

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 631**

51 Int. Cl.:

C04B 24/16 (2006.01)
C04B 24/26 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 40/06 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C04B 103/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2008 PCT/EP2008/055138**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2008 WO08151878**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2008 E 08736606 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2167443**

54 Título: **Mezclas secas de materiales de construcción bonificadas con polímeros**

30 Prioridad:

14.06.2007 DE 102007027470

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

28.04.2017

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
 GMBH (100.0%)
 DR.-ALBERT-FRANK-STRASSE 32
 83308 TROSTBERG, DE**

72 Inventor/es:

**GAEBERLEIN, PETER;
 SCHINABECK, MICHAEL;
 HERTH, GREGOR;
 FRIEDRICH, STEFAN;
 STOHR, WERNER;
 EHLE, ALEXANDER;
 KRATZER, KORNELIA;
 STREICHER, MARKUS;
 SCHWARZ, VOLKER y
 KRAMER, ASTRID**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 610 631 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

Mezclas secas de materiales de construcción bonificadas con polímeros

La presente invención se refiere a mezclas secas basadas en cemento y a su uso.

5 En "R. Bayer, H. Lutz, Dry Mortars, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª ed., vol. 11, Wiley-VCH, Weinheim, (2003), 83-108" se proporciona una compilación acerca de las aplicaciones y la composición de morteros secos, tales como aglutinantes, áridos y distintos aditivos. En particular son habituales mezclas secas de cemento bonificadas con polímero gracias a aditivos tales como polvos de polímeros redispersables y/o éteres de celulosa, no obstante, estos aditivos son de costes muy elevados, en particular los polvos de polímeros redispersables. Así mismo se conoce el empleo de superabsorbentes en mezclas de materiales de construcción. Por ejemplo, en el
10 documento US-A-2003144386 se describe el empleo de superabsorbentes en mezclas de materiales de construcción de cemento para mejorar la formación de resistencia. La capacidad de absorción de agua o la capacidad de retención de agua de los superabsorbentes desvelados en este documento en sistemas que contienen calcio, por ejemplo, en sistemas cementosos, no obstante, es relativamente baja. En el documento US-B-6187887 se describen copolímeros que contienen grupos sulfo, solubles en agua o que se pueden hinchar en agua, que se emplean para aumentar la retención de agua en sistemas de materiales de construcción. Estos copolímeros se diferencian por su solubilidad en agua de los superabsorbentes esencialmente insolubles y por la capacidad de absorción de agua ausente o muy reducida.

El documento WO 2007/017286 desvela aditivos para aplicaciones de química de construcción que consisten en un
20 componente central a) orgánico y/o inorgánico con propiedades que aumentan la reología y un componente de envuelta b) aplicado sobre el mismo a causa de interacciones físicas y/o químicas y que hace de revestimiento. En los ejemplos se desvela una formulación de adhesivo de baldosa compuesta del 36,60 % en peso de cemento de Pórtland, el 47,24 % de arena cuarzosa, el 3 % en peso de polvo de dispersión de VAE, el 0,60 % en peso de agente de retención de agua en forma de éter de celulosa y el 0,60 % en peso de acelerador en forma de formiato de calcio. Esta mezcla contiene además el 0,04 % en peso de poliacrilamida revestida. Como alternativa a la poliacrilamida, el documento WO 2007/017286 además desvela copolímeros que contienen grupos sulfo que comprenden aproximadamente el 0,1 % en moles de un monómero reticulante. La cantidad del monómero reticulante en este caso se selecciona de tal manera que el copolímero que contiene grupos sulfo es soluble en agua.

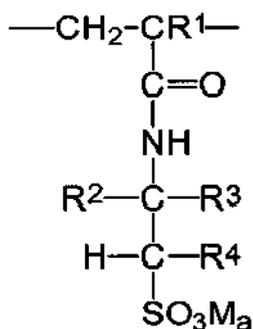
El documento EP 1686103 desvela composiciones de mortero que fraguan de manera hidráulica, que contienen al
30 menos un componente que fragua de manera hidráulica, al menos una carga ligera, al menos un éter de celulosa, al menos un retardante del fraguado así como dado el caso otros aditivos adicionales. En especial se desvela una composición de mortero que comprende el 40 % en peso de cemento de Pórtland, el 54 % en peso de arena cuarzosa, el 2,5 % en peso de polvo de dispersión, el 0,4 % en peso de éter de celulosa y el 1 % en peso de acelerador del endurecimiento así como una premezcla de cargas ligeras, éter de celulosa y retardante del fraguado.

35 Las tecnologías desveladas en los documentos que se han mencionado anteriormente aún pueden mejorarse en relación con su rentabilidad, en particular en relación con su rendimiento. Las mezclas secas deseadas económicamente ventajosas y de alto rendimiento deben presentar buenas propiedades de producto en el estado tanto fresco como endurecido.

40 Por tanto, la presente invención tenía el objetivo de facilitar mezclas secas rentables y cualitativamente buenas para la producción de sistemas acuosos de materiales de construcción.

La solución de este objetivo es una mezcla seca que fragua de manera hidráulica que contiene

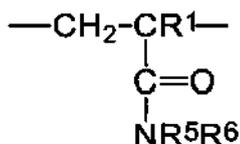
- a) del 20 al 80 por ciento en peso de un aglutinante hidráulico de cemento,
- b) del 5 al 75 por ciento en peso de cargas inorgánicas y/o cargas orgánicas,
- c) del 0,5 al 10 por ciento en peso de un polvo de polímero redispersable,
- 45 d) del 0,1 al 1,5 por ciento en peso de un agente de retención de agua basado en estructuras de polisacárido,
- e) del 0,3 al 4,0 por ciento en peso de un acelerador del fraguado seleccionado del grupo formiato de calcio, cloruro de calcio, nitrato de calcio, presentando
- f_a) el 0,02 al 2,0 por ciento en peso de copolímero en forma de polvo, aniónico, que se puede hinchar con agua o soluciones salinas, que presenta una parte extraíble menor del 10 % en peso, presentando el copolímero
- 50 f_{a-i}) del 10 al 60 por ciento en moles de unidades estructurales que contienen grupos ácido sulfónico de fórmula general (I)



en la que

- 5 R^1 es igual o distinto y se representa por hidrógeno y/o un resto metilo,
 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$
 en cada caso son iguales o distintos e, independientemente entre sí, se representan en cada caso por hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático, ramificado o no ramificado con 1 a 6 átomos de C y/o resto hidrocarburo aromático con 6 a 14 átomos de C,
 M es igual o distinto y se representa por hidrógeno, un catión de metal mono- o divalente y/o un ion amonio,
 10 a es igual o distinto y se representa por 1/2 y/o 1,

f_a-ii) del 30 al 85 por ciento en moles de unidades estructurales que contienen grupos (met)acrilamido de fórmula general (II)



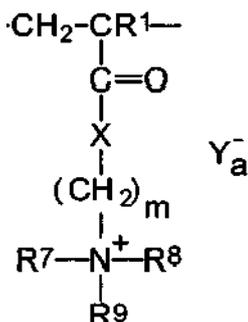
en la que

- 15 R^1 tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,
 R^5 y R^6
 en cada caso son iguales o distintos y se representan independientemente entre sí en cada caso por hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático ramificado o no ramificado con 1 a 20 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C y/o un resto arilo con 6 a 14 átomos de C,

- 20 f_a-iii) del 0,03 al 1 por ciento en moles de unidades estructurales que se derivan de compuestos monoméricos que presentan más de un grupo vinilo etilénicamente insaturado, que puede polimerizar por radicales
 o como alternativa a f_a)

f_b) del 0,02 al 2,0 por ciento en peso de copolímero en forma de polvo, catiónico, que se puede hinchar con agua o soluciones salinas, que presenta una parte extraíble menor del 10 % en peso, presentando el copolímero

- 25 f_b-i) del 10 al 60 por ciento en moles de unidades estructurales catiónicas que presentan un átomo de nitrógeno cuaternizado de fórmula general (III)



en la que

R¹ tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,
R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰

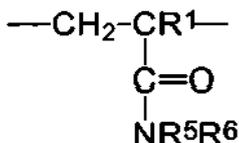
en cada caso son iguales o distintos e, independientemente entre sí, se representan en cada caso por hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático ramificado o no ramificado con 1 a 20 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C y/o un resto arilo con 6 a 14 átomos de C,

m es igual o distinto y se representa mediante un número entero de 1 a 6,

X es igual o distinto y se representa mediante oxígeno y/o N-R¹⁰,

Y_a es igual o distinto y se representa mediante un halogenuro, sulfato de alquilo C₁ a C₄, sulfonato de alquilo C₁ a C₄ y/o sulfato, a es igual o distinto y se representa mediante 1/2 y/o 1,

fb-ii) del 30 al 85 por ciento en moles de unidades estructurales que contienen grupos (met)acrilamido de fórmula general (II)



en la que

R¹ tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,
R⁵ y R⁶

tienen, en cada caso, los significados que se han mencionado anteriormente,

fb-iii) del 0,03 al 1 por ciento en moles de unidades estructurales que se derivan de compuestos monoméricos que presentan más de un grupo vinilo etilénicamente insaturado, que puede polimerizar por radicales.

Las exigencias a mezclas secas de materiales de construcción modernas, muy en particular en el campo de los adhesivos de baldosas y algunos otros campos de aplicación, en relación con sus propiedades en el estado todavía no endurecido (propiedades de procesamiento reológicas, tales como resistencia a resbalamiento y retención de agua) como en el estado endurecido (resistencia a abrasión, resistencia a rayado, resistencia a la flexotensión y resistencias adhesivas a la tracción sobre distintos sustratos) son muy altas. Estas propiedades se mejoran tal como se describe en "R. Bayer, H. Lutz, Dry Mortars, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª ed., vol. 11, Wiley-VCH, Weinheim, (2003), 83-108" mediante aditivos conocidos en el campo de las mezclas secas, tales como agentes de retención de agua a base de polisacáridos (por ejemplo, éteres de celulosa) y polvos de polímeros redispersables. No obstante, los aditivos mencionados, en particular los polvos de dispersión, son de costes muy elevados en comparación con los otros componentes de la mezcla seca. El rendimiento de mezclas secas, que se define como el cociente del volumen de una mezcla de materiales de construcción lista para el uso después del mezclado de la mezcla seca con agua y la masa del mortero seco, requiere mejoras por motivos económicos así como a causa de otras ventajas para el usuario (por ejemplo, se tiene que mantener en reserva menos mortero seco). También existe la necesidad de acelerar la velocidad de fraguado o la generación de la resistencia (inicial) de los morteros secos. Esto se realiza ventajosamente, entre otras cosas, a causa de su eficacia muy buena gracias al uso de formiato de calcio o también otras sales de calcio. Otros aceleradores del fraguado conocidos, tales como, por ejemplo, alcanolaminas, presentarían, en particular en el caso de la aplicación en el campo de los espacios interiores, la desventaja de una formación de olor desagradable o también podrían ser perjudiciales para la salud. Como objetivo técnico, de aquí se deriva aumentar, mediante medidas adecuadas, el rendimiento y la rentabilidad de los morteros secos, sin tener que asumir una merma en la calidad de los productos de materiales de construcción.

La solución de este objetivo se realiza mediante el uso de las mezclas secas bonificadas con polímero de acuerdo con la invención que contienen un copolímero (superabsorbente) en forma de polvo, superabsorbente, adecuado para el aumento de la tolerancia frente a valores de W/Z aumentados. La química de polímeros del superabsorbente, a este respecto, de acuerdo con la invención se ha adaptado de tal manera que queda garantizada una elevada capacidad de absorción de agua incluso en sistemas acuosos que contienen iones calcio, tales como por ejemplo en los sistemas que fraguan de manera hidráulica, de cemento, de acuerdo con la invención que contienen también adicionalmente iones calcio de la sal de acelerador que contiene calcio. El uso de mayores cantidades del componente extremadamente barato agua para aumentar el rendimiento solo se hace posible por los morteros secos de acuerdo con la invención, por lo que se mejora de manera decisiva también su rentabilidad. Sorprendentemente, se ha encontrado que a este respecto se pueden mantener o mejorar no solo los requisitos que se han mencionado anteriormente a las propiedades del producto, sino que además se pueden reducir también constituyentes caros de la formulación tales como, por ejemplo, los agentes de retención de agua a base de polisacáridos y muy en particular los polvos de dispersión redispersables. En particular con altas temperaturas,

reducida humedad del aire y también en el caso del uso de baldosas o fondos que atraen intensamente agua se puede observar una mejora de las propiedades de retención de agua de morteros de adhesión de baldosas y de los valores de adhesión a la tracción. También, de forma particularmente preferente en morteros de adhesivos de baldosas, gracias a la presencia de mayores cantidades de agua en la formulación total se pueden prolongar otras propiedades importantes, tales como el tiempo abierto de adhesión.

Para la determinación de los términos cabe señalar también que las mezclas secas con frecuencia se denominan también morteros secos en la bibliografía.

Descripción detallada de la invención

a) El aglutinante hidráulico de cemento no está sometido, en relación con el tipo de cemento, a ninguna limitación particular. Se pueden usar cementos de Pórtland, seleccionados en particular del grupo CEM I, II, III, IV y V y/o cementos aluminíferos (cementos de aluminato). El cemento blanco es adecuado en particular en los casos en los que desempeña un papel una coloración correspondiente de los productos. Los cementos mencionados se pueden emplear en solitario o como mezclas. La parte en peso del aglutinante hidráulico de cemento en la mezcla seca asciende a del 20 al 80 % en peso, de forma particularmente preferente a del 30 al 50 % en peso. En otra forma de realización, opcionalmente, además de los cementos mencionados, pueden estar contenidos también aglutinantes puzolánicos y/o hidráulicos de forma latente en la mezcla seca. En el caso de los aditivos hidráulicos de forma puzolánica y/o latente se emplean preferentemente ceniza volante, microsílíce, metacaolín, polvo de trass, alumosilicato, toba, fonolita, tierra de diatomeas, sílice precipitada de forma amorfa, esquisto petrolífero así como escoria de altos hornos con partes principalmente no cristalinas. Su parte en la mezcla seca asciende, dado el caso, a del 1 al 30 % en peso, preferentemente están contenidos en relación con el cemento en del 5 al 30 % en peso.

b) Las cargas en las mezclas secas de acuerdo con la invención solo son solubles o se pueden hinchar en una medida reducida en los sistemas acuosos. En particular no actúan como un aglutinante.

