionada con la obtención de una resistencia adecuada al agua, determinada por un ensayo de "pared húmeda" en una composición adhesiva cerámica, deben tenerse en cuenta también las propiedades de "pared caliente", la temperatura mínima de formación de película, y la resistencia del adhesivo a las heladas y deshielos sucesivos.

20 En la tabla que sigue, dos composiciones adhesivas, A y B, que caen fuera del alcance de esta invención, se comparan con trece ejemplos de composiciones adhesivas según la invención. Las propiedades enumeradas en las columnas del lado derecho de la Tabla se determinaron como se describe a continuación.

25 El ensayo de "pared húmeda" tiene por objeto indicar la resistencia del adhesivo en condiciones tales que las baldosas puedan aplicarse en condiciones atmosféricas.



ricas normales, pero que durante el servicio la superficie embaldosada se encuentre permanentemente húmeda. Para llevar a cabo este ensayo, se emplea el método de acondicionamiento descrito en el Apéndice B, Cláusula B.4e(ii) del Código Normalizado Británico de Prácticas (British Standard Code of Practice), CP 212: Parte 1:1963. Así, la baldosa aglutinada con la muestra se somete a secado al aire durante siete días a $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ y a una humedad relativa comprendida entre 45 y 75%, seguido por siete días de inmersión en agua destilada a 20°C . En los resultados de ensayo dados abajo, las muestras se secaron del agua y se ensayó inmediatamente la resistencia al cizallamiento en un Tensiómetro Hounsfield.

Debe observarse que este método de ensayo de "pared húmeda" proviene de la sección del Código de Prácticas relativa a sistemas de cemento en lugar de proceder de la sección de adhesivos orgánicos, debido a que el método de acondicionar las muestras descritas en la sección de adhesivos orgánicos podría impedir el secado de los adhesivos normales de base acuosa. El ensayo adoptado indica, así pues, la resistencia de la composición adhesiva en situaciones en que las baldosas se aplican bajo condiciones normales, pero que después permanecen húmedas o mojadas durante largos períodos.

El ensayo de "pared caliente" está destinado a evaluar el comportamiento del adhesivo en lugares en que pueden encontrarse temperaturas elevadas, y se describe en el Código Normalizado Británico de Prácticas (British Standard Code of Practice) CP. 212: Parte 1:1963, Apéndice A. cláusulas A4F y A5F. Las muestras se preparan a la



temperatura ambiente y se dejan en reposo durante 24 horas. Se llevan después a una temperatura de 100°C hasta que se alcanza un peso constante (aproximadamente 5 días), y se ensaya la resistencia al cizallamiento a 100°C en el Tensiómetro Hounsfield.

La resistencia al cizallamiento es el valor obtenido en muestras que se han dejado permanecer a 20°C, $\pm 2^\circ\text{C}$ y 45 a 75% de humedad durante 7 días, en lugar de mantenerse en condiciones húmedas o calientes.

La determinación de la temperatura mínima de formación de película se efectúa precisamente sobre el aglutinante, ya que es imposible obtener un resultado sobre el adhesivo después de la incorporación de las cargas. Es deseable una temperatura mínima de formación de película de aproximadamente 5°C a fin de que el adhesivo pueda utilizarse a temperaturas bajas. La resistencia a las heladas y deshielos sucesivos es también importante para una adecuada estabilidad del adhesivo al almacenamiento en pie de obra. El ensayo que aquí se presenta consiste en ciclos de congelación a -20°C, calentamiento libre de la muestra hasta la temperatura ambiente a inspección subsiguiente, y los resultados se evalúan en términos del número de ciclos que es capaz de resistir la muestra.

Las emulsiones polímeras de acetato de vinilo utilizadas en la Tabla son como sigue:

Vinamul 9910 es una emulsión de homopolímero de acetato de vinilo, con 53% de sólidos, de los que el 10% es un ftalato de dibutilo como plastificante. (Vinamul es una Marca Comercial).



