



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 163 686**

⑤① Int. Cl.⁷: C08J 3/16

C04B 24/26

C04B 40/06

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **97109083.2**

⑧⑥ Fecha de presentación: **05.06.1997**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0 812 872**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **17.12.1997**

⑤④ Título: **Procedimiento para la obtención de polvo polímero.**

③⑩ Prioridad: **12.06.1996 DE 196 23 412**

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:
01.02.2002

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:
01.02.2002

⑦③ Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
67063 Ludwigshafen, DE**

⑦② Inventor/es: **Pakusch, Joachim;
Roser, Joachim;
Angel, Maximilian y
Dragon, Andree**

⑦④ Agente: **Dávila Baz, Angel**

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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de polvo polímero.

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de polvo polímero mediante secado de una dispersión polímera acuosa, cuya película (la denominación película se refiere en esta solicitud a la dispersión polímera acuosa filmada por secado a 10°C por encima de la temperatura mínima formadora de película (DIN 53 787, 1974) pero no por debajo de 20°C) muestra una temperatura de transición vítrea $T_g \leq 30^\circ\text{C}$, después de agregar agentes auxiliares de secado.

La presente invención se refiere además a los polvos polímeros resultantes en la aplicación del nuevo procedimiento así como su empleo para la modificación de materiales aglutinantes de construcción minerales.

Se conocen generalmente materiales aglutinantes de construcción minerales. Se están resumiendo como preparaciones de este tipo aquellas, que contienen como componentes esenciales aglutinantes inorgánicos pulverulentos, tales como cal, cemento y/o yeso así como arenas, gravilla, piedras trituradas, que sirven generalmente como aditivos, o demás cargas, como, por ejemplo fibras naturales o sintéticas, y que se transforman por preparación con agua en su forma lista para el uso (revoque o bien hormigón), solidificándose los últimos durante el reposo en el aire o en parte también bajo agua como función del tiempo como las piedras.

Se sabe generalmente además, que se emplean materiales aglutinantes de construcción minerales para el control exacto de su perfil mecánico de propiedades en el estado solidificado de tipo piedra a menudo en forma modificada con polímeros finamente divididos (la denominación polímero tiene que abarcar también en este caso a aquellos compuestos de elevado peso molecular, que se obtienen mediante polimerización por medio de radicales de monómeros de partida, que muestran al menos una agrupación etilénicamente insaturado).

El efecto modificante del polímero finamente dividido es en este caso a menudo menos una función de sus características químicas, sino se determina a menudo por sus propiedades físicas, particularmente por su temperatura de transición vítrea.

Como polímeros modificantes entran en consideración, por consiguiente, polímeros con una configuración monómera más diversa, cuya temperatura de transición vítrea T_g (se entiende por la denominación "temperatura de transición vítrea" en esta solicitud la temperatura de transición vítrea casi estática según DIN 53 765 (differential scanning calorimetry, 20°C/minuto, midpoint)) puede variar en un intervalo amplio, por ejemplo entre -60 y +180°C. Los ejemplos para la modificación de materiales aglutinantes de construcción minerales con polímeros abarcan, por ejemplo, las US-A 4 340 510, GB-PS 1 505 558, US-A 3 196 122, US-A 3 043 790, US-A 3 239 479, DE-A 4 317 035, DE-A 43 17 036, DE-A 43 20 220, EP-A 537 411, DE-AS 16 69 903, BE-A

84 54 499, JP-A 54/43285, US-A 4 225 496, DE-A 32 20 384, DE-A 28 37 898, US-A 3 232 899 y JP-A 91/131 533.

Habitualmente se lleva a cabo la incorporación de estos polímeros modificantes finamente divididos en forma de sus dispersiones polímeras acuosas. Son sistemas, que contienen esencialmente ovillos esféricos, formados por cadenas polímeras entre sí entrelazados (denominadas partículas polímeras) en distribución dispersa en el medio acuoso. El diámetro de las partículas polímeras se sitúa general- y principalmente en el intervalo de 0,01 hasta 5 μm , a menudo principalmente en el intervalo de 0,01 hasta 1 μm . Las ventajas del procedimiento anteriormente citado se basan, por consiguiente, entre otras cosas en el hecho, que la dispersión polímera acuosa contiene por un lado los polímeros en una forma particular- y finamente divididos y que muestra, por otro lado, como medio de dispersión el agua de todas formas necesaria para la preparación.

Un inconveniente en la forma de aplicación de la "dispersión polímera acuosa" es sin embargo, que no puede satisfacer plenamente como forma de venta. Así implica su transporte hasta el lugar del uso además del transporte del polímero modificante siempre el transporte del agua de preparación en todos los sitios fácilmente disponible y por otro lado puede agregarse al material aglutinante de construcción mineral tan solo en el lugar del uso, ya que este endurece, por el contrario, antes del uso.

La forma de aplicación de una dispersión acuosa polímera más conveniente bajo los puntos de vista anteriormente citados es, por consiguiente, aquella de su polímero redispersable en el caso de la adición de agua (véase, por ejemplo, la DE-A 42 06 429). Conjuntamente con los demás componentes de revoque, hormigón o mortero pueden confeccionarse de esto preparaciones en seco listas para la venta y con capacidad de almacenaje, que tienen que prepararse agitando para la transformación en la forma lista para el uso tan solo con agua.

En principio son accesibles en la adición de agua polímeros redispersables mediante secado de su dispersión acuosa polímera, produciéndose normalmente en forma de polvo. Los ejemplos de procedimientos de secado de este tipo son el secado por congelación y el secado por pulverización. El método citado en último lugar, en el cual se pulveriza la dispersión polímera en una corriente de aire caliente y se deshidrata, es particularmente conveniente para la fabricación de grandes cantidades de polvo. Preferentemente se conducen el aire de secado y la dispersión pulverizada en este caso en corriente paralela a través del secador (véase, por ejemplo, la EP-A 262 326 o la EP-A 407 889).

Mientras el secado de soluciones polímeras es normal- y completamente reversible, consiste un inconveniente de polvos polímeros generados por el secado de dispersiones polímeras acuosas en el hecho, que su redispersabilidad en la adición de agua generalmente no puede satisfacer plenamente en el sentido, que las partículas polímeras resultantes en la redispersión habitualmente ya no muestran la fina división de la dispersión

de partida acuosa (distribución de diámetro de partículas primarias), lo que disminuye su efecto modificante en la adición a materiales aglutinantes de construcción minerales.

Esta situación previene del hecho, que dispersiones polímeras acuosas ya no forman sistemas termodinámicamente estables a diferencia con soluciones polímeras. Más bien intenta el sistema reducir la superficie interfacial de polímero/medio de dispersión mediante unificación de partículas pequeñas primarias para dar partículas mayores secundarias (por ejemplo motas, coagulado), lo que puede evitarse durante mucho tiempo en el estado de la distribución dispersa en el medio acuoso por la adición de dispersantes.

Muy generalmente expresado se trata en el caso de dispersantes de aquellas sustancias, que pueden estabilizar la superficie interfacial de "polímero dispersado/medio dispersor acuoso". El efecto estabilizante proviene en este caso en primera línea de un apantallamiento estérico y/o electrostático de las partículas polímeras dispersadas, cuyo envoltorio forma el dispersante.

En el marco del secado de dispersiones polímeras acuosas a menudo ya no basta con el efecto separador de los dispersantes y se produce una determinada medida una formación irreversible de partículas secundarias. Es decir, las partículas secundarias se mantienen en la redispersión como tales y disminuyen el efecto modificante de la dispersión polímera acuosa obtenible en el marco de la redispersión. Esto vale tanto más, más baja es la temperatura de transición vítrea del polímero dispersado.

Se conoce ahora desde hace mucho tiempo la existencia de productos, cuya adición a dispersiones polímeras acuosas reduce el cuadro de apariencia de la formación de partículas secundarias irreversible en el secado.

