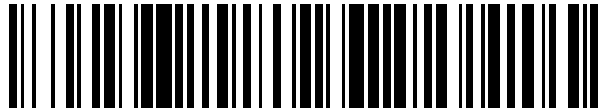


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 575**

51 Int. Cl.:

C04B 40/00 (2006.01)

C08L 61/04 (2006.01)

C04B 24/22 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C08G 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2009 E 09781664 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2318326**

54 Título: **Uso de condensados de aldehído como coadyuvantes de secado en preparaciones a base de aglutinantes minerales**

30 Prioridad:

15.08.2008 EP 08162459

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.01.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**GARNIER, SEBASTIEN;
NAUNDORF, CORINNA y
DIETRICH, ULF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 438 575 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).

DESCRIPCIÓN

Uso de condensados de aldehído como coadyuvantes de secado en preparaciones a base de aglutinantes minerales

La presente invención se refiere al uso de productos de condensación de mono y/o dialdehídos C_2-C_6 con fenoles sulfonados, naftalenos sulfonados, y otros compuestos aromáticos polinucleares sulfonados como coadyuvantes de secado, en particular en el secado por pulverización de dispersiones de polímero acuosas para materiales de construcción minerales tales como yeso, cemento o mortero.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a materiales de construcción minerales que contienen los productos de condensación de aldehídos de acuerdo con la invención.

Las dispersiones de polímero acuosas encuentran un amplio uso, por ejemplo como aglutinante, en particular para enlucidos de resina sintética o pinturas internas altamente pigmentadas, adhesivos, hormigón, mortero o agentes de revestimiento. Sin embargo, con frecuencia se desea usar no la dispersión de polímero acuosa, sino el polímero en forma de polvo.

Para obtener el polímero en forma de polvo debe someterse la dispersión a un proceso de secado, por ejemplo a un secado por pulverización o también a una liofilización. En el secado por pulverización se pulveriza la dispersión de polímero en un flujo de aire caliente y se deshidrata, conduciéndose el aire de secado y la dispersión pulverizada preferentemente en corriente paralela por el secador.

El polvo de polímero obtenido tiene sin embargo el inconveniente de que su capacidad de redispersión en medio acuoso en general no es capaz de satisfacer completamente, ya que la distribución del diámetro de partículas de polímero resultante en la redispersión es por regla general distinta de la de la dispersión de partida acuosa. La base para ello se encuentra en que las dispersiones de polímero acuosas a diferencia de las disoluciones de polímero no forman sistemas termodinámicamente estables. Más bien el sistema intenta reducir la superficie límite de polímero/medio de dispersión mediante combinación de partículas primarias pequeñas para dar partículas secundarias más grandes (motas, coágulos). Esto puede impedirse también durante un tiempo prolongado en el estado de la distribución dispersa en el medio acuoso mediante adición de agentes de dispersión, tal como emulsionantes y coloides de protección. En el secado de dispersiones de polímero acuosas con frecuencia ya no es suficiente ahora sin embargo la acción de los agentes de dispersión y se produce en determinada extensión una formación irreversible de partículas secundarias. Es decir las partículas secundarias permanecen en la redispersión y aminoran las propiedades técnicas de uso de la dispersión de polímero acuosa que puede obtenerse en el contexto de la redispersión.

Para impedir o al menos reducir la formación de partículas secundarias durante el secado, se conoce desde hace mucho tiempo usar los denominados coadyuvantes de secado. Éstos se denominan frecuentemente coadyuvantes de pulverización, dado que el secado por pulverización requiere especialmente la formación de partículas secundarias aglomeradas de manera irreversible. Este efecto está más acusado cuanto menor sea la temperatura de transición vítrea (y con ello la temperatura de ablandamiento o la temperatura de formación de película mínima) de las partículas poliméricas, en particular cuando se encuentre por debajo de la temperatura de secado. Al mismo tiempo, los coadyuvantes de secado reducen por regla general la formación de revestimiento de polímero que permanece adherido en la pared del secador y producen así un aumento del rendimiento de polvo.

El uso de coadyuvantes de secado se conoce por numerosas publicaciones. Así el documento DEA-24 45 813 describe un polímero en forma de polvo que puede redispersarse en sistemas acuosos, que contiene como coadyuvantes de secado del 1 % al 20 % en peso de un producto de condensación soluble en agua, que contiene grupos ácido sulfónico o sulfonato de hidrocarburos aromáticos y formaldehído. En caso de estos productos de condensación se trata en particular de condensados de ácido fenolsulfónico o ácido naftalensulfónico-formaldehído.

