

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 653**

51 Int. Cl.:

C04B 20/10 (2006.01)

C04B 24/16 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2012 PCT/US2012/043045**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2013 WO13003104**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2012 E 12730342 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 2726432**

54 Título: **Adhesivo de fijación hidráulica con tiempo de apertura mejorado**

30 Prioridad:

30.06.2011 US 201161502959 P

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

15.06.2018

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

KIESEWETTER, RENE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 672 653 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

Adhesivo de fijación hidráulica con tiempo de apertura mejorado

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un adhesivo de fijación hidráulica con tiempo de apertura mejorado en aplicaciones de construcción. En particular, la presente invención se refiere a un adhesivo de fijación hidráulica que comprende un sulfoalquiléster de tensioactivo o una sal del mismo, y procesos de fabricación para el mismo.

Discusión de la información de antecedentes

10 Los adhesivos de fijación hidráulica se usan ampliamente en la industria de construcción. Por ejemplo, se pueden usar como adhesivos para la adhesión de baldosas cerámicas. Los adhesivos contienen principalmente un aglutinante inorgánico de fijación hidráulica, tal como cementos, y materiales de relleno, tales como cuarzo y/o materias primas que contienen carbonato. Dichos adhesivos de fijación hidráulica se pueden proporcionar en forma de una composición de mortero que contiene polímero, en la cual se pueden añadir los aditivos para mejorar las propiedades técnicas y físicas del adhesivo. Por ejemplo, se puede añadir un agente de retención de agua, en particular éteres de celulosa, en el adhesivo de fijación hidráulica para mejorar el espesado (consistencia) y
15 aumentar su capacidad de retención de agua.

Se desean un tiempo de apertura prolongado y un tiempo de fijación reducido como propiedades importantes a la hora de evaluar la operabilidad del adhesivo de fijación hidráulica como adhesivo en la industria de construcción. En la técnica anterior, se usan diferentes retardadores para mejorar el tiempo de apertura del adhesivo de fijación hidráulica.

20 El documento JP 2000128617 muestra una composición que contiene hidroxipropilmetil celulosa, polímeros solubles en agua procedentes de algas marinas, y/o retardadores de la fijación. Dichos polímeros incluyen carragenina, ácido alginico, alginato de sodio, etc. Se pueden añadir hidroxibenceno, ácido fenólico, ácido carboxílico, ácido oxicarboxílico, ácido aminocarboxílico, sus sales, silicofluoruro, fosfato, borato, etc., como retardador de fijación. La composición tiene un tiempo de apertura prolongado y puede aplicarse sobre áreas grandes en un lote.

25 El documento US 20060169183A1 muestra una composición de mortero de fijación hidráulica que contiene al menos un éter de celulosa y al menos un retardador de fijación que podrían ser compuestos de polihidróxido, fosfatos, silicofluoruros solubles en agua, ácido bórico y sales de los mismos, ácidos carboxílicos y sales de los mismos, polímeros que contienen un grupo carboxilo, etc.

30 El documento US 20080196629A1 muestra un cemento que contiene una composición de auto-nivelación, materiales de relleno, agentes de reducción de agua, des-espumantes y un retardador de fijación que pueden ser ácidos hidroxicarboxílicos, tales como ácido glucónico, ácido cítrico y ácido glucoheptónico, sales inorgánicas de los mismos, sacáridos y ácido bórico.

35 Las composiciones de adhesivo de la técnica anterior, como se ha mencionado anteriormente, logran un tiempo de apertura prolongado con ayuda de retardadores, pero al mismo tiempo los retardadores conducen a un retardo significativo en los parámetros cinéticos de fijación hidráulica. Dicho impacto en la fijación conlleva inconvenientes económicos debido a un avance retardado de la construcción. Otras desventajas incluyen cargas de agua modificadas y baja resistencia de adhesión.

Los presentes inventores han pretendido solucionar el problema proporcionando un adhesivo de fijación hidráulica para lograr un tiempo de apertura sin deterioro de otras propiedades, especialmente el tiempo de fijación.

40 Afirmación de la invención

De acuerdo con la presente invención, los adhesivos de fijación hidráulica comprenden un aglutinante hidráulico, materiales de relleno, un agente de retención de agua, una dispersión polimérica y/o un polvo polimérico re-dispersable y un tensioactivo de sulfoalquiléster, en el que el tensioactivo viene representado por la siguiente fórmula:

45
$$\text{MSO}_3\text{-R}^1\text{-}(\text{-COOR}^2)_n,$$

en la que M está seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, metales alcalinos, metales alcalino térreos y amonio;

R¹ es un alquileo C₁-C₁₀ saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede estar sustituido por uno o más de grupos hidroxilo, halógeno, nitro o ciano;

50 R² puede ser idéntico o diferente de R¹, cuando n>=2, y está representado por un radical alquilo C₁-C₂₂ lineal o ramificado; y

n es un número entero de 1 a 10.