Son cargas inorgánicas adecuadas, por ejemplo, arena cuarzosa, polvo de piedra caliza, creta, mármol, arcilla, marga, óxido de aluminio, talco y/o espato pesado, prefiriéndose arena cuarzosa y polvo de piedra caliza. Las cargas inorgánicas pueden estar presentes preferentemente también como cargas ligeras tales como microbolas huecas de vidrio, tales como vidrio expansivo y como alumosilicatos, tales como perlita y arcilla expansiva. Así mismo se prefieren cargas ligeras de base natural tales como, por ejemplo, espuma mineral, piedra pómez, lava espumosa y/o vermiculita expansiva. Son cargas orgánicas de acuerdo con la invención por ejemplo desechos de plástico triturados tales como, por ejemplo de poli(cloruro de vinilo), poliestireno, polietileno, polipropileno o resinas de melamina. Las partículas de caucho y/o las bolas de poliestireno expandido representan cargas orgánicas de acuerdo con la invención preferentes.

Las cargas están contenidas en la mezcla seca en del 5 a 75 % en peso, preferentemente del 10 al 60 % en peso, de forma particularmente preferente del 30 al 50 % en peso.

c) se denominan polvos de polímeros redispersables los (co)polímeros que se pueden obtener como dispersión basada en agua mediante procedimientos pertinentes de polimerización, tales como por ejemplo procedimientos de polimerización en emulsión y que, en otra etapa, mediante medidas adecuadas de secado tales como, por ejemplo, secado por pulverización, se convierten en un polvo de polímero. En el caso de la mezcla en agua o sistemas acuosos se produce a partir del polvo de polímero redispersable de nuevo una dispersión basada en agua, por ello la denominación de polvo de polímero redispersable. Mediante el uso de los polvos de dispersión redispersables en mezclas de materiales de construcción acuosas se pueden mejorar, sobre todo en el estado endurecido, propiedades de producto importantes tales como, entre otras, resistencia a abrasión, resistencia a rayado, resistencia a flexotracción y adherencia sobre la superficie sobre distintos sustratos. Los polvos de polímeros redispersables, como es sabido, actúan en la mezcla de materiales de construcción mezclada con agua en esencia como aglutinantes orgánicos, basándose este efecto sobre todo en una formación de película de polímero favorecida por la evaporación de agua de las partículas primarias.

Son adecuados (co)polímeros a base de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados que se pueden seleccionar en cada caso de uno o varios de los siguientes grupos de monómeros: compuestos aromáticos de vinilo, ésteres de vinilo de ácidos alquilcarboxílicos ramificados o no ramificados con 1 a 15 átomos de C, dienos, ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes ramificados o no ramificados con 1 a 10 átomos de C, halogenuros de vinilo y olefinas. Los monómeros a este respecto deben ser preferentemente de carácter hidrófobo.

Los ejemplos de monómeros preferentes que se incluyen en el grupo de los compuestos aromáticos de vinilo son estireno, viniltolueno y α -metilestireno. Como ésteres de vinilo preferentes de ácidos alquilcarboxílicos ramificados o no ramificados con 1 a 15 átomos de C cabe mencionar acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinil-2-etilo, acetato de 1-metilvinilo, laurato de vinilo y éster de vinilo de ácidos monocarboxílicos que presentan en posición alfa con respecto al grupo ácido un átomo de C terciario con 5 a 11 átomos de C (versatatos de vinilo), por ejemplo, VeoVa5[®] (pivalato de vinilo), VeoVa9[®], VeoVa10[®] y VeoVa11[®] (nombres comerciales de la empresa Shell), siendo particularmente preferentes acetato de vinilo y los versatatos de vinilo que se han

mencionado anteriormente. Como dienos son adecuados preferentemente 1,3-butadieno e isopreno, como ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes ramificados o no ramificados con 1 a 10 átomos de C, preferentemente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de *n*-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

- 5 Son olefinas preferentes etileno, propileno, 1-buteno y 2-metilpropeno, se prefiere en particular etileno. Los monómeros de halogenuro de vinilo preferentes son cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Como (co)polímeros adecuados como polvos de polímero redispersables se prefieren los tipos que se indican a continuación, habiéndose de entender las indicaciones, referidas a los respectivos monómeros, en % en peso del (co)polímero y sumándose, dado el caso, con otras unidades monoméricas hasta el 100 % en peso:

- 10 Del grupo de los polímeros de ésteres de vinilo de ácido alquilcarboxílico se prefieren polímeros de acetato de vinilo que dado el caso pueden estar hidrolizados parcialmente; copolímeros de acetato de vinilo-etileno con un contenido de etileno del 1 al 60 % en peso; copolímeros de acetato de vinilo con del 1 al 50 % en peso de uno o varios monómeros de éster de vinilo adicionales tales como laurato de vinilo, pivalato de vinilo y en particular VeoVa9[®], VeoVa10[®] y VeoVa11[®] (nombres comerciales de la empresa Shell), pudiendo contener estos copolímeros también
- 15 como monómero adicional del 1 al 40 % en peso de etileno; copolímeros de éster de vinilo-etileno-cloruro de vinilo con un contenido de etileno del 1 al 40 % en peso y un contenido de cloruro de vinilo del 20 al 90 % en peso (como ésteres de vinilo son posibles por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinil-2-etilo, acetato de 1-metilvinilo, laurato de vinilo y éster de vinilo de ácidos monocarboxílicos que presentan en posición alfa con respecto al grupo ácido un átomo de C terciario con 5 a 11 átomos de C (versatatos de vinilo), por
- 20 ejemplo VeoVa5[®] (pivalato de vinilo), VeoVa9[®], VeoVa10[®] y VeoVa11[®] (nombres comerciales de la empresa Shell)); copolímeros de acetato de vinilo-éster de ácido acrílico con del 1 al 60 % en peso de éster de ácido acrílico, preferentemente acrilato de *n*-butilo, que pueden contener también del 1 al 40 % en peso de etileno.

- 25 Del grupo de los polímeros de éster de ácido (met)acrílico se prefieren copolímeros de las unidades monoméricas acrilato de *n*-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo; copolímeros de metacrilato de metilo con acrilato de *n*-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo y copolímeros de metacrilato de metilo con 1,3-butadieno.

Del grupo de los copolímeros de halogenuro de vinilo, aparte de los copolímeros de éster de vinilo-etileno-cloruro de vinilo que se han mencionado anteriormente, se prefieren copolímeros de cloruro de vinilo-etileno y copolímeros de cloruro de vinilo-acrilato.

- 30 Del grupo de los copolímeros de compuestos aromáticos de vinilo se prefieren copolímeros de estireno-butadieno y copolímeros de estireno-éster de ácido acrílico tales como estireno-acrilato de *n*-butilo o estireno-acrilato de 2-etilhexilo con un contenido de estireno de en caso del 10 al 70 % en peso. En otra forma de realización se prefieren en particular polímeros de acetato de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo-etileno con un contenido de etileno del 1 al 60 % en peso, copolímeros de acetato de vinilo con del 1 al 50 % en peso de uno o varios monómeros de éster de vinilo adicionales tales como laurato de vinilo, pivalato de vinilo y, en particular, versatatos de vinilo, tales como
- 35 por ejemplo VeoVa9[®], VeoVa10[®] y VeoVa11[®] (nombres comerciales de la empresa Shell), pudiendo contener estos copolímeros también como monómero adicional del 1 al 40 % en peso de etileno. Se prefieren en particular también copolímeros de acetato de vinilo-éster de ácido acrílico con del 1 al 60 % en peso de éster de ácido acrílico, preferentemente acrilato de *n*-butilo, que pueden contener también del 1 al 40 % en peso de etileno. Además se prefieren en particular copolímeros de estireno-butadieno y copolímeros de estireno-éster de ácido acrílico, tales
- 40 como estireno-acrilato de *n*-butilo o estireno-acrilato de 2-etilhexilo con un contenido de estireno de en cada caso del 10 al 70 % en peso.

- 45 El polvo de polímero redispersable c) está presente de forma particularmente preferente como polímero de acetato de vinilo, copolímero de acetato de vinilo-etileno, copolímero de acetato de vinilo-éster de vinilo y/o copolímero de acetato de vinilo-éster de vinilo-etileno, estando seleccionados en cada caso los monómeros de éster de vinilo del grupo laurato de vinilo, pivalato de vinilo y versatatos de vinilo, además como copolímeros de acetato de vinilo-éster de ácido acrílico, copolímero de acetato de vinilo-éster de ácido acrílico-etileno, copolímero de estireno-butadieno y copolímero de estireno-éster de ácido acrílico, representando en cada caso los ésteres de ácido acrílico ésteres con alcoholes ramificados o no ramificados con 1 a 10 átomos de C.

- 50 Dado el caso, los (co)polímeros pueden contener también unidades comonoméricas funcionales en una cantidad del 0,1 al 10 % en peso en relación con el peso total del polímero. Estas unidades comonoméricas funcionales pueden estar seleccionadas del grupo de los ácidos mono- o dicarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido (met)acrílico y/o ácido maleico; del grupo de las amidas de ácido carboxílico etilénicamente insaturadas tales como por ejemplo (met)acrilamida; del grupo de los ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados o sus sales, preferentemente ácido
- 55 vinilsulfónico y/o ácido estirenosulfónico; del grupo de los comonomeros etilénicamente poliinsaturados, por ejemplo, adipato de divinilo, isocianurato de dialilo, maleato de dialilo y/o metacrilato de alilo. La parte de unidades estructurales que contienen grupos (met)acrilamido en los polvos de polímero redispersables de acuerdo con la fórmula general II preferentemente asciende a menos del 25 por ciento en moles. La (co)polimerización se realiza según procedimientos conocidos de forma pertinente en la técnica, tales como el procedimiento de polimerización en emulsión. Las dispersiones obtenidas se pueden estabilizar con un emulsionante al igual que con un coloide

protector tal como, por ejemplo, poli(alcohol vinílico). Para obtener los polvos de polímero redispersables se efectúa un secado, pudiendo realizarse el secado mediante procedimientos habituales tales como secado por pulverización, liofilización, coagulación de la dispersión y posterior secado en lecho fluidizado. El procedimiento preferente es el secado por pulverización. Los polvos de polímeros redispersables están contenidos en la mezcla seca que fragua de manera hidráulica en del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 0,8 al 7, de forma particularmente preferente del 1,0 al 4 % en peso.

d) Los agentes de retención de agua basados en estructuras de polisacáridos, preferentemente solubles en agua sirven, además de para la retención de agua, también para el ajuste de las propiedades reológicas de las mezclas correspondientes de materiales de construcción, por ejemplo, de la viscosidad y/o de la tixotropía. Las propiedades tixotrópicas son necesarias por ejemplo en el caso de morteros adhesivos de baldosas para mejorar la resistencia al resbalamiento con una capacidad al mismo tiempo buena de corregir la posición de la baldosa.

Se prefieren éteres de celulosa, por ejemplo, alquilcelulosas tales como metilcelulosa, etilcelulosa, propilcelulosa y metiletilcelulosa, hidroxialquilcelulosas tales como, por ejemplo, hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC) e hidroxietilhidroxipropilcelulosa, alquilhidroxialquilcelulosas tales como por ejemplo metilhidroxietilcelulosa (MHEC), metilhidroxipropilcelulosa (HPMC) y propilhidroxipropilcelulosa. Se prefieren los derivados de éter de celulosa metilcelulosa (MC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilcelulosa (HEC) y etilhidroxietilcelulosa (EHEC), se prefieren en particular metilhidroxietilcelulosa (MHEC) y metilhidroxipropilcelulosa (MHPC). Los derivados de éter de celulosa que se han mencionado anteriormente, que se pueden obtener respectivamente mediante una correspondiente alquilación o alcoxilación de celulosa, están presentes preferentemente como estructuras no iónicas. Por el contrario, la carboximetilcelulosa (CMC) es, por ejemplo, menos adecuada, ya que los grupos ácido carboxílico mediante interacción con los iones calcio presentes en los sistemas de cemento acuosos reducen la solubilidad de la carboximetilcelulosa y, por tanto, su eficacia. Este efecto se intensifica por aceleradores del fraguado que contienen calcio. Además se emplean también preferentemente derivados de éter de almidón no iónicos tales como, por ejemplo, almidón de hidroxipropilo, almidón de hidroxietilo y almidón de metilhidroxipropilo. Se prefiere el almidón de hidroxipropilo. Los derivados de éter de almidón están presentes en la mezcla seca en solitario, pero preferentemente en combinación con uno o varios de los derivados de éter de celulosa que se han mencionado anteriormente, de forma particularmente preferente están presentes junto con metilhidroxietilcelulosa (MHEC) y/o metilhidroxipropilcelulosa (HPMC). Así mismo se prefieren polisacáridos generados de forma microbiana tales como goma welan y/o xantanas y polisacáridos de origen natural tales como, por ejemplo, alginatos, carragenanos y galactomananos. Los mismos se pueden obtener a partir de productos naturales correspondientes mediante procedimientos de extracción tales como por ejemplo en el caso de los alginatos y carragenanos a partir de algas, en el caso de los galactomananos de semillas de algarrobo. La selección de los agentes de retención de agua y de la cantidad o las cantidades empleadas se realiza de forma correspondiente a los requisitos y se ajusta mediante ensayos rutinarios correspondientes. En la mezcla seca de acuerdo con la invención pueden estar presentes uno o incluso varios de los agentes de retención de agua que se han mencionado anteriormente.

