

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 702**

51 Int. Cl.:

C04B 28/04 (2006.01)

C08B 11/08 (2006.01)

C04B 111/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2016 PCT/US2016/039956**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017 WO17004119**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2016 E 16739332 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 3317232**

54 Título: **Composiciones cementosas adhesivas de baldosas y éteres de celulosa reticulados para morteros con mejor resistencia del gel**

30 Prioridad:

30.06.2015 US 201562186620 P

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

10.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HILD, ALEXANDRA;
NEUBAUER, JOERG y
BRECKWOLDT, JOERN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 765 702 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

Composiciones cementosas adhesivas de baldosas y éteres de celulosa reticulados para morteros con mejor resistencia del gel

5 La presente invención se refiere a composiciones de mezclas secas que comprenden cemento y éteres de celulosa que contienen grupos poliéter y que tienen mejor resistencia del gel, para uso en la fabricación de adhesivos cementosos de baldosas, así como a métodos para usar las composiciones.

10 Se emplean éteres de celulosa en morteros en diversas aplicaciones de construcción para impartir propiedades de retención de agua que limiten pérdida de agua del mortero para absorber sustratos así como mejorar la reología del mortero. Adicionalmente, los éteres de celulosa permiten una velocidad estable de fraguado y una alta resistencia mecánica final. Sin embargo, los éteres de celulosa tienen inconvenientes porque los éteres de celulosa muy viscosos, como los que tienen un nivel de viscosidad de 40.000-70.000 mPa.s (en solución acuosa del 2%, a 2,55 s⁻¹ y 20°C) son difíciles de acceso debido a la dificultad de abastecimiento y procesamiento de materias primas (pasta). Por lo tanto, con éteres de celulosa disponibles más fácilmente, la velocidad de adición o dosificación de éteres de celulosa es alta (0,22-0,45% en peso, referida a sólidos totales) para originar una retención suficiente de agua para conservar una vida útil. Por otro lado, dicha adición alta de éteres de celulosa en todas las formulaciones origina costes de formulación muy altos.

20 La publicación de patente de Estados Unidos 2004/0127700A1, de Schlesiger et al., describe éteres de celulosa reticulados que tienen reología similar a la de un gel, así como métodos para fabricar éteres de celulosa y entrecruzarlos después. Las composiciones de éteres de celulosa de Schlesiger se comportan de manera viscoelástica en solución acuosa. Sin embargo, dichas composiciones no proporcionan adhesivos cementosos de baldosas y no describen los éteres de celulosa reticulados de la presente invención.

La presente invención pretende resolver los problemas de proporcionar composiciones de adhesivos cementosos de baldosas con éteres de celulosa que forman morteros sin excesiva adherencia o pegajosidad, incluso aunque se use una dosificación baja del éter de celulosa.

25 El documento EP 0 115 955 A2 describe morteros cerámicos de baldosas que incorporan por lo menos una hidroxipropilhidroxietilcelulosa que tiene niveles de sustitución especificados, como adyuvante de retención de agua o espesante.

El documento US 2014/182486 A1 describe un aditivo para mortero de recubrimiento fino, que es una mezcla de éter de celulosa que tiene hidroxialquilalquilcelulosa entrecruzada con un compuesto aldehído.

30 El documento US 2015/075792 A1 describe un método de retrasar la transformación viscosa de un fluido de tratamiento de pozos en un pozo o en una formación subterránea penetrada por un pozo introduciendo en el pozo un agente hidratable de transformación de partículas que tienen una retención mínima del 40% en un tamiz de malla 60 y una retención mínima del 1% en un tamiz de malla 20. El agente polimérico hidratable de transformación viscosa puede ser celulosa y/o derivados de celulosa.

35 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La invención se define por las reivindicaciones 1-7

40 Según la presente invención, las composiciones de mezclas secas para uso para la fabricación de adhesivos o morteros de baldosas comprenden 20 a 35% en peso o, preferiblemente, 20 a 30% en peso de cemento portland ordinario 64,7 a 79,9% en peso o, preferiblemente 69,85 a 74,9% en peso de arena o una carga inorgánica como, por ejemplo carbonato cálcico molido que tiene un tamaño medio de partículas (determinado por una máquina de tamización LAVIB, Siebtechnik, Muelheim, Alemania) de 100%<0,8 mm o, preferiblemente, 100%<0,5 mm, y uno o más éteres de celulosa reticulados que contienen grupos poliéter en el agente de reticulación en la cantidad de 0,12 a 0,6% en peso, como 0,15 a 0,6% en peso o, preferiblemente 0,12 a 0,45% en peso o, más preferiblemente, 0,12 a 0,45% en peso o, más preferiblemente de 0,12 a 0,29 % en peso o menos, siendo todos los porcentajes en epso porcentajes en peso de sólidos totales.

