

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 793**

51 Int. Cl.:

**C04B 24/26** (2006.01)

**C04B 40/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2013 PCT/EP2013/051734**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13117465**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2013 E 13702034 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016 EP 2812291**

54 Título: **Dispersión acuosa**

30 Prioridad:

**08.02.2012 EP 12154509**

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

**04.04.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**MORARU, BOGDAN y  
SCHMIDT, KRISTIN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 607 793 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

Dispersión acuosa.

El objeto de la presente invención es una dispersión acuosa sin cemento que contiene, en forma dispersada, partículas de un polímero P y partículas de un hidrato de silicato de calcio,

- 5 presentando el polímero P un diámetro de partícula promedio en número  $\geq 10$  y  $\leq 1000$  nm y una temperatura de transición vítrea en el intervalo  $\geq -55$  y  $\leq 30$  ° C y estando estructurado, en forma introducida mediante polimerización, a partir de

$\geq 0,1$ y $\leq 10$ % en peso	de al menos un acrilato de hidroxialquilo, de un metacrilato de hidroxialquilo y/o de una amida de un ácido monocarboxílico C <sub>3</sub> a C <sub>6</sub> o dicarboxílico C <sub>4</sub> a C <sub>6</sub> $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturado (monómeros A),
$\geq 0$ y $\leq 0,5$ % en peso	de al menos un ácido monocarboxílico C <sub>3</sub> a C <sub>6</sub> o dicarboxílico C <sub>4</sub> a C <sub>6</sub> $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturado (monómeros B),
$\geq 0$ y $\leq 10$ % en peso	de metacrilato de metilo (monómeros C) y
$\geq 90$ y $\leq 99,9$ % en peso	de al menos otro monómero etilénicamente insaturado que se diferencia de los monómeros A a C (monómeros D),

totalizando las cantidades de los monómeros A a D el 100 % en peso y presentando el hidrato de silicato de calcio un diámetro de partícula promedio en peso  $\geq 0,1$  y  $\leq 100$  nm.

- 10 Son además objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de la dispersión acuosa sin cemento que se ha mencionado anteriormente, el uso de la dispersión acuosa sin cemento como aditivo en masas que fraguan de manera hidráulica así como masas que fraguan de manera hidráulica que contienen la dispersión acuosa sin cemento que se ha mencionado anteriormente.

- 15 En el marco de la presente invención, por masas que fraguan de manera hidráulica se entiende aglutinantes inorgánicos en forma de polvo que contienen, por norma general, arenas, gravas, rocas fraccionadas u otras cargas tales como, por ejemplo, fibras naturales o sintéticas, que sirven de áridos y que mediante mezcla por agitación con agua se traspasan a su forma lista para el uso, los denominados morteros u hormigones, solidificándose los mismos al dejarlos al aire o, en parte, también bajo agua en función del tiempo de manera pétreo. Las masas que fraguan de manera hidráulica de este tipo, tales como cal viva o yeso calcinado así como en particular cementos (véase en cuanto a esto EN 197-1), tales como cementos Portland, cementos blancos, Thurament, Celitement así como cementos a los que se ha añadido mediante mezcla, por ejemplo, escoria granulada de alto horno, ceniza volante, polvo de sílice, metacaolín, puzolanas naturales o esquisto petrolífero calcinado son habituales para el experto.

- 25 Para mejorar las propiedades mecánicas de los morteros y hormigones que se van a procesar o de las masas solidificadas o fraguadas obtenidas a partir de los mismos (por ejemplo, resistencia a la flexotracción, adherencia sobre bases, flexibilidad), a los morteros y hormigones se añaden mediante mezcla polímeros de partícula fina (diámetro de partícula promedio en número  $\geq 10$  y  $\leq 1000$  nm) en forma de dispersiones acuosas de polímero o los polvos de polímero que se pueden obtener a partir de los mismos. En el caso de estos polímeros de partícula fina es desventajoso que, por norma general, muestran un efecto retardante sobre el comportamiento de fraguado (= solidificación de tipo pétreo) de los morteros y hormigones.

- 30 Sin embargo, en particular en el caso de los morteros u hormigones a base de sistemas de cemento es necesario un fraguado rápido y una gran denominada resistencia inicial, por lo que se añaden mediante mezcla a las mezclas de hormigón o mortero los denominados aceleradores, tales como, por ejemplo, formiato de calcio, cloruro de calcio o carbonato de litio. En el caso de los aceleradores conocidos mencionados es problemático que presentan desventajas, por ejemplo, en relación con la resistencia a la corrosión de hormigones armados con acero o la configuración de eflorescencias. Otra desventaja es la cantidad inicial relativamente alta de los aceleradores conocidos.

- 35 Para la consecución de un comportamiento de fraguado aún más rápido y resistencias iniciales incluso mayores con resistencias finales al mismo tiempo constantes de mezclas de hormigón o mortero, con unas cantidades de sustancias de partida además incluso claramente reducidas, actualmente se emplean dispersiones de hidratos de silicato de calcio de partícula fina. Tales dispersiones de hidratos de silicato de calcio de partícula fina y su preparación se desvelan, por ejemplo, en los documentos WO 2010/26155, WO 2011/26720, WO 2011/26723 así como la solicitud Euro-PCT no publicada previamente, basada en la solicitud de prioridad europea con el número de solicitud 11163464.8. En estas dispersiones de hidratos de silicato de calcio de partícula fina es desventajoso que tienden a la aglomeración durante su almacenamiento, disminuyendo su efecto acelerador al fraguar los morteros y hormigones o incluso perdiéndose por completo. Para reducir o para evitar por completo la aglomeración de las dispersiones acuosas de hidratos de silicato de calcio de partícula fina se tienen que añadir mediante mezcla a las dispersiones acuosas de hidratos de silicato de calcio de partícula fina estabilizantes y/o licuefactores. Las dispersiones acuosas preparadas o estabilizadas de este modo de hidratos de silicato de calcio de partícula fina se

añaden mediante mezcla como un componente independiente a las mezclas de hormigón o mortero.

5 En caso de que el experto en la materia desee combinar las ventajas que se han mencionado anteriormente de los polímeros de partícula fina con el efecto acelerador de los hidratos de silicato de calcio de partícula fina, se ve obligado a emplear o añadir mediante mezcla los mismos durante la producción de mortero u hormigón en forma de dos componentes independientes. No obstante, el experto en la materia prefiere "sistemas específicos de una etapa" a causa de su almacenamiento (un depósito de almacenamiento en lugar de dos) y manejo (en particular medición de cantidades y dosificación) más sencillo.

10 Sin embargo, investigaciones propias han mostrado que las mezclas de dispersiones acuosas habituales de polímeros con un diámetro de partícula promedio en número  $\geq 10$  y  $\leq 1000$  nm y una temperatura de transición vítrea en el intervalo  $\geq -55$  y  $\leq 30$  °C e hidratos de silicato de calcio con un diámetro de partícula promedio en peso  $\geq 0,1$  y  $\leq 100$  nm como consecuencia de formación de gel, coagulación o aumento de la viscosidad no presentaban una estabilidad suficiente en almacenamiento. Además, tales mezclas pierden el efecto acelerador en el caso del endurecimiento de los morteros y hormigones.

15 Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar dispersiones acuosas sin cemento que contuviesen, en forma dispersada, polímeros con un diámetro de partícula promedio en número  $\geq 10$  y  $\leq 1000$  nm y una temperatura de transición vítrea  $\geq -55$  y  $\leq 30$  °C e hidratos de silicato de calcio con un diámetro de partícula promedio en peso  $\geq 0,1$  y  $\leq 100$  nm que presentasen a 23 °C una estabilidad en almacenamiento  $\geq 28$  días.

El objetivo se resuelve mediante las dispersiones acuosas sin cemento que se han definido en la introducción.

20 Es esencial para la invención el uso de una dispersión acuosa de un polímero P que presenta un diámetro de partícula promedio en número  $\geq 10$  y  $\leq 1000$  nm y una temperatura de transición vítrea en el intervalo  $\geq -55$  y  $\leq 30$  °C y que está estructurado, en forma introducida por polimerización, a partir de

$\geq 0,1$ y $\leq 10$ % en peso	de al menos un monómero A,
$\geq 0$ y $\leq 0,5$ % en peso	de al menos un monómero B,
$\geq 0$ y $\leq 10$ % en peso	monómero C y
$\geq 90$ y $\leq 99,9$ % en peso	de al menos un monómero D,

y que está estructurado de forma particularmente ventajosa a partir de

$\geq 2,0$ y $\leq 8,0$ % en peso	de al menos un monómero A,
$\geq 0$ y $\leq 0,2$ % en peso	de al menos un monómero B,
$\geq 0$ y $\leq 2,0$ % en peso	monómero C y
$\geq 92$ y $\leq 98$ % en peso	de al menos un monómero D,

totalizando las cantidades de los monómeros A a D en cada caso el 100 % en peso (cantidad de monómeros total).

25 Como monómeros A se pueden emplear en principio todos los acrilatos y/o metacrilatos de hidroxialquilo, ventajosamente hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, preferentemente hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y, de forma particularmente ventajosa, hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, habiéndose de considerar en el marco del presente documento también como monómeros A los acrilatos y/o metacrilatos de hidroxialquilo alcoxilados, es decir, que se han hecho reaccionar con óxidos de alquileo (esencialmente óxido de etileno y óxido de propileno). Ventajosamente, el al menos un monómero A está seleccionado del grupo que comprende monoacrilato de dietilenglicol, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 3-hidroxi-  
30 4-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxietilo, monometacrilato de dietilenglicol, metacrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo y metacrilato de 2-hidroxietilo. De forma particularmente ventajosa se emplea acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo y/o metacrilato de 3-hidroxipropilo, prefiriéndose en particular acrilato de 2-hidroxietilo y/o metacrilato de 2-hidroxietilo.