Estos productos se resumen bajo la denominación superior de agentes auxiliares de secado. Se conocen muchas veces de forma particular como agentes auxiliares de pulverización, ya que el secado por pulverización promueve en particular medida la formación de partículas secundarias irreversibles. Al mismo tiempo reducen generalmente la formación de depósitos polímeros adherentes en el secado por pulverización en la pared del secador y provocan de esta manera un aumento del rendimiento de polvo. Referido al polímero dispersado se agregan los agentes auxiliares del secado normalmente en cantidades de hasta un 1 hasta un 30 % en peso, a menudo hasta un 1 hasta un 20 % en peso.

A menudo se prefieren menores cantidades agregadas.

Según TIZ-Fachberichte, Vol. 109, n° 9, 1985, páginas 698 y siguientes, se trata en el caso de los agentes auxiliares del secado actualmente empleados generalmente de sustancias hidrosolubles, que forman durante el secado una matriz, en la cual se alojan las partículas primarias polímeras envueltas por el dispersante e insolubles en agua. La matriz envolvente, que protege las partículas primarias polímeras se opone a una formación irreversible de partículas secundarias. Se lleva a cabo así a menudo una formación reversible de partículas secundarias (aglomerados con un

tamaño de típicamente 1 a 250 μm), que abarcan numerosas partículas primarias polímeras, separadas entre sí por la matriz del agente auxiliar del secado. En la redispersión con agua se disuelve otra vez la matriz y se obtienen otra vez esencialmente partículas primarias polímeras originales y envueltas por el dispersante. Se agregan a las partículas secundarias reversiblemente formadas muchas veces todavía agentes antibloqueo finamente divididas, como polvo de cuarzo finamente dividido, que actúan como distanciadores y evitan, por ejemplo, su aglomeración durante el almacenaje bajo el efecto de presión de su propio peso, pudiendo llevarse a cabo esta adición del agente antibloqueo antes, durante y/o después del secado.

La DE-A 20 49 114 recomienda, agregar a dispersiones polímeras acuosas como agente auxiliar de secado productos de condensación, formados por ácido melaminsulfónico y formaldehído. Las DE-A 24 45 813 y EP-A 78 449 recomiendan agregar a dispersiones polímeras acuosas como agentes auxiliares del secado productos de condensación, formados por ácido naftalinsulfónico y formaldehído (particularmente sus sales alcalinas y/o alcalinotérricas hidrosolubles). La EP-A 407 889 recomienda, agregar a dispersiones polímeras como agentes auxiliares del secado productos de condensación, formados por ácido fenolsulfónico y formaldehído (particularmente sus sales alcalinas y/o alcalinotérricas hidrosolubles). Las DE-AS 22 38 903 y EP-A 576 844 recomiendan el empleo de poli-N-vinilpirrolidona como un agente auxiliar del secado de este tipo. Las EP-A 62 106 y EP-A 601 518 recomiendan el empleo de polivinilalcohol como agente auxiliar de secado. El polivinilalcohol se recomienda también por U. Rietz en "Chemie und Technologie makromolekularer Stoffe" (FH-Texte FH Aachen) 53 (1987)85 y por las EP-A 680 993 así como EP-A 627 450 como agentes auxiliares del secado. Por la DE-A 3 344 242 se citan como agentes auxiliares del secado sulfonatos de lignina.

Las DE-A 19 539 460, EP-A 671 435 y EP-A 629 650 ofrecen homo- y copolímeros del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico como agentes auxiliares del secado adecuados para dispersiones polímeras acuosas.

La EP-A 467 103 se refiere a la obtención de polvos polímeros redispersables en el medio acuoso por secado con adición de copolímeros, formados por un 50 hasta un 80 % en mol de un ácido mono- y/o dicarboxílico olefinicamente insaturado y un 20 hasta un 50 % en mol de un alqueno con 3 a 12 átomos de carbono y/o estireno como agente auxiliar de secado. La DE-A 24 45 813 recomienda productos de condensación con grupos sulfónicos, formados por hidrocarburos aromáticos mono- o polinucleares y formaldehído, como agentes auxiliares del secado. Por la DE-A 44 06 822 se recomiendan polímeros de injerto, formados por óxidos de polialquileno y ácidos mono-/dicarboxílicos insaturados o bien sus anhídridos después de finalizar la derivatización con aminas primarias/secundarias o alcoholes como agentes auxiliares del secado. Las DE-A 33 44 242 y EP-A 536 597 citan almidón y derivados de almidón como agentes auxiliares del

secado adecuados. Por la DE-A 493 168 se recomiendan organopolisiloxanos como agentes auxiliares del secado. La DE-A 33 42 242 cita además derivados de celulosa como agentes auxiliares del secado adecuados y la DE-A 41 18 007 recomienda

productos de condensación, formados por fenoles sulfonados, urea, demás bases nitrogenados orgánicos y formaldehído, como agentes auxiliares del secado. Mientras no se refleja normalmente la presencia de agentes auxiliares del secado por la cantidad limitada generalmente en las propiedades mecánicas del material aglutinante de construcción mineral modificado y solidificado con un polvo polímero redispersable y no influye, por consiguiente en el material aglutinante de construcción mineral endurecido sobre el efecto modificador del polímero redispersable, no vale esta afirmación referente al comportamiento de flujo del material aglutinante de construcción mineral preparado con agua listo para el uso y modificado con un polvo polímero redispersable (donde, por el contrario, muestra menos efecto el polímero modificador en sí sobre en comportamiento de flujo anteriormente citado de manera típica).

Esto proviene entre otras cosas del hecho, que los agentes auxiliares del secado muestran habitualmente un cierto efecto tensioactivo, que influye significativamente, por ejemplo, sobre la humectación de las partículas de cemento y de aditivos en el material aglutinante de construcción mineral por el agua de preparación y por consiguiente sobre el comportamiento de flujo.

Las investigaciones experimentales propias en combinación con estudios de la literatura han mostrado, que la pluralidad de los agentes auxiliares del secado conocidos puede repartirse esencialmente en dos grupos, de los cuales disminuye la presencia de los componentes de un grupo el límite de flujo del material aglutinante de construcción mineral preparado de forma lista para el uso y modificado con un polvo polímero redispersable (los componentes de este grupo se denominan a continuación como fluidificadores), aumentando, por el contrario, una correspondiente presencia de los componentes del otro grupo este límite de flujo (los componentes de este grupo se denominan a continuación como solidificantes).

Se denomina como límite de flujo en este caso aquella tensión de cizallamiento, por encima de la cual se comporta un material como un líquido, es decir fluye, mientras no fluye bajo la influencia de tensiones de cizallamiento situadas por debajo del límite de flujo, es decir se comporta como un material sólido.

En muchos casos se desea, que el material aglutinante de construcción mineral preparado de forma lista para el uso y modificado con un polvo polímero redispersable muestra un límite de fluencia lo más bajo posible (sería siempre conseguible por una mayor adición de agua), sin que se llega durante su endurecimiento a una separación de los aditivos, de modo que el material aglutinante de construcción mineral endurecido y modificado con polímero muestra una formación lo más homogéneamente posible (no está garantizado en la fluidificación por una mayor adición de agua). Los ejemplos de un perfil de exigencias

de este tipo son masas compensatorias autoiguales a base de materiales aglutinantes de construcción minerales modificados por polímero (se aplican sobre sustratos con desniveles, para obtener una superficie lisa y nivelada y tienen que igualarse particularmente bajo la influencia de las tensiones de cizallamiento causadas por los desniveles del sustrato como un líquido, de modo que se ajusta por sí mismos un nivel uniforme) o un mortero mineral modificado por polímero, que tiene que ser bombeable por las razones de la conveniencia. En estos casos se agregará a la dispersión polímera acuosa como agente auxiliar del secado para la obtención del polvo polímero redispersable modificador naturalmente un agente auxiliar de secado con efectos fluidificadores.

En otros casos es deseable, que el material aglutinante de construcción mineral modificado con polímero y preparado de forma lista para el uso muestra un límite de fluencia elevado. Un ejemplo para un perfil de exigencias de este tipo son morteros de reparación modificados por polímero y estables. Tienen que mostrar en estado preparado y listo para el uso ciertamente una viscosidad adecuada para el uso, pero no tienen que escurrirse inmediatamente después de la aplicación sobre el lugar de reparación a menudo en posición vertical bajo la tensión de cizallamiento de su peso propio, es decir que tienen que mostrar una estabilidad. En estos casos se agregará a la dispersión polímera acuosa como agente auxiliar de secado para la obtención del polvo polímero redispersable y modificador naturalmente un agente auxiliar de secado con efecto solidificante.