En la mezcla seca que fragua de manera hidráulica, los agentes de retención de agua basados en estructuras de polisacáridos están presentes, en relación con la mezcla seca, en del 0,1 al 1,5 % en peso, preferentemente del 0,2 al 1,2 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,3 al 1,0 % en peso.

e) Son aceleradores del fraguado adecuados las sales de calcio solubles en agua formiato de calcio, cloruro de calcio y/o nitrato de calcio. Se prefiere el formiato de calcio. Los aceleradores del fraguado se emplean con una parte del 0,3 al 4,0 % en peso, preferentemente del 0,5 al 3,0 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,8 al 2,5 % en peso en relación con la mezcla seca. Sirven tanto para acortar los tiempos de fraguado como para aumentar las resistencias iniciales de los productos de materiales de construcción.

f_a) o f_b) Los copolímeros en forma de polvo que se pueden hinchar con agua o soluciones salinas acuosas representan polielectrolitos reticulados, de alto peso molecular, aniónicos o catiónicos, que se pueden obtener mediante polimerización por radicales de compuestos de vinilo etilénicamente insaturados adecuados y posteriores medidas de secado de los copolímeros obtenidos. En la técnica se habla habitualmente de polímeros superabsorbentes (SAP) o simplemente superabsorbentes. En el caso del contacto con agua o sistemas acuosos se configura, con hinchamiento y absorción de agua, un hidrogel, pudiendo absorberse un múltiplo del peso del copolímero en forma de polvo. Por hidrogeles se entiende geles que contienen agua a base de polímeros hidrófilos, pero insolubles en agua reticulados que están presentes como redes tridimensionales. El hidrogel formado a partir del copolímero superabsorbente en forma de polvo por absorción de agua debe presentar en la medida de lo posible pocas partes solubles en agua para no influir negativamente en las propiedades de reología de las mezclas de materiales de construcción. En la presente invención es ventajoso usar superabsorbentes que presenten incluso con altas concentraciones salinas, en particular altas concentraciones de iones calcio tales como están presentes de forma habitual en sistemas acuosos cementosos, una elevada capacidad de absorción de agua.

Los copolímeros en forma de polvo de acuerdo con la invención (superabsorbentes) están presentes como polielectrolitos aniónicos o catiónicos y en esencia no como polianfolitos. Por polianfolitos se entiende polielectrolitos que llevan cargas tanto catiónicas como aniónicas en la cadena del polímero. Por lo tanto, lo más preferente son copolímeros de naturaleza puramente aniónica o catiónica. No obstante, puede sustituirse hasta el 10 por ciento,

preferentemente menos del 5 por ciento de la carga total de un polielectrolito, por partes de carga opuesta. Esto se aplica tanto para el caso de copolímeros sobre todo aniónicos con una parte catiónica relativamente pequeña como a la inversa para copolímeros sobre todo catiónicos con una parte aniónica relativamente pequeña.

5 En primer lugar se deben describir los copolímeros f_a) superabsorbentes aniónicos. Como unidades estructurales aniónicas están contenidas unidades estructurales que contienen grupos ácido sulfónico de acuerdo con la fórmula general I. Se prefieren monómeros que contienen grupos ácido sulfónico frente a monómeros que contienen grupos ácido carboxílico, ya que en soluciones salinas acuosas, en particular en caso de presencia de iones calcio, forman hidrogeles más estables que pueden absorber más agua. En particular, los superabsorbentes que contienen grupos ácido sulfónico son superiores a los superabsorbentes que contienen principalmente grupos ácido carboxílico, tales como aquellos a base de poli(ácido acrílico) de alto peso molecular reticulado, en relación con esta propiedad. Preferentemente, la unidad estructural que contiene grupos ácido sulfónico correspondiente a la fórmula general I se obtiene de la copolimerización de una o varias de las especies de monómeros ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidobutanosulfónico y/o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico o en cada caso las sales de los ácidos mencionados. Se prefiere en particular ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus compuestos de sal. Los cationes pertenecientes a los compuestos de sal de los ácidos a este respecto pueden estar presentes en cada caso como cationes de metal mono- o divalentes tales como preferentemente iones sodio, potasio, calcio o magnesio o como iones amonio que se derivan de amoniaco, alquilaminas C_1 a C_{20} primarias, secundarias o terciarias, alcanolaminas C_1 a C_{20} , cicloalquilaminas C_5 a C_8 y arilaminas C_6 a C_{14} . Los restos alquilo pueden estar en cada caso ramificados o no ramificados. Son ejemplos de aminas correspondientes metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, ciclohexilamina, dicitlohexilamina, fenilamina así como difenilamina. Son cationes preferentes iones de metal alcalino y/o iones amonio, se prefiere en particular el ion sodio.

En los copolímeros f_a) superabsorbentes aniónicos, las unidades estructurales que contienen grupos ácido sulfónico están contenidas en del 10 al 60 por ciento en moles, preferentemente del 15 al 60 y de forma muy particularmente preferente del 20 al 50 por ciento en moles.

En los copolímeros superabsorbentes aniónicos f_a), además, están contenidas unidades estructurales que contienen grupos (met)acrilamido correspondientemente a la fórmula general II. Las unidades estructurales que contienen grupos (met)acrilamido están contenidas de forma análoga también en los copolímeros superabsorbentes catiónicos. La siguiente descripción debe aplicarse a los copolímeros superabsorbentes tanto aniónicos como catiónicos. Por ejemplo, las unidades estructurales se obtienen de la copolimerización de una o varias de las especies de monómeros acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N,N-dimetilaminopropilacrilamida, N,N-dimetilaminoetilacrilamida y/o butilacrilamida N-terciaria. Se prefieren metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y metacrilamida, se prefiere en particular acrilamida. En los copolímeros superabsorbentes aniónicos y también en los catiónicos, las unidades estructurales que contienen grupos (met)acrilamido están contenidas en del 30 al 85 por ciento en moles, preferentemente del 40 al 85 y de forma muy particularmente preferente del 50 al 80 por ciento en moles.

Las unidades estructurales del copolímero superabsorbente aniónico que se derivan de compuestos monoméricos preferentemente solubles en agua, que presentan más de un grupo vinilo etilénicamente insaturado, que puede polimerizar por radicales, se deben denominar en la siguiente descripción monómeros reticulantes. Están contenidos de forma análoga también en los copolímeros superabsorbentes catiónicos. La siguiente descripción de los monómeros reticulantes debe aplicarse a los copolímeros superabsorbentes tanto aniónicos como catiónicos.

Preferentemente, la unidad estructural correspondiente a los monómeros reticulantes se obtiene de la polimerización de una o varias de las siguientes especies de monómeros: monómeros con múltiple funcionalidad (met)acrilato, tales como diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de bisfenol-A etoxilado, dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de neopentilglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilol, diacrilato de ciclopentadieno, triacrilato de tris(2-hidroxi)isocianurato y/o trimetacrilato de tris(2-hidroxi)isocianurato; monómeros que presentan más de un grupo éster de vinilo o éster de alilo con ácido carboxílico correspondiente tales como, por ejemplo, éster de divinilo de poli(ácidos carboxílicos), ésteres de dialilo de poli(ácidos carboxílicos), tereftalato de dialilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, trimelitato de trivinilo, adipato de divinilo y/o succinato de dialilo; monómeros que presentan más de un grupo (met)acrilamido tales como N,N'-metilbisacrilamida y/o N,N'-metilbismetacrilamida y monómeros que presentan más de un grupo maleinimida tales como hexametilbismaleinimida; monómeros que presentan más de un grupo éter de vinilo tales como éter de divinilo de etilenglicol, éter de divinilo de trietilenglicol y/o éter de divinilo de ciclohexanodiol. También se pueden emplear compuestos de alilamino o alilamonio con más de un grupo alilo tales como trialilamina y/o sales de tetraalilamonio. Del grupo de los monómeros que presentan más de un grupo aromático de vinilo se menciona divinilbenceno.

En el caso de la selección de los correspondientes monómeros que presentan más de un grupo vinilo etilénicamente insaturado se debe tener en cuenta preferentemente que los mismos presenten en sistemas acuosos, en particular en el caso de los altos valores de pH a esperar en los sistemas cementosos, una buena resistencia a hidrólisis. Al mezclar las mezclas de materiales de construcción aparecen solicitaciones mecánicas como fuerzas de cizalla, lo que puede conducir, precisamente en el caso de los sistemas de polímero reticulados de alto peso molecular, a la ruptura de enlaces. Por este motivo se prefieren los monómeros reticulantes con funcionalidad metacrilato correspondientes frente a los de funcionalidad acrilato, se prefieren particularmente los monómeros con funcionalidad (met)acrilamido y con funcionalidad alilamino. Son ejemplos de monómeros reticulantes particularmente preferentes N,N'-metileno-bisacrilamida, N,N'-metileno-bisacrilamida, isocianurato de trialilo, trialilamina y/o sales de tetraalilamonio, son monómeros reticulantes particularmente preferentes N,N'-metileno-bisacrilamida, N,N'-metileno-bisacrilamida, isocianurato de trialilo y/o trialilamina. Pueden estar representados en cada caso uno o varios de los monómeros reticulantes en los copolímeros. En los copolímeros superabsorbentes aniónicos y catiónicos, los monómeros reticulantes están contenidos en del 0,03 al 1 por ciento en moles, preferentemente del 0,05 al 0,7 por ciento en moles. A este respecto, la cantidad de los monómeros reticulantes se debe seleccionar al menos tan alta que se obtengan copolímeros en la medida de lo posible insolubles en agua o copolímeros con una reducida parte soluble o una reducida parte extraíble. Para el experto en la materia, a este respecto, es posible determinar de manera sencilla la cantidad de monómeros reticulantes mediante la realización de ensayos rutinarios. La reticulación se realiza durante la reacción de copolimerización, adicionalmente, también después de la reacción de copolimerización se puede realizar una reticulación posterior, tal como está descrita para superabsorbentes en "F. Buchholz, A. Graham, Modern Superabsorber Technology, John Wiley & Sons Inc., 1989, 55-67".

Aparte de los tres tipos de unidades estructurales de copolímeros aniónicos necesarios de acuerdo con la reivindicación principal, que se ha mencionado anteriormente, facultativamente pueden estar contenidas también del 1 al 20 por ciento en moles de otras unidades estructurales preferentemente hidrófilas. Las mismas se derivan preferentemente de monómeros etilénicamente insaturados neutros o aniónicos. Para los monómeros catiónicos se aplican las limitaciones que se han mencionado anteriormente en relación con las partes de cantidades en el copolímero aniónico, es decir, se puede sustituir hasta 10 por ciento, preferentemente menos del 5 por ciento de las cargas aniónicas por cargas catiónicas. Como monómeros neutros son posibles por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, vinilpiridina, acetato de vinilo y/o ésteres de ácido (met)acrílico que contienen grupos hidroxilo tales como ácido hidroxietilacrílico, ácido hidroxipropilacrílico y/o ácido hidroxipropilmetacrílico.

Preferentemente, las unidades estructurales facultativas se derivan de monómeros seleccionados del grupo ácidos carboxílicos o ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados o sus anhídridos tales como ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -cianoacrílico, ácido β -metilacrílico (ácido crotonico), ácido α -fenilacrílico, ácido β -acriloxipropiónico, ácido sórbico, ácido α -clorosórbico, ácido 2'-metilisocrotonico, ácido cinámico, ácido maleico y anhídrido de ácido maleico, ácido p-clorocinámico, ácido β -estearílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fumárico y/o tricarboxietileno. De forma particularmente preferente, las unidades estructurales adicionales se derivan de ácido acrílico y sus sales y/o monómeros de ácido sulfónico etilénicamente insaturados y en cada caso sus correspondientes sales tales como ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido estirenosulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo y/o ácido 2-hidroxilo-3-metacriloxipropilsulfónico.

A continuación, se van a describir los copolímeros superabsorbentes catiónicos (f_b). En los copolímeros catiónicos, la unidad estructural correspondiente a la fórmula general III, que presenta un átomo de nitrógeno cuaternizado, se deriva preferentemente de la polimerización de una o varias especies de monómeros seleccionadas del grupo de las sales de [2-(acrililoiloxi)-etil]-trimetilamonio, sales de [2-(metacrililoiloxi)-etil]-trimetilamonio, sales de [3-(acrililoilamino)-propil]-trimetilamonio y/o sales de [3-(metacrililoilamino)-propil]-trimetilamonio. Las sales mencionadas están presentes preferentemente como halogenuros o metosulfatos. Se prefieren en particular sales de [3-(acrililoilamino)-propil]-trimetilamonio y/o sales de [3-(metacrililoilamino)-propil]-trimetilamonio. Particularmente preferentes son cloruro de [3-(acrililoilamino)propil]-trimetilamonio (DIMAPA-quat) y/o cloruro de [3-(metacrilaloilamino)-propil]-trimetilamonio (MAPTAC). En los copolímeros superabsorbentes catiónicos están contenida una unidad estructural que presenta un átomo de nitrógeno cuaternizado de fórmula general III en del 10 al 60 por ciento en moles, preferentemente del 15 al 60 y de forma particularmente preferente del 20 al 50 por ciento en moles.

Al igual que los copolímeros superabsorbentes aniónicos (f_a), también los copolímeros superabsorbentes catiónicos (f_b) contienen las mismas unidades estructurales que contienen grupos (met)acrilamido de acuerdo con la fórmula general II. Las unidades estructurales según la fórmula general II se han descrito ya con más detalle anteriormente en los copolímeros aniónicos, así se hace referencia a esta descripción y se debe considerar incluida en este punto.

También las unidades estructurales que se derivan de compuestos monoméricos preferentemente solubles en agua que presentan más de un grupo vinilo etilénicamente insaturado, que puede polimerizar por radicales (monómeros reticulantes), están contenidos así mismo en el copolímero superabsorbente tanto catiónico como aniónico. Esta unidad estructural ya se ha descrito con más detalle así mismo en los copolímeros superabsorbentes aniónicos. Así mismo se hace referencia así a esta descripción y se debe considerar incluida en este punto.