Preferentemente, la presente invención proporciona un adhesivo de fijación hidráulica que comprende un aglutinante hidráulico, uno o más materiales de relleno, éter de celulosa, uno o más polvos poliméricos re-dispersables y/o dispersiones poliméricas y sulfoalquilésteres, en el que dicho adhesivo de fijación hidráulica comprende de un 0,15 % a un 1,5 % en peso de éter de metil hidroxipropil celulosa, y de un 0,02 % a un 0,4 % en peso de 1,4-bis(2-etilehexoxi)-1,4-dioxobutano-2-sulfonato de sodio basado en el peso seco total del adhesivo de fijación hidráulica.

En otro aspecto, la invención proporciona procesos de preparación del adhesivo de fijación hidráulica de la presente invención que comprende clasificar los ingredientes en ingredientes secos e ingredientes líquidos, formular el tensioactivo de sulfoalquiléster para dar lugar a una disolución y aplicar la disolución sobre éter de celulosa para formar éter de celulosa tratado, mezclar el éter de celulosa tratado con los otros ingredientes secos, y combinar los ingredientes secos y los ingredientes líquidos directamente antes de mezclar junto con el agua.

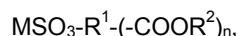
Descripción detallada de la presente invención

Tal y como se usa en la presente memoria:

A menos que se afirme lo contrario, todos los porcentajes (%) están basados en peso sobre el peso seco total del adhesivo de fijación hidráulica. Las descripciones de los diversos ingredientes explicados a continuación son no limitantes. "EN" significa Norma Europea e indica un método de ensayo como prefijo al número del método de ensayo. El método de ensayo es el más actual a la fecha de prioridad del presente documento.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "adhesivo de fijación hidráulica" significa una composición usada en el campo de construcción que comprende un aglutinante hidráulico, materiales de carga, un reactivo de retención de agua, y una dispersión polimérica y/o polvo polimérico re-dispersable.

El adhesivo de fijación hidráulica de la presente invención incluye un tensioactivo de sulfoalquiléster que tiene la fórmula siguiente:



en la que M está seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, metales alcalinos, metales alcalino térreos y amonio;

R¹ es un alquileo C₁-C₁₀ saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede estar sustituido opcionalmente por uno o más de grupos hidroxilo, halógeno, nitro o ciano;

R² puede ser idéntico o diferente de R¹, y está representado por un radical alquilo C₁-C₂₂ lineal o ramificado; y

n es un número entero de 1 a 10.

Preferentemente en la fórmula anterior, n=2 y el tensioactivo es un sulfonato de dialquiléster. Más preferentemente, R¹ es alquileo C₂-C₄, R² es alquilo C₂-C₈ y n=2, y de este modo el tensioactivo es un sulfonato de dialquiléster que tiene cadenas alifáticas más cortas. Incluso más preferentemente, el tensioactivo es sal de sulfosuccinato de dioctilo, tal como dioctil sulfosuccinato de sodio, es decir, 1,4-bis(2-etilhexoxi)-1,4-dioxobutan-2-sulfonato de sodio.

Típicamente, el adhesivo de fijación hidráulica de la invención comprende un 0,01 % o más y puede comprender un 0,02 % o más, incluso un 0,06 % o más, incluso un 0,1 % o más y al mismo tiempo típicamente comprende un 2 % o menos, y puede comprender un 0,4 % o menos, incluso un 0,3 % o menos, incluso un 0,2 % o menos en peso del tensioactivo de sulfoalquiléster basado en el peso seco total del adhesivo de fijación hidráulica.

Se usa ampliamente un agente de retención de agua en el mortero tradicional para controlar la tasa de retirada de agua del mismo, ya que las características físicas del mortero tradicional endurecido se ven muy influenciadas por el proceso de hidratación del mortero.

Se puede usar éter de celulosa, éter de almidón o una mezcla de ambos como agente de retención de agua en el adhesivo de fijación hidráulica de la invención. Preferentemente, los éteres de celulosa son derivados de celulosa iónicos o no iónicos, solubles en agua y/o solubles en sustancias orgánicas.