Se sabe a partir de DE-A 680 993, que puede ser conveniente en el empleo de polvos polímeros redispersables en el medio acuoso, cuya obtención se lleva a cabo por secado por pulverización de su dispersión polímera acuosa con la sola adición de polivinilalcohol con efecto solidificante como agente auxiliar de pulverización, para la modificación de materiales aglutinantes de construcción minerales, si el polvo polímero redispersable contiene más polivinilalcohol, que hace falta para garantizar su redispersabilidad. En este caso recomienda la EP-A 680 993 de agregar el exceso deseado de polivinilalcohol al polvo polímero redispersable tan solo después de finalizar el secado por pulverización como substancia pura pulverulenta.

Es sin embargo a menudo también deseable, que se mueve el límite de fluencia del material aglutinante de construcción mineral preparado de forma lista para el uso y modificado por polímero adaptado al respectivo problema en algún lugar entre ambos extremos anteriormente descritos.

En este caso es lógico de agregar a la dispersión polímera acuosa como agente auxiliar del secado para la obtención del polvo polímero redispersable y modificador una mezcla, constituida por un agente auxiliar del secado con efecto solidificante y otro con efecto fluidificante.

Un procedimiento de este tipo se recomienda como generalmente preferente, por ejemplo, por las EP-A 477 900, DE-A 24 45 813 y EP-A 632 096 frente a tal procedimiento, en el cual se agrega uno de ambos tipos de agentes auxiliares del secado tan solo después de finalizar el secado

de la dispersión polímera acuosa al polvo polímero redispersable resultante como producto sólido finamente dividido.

Propias investigaciones condujeron en el caso de dispersiones polímeras acuosas demasiado secas, cuyas películas mostraron una $T_g \leq 30^\circ\text{C}$, al resultado anverso. Se demuestra ciertamente, que ambos agentes auxiliares secantes generalmente no se completan, sino se neutralizan en cierto modo, lo que se hace notar crecientemente de forma inconveniente con una temperatura de transición vítrea de la película de la dispersión polímera acuosa a secar de manera tal, que el polvo polímero resultante muestra un porcentaje incrementado de partículas secundarias irreversibles.

Por consiguiente es el objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de polvo polímero adecuado para la modificación de materiales aglutinantes de construcción minerales mediante secado de una dispersión polímera acuosa, cuya película muestra una temperatura de transición vítrea $\leq 30^\circ\text{C}$, después de agregar de agentes auxiliares secantes, caracterizado porque se agregan a la dispersión polímera acuosa antes de su secado como agentes auxiliares secantes tan solo agentes auxiliares secantes con efectos fluidificadores en el material aglutinante de construcción mineral preparado listo para el uso con agua y se agrega por mezcla al polvo polímero resultante después del secado a continuación al secado al menos todavía un agente auxiliar con efectos solidificantes en el material aglutinante de construcción mineral preparado de forma lista para el uso con agua como producto sólido finamente dividido.

El objeto de la presente invención es además un procedimiento para la obtención de un polvo polímero adecuado para la modificación de materiales aglutinantes de construcción minerales mediante secado de una dispersión polímera acuosa, cuya película muestra una temperatura de transición vítrea $\leq 30^\circ\text{C}$, después de agregar agentes auxiliares secantes, caracterizado porque se agregan a la dispersión polímera acuosa antes de su secado como agentes auxiliares secantes tan solo agentes auxiliares secantes con efectos solidificantes en el material aglutinante de construcción mineral preparado listo para el uso con agua y se agrega por mezcla al polvo polímero resultante después del secado a continuación al secado al menos todavía un agente auxiliar con efectos fluidificantes en el material aglutinante de construcción mineral preparado de forma lista para el uso con agua como producto sólido finamente dividido.

Si actúa un agente auxiliar secante en el material aglutinante de construcción mineral preparado de forma lista para el uso con agua de forma solidificante o fluidificante, puede determinarse en simples ensayos preliminares. En este caso se prepara el material aglutinante de construcción mineral una vez sin y una vez con agentes auxiliares secantes (la proporción de agua de preparación a material aglutinante de construcción mineral se mantiene en este caso constante) y se determina respectivamente el límite de fluencia.

Los ejemplos de agentes auxiliares secantes (agentes auxiliares secantes A) con efectos fluidificantes en materiales aglutinantes de construcción minerales cementosos y preparados de forma lista para el uso con agua son particularmente polímeros y oligómeros, que muestran al menos un tipo del grupo funcional siguiente: grupo ácido sulfónico, grupo sulfonato (base conjugada del ácido sulfónico), grupo carboxilo y grupo carboxilato (base conjugada del ácido carboxílico). A estos agentes auxiliares secantes pertenecen, entre otros, los condensados del formaldehído con ácido naftalinsulfónico, ácido melaminsulfónico y/o ácido fenolsulfónico así como las sales hidrosolubles de estos condensados, particularmente las sales de metal alcalino (por ejemplo Na, K), de metal alcalinotérreo (por ejemplo Mg, Ca) y amónicas, como se describen, por ejemplo, por las EP-A 78 449, DE-A 20 49 114, EP-A 407 889, DE-A 24 45 813 y DE-A 41 18 007. Además pertenecen a este grupo de los agentes auxiliares secantes los sulfonatos de lignina de la DE-A 33 44 242 así como los homo- y copolímeros de monómeros activos, como ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico así como las sales hidrosolubles de estos homo- y copolímeros, particularmente las sales de metal alcalino (por ejemplo Na, K), de metal alcalinotérreo (por ejemplo Mg, Ca) y amónicas, como se ofrecen, por ejemplo, por las DE-A 19 539 460, EP-A 671 435 y EP-A 629 650.

A este grupo de agentes auxiliares secantes pertenecen además los homo- y copolímeros de monómeros activos, como ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico así como las sales hidrosolubles de estos homo- y copolímeros, particularmente las sales de metal alcalino (por ejemplo Na, K), de metal alcalinotérreo (por ejemplo Mg, Ca) y amónicas, como se ofrecen, por ejemplo, por la EP-A 467 103. A los agentes auxiliares secantes con efectos fluidificadores en masas cementosas pertenecen también los polímeros de injerto, formados por óxidos de polialquileño y ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados o bien de sus anhídridos después de finalizar la derivatización con aminas primarias o secundarias o alcoholes, como lo recomienda, por ejemplo, la DE-A 44 06 822, así como las almidones y derivados de almidones de las DE-A 33 44 242 y EP-A 536 597. Los ejemplos de agentes auxiliares secantes (agentes auxiliares secantes B) con efectos solidificantes en materiales aglutinantes de construcción minerales y cementosos preparados de forma lista para el uso con agua son, por ejemplo, los homo- y copolímeros del vinilalcohol, como lo recomiendan las EP-A 62 106, EP-A 680 993, EP-A 627 540 y EP-A 601 518, los homo- y copolímeros de la N-vinilpirrolidona, como lo ofrecen, por ejemplo, las EP-A 576 844 y DE-AS 22 38 903 y los copolímeros de N-vinilpirrolidona catiónicos de la DE-A 19 540 305. También se mostraron los organopolisiloxanos de la EP-A 493 168 y los derivados de celulosa de la DE-A 33 44 242 como agentes auxiliares secantes con efectos solidificantes de este tipo.

El objeto de la presente invención es, por consiguiente, particularmente un procedimiento para la obtención de polvos polímeros adecuados para la modificación de materiales aglutinante de construcción minerales y cementosos mediante secado de una dispersión polímera acuosa, cuya

película muestra una temperatura de transición vítrea $\leq 30^{\circ}\text{C}$, después de agregar agentes auxiliares secantes, caracterizado porque se agregan a la dispersión polímera acuosa antes de su secado como agentes auxiliares del secado tan solo agentes auxiliares del secado A y se agrega por mezcla al polvo polímero resultante después del secado a continuación al secado al menos todavía un agente auxiliar secante B como producto sólido finamente dividido.