5

Vinamul 9900 es una emulsión de homopolímero de acetato de vinilo no plastificada, que contiene 50% de sólidos. En los Ejemplos 4 y 10 de la Tabla siguiente, se modificó por adición de un plastificante de políester de alto peso molecular vendido por la Hercules Powder Company bajo la Marca Comercial Hercoflex 900, en cantidades tales que dieron una emulsión que contenía 53% de sólidos de los que el 10% era Hercoflex 900.

10

15

Vinamul 6810 es una emulsión de copolímero de acetato de vinilo que se compone de acetato de vinilo/acrilato de 2-etilhexilo en la relación 90/10. El contenido de sólidos se ajustó desde 56% a 53% para los propósitos de los ensayos que se indican abajo.

20

25

VA/VV es una emulsión de copolímero de acetato de vinilo plastificada internamente, que se compone de acetato de vinilo/versatato de vinilo en la relación 75/25 (el éster vinílico del ácido Versático es vendido por Shell Chemicals bajo la Marca Comercial VeoVa 911). Como en el caso anterior, el contenido de sólidos se ajustó desde 56% a 53% para los propósitos de los ensayos indicados abajo.

En la Tabla que sigue, un espacio en blanco indica que la propiedad de que se trate no fué ensayada.



Ejemplo	Emulsión Tipo/peso, g. Tipo	Espesador o Polímero soluble en agua Tipo/peso, g.	Yeso W (peso, g)	Albent 370 (peso, g.)	Polina (g.)	Agua (peso, g.)	Pared húmeda (kg/cm ²)	Pared húmeda liente (kg/cm ²)	Resistencia Caliente (Kg/cm)	Melada- desfido (ciclos)	DFF(°C)(Temp. má- xima de formación de película)
A	9910: 130	5% E.1200 46	272	16	1	36	0	7,03	18,28	>10	4
B	9910: 173	5% E.1200 46	272	16	1	36	0	6,34	-	-	-
1	9910: 130	10% NH26 100	272	16	1	20	2,04	7,52	22,50	0	0
2	9910: 173	10% NH26 50	272	16	1	36	1,90	6,11	22,50	3	2,5
3	9910: 130	10% NH26 50	272	16	1	36	1,90	4,22	4,08	1	3.5
4	9960: 130	10% NH26 50	272	16	1	36	1,55	7,95	22,50	0	5
5	9910: 130	10% NH26 50	272	16	1	<60	2,74	4,22	-	-	-
6	9910: 130	10% NH26 50	272	16	1	<60	1,90	4,50	-	-	-
7	9910: 130	10% NH26 50	272	15	1	<60	3,02	7,03	-	-	-
8	9910: 130	10% AH22 50	272	13	1	36	0,98	1,41	9,41	>10	3.5
9	9910: 130	5% FAI250 50	272	16	1	60	1,69	6,05	19,00	>7	5
10	9900: 130	5% E.1200 50	272	16	1	36	0,98	2,81	19,47	>10	8
11	9910: 130	5% Modocoll E. 1200 7.6 33% Montrek 1000	272	16	1	36	1,13	4,08	20,04	>10	5.5
12	6810: 130	10% NH26 50	272	16	1	<60	3,52	0,70	-	-	-
13	VA/VA 130	10% NH26 50	272	16	1	36	2,67	4,01	21,96	2	10

-9- (11)