Los éteres de celulosa usados en la presente invención podrían ser uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en hidroxialquilcelulosas (por ejemplo, hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC) e hidroxipropilhidroxietilcelulosa (HPHEC)), carboxi-alquilcelulosas (por ejemplo, carboximetilcelulosa (CMC)), carboxialquilhidroxialquilcelulosas (por ejemplo, carboximetilhidroxietilcelulosa (CMHEC), carboximetilhidroxipropilcelulosa (CMHPC), sulfoalquilcelulosas (por ejemplo, sulfoetilcelulosa (SEC), sulfopropilcelulosa (SPC)), carboxialquilsulfoalquilcelulosas (por ejemplo, carboximetilsulfoetilcelulosa (CMSEC), carboximetilsulfopropilcelulosa (CMSPC)), hidroxialquilsulfoalquilcelulosas (por ejemplo, hidroxietilsulfoetil celulosa (HESEC), hidroxipropilsulfoetilcelulosa (HPSEC) e hidroxietilhidroxipropilsulfoetil celulosa (HEHPSEC)), alquilhidroxialquilsulfoalquil celulosas (por ejemplo, metilhidroxietilsulfoetil celulosa (MHESEC),

metilhidroxipropilsulfoetilcelulosa (MHPSEC) y metilhidroxietilhidroxipropilsulfoetilcelulosa (MHEHPSEC)), alquilcelulosas (por ejemplo, metilcelulosa (MC), etilcelulosa (EC)), alquilhidroxialquilcelulosa binaria o ternaria (por ejemplo, hidroxietilmetilcelulosa (HEMC), etilhidroxietilcelulosa (EHEC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), etilhidroxipropilcelulosa (EHPC), etilmetilhidroxietilcelulosa (EMHEC) y etilmetilhidroxipropilcelulosa (EMHPC)), éteres mixtos de alquenilcelulosa y alquenilcelulosa iónica y no iónica (por ejemplo, alilcelulosa, alilmetilcelulosa, aliletilcelulosa y carboxi-metilalilcelulosa)), dialquilaminoalquilcelulosas (por ejemplo, N,N-dimetilaminoetilcelulosa, N,N-dietilaminoetilcelulosa), dialquilaminoalquilhidroxialquilcelulosa (por ejemplo, N,N-dimetilaminoetilhidroxietilcelulosa y N,N-dimetilaminoetilhidroxipropilcelulosa), aril-, arilalquil- y arilhidroxialquilcelulosas (por ejemplo, bencilcelulosa, metilbencilcelulosa, y bencilhidroxietilcelulosa) así como sales de los mismos (por ejemplo, éter de carboxi metil celulosa de sodio) y productos de reacción de los éteres de celulosa anteriormente mencionados con éteres de glicidilo hidrofóticamente modificados, que tienen restos de alquilo con átomos de carbono C₃ a C₁₅ o restos de arilalquilo con átomos de carbono C₇ a C₁₅. También se pueden usar los polisacáridos producidos por vía microbiana, tales como goma y extracción Welan, polisacáridos de origen natural aislados (hidrocoloides), tales como alginatos, xantano, carragenina y galactomananos, solos o en forma de mezclas con éteres de celulosa como agentes de retención de agua en la presente invención.

Típicamente, el adhesivo de fijación hidráulica de la invención comprende un 0,1 % o más y puede comprender un 0,15 % o más, incluso un 0,2 % o más y al mismo tiempo típicamente comprende un 3 % o más, y puede comprender un 1,5 % o menos, incluso un 1 % o menos en peso del éter de celulosa basado en el peso seco total del adhesivo de fijación hidráulica.

"Aglutinante hidráulico" es una composición mineral, normalmente de materiales finamente triturados, que tras la adición de una cantidad apropiada de agua forma una pasta aglutinante o suspensión susceptible de endurecimiento, hidratación al aire así como también bajo el agua y susceptible de aglutinarse junto con los granulados. Preferentemente, el aglutinante hidráulico usado en la presente invención es cemento. Más preferentemente, el aglutinante hidráulico de la presente invención consiste en cemento Portland, en particular los tipos de CEM I, II, III, IV y V, y/o cemento de alúmina (cemento de aluminato).

Típicamente, el adhesivo de fijación hidráulica de la invención comprende un 5 % o más y puede comprender un 10 % o más, incluso un 20 % o más y al mismo tiempo, típicamente, comprende un 70 % o menos, y puede comprender un 50 % o menos, incluso un 45 % o menos en peso del aglutinante hidráulico basado en el peso seco total del adhesivo de fijación hidráulica.

Los materiales de relleno usados en el adhesivo de fijación hidráulica de la invención pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en arena de sílice, caliza, tiza, mármol, arcilla, alúmina, talco, barita, microesferas huecas, vidrio y silicatos de aluminio tales como arcilla expandida, vidrio expandido y materiales de relleno porosos basados en minerales naturales tales como esponja, piedra pómez y cenizas volcánicas y vermiculita voluminosa.

Típicamente, el adhesivo de fijación hidráulica de la invención comprende un 1 % o más y puede comprender un 50 % o más, incluso un 60 % o más, y al mismo tiempo, típicamente, comprende un 85 % o menos, y puede comprender un 70 % o menos, incluso un 65 % o menos en peso de los materiales de relleno basados en el peso seco total del adhesivo de fijación hidráulica.