El objeto de la presente invención es, por consiguiente, además particularmente un procedimiento para la obtención de polvos polímeros adecuados para la modificación de materiales aglutinantes de construcción minerales y cementosos mediante secado de una dispersión polímera acuosa, cuya película muestra una temperatura de transición vítrea $\leq 30^{\circ}\text{C}$, después de agregar agentes auxiliares secantes, caracterizado porque se agregan a la dispersión polímera acuosa antes de su secado como agentes auxiliares secantes tan solo agentes auxiliares secantes B y se agrega por mezcla al polvo polímero resultante después del secado a continuación al secado al menos todavía un agente auxiliar secante A como producto sólido finamente dividido.

Como agente auxiliar secante B adecuado según la invención sirve particularmente acetato de polivinilo parcial- y completamente saponificado (copolímero de acetato de vinilo-vinilalcohol). El grado de saponificación asciende convenientemente a un 70 hasta un 100% en mol (a esto corresponde un índice éster de 0 hasta aproximadamente 270 (mg de KOH/g de polímero); esta es la cantidad de hidróxido potásico en mg, que sería necesaria para la saponificación del acetato de vinilo no saponificado y contenido todavía en 1 g de polímero). Con ventaja se sitúa el grado de saponificación en un 80 hasta un 95% en mol (a esto corresponde un índice éster de aproximadamente 90 hasta aproximadamente 190 (mg de KOH/g de polímero). El peso molecular del acetato de polivinilo saponificado está configurado en este caso de manera adecuada según la invención, por ejemplo, de manera tal, que el polímero contenga en el promedio en número de 100 hasta 5000, preferentemente de 200 hasta 1000 unidades monómeras incorporadas por polimerización. Lo anteriormente dicho vale particularmente entonces, si se agrega el agente auxiliar secante B según la invención después de finalizar el secado de la dispersión polímera. En este caso se elige el granulado del acetato de polivinilo saponificado convenientemente de manera tal, que un 95% en peso muestra un diámetro del tamaño del grano $\leq 250 \mu\text{m}$, preferentemente $\leq 200 \mu\text{m}$. Normalmente muestra en este caso un 95% en peso del acetato de polivinilo saponificado un diámetro del tamaño del grano $\geq 1 \mu\text{m}$.

Como agentes auxiliares secantes A adecuados según la invención sirven particularmente los productos de condensación con grupos ácido sulfónico de las EP-A 78 449 así como DE-A 24 45 813, entre los cuales se prefieren por su parte los condensados de ácido naftalinsulfónico-formaldehído. Esto es particularmente entonces el caso, si el agente auxiliar secante A se agrega a la dispersión polímera acuosa a secar antes del

secado según la invención como único agente auxiliar secante. Como agente auxiliar con efectos solidificantes a agregar según la invención en este caso después de finalizar el secado sirven (en este caso para masas cementosas a modificar) particularmente los acetatos de polivinilo saponificados y anteriormente citados.

Lo anteriormente dicho vale particularmente entonces, si se aplica el procedimiento según la invención a dispersiones polímeras acuosas, cuya película muestra una temperatura de transición vítrea $T_g \leq 25^{\circ}\text{C}$, o $\leq 20^{\circ}\text{C}$, o $\leq 15^{\circ}\text{C}$, o $\leq 10^{\circ}\text{C}$, o $\leq 5^{\circ}\text{C}$ o $\leq 0^{\circ}\text{C}$. A menudo se sitúa la temperatura de transición vítrea de la película de la dispersión polímera acuosa, a la cual puede aplicarse el procedimiento según la invención de manera conveniente, en $\geq -65^{\circ}\text{C}$ o bien $\geq -50^{\circ}\text{C}$ o bien $\geq -30^{\circ}\text{C}$. El procedimiento según la invención sirve particularmente para la obtención de polvo polímero relevante, partiendo de dispersiones polímeras acuosas con un valor de T_g de sus filmaciones de -20°C hasta $+20^{\circ}\text{C}$ o bien de -15°C hasta $+15^{\circ}\text{C}$.

Es decir el procedimiento según la invención sirve en el caso del secado de dispersiones polímeras acuosas, cuyo polímero dispersado está formado por monómeros, que muestran al menos un grupo etilénicamente insaturado, como olefinas, por ejemplo etileno, monómeros vinil-aromáticos, como estireno, α -metilestireno, o-clorostireno, o viniltoluenos, halogenuros de vinilo y de vinilideno, como cloruro de vinilo y de vinilideno, ésteres, formados por vinilalcohol y ácidos monocarboxílicos con 1 a 18 átomos de carbono, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinil-n-butirato, laurato de vinilo y estearato de vinilo así como monómeros del comercio VEOVA[®] 9-11 (VEOVA X es un nombre comercial de la firma Shell y representa vinilésteres de ácidos carboxílicos, que se denominan también como ácidos Versatic[®] X), ésteres, formados por alilalcohol y ácidos monocarboxílicos con 1 a 18 átomos de carbono, como acetato de alilo, propionato de alilo, n-butirato de alilo, laurato de alilo y estearato de alilo, ésteres, formados por ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados con 3 a 6 átomos de carbono, como particularmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanoles con generalmente 1 a 2, preferentemente 1 a 8 y particularmente con 1 a 4 átomos de carbono, como particularmente ésteres metílicos, etílicos, n-butílicos, iso-butílicos y 2-etilhexílicos del ácido acrílico y metacrílico, ésteres dimetílicos del ácido maleico o ésteres n-butílicos del ácido maleico, nitrilos, ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, como acrilonitrilo así como dienos conjugados con 4 a 8 átomos de carbono, como 1,3-butadieno e isopreno. Los monómeros citados forman generalmente los monómeros principales, que reúnen entre sí, referido a la totalidad de la cantidad de los monómeros incorporados por polimerización, normalmente un porcentaje de más de un 50% en peso. Los monómeros, que proporcionan polimerizados por si mismos habitualmente homopolímeros, que muestran una elevada hidrosolubilidad, se incorporan por polime-

rización concomitantemente en un caso normal tan sólo como monómeros modificantes en cantidades, referido a la totalidad de la cantidad de los monómeros a polimerizar, menores que un 50 % en peso, generalmente de un 0,5 hasta un 20, preferentemente de un 1 hasta un 10 % en peso.

Los ejemplos de monómeros de este tipo son ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados con 3 a 6 átomos de carbono y sus amidas, como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilamida, además ácido vinilsulfónico y sus sales hidrosolubles así como N-vinilpirrolidona. Los monómeros, que aumentan habitualmente la solidez interna de las filmaciones de la dispersión polímera acuosa, se incorporan por polimerización concomitante y generalmente también solo en cantidades secundarias, a menudo de un 0,5 hasta un 10 % en peso, referido a la totalidad de la cantidad de los monómeros a polimerizar. Normalmente muestran los monómeros de este tipo un enlace epóxi, hidroxilo, N-metilol, carbonilo o al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados y no conjugados. Los ejemplos en este caso son N-alquilolamidas de ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados con 3 a 10 átomos de carbono así como sus ésteres con alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono, prefiriéndose entre las mismas muy particularmente la N-metilolacrilamida y la N-metilolmetacrilamida, monómeros con dos restos vinilo, monómeros con dos restos vinilideno así como monómeros con dos restos alqueno. Particularmente adecuados son en este caso los di-ésteres de alcoholes divalentes con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, entre los cuales se emplean por su parte de forma preferente el ácido acrílico y metacrílico. Los ejemplos de monómeros de este tipo con dos enlaces dobles no conjugados y etilénicamente insaturados son diacrilatos y dimetacrilatos de alquenglicol, como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol así como diacrilato de propilenglicol, divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo o trialilcianurato. En este contexto son de particular importancia también los hidroxialquilésteres con 1 a 8 átomos de carbono del ácido acrílico u metacrílico, como acrilato y metacrilato de n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o n-hidroxibutilo así como compuestos, como diacetonaacrilamida y acrilato o bien metacrilato de acetilacetoxietilo. Además de monómeros con enlaces dobles insaturados pueden estar incorporados por polimerización concomitantemente en cantidades secundarias, habitualmente de un 0,01 hasta un 2 % en peso, referido a los monómeros a polimerizar, de substancias reguladores del peso molecular, como terc.-doscilmercaptano así como 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.