El documento EP-A 078 449 describe un procedimiento para la preparación de polvos de polímeros antiadherentes, que pueden redispersarse en agua mediante secado por pulverización de dispersiones acuosas de polímeros con temperaturas de transición vítrea por debajo de 50 °C. Las dispersiones contienen como coadyuvantes de pulverización un copolímero soluble en agua de vinilpirrolidona y acetato de vinilo y/o una sal alcalina y/o alcalinotérrica soluble en agua de un producto de condensación de ácido naftalensulfónico-formaldehído.

De manera similar, el documento EP-A 407 889 describe el uso de una sal alcalina o alcalinotérrica soluble en agua de un producto de condensación de ácido fenolsulfónico-formaldehído como coadyuvante de pulverización para la preparación de polvos de polímero que pueden redispersarse en agua a partir de dispersiones de polímero acuosas.

El documento WO 2005/021145 da a conocer el uso de condensados de o-cresol-ácido sulfónico-formaldehído como coadyuvantes de dispersión.

Es desventajoso en los coadyuvantes de pulverización dados a conocer en el estado de la técnica por un lado el uso de formaldehído y por otro lado la coloración de los polvos secados por pulverización que se produce con el uso de condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído.

La presente invención se basa en el objetivo de facilitar coadyuvantes de secado para su uso en materiales de construcción minerales que permitan preparar polvo polimérico a partir de dispersiones de polímero, que puedan redispersarse bien en agua y que no presenten los inconvenientes del estado de la técnica.

5 Sorprendentemente se encontró que este objetivo se alcanza cuando se usan productos de condensación de aldehídos C_2-C_6 con compuestos aromáticos sulfonados. Adicionalmente, los productos de condensación de aldehídos C_2-C_6 muestran un menor retardo en la hidratación de cemento.

Por tanto es objeto de la presente invención el uso de productos de condensación de aldehídos C_2-C_6 como coadyuvantes en el secado de dispersiones de polímero acuosas en materiales de construcción minerales.

10 La preparación de los coadyuvantes de secado que se usan de acuerdo con la invención se realiza por regla general mediante condensación de los aldehídos C_2-C_6 con fenoles sulfonados, naftalenos sulfonados u otros compuestos aromáticos polinucleares sulfonados en condiciones de reacción ácidas, en particular de ácido sulfúrico. Por fenoles se entiende por ejemplo fenol, orto-cresol, meta-cresol, para-cresol, 2-etilfenol, 3-etilfenol, 4-etilfenol, 2,3-dimetilfenol, 2,4-dimetilfenol, 2,5-dimetilfenol, 2,6-dimetilfenol, 3,4-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol, ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico; por naftalenos se entiende aquéllos que pueden estar no sustituidos, monosustituidos y sustituidos de manera múltiple. Siempre que estén presentes uno o varios sustituyentes se seleccionan éstos independientemente entre sí de por ejemplo grupos alquilo C_1-C_{10} tales como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo o de otros grupos tales como hidroxilo, metoxilo, etoxilo, amino, dimetilamino, etilmetilamino, dietilamino. Compuestos similares pueden ser por ejemplo 20 benceno, tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, etilbenceno, cumeno, para-metilcumeno, bifenilo, 2-metilbifenilo, 3-metilbifenilo, 4-metilbifenilo, para-terfenilo, indeno, fluoreno, fenantreno, antraceno, 9-metilantraceno, 9-fenil-antraceno. A este respecto pueden disponerse los fenoles sulfonados, los naftalenos sulfonados u otros compuestos aromáticos polinucleares sulfonados o pueden prepararse *in situ* según procedimientos conocidos (véase J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3ª edición, John Wiley, Nueva York 1985, página 473 y siguientes y la bibliografía allí citada). Preferentemente se prepara por ejemplo ácido fenolsulfónico o ácido naftalensulfónico *in situ* mediante sulfonación con ácido sulfúrico, preferentemente ácido sulfúrico concentrado. La condensación se realiza mediante reacción de los fenoles sulfonados o naftalenos sulfonados u otros compuestos aromáticos polinucleares sulfonados con los aldehídos C_2-C_6 en condiciones de reacción ácidas, preferentemente en condiciones de reacción en ácido sulfúrico, en particular en ácido sulfúrico concentrado. Si se prepara por ejemplo el ácido fenolsulfónico o ácido naftalensulfónico *in situ*, se inicia la condensación mediante adición de los aldehídos C_2-C_6 a la mezcla de reacción con ácido sulfúrico. La proporción molar aldehído:ácido fenolsulfónico se encuentra en el intervalo de 1:1 a 1:2, preferentemente en el intervalo de 1:1,3 a 1:1,7. Preferentemente se añade el aldehído C_2-C_6 como disolución acuosa. Para ajustar el peso molecular deseado, se realiza la reacción de condensación por regla general a temperaturas en el intervalo de 90 °C a 110 °C, preferentemente a aproximadamente 100 °C. La duración de la reacción asciende por regla general a de 2 h a 6 h, preferentemente de 3 h a 5 h. Si se desean las sales como coadyuvantes de secado, se realiza a continuación de la condensación una neutralización con una sal de metal básica adecuada o una amina, usándose tanto sal de metal o amina preferentemente como disolución o dispersión acuosa.

