(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 800 748**

(51) Int. CI.:

C08J 3/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2017 PCT/EP2017/058537**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **19.10.2017 WO17178422**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2017 E 17717372 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 3443029**

(54) Título: **Un procedimiento de modificación de partículas poliméricas de una dispersión polimérica acuosa, una dispersión polimérica acuosa que puede obtenerse mediante dicho procedimiento, un polvo polimérico redispersable, y una composición que comprende el polvo polimérico redispersable**

(30) Prioridad:

14.04.2016 EP 16165334

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.01.2021

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

ALBRECHT, GERHARD;
PUTZIEN, SOPHIE;
GAEDT, TORBEN;
DIETZSCH, MICHAEL;
GRASSL, HARALD;
LOESCHER, IRIS y
NICOLEAU, LUC

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

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

Un procedimiento de modificación de partículas poliméricas de una dispersión polimérica acuosa, una dispersión polimérica acuosa que puede obtenerse mediante dicho procedimiento, un polvo polimérico redispersable, y una composición que comprende el polvo polimérico redispersable

La presente invención se refiere a un procedimiento de modificación de partículas poliméricas de una dispersión polimérica acuosa, una dispersión polimérica acuosa que puede obtenerse mediante dicho procedimiento, un polvo polimérico redispersable, y una composición que comprende el polvo polimérico redispersable.

Los polvos redispersables se usan ampliamente en sistemas de impermeabilización a base de cemento, soleras, adhesivos para azulejos, etc., y proporcionan flexibilidad e hidrofobicidad en estos sistemas. Los polvos redispersables conocidos (por ejemplo, Elotex®, Vinnapas®, Acronal®) se obtienen mediante el secado por pulverización de dispersiones de látex en presencia de aditivos tales como coloides protectores, auxiliares de secado por pulverización o aditivos contra el apelmazamiento. Estos aditivos evitan la agregación irreversible de las partículas poliméricas y permiten una redispersión suficiente en el sistema de aplicación final. Sin embargo, también reducen la resistencia a la humedad del producto final y pueden provocar coloración o eflorescencia no deseadas. Además, frecuentemente conducen a una fluidificación y retardo indeseados del producto cementoso final. Por lo tanto, un polvo polimérico redispersable sin estas desventajas sería altamente deseable.

El documento WO 2014/011730 A1 (Dow) describe un polvo polimérico redispersable de múltiples capas que comprende un núcleo de resina epóxica y una cubierta polimérica alcalina soluble alrededor de la resina epóxica. Las partículas poliméricas se preparan mediante la copolimerización de una mezcla de monómeros en presencia de una dispersión de resina epóxica, adicionando una sal ácida fuerte o una sal ácida orgánica de un metal divalente antes de secar la dispersión.

El documento WO 2001/029106 A1 (BASF SE) se refiere a un procedimiento para producir una dispersión acuosa de partículas (partículas compuestas) que se preparan mediante la polimerización de una mezcla de monómeros en presencia de partículas finas de una materia sólida inorgánica tal como un sol de sílice.

A. Ethirajan, U. Ziener, K. Landfester, Chem. Mater. 2009, 21, 2218-2225, describe nanopartículas poliméricas sintetizadas a través del procedimiento de miniemulsión que se emplean como plantillas para la mineralización biomimética de hidroxiapatita en la fase acuosa. K. Schoeller, A. Ethirajan, A. Zeller, K. Landfester, Macromol. Chem. Phys. 2011, 212, 1165-1175, describe la formación de partículas híbridas a través de la mineralización bioinspirada de fosfato de calcio (CaP) en la superficie de diferentes nanopartículas poliméricas funcionalizadas en la superficie. En ambos casos, las partículas de látex modificadas están destinadas a ser usadas como cargas o como andamios para la nucleación y el crecimiento de nuevo material óseo.