POOR
QUALITY

Ejemplo	Emulsión		Espesador o Polímero soluble en agua		Yeso # (peso, g)	Fulbent 570 (peso, g.)	Kafalina (peso, g.)	Agu (peso, g.)
	Tipo	peso, g.	Tipo	peso, g.				
A	9910	130	5% E.1200	46	272	16	1	36
B	9910	173	5% E.1200	46	272	16	1	36
1	9910	130	10% NH26	100	272	16	1	20
2	9910	173	10% NH26	50	272	16	1	36
3	9910	130	10% NH26	50	272	16	1	36
4	9900	130	10% NH26	50	272	16	1	36
5	9910	130	10% NH26	50	272	16	1	< 60
6	9910	130	10% NH26	50	272	Fulbent 150	1	< 60
7	9910	130	10% NH26	50	272	Berkonite	1	< 60
8	9910	130	10% NH22	50	272	16	1	36
9	9910	130	5% FA 250	50	272	16	1	60
10	9900	130	5% FA 250	50	272	16	1	36
11	9910	130	3% Modocoll E. 1200 33% Montrek 10.0	50 7.6	272	16	1	36
12	6810	130	10% NH26	50	272	16	1	< 60
13	9910	130	10% NH26	50	272	16	1	36



Formalina (peso, g.)	Agua (peso.g)	Pared Húme- da (Kg/cm ²)	Pared ca- liente (kg/cm ²)	Resistencia Caliente (Kg/cm ²)	Helada- Deshielo (ciclos)	MFF(°C)(Temp.mí- nima de formación de película)
1	36	0	7,03	18,28	>10	4
1	36	0	6,34	-	-	-
1	20	2,04	7,52	22,50	0	0
1	36	1,90	6,11	22,50	3	2,5
1	36	1,90	4,22	4,08	1	3.5
1	36	1,55	7,95	22,50	0	5
1	< 60	2,74	4,22	-	-	-
1	< 60	1,90	4,50	-	-	-
1	< 60	3,02	7,03	-	-	-
1	36	0,98	1,41	9,41	> 10	3.5
1	60	1,69	6,05	19,00	> 7	5
1	36	0,98	2,81	19,47	> 10	8
1	36	1,13	4,08	20,04	> 10	5.5
1	< 60	3,52	0,70	-	-	-
1	36	2,67	4,01	21,96	2	10



Los siguientes materiales que figuran en la Ta-
bla son Marcas Comerciales:

Modocoll E.1200 Modo Products Ltd.

Etil-hidroxietil celulosa soluble en agua.

5 Gohsenol NH26 Nippon Synthetic Chemical Indus-
try Company Ltd.

(Agentes: British Traders & Suppliers)

Poli(alcohol vínfilico) >98,5% hidrolizado, de
55-65 cps de viscosidad para una solución acuo-
sa al 4% a 20°C.

10 Gohsenol AH22 Nippon Synthetic Chemical Indus-
try Company Ltd.

(Agentes: British Traders & Suppliers)

15 Poli(alcohol vínfilico) 97-98,5% hidrolizado,
de 45-55 cps de viscosidad para una solución
acuosa al 4% a 20°C.

PAM 250 American Cyanamid

Poliacrilamida.

Montrek 1000 Dow Chemicals

20 Polietilenimina - peso molecular 50-100.000.

Yeso W Kittle White & Company Ltd.

Un grado totalmente hidrolizado de yeso blanco
molido

Fulbent 570 y 150 Fullers Earth Union (NSC)Ltd

25 Grados de montmorillonita de sodio.

Berkonite - Arcilla de bentonita vendida por
F.W. Berk.

30 En la práctica, la consistencia y las propieda-
des reológicas de la composición del adhesivo deben tener-
se en cuenta, y ajustarse las proporciones de los espesa-



dores, cargas, aglutinantes y agua, etc., a fin de obtener las propiedades óptimas de aplicación.

5 Las formulaciones investigadas se basaron en una composición adhesiva conocida A que presentaba una resistencia satisfactoria de pared caliente pero muy escasa resistencia de pared húmeda.

10 Utilizando esta composición como control, se efectuaron variaciones en la formulación cambiando el tipo y las proporciones presentes del componente emulsión, espesador, plastificante y cargas, y se observaron sus efectos aisladamente o combinados unos con otros.