40 La cantidad que se usa de coadyuvantes de secado asciende preferentemente a del 1 % al 30 % en peso, con respecto al peso del polímero de la dispersión, preferentemente del 3 % al 15 % en peso y de manera especialmente preferente del 5 % al 12 % en peso.

45 Son especialmente ventajosos los compuestos de acuerdo con la invención para el secado de dispersiones de polímero en los que el polímero presenta una temperatura de transición vítrea (DSC, temperatura de punto medio, norma ASTM D 3418-82) de +115 °C a -60 °C, preferentemente ≤ 65 °C, de manera especialmente preferente ≤ 50 °C, en particular de manera especialmente preferente ≤ 25 °C y de manera muy especialmente preferente ≤ 0 °C. En general, la temperatura de transición vítrea del polímero es ≥ -60 °C, preferentemente ≥ -40 °C y en particular ≥ -20 °C.

A este respecto es útil con frecuencia evaluar la temperatura de transición vítrea T_g del polímero dispersado (Fox (T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II)* 1, 123 [1956] y Ullmanns *Encyklopädie der technischen Chemie*, Weinheim (1980), páginas 17, 18).

50 Ventajosamente se usan condensados de aldehído con un peso molecular promediado en número $M_n < 1500$ Dalton como coadyuvantes de secado.

Por tanto es objeto de la presente invención el uso de condensados de aldehído con un peso molecular promediado en número $M_n < 1500$ Dalton o sus sales como coadyuvantes en el secado de dispersiones de polímero acuosas.

55 Preferentemente, los productos de condensación presentan pesos moleculares promedio M_n en el intervalo de 500 a 1500 Dalton, en particular de 600 a 1200 Dalton, determinados por medio de cromatografía de permeación en gel tal como se describe en los ejemplos en la preparación de los coadyuvantes de pulverización. La no uniformidad (definida como M_w/M_n) se encuentra en el intervalo de 5 a 15, preferentemente en el intervalo de 5 a 11. La proporción de condensados con masas molares por encima de 10.000 Dalton representa preferentemente menos

del 25 % en peso, en particular menos del 20 % en peso de todo el producto de condensación.

Si se usa el producto de condensación en forma de sus sales, se usan por regla general sales de metal alcalino o de metal alcalinotérreo o sales de amonio, es decir sales de amoníaco o aminas orgánicas tales como trietanolamina, dietanolamina o trietilamina. Se prefieren las sales de metal alcalinotérreo y en particular las sales de calcio.

5 Preferentemente en caso de los polímeros que van a secarse se trata de polímeros que contienen

(a) del 80 % al 100 % en peso al menos de un monómero, que se selecciona entre compuestos vinilaromáticos, ésteres de ácidos carboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente α,β -insaturados y alcoholes C₁-C₁₂, preferentemente alcoholes C₁-C₈, ésteres vinílicos y alílicos de ácidos carboxílicos C₁-C₁₅ y butadieno, y

10 (b) del 0 % al 20 % en peso al menos de otro monómero que presenta al menos un grupo etilénicamente insaturado.

A este respecto las expresiones C_n-C_m se refieren al posible número en el contexto de la invención de carbonos de una respectiva clase de compuestos. Los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados. Alquilarilo C_n-C_m representa grupos arilo que llevan un resto alquilo C_n-C_m.

Son ejemplos de compuestos vinilaromáticos estireno, α -metilestireno o viniltoluenos, tales como o-viniltolueno.

15 En caso de los ésteres de ácidos carboxílicos monoetilénicamente α,β -insaturados se trata en particular de ésteres del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico. Son ejemplos de tales ésteres (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de iso-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de decilo o (met)acrilato de dodecilo.

20 Son ésteres vinílicos y alquílicos útiles acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo, laurato de vinilo y versatatos de vinilo así como los correspondientes ésteres alílicos.