Aparte de los tres tipos de unidades estructurales de copolímeros catiónicos necesarios de acuerdo con la reivindicación principal, que se han mencionado anteriormente, facultativamente pueden estar contenidas también

- del 1 al 20 por ciento en moles de otras unidades estructurales preferentemente hidrófilas. Las mismas se derivan preferentemente de monómeros etilénicamente insaturados neutros o incluso catiónicos. Para los monómeros aniónicos se cumplen las limitaciones que se han mencionado anteriormente en relación con las partes de cantidades en el copolímero catiónico, es decir, se puede sustituir hasta el 10 por ciento, preferentemente menos del 5 por ciento de las cargas catiónicas por cargas aniónicas. Como monómeros neutros son posibles por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, vinilpiridina, acetato de vinilo y/o ésteres de ácido (met)acrílico que contienen grupos hidroxilo tales como ácido hidroxietilacrílico, ácido hidroxipropilacrílico y/o ácido hidroxipropilmetacrílico. Como monómeros catiónicos son adecuados por ejemplo cloruro de N,N'-dimetil-dialil-amonio y cloruro de N,N'-dietil-dialil-amonio.
- La preparación de los copolímeros superabsorbentes aniónicos o catiónicos de acuerdo con la invención se puede realizar de forma en sí conocida mediante enlace de los monómeros que forman las respectivas unidades estructurales mediante polimerización por radicales (copolímeros aniónicos: unidades estructurales según las fórmulas generales I, II y monómeros reticulantes que se han descrito anteriormente, opcionalmente otros monómeros aniónicos o neutros; copolímeros catiónicos: unidades estructurales según las fórmulas generales III, II y monómeros reticulantes que se han descrito anteriormente, opcionalmente otros monómeros catiónicos o neutros).
- Todos los monómeros presentes como ácido pueden polimerizarse como ácidos libres o en su forma de sal. Además se puede realizar la neutralización de los ácidos mediante adición de correspondientes bases también después de la copolimerización, es posible así mismo una neutralización parcial antes o después de la polimerización. La neutralización de los monómeros o de los copolímeros se puede realizar por ejemplo con las bases hidróxido de sodio, potasio, calcio, magnesio y/o amoniac. Así mismo son adecuadas como bases alquilaminas C₁ a C₂₀ que presentan grupos alquilo, en cada caso ramificadas o no ramificadas, primarias, secundarias o terciarias, alcanolaminas C₁ a C₂₀, cicloalquilaminas C₅ a C₈ y/o arilaminas C₆ a C₁₄. Se puede emplear una base o varias. Se prefiere la neutralización con hidróxidos de metal alcalino y/o amoniac, se prefiere en particular hidróxido de sodio. Las bases inorgánicas u orgánicas se deben seleccionar de tal manera que formen sales relativamente solubles en agua con el respectivo ácido.
- La copolimerización de los monómeros se realiza preferentemente mediante polimerización por radicales en sustancia, solución, gel, emulsión, dispersión o suspensión. Ya que en el caso de los productos de acuerdo con la invención se trata de copolímeros hidrófilos que se pueden hinchar en agua, se prefiere la polimerización en fase acuosa, la polimerización en emulsión inversa o la polimerización en suspensión inversa. En formas de realización particularmente preferentes se realiza la reacción como polimerización en gel o como polimerización en suspensión inversa en disolventes orgánicos.
- La copolimerización del polímero superabsorbente se puede llevar a cabo en una forma de realización particularmente preferente como polimerización adiabática e iniciarse con un sistema de iniciador redox así como con un fotoiniciador. Además es posible una combinación de ambas variantes de inicio. El sistema de iniciador redox está compuesto de al menos dos componentes, un oxidante orgánico o inorgánico y un reductor orgánico o inorgánico. A este respecto se usan con frecuencia compuestos con unidades peroxídicas, por ejemplo, peróxidos inorgánicos tales como persulfato de metal alcalino o amonio, perfosfato de metal alcalino y amonio, peróxido de hidrógeno y sus sales (peróxido de sodio, peróxido de bario) o peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoílo, hidroperóxido de butilo o perácidos tales como ácido peracético. Pero aparte de esto se pueden emplear también otros oxidantes, por ejemplo, permanganato de potasio, clorato de sodio y potasio, dicromato de potasio, etc. Como reductores se pueden usar compuestos que contienen azufre tales como sulfitos, tiosulfatos, ácido sulfínico, tioles orgánicos (por ejemplo etilmercaptano, 2-hidroxietanotiol, cloruro de 2-mercaptoetilamonio, ácido tioglicólico) y otros. Además son posibles ácido ascórbico y sales de metal de baja valencia [cobre (I); manganeso (II); hierro (II)]. Se pueden usar también compuestos de fósforo, por ejemplo, hipofosfito sódico.
- En el caso de una fotopolimerización, la misma se inicia con luz UV, que causa la descomposición de un fotoiniciador. Como fotoiniciador se pueden usar, por ejemplo benzoína y derivados de benzoína tales como éter de benzoína, bencilo y sus derivados tales como cetales de bencilo, sales de acríldiazonio, iniciadores azoicos tales como por ejemplo 2,2'-azobis(isobutironitrilo), clorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) y/o derivados de acetofenona.
- La parte en peso del componente oxidante y del reductor en el caso de los sistemas de iniciador redox se encuentra preferentemente, en cada caso, en el intervalo entre el 0,00005 y el 0,5 % en peso, de forma particularmente preferente, en cada caso, entre el 0,001 y el 0,1 % en peso. Para fotoiniciadores, este intervalo se encuentra preferentemente entre el 0,001 y el 0,1 % en peso, de forma particularmente preferente entre el 0,002 y el 0,05 % en peso. Las indicaciones mencionadas de porcentaje en peso para componente oxidante y reductor y fotoiniciadores se refieren a este respecto, en cada caso, a la masa de los monómeros empleados para la copolimerización. La selección de las condiciones de polimerización, en particular de las cantidades de iniciador, se realiza con el objetivo de generar polímeros en la medida de lo posible de cadena larga. A causa de la insolubilidad de los copolímeros reticulados, no obstante, los pesos moleculares de una medición se pueden obtener solo con mucha dificultad.
- La copolimerización se lleva a cabo preferentemente en solución acuosa, preferentemente en solución acuosa concentrada de forma discontinua en un recipiente de polimerización (procedimiento discontinuo) o de forma

continua según el procedimiento de "cinta sin fin" descrita en el documento US-A-4857610. Otra posibilidad es la polimerización en un reactor de amasado que se hace funcionar de forma continua o discontinua. El procedimiento se inicia habitualmente a una temperatura entre -20 y 20 °C, preferentemente entre -10 y 10 °C y se lleva a cabo a presión atmosférica sin aporte externo de calor, obteniéndose gracias al calor de polimerización una temperatura final máxima, dependiente del contenido de monómeros, de 50 a 150 °C. Por norma general, después del final de la copolimerización se realiza una trituración del polímero presente como gel. El gel triturado se seca en el caso de una realización a escala de laboratorio en una estufa de secado de aire circulante a de 70 a 180 °C, preferentemente de 80 a 150 °C. A escala industrial, el secado se puede realizar también de forma continua en los mismos intervalos de temperatura, por ejemplo, en una secadora de cinta o en una secadora de lecho fluidizado.

En otra forma de realización preferente, la copolimerización se realiza como polimerización en suspensión inversa de la fase acuosa de monómeros en un disolvente orgánico. En este caso se procede preferentemente de tal manera que se polimeriza la mezcla de monómeros disuelta en agua y dado el caso neutralizada en presencia de un disolvente orgánico en el que la fase acuosa de monómeros no es soluble o es difícilmente soluble. Preferentemente, se trabaja en presencia de emulsionantes "de agua en aceite" (emulsionantes W/O) y/o coloides protectores a base de compuestos de bajo o alto peso molecular que se usan en proporciones del 0,05 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 3 % en peso en relación con los monómeros. Los emulsionantes W/O y coloides protectores se denominan también estabilizantes. Se pueden usar compuestos habituales conocidos como estabilizantes en la técnica de polimerización en suspensión inversa tales como hidroxipropilcelulosa, etilcelulosa, metilcelulosa, éteres mixtos de acetato butirato de celulosa, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, de estireno y acetato de butilo, monooleato, laurato o estearato de polioxietilensorbitano y copolímeros de bloques de óxido de propileno y/o etileno.

Como disolventes orgánicos se emplean, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos lineales tales como *n*-pentano, *n*-hexano, *n*-heptano, hidrocarburos alifáticos ramificados (isoparafinas), hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclohexano y decalina así como hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno. Además son adecuados alcoholes, cetonas, ésteres de ácidos carboxílicos, compuestos nitro, hidrocarburos que contienen halógeno, éteres y muchos otros disolventes orgánicos. Se prefieren los disolventes orgánicos que forman con agua mezclas azeotrópicas, se prefieren en particular los que presentan a este respecto una proporción de agua en la medida de lo posible elevada en el azeótropo.

Los copolímeros que se pueden hinchar en agua se producen en primer lugar en forma hinchada como pequeñas gotas acuosas distribuidas finamente en el medio de suspensión orgánico y se aíslan preferentemente mediante retirada del agua como partículas esféricas sólidas en el agente de suspensión orgánico. Después de la separación del agente de suspensión y el secado permanece un sólido en forma de polvo. La polimerización en suspensión inversa, como se sabe, tiene la ventaja de que mediante variación de las condiciones de polimerización se puede controlar la distribución del tamaño de partícula de los polvos y, con ello, se puede evitar la mayoría de las veces una etapa adicional del procedimiento (procedimiento de molienda) para el ajuste de la distribución de tamaño de partícula.

Se prefieren copolímeros superabsorbentes aniónicos y catiónicos cuya distribución de tamaño de partícula determinada de acuerdo con la norma edana 420.2-02 tiene tal naturaleza que más del 98 por ciento en peso atraviesa un tamiz con tamaño de malla 200 µm y, de forma particularmente preferente, más del 98 por ciento en peso atraviesa un tamiz de tamaño de malla 100 µm. De forma muy particularmente preferente, más del 98 por ciento en peso atraviesa un tamiz de tamaño de malla de 63 µm.

La distribución de tamaño de partícula se puede realizar también mediante molienda de los productos obtenidos después del secado de los copolímeros. Las partículas grandes causarían en las mezclas acuosas de materiales de construcción zonas heterogéneas que incluso se podrían reconocer ya visualmente en las que está presente solo el hidrogel producido a partir del hinchamiento del superabsorbente. También aumentaría el riesgo de que se desmezclaran los hidrogeles y se podrían ver influidas negativamente otras propiedades importantes tales como, por ejemplo, la generación de resistencia. También la probabilidad de un espesamiento posterior indeseado por el usuario es mayor en caso de partículas grandes. Fuerzas de cizalla intensas tales como aparecen, por ejemplo, al mezclar las mezclas de materiales de construcción con una perforadora habitual para mezclar adhesivos de baldosas etc. o mezcladoras similares, en caso de grandes tamaños de partícula podrían tener un mayor efecto y conducir a una trituración de los hidrogeles y, por tanto, a un aumento de las partes solubles responsables del efecto del espesado o de partes extraíbles (efecto de espesamiento posterior). El ajuste de la consistencia correcta de la mezcla de materiales de construcción, entonces, se hace muy difícil para el usuario. Un procedimiento de ensayo en relación con la estabilidad de cizalla consiste por ejemplo en mezclar con agua un adhesivo para baldosas de acuerdo con la invención y agitar entonces con una perforadora todavía durante otros 30 segundos. Después, el grado de expansión preferentemente no debería cambiar más de 0,5 cm.

Los copolímeros superabsorbentes ventajosos desarrollan rápidamente su completa capacidad de absorción de agua en los sistemas acuosos. Una absorción lenta de agua conduciría así mismo a un espesamiento posterior indeseado mediante una extracción lenta de agua de la mezcla de materiales de construcción. Para comprobar si existe un espesamiento posterior se añade a la mezcla de materiales de construcción, por ejemplo, un adhesivo de baldosas, agua y se agita la misma. Después de la adición de agua, preferentemente en un intervalo de tiempo entre

el tercer y el décimo minuto debería cambiar menos de 0,5 cm el grado de expansión.

Una propiedad preferente de los copolímeros superabsorbentes aniónicos así como catiónicos es su insolubilidad en sistemas acuosos o la propiedad de presentar solo una parte extraíble pequeña. La parte extraíble es la parte que puede difundir del polímero superabsorbente a un medio acuoso circundante. El procedimiento para la determinación de la parte extraíble se describe con más detalle en el capítulo procedimientos de ensayo. La parte extraíble en cada caso en relación con la masa del superabsorbente es preferentemente menor del 10 % en peso, de forma particularmente preferente menor del 9 % en peso y de forma especialmente preferente menor del 8 % en peso.

La capacidad de absorción de los superabsorbentes aniónicos así como catiónicos en soluciones salinas acuosas y en particular también en soluciones que contienen iones calcio preferentemente es, no en última instancia por motivos económicos, en la medida de lo posible grande. La capacidad de absorción se define como cociente de la masa de líquido absorbido y la masa del superabsorbente seco (indicación en g/g) y se determina de acuerdo con la norma edana 440.2-02 con modificación de la instrucción, es decir, reemplazo de la solución de cloruro sódico al 0,9 por ciento indicada allí como líquido de ensayo por una solución de formiato de calcio al uno por ciento. El procedimiento se describe con más detalle en el capítulo procedimientos de ensayo. En productos que se han preparado según el procedimiento de la polimerización en gel, la capacidad de absorción asciende preferentemente a más de 10 g/g, de forma particularmente preferente más de 15 g/g y de forma especialmente preferente es mayor de 20 g/g. En productos que se han preparado según el procedimiento de polimerización en suspensión inversa, la capacidad de absorción establecida según el mismo procedimiento preferentemente es mayor de 5 g/g, de forma particularmente preferente mayor de 10 g/g y en particular mayor de 15 g/g. Los polímeros superabsorbentes con respecto a su capacidad de absorción preferentemente tienen tal naturaleza y están dosificados en la mezcla seca de tal manera que pueden absorber entre el 10 y el 40 % en peso, preferentemente entre el 15 y el 35 % en peso, de forma particularmente preferente entre el 20 y el 30 % en peso de la cantidad de agua añadida a la mezcla seca. Tanto los copolímeros superabsorbentes aniónicos como los catiónicos están contenidos en la mezcla seca en el 0,02 al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1,5 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,2 al 1,0 % en peso. Frente a los copolímeros superabsorbentes catiónicos se prefieren los copolímeros superabsorbentes aniónicos.

Los copolímeros superabsorbentes retienen agua o también soluciones salinas que contienen iones calcio, tales como están presentes en mezclas de materiales de construcción, en microzonas como hidrogel. Gracias al empleo de las cantidades bastante reducidas en comparación con los demás componentes de la mezcla de materiales de construcción de los copolímeros superabsorbentes de acuerdo con la invención, relativamente económicos, se puede aumentar la cantidad de agua (de preparación) y, con ello, también el volumen de la mezcla de materiales de construcción lista para el uso.