45 Por lo menos uno del uno o más éteres de celulosa reticulados es un éter mixto de celulosa que contiene grupos hidroxialquilo y grupos alquil éter, como los que se eligen de alquilhidroxietilcelulosas, por ejemplo, hidroxialquilmetilcelulosas y, preferiblemente, se elige de hidroxietilmetilcelulosa (HEMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), metilhidroxietilhidroxipropilcelulosa (MHEHPC) y etilhidroxietilcelulosa (EHEC).

50 El grupo poliéter en los éteres de celulosa reticulados es un polioxialquileno que tiene 2 a 100 o, preferiblemente, 2 a 20 o, más preferiblemente, 3 a 15 grupos oxialquileno.

El grupo poliéter en los éteres de celulosa reticulados es un polioxialquileno elegido de un polioxietileno, un polioxipropileno y combinaciones de estos.

El éter de celulosa reticulado es una hidroxietilmetilcelulosa que contiene grupos polioxipropileno.

- 5 En otro aspecto de la presente invención, ésta proporciona métodos de usar las composiciones de mezclas secas antes definidas, que comprenden combinar la composición de mezcla seca con agua o con un líquido acuoso para preparar un mortero, aplicar el mortero a la cara no terminada o cara posterior de una o más baldosas, colocar el mortero que contiene la cara posterior de la una o más baldosas sobre un sustrato, como un suelo o una pared, y dejar que fragüe el mortero.
- Salvo que se indique lo contrario, todas las unidades de temperatura y presión son temperatura ambiente y presión estándar (STP).
- Todas las expresiones que comprenden paréntesis denotan una o las dos de la materia incluida en el paréntesis y su ausencia. Por ejemplo, el término “(met)acrilato” incluye, en la alternativa, acrilato y metacrilato.
- 10 Todos intervalos citados son inclusivos y combinables. Por ejemplo, una descripción de 50 a 120°C o, preferiblemente, de 60 a 100°C incluye todas las de 50 a 120°C, de 50 a 60°C, de 60 a 120°C, de 100 a 120°C, de 50 a 100°C o, preferiblemente, de 60 a 100°C.
- En la presente memoria, el término “acuoso” significa que el medio o fase continua es agua y 0 a 10% en peso de agua-o compuesto(s) miscible(s), referido al peso del medio. Preferiblemente, “acuoso” significa agua.
- 15 En la presente memoria, el término “referido a sólidos totales” se refiere a las cantidades en peso de cualquier ingrediente dado en comparación con la cantidad total en peso de todos los ingredientes no volátiles presentes en la composición acuosa, incluidos polímeros sintéticos, éteres de celulosa, ácidos, antiespumantes, cemento hidráulico, cargas, otros materiales inorgánicos y otros aditivos no volátiles. El agua y disolventes volátiles no se consideran sólidos.
- 20 En la presente memoria, el término “DIN EN” se refiere a una versión en lengua inglesa de una especificación alemana de materiales publicada por Beuth Verlag GmbH, Berlín, Alemania y, en la presente memoria, el término “DIN” se refiere a la versión en lengua alemana de la misma especificación de materiales.
- En la presente memoria, el término “mezcla seca” significa un polvo de almacenamiento estable que contiene cemento, éter de celulosa, cualquier aditivo polimérico y cualesquiera cargas y aditivos seos. En una mezcla seca no hay agua; por lo tanto, es de almacenamiento estable.
- 25 En la presente memoria, el término “DS” es el número medio de grupos OH sustituidos por alquilos por unidad de anhidroglucosa en un éter de celulosa, determinado por el método Ziesel. El término “método Ziesel” se refiere al procedimiento Ziesel Cleavage para la determinación de MS y DS [véase G. Bartelmus y R. Ketterer, *Fresenius Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, volumen 286 (1977), Springer, Berlín, Alemania, páginas 161 a 190].
- 30 En la presente memoria, el término “éter de celulosa reticulado de viscosidad media o baja” significa un éter de celulosa que, sin estar reticulado, tiene una viscosidad de 10.000 a 40.000 mPa.s, medida en una solución acuosa del 2% en peso usando un reómetro Haake Rotovisko™ RV 100 (Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Alemania) a 20°C y a una velocidad de cizallamiento de 2,55 s⁻¹.
- En la presente memoria, el término “éter de celulosa reticulado de viscosidad alta” significa un éter de celulosa que, sin estar reticulado, tiene una viscosidad mayor que 40.000 mPa.s, medida en una solución acuosa del 2% en peso usando un reómetro Haake Rotovisko™ RV 100 (Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Alemania) a 20°C y a una velocidad de cizallamiento de 2,55 s⁻¹.
- 35 En la presente memoria, el término “MS” significa el número medio de moles de reactivo de eterificación que están unidos como éter, por mol de unidad de anhidroglucosa, como sustituyentes hidroxialquilo en un éter de celulosa, determinado por el método Ziesel. El término “método Ziesel” se refiere al procedimiento Ziesel Cleavage para la determinación del MS y DS. Véase G. Bartelmus y R. Ketterer, *Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, volumen 286 (1977), Springer, Berlín, Alemania, páginas 161 a 190.
- En la presente memoria, el término “fraguado” se refiere al curado de un mortero que se produce bajo condiciones ambientales en presencia de agua y continúa cuando se seca el mortero.
- 45 En la presente memoria, el término “% en peso de sólidos totales” significa el peso de una composición dada, referido al peso total de ingredientes no volátiles presentes en la composición, determinado por su volatilidad a temperatura y presión ambientales. Los volátiles incluyen agua, disolventes que se evaporan bajo condiciones de temperatura y presión ambientales, como metil etil cetona, y gases, como amoníaco.
- 50 Sorprendentemente se ha encontrado que el uso de éteres de celulosa reticulados que contienen grupos poliéter en el agente de reticulación, preferiblemente éteres de celulosa que contienen grupos alquil éter e hidroxialquilo, mejora significativamente el comportamiento de composiciones cementosas adhesivas de baldosas en cuanto a mayor fuerza de adherencia. Además, la presente invención permite reducir la dosificación de éteres de celulosa más del 20% sin comprometer el comportamiento y aplicación del producto por el uso de los éteres reticulados de la presente invención que tienen mejores características de resistencia del gel, como, a una concentración dada, un grado mayor de