De acuerdo con la invención, el aglutinante polimérico de la invención se usa en el adhesivo de fijación hidráulica en forma de un polvo re-dispersable (RDP y/o en forma de una dispersión polimérica). RDP puede estar formado por un polímero de emulsión de secado por pulverización en presencia de diversos aditivos tales como un coloide protector y un agente anti-apelmazamiento. Preferentemente, dichos aglutinantes poliméricos son homopolímeros, copolímeros o terpolímeros de uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en estireno, butadieno, acetato de vinilo, versatato, propionato, laurato, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, etileno y acrilatos, por ejemplo, copolímero de etileno/vinilacetato (copolímero de éter vinílico-etileno), copolímero de vinilacetato/versatato de vinilo y copolímero de estireno/acrílico. Más preferentemente, el RDP es un copolímero basado en acetato de vinilo-etileno, tal como DLP 2000 (disponible en Dow Wolff Cellulosic, Alemania). Cuando se mezclan con agua, los polvos re-dispersables se pueden re-dispersar para formar una emulsión que, a su vez, forma películas continuas dentro del adhesivo de fijación hidráulica una vez que se ha retirado el agua por medio de evaporación e hidratación del cemento.

Como alternativa a RDP, se puede también usar una dispersión polimérica para introducir el aglutinante polimérico en el adhesivo de fijación hidráulica de la presente invención, que es un sistema de dos fases que tiene partículas poliméricas finamente dispersadas en el disolvente, tal como agua. La dispersión polimérica normalmente comprende partículas poliméricas como aglutinante polimérico, tal como un polímero vinílico o un copolímero de poli(éster acrílico) y un tensioactivo que contiene restos hidrófobos e hidrófilos. Las partículas poliméricas finamente divididas experimentan coalescencia y forman una película polimérica al tiempo que se evapora el agua.

Los documentos EN 12004 y EN 12002 proporcionan normas de rendimiento relativas a un adhesivo de fijación hidráulica que contiene un aglutinante polimérico. Típicamente, el adhesivo de fijación hidráulica de la invención comprende un 0,3 % o más y puede comprender un 0,5 % o más, y al mismo tiempo comprende típicamente un 50 % o menos, y puede comprender un 10 % o menos, incluso un 5 % o menos en peso del polvo polimérico re-

dispersable y/o dispersión polimérica en forma de sólidos, basado en el peso seco total del adhesivo de fijación hidráulica.

5 Además de la mezcla con agua, también se podrían usar otros aditivos en el adhesivo de fijación hidráulica, tales como, por ejemplo, aceleradores, retardadores, espesantes sintéticos, dispersantes, pigmentos, agentes reductores, des-espumantes, agentes de retención de aire y super-plastificantes poliméricos. Típicamente, el adhesivo de fijación hidráulica de la invención comprende un 0,001 % o más, y al mismo tiempo, típicamente, comprende un 5 % o menos en peso de estos aditivos, basado en el peso seco total del adhesivo de fijación hidráulica.

10 El adhesivo de fijación hidráulica de la invención se puede preparar por medio de métodos convencionales, tales como los de EN 1346 y EN 1348. Preferentemente, los ingredientes en forma de polvo del adhesivo de fijación hidráulica, tales como cemento, materiales de relleno, polvo polimérico re-dispersable (si lo hubiera), y éter de celulosa, se mezclan de manera homogénea y a continuación se añaden ingredientes líquidos, tales como una dispersión polimérica (si la hubiera), agua, etc.

Para garantizar la distribución homogénea en el adhesivo de fijación hidráulica, se puede añadir directamente el tensioactivo de sulfoalquiléster al ingrediente líquido, tal como el agua de mezcla y/o parte de una disolución acuosa.

15 Preferentemente, el tensioactivo de sulfoalquiléster se aplica (tal como por medio de pulverización) sobre el agente de retención de agua, y a continuación se añade en los ingredientes secos del adhesivo de fijación hidráulica en forma sólida. Por ejemplo, se podría preparar una mezcla de polvo seco del tensioactivo de dioctil sulfosuccinato de sodio y metilhidroxietil celulosa, de acuerdo con las etapas siguientes:

(1) lavar la metilhidroxietil celulosa con agua caliente y a continuación filtrarla para formar una torta filtrante húmeda;

20 (2) disolver el dioctil sulfosuccinato de sodio en agua para formar una disolución;

(3) pulverizar la disolución en la torta filtrante húmeda de metilhidroxietil de celulosa al tiempo que se mezcla de forma homogénea la torta filtrante con un amasador para formar gránulos;

(4) secar y moler los gránulos obtenidos en la etapa anterior (3) para dar lugar a un polvo.

25 Dicho polvo se puede mezclar con cemento, sílice y arena y otros ingredientes para preparar el adhesivo de fijación hidráulica.

Preferentemente, el tensioactivo típicamente se pulveriza en una cantidad de un 0,10 % o más y puede pulverizarse en una cantidad de un 1 % o más, y al mismo tiempo, típicamente, se pulveriza en una cantidad de un 80 % o menos y se puede pulverizar en una cantidad de un 50 % o menos en peso, basado en el peso total del agente de retención de agua.