35 Como monómeros A se consideran asimismo todas las amidas de ácido monocarboxílico C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> o dicarboxílico C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturadas. Pertencen asimismo a los monómeros A los compuestos que se han mencionado anteriormente, cuyo grupo amida de ácido carboxílico está sustituido con un grupo alquilo o metilol. Son ejemplos de tales monómeros A las amidas o diamidas de los ácidos monocarboxílicos C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>, preferentemente C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub> o dicarboxílicos C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturadas tales como, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, amida de ácido etilacrilico, mono- o diamida de ácido itacónico, amida de ácido alilacético, amida de ácido crotónico, amida de ácido vinilacético, mono- o diamida de ácido fumárico, mono- o diamida de ácido maleico así como mono- o diamina de ácido 2-metilmaleico. Son ejemplos de amidas de ácido monocarboxílico C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> o dicarboxílico C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturadas, cuyo grupo amida de ácido carboxílico está sustituido con un grupo alquilo o metilol, N-alquilacrilamidas y -metacrilamidas, tales como, por ejemplo, N-*terc*-butilacrilamida y -metacrilamida, N-metilacrilamida y -metacrilamida así como N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida. Son  
45 monómeros A amídicos preferentes acrilamida y/o metacrilamida.

Por tanto, como monómeros A se prefieren en particular acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilamida y/o metacrilamida.

5 El polímero P empleado de acuerdo con la invención contiene  $\geq 0,1$  y  $\leq 10$  % en peso, preferentemente  $\geq 2,0$  y  $\leq 8,0$  % en peso y, de forma particularmente preferente,  $\geq 3,0$  y  $\leq 6,0$  % en peso de monómeros A en forma introducida mediante polimerización.

10 Como monómeros B se consideran ácidos monocarboxílicos  $C_3$  a  $C_6$ , preferentemente  $C_3$  o  $C_4$  o dicarboxílicos  $C_4$  a  $C_6$   $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido itacónico, ácido alilacético, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico. Pero los monómeros B comprenden también los anhídridos de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados correspondientes, tales como, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico o anhídrido de ácido 2-metilmaleico. Preferentemente, el monómero B que contiene grupos ácido está seleccionado del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido 2-metilmaleico y ácido itacónico, prefiriéndose en particular ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido itacónico. Evidentemente, los monómeros B comprenden también las sales solubles en agua completa o parcialmente neutralizadas, en particular las sales de metal alcalino o de amonio de los ácidos que se han mencionado anteriormente.

20 El polímero P empleado de acuerdo con la invención contiene  $\geq 0$  y  $\leq 0,5$  % en peso, preferentemente  $\geq 0$  y  $\leq 0,2$  % en peso y, de forma particularmente preferente, ningún tipo de monómero B en absoluto en forma introducida mediante polimerización.

Como monómero C se usa exclusivamente metacrilato de metilo.

El polímero P empleado de acuerdo con la invención contiene  $\geq 0$  y  $\leq 10$  % en peso, preferentemente  $\geq 0$  y  $\leq 2,0$  % en peso y, de forma particularmente preferente,  $\geq 0$  y  $\leq 0,5$  % en peso de monómero C en forma introducida mediante polimerización.

25 Como monómeros D se consideran todos los compuestos etilénicamente insaturados que se diferencian de los monómeros A a C, pero que se pueden copolimerizar con los mismos. Son monómeros D adecuados, por ejemplo, aquellos monómeros etilénicamente insaturados cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea  $T_g \leq 30$  °C, tales como, por ejemplo, compuestos de dieno  $C_4$  a  $C_9$  alifáticos conjugados, ésteres de alcohol vinílico y un ácido monocarboxílico  $C_1$  a  $C_{10}$ , acrilato de alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , metacrilato de alquilo  $C_5$  a  $C_{10}$ , acrilato y metacrilato de cicloalquilo  $C_5$  a  $C_{10}$ , maleinato de dialquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  y/o fumarato de dialquilo  $C_1$  a  $C_{10}$ , éter de vinilo de alcanoles  $C_3$  a  $C_{10}$ , olefinas  $C_3$  a  $C_{10}$  ramificadas y no ramificadas. Ventajosamente se usan aquellos monómeros D, cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea  $T_g < 0$  °C. De forma particularmente ventajosa se usan como monómeros D acetato de vinilo, acrilato de etilo, acrilato de *n*-propilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de *iso*-butilo, acrilato de *sec*-butilo, acrilato de *n*-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de *n*-hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, maleinato de di-*n*-butilo, fumarato de di-*n*-butilo, prefiriéndose en particular acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de *n*-butilo, 1,4-butadieno y/o acrilato de etilo.

40 Por grupos alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  se debe entender en el marco del presente documento restos alquilo lineales o ramificados con 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *iso*-butilo, *terc*-butilo, *n*-pentilo, *iso*-pentilo, *terc*-pentilo *n*-hexilo, 2-etilhexilo, *n*-nonilo o *n*-decilo. Por grupos cicloalquilo  $C_5$  a  $C_{10}$  se ha de entender preferentemente grupos ciclopentilo o ciclohexilo que pueden estar sustituidos dado el caso por 1, 2 o 3 grupos alquilo  $C_1$  a  $C_4$ .

45 Pero a los monómeros D pertenecen también aquellos monómeros etilénicamente insaturados, cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea  $T_g \geq 50$  °C y que se diferencian de los monómeros A a C. Son monómeros D adecuados, por ejemplo, monómeros vinilaromáticos, metacrilatos de alquilo  $C_2$  a  $C_4$  y compuestos de nitrilo etilénicamente insaturados. Por monómeros vinilaromáticos se entiende en particular derivados del estireno o del  $\alpha$ -metilestireno en los que los núcleos de fenilo están sustituidos dado el caso por 1, 2 o 3 grupos alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , halógeno, en particular bromo o cloro y/o grupos metoxi. En el caso de los compuestos de nitrilo etilénicamente insaturados se trata esencialmente de los nitrilos que se derivan de los ácidos mono- o dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados que se han mencionado anteriormente, en particular  $C_3$  a  $C_6$ , preferentemente  $C_3$  o  $C_4$ , tales como, por ejemplo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido maleico y/o dinitrilo de ácido fumárico, prefiriéndose en particular acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo. Son monómeros de este tipo particularmente preferentes estireno,  $\alpha$ -metilestireno, *o*- o *p*-viniltolueno, *p*-acetoxiestireno, *p*-bromoestireno, *p-terc*-butilestireno, *o*-, *m*- o *p*-cloroestireno, acrilato de *terc*-butilo, metacrilato de *terc*-butilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de *n*-hexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, pero por ejemplo también éter de *terc*-butilvinilo o éter de ciclohexilvinilo, prefiriéndose en particular no obstante estireno y/o metacrilato de *terc*-butilo.

55 Como monómeros D se consideran también aquellos compuestos que presentan al menos dos grupos etilénicamente insaturados no conjugados. Son ejemplos de esto monómeros que presentan dos restos vinilo,

monómeros que presentan dos restos vinilideno, así como monómeros que presentan dos restos alqueno. A este respecto son particularmente ventajosos los diésteres de alcoholes dihidroxílicos con ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados, entre los que se prefieren el ácido acrílico y metacrílico. Son ejemplos de tales monómeros que presentan dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados los diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, triésteres de alcoholes trihidroxílicos con ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, triacrilato de glicerina, trimetacrilato de glicerina, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilbisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. Se prefieren en particular diacrilato de 1,4-butilenglicol, metacrilato de alilo y/o divinilbenceno. La proporción de estos monómeros reticulantes asciende ventajosamente a  $\leq 5\%$  en peso, preferentemente  $\leq 2\%$  en peso y, de forma particularmente ventajosa,  $\leq 1\%$  en peso, en cada caso en relación con la cantidad total de monómeros D.

Ventajosamente, los monómeros D están compuestos en  $\geq 90\%$  en peso, preferentemente  $\geq 95\%$  en peso y, de forma particularmente preferente,  $\geq 98\%$  en peso de acrilato de *n*-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de etilo y/o 1,4-butadieno o mezclas de estos monómeros con estireno.

Sin embargo, es esencial que el polímero P presente una temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el intervalo de  $\geq -55$  y  $\leq 30$  °C, ventajosamente en el intervalo  $\geq -35$  y  $\leq 15$  °C y, de forma particularmente ventajosa, en el intervalo de  $\geq -20$  y  $\leq 5$  °C. En caso de que las dispersiones acuosas sin cemento de acuerdo con la invención se empleen en lodos compactos minerales flexibles, los polímeros P se seleccionan de tal manera que su temperatura de transición vítrea  $T_g$  se encuentra en el intervalo de  $\geq -40$  y  $\leq 10$  °C, ventajosamente en el intervalo  $\geq -20$  y  $\leq 5$  °C y, de forma particularmente ventajosa, en el intervalo de  $\geq -15$  y  $\leq 0$  °C. Por el contrario, si las dispersiones acuosas sin cemento de acuerdo con la invención se deben emplear en morteros de reparación, los polímeros P se seleccionan de tal manera que su temperatura de transición vítrea  $T_g$  se encuentra en el intervalo de  $\geq -15$  y  $\leq 20$  °C, ventajosamente en el intervalo  $\geq -5$  y  $\leq 20$  °C y, de forma particularmente ventajosa, en el intervalo de  $\geq 0$  y  $\leq 15$  °C. Los polímeros P empleados de acuerdo con la invención contienen, por tanto, los monómeros A a D de tal manera en forma introducida por polimerización de tal forma y en tal cantidad que presentan las temperaturas de transición vítrea  $T_g$  que se han mencionado anteriormente.