espesamiento o viscosidad en estado elástico con respecto al mismo éter de celulosa medido en estado viscoso. Los éteres de celulosa reticulados de la presente invención se pueden usar a dosis de adición más bajas para fabricar un adhesivo cementoso económico de baldosas.

5 Éteres de celulosas adecuados para uso en los métodos para fabricar los éteres de celulosa reticulados de la presente invención que contienen grupos poliéter pueden incluir, por ejemplo, una hidroxialquilcelulosa o una alquilcelulosa o una mezcla de dichos éteres de celulosa. Ejemplos de compuestos éteres de celulosa adecuados para uso en la presente invención incluyen, por ejemplo, metilcelulosa (MC), etilcelulosa, propilcelulosa, butilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa (HEMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), hidroxietilcelulosa (HEC), etilhidroxietilcelulosa (EHC), metiletilhidroxietilcelulosa (MEHEC), etilhidroxietilcelulosa modificadas hidrofóticamente (HMEHEC), hidroxietilcelulosas modificadas hidrofóticamente (HMHEC), sulfoetilmetilhidroxietilcelulosas (SEMHEC), sulfoetilmetilhidroxipropilcelulosas (SEMHPHC) y sulfoetilhidroxietilcelulosas (SEHEC). Preferiblemente, los éteres de celulosa se mezclan con éteres de celulosa que contienen grupos hidroxialquilo y grupos alquil éter, como alquilhidroxietilcelulosas, como hidroxialquilmetilcelulosas, por ejemplo, hidroxietilmetilcelulosa (HEMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), metilhidroxietilhidroxipropilcelulosa (MEHEPC) y etilhidroxietilcelulosa (EHEC).

15 En los éteres de celulosa de la presente invención, la sustitución por alquilo se describe en la química de los éteres de celulosa con el término "DS". "DS" significa el número medio de grupos OH sustituidos por unidad de anhidroglucosa. La sustitución por metilo se puede expresar, por ejemplo, como DS (metilo) o DS (Me). La sustitución por hidroxialquilo se puede expresar por el término "MS". "MS" es el número medio de moles de reactivo de eterificación unidos como éter por mol de unidad de anhidroglucosa. La eterificación con el reactivo de eterificación se expresa, por ejemplo como MS (hidroxietilo) o MS (HE). La eterificación con óxido de propileno como reactivo de eterificación se expresa como MS (hidroxipropilo) o MS (HP). Los grupos laterales se determinan usando el método Zeiser [referencia G. Dartemus y R. Ketterer, Fresenius Zeitschrift fuer Analytische Chemie, volumen 286 (1977), páginas.161-190].

20 Una HEC entrecruzada tiene preferiblemente un grado de sustitución [MS (HE)] de 1,5 a 4,5 o, más preferiblemente un grado de sustitución [MS (HE)] de 2,0 a 3,0.

25 Preferiblemente, para el reticulación se usan éteres mixtos de metilcelulosa. En el caso de HEMC; los valores preferidos de DS (M) varían de 1,2 a 2,1 o, más preferiblemente, de 1,3 a 1,7 o, aún más preferiblemente, de 1,35 a 1,65, y los valores preferidos de MS (HE) varían de 0,05 a 0,75 o, más preferiblemente, de 0,15 a 0,45 o, aún más preferiblemente, de 0,20 a 0,40. En el caso de HPMC, los valores de DS (M) varían preferiblemente de 1,2 a 2,1 o, más preferiblemente, de 1,3 a 2,0 y los valores de MS (HP) varían de 0,1 a 1,5 o, más preferiblemente, de 0,15 a 1,2.

30 Los agentes de reticulación adecuados para uso en la presente invención pueden incluir compuestos que tienen uno y dos o más grupos polioxialquilenos o polialquilenoglicol, preferiblemente dos grupos de reticulación, como grupos halógeno, grupos glicídilo o epoxi, o grupos etilénicamente insaturados, por ejemplo, grupos vinilo, que forman enlaces éter con el éter de celulosa en el éter de celulosa de reticulación.