Es decir, el procedimiento según la invención sirve, entre otros casos, en el caso del secado de dispersiones polímeras acuosas, cuyo polímero dispersado está formado en forma polimerizada

por medio de radicales en

- un 70 hasta un 100 % en peso de ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico con alcoholes con 1 a 12 átomos de carbono,

o en

- un 70 hasta un 100 % en peso de estireno y ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico con alcoholes con 1 a 12 átomos de carbono,

o en

- un 70 hasta un 100 % en peso de butadieno o de estireno y butadieno,

o en

- un 40 hasta un 100 % en peso de etileno y acetato de vinilo o etileno y propionato de vinilo o de etileno y acetato de vinilo y propionato de vinilo.

El procedimiento según la invención es particularmente aplicable en el caso de dispersiones polímeras PD acuosas a secar, cuyo polímero presente en distribución dispersa está formado en forma polimerizada por medio de radicales por

A) un 80 hasta un 100 % en peso de al menos un monómero del grupo, que abarca estireno, α -metilestireno, viniltoluenos, ésteres, formados por ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados con 3 a 6 átomos de carbono y alcoholes con 1 a 12 átomos de carbono, butadieno así como vinil- y alilésteres de ácidos alcancarboxílicos con 1 a 12 átomos de carbono, y

B) un 0 hasta un 20 % en peso de otros monómeros con al menos un grupo etilénicamente insaturado.

Los posibles monómeros A son en este caso, por ejemplo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo y estireno.

Los posibles monómeros B son acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, vinilpirrolidona, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroximetilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, vinilimidazol cuaternizado, (met)acrilatos de N,N-dialquilaminoalquilo, N,N-dialquilaminoalquil-(met)acrilamidas, (met)acrilatos de trialquilaminoalquilo y trialquilaminoalquil(met)acrilamidas.

Para el ajuste de la deseada temperatura de transición vítrea puede utilizarse en este caso la relación de Fox. Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] y Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, tomo 19, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim (1980), páginas 17, 18 vale para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos en buena aproximación

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots \dots \dots x^n/T_g^n,$$

significando x^1, x^2, \dots, x^n las fracciones de masas 1, 2, n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ las temperaturas de transición vítrea de los polímeros formados respectivamente tan solo de los monómeros 1, 2, n en grados Kelvin. Se conocen las temperaturas de transición vítrea T_g de estos homopolímeros de los monómeros anteriormente citados y se indican, por ejemplo, por J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 1^a edición, F.J. Wiley, New York 1966, 2^a edición, J. Wiley, New York, 1975 y 3^a edición, J. Wiley, New York, 1989 así como por Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, vol. A21 (1992), páginas 169.

Como coloides protectores estabilizantes de la distribución dispersa y/o emulsionantes entran, por ejemplo, todos aquellos en consideración, que se citan por la DE-A 42 13 965. Lo mismo vale para los iniciadores de la polimerización. La concentración del volumen del producto sólido de la dispersión polímera acuosa a secar asciende en el marco del procedimiento según la invención generalmente a un 10 hasta un 75, a menudo a un 20 hasta un 65 y muchas veces a un 30 hasta un 50 % en volumen, referido al volumen de la dispersión polímera acuosa.

Naturalmente pueden haberse agregado los agentes auxiliares secantes a agregar según la invención a la dispersión polímera acuosa a secar antes de su secado también ya antes y/o durante de su obtención según el método de la polimerización por emulsión acuosa por medio de radicales, actuando generalmente al mismo tiempo estabilizantes sobre la distribución dispersa de las partículas polímeras.

Generalmente asciende la cantidad de agente auxiliar secante a agregar según la invención antes del secado de la dispersión polímera acuosa a secar, referido a la cantidad de polímero dispersado, a un 0,1 hasta un 30, a menudo a un 1 o un 5 hasta un 15 % en peso. La cantidad de agente auxiliar con efectos fluidificantes o solidificantes a agregar después de finalizar el secado (la incorporación se lleva a cabo convenientemente en un dispositivo adecuado de mezcla para productos sólidos, como, por ejemplo, en un vibrador, molino de cilindros o mezclador de husillos) se sitúa de manera típica, referido a la cantidad del polvo polímero, de manera correspondiente en un 0,1 hasta un 30 o un 15, a menudo un 0,5 o un 1 hasta un 10 o bien un 5 % en peso. Lo anteriormente dicho vale particularmente entonces, si el agente auxiliar secante agregado antes del secado es un producto de condensación con grupos ácidos sulfónicos del formaldehído y el agente auxiliar secante agregado después del secado es un acetato de polivinilo saponificado. Esto particularmente sobre todo entonces, si la dispersión polímera acuosa a secar es una dispersión polímera PD.

El diámetro promedio en peso de las partículas polímeras dispersamente distribuidas en la dispersión polímera acuosa a secar según la invención asciende normalmente a ≥ 250 nm hasta ≤ 2000 nm, a menudo ≥ 250 nm hasta ≤ 1500 nm y muchas veces a ≥ 250 nm hasta ≤ 1000 nm.

Generalmente se lleva a cabo el secado según la invención mediante secado por pulverización de la dispersión polímera acuosa a una tempera-

tura de entrada T_E de la corriente de aire caliente desde 100 hasta 200°C, preferentemente desde 120 hasta 160°C, y a una temperatura de salida T_A de la corriente de aire caliente desde 30 hasta 90°C, preferentemente desde 50 hasta 90°C. Habitualmente se lleva a cabo el secado por pulverización en una torre de secado. La pulverización de la dispersión polímera acuosa en la corriente caliente de aire puede llevarse a cabo en este caso, por ejemplo, mediante toberas para uno o varios productos o a través de un disco rotativo. La separación de los polvos polímeros se lleva a cabo normalmente con empleo de ciclones o separadores de filtros. La dispersión polímera acuosa pulverizada y la corriente de aire caliente se conducen preferentemente de forma paralela. A menudo se agrega durante el procedimiento de secado por pulverización en la torre todavía un agente antibloqueo mineral y finamente dividido (por ejemplo un gel de sílice finamente dividido), que impide particularmente una formación de grumos de las partículas polímeras secundarias obtenidas en el secado por pulverización durante un almacenaje prolongado del polvo polímero resultante según la invención. Según la JP-A 7/53728 puede llevarse a cabo la adición de tales agentes antibloqueo inorgánicos también antes del secado por pulverización de la dispersión polímera acuosa a la dispersión polímera acuosa. En este punto tiene que subrayarse, que el agente auxiliar sólido y finamente dividido a agregar en el marco del procedimiento según la invención después de finalizar el secado al polvo polímero obtenido actúa generalmente también de forma antibloqueante, lo que significa una segunda ventaja del procedimiento según la invención.

La ventaja principal del procedimiento según la invención se centra, sin embargo, en el hecho, que se obtienen sin merma de la redispersabilidad polvos polímeros, cuyo empleo para la modificación de materiales aglutinantes de construcción minerales posibilita el ajuste exacto de un límite de fluencia deseado de los mismos en estado preparado de forma lista para el uso con agua. En este caso sorprende, que el efecto fluidificante o solidificante del agente auxiliar agregado según la invención después de finalizar el secado es más destacado, que en una adición antes del secado, que puede llevarse a cabo naturalmente también según el método del secado por congelación.