Según Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, tomo 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980), para la estimación de la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos reticulados como mucho débilmente, como una buena aproximación se aplica:

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

en la que  $x_1, x_2, \dots x_n$  representan las fracciones en masa de los monómeros 1, 2, ... n y  $T_{g1}, T_{g2}, \dots T_{gn}$ , las temperaturas de transición vítrea de los polímeros estructurados en cada caso solo a partir de uno de los monómeros 1, 2, ... n en grados Kelvin. Las temperaturas de transición vítrea de estos homopolímeros de la mayoría de los monómeros etilénicamente insaturados son conocidas (o se pueden establecer experimentalmente de forma sencilla de manera en sí conocida) y están indicadas, por ejemplo, en J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook 1ª Ed. J. Wiley, Nueva York, 1966, 2ª Ed. J. Wiley, Nueva York, 1975 y 3ª Ed. J. Wiley, Nueva York, 1989, así como en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, página 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992.

En el marco del presente documento, las indicaciones en cuanto a temperaturas de transición vítrea  $T_g$ , sin embargo, se refieren a las temperaturas de transición vítrea que se han establecido según el procedimiento de DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial, 20 K/min, medición de punto central, norma DIN 53765) mediante un aparato DSC 822 (Serie TA 8000) de la empresa Mettler-Toledo.

La preparación de los polímeros P en principio es conocida por el experto en la materia y se realiza, por ejemplo, mediante polimerización por radicales de los monómeros A a D según el procedimiento de la polimerización en sustancia, emulsión, solución, precipitación o suspensión, prefiriéndose, no obstante, particularmente la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales. De acuerdo con la invención, ventajosamente, el polímero P se dispersa por tanto en un medio acuoso, es decir, se emplea en forma de una dispersión acuosa de polímero.

La realización de polimerizaciones en emulsión iniciadas por radicales de monómeros etilénicamente insaturados en un medio acuoso se ha descrito muchas veces anteriormente y, por tanto, es suficientemente conocida por el experto en la materia [compárese en cuanto a esto Emulsionspolymerisation en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, páginas 659 y siguientes (1987); D. C. Blackley, en High Polymer Latices, Vol. 1, páginas 35 y siguientes (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, páginas 246 y siguientes (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, páginas 135 a 142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, Nueva York (1965); documento DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F.

Hölscher, Springer-Verlag, Berlín (1969)]. La polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales se realiza habitualmente de tal manera que se distribuyen de forma dispersa los monómeros etilénicamente insaturados, por norma general usando conjuntamente coadyuvantes de dispersión, tales como emulsionantes y/o coloides protectores, en medio acuoso y al polimerizar mediante al menos un iniciador de polimerización por radicales soluble en agua. Con frecuencia, en las dispersiones acuosas de polímero obtenidas, los contenidos residuales de monómeros etilénicamente insaturados que no han reaccionado se reducen mediante procedimientos químicos y/o físicos asimismo conocidos por el experto en la materia [véase, por ejemplo, los documentos EP-A 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y 19847115], el contenido de sólidos de polímero se ajusta mediante dilución o concentración a un valor deseado o se añaden a la dispersión acuosa de polímero otras sustancias de adición habituales, tales como, por ejemplo, aditivos bactericidas, que modifican la espuma o la viscosidad. La preparación de una dispersión acuosa del polímero P se diferencia de esta forma de proceder general únicamente por el empleo específico de los monómeros A a D que se han mencionado anteriormente. A este respecto, es evidente que para la preparación del polímero P en el marco del presente documento deben quedar comprendidas también las formas de proceder conocidas por el experto en la materia de siembra, por etapas y de gradiente.

Para la preparación de los polímeros P empleados de acuerdo con la invención en forma de sus dispersiones acuosas de polímero (dispersiones acuosas de polímero P), la cantidad total de los monómeros A a D (cantidad de monómeros total) se puede disponer en el medio de reacción acuosa antes de iniciar la reacción de polimerización. Pero también es posible disponer dado el caso únicamente una cantidad parcial de los monómeros A a D en el medio acuoso de reacción antes de iniciar la reacción de polimerización y añadir después, tras el inicio de la polimerización, en condiciones de polimerización durante la polimerización en emulsión por radicales la cantidad total o la cantidad residual que dado el caso ha quedado según el consumo de forma continua con corrientes de cantidades constantes o variables o de forma discontinua. A este respecto, la dosificación de los monómeros A a D se puede realizar como corrientes individuales independientes, como mezclas (parciales) heterogéneas u homogéneas o como emulsión de monómeros. Ventajosamente, los monómeros A a D se dosifican en forma de una mezcla de monómeros, en particular en forma de una emulsión acuosa de monómeros.

Para la preparación de las dispersiones acuosas de polímero P empleadas de acuerdo con la invención se usan también coadyuvantes de dispersión, que mantienen distribuidas de forma dispersa en el medio acuoso tanto las pequeñas gotas de monómeros como las partículas formadas de polímero y garantizan, así, la estabilidad de las dispersiones acuosas de polímero producidas. Como coadyuvantes de dispersión se consideran tanto los coloides protectores empleados habitualmente para llevar a cabo polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales como emulsionantes.

Son coloides protectores adecuados, por ejemplo, poli(alcoholes vinílicos), polialquilenglicoles, sales de metales alcalinos de poli(ácidos acrílicos) y poli(ácidos metacrílicos), derivados de gelatina o copolímeros que contienen ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o ácido 4-estirenosulfónico y sus sales de metales alcalinos, pero también homo- y copolímeros que contienen N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida, acrilatos que llevan grupos amina, metacrilatos, acrilamidas y/o metacrilamida. Se encuentra una descripción exhaustiva de otros coloides protectores adecuados en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420.

Evidentemente se pueden emplear también mezclas de coloides protectores y/o emulsionantes. Con frecuencia, como dispersantes se emplean en exclusiva emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos se encuentran, a diferencia de los coloides protectores, habitualmente por debajo de 1000. Pueden ser de naturaleza tanto aniónica, catiónica como no iónica. Evidentemente, en el caso del uso de mezclas de sustancias con actividad interfacial, los componentes individuales han de ser compatibles entre sí, lo que se puede comprobar, en el caso de duda, mediante unos pocos experimentos previos. En general, los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsionantes no iónicos. Lo mismo se aplica también a emulsionantes catiónicos, mientras que la mayoría de las veces los emulsionantes aniónicos y catiónicos no son compatibles entre sí. Una compilación de emulsionantes adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

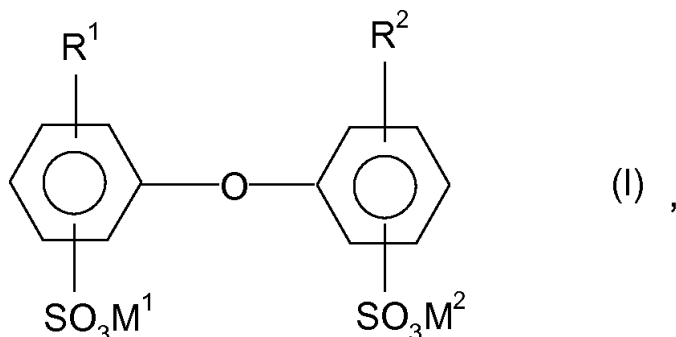
Sin embargo, como coadyuvantes de dispersión se emplean en particular emulsionantes.

Son emulsionantes no iónicos habituales, por ejemplo mono-, di- y tri-alkuilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>) así como alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 80; resto alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>36</sub>). Son ejemplos de esto las marcas A de Lutensol® (etoxilatos de alcohol graso C<sub>12</sub>C<sub>14</sub>, grado de OE: 3 a 8), marcas AO de Lutensol® (etoxilatos de oxoalcohol C<sub>13</sub>C<sub>15</sub>, grado de OE: 3 a 30), marcas AT de Lutensol® (etoxilatos de alcohol graso C<sub>16</sub>C<sub>18</sub>, grado de OE: 11 a 80), marcas ON de Lutensol® (etoxilatos de oxoalcohol C<sub>10</sub>, grado de OE: 3 a 11) y las marcas TO de Lutensol® (etoxilatos de oxoalcohol C<sub>13</sub>, grado de OE: 3 a 20) de la empresa BASF SE.

Son emulsionantes aniónicos habituales, por ejemplo, sales de metal alcalino y amonio de sulfatos de alquilo (resto alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>), alcanos etoxilados de semiésteres de ácido sulfúrico (grado de OE: 4 a 3, resto alquilo C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>)

y alquifenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub>).

Como otros emulsionantes aniónicos han resultado adecuados además compuestos de Fórmula general (I)



5 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan átomos de H o alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>24</sub> y no son al mismo tiempo átomos de H y M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> pueden ser iones de metal alcalino y/o iones de amonio. En la Fórmula general (I), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, en particular con 6, 12 y 16 átomos de C o hidrógeno, no siendo R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> ambos al mismo tiempo átomos de H. M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> son preferentemente sodio, potasio o amonio, prefiriéndose en particular sodio. Son particularmente ventajosos los compuestos (I) en los que M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> son sodio, R<sup>1</sup> es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de C y R<sup>2</sup> es un átomo de H o R<sup>1</sup>. Con frecuencia se usan mezclas técnicas que presentan una parte del 50 al 90 % en peso del producto monoalquilado, tal como por ejemplo Dowfax<sup>®</sup> 2A1 (marca de la Dow Chemical Company). Los compuestos (I) en general se conocen, por ejemplo, por el documento US A 4269749 y están disponibles en el mercado.