Son monómeros (a) especialmente preferentes acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo y estireno.

25 En caso de los monómeros (b) se trata preferentemente de los ácidos carboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente α,β -insaturados mencionados anteriormente y los correspondientes nitrilos, amidas, mono o dialquilamidas y ésteres hidroxialquílicos de los mismos. Son adecuados también los derivados de N-vinilo de lactamas cíclicas y las mono o dialquilaminoalquilamidas de los ácidos carboxílicos C₃-C₆ y sus productos de cuaternización tales como por ejemplo (met)acrilatos de trialquilamonioalquilo y (met)acrilamidas de trialquilamonioalquilo.

30 Son monómeros (b) especialmente preferentes acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, vinilpirrolidona, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, vinilimidazol cuaternizado, (met)acrilatos de N,N-dialquilaminoalquilo, (met)acrilamidas de N,N-dialquilaminoalquilo, (met)acrilatos de trialquilamonioalquilo y (met)acrilamidas de trialquilamonioalquilo.

35 Son dispersiones de polímero preferentes además aquéllas en las que el diámetro promediado en peso d_w de las partículas de polímero dispersadas es ≥ 100 nm y de manera especialmente preferente ≥ 300 nm. Habitualmente d_w asciende a ≤ 2000 nm. Es favorable además que los diámetros de las partículas de polímero dispersas estén distribuidos en un amplio intervalo de diámetros.

40 El valor d_w del tamaño de partícula se define tal como habitualmente como el promedio en peso del tamaño de partícula, tal como se determina por medio de una ultracentrífuga analítica de manera correspondiente al procedimiento de W. Scholtan y H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972) páginas 782 a 796. La medición de ultracentrifugación proporciona la distribución de masa integral del diámetro de partícula de una muestra. A partir de esto puede deducirse cuánto porcentaje en peso de las partículas tiene un diámetro igual o por debajo de un determinado tamaño.

45 Una medida adecuada para la caracterización de la anchura de la distribución de diámetro es el cociente $Q = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$, siendo d_m el diámetro que no se supera por el m % en peso de las partículas de polímero dispersadas. Preferentemente Q asciende a de 0,5 a 1,5. La preparación de dispersiones de polímero con una anchura de distribución de partículas de este tipo la conoce el experto, por ejemplo por el documento DE-A 43 07 683.

La proporción del peso molecular promediado en peso M_w con respecto al peso molecular promediado en número M_n del polímero puede ascender de 1 a 30 o de 1 a 20 o de 1 a 8. El peso molecular puede estar distribuido por consiguiente esencialmente de manera uniforme o en una cierta anchura.

50 La preparación de las dispersiones de polímero que van a secarse se conoce. En general se realiza mediante polimerización por radicales que se realiza preferentemente en disolventes polares, en particular en agua. Para el ajuste del peso molecular deseado pueden usarse conjuntamente sustancias que regulan el peso molecular. Ciertos reguladores del peso molecular adecuados son por ejemplo compuestos que presentan un grupo tiol y/o un grupo silano (por ejemplo t-dodecil-, n-dodecilmercaptano o mercaptopropiltrimetoxisilano), alcoholes alílico o aldehídos,

tales como acetaldehído etc.

5 Son iniciadores adecuados por ejemplo peróxidos orgánicos o inorgánicos, tales como peroxodisulfato de potasio, sodio o amonio o compuestos azoicos solubles en agua y monómeros tales como azobisisobutironitrilo, ácido azobiscianovalérico así como diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropion-amidina), sistemas de iniciador redox que
10 están constituidos por un agente de oxidación tal como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de t-butilo y un agente de reducción tal como por ejemplo sulfito y bisulfito de potasio, sodio, amonio así como ácido ascórbico, pudiéndose usar también agentes de oxidación solos, que pueden formar radicales libres por medio de la descomposición térmica, así como sistemas de iniciador catalíticos tales como por ejemplo el sistema $H_2O_2/Fe^{2+}/H^+$. La proporción de iniciadores, con respecto a la proporción monomérica, se encuentra preferentemente entre el 0,01 % y el 5 % en peso, en particular entre el 0,1 % y el 3 % en peso. La polimerización puede realizarse dependiendo de la composición de monómeros como polimerización en disolución o en emulsión.