30 El adhesivo de fijación hidráulica de la invención se puede usar para la colocación de baldosas de piedra naturales o gres cerámico. En comparación con los adhesivos de la técnica anterior, el adhesivo de fijación hidráulica de la invención exhibe propiedades de procesado excelentes, tales como fácil aplicación, tiempo de apertura prolongado, bajo impacto en el retardo de la fijación, y muy buenas propiedades físicas, especialmente patrón de fallo y resistencia de unión de tracción. También se encuentra que el adhesivo de fijación hidráulica de la invención tiende a ser menos susceptible de eflorescencia.

Ejemplos

Ejemplo 1

35 Se llevó a cabo una comparación para evaluar el efecto del tensioactivo de sulfoalquiléster sobre el tiempo de apertura y otras propiedades. Para el cumplimiento de los requisitos de un adhesivo para baldosas basado en cemento de clase C1E de acuerdo con EN 12004, se formularon dos adhesivos de fijación hidráulica como se muestra a continuación:

Composición Comparativa I:

a) cemento Portland CEM I 42.5 R (Holcim (Alemania) AG, Alemania), 35,00 %

b) arena de sílice F32 (Quarwerke GmbH, Alemania) que tiene el tamaño de partícula de 0,125 a 0,5 mm, 32,3 %.

45 c) arena de cuarzo F36 (Quarwerke GmbH, Alemania) que tiene el tamaño de partícula de 0,09 a 0,25 mm, 31,3 %.

d) copolímero de polvo polimérico redispersable DLP 2000 basado en acetato de vinilo-etileno (Dow Wolff Cellulosics, Alemania), 1 %

e) agente de retención de agua de metilhidroxietil celulosa de tipo WALOCEL™ MW 40000 PFV, disponible en Dow Wolff Cellulosics, Alemania (WALOCEL es la marca comercial de The Dow Chemical Company), 0,4 %

ES 2 672 653 T3

f) agua de mezcla 220 g/kg del adhesivo de fijación hidráulica seco para lograr una consistencia de 670±60 Pa·s (Brookfield, 5 rpm, 23 °C)

Composición de la Invención II:

- a) cemento Portland CEM I 42.5 R (Holcim (Alemania) AG, Alemania), 35,00 %
- 5 b) arena de sílice F32 (Quarwerke GmbH, Alemania) que tiene el tamaño de partícula de 0,125 a 0,5 mm, 32,3 %.
- c) arena de sílice F36 (Quarwerke GmbH, Alemania) que tiene el tamaño de partícula de 0,09 a 0,25 mm, 31,25 %.
- d) copolímero de polvo polimérico redispersable DLP 2000 basado en acetato de vinilo-etileno (Dow Wolff Cellulosics, Alemania), 1 %
- 10 e) agente de retención de agua de metilhidroxietil celulosa de tipo WALOCEL™ MW 40000 PFV (Dow Wolff Cellulosics, Alemania), 0,4 %
- f) 1,4-bis(2-etilhexoxi)-1,4-dioxobutan-2-sulfonato de sodio (Sigma Aldrich, Alemania), 0,05 %
- g) agua de mezcla 245 g/kg del adhesivo de fijación hidráulica seco para lograr una consistencia de 670±60 Pa·s (Brookfield, 5 rpm, 23 °C).

Tabla 1. Resultados de los Ensayos de Comparación

Formulación N.º		I	II
Tiempo de Fijación (min., Ensayo de Aguja de Vicat)	Inicial	760	788
	Final	861	861
Resistencia de Adhesión (N/mm ²)	Tras acondicionamiento climático de la Norma (EN 1348)	0,95	1,38
	Tras almacenamiento por inmersión en agua (EN 1348)	0,82	0,88
	Tras acondicionamiento según ciclo de congelación-descongelación (EN 1348)	0,79	1,09
Tiempo de apertura (N/mm ²)	20 min (EN 1346)	0,93	1,65
	30 min (EN 1346)	0,62	1,19

15 Como se muestra en la Tabla 1, anterior, la adición del tensioactivo de sulfoalquiléster tiene como resultado un tiempo de apertura más prolongado y un tiempo de fijación que casi es el mismo en comparación con la composición comparativa. Al mismo tiempo, las resistencias de adhesión bajo el clima de la Norma y la inmersión en agua exceden por mucho las de la composición comparativa.

20 Ejemplo 2: se llevó a cabo un ensayo comparativo para evaluar el efecto del sulfoalquiléster de tensioactivo sobre el tiempo de apertura y otras propiedades. Para el cumplimiento de los requisitos de un adhesivo para baldosas basado en cemento de clase C2E de acuerdo con EN 12004, se formularon dos adhesivos de fijación hidráulica como se muestra a continuación.