15 Los emulsionantes con actividad de cationes adecuados son, por norma general, sales de amonio primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias que presentan un resto alquilo C<sub>6</sub> a C<sub>18</sub>, alquilarilo o heterocíclico, sales de alcanolamonio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio así como sales de óxidos de amina, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropilio, sales de sulfonio y sales de fosfonio. A modo de ejemplo se mencionan acetato de dodecilamonio o el correspondiente sulfato, los sulfatos o acetatos de los distintos ésteres de ácido 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilparafínico, sulfato de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio así como sulfato de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio, sulfato de N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio, sulfato de N-octil-N,N,N-trimetilamonio, sulfato de N,N-diestearil-N,N-dimetilamonio así como el tensoactivo gemini disulfato de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina, sulfato de alquil-N-metilamonio de grasa de sebo etoxilado y oleilamina etoxilada (por ejemplo Uniperol<sup>®</sup> AC de la empresa BASF SE, aproximadamente 11 unidades de óxido de etileno). Se encuentran numerosos ejemplos adicionales en H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1981 y en McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Es adecuado que los contragrupos aniónicos en la medida de lo posible sean poco nucleófilos, tales como por ejemplo perclorato, sulfato, fosfato, nitrato y carboxilatos, tales como por ejemplo acetato, trifluoroacetato, tricloroacetato, propionato, oxalato, citrato, benzoato, así como aniones conjugados de ácidos organosulfónicos, tales como, por ejemplo, sulfonato de metilo, sulfonato de trifluorometilo y sulfonato de para-tolueno, además tetrafluoroborato, borato de tetrafenilo, borato de tetraquis(pentafluorofenilo), borato de tetraquis[bis(3,5-trifluorometil)fenilo], hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato o hexafluoroantimoniato.

Los emulsionantes empleados preferentemente como coadyuvantes de dispersión se emplean ventajosamente en una cantidad total  $\geq 0,005$  y  $\leq 10$  % en peso, preferentemente  $\geq 0,01$  y  $\leq 5$  % en peso, en particular  $\geq 0,1$  y  $\leq 3$  % en peso, en cada caso en relación con la cantidad de monómeros total.

35 La cantidad total de los coloides protectores empleados adicionalmente como coadyuvantes de dispersión o en lugar de los emulsionantes asciende con frecuencia a  $\geq 0,1$  y  $\leq 40$  % en peso y frecuentemente a  $\geq 0,2$  y  $\leq 25$  % en peso, en cada caso en relación con la cantidad de monómeros total.

Sin embargo, preferentemente se emplean emulsionantes aniónicos y/o no iónicos como coadyuvantes de dispersión.

40 Para la preparación de las dispersiones de polímero P empleadas de acuerdo con la invención se puede disponer la cantidad total del coadyuvante de dispersión en el medio acuoso de reacción antes de iniciar la reacción de polimerización. Pero también es posible disponer dado el caso únicamente una cantidad parcial del coadyuvante de dispersión en el medio acuoso de reacción antes de iniciar la reacción de polimerización y añadir entonces de forma continua o discontinua en condiciones de polimerización, durante la polimerización en emulsión por radicales, la cantidad total o la cantidad residual que dado el caso ha quedado del coadyuvante de dispersión. Preferentemente, la adición de la cantidad principal o total de coadyuvante de dispersión se realiza en forma de una emulsión acuosa de monómeros.

El desencadenamiento de la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales se realiza mediante un iniciador de la polimerización por radicales (iniciador por radicales). A este respecto se puede tratar en principio tanto de peróxidos de compuestos azoicos. Evidentemente se consideran también sistemas de iniciador redox. Como peróxidos se pueden emplear en principio peróxidos inorgánicos, tales como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, tales como las sales de mono- o di-metal alcalino o de amonio del ácido peroxodisulfúrico, tales como, por ejemplo, sus sales mono- y di-sódicas, -potásicas o de amonio o peróxidos orgánicos, tales como hidroperóxidos de alquilo, por ejemplo, hidroperóxido de *tert*-butilo, *p*-mentilo o cumilo, así como peróxidos de dialquilo o diarilo, tales como peróxido de di-*tert*-butilo o di-cumilo. Como compuesto azoico se usan esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, se corresponde con V-50 de Wako Chemicals). Como oxidantes para sistemas de iniciador redox se consideran esencialmente los peróxidos que se han mencionado anteriormente. Como reductores correspondientes se pueden emplear compuestos de azufre con un bajo nivel de oxidación, tales como sulfitos de metal alcalino, por ejemplo, sulfito de potasio y/o sodio, hidrogenosulfitos de metal alcalino, por ejemplo, hidrogenosulfito de potasio y/o sodio, metabisulfito de metal alcalino, por ejemplo, metabisulfito de potasio y/o sodio, sulfoxilatos de formaldehído, por ejemplo, sulfoxilato de formaldehído de potasio y/o sodio, sales de metal alcalino, en especial sales de potasio y/o sodio de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metal alcalino, tales como por ejemplo, hidrogenosulfuro de potasio y/o sodio, sales de metales polivalentes tales como sulfato de hierro (II), sulfato de amonio de hierro (II), fosfato de hierro (II), endioles, tales como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores, tales como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Por norma general, la cantidad del iniciador por radicales empleado asciende, en relación con la cantidad de monómeros total, a del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 3 % en peso y, de forma particularmente preferente, a del 0,2 al 1,5 % en peso.

Para la preparación de las dispersiones de polímero P empleadas de acuerdo con la invención se puede disponer la cantidad total del iniciador por radicales en el medio acuoso de reacción antes de iniciar la reacción de polimerización. Pero también es posible disponer dado el caso únicamente una cantidad parcial del iniciador por radicales en el medio acuoso de reacción antes de iniciar la reacción de polimerización y añadir de forma continua o discontinua entonces en condiciones de polimerización, durante la polimerización en emulsión por radicales, la cantidad total o la cantidad residual que dado el caso ha quedado en función del consumo.

Por inicio de la reacción de polimerización se entiende el comienzo de la reacción de polimerización de los monómeros presentes en el recipiente de polimerización tras la formación de radicales del iniciador por radicales. A este respecto, el inicio de la reacción de polimerización se puede realizar mediante adición de iniciador por radicales a la mezcla acuosa de polimerización en un recipiente de polimerización en condiciones de polimerización. Pero también es posible que se añada una cantidad parcial o la cantidad total del iniciador por radicales a la mezcla acuosa de polimerización que contiene los monómeros dispuestos en el recipiente de polimerización en condiciones que no son adecuadas para desencadenar una reacción de polimerización, por ejemplo, a baja temperatura, y que se ajusten después condiciones de polimerización en la mezcla acuosa de polimerización. A este respecto, por condiciones de polimerización se ha de entender en general las temperaturas y las presiones con las que transcurre la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales con una velocidad suficiente de polimerización. En particular, dependen del iniciador por radicales usado. Ventajosamente, el tipo y la cantidad del iniciador por radicales, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización se seleccionan de tal manera que el iniciador por radicales presenta una semivida < 3 horas, de forma particularmente ventajosa < 1 hora y, de forma muy particularmente ventajosa, < 30 minutos y a este respecto están disponibles siempre suficientes radicales de inicio para iniciar y mantener la reacción de polimerización.

Como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa por radicales se considera todo el intervalo de 0 a 170 °C. A este respecto, por norma general se aplican temperaturas de 50 a 120 °C, preferentemente de 60 a 110 °C y, de forma particularmente preferente, de 70 a 100 °C. La polimerización en emulsión acuosa por radicales se puede llevar a cabo a una presión menor, igual o mayor de 1 atm [1,013 bar (absoluto), presión atmosférica], de tal manera que la temperatura de polimerización puede superar los 100 °C y ascender hasta a 170 °C. En el caso de presencia de monómeros A a F con un reducido punto de ebullición se lleva a cabo la polimerización en emulsión preferentemente a presión elevada. A este respecto, la presión puede asumir valores de 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar (absoluto) o incluso mayores. En caso de que se lleve a cabo la polimerización en emulsión con presión negativa, se ajustan presiones de 950 mbar, con frecuencia de 900 mbar y frecuentemente 850 mbar (absoluto). Ventajosamente se lleva a cabo la polimerización en emulsión acuosa por radicales a 1 atm con exclusión de oxígeno, en particular en atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo en nitrógeno o argón.

El medio de reacción acuoso puede comprender en principio también en cantidades menores (< 5 % en peso) disolventes orgánicos solubles en agua, tales como, metanol, etanol, isopropanol, butanoles, pentanoles, pero también acetona, etc. Preferentemente, el medio acuoso de reacción no contiene ningún tipo en absoluto de tales disolventes.