Nature, Vol 517, 2015, 596-599 divulga dispersiones anómalas de partículas "de tipo erizo" que consisten en partículas de tamaño micrométrico que están recubiertas con puntas rígidas en nanoescala y exhiben estabilidad coloidal a largo plazo tanto en medios hidrófilos como hidrófobos. Las partículas se preparan mediante la corrugación superficial de microesferas de poliestireno carboxilado cargadas negativamente uniendo picos rígidos en nanoescala de óxido de zinc. Esto implica la absorción inicial de nanopartículas de zinc cargadas positivamente sobre las microesferas de poliestireno y el posterior crecimiento de nanocables de óxido de zinc. Se cree que las partículas podrían usarse para desarrollar adsorbedores, absorbedores, dispersores o catalizadores que necesitan funcionar tanto en medios orgánicos como acuosos.

El documento US 3,409,578 divulga la preparación de partículas poliméricas secas insolubles en agua formadoras de película (látex) que son redispersables en agua. El látex o el dispersante usado para dispersar el látex debe contener grupos carboxilato. Un ion de un metal pesado monovalente de endurecimiento de superficie, tal como el ion plata, cobre o mercurio, o un ion de un metal polivalente como el ion calcio o aluminio se añaden al látex para formar una capa protectora alrededor de las partículas poliméricas. Para redispersar las partículas en un medio acuoso, el ion metálico de endurecimiento de superficie debe eliminarse mediante la formación de una sal insoluble o mediante la formación de un complejo con el ion.

El documento WO 2014/011730 divulga polvos poliméricos redispersables de múltiples capas que comprenden un núcleo de resina epóxica y una capa externa de un polímero soluble alcalino. Tras la redispersión de las partículas, se añade un aditivo que se selecciona de un ion metálico divalente que tiene un pKa de ≥ 9,55 y su ácido fuerte o sal de ácido orgánico que tiene un pH en agua de ≤ 7,0.

El problema subyacente de la invención es proporcionar un polvo polimérico redispersable sin las desventajas mencionadas anteriormente. En particular, el polvo polimérico debería exhibir una capacidad de secado mejorada y estabilidad de almacenamiento sin decoloración no deseada. Además, el polvo polimérico debería proporcionar un bajo retardo y fluidificación. A ello se suma que, el polvo polimérico debería proporcionar resistencia mejorada a la humedad y capacidad de manipulación (especialmente pegajosidad) y no debería afectar las propiedades mecánicas del producto cementoso final.

Este problema se resuelve mediante un procedimiento de modificar modificación de poliméricas de una dispersión polimérica acuosa, que comprende las etapas de

a) proporcionar una dispersión polimérica acuosa que contiene partículas poliméricas cargadas positivamente o negativamente;

b) añadir al menos una primera sal soluble en agua de un metal multivalente seleccionado de magnesio, calcio, bario, aluminio, circonio, hierro o zinc, o una mezcla de dos o más sales de los mismos, en la que la primera sal esencialmente no contiene aniones como se define en la etapa c);

c) añadir al menos una segunda sal soluble en agua que comprende aniones seleccionados de aluminato, silicato, borato, sulfato, carbonato o una mezcla de dos o más sales de los mismos, en la que la segunda sal esencialmente no contiene cationes como se define en la etapa b); y

en la que la secuencia de dichas etapas está en el orden a), b), c) en el caso de partículas poliméricas cargadas negativamente, o a), c), b) en el caso de partículas poliméricas cargadas positivamente.

La primera sal está "esencialmente" libre de un anión como se define en la etapa c) y la segunda sal está "esencialmente" libre de cationes como se define en la etapa b). El término "esencialmente" como se usa en la presente memoria significa que la primera sal no comprende más del 5 % en peso, preferentemente no más del 1 % o 0,1 % en peso y en particular 0 % en peso, de un anión como se define en la etapa c) y que la segunda sal no comprende más del 5 % en peso, preferentemente no más del 1 % o 0,1 % en peso y en particular 0 % en peso, de un catión como se define en la etapa b), en base al peso de la primera o segunda sal, respectivamente.

Breve descripción de los dibujos:

La figura 1 muestra una sección transversal de la partícula polimérica de la invención.

El diámetro promedio de las partículas está generalmente en el intervalo de 10 a 2.000 nm (medido mediante dispersión de luz dinámica como se describe más adelante). Con mayor preferencia, las partículas poliméricas en la etapa a) tienen un tamaño de partícula de ≤ 2,0 µm, preferentemente ≤ 1,1 µm, con mayor preferencia ≤ 800 nm y en particular ≤ 400 nm, según se determina mediante dispersión de luz dinámica.