Composición Comparativa III:

- 25 a) cemento Portland CEM I 52.5 R (Heidelberg Cement AG, Alemania), 35,00 %
- b) arena de sílice F32 (Quarwerke GmbH, Alemania) que tiene el tamaño de partícula de 0,125 a 0,5 mm, 31,8 %.
- c) arena de cuarzo F36 (Quarwerke GmbH, Alemania) que tiene el tamaño de partícula de 0,09 a 0,25 mm, 30,8 %.
- d) copolímero de polvo polimérico redispersable DLP 2000 basado en acetato de vinilo-etileno (Dow Wolff Cellulosics, Alemania), 2 %

e) agente de retención de agua de metilhidroxietil celulosa de tipo WALOCEL™ MTW 8000 PF10 (Dow Wolff Cellulosics, Alemania), 0,4 %

f) agua de mezcla 220 g/kg del adhesivo de fijación hidráulica seco para lograr una consistencia de 670±60 Pa·s (Brookfield, 5 rpm, 23 °C)

5 Composición de la Invención IV:

a) cemento Portland CEM I 52.5 R (Heidelberg Cement AG, Alemania), 35,00 %

b) arena de sílice F32 (Quarwerke GmbH, Alemania) que tiene el tamaño de partícula de 0,125 a 0,5 mm, 31,8 %.

c) arena de sílice F36 (Quarwerke GmbH, Alemania) que tiene el tamaño de partícula de 0,09 a 0,25 mm, 30,6 %.

10 d) copolímero de polvo polimérico redispersable DLP 2000 basado en acetato de vinilo-etileno (Dow Wolff Cellulosics, Alemania), 2 %

e) agente de retención de agua de metilhidroxietil celulosa de tipo WALOCEL™ MTW 8000 PF10 (Dow Wolff Cellulosics, Alemania), 0,4 %

f) 1,4-bis(2-etilhexoxi)-1,4-dioxobutan-2-sulfonato de sodio (Sigma Aldrich, Alemania), 0,2 %

15 g) agua de mezcla 245 g/kg del adhesivo de fijación hidráulica seco para lograr una consistencia de 670±60 Pa·s (Brookfield, 5 rpm, 23 °C).

Como se muestra en la Tabla 2, siguiente, la adición del tensioactivo de sulfoalquiléster tiene como resultado un tiempo de apertura más prolongado y un tiempo de fijación más reducido en comparación con la composición comparativa. Al mismo tiempo, la resistencia de adhesión no se ve afectada; en lugar de ello las resistencias de adhesión bajo diferentes condiciones mejoran en gran medida.

20 Tabla 2. Resultados de los Ensayos de Comparación

Formulación N.º		III	IV
Tiempo de Fijación (min., Ensayo de Aguja de Vicat)	Inicial	821	739
	Final	901	820
Resistencia de Adhesión (N/mm ²)	Tras acondicionamiento climático de la Norma (EN 1348)	1,04	1,41
	Tras almacenamiento por inmersión en agua (EN 1348)	1,45	1,93
	Tras acondicionamiento térmico (EN 1348)	0,22	1,45
Tiempo de apertura (N/mm ²)	20 min (EN 1346)	0,91	1,25
	30 min (EN 1346)	0,68	1,20

Ejemplo 3

25 Se diseñó un ensayo de comparación para evaluar el efecto del tensioactivo de sulfoalquiléster sobre el tiempo de apertura y otras propiedades. Se formularon dos adhesivos de fijación hidráulicos que cumplían los requisitos de un adhesivo para baldosas basado en cemento de clase C2E de acuerdo con EN 12004 como se muestra a continuación:

Composición Comparativa V

a) cemento Portland CEM I 52.5 R (Heidelberg Cement AG, Alemania), 35,00 %

b) arena de sílice F32 (Quarwerke GmbH, Alemania) que tiene el tamaño de partícula de 0,125 a 0,5 mm, 30,8 %.

30 c) arena de sílice F36 (Quarwerke GmbH, Alemania) que tiene el tamaño de partícula de 0,09 a 0,25 mm, 30,8 %.

d) copolímero de polvo polimérico redispersable DLP 2000 basado en acetato de vinilo-etileno (Dow Wolff Cellulosics, Alemania), 2,5 %

e) agente de retención de agua de metilhidroxietil celulosa de tipo METHOCEL™ A4 M, disponible en Dow Wolff Cellulosics, Alemania (METHOCEL es una marca de THE DOW CHEMICAL COMPANY), 0,4 %

5 f) Acelerador de formiato de calcio de tipo Mebofix 50 (LANXESS AG, Alemania), 0,5 %

g) agua de mezcla 220 g/kg del adhesivo de fijación hidráulica seco para lograr una consistencia de 670±60 Pa·s (Brookfield, 5 rpm, 23 °C).