15 En caso de que se prepare la dispersión de polímero mediante polimerización en emulsión, ésta se realiza de manera habitual. En general se usa un coloide protector, tal como poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona o derivados de celulosa o emulsionantes aniónicos y/o no iónicos, tales como mono-, di- o trialquilfenoles etoxilados, alcoholes grasos etoxilados y sales alcalinas o de amonio de sulfatos de alquilo C_8-C_{12} , semiésteres de ácido sulfúrico de alcanoles $C_{12}-C_{18}$, ácidos alquilsulfónicos $C_{12}-C_{18}$, ácidos alquilarilsulfónicos C_9-C_{18} y alquildifeniléteres sulfonados. La temperatura de polimerización se encuentra en general en el intervalo de 30 °C a 120 °C, en particular de 70 °C a 100 °C.

20 En caso de la dispersión puede tratarse de una dispersión primaria, es decir de una dispersión de polímero que se obtuvo directamente según el procedimiento de la polimerización en emulsión acuosa por radicales. Puede tratarse también de una dispersión secundaria, es decir un polímero obtenido mediante polimerización en disolución se transforma posteriormente en una dispersión de polímero acuosa.

25 El secado de la dispersión de polímero puede realizarse de manera habitual, por ejemplo mediante liofilización o preferentemente mediante secado por pulverización. En un secado por pulverización se procede de modo que la temperatura de entrada del flujo de aire caliente se encuentra en el intervalo de 100 °C a 200 °C, preferentemente de 120 °C a 160 °C y la temperatura de salida del flujo de aire caliente se encuentra en el intervalo de 30 °C a 90 °C, preferentemente de 60 °C a 80 °C. La pulverización de la dispersión de polímero acuosa en el flujo de aire caliente puede realizarse por ejemplo por medio de boquillas unitarias o múltiples o mediante un disco giratorio. La separación de los polvos de polímero se realiza normalmente usando ciclones o separadores de filtro. La dispersión de polímero acuosa pulverizada y el flujo de aire caliente se conducen preferentemente de manera paralela.
30

Los productos de condensación de aldehídos que se usan de acuerdo con la invención pueden añadirse a la dispersión que va a secarse como disolución acuosa o como sólido antes del secado. Si se trata de una dispersión primaria puede añadirse el coadyuvante de secado antes, durante y/o tras la polimerización en emulsión.

35 Como productos de condensación de aldehídos C_2-C_6 de acuerdo con la invención se usan por ejemplo acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, glioxal, glutaraldehído, pentanal o hexanal y sus compuestos isoméricos así como correspondientes mezclas de aldehídos con fenoles sulfonados, naftalenos sulfonados así como otros compuestos aromáticos polinucleares sulfonados.

40 Por fenoles se entiende por ejemplo fenol, orto-cresol, meta-cresol, para-cresol, 2-etilfenol, 3-etilfenol, 4-etilfenol, 2,3-dimetilfenol, 2,4-dimetilfenol, 2,5-dimetilfenol, 2,6-dimetilfenol, 3,4-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol, ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico; por naftalenos y dihidroxifenilsulfonas se entiende aquéllos que pueden estar no sustituidos, monosustituidos y sustituidos múltiples veces. Siempre que existan uno o varios sustituyentes, se seleccionan éstos independientemente entre sí de por ejemplo grupos alquilo C_1-C_{10} tales como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo o de otros grupos tales como hidroxilo, metoxilo, etoxilo, amino, dimetilamino, etilmetilamino, dietilamino. Por el término fenol se entiende también compuestos afines por ejemplo benceno, tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, etilbenceno, cumeno, para-metilcumeno. Por los compuestos aromáticos polinucleares se entiende por ejemplo bifenilo, 2-metilbifenilo, 3-metilbifenilo, 4-metilbifenilo, para-terfenilo, indeno, fluoreno, fenantreno, antraceno, 9-metilantraceno o 9-fenilantraceno.

45 Además de los coadyuvantes de secado de acuerdo con la invención adicionalmente pueden usarse conjuntamente también coadyuvantes de secado conocidos, tales como poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, homopolímeros del ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico etc. También pueden usarse agentes antiaglomerantes, tales como ácido silícico altamente disperso, que se usan habitualmente para el secado de dispersiones de polímero acuosas, para impedir una aglomeración del polvo de polímero durante el almacenamiento. En un secado por pulverización se añaden mediante boquilla los agentes antiaglomeración por regla general separadamente.
50
55

Son también objeto de la presente invención los polvos de polímero que pueden obtenerse de acuerdo con la invención. Son adecuados como aglutinantes en materiales de construcción minerales, pinturas, lacas y adhesivos y enlucidos de resina sintética, tal como se describen en el documento EP-A 629 650, en particular sin embargo para

materiales de construcción minerales.