35 Se pueden elegir compuestos bifuncionales adecuados de, por ejemplo, 1,2-dicloro(poli)alcoxi éteres, dicloropolioxietileno, diglicidil polialcoxi éteres, diglicidilfosfonato, divinilalquilenos que contienen un grupo sulfona. También se pueden usar compuestos que llevan dos grupos funcionales diferentes. Ejemplos de estos compuestos son diglicidilpolioxipropileno y metacrilato de glicidil(poli)oxialquilo.

40 La cantidad de agente de reticulación usado puede variar de 0,0001 a 0,05 eq, en donde la unidad "eq" representa la relación molar de moles del respectivo agente de reticulación con respecto al número de moles de unidades de anhidroglucosa (AGU) del éter de celulosa. La cantidad preferida de agente de reticulación usado es 0,0005 a 0,01 eq o, más preferiblemente 0,001 a 0,005 eq.

45 Los métodos para entrecruzar éteres de celulosa para preparar los éteres de celulosa que contienen un grupo poliéter se pueden realizar entrecruzando los éteres de celulosa que contienen un grupo poliéter en un reactor en el que se fabrica el propio éter de celulosa y en presencia de sosa cáustica o un álcali. Por lo tanto, la reacción de reticulación se realiza generalmente en el proceso de fabricación del éter de celulosa.

50 Como el proceso de fabricación del éter de celulosa comprende la adición escalonada de reaccionantes para formar grupos alquilo o hidroxialquilo en la celulosa, preferiblemente al reticulación de los éteres de celulosa precede la adición de uno o más haluros de alquilo, por ejemplo, cloruro de metilo, en presencia de un álcali para formar éteres alquílicos de la celulosa.

Cualquier etapa en la adición escalonada para formar grupos alquilo, hidroxialquilo o éter en la celulosa, tanto si se produce antes como después del reticulación de los éteres de celulosa, puede tener lugar a cualquier temperatura de 40 a 90°C, preferiblemente a 70°C o menos o, más preferiblemente a 65°C o menos.

55 Además, como los éteres de celulosa no se degradan ni descomponen en el procesamiento, la reacción de reticulación se realiza en una atmósfera inerte y a una temperatura desde la temperatura ambiente hasta 90°C o menos o, preferiblemente, a una temperatura tan baja como sea practicable. Por ejemplo, el proceso se realiza a una temperatura de 60 a 90°C o, preferiblemente a 70°C o más.

Después de haberse fabricado los éteres de celulosa que contienen un grupo poliéter, se granulan y secan. Si fuera necesario, la granulación puede seguir a la deshidratación o filtración para eliminar el exceso de agua.

Las composiciones de mezclas secas adhesivas de baldosas se forman mezclando todos los materiales de la presente invención en forma seca.

5 Las composiciones cementosas adhesivas de baldosas se pueden comercializar en forma de polvo mezclado seco.

Las composiciones de la presente invención pueden incluir cargas inorgánicas. Las cargas inorgánicas predominantes pueden ser arena, sílice o carbonato cálcico, obtenido usualmente de piedra caliza.

10 Las composiciones de mezclas secas de la presente invención pueden incluir además un aglutinante de un polímero en emulsión formado por un método de polimerización acuosa en emulsión en forma sólida como polvo del polímero dispersable en agua. Los polímeros en emulsión acuosa se pueden seleccionar de diversas clases de composicionales como, por ejemplo, polímeros de acetato de vinilo, copolímeros de acrílicos-de acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, polímeros acrílicos, copolímeros de estireno-butadieno y mezclas de los mismos.

15 En las composiciones de mezclas secas de la presente invención se pueden incluir otros ingredientes, como aceleradores (como formiato cálcico), agentes espesantes orgánicos o inorgánicos y/o agentes secundarios de retención de agua, agentes contra el pandeo, agentes humectantes, antiespumantes, dispersantes, repelentes del agua, biopolímeros o fibras. Todos estos ingredientes son conocidos en la técnica y se pueden adquirir de suministradores comerciales.

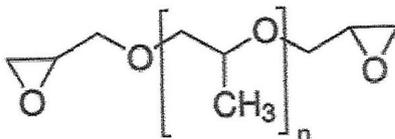
20 Una composición de mezcla seca de adhesivos adecuada según la presente invención puede comprender además 0,010 a 0,050% en peso de sólidos totales de un éter de almidón y por lo menos 0,1% en peso de sólidos totales del éter de celulosa reticulado que contiene grupos poliéter.

Las composiciones de la presente invención encuentran uso como adhesivos cementosos de baldosas para suelos y paredes.

Ejemplos

Se usaron los siguientes materiales:

25 Epilox™ M985, agente de reticulación del tipo de poli(propilenglicol) diglicidil éter (Leuna-Harze GmbH, Leuna, Alemania). Este compuesto es un poli(propilenglicol) diglicidil éter lineal, fabricado a partir de polipropilenglicol (PPG) que tiene un peso molecular de aproximadamente 400 Da y que tiene la siguiente fórmula



en donde n es 5,7-6,7.