Composición de la invención VI

a) cemento Portland CEM I 52.5 R (Heidelberg Cement AG, Alemania), 35,00 %

10 b) arena de sílice F32 (Quarwerke GmbH, Alemania) que tiene el tamaño de partícula de 0,125 a 0,5 mm, 30,8 %.

c) arena de sílice F36 (Quarwerke GmbH, Alemania) que tiene el tamaño de partícula de 0,09 a 0,25 mm, 30,76 %.

d) copolímero de polvo polimérico redispersable DLP 2000 basado en acetato de vinilo-etileno (Dow Wolff Cellulosics, Alemania), 2,5 %

15 e) agente de retención de agua de metilhidroxietil celulosa de tipo METHOCEL™ A4 M (Dow Wolff Cellulosics, Alemania), 0,4 %

f) Acelerador de formiato de calcio de tipo Mebofix 50 (LANXESS AG, Alemania), 0,5 %

g) tensioactivo de 1,4-bis(2-etilhexoxi)-1,4-dioxobutan-2-sulfonato de sodio (Sigma, Aldrich, Alemania), 0,04 %

h) agua de mezcla 205 g/kg del adhesivo de fijación hidráulica seco para lograr una consistencia de 670±60 Pa·s (Brookfield, 5 rpm, 23 °C).

20 Tabla 3. Resultados de los Ensayos de Comparación

Formulación N.º		V	VI
Tiempo de Fijación (min., Ensayo de Aguja de Vicat)	Inicial	272	276
	Final	339	325
Resistencia de Adhesión (N/mm ²)	Tras acondicionamiento climático de la Norma (EN 1348)	1,17	1,21
	Tras almacenamiento por inmersión en agua (EN 1348)	1,23	1,42
	Tras acondicionamiento térmico (EN 1348)	1,52	2,17
Tiempo de apertura (N/mm ²)	20 min (EN 1346)	1,04	1,71
	30 min (EN 1346)	0,49	1,04

Como se muestra en la Tabla 3, anterior, la adición del tensioactivo de sulfoalquiléster tiene como resultado un tiempo de apertura más prolongado y un tiempo de fijación casi igual en comparación con la composición comparativa. Al mismo tiempo, las resistencias de adhesión bajo diferentes condiciones se ven mejoradas en gran medida.

25

Ejemplo 4: Ensayo de Comparación del Tensioactivo y Retardadores

Se llevó a cabo un ensayo de comparación entre las composiciones de la invención que comprenden un tensioactivo de 1,4-bis(2-etilhexoxi)-1,4-dioxobutan-2-sulfonato de sodio y las composiciones comparativas que comprenden retardadores de sal de sodio-ácido tartárico o sal de tri-sodio-ácido tartárico. Se ajustó el porcentaje de arena de sílice de tipo F36 de acuerdo con adiciones diferentes del co-aditivo y, por tanto, el porcentaje total de todos los ingredientes suma un 100 %.

30

ES 2 672 653 T3

Los ingredientes que incluyen el tensioactivo/retardador son los siguientes:

- a) 35,0 % de Cemento Portland Común CEM I 52.5 R (Milke, Alemania);
- b) 31,8 % de arena de sílice de tipo F32 (Quarzwerke Frenchen, Alemania);
- c) 30,6 %- 30,8 % de arena de sílice de tipo F36 (Quarzwerke Frenchen, Alemania);
- 5 d) 2,0 % de copolímero de polvo redispersable DLP 2000 basado en acetato de vinilo-etileno (disponible en Dow Wolff Cellulosics, Alemania);
- e) 0,4 % de metilhidroxietil celulosa de tipo WALOCEL™ MTW 8000 PF 10 (Dow Wolff Cellulosics, Alemania); y
- f) Co-aditivo a= dioctilsulfosuccinato (tensioactivo, Aldrich) (formulaciones de la invención) y las concentraciones indicadas en la Tabla 4.
- 10 Co-aditivo b= sal de sodio-ácido tartárico (retardador, Aldrich) (formulaciones comparativas) a las concentraciones indicadas en la Tabla 4, o Co-aditivo c= sal de tri-sodio-ácido tartárico (retardador, Aldrich) (formulaciones comparativas) a las concentraciones indicadas en la Tabla 4.

15 Como se muestra en la Tabla 4, los retardadores comparativos tienen como resultado un tiempo de fijación muy prolongado. El tensioactivo de sulfoalquiléster logra un tiempo de apertura más prolongado y un tiempo de fijación casi igual o incluso más reducido, en comparación con las composiciones comparativas. Al mismo tiempo, las resistencias de adhesión del adhesivo de fijación hidráulica de la invención N.º 8 son más elevadas que las formulaciones comparativas y normalizadas en todas las condiciones.