Por materiales de construcción minerales en el sentido de la presente invención se entiende por ejemplo sustancias inorgánicas, por regla general minerales que fraguan mezcladas con agua dando un sólido. Según esto se diferencia entre sustancias que fraguan con agua (aglutinante hidráulico latente), por ejemplo yeso o preparaciones que contienen yeso, tales como yeso de modelaje, yeso de estucar o yeso de enlucido, yeso de moldear, solado de yeso, cemento Sorel, aglutinantes de magnesita y cal blanca, así como aglutinantes hidráulicos, tales como talco, cemento o mortero. El término "yeso" usado en el presente documento comprende tanto anhídrita como sulfato de calcio hemihidratado.

Normalmente los morteros de secado contienen, con respecto a la cantidad de aglutinante mineral, del 0,1 % al 200 % en peso de polvo de polímero que va a modificarse.

Para la mejora de sus propiedades de procesamiento se añaden a los morteros de secado frecuentemente derivados de celulosa y microsílices. El carbonato de calcio y la arena de cuarzo forman por regla general los demás aditivos. Mediante adición de desespumantes (en el aspecto "mortero de secado" preferentemente en forma de polvo) puede obtenerse en el estado solidificado una cantidad de poros de aire regida por la práctica (del 1 % al 20 % en volumen) del mortero cementoso solidificado.

Los siguientes ejemplos explican la invención sin limitarla.

Ejemplos

Dispersión

Una mezcla de
150 g de agua
5,6 g de una disolución acuosa al 20 % en peso de un p-isooctilfenol etoxilado (grado de OE 25)
0,48 g de una disolución acuosa al 35 % en peso de una sal de Na de un p-isooctilfenol sulfatado y etoxilado (grado de OE 25),
3,9 g de una disolución acuosa de ácido fórmico al 10 % en peso,
1,7 g de hidrogenocarbonato de sodio y
3,4 g de una disolución acuosa de poli(acrilamida) al 20 % en peso
se calentó hasta 90 °C. A continuación se añadieron gota a gota continuamente a esta mezcla comenzando simultáneamente y con el mantenimiento de la temperatura interna de 90 °C en 2 h 742,8 g de una emulsión monomérica, compuesta de
291,2 g de acrilato de n-butilo,
250,0 g de estireno,
11,2 g de acrilamida,
8,4 g de una disolución acuosa al 20 % en peso de un p-isooctilfenol etoxilado (grado de OE 25),
11,5 g de una disolución acuosa al 20 % en peso de una sal de Na de un p-isooctilfenol sulfatado y etoxilado (grado de OE 25) y
162,9 g de agua
y en 2,5 h una disolución de 3,3 g de peroxodisulfato de sodio en 90 g de agua. Después se agitó la mezcla de reacción aún 120 min a 90 °C y se enfrió hasta 60 °C. Tras la adición de una disolución de 1,1 g de hidroperóxido de t-butilo en 5,5 g de agua se añadió a esta temperatura en el intervalo de 1 h una disolución de 0,6 g de hidroximetansulfonato de sodio en 15 g de agua y se agitó posteriormente durante 0,5 h. Tras 15 min se enfrió hasta temperatura ambiente y se neutralizó con 3,5 g de una disolución acuosa de amoníaco al 10 % en peso. Tras filtración se obtuvo una dispersión con un contenido en sólidos del 54,5 %, una transparencia de una dispersión al 0,01 % en peso a 20 °C y un espesor de capa de 2,5 cm ("valor LD") del 9 % y un valor de pH de 7,3. La temperatura de transición vítrea (DSC-punto medio, véase anteriormente) del polímero ascendía a +15 °C. El contenido en sólidos de la dispersión de polímero obtenida ascendía al 58,7 %, el valor LD al 17 %, la T_g^{Fox} a 7 °C y el valor de pH a 7,2.

Preparación de los coadyuvantes de pulverización de acuerdo con la invención y de los comparativos

Advertencias generales:

Las determinaciones del peso molecular se realizan con cromatografía de permeación en gel (CPG):

fase estacionaria: gel de poli-(2-hidroximetacrilato) reticulado con dimetacrilato de etilenglicol, que puede obtenerse comercialmente como HEMA BIO de la empresa PSS, Mainz, Alemania. Eluyente: mezcla del 30 % en peso de tetrahidrofurano (THF), el 10 % en peso de acilonitrilo, el 60 % en peso de disolución 1 molar de $NaNO_3$
Patrón interno: un 0,001 % en peso de benzofenona, con respecto al eluyente
Flujo: 1,5 ml/min
Concentración: un 1 % en peso en el eluyente con patrón interno
Detección: mediante espectrometría UV/Vis a 254 nm
Calibración con pieza de calibrado de poliestireno de la empresa PSS.