30 Ejemplo de síntesis 1A

Se añadió a un autoclave de 5 litros borra de celulosa molida (1,5 mol). Después de purgar tres veces el autoclave con gas nitrógeno, se calentó el reactor a 40°C. Se inyectó después en el autoclave éter dimetilico (DME; 4,7 mol/mol de AGU) y cloruro de metilo (MeCl 1; 3,2 mol/mol de AGU). Se añadió en 3 porciones durante 2 minutos a una temperatura de 40°C sosa cáustica (NaOH, solución acuosa de 50% en peso de fuerza, 1,9 mol NaOH/mol AGU). Se mantuvo la mezcla de reacción a 40°C durante 30 minutos. Se añadió después óxido de etileno (0,45 mol/mol de AGU) y se mantuvo la mezcla de reacción a 40°C durante 10 minutos.

35 Se calentó la masa a 80°C en 45 minutos. Se inyectó rápidamente a la masa a 80°C cloruro de metilo MeCl 2 (1,3 moles/mol de AGU). Después, se añadió NaOH (0,67 moles/mol de AGU) en 7 porciones durante 30 minutos, seguido de un tiempo de combustión espontánea a 80°C de 70 minutos. Por lo tanto, una adición extra de cloruro de metilo siguió a la reacción de reticulación. Después de esto, el producto se deshidrató y lavó en agua caliente (96°C), se neutralizó con ácido fórmico, se granuló, se secó y se molió-

40 Ejemplo de síntesis 2.

Se repitió el ejemplo de síntesis 1 excepto a escala mayor, en el que se añadió borra de celulosa molida (400 moles) a un autoclave de 1.000 litros.

45

Ejemplo de síntesis 3

Se repitió el ejemplo de síntesis 1 excepto que, después de añadir óxido de etileno y calentar a 40°C durante 10 minutos, se disolvió en 20 ml de etanol en agente de reticulación (Epilox™ M985; 0,0025 moles de agente de reticulación/mol de AGU) y se añadió al éter de celulosa (HEMC) en seis incrementos a intervalos de 30 segundos. Después se calentó la masa a 80°C durante 45 minutos, se añadió CIME y se completó la síntesis.

Usando como agente de reticulación este poli(propilenglicol) diglicidil éter, no se necesitó para entrecruzar el éter de celulosa ningún tiempo adicional de reacción más que el tiempo de dosificación.

Ejemplo de síntesis 4

Se repitió el ejemplo de síntesis 3 excepto que se añadió 0,003 moles del agente de reticulación por mol de AGU.

Ejemplo de síntesis 5

Se repitió el ejemplo de síntesis 4 excepto a escala mayor, en el que se añadió borra de celulosa molida (400 moles) al autoclave de 1.000 litros.

Los éteres de celulosa se ensayaron y caracterizaron como de detalla más adelante en forma de soluciones acuosas y, también, en morteros adhesivos de baldosas que tenían las composiciones indicadas.

Resistencia del gel

Se realizó un ensayo de oscilación reológica con los éteres de celulosa indicados en forma de solución acuosa de 1% en peso de manera similar a la descrita en la publicación de patente de Estados Unidos número 2004/0127700A1, páginas 2 y 3, párrafos [0035]-[0044] y página 6, párrafos [0095] a [0105]. Se realizó el ensayo con cada solución indicada de éter de celulosa a 20°C usando un espectrómetro dinámico universal TM UDS 200 (Physica Messtechnik GmbH, Stuttgart, DE). Se disolvió en agua el éter de celulosa indicado, o el éter de celulosa reticulado, en una cantidad de 1,0 parte en peso del éter de celulosa, referida a peso seco, y 99,0 partes en peso de agua. Para preparar la solución acuosa, se dispersó el éter de celulosa en 1 minuto en el agua a temperatura ambiente, agitando para evitar la formación de grumos. Se agitó después la mezcla a 1.000 rpm durante 10 minutos. Después de 24 horas, se almacenó la solución en un recipiente esférico de vidrio, sellado herméticamente con una tapa, y se giró lentamente alrededor de su eje longitudinal (horizontal) durante todas las 24 horas.

En el ensayo, se usó un cono/placa de 50 mm de diámetro, cono con un ángulo de 1° y un aplanamiento del pico del cono de 0,05 mm y se varió su frecuencia angular (ω) en radianes en el intervalo de 0,1 a 100 con una deformación de 0,5%. Se midió el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') en pascuales, en función de la frecuencia angular (ω). Se considera gel si G' del material medido es mayor que G'' . Una gráfica del módulo (en pascuales) en función de la frecuencia angular (en radianes/segundo) revela dos líneas que ascienden hacia la derecha, una para cada G' y G'' . A una frecuencia angular menor, el módulo de pérdida (G'') será mayor que el módulo de almacenamiento (G'). Se define como punto de cruce la frecuencia angular (ω) en la intersección de las líneas G' y G'' , cuando G' y G'' son idénticos. A frecuencias angulares menores que este punto de cruce, los materiales no muestran características de gel por encima del punto de cruce. A frecuencias angulares mayores que este punto de cruce, los materiales no muestran características de gel. Cuanto más prematuro sea el punto de cruce, mayor será la resistencia del gel del éter de celulosa.