En una manera particular sirven los polvos polímeros obtenibles según la invención para la modificación de materiales aglutinantes de construcción minerales, cuyos aglutinantes minerales consisten en un 70 hasta un 100 % en peso de cemento y un 0 hasta un 30 % en peso de yeso. Esto vale particularmente entonces, si cemento es el único aglutinante mineral. El efecto según la invención es en este caso esencialmente independiente del tipo de cemento. Según el proyecto pueden emplearse, pues, cemento de alto horno, cemento de pizarra bituminosa, cemento portland, cemento portland hidrofugado, cemento rápido, cemento hinchado o cemento de alúmina, mostrándose como particularmente favorable el empleo de cemento portland.

De manera típica contienen las composiciones secas de materiales aglutinantes de construcción

minerales, referido a la cantidad de aglutinante mineral contenido, de un 0,1 hasta un 20 % en peso de polvo polímero modificado.

Los polvos polímeros obtenibles según la invención sirven, por ejemplo, para la modificación de morteros cementosos de reparación o de armadura.

Un método corriente del aislamiento térmico consiste, por ejemplo, en el hecho de aplicar placas de productos aislantes de estiroporo sobre fachadas de casas. Habitualmente se fija en este caso el lado posterior de la placa del producto aislante de estiroporo mediante un mortero cementoso modificado con polímeros sobre la fachada (por ejemplo de muro, hormigón, revoque mineral, etc...). Sobre el lado anverso de la placa de producto aislante de estiroporo se aplica generalmente el mismo mortero como denominado mortero de armadura. Este sirve generalmente para el alojamiento de armaduras de tejidos (por ejemplo de fibras de vidrio, poliéster, polipropileno, y otros), que se emplean habitualmente para el puentado de juntas de choque entre placas individuales de estiroporo y que tienen que evitar la formación de grietas de contracción y de movimientos en el recubrimiento básico cementoso a aplicar en las juntas y bordes de las placas de estiroporo. Al final se aplica sobre el tejido de rejilla otra vez mortero de armadura, se iguala la superficie y se aplica después de un endurecimiento de este recubrimiento básico cementoso un recubrimiento terminal, por ejemplo un revoque mineral o de resina sintética (véase la EP-A 698 586).

Si se emplea ahora como mortero de armadura uno tal, que se modificó con polvos polímeros redispersables en agua, cuya dispersión de partida polímera acuosa muestra en el estado filmado una T_g de $\leq 30^\circ\text{C}$ hasta -60°C , preferentemente de 0°C hasta -50°C , entonces dispone este en estado solidificado de una mayor elasticidad y muestra, por consiguiente, una capacidad de puentado de grietas (véase la AT-PS 359904). Es decir, en su aplicación puede prescindirse de una armadura de tejido y aplicarse el recubrimiento básico cementoso hasta el espesor de capa necesario (generalmente de 3 hasta 30 mm, a menudo de 5 hasta 20 mm) en una etapa de trabajo.

Lo último dicho tiene como condición previa de que el mortero de armadura modificado con el polímero, particularmente también en la aplicación sobre grandes superficies, muestra el límite de fluencia adecuado para el respectivo lugar de aplicación (sobre la cabeza, en verticales, en lugares inclinados, etc...), que evita por un lado una fluencia (hundimiento) del mortero aplicado bajo el efecto de su propio peso y que posibilita todavía, por otro lado, sin embargo bajo la influencia de fuerzas correspondientes una elaboración vía pulverización o manualmente. Según la invención puede ajustarse de forma exacta este límite de fluencia según la necesidad.

A menudo se agregan al mortero de armadura en este caso todavía fibras naturales o sintéticas de materiales, como, por ejemplo, Dralon (lejía, por ejemplo, de 1 a 10 mm, masa referida a la longitud, por ejemplo, de 3 a 10 dtex), lo que aumenta adicionalmente su capacidad de puentado de grietas.

Para la mejora adicional de las propiedades de elaboración de morteros de armadura de este tipo se agregan a los mismos muchas veces derivados de celulosa y microsílencias. Los primeros actúan habitualmente de forma espesante y los últimos forman normalmente tixotrópicos, que reducen adicionalmente la fluencia del mortero acuoso antes de su solidificación en estado aplicado de reposo. El carbonato de calcio y arena de cuarzo forman generalmente los demás aditivos. Por la adición de antiespumantes (bajo el aspecto "mortero seco" preferentemente en forma pulverulenta) puede conseguirse en estado solidificado un contenido de poros de aire adecuado a la práctica (de un 5 hasta un 20 % en volumen) del mortero de armadura cementoso y solidificado.

En el caso de mayores sollicitaciones de puentado de grietas se agregará al mortero de armadura cementoso, referido al cemento contenido, de un 9 hasta un 20, en el caso de menores sollicitaciones de puentado de grietas de un 4 hasta un 9 % en peso de polvo polímero modificador. Tan solo en el caso de sollicitaciones muy pequeñas de puentado de grietas se limitará la cantidad agregada de polvo polímero modificador, referido de manera correspondiente, a un 0,1 hasta un 4 % en peso.

Naturalmente puede haberse obtenido el polvo polímero modificador también a partir de aquellas dispersiones polímeras acuosas mediante secado, que contienen aditivos, que aumentan la adherencia de su película sobre materiales, como estiroporo, como lo describe la EP-A 698 586. También pueden haberse agregados antes del secado aditivos, que reducen la temperatura de transición vítrea del polímero dispersado. Preferentemente no se agregan, sin embargo, aditivos de este tipo, es decir, las temperaturas de transición vítrea de las películas de las dispersiones polímeras citadas en esta publicación corresponden preferentemente y esencialmente a las temperaturas de transición vítrea de los polímeros dispersados en las mismas. Los morteros de armadura típicos consisten como preparación seca de material aglutinante de construcción mineral en

- un 20 hasta un 60, preferentemente un 20 hasta un 50 % en peso de aglutinante mineral (preferentemente de forma exclusiva cemento),
- un 0,1 hasta un 20, a menudo un 0,1 hasta un 10 % en peso de polvo polímero modificador y obtenible según la invención,
- hasta un 25 % en peso de agentes auxiliares en sí habituales (por ejemplo antiespumantes o espesantes), y
- como cantidad residual aditivos, como, por ejemplo, arena, cargas (por ejemplo CaCO_3), pigmentos (por ejemplo TiO_2) y fibras naturales y/o sintéticas.

Ejemplos

a) *Obtención de una dispersión polímera acuosa D1*

En un recipiente de polimerización se calentó una mezcla, constituida por

150,00 g de agua,

5,60 g de una solución acuosa al 20 % en peso de p-isooctilfenol etoxilado (grado EO: 25) = solución emulsionante 1,

0,48 g de una solución acuosa al 35 % en peso de la sal sódica del semiéster del ácido sulfúrico de p-isooctilfenol etoxilado (grado EO: 25) = solución emulsionante 2,

3,40 g de una solución acuosa de poliacrilamida al 20 % en peso = coloide protector, (como tampón de pH)

1,70 g de hidrogenocarbonato sódico, y

3,90 g de una solución de ácido fórmico acuosa al 10 % en peso

hasta 90°C. A continuación se alimentaron a esta mezcla, empezando al mismo tiempo y con mantenimiento de los 90°C, en el transcurso de 2 horas 742,8 g de una emulsión monómera acuosa, formada por

403,20 g de acrilato de n-butilo,

140,00 g de estireno,

11,20 g de acrilamida,

5,60 g de metacrilamida,

8,40 g de solución emulsionante 1,

11,50 g de solución emulsionante 2, y

162,90 g de agua,

así como en el transcurso de 2,5 horas una solución, formada por

3,30 g de peroxodisulfato sódico (iniciador radical), y

90,00 g de agua

al recipiente de polimerización de forma continua. Después de alimentar la alimentación se agitó la mezcla de reacción todavía durante 120 minutos a 90°C y se enfrió a continuación hasta 60°C.

Para reducir el contenido de monómeros residuales se agregó a la dispersión polímera acuosa obtenida primero una solución, formada por 1,1 g de terc.-butilhidroperóxido en 5,5 g de agua de una vez y a continuación se alimentó, con mantenimiento de los 60°C, en el transcurso de 1 hora una solución, formado por 0,6 g de formaldehidosulfoxilato sódico en 15 g de agua de forma continua y se agitó adicionalmente después de finalizar la alimentación todavía durante 30 minutos a 60°C. 15 minutos después de finalizar la agitación se enfrió hasta 25°C y se aumentó para el aumento de la estabilidad de la distribución dispersa el valor de pH del medio acuoso de dispersión hasta un valor de 8,7 (mediante adición de 3,5 g de una solución de amoníaco acuosa al 10 % en peso). Finalmente se filtró a través de un tamiz con una abertura de malla de 250 μm .