M_n : peso molecular promediado en número en [g/mol]

M_w : peso molecular promediado en peso en [g/mol]

Coadyuvante de pulverización CP1

Reactivos:

- 5 a) fenol,
b) ácido sulfúrico concentrado,
c) glioxal.

Procedimiento:

10 Se disponen 275,40 g de fenol en un aparato agitador y durante 20 minutos se mezclan con 338,6 g de ácido sulfúrico concentrado (96 % en peso). A este respecto se ha de prestar atención de que la temperatura no supere 105 °C. A continuación se agita la mezcla de reacción durante 30 min a de 100 °C a 105 °C (reacción de sulfonación). La mezcla de reacción se enfría hasta 50 °C y manteniendo una temperatura interna de 50 °C a 55 °C se mezcla en porciones con 145,1 g de una disolución acuosa de glioxal al 40 % en peso en el intervalo de 90 min. 15 Tras finalizar la adición se añaden inmediatamente 100 g de agua, se calienta hasta de 95 °C s 100 °C y se deja reaccionar posteriormente durante 3 horas a esta temperatura (reacción de condensación). Se enfría hasta 60 °C y se añaden otros 162 g de agua. A continuación se añaden 241 g de hidróxido de calcio, antes de que se separen los sólidos de la mezcla por filtración a través de un tamiz de 20 µm. El valor de pH de la disolución acuosa así obtenida asciende a 7,8.

Coadyuvante de pulverización CPC1

20 Se disponen 137,7 g de fenol en un aparato agitador y durante 20 minutos se mezclan con 169,3 g de ácido sulfúrico concentrado (96 % en peso). A este respecto se ha de prestar atención de que la temperatura no supere 105 °C. A continuación se agita la mezcla de reacción durante 30 min a de 100 °C a 105 °C (reacción de sulfonación). La mezcla de reacción se enfría hasta 50 °C y manteniendo una temperatura interna de 50 °C a 55 °C se mezcla en porciones con 100,7 g de una disolución acuosa de formaldehído al 30 % en peso en el intervalo de 4 horas. 25 Tras finalizar la adición se añaden inmediatamente 50 g de agua, se calienta hasta de 95 °C a 100 °C y se deja reaccionar posteriormente durante 4 horas a esta temperatura (reacción de condensación). Se enfría hasta 60 °C y se añaden otros 802 g de agua. A continuación se añaden 130 g de hidróxido de calcio, antes de que se separen los sólidos de la mezcla por filtración a través de un tamiz de 20 µm. El valor de pH de la disolución acuosa así obtenida a 7,9.

Coadyuvantes de secado	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n
CP1	654	7480	11,4
CPC1	307	4400	14,3

30 Preparación de los polvos de polímero de acuerdo con la invención y de los comparativos

Para la preparación de los polvos de polímero secos se diluyeron la dispersión de polímero hasta un contenido en sólidos del 45 % y el coadyuvante de pulverización con un contenido en sólidos del 30 %. Entonces se añadió rápidamente y con agitación fuerte el coadyuvante de pulverización a la dispersión. El secado por pulverización se realizó en un Minor-Labortrockner de la empresa GEA Wiegand GmbH (Geschäftsbereich Niro) con pulverización 35 con disco o boquilla binaria a una temperatura de entrada a la torre de 130 °C y una temperatura de salida de la torre de 60 °C (rendimiento: aproximadamente 2 kg de alimentación de pulverización/h). Como agente antiadherente se dosificó simultáneamente con la alimentación de pulverización aproximadamente el 2-3 % en peso (con respecto a la mezcla de polímero sólida) de un ácido silícico finamente dividido en la cámara de secado. Las proporciones de cantidad, las condiciones de secado así como sus resultados se resumen en la tabla 1.

40 La capacidad de redispersión de los polvos de polímero se sometió a ensayo tal como se describe a continuación:

En un frasco de vidrio se pesan 90 g de agua completamente desmineralizada y se añaden 10 g de polvo. La mezcla se agita con un Ultra-Turrax durante 1 min a 9500 U/min y se rellena con la misma una probeta graduada. La probeta graduada cerrada con un tapón de plástico se guarda de manera inmóvil durante 72 h. La redispersión se 45 agita a continuación bien y se filtra a través de un tamiz de 72 µm. El tamiz se guarda durante 12 h a 80 °C en estufa y se determina la proporción porcentual del coágulo seco en la cantidad de polvo pesada (10 g).