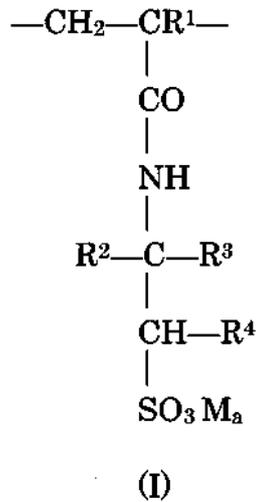
Las mezclas secas que contienen los copolímeros superabsorbentes de acuerdo con la invención o las mezclas de materiales de construcción producidas mediante la adición de agua tienen, por ello, la ventaja de que son de rendimiento particularmente bueno y económicamente ventajosas.

En las mezclas secas de acuerdo con la invención pueden estar contenidos también otros aditivos habituales tales como agentes de formación de poros de aire, antiespumantes, poliacrilamidas, espesantes a base de acrilato, filosilicatos funcionales, fluidificantes habituales para sistemas cementosos tales como, por ejemplo, policarboxilatoéter (PCE), sulfonatos de melamina formaldehído (MFS), sulfonatos de β -naftaleno formaldehído (BNS) y fibras tales como fibras de celulosa o fibras sintéticas (por ejemplo fibras de aramida).

En una forma de realización especial de la invención están presentes en las mezclas secas de acuerdo con la invención

g) del 0,1 al 1,5 por ciento en peso de un copolímero que contiene grupos sulfo, soluble en agua, que presenta

g-i) del 3 al 96 por ciento en moles de unidades estructurales de la fórmula general (I)



en la que

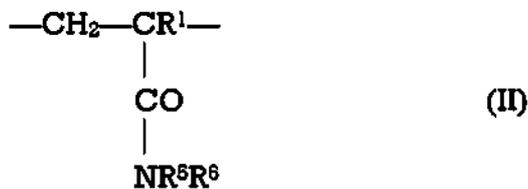
R¹ tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,

R², R³, R⁴ tienen, en cada caso, los significados que se han mencionado anteriormente,

5

M y a tienen los significados que se han mencionado anteriormente,

g-ii) del 3 al 96 por ciento en moles de unidades estructurales de la fórmula general (II)



10

en la que

R¹ tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,

R⁵ y R⁶ tienen, en cada caso, los significados que se han mencionado anteriormente,

y al menos una unidad estructural adicional seleccionada de

g-iii) del 0,001 al 10 por ciento en moles de unidades estructurales de fórmula general (IV)

15



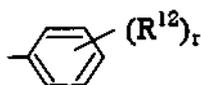
en la que

R¹ tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,

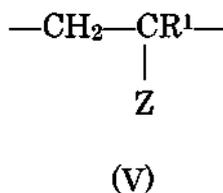
G es igual o distinto y se representa mediante -COO(C_nH_{2n}O)_p-R¹¹ y/o -(CH₂)_q-O(C_nH_{2n}O)_p-R¹¹

20

R¹¹ es igual o distinto y se representa por



- 5 y/o
 un resto alquilo alifático lineal o ramificado, insaturado o saturado con 10 a 40 átomos de C,
 5 R¹² es igual o distinto y se representa por hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₆, un grupo arilalquilo con
 resto alquilo C₁ a C₁₂ y arilo C₆ a C₁₄,
 n es igual o distinto y se representa por un número entero de 2 a 4,
 p es igual o distinto y se representa por un número entero de 0 a 200,
 10 q es igual o distinto y se representa por un número entero de 0 a 20,
 r es igual o distinto y se representa por un número entero de 0 a 3 y
 g-iv) del 0,1 al 30 por ciento en moles de unidades estructurales de fórmula general (V)



15 en la que

- R¹ tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,
 Z se representa por $-(\text{CH}_2)_q\text{-O}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_p\text{-R}^{13}$,
 n, p y q tienen los significados que se han mencionado anteriormente,
 R¹³ es igual o distinto y se representa por hidrógeno y/o un resto alquilo C₁ a C₄.

20 A continuación se van a describir con más detalle los copolímeros que contienen grupos sulfo solubles en agua g).
 Los copolímeros g) representan otros agentes de retención de agua y se han de diferenciar de los agentes de
 retención de agua que se han descrito anteriormente a base de polisacárido y de los copolímeros f_a)
 superabsorbentes aniónicos, preferentemente insolubles en agua, que también se han descrito anteriormente. Los
 copolímeros que contienen grupos sulfo, solubles en agua, se emplean preferentemente en forma de polvo en la
 25 mezcla seca. Contienen unidades estructurales de acuerdo con las fórmulas generales I y II, estando contenida al
 menos otra unidad estructural seleccionada de las unidades estructurales IV y V. Esto significa en particular que los
 copolímeros pueden contener unidades estructurales de acuerdo con las fórmulas generales I, II, IV o unidades
 estructurales de acuerdo con las fórmulas I, II, V o unidades estructurales de acuerdo con las fórmulas generales I,
 II, IV, V. La parte de cantidad de las unidades estructurales de acuerdo con las fórmulas generales I y II en el
 30 copolímero que contiene grupos sulfo soluble en agua asciende en cada caso a entre el 3 y el 96 por ciento en
 moles, para las unidades estructurales de acuerdo con la fórmula general IV entre el 0,001 y el 10 por ciento en
 moles y para las unidades estructurales de acuerdo con la fórmula general V, entre el 0,1 y el 30 por ciento en
 moles. Los copolímeros usados preferentemente contienen del 30 al 80 por ciento en moles de unidades
 estructurales de acuerdo con la fórmula general I y del 5 al 50 por ciento en moles de acuerdo con la fórmula general
 35 II, además del 0,1 al 5 por ciento en moles de unidades estructurales de acuerdo con la fórmula general IV o del 0,2
 al 15 por ciento en moles de unidades estructurales de acuerdo con la fórmula general V o incluso ambas unidades
 estructurales IV y V en las correspondientes cantidades que se han mencionado anteriormente.

La unidad estructural de acuerdo con la fórmula general I se deriva preferentemente de monómeros tales como
 ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-
 40 acrilamidobutanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentanosulfónico y en cada caso sus compuestos de sal.
 Se prefieren en particular ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sus compuestos de sal.

La unidad estructural de acuerdo con la fórmula general II se deriva preferentemente de monómeros tales como
 acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-
 bencilacrilamida, N-metilolacrilamida, butilacrilamida N-terciaria.

45 La unidad estructural de acuerdo con la fórmula general IV se deriva preferentemente de monómeros tales como
 acrilato de triestiril-fenol-polietilenglicol-1100, metacrilato de beheniipolietilenglicol-1100, metacrilato de
 estearilpolietilenglicol-1100, acrilato de triestirilfenol-polietilenglicol-1100, monoviniléter de triestirilfenol-
 polietilenglicol-1100, monoviniléter de beheniipolietilenglicol-1100, monoviniléter de estearilpolietilenglicol-1100,

viniloxibutiléter de triestirilfenol-polietilenglicol-1100, viniloxi-butiléter de behenilpolietilenglicol-1100, aliléter de triestirilfenolpolietilenglicol-bloque-propilenglicol, aliléter de behenilpolietilenglicol-bloque-propilenglicol, aliléter de estearilpolietilenglicol-bloque-propilenglicol.

5 La unidad estructural de acuerdo con la fórmula general V se deriva preferentemente de monómeros tales como alilpolietilenglicol-(350 a 2000), monoviniléter de metilpolietilenglicol-(350 a 2000), viniloxi-butiléter de polietilenglicol-(500 a 5000), viniloxi-butiléter de polietilenglicol-bloque-propilenglicol-(500 a 5000) y aliléter de metilpolietilenglicol-bloque-propilenglicol.

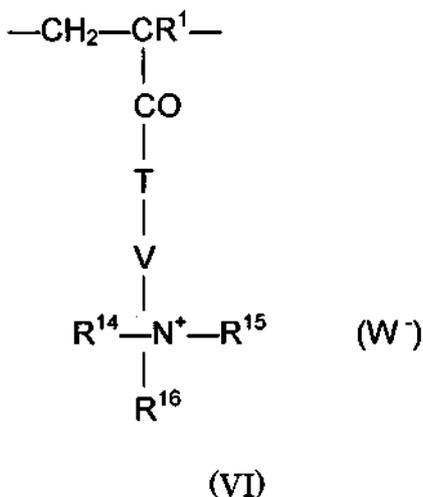
10 La preparación de los copolímeros de acuerdo con la invención se realiza de forma en sí conocida mediante enlace de los monómeros que se derivan de las correspondientes unidades estructurales I, II, IV y V mediante polimerización por radicales, en sustancia, en solución, en gel, en emulsión, en dispersión o en suspensión. Ha resultado ventajoso ajustar la cantidad de las unidades estructurales de tal manera que los copolímeros que contienen grupos sulfo solubles en agua g) presentan un peso molecular promedio en número de 50.000 a 20.000.000.

15 Los copolímeros que contienen grupos sulfo, solubles en agua, g) están contenidos en la mezcla seca preferentemente en del 0,1 al 1,5 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,3 al 1,2 % en peso y de forma particularmente preferente del 0,5 al 1,0 % en peso.

En otra forma de realización especial de la invención, en las mezclas secas de acuerdo con la invención están presentes

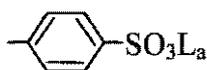
h) del 0,1 al 1,5 por ciento en peso de un copolímero catiónico soluble en agua que presenta

20 h-i) del 5 al 60 por ciento en moles de unidades estructurales de fórmula general (VI)



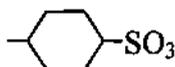
en la que

25 R^1 tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,
 R^{14} y R^{15} son, en cada caso, iguales o distintos y se representan independientemente entre sí en cada caso por hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C y/o un resto arilo con 6 a 14 átomos de C,
 R^{16} es igual o distinto y se representa por un sustituyente idéntico a R^{14} o R^{15} , $\text{---}(\text{CH}_2)_x\text{---SO}_3\text{L}_a$,



30

y/o



- 5 L_a,
L es igual o distinto y se representa por un catión metálico mono- o bivalente, catión de amonio y/o catión de amonio cuaternario (NR₁R₁₄R₁₅R₁₆)⁺,
a es igual o distinto y se representa por ½ y/o 1,
T es igual o distinto y se representa por oxígeno, -NH y/o -NR¹⁴,
V es igual o distinto y se representa por -(CH₂)_m-,



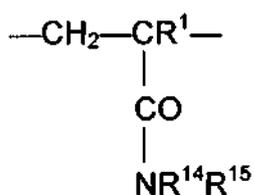
y/o



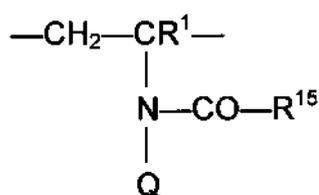
- 10 m es igual o distinto y se representa por un número entero de 1 a 6,
W es igual o distinto y se representa por un átomo de halógeno, sulfato de alquilo C₁ a C₄ y/o sulfonato de alquilo C₁ a C₄,

h-ii) del 20 al 80 por ciento en moles de una unidad estructural que se representa por las siguientes fórmulas generales (VIIa) y/o (VIIb):

15



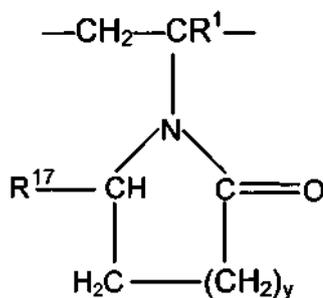
(VIIa)



(VIIb)

en las que

- 20 Q, R¹, R¹⁴, R¹⁵ es igual o distinto y se representa por hidrógeno y/o -CHR¹⁴R¹⁷,
tienen en cada caso el significado que se ha mencionado anteriormente con la condición de que en el caso de Q no igual a hidrógeno, R¹⁴ y R¹⁵ en la fórmula general (VIIb) pueden representar conjuntamente un grupo -CH₂-(CH₂)_y-metileno, de tal manera que la fórmula general (VIIb) está presente de acuerdo con la siguiente fórmula estructural:



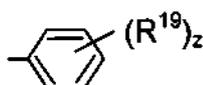
- 25 en la que
R¹⁷ es igual o distinto y se representa por un átomo de hidrógeno, un resto alquilo C₁ a C₄, un grupo ácido carboxílico y/o un grupo carboxilato -COOL_a, siendo y igual o distinto y representándose por un número entero de 1 a 4 y teniendo L y a en cada caso los significados que se han mencionado anteriormente,

- 30 h-iii) del 0,01 al 3 por ciento en moles de unidades estructurales de la fórmula general (VIII)



en la que

- 5 U es igual o distinto y se representa por $-\text{COO}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_s-\text{R}^{18}$ y/o $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_s-\text{R}^{18}$,
 n es igual o distinto y se representa por un número entero entre 2 y 4,
 s es igual o distinto y se representa por un número entero entre 1 y 200,
 q es igual o distinto y se representa por un número entero entre 0 y 20,
 R¹⁸ es igual o distinto y se representa por



- 10 R¹⁹ es igual o distinto y se representa por hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₆ y/o un grupo arilalquilo con resto alquilo C₁ a C₁₂ así como arilo C₆ a C₁₄, z es igual o distinto y se representa por un número entero entre 1 y 3 y
 R¹ tiene el significado que se ha indicado anteriormente.

- 15 En lo sucesivo se van a describir con más detalle los copolímeros catiónicos h).

Los copolímeros catiónicos solubles en agua h) representan otros agentes de retención de agua y se han de diferenciar de los agentes de retención de agua que se han descrito anteriormente a base de polisacárido y los copolímeros f_b) superabsorbentes catiónicos, preferentemente insolubles en agua, que también se han descrito anteriormente. Los copolímeros catiónicos solubles en agua se emplean preferentemente en forma de polvo en la mezcla seca. Mediante estos copolímeros catiónicos solubles en agua se pueden conseguir, incluso en el caso de elevadas cargas de sal, considerables mejoras de la retención de agua en los sistemas acuosos de materiales de construcción a base de aglutinantes hidráulicos tales como cemento. La modificación de la reología, la capacidad de retención de agua, la pegajosidad y el perfil de procesamiento se pueden ajustar además, en función de la composición de los copolímeros, de manera óptima para la respectiva aplicación.