En la siguiente tabla 1 se muestran las características de los diversos materiales de éteres de celulosa ensayados en los ejemplos.

Tabla 1: Características de éteres de celulosa reticulados

	Ejemplo					
	1* (HEMC)	1A* (HEMC)	2* (HEMC)	3	4	5
Agente de reticulación (mol/mol de AGU)	w/o	w/o	w/o	0,0025	0,003	0,003
DS-M	1,60	1,52	1,64	1,53	1,55	1,67
MS-HE	0,28	0,25	0,3	0,24	0,21	0,27
Viscosidad ¹ (mPa·s, 1%)	9.460	5.212	9.800	14.150	12.990	12.800
Punto de cruce (ω)	---	18,9	6,0	1,3	4,8	2,7

(*) Denota ejemplo comparativo

Viscosímetro, cizallamiento y T (a 1% en peso en agua; reómetro Haake Rotovisko RV 100; velocidad de cizallamiento 2,55 s⁻¹, 20°C)

Como se muestra en la tabla 1 anterior, los ejemplos 3, 4 y 5 exhiben un punto de cruce a una frecuencia angular

sustancialmente menor que los ejemplos comparativos 1A y 2 en un porcentaje de 20% a más de 90%. Por consiguiente, los datos muestran claramente mayor resistencia del gel del éter de celulosa reticulado usado en la composición mezclada seca de la presente invención.

5 Sorprendentemente, la resistencia del gel de los éteres de celulosa de la presente invención se produce incluso con el grado muy bajo de reticulación.

10 Se ensayaron formulaciones cementosas adhesivas de baldosas para un adhesivo económico de baldosas. Los adhesivos de la serie A comprendían 30% en peso de cemento portland ordinario (OPC, CEM I 42,5), 70% en peso de arena de sílice (tipo F34 Quarzweke Frechen, Frechen, 99% de PSD < 0,355 mm, medido por una máquina de tamización EML 200 digital plus, Haver & Boecker, Oelde, Alemania).y el éter de celulosa reticulado indicado, o el éter de celulosa comparativo indicado, en las cantidades indicadas, siendo todas las cantidades porcentajes en peso de sólidos totales. Véanse más adelante las tablas 3 y 4 Los adhesivos de baldosas de la serie B comprendían 30% en peso de cemento portland ordinario (OPC, CEM I 42,5), 70% en peso de arena de sílice (tipo F34, Quarzwerke Frechen, Frechen, DE, PSD 100% < 0,500 mm medido mediante la máquina de tamización EML 200 digital plus, Haver & Boecker, Oelde, DE) y el éter de celulosa indicado, o el éter de celulosa comparativo, en las cantidades indicadas, siendo todas las cantidades porcentajes en peso de sólidos totales. Véase más adelante la tabla 2.

15 Se combinaron todos los materiales adhesivos de baldosas en forma de mezcla seca a la que se añadió agua para preparar un mortero de la siguiente manera. Se cargó agua en una mezcladora de laboratorio Toni Technik (Toni Technik, Berlín, DE) y se añadió en 15 segundos 1 kg de mezcla seca agitando a la velocidad 1 (velocidad menor). Después de haberse completado la adición de la mezcla seca, se continuó mezclando durante otros 30 segundos. Después de esperar 1 minuto, tiempo durante el que el mortero se retiró de la paleta mezcladora, se mezcló de nuevo el mortero durante 1 minuto a la velocidad 1. Después de esto, se dejó madurar el mortero durante cinco minutos. Después de este período, se mezcló finalmente el mortero durante 15 segundos a la velocidad 2 (velocidad de mezclado alta).

Métodos de ensayo

25 Se ensayaron adhesivos cementosos de baldosas de la manera siguiente:

30 Fuerza de adherencia: Se determinó la fuerza de adherencia de composiciones CBTA de acuerdo con la norma europea EN 1348 (DIN EN 1348, Beuth Verlag GmbH, Berlín, DE, 2007). En estos ensayos, se determinó la fuerza adhesiva de tracción después de almacenar las baldosas adheridas bajo las siguientes condiciones: Almacenamiento normal (7 días): se almacenaron durante 7 días las baldosas adheridas bajo las condiciones climáticas estándar (23°C y 50% de humedad relativa) y almacenamiento normal (28 días): se almacenaron durante 28 días las baldosas adheridas bajo condiciones climáticas estándar (23°C y 50% de humedad relativa).