La dispersión polímera acuosa resultante D1 mostró un contenido de producto sólido de un 55,3 % en peso y una transparencia a la luz relativa referida a agua pura de un 8 % (2,5 cm de espesor de capa, dilución de la dispersión polímera acuosa D1 hasta un contenido de producto sólido de un 0,01 % en peso). La temperatura de transición vítrea del polímero dispersado se calcula según la relación de Fox con $Tg^{Fox} = 7^\circ\text{C}$.

b) *Agente auxiliar secante T1*

El T1 era el agente auxiliar secante del ejemplo 4 de la EP-B 78 449. Esto es la sal sódica de un producto de condensación de ácido naftalín-sulfónico-formaldehído.

c) *Agente auxiliar secante T2*

Acetato de polivinilo saponificado (= copolímero, formado por polivinilalcohol y acetato de polivinilo) con un grado de saponificación de un $87,7 \pm 1\%$ en mol, un índice de éster de 140 ± 10 mg de KOH/g de polímero así como con una viscosidad (determinada según DIN 53015 a una temperatura de 23°C) de su solución acuosa al 4 % en peso de $4 \pm 0,5$ mPa.s.

El diámetro del tamaño de grano de un 95 % en peso del acetato de polivinilo saponificado ascendió a $\leq 200 \mu\text{m}$ y $\geq 1 \mu\text{m}$.

d) *Secado por pulverización de la dispersión polímera acuosa D1 para dar polvos polímeros P1 hasta P5 e investigación de la redispersabilidad de estos polvos polímeros*

P1: Se diluyó primero la dispersión polímera acuosa D1 hasta un contenido de producto sólido de un 40 % en peso. Luego se preparó una solución acuosa al 20 % en peso del agente auxiliar secante T1. A esta solución acuosa se incorporó mediante fuerte agitación tanto de la dispersión polímera acuosa y diluida a un contenido de producto sólido de un 40 % en peso, hasta que la totalidad del contenido de producto de la mezcla resultante ascendió a un 35 % en peso.

El secado por pulverización de esta mezcla acuosa al 35 % en peso se llevó a cabo en un secador de laboratorio Minor de la firma GEA Wiegand GmbH (Geschäftsbereich Niro), DE, con pulverización mediante toberas para dos productos (diámetro de la tobera 1,3 mm) a una temperatura de entrada en la torre de 130°C y a una temperatura de salida de la torre de 60°C capacidad: aproximadamente 2 kg de alimentación para la pulverización/hora). Como agente antibloqueo se agregó por dosificación al mismo tiempo con la alimentación para la pulverización aproximadamente un 2,5 % en peso (referido al contenido sólido de la alimentación para la pulverización) de un ácido silícico finamente dividido (diámetro medio del tamaño del grano: 25 μm) en la cámara de secado.

P2: Como P1; después de finalizar el secado por pulverización se incorporó todavía un 3 % en peso, referido a P1, del agente auxiliar secante T1 en forma sólida finamente dividida de forma mecánica (en un vibrador SM de la firma Edmund Bühler Laborgerätebau, DE, Bodelshausen).

P3: Como P2; la cantidad de T1 incorporada posteriormente ascendió, sin embargo, referida de la misma manera, a un 5 % en peso.

P4: Como P1; a la mezcla acuosa a secar por pulverización se agregó, sin embargo, antes de su se-

cado por pulverización todavía un 3 % en peso, referido al contenido de producto sólido, del agente auxiliar secante T1.

P5: Como P4; la cantidad de T1 agregada antes del secado por pulverización ascendió, sin embargo, referida de la misma manera, a un 5 % en peso.

Para la comprobación de la redispersabilidad de los polvos polímeros obtenidos se procedió de la manera siguiente:

Se llenó una botella de vidrio con 90 g de agua y se hicieron reaccionar a 25°C con 10 g de polvo polímero. Se agitó la mezcla con un Ultra-Turrax 1 de la firma Janke & Kunkel, IDA-Labortechnik, Staufen, DE, durante 1 minuto a 9500 revoluciones por minuto y se llenó en un cilindro de medición. A continuación se almacenó el cilindro de medición cerrado mediante un tapón de plástico a 25°C durante 72 horas de forma inmóvil. A continuación se agitó bien la redispersión y se filtró a través de un tamiz de 72 μm . El tamiz, que contiene la torta de filtro se almacenó a 80°C en el transcurso de 12 horas en el armario desecador y se determinó a continuación mediante pesado el porcentaje en peso del coagulado secado, referido a la cantidad de polvo empleada (10 g). La siguiente tabla 1 muestra los resultados.

TABLA 1

Polvo	Coagulado
P1	1,2 % en peso
P2	1,2 % en peso
P3	1,2 % en peso
P4	3,1 % en peso
P5	8,0 % en peso

Aunque se agregó para la obtención de los polvos P4 y P5 antes del secado por pulverización adicionalmente a la cantidad idéntica del agente auxiliar de secado T1 el agente auxiliar de secado T2, muestran los polvos P4 y P5 la peor redispersabilidad. Una adición según la invención llevada a cabo después de finalizar el secado por pulverización del agente auxiliar T2 a P1 no influye, por el contrario, sobre la redispersabilidad de P1.

e) Empleo de los polvos polímeros P1 hasta P5 para la modificación de mortero de armadura y la influencia sobre el límite de fluencia del mismo.

Según la siguiente receta se preparó un mortero de armadura preparado de forma lista para el uso:

370 g de Omyacarb® 130 GU (carbonato de calcio blanco de la firma Omya GmbH, Köln),

140 g de arena de cuarzo (diámetro mayor de grano 0,1 hasta 0,6 mm),

430 g de cemento portland PZ 35 F,

18 g de dióxido de silicio finamente dividido (Microsilica de la firma Elkem GmbH, Allensbach),

90 g de polvo polímero,

10 g de Lumiten® EP 3108 (antiespumante de la firma BASF AG),

2 g de Walocel® MT 20000 PV (celulosa de metilhidroxietilo, soluble de forma retardada en el agua neutral de pH, espesante de la firma Wolff Walsrode AG),

3 g de fibras de Dralon (blancas, semi mates, longitud 4 mm, 6,7 dtex), y

195 g de agua.

El mortero preparado de forma lista para el uso se aplicó manualmente sobre una pared de ensayo de 6 m², cubierta con placas de estiroporo y en posición vertical mediante una paleta (acero especial, 280 mm x 130 mm) con un espesor de capa de 8 mm y se alisó. Después de 24 horas se valoró de forma visual la fluencia del mortero de armadura aplicado (o bien su estabilidad) bajo su peso propio de la manera siguiente:

Nota 1 = muy buena estabilidad, ninguna formación de puntos salientes,

Nota 2 = buena estabilidad, apenas formaciones de puntos salientes,

Nota 3 = estabilidad satisfactoria, poca formación de puntos salientes,

Nota 4 = poco hundimiento, clara formación de puntos salientes,

Nota 5 = mucho hundimiento, puntos salientes con formación de grietas,

Nota 6 = el mortero se escurre.

La siguiente tabla 2 muestra los resultados.