Aparte de los componentes que se han mencionado anteriormente se pueden emplear durante la polimerización en emulsión opcionalmente también compuestos que transfieren cadenas de radicales para reducir o para controlar el peso molecular de los polímeros P que se pueden obtener mediante la polimerización. A este respecto se emplean esencialmente compuestos halogenados alifáticos y/o aralifáticos, tales como, por ejemplo, cloruro de *n*-butilo, bromuro de *n*-butilo, yoduro de *n*-butilo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, cloroforno, bromoforno,



bromotriclorometano, dibromodichlorometano, tetraclorocarbono, tetrabromocarbono, cloruro de bencilo, bromuro de bencilo, compuestos tio orgánicos, tales como tioles alifáticos primarios, secundarios o terciarios, tales como por ejemplo etanotiol, *n*-propanotiol, 2-propanotiol, *n*-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, *n*-pentanotiol, 2-pentanotiol, 3-pentanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2-butanotiol, *n*-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3-metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3-pentanotiol, 2-etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, *n*-heptanotiol y sus compuestos isoméricos *n*-octanotiol y sus compuestos isoméricos, *n*-nonanotiol y sus compuestos isoméricos, *n*-decanotiol y sus compuestos isoméricos, *n*-undecanotiol y sus compuestos isoméricos, *n*-dodecanotiol y sus compuestos isoméricos, *n*-tridecanotiol y sus compuestos isoméricos, tioles sustituidos tales como, por ejemplo, 2-hidroxietanotiol, tioles aromáticos, tales como bencenotiol, orto-, meta-, o para-metilbencenotiol, así como todos los demás compuestos de azufre descritos en Polymerhandbook 3ª edición, 1989, J. Brandrup y E. H. Immergut, John Wiley & Sons, sección II, páginas 133 a 141, pero también aldehídos alifáticos y/o aromáticos, tales como acetaldehído, propionaldehído y/o benzaldehído, ácidos grasos insaturados, tales como ácido oleico, dienos con dobles enlaces no conjugados, tales como divinilmetano o vinilciclohexano o hidrocarburos con átomos de hidrógeno que se pueden retirar fácilmente, tales como por ejemplo, tolueno. Pero también es posible emplear mezclas de compuestos que transfieren cadenas de radicales que se han mencionado anteriormente que no se alteren entre sí.

La cantidad total empleada opcionalmente durante la polimerización en emulsión de los compuestos que transfieren cadenas de radicales en relación con la cantidad de monómeros total es, por norma general,  $\leq 5\%$  en peso, frecuentemente  $\leq 3\%$  en peso y con frecuencia  $\leq 1\%$  en peso.

Es adecuado que se suministre una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto que transfiere cadenas de radicales empleado opcionalmente al medio acuoso de reacción antes de iniciar la polimerización por radicales. Además se puede suministrar una cantidad parcial o la cantidad total del compuesto que transfiere cadenas de radicales al medio acuoso de reacción ventajosamente también junto con los monómeros A a D durante la polimerización.

Con particular ventaja se realiza la preparación de las dispersiones acuosas de polímero P de tal manera que los monómeros A a D se hacen reaccionar, en condiciones de polimerización, hasta una conversión  $\geq 95\%$  en peso, ventajosamente  $\geq 99\%$  en peso y, de forma particularmente ventajosa,  $\geq 99,5\%$  en peso. El establecimiento de la conversión de monómeros es habitual para el experto en la materia y se realiza en particular mediante procedimientos de calorimetría de reacción y/o de espectroscopía. Con frecuencia es ventajoso que las dispersiones de polímero P acuosas obtenidas después de la finalización de la polimerización se sometan a un tratamiento posterior para la reducción del contenido de monómeros residuales. A este respecto se realiza el tratamiento posterior bien químicamente, por ejemplo, completando la reacción de polimerización mediante el empleo de un sistema más efectivo de iniciador por radicales (la denominada repolimerización) y/o físicamente, por ejemplo mediante separación de las dispersiones acuosas de polímero P con vapor de agua o gas inerte. El experto en la materia conoce procedimientos químicos y/o físicos correspondientes [véase, por ejemplo, los documentos EP 771328, DE-A 19624299, DE-A 19621027, DE-A 19741184, DE-A 19741187, DE-A 19805122, DE-A 19828183, DE-A 19839199, DE-A 19840586 y 19847115]. A este respecto, la combinación de tratamiento posterior químico y físico ofrece la ventaja de que, aparte de los monómeros que no han reaccionado, se retiran también otros constituyentes orgánicos muy volátiles molestos (los denominados VOC [compuestos orgánicos volátiles]) de las dispersiones acuosas de polímero P.

Las dispersiones acuosas de polímero P empleadas de acuerdo con la invención presentan habitualmente un contenido de sólidos de polímero de  $\geq 10\%$  y  $\leq 70\%$  en peso, con frecuencia  $\geq 20\%$  y  $\leq 65\%$  en peso y frecuentemente  $\geq 25\%$  y  $\leq 60\%$  en peso, en cada caso en relación con la dispersión acuosa de polímeros. El diámetro de partícula promedio en número establecido a través de dispersión de luz casi elástica (norma ISO 13 321) (promedio *z* acumulado, *cumulant z-average*) por norma general se encuentra en el intervalo  $\geq 10\%$  y  $\leq 1000\text{ nm}$ , preferentemente en el intervalo  $\geq 50\%$  y  $\leq 600\text{ nm}$  y ventajosamente en el intervalo  $\geq 100\%$  a  $\leq 500\text{ nm}$ .

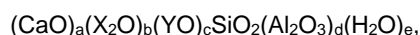
Ventajosamente, las dispersiones acuosas de polímero P presentan un valor de pH en el intervalo de  $\geq 6$  a  $\leq 8$  y, de forma particularmente ventajosa, de  $\geq 6,5$  a  $\leq 7,5$ , en cada caso medido con un pH-metro disponible en el mercado calibrado a 23 °C.

El experto en la materia en principio conoce los hidratos de silicato de calcio. A este respecto se trata de productos de reacción de las fases de clínker que se producen durante la producción de clínker de cemento y existentes por tanto esencialmente en el cemento  $\text{CaSiO}_5$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) y  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) con agua. Los hidratos de silicato de calcio formados a este respecto son responsables de forma determinante de la resistencia del ladrillo producido de cemento y, además, fraguan los áridos contenidos en el hormigón o el mortero, tales como, por ejemplo, arena o grava o aditivos, tales como, por ejemplo fibras naturales o sintéticas.

La preparación de hidratos de silicato de calcio de partículas finas sin cemento en formas de sus suspensiones acuosas con un diámetro de partícula promedio en peso  $\geq 0,1\%$  y  $\leq 100\text{ nm}$  se conoce en principio por el experto en la materia por los documentos WO 2010/26155, WO 2011/26720, WO 2011/26723 así como la solicitud Euro-PCT no publicada previamente, basada en la solicitud de prioridad europea con el número de solicitud 1163464.8.

Los hidratos de silicato de calcio de partículas finas sin cemento obtenidos según la enseñanza de los documentos que se han mencionado anteriormente se pueden emplear en principio para la preparación de las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención. Por tanto, los objetos desvelados en el documento WO 2010/26155, página 2, línea 4 a página 67, línea 39, en el documento WO 2011/26720, página 2 línea 16 a página 66, línea 10, en el documento WO 2011/26723, página 2, línea 5 a página 33, línea 7 se deben considerar como pertenecientes al presente documento por su referencia expresa.

Ventajosamente, los hidratos de silicato de calcio empleados de acuerdo con la invención presentan la siguiente composición media:



en la que

X se refiere a sodio y/o potasio,  
Y se refiere a magnesio, estroncio y/o bario y

a: a un valor  $\geq 0,1$  y  $\leq 2$ ,  
b: a un valor  $\geq 0$  y  $\leq 0,5$ ,  
c: a un valor  $\geq 0$  y  $\leq 2$ ,  
d: a un valor  $\geq 0$  y  $\leq 1$  y  
e: a un valor  $\geq 1$  y  $\leq 6$ .

De forma particularmente ventajosa se refiere

a: a un valor  $\geq 0,6$  y  $\leq 1,8$ ,  
b: a un valor  $\geq 0$  y  $\leq 0,2$ ,  
c: a un valor  $\geq 0$  y  $\leq 0,1$ ,  
d: a un valor  $\geq 0$  y  $\leq 0,1$  y  
e: a un valor  $\geq 1$  y  $\leq 6$ .

Es esencial para la invención que los hidratos de silicato de calcio presenten un diámetro de partícula promedio en peso  $\geq 0,1$  y  $\leq 100$  nm, ventajosamente  $\geq 1$  y  $\leq 50$  nm y, de forma particularmente ventajosa,  $\geq 5$  y  $\leq 20$  nm. La determinación de los diámetros de partícula promedio en peso se conoce por el experto en la materia y se realiza mediante el procedimiento de la ultracentrifuga analítica. Por diámetro de partícula promedio en peso se entiende en el presente documento el valor de Dw50 promedio en peso establecido según el procedimiento de la ultracentrifuga analítica a 25 °C (compárese en cuanto a esto con H. Cölfen, "Analytical Ultracentrifugation of Nanoparticles" en Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology [American Scientific Publishers, 2004] páginas 67 a 88).

Preferentemente se emplean como hidrato de silicato de calcio foshagita, hillebrandita, xonotlita, nekoita, clinotobermorita, 9 Å-tobermorita (riversiderita), 11 Å-tobermorita, 14 Å-tobermorita (plombierita), jennita, metajennita, chondrodita cálcica, afwillita,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S • H<sub>2</sub>O, dellaita, jaffeita, rosenhahnita, killalaita y/o suolunita, prefiriéndose en particular xonotlita, 9 Å-tobermorita (riversiderita), 11 Å-tobermorita, 14 Å-tobermorita (plombierita), jennita, metajennita, afwillita y/o jaffeita.

De forma particularmente preferente son adecuados de acuerdo con la invención aquellos hidratos de silicato de calcio que se han preparado mediante reacción de metasilicato de sodio [Na<sub>2</sub>O • n SiO<sub>2</sub> con n = 1 a 4, preferentemente 1 a 3,4] con nitrato de calcio, acetato de calcio, hidróxido de calcio, sulfato de calcio y/o formiato de calcio en medio acuoso.