Ensayo de agitación para determinar la demanda de agua:

35 Este ensayo determina la consistencia del mortero y la relación óptima de agua a sólidos. En un recipiente de 150 ml se mezclan 100 g de una mezcla seca para adhesivos de baldosas con una cantidad definida de agua. Se agita la mezcla durante 30 segundos con un agitador de madera (madera de frondosas; 250 x 13 x 5 mm) agitando hasta durante 60 segundos si la mezcla no resulta homogénea después de 30 segundos. Se observa la consistencia del adhesivo, su comportamiento espesante inicial (esto es, el tiempo en que comienza el espesamiento después del mezclado), estabilidad del cizallamiento y la resistencia a la agitación. Después, se retira del recipiente toda la muestra usando el agitador de madera y se determina su resistencia en la superficie y en posición vertical. Para determinar la resistencia en posición vertical se retira del recipiente la cantidad máxima de muestra del mortero que se pueda mantener sobre la cara estrecha del agitador y se observa a simple vista después de 30 segundos para evaluar la consistencia de la pasta de mortero. Para determinar la estabilidad de cizallamiento, se vuelve a colocar la muestra de mortero en el recipiente y se deja fraguar durante 5 minutos. Después, se agita la muestra de nuevo durante 1 minuto, tiempo durante el que se evalúan el comportamiento de espesamiento, estabilidad de cizallamiento y resistencia a la agitación. Después se evalúan por segunda vez la resistencia en posición vertical (estabilidad del cizallamiento después de agitar más) sobre el agitador de madera y la superficie del adhesivo. La resistencia en posición vertical y la estabilidad de cizallamiento de la pasta de mortero se evalúan a simple vista de la manera siguiente:

100%	resistencia máxima en posición vertical
50 97,5%	casí sin movimiento del adhesivo de baldosas
95%	movimiento continuo lento
92,5%	movimiento continuo más rápido
.90%	movimiento continuo más rápido, todavía buena adherencia, pero se sale
85%	es difícil recoger el adhesivo y se arranca bruscamente

<80% el adhesivo no puede ser recogido apropiadamente sobre el agitador de madera: el adhesivo tiene una consistencia fina/blanda

Un resultado aceptable es por lo menos 95%; un resultado preferido es por lo menos 97,5%.

Demanda de agua

5 Se usa el ensayo de agitación para evaluar una dosificación apropiada de agua para preparar una pasta de mortero con una mezcladora de laboratorio. La demanda de agua se expresa como la fracción del peso total del mortero que comprende agua. La cantidad de agua (dosificación) indicada para evaluar cada formulación de CBTA es la que origina 100% en la evaluación de la resistencia en posición vertical y 97,5% o más en la evaluación de estabilidad de cizallamiento en las pastas de mortero.

10 La siguiente tabla 2 resume los valores de la evaluación de adhesivos cementosos de baldosas formulados como serie B que contienen la cantidad de los éteres de celulosas reticulados indicados en comparación con éteres de celulosa que no están reticulados.

En la siguiente tabla 2, en el ejemplo comparativo 6* se usó el éter de celulosa del ejemplo comparativo 1* se usó el éter de celulosa del ejemplo comparativo 1* y en los ejemplos 7, 8 y 9 se usó el éter de celulosa del ejemplo 3.

15 Como se muestra en la siguiente tabla 2, a una dosis de adición de 0,3% en peso de sólidos totales, en las mismas composiciones de mortero con diversos éteres de celulosa, la demanda de agua de los éteres de celulosa reticulados del ejemplo 7 es mayor que la del mismo éter de celulosa del ejemplo comparativo 6 que no está reticulado. Este efecto lo origina la viscosidad mayor de los éteres de celulosa reticulados de la presente invención. La fuerza de adherencia en un caso, ejemplo 7 (después de 28 días), es del mismo nivel con la HEMC en el ejemplo comparativo 6. Sin embargo, los ejemplos 8 y 9 que contienen una dosificación significativamente menor de los éteres de celulosa reticulados muestran que la demanda de agua es tan baja como con la de la HEMC comparativa del ejemplo 6 en el mismo mortero. Sin embargo, los valores de la fuerza de adherencia en los ejemplos 8 y 9 son significativamente mayores que en el ejemplo comparativo 6. Aparentemente, una absorción menor del éter de celulosa reticulado a partículas de cemento en hidratación prematura (a unas pocas horas iniciales) a la siguiente carga menor de 0,29% en peso), con lo que se origina una hidratación del cemento más rápida y una fuerza de adherencia final mayor.

Tabla 2: Adhesivos cementosos de baldosas con éteres de celulosa reticulados

	Ejemplo			
	6* (0,3% en peso de HEMC)	7 (0,3% en peso)	8 (0,26% en peso)	9 (0,25% en peso)
Viscosidad ¹ (mPa.s)	9.460	14.150	14.150	14.150
Demanda de agua	0,21	0,225	0,215	0,21
Ensayo de agitación				
Resistencia en posición vertical (%)	100	100	100	100
Resistencia al cizallamiento (%)	97,5	97,5	97,5	97,5
Resistencia de adherencia (N/mm ²) EN 1348 7d, cn (23C/50%)	0,69	---	0,87	0,96
Resistencia de adherencia (N/mm ²) EN 1248, 28d; cn (23C, 50%)	0,72	0,72	0,83	0,85

(*) Denota ejemplo comparativo

(1) Solución acuosa del 1%; (reómetro Haake RV 100; velocidad de cizallamiento 2,55 s⁻¹, 20°C)

30 En una serie A distinta, se fabricaron adhesivos cementosos de baldosas con éteres de celulosa producidos a escala de laboratorio y los resultados se muestran en la siguiente tabla 3. En el ejemplo 10 se usó la HEMC del ejemplo comparativo 1 y en los ejemplos 10 y 11 se usó el éter de celulosa reticulado del ejemplo 4.