- 25 La buena solubilidad en agua requerida para la aplicación de los copolímeros en aplicaciones acuosas de materiales de construcción se garantiza en particular gracias a la unidad estructural catiónica de acuerdo con la fórmula general VI. La unidad estructural neutra de acuerdo con las fórmulas generales VIIa y/o VIIb se necesita principalmente para estructurar la cadena principal y conseguir las longitudes adecuadas de cadena, posibilitándose gracias a las unidades estructurales hidrófobas de acuerdo con la fórmula general VIII un espesamiento asociativo que es ventajoso para las propiedades pretendidas del producto.

En la copolímeros catiónicos h), la unidad estructural de acuerdo con la fórmula general VI proviene preferentemente de la polimerización de una o varias especies de monómeros seleccionadas del grupo de las sales de [2-(acrililoiloxi)-etil]-trimetilamonio, sales de [2-(metacrililoiloxi)-etil]-trimetilamonio, sales de [3-(acrililoilamino)-propil]-trimetilamonio, sales de [3-(metacrililoilamino)-propil]-trimetilamonio, N-(3-sulfopropil)-N-metacriloxietil-N,N-dimetil-amonio-betaína, N-(3-sulfopropil)-N-metilacrilamidopropil-N,N-dimetil-amonio-betaína y/o 1-(3-sulfopropil)-2-vinil-piridinio-betaína. Las sales mencionadas están presentes preferentemente como halógenuros o metosulfatos. Se prefieren en particular sales de [3-(acrililoilamino)-propil]-trimetilamonio y/o sales de [3-(metacrililoilamino)-propil]-trimetilamonio. Se prefieren en particular cloruro de [3-(acrililoilamino)-propil]-trimetil-amonio (DIMAPA-quat) y/o cloruro de [3-(metacrililoilamino)-propil]-trimetilamonio (MAPTAC).

- 40 El principio es practicable reemplazar hasta aproximadamente el 15 por ciento en moles de las unidades estructurales de acuerdo con la fórmula general VI por otras unidades estructurales catiónicas que se derivan de cloruro de N,N-dimetil-dialil-amonio y cloruro de N,N-dietil-dialilamonio.

Preferentemente, la unidad estructural de acuerdo con la fórmula general VIIa procede de la polimerización de una o varias de las especies de monómeros acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etil-acrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N-metilolacrilamida, butilacrilamida N-terciaria, etc. Son ejemplos de monómeros como base para la estructura VIIb N-metil-N-vinilformamida, N-metil-N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama y/o ácido N-vinilpirrolidona-5-carboxílico.

Preferentemente, la unidad estructural de acuerdo con la fórmula general VIII procede de la polimerización de una o varias de las especies de monómeros metacrilato de triestirilfenolpolietilenglicol-1100, acrilato de triestirilfenol-

polietilenglicol-1100, monoviniléter de triestirilfenol-polietilenglicol-1100, viniloxilbutiléter de triestirilfenolpolietilenglicol-1100 y/o aliléter de triestirilfenolpolietilenglicol-bloque-polietilenglicol.

5 En una forma de realización preferente de la invención, las unidades estructurales de acuerdo con la fórmula general VI están contenidas con del 15 al 50 por ciento en moles, de acuerdo con la fórmula general VIIa y/o VIIb con del 30 al 75 por ciento en moles y de acuerdo con la fórmula general VIII con del 0,03 al 1 por ciento en moles en el copolímero.

10 Aparte de los elementos estructurales que se han mencionado anteriormente de acuerdo con las fórmulas generales VI, VIIa y/o VIIb y VIII pueden estar contenidos todavía hasta el 40 por ciento en moles de otros elementos estructurales en los copolímeros que se derivan preferentemente de [2-(metacrililoil-oxi-etil)]-dietilamina, [3-(acrililoilamino)-propil]-dimetilamina y/o [3-(metacrililoilamino)-propil]-dimetilamina. La preparación de los copolímeros h) de acuerdo con la invención se realiza preferentemente de forma en sí conocida mediante enlazado de los monómeros que forman las unidades estructurales de acuerdo con las fórmulas generales VI, VIIa y/o VIIb y VIII y dado el caso otros monómeros mediante polimerización por radicales. Ya que en el caso de los productos de acuerdo con la invención se trata de copolímeros solubles en agua, se prefiere la polimerización en fase acuosa, la polimerización en emulsión inversa o la polimerización en suspensión inversa. De forma apropiada se realiza la preparación mediante polimerización en gel en fase acuosa.

15 Ha resultado ventajoso ajustar la cantidad de las unidades estructurales de tal manera que los copolímeros catiónicos solubles en agua h) presenten un peso molecular promedio en número de 50.000 a 20.000 000.

20 Los copolímeros catiónicos solubles en agua h) están contenidos en la mezcla seca preferentemente en del 0,1 al 1,5 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,3 al 1,2 % en peso y de forma particularmente preferente del 0,5 al 1,0 % en peso.

25 Mediante mezcla de las mezclas secas de acuerdo con la invención con agua se obtienen mezclas de materiales de construcción listas para el uso. Las mismas, en comparación con mezclas secas que no contienen copolímeros superabsorbentes, tienen una mayor necesidad de agua. Por lo demás, la necesidad de agua de los sistemas de materiales de construcción se establece en función del tipo y la cantidad de los componentes de la mezcla seca y las respectivas necesidades del uso.

30 El uso de la mezcla de materiales de construcción de acuerdo con la invención se realiza preferentemente como adhesivo para baldosas de acuerdo con la norma DIN EN 12004, como pastas de cemento de estanqueidad, masa para juntas de acuerdo con la norma EN 13888, morteros de reparación de acuerdo con la norma EN 1504, masilla tapaporos, adhesivo de parqué, masa de nivelado, revoque de acuerdo con la norma EN 998-1 y como mortero de adhesión y refuerzo para sistemas compuestos de aislamiento térmico (SATE) de acuerdo con las normas EN 13499 y EN 13500. Por morteros de reparación se entiende, por ejemplo, morteros para la reparación o el reemplazo de hormigón dañado. Las masillas tapaporos sirven, por ejemplo, para el mecanizado final de una base para obtener superficies planas (paredes o techos). Los sistemas compuestos de aislamiento térmico son sistemas aislantes que se emplean la mayoría de las veces con el uso, en la obra, de materiales de aislamiento térmico producidos en la fábrica. Para la fijación se usan morteros adhesivos, en caso de que se deba aplicar una fijación mecánica (refuerzo) se habla de un mortero de refuerzo.

Ejemplos

I Procedimientos de ensayo

40 Determinación de la capacidad de absorción de los copolímeros superabsorbentes

45 La determinación de la capacidad de absorción de los superabsorbentes de acuerdo con la invención se realiza de acuerdo con la norma edana 440.2-02, desarrollada para la industria de la higiene, con modificación de la instrucción, es decir, reemplazo de la solución de cloruro sódico al 0,9 por ciento indicada allí como líquido de ensayo por una solución de formiato de calcio al uno por ciento. Este procedimiento denominado también "ensayo de bolsa de té" se realiza al soldar una cantidad definida (aproximadamente 200 mg) de polímero superabsorbente en una bolsa de té y al sumergir durante 30 minutos en una solución de formiato de calcio al uno por ciento. A continuación se deja gotear las bolsas de té durante cinco minutos y se pesan. Una bolsa de té sin polímero superabsorbente se también se ensaya como valor ciego. Para el cálculo de la capacidad de absorción se usa la siguiente fórmula:

50 **Capacidad de absorción = (pesada final – valor ciego – pesada inicial) / pesada inicial (g/g)**

Determinación de la parte extraíble de los copolímeros superabsorbentes

55 La parte extraíble se lleva a cabo mediante una extracción del copolímero superabsorbente en solución de cloruro sódico al 0,9 por ciento con posterior *Total Organic Content* (determinación de contenido orgánico total, COT). Para esto se deja reposar 1,0 g del polímero superabsorbente en un litro de solución de cloruro sódico al 0,9 por ciento durante dieciséis horas y a continuación se filtra. Después de la determinación del contenido de COT del filtrado se

calcula la parte extraíble a través del contenido de carbono conocido del polímero superabsorbente.

II Síntesis de copolímeros superabsorbentes

Copolímero 1 (copolímero superabsorbente aniónico)

5 En un matraz de tres bocas de 2 l con agitador y termómetro se dispusieron 160 g de agua y a continuación se añadieron sucesivamente 352,50 g (0,74 moles, 28 % en moles) de sal sódica de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (solución al 50 % en peso en agua), 286,40 g (2,0 moles, 72 % en moles) de acrilamida (solución al 50 % en peso en agua) y 0,3 g (0,0021 moles, 0,08 % en moles) de metilbisacrilamida. Después del ajuste a pH 7 con solución de hidróxido sódico al 20 % y enjuagado durante treinta minutos con nitrógeno se enfría a aproximadamente 5 °C. La solución se traspasó a un recipiente de plástico con las dimensiones (b · t · h) 15 cm · 10

10 cm · 20 cm y a continuación se añadieron sucesivamente 16 g de solución de diclorhidrato de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano) al uno por ciento, 20 g de solución al uno por ciento de peroxodisulfato sódico 0,7 g de solución al uno por ciento de Rongalit C, 16,2 g de solución al 0,1 por ciento de hidroperóxido de *terc*-butilo y 2,5 g de solución al 0,1 por ciento de sulfato de Fe(II) heptahidrato. La copolimerización se inició mediante irradiación con luz UV (dos tubos Philips; Cleo Performance 40 W). Después de aproximadamente dos horas se retira el gel que ha endurecido

15 del recipiente de plástico y se corta con una tijera en cubos con una longitud de cantos de aproximadamente 5 cm. Antes de que se trituren los cubos de gel mediante una picadora de carne convencional, se les aplica el agente de desmoldeo Sitren 595 (emulsión de polidimetilsiloxano; empresa Goldschmidt). En el caso del agente de desmoldeo se trata de una emulsión de polidimetilsiloxano que se ha diluido con una relación de uno a veinte con agua.

20 El granulado de gel obtenido del copolímero 1 se distribuyó uniformemente sobre rejillas de secado y se secó en una estufa de secado de aire circulante a aproximadamente de 120 a 140 °C hasta la constancia de peso. Se obtuvieron aproximadamente 375 g de un granulado duro blanco que se pasó, con ayuda de un molino centrífugo, a un estado pulverulento. El diámetro de partícula medio del polvo de polímero ascendió a de 30 a 50 µm y la proporción de partículas que no atravesaron un tamiz con tamaño de malla de 63 µm era menor del 2 % en peso.

25 La capacidad de absorción del copolímero 1 en una solución al uno por ciento de formiato de calcio asciende a 32 g/g y la parte extraíble al 7,0 por ciento. El producto ha resultado ser estable a cizalla y no presenta en particular ningún espesamiento posterior, por ejemplo, en el adhesivo para baldosas.

El copolímero 1 consigue en el intervalo de cuatro minutos su máxima capacidad de absorción de agua, lo que se corresponde aproximadamente con los tiempos habituales de preparación de mezclas de materiales de construcción cementosas.

30 Copolímero 2 (copolímero superabsorbente catiónico)

En un matraz de tres bocas de 2 l con agitador y termómetro se dispusieron 276,5 g de agua. A continuación se añadieron sucesivamente 246,90 g (0,72 moles, 27 % en moles) de DIMAPA-quat (solución al 60 % en peso en agua), 262,60 g (1,84 moles, 73 % en moles) de acrilamida (solución al 50 % en peso en agua) y 0,3 g (0,0021 moles, 0,08 % en moles) de metilbisacrilamida. Después del ajuste a pH 7 con solución de hidróxido sódico al 20 % y enjuagado durante treinta minutos con nitrógeno se enfría a aproximadamente 5 °C. La solución se traspasó a un recipiente de plástico con las dimensiones (b · t · h) 15 cm · 10 cm · 20 cm y a continuación se añadieron sucesivamente 16 g de solución al uno por ciento de diclorhidrato de 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano), 20 g de solución al uno por ciento de peroxodisulfato sódico 0,7 g de solución al uno por ciento de Rongalit C, 16,2 g de solución al 0,1 por ciento de hidroperóxido de *terc*-butilo y 2,5 g de sulfato de Fe(II) heptahidrato al 0,1 %. La polimerización se inició mediante irradiación con luz UV (dos tubos Philips; Cleo Performance 40 W). Después de aproximadamente dos horas se extrajo el gel duro del recipiente de plástico y el tratamiento posterior se realizó del mismo modo como se ha descrito anteriormente para el copolímero 1. Se obtuvieron aproximadamente 375 g de un granulado duro blanco que se pasó a un estado pulverulento con ayuda de un molino centrífugo. El diámetro de partícula medio del polvo de polímero ascendió a de 30 a 50 µm, la parte de partículas que no atravesaron un tamiz con tamaño de malla de 63 µm fue menor del 2 % en peso. La capacidad de absorción del copolímero 2 en solución al uno por ciento de formiato de calcio ascendió a 29 g/g y la parte extraíble al 9,0 por ciento.

Polímero comparativo 1

50 El polímero comparativo 1 Luquasorb® 3746 SX de la empresa BASF AG es un poliácrlato sódico parcialmente neutralizado reticulado. En una solución al uno por ciento de formiato de calcio, el gel colapsa, es decir, se produce una pérdida prácticamente completa de la capacidad de absorción.

Polímero comparativo 2

55 En el caso del polímero comparativo 2 Luquasorb® AF 2 de la empresa BASF AG se trata de un copolímero reticulado de acrilamida y ácido acrílico, neutralizándose el ácido acrílico con hidróxido sódico. El producto comercial Luquasorb® AF 2 (1000-3000 µm) se molió mediante un molino centrífugo de tal manera que la parte de partículas que no atravesaban un tamiz con tamaño de malla de 63 µm fue menor del 2 %. El producto se preparó según el procedimiento de la polimerización en gel. En una solución al uno por ciento de formiato de calcio, la capacidad de

absorción asciende a 10 g/g.

III ensayos de aplicación

Mortero adhesivo de baldosas (Tabla 1)

5 Para la comprobación de los morteros adhesivos de baldosas se lleva a cabo el ensayo "resbalamiento de una baldosa de gres" de acuerdo con la norma DIN EN 1308. En el caso del cumplimiento de la exigencia según la norma DIN EN 12004, clase "T", en concreto, un resbalamiento menor de 0,5 mm, se considera la consistencia de la mezcla apta para la práctica como adhesivos de baldosas.