15 El promedio de los resultados de numerosos ensayos, indicados en la Tabla anterior, demuestra que el aumento en el contenido de emulsión tuvo poco efecto sobre la resistencia al agua. La sustitución del éter de celulosa (Modocoll E.1200) por poli(alcohol vinílico) proporciona una resistencia al agua apreciablemente mejorada (particularmente en el caso de que el poli(alcohol vinílico) sea un grado totalmente hidrolizado, de alta viscosidad, e insoluble en agua fría, p. ej. Gohsenol NH 26)

20 sin afectar adversamente las propiedades de pared caliente; no obstante, otras propiedades tales como la "estabilidad a las heladas y deshielos sucesivos" o la temperatura mínima de formación de película, pueden no ser aceptables. Los plastificantes, particularmente los plastificantes polímeros, contribuyen a mejorar la resistencia

25 al agua, pero no superan por sí solos las desventajas de la formulación utilizada como control.

30 La sustitución de la emulsión de homopolímero de acetato de vinilo plastificada, Vinamil 9910, por



copolímeros plastificados internamente, p. ej. Vinamul 6810 ó VA/VV, proporcionó una mejor resistencia al agua pero, en general, propiedades menos favorables de pared caliente.

5 Las composiciones preferidas, de acuerdo con la presente invención, en el sentido de que proporcionaron las mejoras deseadas conservando al mismo tiempo todos los requisitos secundarios, p. ej. resistencia a las heladas y deshielos sucesivos, baja temperatura mínima de formación de película (MFFT), etc., fueron aquellas
10 composiciones que incorporaban polímeros nitrogenados solubles en agua tales como la poliacrilamida, PAM 250, o la polietilenimina Montrek 1000.

15 La sustitución del poli(alcohol vinílico) en el Ejemplo 5 por otros grados tuvo resultados notables. El uso de un poli(alcohol vinílico) hidrolizado en un 98,5% que tenía una viscosidad de 20 a 25 cps dió un adhesivo que tenía una resistencia de pared húmeda de 0,49 kg/cm²; y el uso de un poli(alcohol vinílico) hidroliza-
20 do en un 86-98%, que tenía una viscosidad de 35 a 45 cps dió un adhesivo que tenía una resistencia de pared húmeda de sólo 0,14 kg/cm².

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 12 de Septiembre de 1.967, bajo el Nº 41.662/67, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15.X.68

- REIVINDICACIONES -



Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

1.- Un método de preparar una composición adhesiva que comprende una dispersión en agua de un homopolímero o copolímero de acetato de vinilo, una o más cargas y un polímero nitrogenado soluble en agua o un poli(alcohol vinílico) con un grado de hidrólisis de al menos 96% y una viscosidad, en solución acuosa al 4% a 20°C, de al menos 30 cps, cuyo método comprende mezclar entre sí una emulsión de polímero de acetato de vinilo y una solución del polímero nitrogenado o poli(alcohol vinílico), y añadir la carga o cargas lentamente y con agitación a dicha mezcla acuosa.

10

15

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que el polímero soluble en agua es poliacrilamida.

3.- Un método según la reivindicación 1, en el que el polímero soluble en agua es polietilenimina.

20

4.- Un método según la reivindicación 1, en el que el polímero soluble en agua es un poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de hidrólisis de 98% como mínimo y una viscosidad, en solución acuosa al 4% a 20°C, x de 50 cps como mínimo.

25

5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polímero de acetato de vinilo es un homopolímero de acetato de vinilo plastificado.

6.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polímero de acetato de vinilo es copolímero de acetato de vinilo.

30



7.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la carga contiene yeso.

8.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se incluye cierta proporción de un material arcilloso de bentonita.

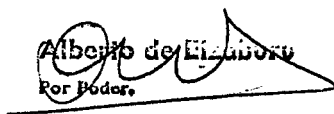
9.- Un método de preparar una composición adhesiva.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 NOV. 1969

P.A.


Alberto de Elorza
Por Poder.

KGE/-

25.11.69