Tabla 3: Adhesivos cementosos de baldosas con éteres de celulosa reticulados

	Ejemplo		
	10* (0,3% en peso de HEMC)	11 (0,3% en peso)	12 (0,27% en peso)
Viscosidad ¹ (mPa.s)	9.460	12.990	12.990
Demanda de agua	0,21	0,23	0,225
Ensayo de agitación			
Resistencia en posición vertical (%)	100	100	100
Resistencia al cizallamiento (%)	97,5	97,5	97,5
Resistencia de adherencia (N/mm ²) EN 1348, 28 d; cn (23C, 50%)	0,72	0,75	0,8

(*) Denota ejemplo comparativo

(1) Solución acuosa del 1%; (reómetro Haake RV 100; velocidad de cizallamiento 2,55 s⁻¹, 20°C)

5

Como se muestra en la tabla 3 anterior, a la misma carga de éteres de celulosa reticulados en el ejemplo comparativo 10 y en el ejemplo 11, los éteres de celulosa reticulados proporcionan una fuerza de adherencia ligeramente mayor. Sin embargo, a dosificaciones menores de éter de celulosa los éteres de celulosa reticulados proporcionan fuerzas de adherencia sustancialmente mayores.

En otra serie distinta A, se fabricaron adhesivos cementosos de baldosas usando éter de celulosa que había sido producido a escala piloto y en la siguiente tabla 4 se muestran los resultados.

10

Tabla 4: Adhesivos cementosos de baldosas con éteres de celulosa reticulados

	Ejemplo	
	12* (0,2% en peso de la HEMC del ejemplo 2*)	13 (0,18% en peso de CL CE del ejemplo 5)
Viscosidad ¹ (mPa.s)	9800	12.800
Demanda de agua	0,21	0,21
Ensayo de agitación		
Resistencia en posición vertical (%)	100	100
Resistencia al cizallamiento (%)	97,5	97,5
Fuerza de adherencia (N/mm ²) EN 1348, 28 días, 23°C, 50% de H.R.	0,51	0,8

(*) Denota ejemplo comparativo

(1) Solución acuosa del 1%; (reómetro Haake RV 100; velocidad de cizallamiento 2,55 s⁻¹, 20°C)

15

Como muestra la tabla 4 anterior, el éter de celulosa reticulado del ejemplo 13 dio un adhesivo de baldosas que tenía una fuerza de adherencia sustancialmente mayor que el mismo adhesivo de baldosas con el mismo éter de celulosa no reticulado del ejemplo 12. Las propiedades restantes del adhesivo de baldosas fueron comparables.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de mezcla seca para uso en la fabricación de adhesivos cementosos de baldosas o morteros, que comprende 20 a 35% en peso de cemento portland ordinario, 64,7 a 79,9% en peso de arena o una carga inorgánica y uno o más éteres de celulosa reticulados que contienen grupos poliéter en el agente de reticulación en la cantidad de 0,12 a 0,6% en peso de sólidos totales.
2. La composición de mezcla seca según la reivindicación 1, en donde por lo menos uno del uno o más éteres de celulosa reticulados es un éter mixto de celulosa que contiene grupos hidroxialquilo y grupos alquil éter.
- 10 3. La composición de mezcla seca según la reivindicación 2, en donde el uno o más éteres de celulosa reticulados se eligen de hidroxietilmetilcelulosa (HEMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), metilhidroxietilhidroxipropilcelulosa (MHEHPC) y etilhidroxietilcelulosa (EHEC).
4. La composición de mezcla seca según la reivindicación 1, en donde el grupo poliéter en los éteres de celulosa reticulados es un polioxialquileno que tiene 2 a 100 grupos oxialquileno.
- 15 5. La composición de mezcla seca según la reivindicación 1, en donde el grupo poliéter en los éteres de celulosa reticulados es un polioxialquileno elegido de un polioxietileno, un polioxipropileno y combinaciones de estos.
6. La composición de mezcla seca según la reivindicación 1, en donde el éter de celulosa reticulado es una hidroxietilmetilcelulosa que contiene grupos polioxipropileno.
- 20 7. Un método de usar las composiciones de mezclas secas según la reivindicación 1, que comprende combinar la composición de mezcla seca con agua o un líquido acuoso para fabricar un mortero, aplicar el mortero a la cara no terminada o cara posterior de una o más baldosas, colocar sobre un sustrato el mortero que contiene la cara posterior de la una o más baldosas y dejar que fragüe el mortero.