A este respecto, las sustancias de partida se seleccionan en tipo y cantidad ventajosamente de tal manera que resulta una relación molar de Ca/Si en el hidrato de silicato de calcio de 1:1 a 1:1,6. De forma particularmente ventajosa, la relación molar de Ca/Si en el hidrato de silicato de calcio asciende a de 1:1 a 1:1,3.

De forma particularmente ventajosa se preparan tales hidratos de silicato de calcio mediante reacción de metasilicato de sodio con nitrato de calcio, acetato de calcio, hidróxido de calcio, sulfato de calcio y/o formiato de calcio en presencia de un polímero peine orgánico disuelto en medio acuoso. Los polímeros peine orgánicos adecuados se desvelan en el documento WO 2010/26155, página 9, línea 34 a página 16, línea 49, en el documento WO 2011/26720, página 16 línea 5 a página 24, línea 4 y en el documento WO 2011/26723, página 19, línea 1 a página 26, línea 12.

Ventajosamente, los hidratos de silicato de calcio de partícula fina que se pueden emplear de acuerdo con la invención están presentes en forma de sus dispersiones acuosas. A este respecto, el contenido de sólidos de hidratos de silicato de calcio por norma general asciende a  $\geq 0,1$  y  $\leq 20$  % en peso, ventajosamente  $\geq 1$  y  $\leq 10$  % en peso y, de forma particularmente ventajosa,  $\geq 2$  y  $\leq 8$  % en peso, en cada caso en relación con la dispersión acuosa de los hidratos de silicato de calcio. El contenido de sólidos de hidratos de silicato de calcio se establece mediante concentración por evaporación de una muestra a 60 °C y posterior análisis termogravimétrico mediante cálculo.

- 5 Las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención, que contienen partículas de polímero P y partículas de hidrato de silicato de calcio, ventajosamente se obtienen al mezclarse entre sí la dispersión acuosa del hidrato de silicato de calcio y la dispersión acuosa del polímero P en un orden discrecional, añadiéndose sin embargo preferentemente la dispersión acuosa del hidrato de silicato de calcio a una temperatura  $\geq 5$  y  $\leq 40$  °C a la dispersión acuosa del polímero P y mezclándose de forma homogénea la dispersión acuosa obtenida.
- 10 Durante la mezcla se preparan por norma general dispersiones acuosas, cuya proporción en peso de polímero P a hidrato de silicato de calcio (en cada caso calculado como sólido) asciende a de 1:1 a 90:1, ventajosamente 5:1 a 75:1 y, de forma particularmente ventajosa, 20:1 a 60:1.
- 15 Evidentemente, a partir de las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención que contienen partículas de polímero P y partículas de hidrato de silicato de calcio según procedimientos de secado habituales (tales como, por ejemplo, liofilización o secado por pulverización) se pueden preparar las correspondientes composiciones de polvo de polímero.
- 20 Ventajosamente, las composiciones de polvo de polímero se pueden preparar mediante procedimientos habituales para el experto en la materia de secado por pulverización a partir de las dispersiones acuosas que contienen partículas de polímero P y partículas de hidrato de silicato de calcio. Para esto, por norma general, las dispersiones acuosas se mezclan con del 0,1 al 30, con frecuencia del 5 al 15 % en peso en relación con la suma de las cantidades totales de polímero P e hidrato de silicato de calcio de denominados coadyuvantes de secado. Los correspondientes coadyuvantes de secado son conocidos por el experto en la materia y están desvelados, por ejemplo, en el documento EP-A 812782, página 5, línea 20 a página 6, línea 17, así como en el estado de la técnica que se indica allí.
- 25 A este respecto, el secado por pulverización de las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención por norma general se produce de tal manera que la dispersión acuosa se pulveriza con una temperatura de entrada  $T_E$  de la corriente de aire caliente a de 100 a 200 °C, preferentemente de 120 a 160 °C y una temperatura de salida  $T_A$  de la corriente de aire caliente de 30 a 90 °C, preferentemente de 50 a 90 °C en una torre de secado. A este respecto, la pulverización de la dispersión acuosa en la corriente de aire caliente se puede realizar, por ejemplo, mediante toberas de una o varias sustancias o a través de un disco rotatorio. La separación de la composición de polvo de polímero se realiza normalmente mediante el uso de ciclones o separadores de filtro. La dispersión acuosa pulverizada y la corriente de aire caliente se conducen preferentemente en paralelo. Ventajosamente, durante el proceso de secado por pulverización se añade mediante dosificación en la torre de secado todavía un agente antiadherencia mineral de partícula fina, conocido por el experto en la materia, tal como, por ejemplo, gel de sílice de partícula fina, que en particular evita una formación de aglomerados de las partículas que se producen durante el secado por pulverización de la composición de polvo de polímero durante un almacenamiento prolongado.
- 30 Por consiguiente, de acuerdo con la invención quedan comprendidas también las composiciones de polvo de polímero formadas durante un secado, que contienen partículas de polímero P y partículas de hidrato de silicato de calcio.
- 35 Las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención y las composiciones de polvo de polímero son adecuadas ventajosamente como aditivo en formulaciones acuosas de masas que fraguan de manera hidráulica, tales como morteros y hormigones, en particular cuando el cemento representa la única masa que fragua de manera hidráulica. En función de los objetivos, por tanto, por ejemplo se pueden emplear cemento de alto horno, cemento de esquito petrolífero, cemento de Portland, cemento de Portland hidrofobizado, cemento rápido, cemento hinchador o cemento de alúmina ventajosamente como masa que fragua de manera hidráulica.
- 40 Por consiguiente, de acuerdo con la invención también quedan comprendidas formulaciones acuosas de masas que fraguan de manera hidráulica, tal como en particular morteros y hormigones, que contienen una dispersión acuosa que contiene partículas de polímero P y partículas de hidrato de silicato de calcio o una composición de polvo de polímero que se puede obtener mediante secado a partir de esto. Evidentemente, de acuerdo con la invención deben quedar comprendidas también formulaciones acuosas de masas que fraguan de manera hidráulica en las que al menos se ha añadido una dispersión acuosa de polímero P y al menos una dispersión acuosa de un hidrato de silicato de calcio como componentes independientes.
- 45 En relación con las masas que fraguan de manera hidráulica, en particular cemento (como sólido y calculado sin áridos), la suma de las cantidades totales del polímero P e hidrato de silicato de calcio (calculado como sólido en dispersión acuosa o composición de polvo de polímero) asciende en total a del 10 al 150 % en peso y ventajosamente a del 80 al 100 % en peso.
- 50 Gracias a las dispersiones acuosas sin cemento de acuerdo con la invención, que contienen en forma dispersada partículas de un polímero P y partículas de un hidrato de silicato de calcio así como las composiciones de polvo de polímero que se pueden obtener mediante secado a partir de las mismas, se pueden obtener sistemas de aditivo que presentan en formulaciones acuosas de masas que fraguan de manera hidráulica, tales como en particular morteros y hormigones, propiedades ventajosas, tales como en particular fraguado más rápido y propiedades mecánicas mejores de los morteros y hormigones fraguados/endurecidos con unas propiedades constantes de
- 55

procesamiento de los morteros y hormigones.

Los siguientes ejemplos no limitantes van a aclarar la invención.

### Ejemplos

A) Preparación de la dispersión acuosa del hidrato de silicato de calcio

- 5 En una primera etapa se prepararon tres soluciones acuosas a de 20 a 25 °C (temperatura ambiente) al disolverse las correspondientes sales o polímeros en agua desionizada:

Solución 1: 10,7 g de metasilicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) y 30,0 g de agua desionizada

Solución 2: 12,0 g de nitrato de calcio tetrahidrato y 11,1 g de agua desionizada

- 10 Solución 3: 13,0 g de Glenium® ACE 30 (solvente de hormigón de la empresa BASF SE) y 920,3 g de agua desionizada.

- 15 Después se dispuso la solución 3 en un matraz de vidrio de 2 l y se agitó con 300 rpm a temperatura ambiente. A esta capa previa se dosificaron de forma continua comenzando al mismo tiempo las soluciones 1 y 2, dosificándose la solución 1 con una velocidad de dosificación de 69,6 ml por hora y la solución 2 con una velocidad de dosificación de 31,2 ml por hora. A continuación se agitó la dispersión obtenida durante otros 30 minutos a temperatura ambiente. El contenido de sólidos de la dispersión obtenida ascendió al 2,4 % en peso y el diámetro de partícula promedio en peso ascendió a 15 nm.

Se determinó el contenido de sólidos al secarse una muestra (aproximadamente 0,5 g) en un crisol de aluminio con un diámetro interno de aproximadamente 3 cm a 60 °C hasta la constancia de peso (aproximadamente 3 horas).

El diámetro de partícula promedio en peso se determinó según el procedimiento de la ultracentrífuga analítica.

- 20 B) Preparación de las dispersiones acuosas de polímero

Dispersión de polímero D

En un recipiente de vidrio de 4 l con agitador de ancla, dispositivos de calentamiento y refrigeración así como distintas alimentaciones se dispusieron a temperatura ambiente

- 25 400,0 g de agua desionizada y  
6,8 g de un látex de siembra de poliestireno (contenido de sólidos 33 % en peso; con un diámetro de partícula promedio en peso de 28 nm)

- 30 y a continuación se calentaron con agitación (140 rpm) a una temperatura interna de 90 °C. Después de alcanzar esta temperatura se añadió el 10 % en peso de la solución de iniciador en una porción y se agitó durante 5 minutos la mezcla obtenida. Después de esto se dosificó comenzando al mismo tiempo la cantidad total de la emulsión de monómeros en el intervalo de 180 minutos y la cantidad restante de la solución de iniciador en el intervalo de 195 minutos de forma continua y con corrientes de cantidades constantes a través de alimentaciones separadas en el espacio.