Tabla 1: Evaluación de los polvos de polímero secados por pulverización

Polvo	Coadyuvante de pulverización ^{a)}	Revestimiento de pared	Rendimiento [% en peso]	Color	Capacidad de redispersión ^{b), c)}
P1	10 CP1	bajo	80	incoloro	0,1 %
PC1	10 CPC1	bajo	78	marrón rojizo	0,3 %

Proporción en peso de coadyuvante de pulverización sólido, con respecto a 100 partes en peso de la dispersión con un contenido en sólidos del 10 % tras 72 h

5 Coágulo separado por filtración a través de un tamiz de 72 μm , secado a 80 °C durante la noche en comparación con la cantidad de polvo redispersada

Ensayo en el mortero normalizado

10 Los polvos de polímero se sometieron a prueba en el mortero normalizado para determinar la coloración y la resistencia mecánica según la norma DIN EN 196-1:2005 (B). Para ello se seleccionó una proporción de plástico con respecto a cemento de 1:10 y una proporción de agua/cemento de A/C = 0,45. El polvo de polímero se mezcló con el mortero normalizado (25% de cemento blanco CEM I 42,5R, 25% de arena normalizada EKI, II, III). Tras el mezclado con agua se vertieron prismas normalizados del tamaño 4 x 4 x 16 cm. Tras 24 horas o 7 días se determinó la resistencia a la flexotracción en N/mm^2 y la resistencia a la presión en N/mm^2 . Éstas están resumidas en la tabla 2.

Tabla 2: Prueba de los polvos de polímero en el mortero normalizado

Mortero normalizado +	Resistencia a la flexotracción en N/mm^2 tras 24 h de almacenamiento a TA	Resistencia a la presión en N/mm^2 tras 24 h de almacenamiento a TA	Resistencia a la flexotracción en N/mm^2 tras 7 días de almacenamiento a TA	Resistencia a la presión en N/mm^2 tras 7 días de almacenamiento a TA	Color
P1	2,8	8,4	5,8	20,7	incoloro
PC1	1,0	3,7	4,9	18,0	rojo

REIVINDICACIONES

1. Uso de productos de condensación de mono y/o dialdehídos C₂-C₆ con fenoles sulfonados, naftalenos sulfonados o compuestos aromáticos polinucleares sulfonados como coadyuvantes en el secado de dispersiones de polímero acuosas para materiales de construcción minerales.
- 5 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de la dispersión presenta una temperatura de transición vítrea por debajo de 115 °C.
3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el polímero contiene
- 10 a) del 80 % al 100 % en peso al menos de un monómero que se selecciona entre compuestos vinilaromáticos, ésteres de ácidos carboxílicos C₃-C₆ o ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ α,β-insaturados con alcoholes C₁-C₁₂, ésteres vinílicos o alílicos de ácidos carboxílicos C₁-C₁₅ y butadieno así como
- b) del 0 % al 20 % en peso al menos de otro monómero que presenta al menos un enlace etilénicamente insaturado.
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el monómero a) se selecciona del grupo acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo y/o estireno.
- 15 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el monómero b) se selecciona del grupo ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo, ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, vinilpirrolidona, (met)acrilato de hidroxietilo y/o (met)acrilato de hidroxipropilo.
- 20 6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el mono y/o dialdehído C₂-C₆ se selecciona del grupo glioxal, glutaraldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, pentanal o hexanal.
7. Procedimiento para el secado de dispersiones de polímero, **caracterizado porque** se usa como coadyuvantes de secado al menos uno de los productos de condensación de aldehídos definidos en una de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** se usa del 1 % al 30 % en peso de coadyuvantes de secado, con respecto al polímero.
- 25 9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** el secado del polímero se realiza mediante secado por pulverización.
10. Polvo de polímero que pueda obtenerse mediante un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9.
- 30 11. Uso del polvo de polímero según la reivindicación 10 como aglutinante en masas de fraguado hidráulico, pinturas, lacas, adhesivos, masas de revestimiento y enlucidos de resina sintética así como para la modificación de materiales de construcción minerales.
12. Materiales de construcción aglomerantes minerales que contengan un polvo de polímero de acuerdo con la reivindicación 10.
- 35 13. Materiales de construcción aglomerantes minerales según la reivindicación 12 en forma de una preparación de mortero seco que está compuesta por
- del 20 % al 60 % en peso de aglutinante mineral,
del 0,1 % al 25 % en peso de polvo de polímero de acuerdo con la reivindicación 10,
hasta el 25 % en peso de coadyuvantes habituales y
como cantidad residual aditivos tales como arena, cargas, pigmentos, fibras naturales y/o fibras sintéticas.