10 En series de ensayo correspondientes se mezcló en cada caso 1 kg de los morteros adhesivos de baldosas hidráulicos de la Tabla 1 con las correspondientes cantidades de agua en una mezcladora normalizada. A este respecto se determinó en cada caso la cantidad máxima de agua que todavía da una consistencia que cumple con las exigencias que se han mencionado anteriormente a la estabilidad bajo carga. Estos valores están indicados en la Tabla 1 como relación agua/mezcla seca.

Los resultados de los ensayos están resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1: Mortero adhesivo de baldosas hidráulico	Comp.	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
<u>Composición</u>		(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)
CEM II A 42,5 R	a)	74,83	75,56	74,83
Carga ligera silicática, tamaño de partícula hasta 0,5 mm (densidad: 400 g/l)	b)	16,01	16,17	16,01
Copolímero de acetato de vinilo-etileno ¹⁾ (temperatura de formación de película mínima: 4 °C)	c)	3,22	3,25	3,22
Hidroxipropilmetilcelulosa ²⁾	d)	0,92	0,93	0,92
Formiato de calcio	e)	1,74	1,76	1,74
Copolímero 1	f _a)	0,96	0,00	0,00
Polímero comparativo 1		0,00	0,00	0,96
Fibra de celulosa (200 µm)		1,39	1,41	1,39
Bentonita de Na		0,87	0,88	0,87
FeSO ₄ · 7H ₂ O		0,05	0,05	0,05
<u>Resultados de ensayo</u>				
Ensayo de resbalamiento según norma EN 1308 (exigencia cumplida)		< 0,5 mm	< 0,5 mm	< 0,5 mm
Agua / mezcla seca (g/kg)		760	560	580
Densidad de mortero fresco (kg/l)		1,15	1,25	1,23
Rendimiento (Volumen de la mezcla seca mezclada con agua / masa de la mezcla seca) (l/kg)		1,53	1,25	1,28

(continuación)

Tabla 1:	Comp.	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Mortero adhesivo de baldosas hidráulico				
Capacidad de corrección de una baldosa de gres después de 10 minutos		buena-media	dificultad media	buena-media
Tiempo de formación de película (min)		22	14	22
¹⁾ Vinnapas [®] RE 5028, Wacker Chemie AG, Burghausen ²⁾ Culminal [®] MHPC 60.000 (la viscosidad de una solución al 2 % en agua a temperatura ambiente asciende a 60.000 mPas), empresa Aqualon, Düsseldorf				

- 5 A diferencia de los ejemplos comparativos 1 (sin superabsorbente) y 2 (con superabsorbente comparativo), la máxima cantidad de agua que todavía se puede usar en el caso del superabsorbente de acuerdo con la invención copolímero 1 del Ejemplo 1 cumpliendo la norma 1308 (resistencia a resbalamiento de morteros adhesivos de baldosas) es esencialmente mayor. Por consiguiente, el rendimiento es esencialmente mayor. La necesidad de agua del ejemplo comparativo 2 se encuentra cerca de la del ejemplo comparativo 1 (sin superabsorbente), es decir, el superabsorbente no de acuerdo con la invención del ejemplo comparativo 2 solo tiene una muy reducida capacidad de absorción de agua.
- 10 La capacidad de corrección de una baldosa de gres es un ensayo de con qué facilidad o dificultad se puede corregir la ubicación de una baldosa que atrae agua intensamente después de la colocación en el lecho de adhesivo tras un determinado intervalo de tiempo (son habituales 5, 10 o 15 minutos). La capacidad de corrección después de 10 minutos está mejorada al menos frente al ejemplo comparativo 1.
- 15 El tiempo de formación de película está mejorado también frente al ejemplo comparativo 1 y, a pesar de la mayor cantidad de agua de preparación del ejemplo 1, se encontró un tiempo de formación de película similar al ejemplo comparativo 2. El tiempo de formación de película se define como el tiempo después del cual, tras la mezcla del mortero adhesivo de baldosas, se forma una película sobre el cordón de adhesivo. Se determina visualmente. El contenido de poros de aire del adhesivo de baldosas de la Tabla 1 ascendió a entre el 21 y el 24 por ciento.
- 20 Con una relación de masa constante agua/mezcla seca de 360 g/kg, con la que todavía se cumplen las exigencias a la resistencia a resbalamiento de la baldosa, se determinó también para morteros adhesivos de baldosas en una segunda serie de ensayo las resistencias adhesivas a la tracción según la norma EN 1348 con distintas condiciones de almacenamiento y el tiempo abierto de adhesivo. La Tabla 2 da una visión general acerca de los correspondientes resultados.

Tabla 2: mortero adhesivo de baldosas hidráulico									
Composición	Comp.	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5	
		% en peso							
Cemento de Portland CEM I 52,5	a)	37	37	37	37	37	37	37	
Arena cuarzosa 0 a 0,5 mm	b)	53,6	53,65	53,8	53,75	52,0	53,5	53,05	
Polvo de piedra caliza	b)	6	6	6	6	6	6	6	
Copolimero de acetato de vinilo-etileno ¹⁾ (temperatura de formación de película mínima: 4 °C)	c)	1,5	1,5	1,5	1,5	3	1,5	1,5	
Hidroxipropilmetilcelulosa ³⁾	d)	0,5	0,4	0,4	0,3	0,6	0,6	0,6	
Éter de almidón ⁴⁾	d)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Acelerador (formiato de calcio)	e)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	
Copolimero 1 (aniónico)	f _a)	0,3	0,45	0	0	0	0	0	
Copolimero 2 (catiónico)	f _b)	0	0	0,3	0,45	0	0	0	
Polímero comparativo 1		0	0	0	0	0	0	0	0,45
Fibra de celulosa		0,3	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	0,6	
Agua / mezcla seca (g/kg)		360	360	360	360	360	360	360	
Resultados de ensayo									
Resistencias adhesivas a la tracción de acuerdo con la norma EN 1348		N/mm ²							
Almacenamiento en seco: 28 días a temperatura ambiente		1,13	1,28	1,10	1,30	1,05	0,72	0,75	
Almacenamiento en húmedo: 7 días en seco, 21 días en húmedo (respectivamente a temperatura ambiente (TA))		1,50	1,49	1,50	1,48	1,61	1,60	1,52	
Almacenamiento en calor: 14 días a TA, 14 días a 70 °C, 1 día a TA		1,12	1,22	1,15	1,17	1,17	0,78	0,75	
Tiempo abierto de adhesión de acuerdo con la norma EN 12004 (tras 30 min)		0,65	0,82	0,57	0,79	0,55	0,21	0,25	

¹⁾ Vinnapas® RE 5028, Wacker Chemie AG, Burghausen
³⁾ Culminar® MHPC 20.000 (la viscosidad de una solución al 2 % en agua a temperatura ambiente asciende a 20.000 mPas), empresa Aquaton Düsseldorf
⁴⁾ Tylovis® SE7, empresa SE Tylose GmbH & Co. KG, Wiesbaden

- 5 Por el empleo de los copolímeros superabsorbentes aniónicos de acuerdo con la invención (Ej. 2 y 3) y catiónicos de acuerdo con la invención (Ej. 4 y 5), con la misma relación de agua a mezcla seca, se pudo dividir a la mitad la cantidad de polvo de polímero redispersable (copolímero de acetato de vinilo-etileno) sin que se produjese un empeoramiento de las resistencias adhesivas a la tracción como en los ejemplos comparativos 4 y 5. En particular en almacenamiento en seco, almacenamiento con calor y con la comprobación de los valores de adhesión a la tracción después de 30 minutos (tiempo abierto de adhesión) empeoran sustancialmente los valores de adhesión a la tracción para los ejemplos comparativos 4 y 5. El ejemplo comparativo 1 (ejemplo comparativo 5), por lo tanto, no presenta ningún efecto de acuerdo con la invención. El ejemplo comparativo 3 muestra que se pueden conseguir resistencias adhesivas a la tracción similarmente buenas a las de los ejemplos de acuerdo con la invención solo mediante el empleo de cantidades altas y, por ello, desventajosas en cuanto a la rentabilidad, de polvo de polímero redispersable. Como otra ventaja se ha podido reducir algo las cantidades de uso del éter de celulosa en los ejemplos de acuerdo con la invención. Los resultados del tiempo abierto de adhesión (Ej. 2 a 5) son ligeramente mejores en comparación con el ejemplo comparativo 3 con un alto uso de polvo de polímero redispersable, frente a los ejemplos comparativos 4 y 5 están claramente mejorados.
- 10
- 15 **Sistemas compuestos de aislamiento térmico (Tabla 3)**

Para sistemas SATE se determinaron así mismo las resistencias adhesivas a la tracción y el tiempo abierto de adhesión. En la Tabla 3 están resumidos los resultados.

Tabla 3: Sistema SATE	Comp.	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. Comp. 6	Ej. Comp. 7
<u>Composición</u>		% en peso					
Cemento de Pórtland (por ejemplo CEM I 42,5 R)	a)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Arena cuarzosa o polvo de piedra caliza (tamaño de partícula hasta 0,5 mm)	b)	72,5	72,35	72,5	72,35	71,8	72,8
Copolímero de acetato de vinilo-etileno ¹⁾ (temperatura de formación de película mínima: 4 °C)	c)	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	1,0
Hidroxipropilmetilcelulosa ³⁾	d)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Formiato de calcio	e)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Copolímero 1 (aniónico)	f _a)	0,3	0,4	0	0	0	0
Copolímero 2 (catiónico)	f _b)	0	0	0,3	0,4	0	0
Agua / mezcla seca (g/kg)		250	250	250	250	250	250
Resistencias adhesivas a la tracción de acuerdo con la norma EN 1348		N/mm ²					
Almacenamiento en seco: 28 días a temperatura ambiente		0,8	0,85	0,75	0,8	0,7	0,3
Almacenamiento en húmedo: 7 días en seco, 21 días en húmedo (respectivamente a temperatura ambiente (TA))		0,6	0,6	0,6	0,55	0,6	0,6
Almacenamiento con calor: 14 días a TA, 14 días a 70 °C, 1 día a TA		0,6	0,7	0,6	0,6	0,5	0,2
Tiempo abierto de adhesión de acuerdo con la norma EN 12004 (tras 20 min)		0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,2
¹⁾ Vinnapas [®] RE 5028, empresa Wacker Chemie AG, Burghausen							
³⁾ Culminar [®] MHPC 20.000 (la viscosidad de una solución al 2 % en agua a temperatura ambiente asciende a 20.000 mPas), empresa Aqualon Düsseldorf							

5 En los morteros adhesivos y de refuerzo de SATE de acuerdo con la invención, con el empleo del copolímero 1 aniónico de acuerdo con la invención (Ej. 6 y 7) o del copolímero catiónico de acuerdo con la invención 2 (Ej. 8 y 9), incluso una división a la mitad de la cantidad de polvo de polímero redispersable (en comparación con el ejemplo comparativo 6) queda sin efectos negativos sobre las resistencias adhesivas a la tracción. En particular las resistencias adhesivas a la tracción con almacenamiento en seco y con almacenamiento con calor no empeoran a diferencia del ejemplo comparativo 7. El ejemplo comparativo 6 es, en cuanto a la rentabilidad, menos favorable a causa de la cantidad relativamente alta de polvo de dispersión redispersable. El tiempo abierto de adhesión o las resistencias adhesivas a la tracción después de veinte minutos están claramente mejorados para los ejemplos de acuerdo con la invención 6 a 9 a diferencia del ejemplo comparativo 7.

10

REIVINDICACIONES

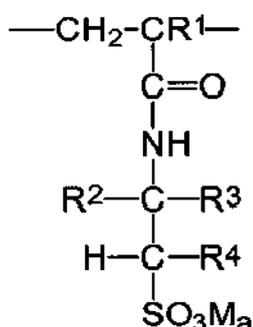
1. Mezcla seca que fragua de manera hidráulica que contiene

- a) del 20 al 80 por ciento en peso de un aglutinante hidráulico de cemento,
 b) del 5 al 75 por ciento en peso de cargas inorgánicas y/o cargas orgánicas,
 c) del 0,5 al 10 por ciento en peso de un polvo de polímero redispersable,
 d) del 0,1 al 1,5 por ciento en peso de un agente de retención de agua basado en estructuras de polisacárido,
 e) del 0,3 al 4,0 por ciento en peso de un acelerador del fraguado seleccionado del grupo de formiato de calcio, cloruro de calcio, nitrato de calcio,

caracterizado porque contiene

f_a) del 0,02 al 2,0 por ciento en peso de copolímero en forma de polvo, aniónico, que se puede hinchar con agua o soluciones salinas, que presenta una parte extraíble menor del 10 % en peso, que se mide según el procedimiento de ensayo descrito en la página 37 para la determinación de la parte extraíble de los copolímeros superabsorbentes, presentando el copolímero

f_a-i) del 10 al 60 por ciento en moles de unidades estructurales que contienen grupos ácido sulfónico de fórmula general (I)



en la que

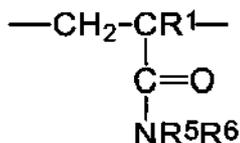
R¹ es igual o distinto y se representa por hidrógeno y/o un resto metilo,

R², R³, R⁴ en cada caso son iguales o distintos e, independientemente entre sí, se representan en cada caso por hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático ramificado o no ramificado con 1 a 6 átomos de C y/o un resto hidrocarburo aromático con 6 a 14 átomos de C,

M es igual o distinto y se representa por hidrógeno, un catión de metal mono- o divalente y/o un ion amonio,

a es igual o distinto y se representa por 1/2 y/o 1,

f_a-ii) del 30 al 85 por ciento en moles de unidades estructurales que contienen grupos (met)acrilamido de fórmula general (II)



en la que

R¹ tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,

R⁵ y R⁶ en cada caso son iguales o distintos e, independientemente entre sí, se representan en cada caso por hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático ramificado o no ramificado con 1 a 20 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C y/o un resto arilo con 6 a 14 átomos de C,