Solución de iniciador:

8,4 g peroxodisulfato de sodio  
111,6 g agua desionizada

Emulsión de monómeros:

544,0 g agua desionizada  
61,5 g de una solución acuosa al 32 % en peso de un sulfato de poliglicoléter de alcohol graso (Emulphor® FAS 30 de la empresa BASF SE)  
140,0 g de una solución acuosa al 20 % en peso de un polietoxilato de alcohol graso (Lutensol® AT 18 de la empresa BASF SE)  
5,0 g de una solución acuosa al 15 % en peso de laurilsulfato sódico  
90,0 g metacrilato de hidroxietilo  
480,0 g estireno  
15,0 g metacrilato de metilo  
30,0 g acrilato de *n*-butilo y  
815,0 g acrilato de 2-etilhexilo

- 35 Después se dejó reaccionar la mezcla de reacción todavía durante 15 minutos a la temperatura que se ha mencionado anteriormente y se enfrió entonces la mezcla a 85 °C. A continuación se suministraron a la mezcla de reacción a esa temperatura comenzando al mismo tiempo 30 g de una solución acuosa al 10 % en peso de hidroperóxido de *tert*-butilo y 34 g de una solución acuosa al 13 % en peso de bisulfito de acetona (producto de adición 1:1 de acetona e hidrogenosulfito de sodio) a lo largo de un periodo de tiempo de 120 minutos y a través de

alimentaciones separadas en el espacio con corrientes de cantidades constantes de forma continua. Después se dejó reaccionar la mezcla de reacción todavía durante 15 minutos a la temperatura que se ha mencionado anteriormente y entonces se enfrió la mezcla a temperatura ambiente. Después, la dispersión acuosa de polímero obtenida se ajustó con una solución acuosa al 20 % en peso de hidróxido de sodio a un valor de pH de 7,5. La dispersión de polímero obtenida tenía una parte de sólido del 56,8 % en peso, un diámetro de partícula promedio en número de 230 nm y una temperatura de transición vítrea de -13 °C.

Los contenidos de sólidos se determinaron en general al secarse una cantidad definida de la dispersión acuosa de polímero (aproximadamente 0,8 g) con ayuda del elemento de determinación de humedad HR73 de la empresa Mettler Toledo a una temperatura de 130 °C hasta la constancia de peso (aproximadamente 2 horas). En cada caso se llevaron a cabo dos mediciones. El valor indicado en cada caso representa el valor medio de estas mediciones.

El diámetro de partícula promedio en número de las partículas de polímero se estableció en general mediante dispersión de luz dinámica en una dispersión acuosa de polímero del 0,005 al 0,01 por ciento en peso a 23 °C mediante un Autosizer IIC de la empresa Malvern Instruments, Inglaterra. Se indica el diámetro medio de la valoración de acumulado (*cumulant z average*) de la función de autocorrelación medida (norma ISO 13321).

Para la determinación de la temperatura de transición vítrea se aplicaron en general las dispersiones acuosas de polímero con un espesor de capa de aproximadamente 1 mm sobre una lámina de teflón y se secaron las láminas obtenidas durante 24 horas a 23 °C y un 50 % de humedad relativa del aire (atmósfera normal). La temperatura de transición vítrea se determinó en general mediante un calorímetro de barrido diferencial Q 2000 de la empresa TA Instruments. Típicamente se usó de las películas obtenidas de polímero una pesada de aproximadamente 8,5 mg. La velocidad de calentamiento ascendió a 20 K por minuto. Se detectó en cada caso la segunda curva de calentamiento y se valoró según las especificaciones de la norma ISO 11357-2 y -3.

#### Dispersión comparativa V1

La preparación de la dispersión comparativa V1 se realizó de forma completamente análoga a la preparación de la dispersión de polímero D con la diferencia de que se emplearon 30,0 g de ácido acrílico en lugar de 15,0 de metacrilato de metilo y 800,0 g en lugar de 815,0 g de acrilato de 2-etilhexilo.

La dispersión comparativa V1 preparada de este modo tenía una parte de sólidos del 56,4 % en peso, un diámetro de partícula promedio en número de 260 nm y una temperatura de transición vítrea de -12 °C.

#### Dispersión comparativa V2

La preparación de la dispersión comparativa V2 se realizó de forma completamente análoga a la preparación de la dispersión de polímero D con la diferencia de que se emplearon 480,0 g de metacrilato de metilo en lugar de 480,0 g de estireno y 15,0 g de metacrilato de metilo y 830,0 g en lugar de 815,0 g de acrilato de 2-etilhexilo.

La dispersión comparativa V2 preparada de este modo tenía una parte de sólidos del 56,9 % en peso, un diámetro de partícula promedio en número de 250 nm y una temperatura de transición vítrea de -15 °C.

#### C) Exámenes en cuanto a la técnica de aplicación

##### I) Determinación de la estabilidad en almacenamiento

Mediante dilución con agua desionizada se ajustaron la dispersión de polímero D así como las dispersiones comparativas V1 y V2 a un contenido de sólidos del 56,0 % en peso.

500,0 g de las dispersiones acuosas de polímero obtenidas de este modo se mezclaron a temperatura ambiente con agitación con 80,0 g de la dispersión acuosa de hidrato de silicato de calcio obtenida en A) y se agitaron durante otros 2 minutos. Las dispersiones acuosas obtenidas de este modo se denominan a continuación dispersiones acuosas CD, CV1 y CV2. Después se almacenaron las dispersiones acuosas en un recipiente cerrado a 23 °C. Directamente después de la preparación así como tras 4 días y tras 28 días de almacenamiento, las viscosidades de las dispersiones acuosas obtenidas CD, CV1 y CV2 se determinaron a 23 °C mediante un viscosímetro Brookfield con husillo SP1 con 20 revoluciones por minuto (rpm). Los valores obtenidos de viscosidad en mPa•s están indicados en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1: viscosidades dependiendo del tiempo de almacenamiento  
viscosidad [en mPa•s]

Dispersión acuosa	Tras preparación	Tras 4 días	Tras 28 días
CD	100	110	150
CV1	150	570	1120
CV2	200	256	712

II) Preparación de mezclas de mortero

Para la determinación de las propiedades en cuanto a la técnica de aplicación, con las dispersiones acuosas D, V1, V2, CD, CV1 y CV2 se prepararon mezclas de mortero. Antes de su empleo se almacenaron todas las dispersiones acuosas D, V1, V2, CD, CV1 y CV2 durante 7 días en recipientes cerrados a 23 °C.

- 5 Para la preparación de las mezclas de mortero, en una primera etapa se preparó una mezcla seca homogénea compuesta por

25 % en peso	cemento Portland Milke CEM I 42,5,
25 % en peso	arena de cuarzo (tamaño de grano < 0,09 mm),
25 % en peso	arena de cuarzo (tamaño de grano 0,08 – 0,2 mm) y
25 % en peso	arena de cuarzo (tamaño de grano 0,2 – 0,5 mm)

mediante mezcla en una mezcladora de movimiento asimétrico.

- 10 Después se realizó la preparación de las mezclas de mortero de tal manera que en cada caso 50 partes en peso de las dispersiones acuosas D, V1, V2, CD, CV1 y CV2 se dispusieron en un recipiente a temperatura ambiente con agitación (500 rpm), se añadieron en cada caso 80 partes en peso de la mezcla seca que se ha mencionado anteriormente y las mezclas obtenidas de mortero se continuaron agitando durante un minuto a 600 rpm. Las mezclas de mortero obtenidas a este respecto se denominan en lo sucesivo mezclas de mortero AD, AV1, AV2, ACD, ACV1 y ACV2. Sin embargo, es importante que las mezclas de mortero ACV1 y ACV2 espesaron después tan rápida e intensamente que no se pudieron llevar a cabo comprobaciones en cuanto a la técnica de aplicación.

- 15 a) Comprobación del "tiempo abierto"

Por "tiempo abierto", el experto en la materia entiende el tiempo durante el cual una mezcla de mortero todavía es plásticamente deformable y, por tanto, sigue siendo procesable. Para la determinación del tiempo abierto, las mezclas de hormigón AD, AV1, AV2 y ACD recién preparadas se agitaron a una temperatura de 23 °C cada 5 minutos manualmente a mano con una espátula y se observaron los cambios de las viscosidades. Un aumento brusco de la viscosidad marca el final del tiempo abierto. En la Tabla 2 están resumidos los resultados obtenidos. Es adecuado un tiempo abierto de  $\geq 30$  minutos.

- b) Comprobación del tiempo de endurecimiento total

25 Para la comprobación de los tiempos de endurecimiento total se revistieron chapas de aluminio con una lámina autoadhesiva de teflón. Sobre estas láminas, a continuación se aplicaron las mezclas de mortero AD, AV1, AV2 y ACD recién preparadas con ayuda de una espátula con una altura de aproximadamente 2,5 mm. La aplicación y el almacenamiento de las mezclas aplicadas de mortero se realizaron en condiciones de atmósfera normal.

30 Como tiempo de endurecimiento total se estableció el tiempo después del cual las mezclas de mortero eran "transitables" sin dejar huellas visibles. Para esto se aplicó cada 15 minutos un peso de 5 kg con una superficie de apoyo circular plana con un diámetro de 12 cm sobre la capa de mortero y, en cada caso, se determinó el tiempo después del cual ya no se podía observar ninguna impresión del peso en la capa de mortero. Cuanto más corto es el tiempo de endurecimiento total, más rápidamente se puede producir el avance de la obra.