TABLA 2

Polvo	Valoración
P1	6
P2	1
P3	1
P4	6
P5	3

Los ejemplos demuestran, que en el caso de una adición del acetato de polivinilo saponificado antes del secado por pulverización se compensa el efecto fluidificante tan solo en una medida reducida del condensado de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, comparado con una adición ulterior del acetato de polivinilo saponificado. Es decir, el acetato de polivinilo saponificado y agregado después de finalizar el secado por pulverización actúa más destacadamente solidificante.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de polvos polímeros adecuados para la modificación de materiales aglutinantes de construcción minerales por secado de una dispersión polímera acuosa, cuya película muestra una temperatura de transición vítrea $T_g \leq 30^\circ\text{C}$, después de agregar agentes auxiliares secantes, **caracterizado** porque se agregan a la dispersión polímera acuosa antes de su secado como agentes auxiliares secantes solo agentes auxiliares secantes con efectos fluidificantes en el material aglutinante de construcción mineral preparado de forma lista para el uso y se agregan por mezcla al polvo polímero resultante después del secado a continuación al secado al menos todavía un agente auxiliar con efectos solidificantes en el material aglutinante de construcción mineral preparado de forma lista para el uso con agua, como producto sólido finamente dividido.

2. Procedimiento para la obtención de polvos polímeros adecuados para la modificación de materiales aglutinantes de construcción minerales por secado de una dispersión polímera acuosa, cuya película muestra una temperatura de transición vítrea $T_g \leq 30^\circ\text{C}$, después de agregar agentes auxiliares secantes, **caracterizado** porque se agregan a la dispersión polímera acuosa antes de su secado como agentes auxiliares secantes solo agentes auxiliares secantes con efectos solidificantes en el material aglutinante de construcción mineral preparado de forma lista para el uso y se agregan por mezcla al polvo polímero resultante después del secado a continuación al secado al menos todavía un agente auxiliar con efectos fluidificantes en el material aglutinante de construcción mineral preparado de forma lista para el uso con agua, como producto sólido finamente dividido.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material aglutinante de construcción mineral contiene como aglutinante mineral cemento.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el material aglutinante de construcción mineral contiene como aglutinante mineral cemento.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el agente auxiliar de secado con efectos fluidificantes en el material aglutinante de construcción mineral preparado de forma lista para el uso con agua es un polímero y/o oligómero, que muestra al menos un tipo de los grupos funcionales siguientes: grupo ácido sulfónico, grupo sulfonato, grupo carboxilo y grupo carboxilato.

6. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el agente auxiliar de secado con efectos fluidificantes en el material aglutinante de construcción mineral preparado de forma lista para el uso con agua es un polímero y/o oligómero, que muestra al menos un tipo de los grupos funcionales siguientes: grupo ácido sulfónico, grupo sulfonato, grupo carboxilo y grupo carboxilato.

7. Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, **caracterizado** porque el polímero y/o oligómero con efectos fluidificantes en el material aglutinante de construcción mineral preparado de

forma lista para el uso con agua es al menos uno tal del grupo, que abarca condensados del formaldehído con ácido naftalinsulfónico, ácido melaminsulfónico y/o ácido fenolsulfónico, las sales de estos condensados, sulfonatos de lignina, homo- y copolímeros del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, del ácido acrílico, del ácido metacrílico y/o del ácido maleico y las sales de estos homo- y copolímeros.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3, 5 ó 7, **caracterizado** porque el agente auxiliar con efectos solidificantes en el material aglutinante de construcción mineral preparado de forma lista para el uso con agua es un homo- o copolímero, que contiene incorporado por polimerización un vinilalcohol o una N-vinilpirrolidona, un organopolisiloxano y/o un derivado de celulosa.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4, 6 ó 7, **caracterizado** porque el agente auxiliar secante con efectos solidificantes en el material aglutinante de construcción mineral preparado de forma lista para el uso con agua es un homo- o copolímero, que contiene incorporado por polimerización vinilalcohol o N-vinilpirrolidona, un organopolisiloxano y/o un derivado de celulosa.

10. Procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, **caracterizado** porque el homo- o copolímero del vinilalcohol con efectos solidificantes en el material aglutinante de construcción mineral preparado de forma lista para el uso con agua es un acetato de polivinilo saponificado, cuyo grado de saponificación asciende a un 70 hasta un 100 % en mol.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el acetato de polivinilo saponificado contiene en el promedio en número 100 hasta 5000 unidades monómeras incorporadas por polimerización.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el acetato de polivinilo saponificado se agrega por mezcla al polvo polímero resultante después del secado como producto sólido finamente dividido, siendo configurado de tal forma, que un 95 % de su peso muestra un diámetro mayor de grano $\leq 250 \mu\text{m}$.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque la temperatura de transición vítrea de la película de la dispersión polímera acuosa a secar asciende a $\leq 20^\circ\text{C}$.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque la temperatura de transición vítrea de la película de la dispersión polímera acuosa a secar asciende a $\leq 10^\circ\text{C}$.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque la temperatura de transición vítrea de la película de la dispersión polímera acuosa a secar asciende a $\leq 0^\circ\text{C}$.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque el polímero dispersado de la dispersión polímera acuosa a secar está formado en forma polimerizada por medio de radicales en un 70 hasta un 100 % en peso de ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico con alcanoles con 1 a 12 átomos de carbono.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque el polímero dispersado de la dispersión polímera acuosa a secar está formado en forma polimerizada por medio de radicales en un 70 hasta un 100 % en peso de estireno y ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico con alcoholes con 1 a 12 átomos de carbono.

18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque el polímero dispersado de la dispersión polímera acuosa a secar está formado en forma polimerizada por medio de radicales en un 70 hasta un 100 % en peso de butadieno o de estireno y butadieno.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque el polímero dispersado de la dispersión polímera acuosa a secar está formado en forma polimerizada por medio de radicales en un 40 hasta un 100 % en peso de etileno y al menos uno de ambos monómeros de acetato de vinilo y propionato de vinilo.

20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque el polímero dispersado de la dispersión polímera acuosa a secar está formado en forma polimerizada por medio de radicales por

un 80 hasta un 100 % en peso de monómeros del grupo, que abarca estireno, α -metilestireno, viniltoluenos, ésteres de ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturado con 3 a 6 átomos de carbono y alcoholes con 1 a 12 átomos de carbono, butadieno así como vinil- y alilésteres de ácidos alcancarboxílicos con 1 a 12 átomos de carbono, y

un 0 hasta un 20 % en peso de otros monómeros con al menos un grupo etilénicamente insaturado.

21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado** porque la cantidad del agente auxiliar secante agregado antes del secado, referido a la cantidad del polímero dispersado, asciende a un 0,1 hasta un 30 % en peso.

22. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 21, **caracterizado** porque la cantidad del agente auxiliar agregado como producto sólido finamente dividido a continuación al secado, referido a la cantidad del polvo polímero obtenido en el secado, asciende a un 0,1 hasta un

30 % en peso.

23. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 22, **caracterizado** porque el diámetro promedio en peso de las partículas polímeras dispersamente repartidas en la dispersión polímera acuosa a secar asciende a 250 hasta 2000 nm.

24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 22, **caracterizado** porque el diámetro promedio en peso de las partículas polímeras dispersamente repartidas en la dispersión polímera acuosa a secar asciende a 250 hasta 1000 nm.

25. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 24, **caracterizado** porque se lleva a cabo el secado de la dispersión polímera acuosa según el método del secado por pulverización.

26. Procedimiento según la reivindicación 25, **caracterizado** porque se lleva a cabo el secado por pulverización a una temperatura de entrada T_E de la corriente de aire caliente de 100 hasta 200°C y a una temperatura de salida T_A de la corriente de aire caliente de 30 hasta 90°C.

27. Procedimiento según la reivindicación 25 ó 26, **caracterizado** porque se agrega por dosificación antes, durante y/o después del procedimiento de secado por pulverización todavía un agente antibloqueante mineral finamente dividido.

28. Polvo polímero, obtenible según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 27.

29. Empleo de polvos polímeros según la reivindicación 28 para la modificación de materiales aglutinantes de construcción minerales.

30. Materiales aglutinantes de construcción minerales, conteniendo polvos polímeros según la reivindicación 28.

31. Preparación de mortero seco, consistiendo en

- un 20 hasta un 60 % en peso de aglutinantes minerales,
- un 0,1 hasta un 20 % en peso de polvo polímero según la reivindicación 28,
- hasta un 25 % en peso de agentes auxiliares habituales, y
- como cantidad residual aditivos, como arena, cargas, pigmentos, fibras naturales y/o fibras sintéticas.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.