Tabla 4: Efecto de los retardadores/tensioactivo sobre el Tiempo de Apertura y otras propiedades

Formulación N.º	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Comentarios	Norma	Inven*	Inven	Inven	Comp*	Comp	Inven	Inven	Comp	Comp	Comp	Comp
Co-aditivo a de Dosificación [%]	0	0,025	0,0125	0,05	0	0	0,10	0,20	0	0	0	0
Co-aditivo b de Dosificación [%]	0	0	0	0	0,05	0	0	0	0,10	0,20	0	0
Co-aditivo c de Dosificación [%]	0	0	0	0	0	0,05	0	0	0	0	0,10	0,20
Relación agua-sólido	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
Tiempo de fijación inicial [min]	821	758	798	698	969	1089	637	739	1641	1576	1707	3116
Tiempo de fijación final [min]	901	817	870	786	1051	1159	720	820	1669	1999	1842	3143
Tiempo de fijación total [min]	80	59	72	88	82	70	83	81	28	423	135	27
Resistencias de adhesión EN1348	[N/mm ²]											
Almacenamiento según aclimatación de la norma [N/mm ²]	1,00	0,80	0,89	0,66	0,76	0,73	0,84	1,41	**no determ	no determ	no determ	no determ
Inmersión en agua [N/mm ²]	1,45	1,62	1,73	1,29	1,40	1,36	1,52	1,93	no determ	no determ	no determ	no determ
Acondicionamiento térmico [N/mm ²]	0,22	0,00	0,00	0,00	0,29	0,34	0,15	1,45	no determ	no determ	no determ	no determ

ES 2 672 653 T3

Tiempo de apertura EN 1346	[N/mm ²]											
Adhesión tras 20 min [N/mm ²]	0,91	0,91	0,91	0,55	0,56	1,00	1,34	1,41	no deter m	no deter m	no deter m	no deter m
Adhesión tras 30 min [N/mm ²]	0,68	0,70	0,56	0,24	0,17	0,43	0,46	1,41	no deter m	no deter m	no deter m	no deter m

*Inven: Formulación de la Invención

Comp**: Formulación Comparativa

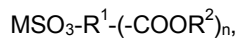
**no determ: No determinado

REIVINDICACIONES

1.- Un adhesivo de fijación hidráulica que comprende los siguientes ingredientes:

- a) un aglutinante hidráulico,
- b) una o más sustancias de relleno,
- 5 c) uno o más agentes de retención de agua, y
- d) uno o más tensioactivos de sulfoalquiléster,
- e) una dispersión polimérica y/o polvo polimérico re-dispersable,

en el que dicho tensioactivo de sulfoalquiléster tiene la fórmula siguiente:



10 en la que M está seleccionado entre el grupo que consiste en hidrógeno, metales alcalinos, metales alcalino térreos y amonio;

R1 es un alquileo C1-C10 saturado o insaturado, lineal o ramificado, que puede estar sustituido por uno o más de grupos hidroxilo, halógeno, nitro o ciano;

R² puede ser idéntico o diferente de R¹, y está representado por un radical alquilo C₁-C₂₂ lineal o ramificado; y

15 n es un número entero de 1 a 10, y

en el que dicho adhesivo de fijación hidráulica comprende

un 0,1-3 % en peso de dicho agente de retención de agua, basado en el su peso seco total.

2.- El adhesivo de fijación hidráulica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tensioactivo de sulfoalquiléster es un sulfonato de dialquiléster.

20 3.- El adhesivo de fijación hidráulica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tensioactivo de sulfoalquiléster es 1,4-bis(2-etilhexoxi)-1,4-dioxobutan-2-sulfonato de sodio.

4.- El adhesivo de fijación hidráulica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente de retención de agua es éter de celulosa, éter de almidón o una combinación de ambos.

25 5.- El adhesivo de fijación hidráulica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el adhesivo de fijación hidráulica basado en su peso seco comprende de un 0,15 a un 1,5 % en peso de dicho agente de retención de agua, y de un 0,02 a un 0,4 % en peso del tensioactivo de sulfoalquiléster.

6.- El adhesivo de fijación hidráulica de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el adhesivo de fijación hidráulica basado en su peso seco

- a) de un 20 a un 45 % en peso del aglutinante hidráulico,
- 30 b) de un 50 a un 70 % en peso del material de relleno,
- c) de un 0,2 a un 1 % en peso del agente de retención de agua,
- d) de un 0,5 a un 5 % en peso del polvo polimérico re-dispersable o dispersión polimérica, en forma de sólidos, y
- e) de un 0,06 a un 0,3 % en peso del tensioactivo de sulfoalquiléster.

7.- Un proceso para producir dicho adhesivo de fijación hidráulica de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende

- 35 a) clasificar los ingredientes en ingredientes secos e ingredientes líquidos,
- b) formular el tensioactivo de sulfoalquiléster para dar lugar a una disolución y aplicar dicha disolución sobre el agente de retención de agua para formar gránulos,
- c) mezclar los gránulos de agente de retención de agua con otros ingredientes secos, y
- d) añadir los componentes líquidos directamente antes de mezclar con agua.

40