Los resultados obtenidos están resumidos asimismo en la Tabla 2. Es adecuado que el tiempo de endurecimiento total ascienda a < 150 minutos.

- c) Comprobación de la resistencia adhesiva a la tracción después de 28 días

- 35 La comprobación de las resistencias adhesivas a la tracción después de 28 días de almacenamiento en condiciones de clima norma se realizó basándose en la norma DIN EN 14891, versión de noviembre de 2007.

Antes de la comprobación de las resistencias adhesivas a la tracción de adherencia, las placas de hormigón necesarias se almacenaron durante al menos 24 horas en condiciones de atmósfera normal.

- 40 Después se aplicaron mezclas de mortero AD, AV1, AV2 y ACD recién preparadas dentro del respectivo tiempo abierto con un espesor de capa húmeda de aproximadamente 2,5 mm sobre las placas de hormigón almacenadas. Las placas de hormigón revestidas de este modo se almacenaron entonces en cada caso durante 4 horas en condiciones de atmósfera normal. Después, sobre las placas de hormigón revestidas de este modo se aplicaron las respectivas mezclas de mortero AD, AV1, AV2 y ACD de nuevo recién preparadas dentro del respectivo tiempo abierto una segunda vez con un espesor de capa húmeda de aproximadamente 2,5 mm y las placas de hormigón revestidas obtenidas después se almacenaron durante 24 horas en condiciones de atmósfera normal.

Después del almacenamiento se aplicó un adhesivo de baldosas de cemento (por ejemplo Nanoligh de la empresa PCI) con una espátula dentada sobre las mezclas de mortero fraguadas de manera hidráulica. Después de 5 minutos de tiempo de aireación se dispusieron en cada caso 4 baldosas con una separación de 20 mm entre sí y cada baldosa se cargó durante 30 segundos con un peso de 2 kg. Después de otras 24 horas de almacenamiento

5 en condiciones de atmósfera normal se adhirieron los denominados tensores con un adhesivo epoxídico sobre las baldosas y las placas de hormigón obtenidas, sobre las que se habían adherido baldosas, se almacenaron durante 28 días en condiciones de atmósfera normal. Después de este almacenamiento se determinaron las resistencias adhesivas a la tracción de las mezclas de mortero AD, AV1, AV2 y ACD con un aparato de la empresa Herion. Para esto se aplicó en los tirantes una fuerza creciente con una velocidad constante de 250 N por segundo hasta el desprendimiento de las baldosas. A este respecto, por resistencia adhesiva a la tracción se entiende la fuerza necesaria para desprender las baldosas. A este respecto, la resistencia adhesiva a la tracción se ha de valorar mejor cuanto mayor sea la fuerza en  $N/mm^2$  al desprender la baldosa. Los valores indicados asimismo en la Tabla 2 representan en cada caso los valores medios de las resistencias adhesivas a la tracción obtenidas con las 4 baldosas de prueba.

10 Tabla 2: resultados del tiempo abierto, del tiempo de endurecimiento total así como de la resistencia adhesiva a la tracción

Mezcla de mortero	Tiempo abierto [en min]	Tiempo de endurecimiento total [in min]	Resistencia adhesiva a la tracción tras 28 días [en $N/mm^2$ ]
AD	35	165	1,15
AV1	40	180	1,03
AV2	30	180	0,95
ACD	35	90	2,02
ACV1	-	-	-
ACV2	-	-	-

15 A partir de tales resultados se puede ver claramente que la mezcla de mortero ACD de acuerdo con la invención en comparación con la mezcla de mortero AD no de acuerdo con la invención con el mismo tiempo abierto presentaba un tiempo de endurecimiento total claramente más corto así como una resistencia adhesiva a la tracción claramente aumentada después de 28 días.

## REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa sin cemento que contiene, en forma dispersada, partículas de un polímero P y partículas de un hidrato de silicato de calcio, presentando el polímero P un diámetro de partícula promedio en número  $\geq 10$  y  $\leq 1000$  nm y una temperatura de transición vítrea en el intervalo  $\geq -55$  y  $\leq 30$  °C y estando formada, de modo copolimerizado, por
- 5
- |                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| $\geq 0,1$ y $\leq 10$ % en peso  | de al menos un acrilato de hidroxiálquilo, de un metacrilato de hidroxiálquilo y/o de una amida de un ácido monocarboxílico C <sub>3</sub> a C <sub>6</sub> o dicarboxílico C <sub>4</sub> a C <sub>6</sub> $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturado (monómeros A), |
| $\geq 0$ y $\leq 0,5$ % en peso   | de al menos un ácido monocarboxílico C <sub>3</sub> a C <sub>6</sub> o dicarboxílico C <sub>4</sub> a C <sub>6</sub> $\alpha,\beta$ -monoetilénicamente insaturado (monómeros B),  |
| $\geq 0$ y $\leq 10$ % en peso    | de metacrilato de metilo (monómero C) y  |
| $\geq 90$ y $\leq 99,9$ % en peso | de al menos otro monómero etilénicamente insaturado que se diferencia de los monómeros A a C (monómeros D),  |
- totalizando las cantidades de los monómeros A a D el 100 % en peso y presentando el hidrato de silicato de calcio un diámetro de partícula promedio en peso  $\geq 0,1$  y  $\leq 100$  nm.
2. Dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, presentando el hidrato de silicato de calcio la siguiente composición media
- 10
- $$(CaO)_a(X_2O)_b(YO)_cSiO_2(Al_2O_3)_d(H_2O)_e,$$
- en la que
- X representa sodio y/o potasio,  
Y representa magnesio, estroncio y/o bario y
- 15
- a: representa un valor  $\geq 0,1$  y  $\leq 2$ ,  
b: representa un valor  $\geq 0$  y  $\leq 0,5$ ,  
c: representa un valor  $\geq 0$  y  $\leq 2$ ,  
d: representa un valor  $\geq 0$  y  $\leq 1$  y  
e: representa un valor  $\geq 1$  y  $\leq 6$ .
3. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en la que
- 20
- a: representa un valor  $\geq 0,6$  y  $\leq 1,8$ ,  
b: representa un valor  $\geq 0$  y  $\leq 0,2$ ,  
c: representa un valor  $\geq 0$  y  $\leq 0,1$ ,  
d: representa un valor  $\geq 0$  y  $\leq 0,1$  y  
e: representa un valor  $\geq 1$  y  $\leq 6$ .
- 25
4. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, preparándose el hidrato de silicato de calcio mediante reacción de metasilicato de sodio  $[Na_2O \cdot n SiO_2]$ , con  $n = 1$  a  $4$  con nitrato, acetato, hidróxido, sulfato y/o formiato de calcio en medio acuoso.
5. Dispersión acuosa de acuerdo con la reivindicación 4, ascendiendo la relación molar de Ca/Si en el hidrato de silicato de calcio a de 1:1 a 1:1,6.
- 30
6. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 o 5, llevándose a cabo la reacción en presencia de un polímero peine orgánico disuelto en medio acuoso.
7. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, presentando el hidrato de silicato de calcio un diámetro de partícula ponderado promedio  $\geq 5$  y  $\leq 20$  nm.
- 35
8. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, estando formado el polímero P, de manera copolimerizada, por
- |                                   |                            |
|-----------------------------------|----------------------------|
| $\geq 2,0$ y $\leq 8,0$ % en peso | de al menos un monómero A, |
| $\geq 0$ y $\leq 0,2$ % en peso   | de al menos un monómero B, |
| $\geq 0$ y $\leq 2,0$ % en peso   | de monómero C y            |
| $\geq 92$ y $\leq 98$ % en peso   | de al menos un monómero D. |
9. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, siendo el monómero A acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilamida y/o metacrilamida.



10. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, estando compuestos los monómeros D hasta  $\geq 90$  % en peso de acrilato de *n*-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de etilo y/o 1,4-butadieno o mezclas de estos monómeros con estireno.
- 5 11. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, presentando el polímero P un diámetro de partícula promedio en número  $\geq 100$  y  $\leq 500$  nm.
12. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, presentando el polímero P una temperatura de transición vítrea en el intervalo  $\geq -35$  y  $\leq 15$  °C.
13. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, ascendiendo la proporción en peso de polímero P a hidrato de silicato de calcio (calculado como sólido) de 1:1 a 90:1.
- 10 14. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, empleándose el polímero P en forma de una dispersión de polímero acuosa.
15. Dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, empleándose el hidrato de silicato de calcio en forma de una dispersión acuosa.
- 15 16. Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 14 y 15, **caracterizado porque** la dispersión acuosa del hidrato de silicato de calcio se añade a una temperatura  $\geq 5$  y  $\leq 40$  °C a la dispersión acuosa del polímero P y la dispersión acuosa obtenida se mezcla homogéneamente.
17. Procedimiento para la preparación de una composición de polvo de polímero, **caracterizado porque** se somete a un secado una dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15.
- 20 18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado porque** se somete a un secado por pulverización una dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15.
19. Composición de polvo de polímero obtenible según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 o 18.
- 25 20. Uso de una dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15 o de una composición de polvo de polímero de acuerdo con la reivindicación 19 como aditivo en formulaciones acuosas de masas que fraguan de manera hidráulica.
21. Formulaciones acuosas de masas que fraguan de manera hidráulica que contienen una dispersión acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15 o una composición de polvo de polímero de acuerdo con la reivindicación 19.
- 30 22. Masas que fraguan de manera hidráulica en forma de polvo que contienen una composición de polvo de polímero de acuerdo con la reivindicación 19.