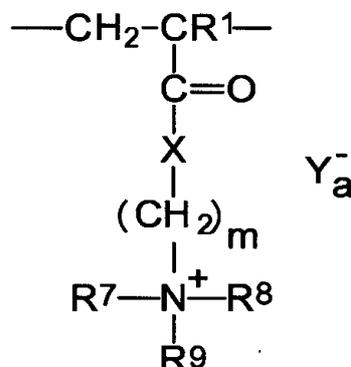
f_a-iii) del 0,03 al 1 por ciento en moles de unidades estructurales que se derivan de compuestos monoméricos que presentan más de un grupo vinilo etilénicamente insaturado, que puede polimerizar por radicales

o, como alternativa a f_a),

f_b) del 0,02 al 2,0 por ciento en peso de copolímero en forma de polvo, catiónico, que se puede hinchar con agua o soluciones salinas, que presenta una parte extraíble menor del 10 % en peso, que se mide según el procedimiento de ensayo descrito en la página 37 para la determinación de la parte extraíble de los copolímeros superabsorbentes, presentando el copolímero

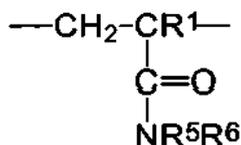
f_b-i) del 10 al 60 por ciento en moles de unidades estructurales catiónicas que presentan un átomo de

nitrógeno cuaternizado de fórmula general (III)



en la que

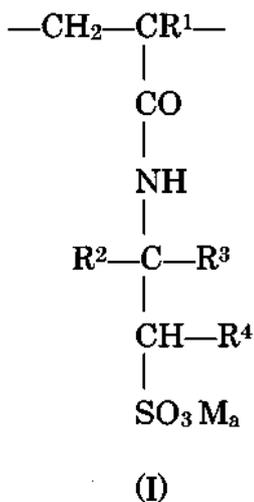
- 5 R^1 tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,
 R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} en cada caso son iguales o distintos e, independientemente entre sí, se representan en
 cada caso por hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático ramificado o no ramificado con 1 a 20 átomos de
 C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C y/o un resto arilo con 6 a 14 átomos de C,
 10 m es igual o distinto y se representa mediante un número entero de 1 a 6,
 X es igual o distinto y se representa mediante oxígeno y/o N-R^{10} ,
 Y_a^- es igual o distinto y se representa mediante un halogenuro, sulfato de alquilo C_1 a C_4 , sulfonato de
 alquilo C_1 a C_4 y/o sulfato,
 a es igual o distinto y se representa mediante 1/2 y/o 1,
 15 fb-ii) del 30 al 85 por ciento en moles de unidades estructurales que contienen grupos (met)acrilamido de
 fórmula general (II)



en la que

- 20 R^1 tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,
 R^5 y R^6 tienen, en cada caso, los significados que se han mencionado anteriormente,
 fb-iii) del 0,03 al 1 por ciento en moles de unidades estructurales que se derivan de compuestos
 monoméricos que presentan más de un grupo vinilo etilénicamente insaturado, que puede polimerizar por
 radicales.
- 25 2. Mezcla seca que fragua de manera hidráulica de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el
 aglutinante hidráulico de cemento está presente como cemento de Pórtland y está seleccionado preferentemente de
 los tipos CEM I, II, III, IV y V y/o cemento aluminífero (cemento de aluminato).
- 30 3. Mezcla seca que fragua de manera hidráulica de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque**
 las cargas inorgánicas están presentes como arena cuarzosa y/o polvo de piedra caliza o están presentes como
 cargas ligeras, particularmente como microbolas huecas de vidrio, tales como vidrio expansivo y/o como
 alumosilicatos, tales como perlita y arcilla expansiva y/o como carga porosa de base natural, tal como espuma
 mineral, piedra pómez, lava espumosa y vermiculita expansiva.
- 35 4. Mezcla seca que fragua de manera hidráulica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada**
porque el polvo de polímero redispersable está presente como polímero de acetato de vinilo, copolímero de acetato
 de vinilo-etileno, copolímero de acetato de vinilo-éster de vinilo y/o copolímero de acetato de vinilo-éster de vinilo-
 etileno, estando seleccionados en cada caso los monómeros de éster de vinilo del grupo de laurato de vinilo,
 pivalato de vinilo y versatatos de vinilo, además como copolímero de acetato de vinilo-éster de ácido acrílico,
 copolímero de acetato de vinilo-éster de ácido acrílico-etileno, copolímero de estireno-butadieno y copolímero de
 40 estireno-éster de ácido acrílico, representando en cada caso los ésteres de ácido acrílico ésteres con alcoholes
 ramificados o no ramificados con 1 a 10 átomos de C.

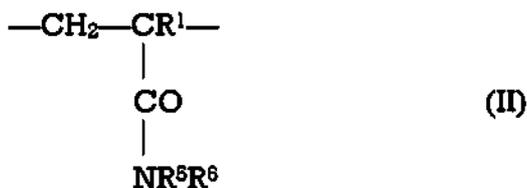
5. Mezcla seca que fragua de manera hidráulica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el agente de retención de agua basado en estructuras de polisacárido está presente como metilhidroxietilcelulosa y/o metilhidroxipropilcelulosa.
6. Mezcla seca que fragua de manera hidráulica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** las unidades estructurales que contienen grupos ácido sulfónico de la fórmula general (I) del copolímero aniónico se derivan del ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o sus sales.
7. Mezcla seca que fragua de manera hidráulica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** las unidades estructurales catiónicas que presentan un átomo de nitrógeno cuaternizado de fórmula general (III) del copolímero catiónico se derivan de sales de [3-(metacriloilamino)-propil]-trimetilamonio y/o sales de [3-(acriloilamino)-propil]-trimetilamonio.
8. Mezcla seca que fragua de manera hidráulica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** las unidades estructurales que contienen grupos (met)acrilamido de fórmula general (II) se derivan de acrilamida, metacrilamida, metilacrilamida y/o N,N-dimetilacrilamida.
9. Mezcla seca que fragua de manera hidráulica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** las unidades estructurales que se derivan de compuestos monoméricos con más de un compuesto de vinilo etilénicamente insaturado se derivan de isocianurato de trialilo, trialilamina, N,N'-metilbisacrilamida y/o N,N'-metilbismetacrilamida.
10. Mezcla seca que fragua de manera hidráulica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene g) del 0,1 al 1,5 por ciento en peso de un copolímero que contiene grupos sulfo, soluble en agua, que presenta g-i) del 3 al 96 por ciento en moles de unidades estructurales de la fórmula general (I)



en la que

- R¹ tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,
R², R³, R⁴ tienen, en cada caso, los significados que se han mencionado anteriormente,
M y a tienen los significados que se han mencionado anteriormente,

g-ii) del 3 al 96 por ciento en moles de unidades estructurales de la fórmula general (II)



en la que

R¹ tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,
R⁵ y R⁶ tienen, en cada caso, los significados que se han mencionado anteriormente,

y al menos una unidad estructural adicional seleccionada de
g-iii) del 0,001 al 10 por ciento en moles de unidades estructurales de fórmula general (IV)

5



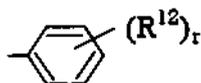
en la que

R¹ tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,
G es igual o distinto y se representa mediante -COO(C_nH_{2n}O)_p-R¹¹ y/o

10

-(CH₂)_q-O(C_nH_{2n}O)_p-R¹¹

R¹¹
es igual o distinto y se representa por



15

y/o

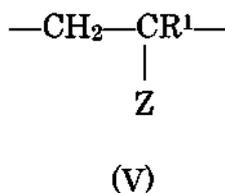
un resto alquilo alifático lineal o ramificado, insaturado o saturado con 10 a 40 átomos de C,
R¹² es igual o distinto y se representa por hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₆, un grupo arilalquilo con
resto alquilo C₁ a C₁₂ y arilo C₆ a C₁₄,

20

n es igual o distinto y se representa por un número entero de 2 a 4,
p es igual o distinto y se representa por un número entero de 0 a 200,
q es igual o distinto y se representa por un número entero de 0 a 20,
r es igual o distinto y se representa por un número entero de 0 a 3

25

y
g-iv) del 0,1 al 30 por ciento en moles de unidades estructurales de fórmula general (V)



en la que

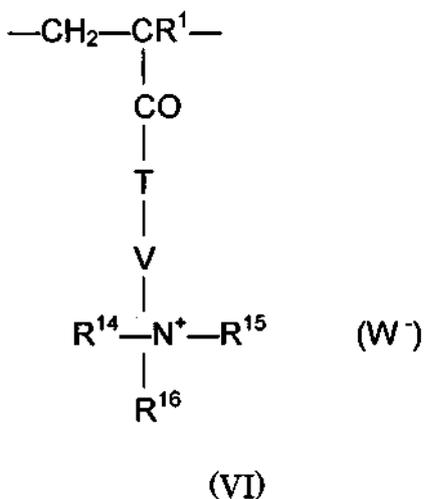
30

R¹ tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,
Z se representa por -(CH₂)_q-O(C_nH_{2n}O)_p-R¹³,
n, p y q tienen los significados que se han mencionado anteriormente,
R¹³ es igual o distinto y se representa por hidrógeno y/o un resto alquilo C₁ a C₄.

11. Mezcla seca que fragua de manera hidráulica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, que contiene

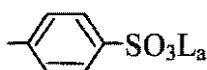
35

h) del 0,1 al 1,5 por ciento en peso de un copolímero catiónico soluble en agua que presenta
h-i) del 5 al 60 por ciento en moles de unidades estructurales de fórmula general (VI)



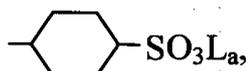
en la que

5 R^1 tiene el significado que se ha mencionado anteriormente,
 R^{14} y R^{15} son, en cada caso, iguales o distintos y se representan independientemente entre sí en cada caso por hidrógeno, un resto hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C y/o un resto arilo con 6 a 14 átomos de C,
 R^{16} es igual o distinto y se representa por un sustituyente idéntico a R^{14} o R^{15} , $\text{---}(\text{CH}_2)_x\text{---SO}_3\text{L}_a$,



10

y/o



15

L es igual o distinto y se representa por un catión metálico mono- o bivalente, catión de amonio y/o catión de amonio cuaternario $(\text{NR}_1\text{R}_4\text{R}_{15}\text{R}_{16})^+$,
a es igual o distinto y se representa por $\frac{1}{2}$ y/o 1,
T es igual o distinto y se representa por oxígeno, ---NH y/o ---NR^{14} , V es igual o distinto y se representa por $\text{---}(\text{CH}_2)_m\text{---}$,



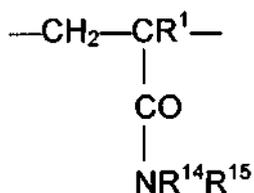
y/o



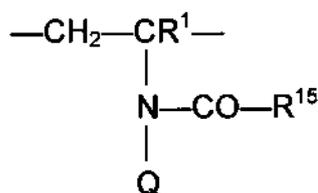
20

m es igual o distinto y se representa por un número entero de 1 a 6,
W es igual o distinto y se representa por un átomo de halógeno, sulfato de alquilo C_1 a C_4 y/o sulfonato de alquilo C_1 a C_4 ,
h-ii) del 20 al 80 por ciento en moles de una unidad estructural que se representa por las siguientes fórmulas generales (VIIa) y/o (VIIb):

25

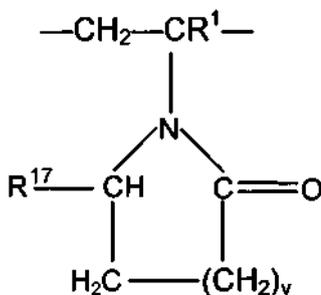


(VIIa)



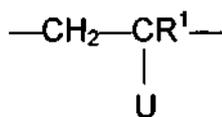
(VIIb)

- 5 en las que Q es igual o distinto y se representa por hidrógeno y/o -CHR¹⁴R¹⁷, R¹, R¹⁴, R¹⁵ tienen, en cada caso, los significados que se han mencionado anteriormente con la condición de que en el caso de Q no es igual a hidrógeno, R¹⁴ y R¹⁵ en la fórmula general (VIIb) pueden representar conjuntamente un grupo -CH₂-(CH₂)_y-metileno, de tal manera que está presente la fórmula general (VIIb) de acuerdo con la siguiente estructura:



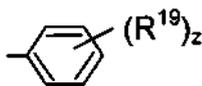
- 10 en la que R¹⁷ es igual o distinto y se representa por un átomo de hidrógeno, un resto alquilo C₁ a C₄, un grupo ácido carboxílico y/o un grupo carboxilato -COOL_a, siendo y igual o distinto y representándose por un número entero de 1 a 4 y teniendo L y a, en cada caso, los significados que se han mencionado anteriormente, h-iii) del 0,01 al 3 por ciento en moles de unidades estructurales de la fórmula general (VIII)

15



(VIII)

- 20 en la que U es igual o distinto y se representa por -COO(C_nH_{2n}O)_s-R¹⁸ y/o -(CH₂)_q-O(C_nH_{2n}O)_s-R¹⁸, n es igual o distinto y se representa por un número entero entre 2 y 4, s es igual o distinto y se representa por un número entero entre 1 y 200, q es igual o distinto y se representa por un número entero entre 0 y 20, R¹⁸ es igual o distinto y se representa por



- 25 R¹⁹ es igual o distinto y se representa por hidrógeno, un grupo alquilo C₁ a C₆ y/o un grupo arilalquilo con resto alquilo C₁ a C₁₂ así como arilo C₆ a C₁₄, z es igual o distinto y se representa por un número entero entre 1 y 3 y R¹ tiene el significado que se ha indicado anteriormente

- 30 12. Mezcla de materiales de construcción que contiene una mezcla seca que fragua de manera hidráulica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 y agua.

13. Uso de la mezcla de materiales de construcción de acuerdo con la reivindicación 12 como adhesivo para baldosas de acuerdo con la norma DIN EN 12004, como pastas de cemento de estanqueidad, masa para juntas de

ES 2 610 631 T3

acuerdo con la norma EN 13888, morteros de reparación de acuerdo con la norma EN 1504, masilla tapaporos, adhesivo de parqué, masa de nivelado, revoque de acuerdo con la norma EN 998-1 y como mortero de adhesión y refuerzo para sistemas compuestos de aislamiento térmico (SATE) de acuerdo con las normas EN 13499 y EN 13500.