Un componente usado en el procedimiento de la invención es una dispersión polimérica acuosa cuyo polímero de dispersión tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de aproximadamente -50 °C a aproximadamente 50 °C.

La expresión "temperatura de transición vítrea" o "Tg" es, en el contexto de este documento, la temperatura del punto medio de acuerdo con ASTM D 3418-12 determinada mediante análisis térmico diferencial (DSC; velocidad de calentamiento: 20 K/min) [véase además la Enciclopedia de Ullmann de Química Industrial, página 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992 y Zosel en pintura y barniz, 82, páginas 125 a 134, 1976].

De acuerdo con Fox (T. G. Fox, Bull. At the. Phys. Soc. 1956 [Ser. II]1, página 123 y de acuerdo con la Enciclopedia de Ullmann de Química Industrial, Vol. 19, página 18, 4. Edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) la temperatura de transición vítrea de, como máximo, copolímeros débilmente reticulados, se puede estimar a una buena aproximación mediante la siguiente ecuación

$$1 / Tg = x1/Tg1 + x2/Tg2 + ... xn/Tgn,$$

donde x1, x2, ... xn son las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ... n y Tg1, Tg2, ... Tgn son las temperaturas de transición vítrea en grados Kelvin de los homopolímeros de los monómeros 1, 2, ... n. Las temperaturas de transición vítrea de estos homopolímeros de la mayoría de los monómeros etilénicamente insaturados son conocidas (o pueden determinarse de una manera simple conocida per se) y se enumeran, por ejemplo, en J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1ra Ed. J. Wiley, Nueva York, 1966, 2da Ed. J. Wiley, Nueva York, 1975, 3ra Ed. J. Wiley, Nueva York, 1989, y en la Enciclopedia de Ullmann de Química Industrial, página 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992.

Todos los polímeros de origen natural y/o sintéticos contemplados que tienen una temperatura de transición vítrea en el intervalo de aproximadamente -50 °C a aproximadamente 50 °C pueden ser adecuados. Los ejemplos son polímeros de dispersión P con base en productos naturales tales como la nitrocelulosa, los ésteres de celulosa, la colofonia y/o la goma laca. Los ejemplos de polímeros de dispersión sintéticos son los productos de policondensación, tales como las resinas alquídicas, los poliésteres, las poliamidas, las resinas de silicona y/o las resinas epóxicas y los poliaductos, tales como los poliuretanos. Los productos de poliadición son preferentemente polímeros que están compuestos de compuestos etilénicamente insaturados en forma polimerizada. La preparación de estos compuestos de poliadición se lleva a cabo generalmente mediante procedimientos familiares para el experto en la técnica, es decir, por el complejo metálico catalizado, aniónicamente catalizado, catiónicamente catalizado, y particularmente por polimerización por radicales libres de compuestos etilénicamente insaturados.

La polimerización por radicales libres de compuestos etilénicamente insaturados puede realizarse mediante el procedimiento de polimerización en masa de radicales libres, emulsión, solución, precipitación o suspensión, pero se prefiere la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres.

El procedimiento para la polimerización en emulsión de radicales libres de compuestos etilénicamente insaturados (monómeros) en un medio acuoso se ha descrito, por ejemplo, en laEnciclopedia de Ciencia e Ingeniería de Polímeros, Vol. 8, páginas 659 ff. (1987); D.C. Blackley, en High Polymer latexes, Vol. 1, páginas 35 y siguientes. (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Capítulo 5, páginas 246 y siguientes. (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, páginas 135-142 (1990); Emulsion Polymerization, Interscience Publishers, Nueva York (1965); DE-A 40 03 422y Dispersions of synthetic high polymers, F. Holscher, Springer-Verlag, Berlín (1969).

Los monómeros adecuados son, en particular, monómeros fácilmente polimerizables por radicales libres, tales como etileno, monómeros vinilo aromáticos tales como el estireno, o-metilestireno, o-cloroestireno o viniltolueno, haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 18 átomos de C, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α, β-monoetilénicamente insaturados que tienen preferentemente de 3 a 6 átomos de C, especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, donde los alcanoles tienen, en general, de 1 a 12, preferentemente de 1 a 8 y especialmente de 1 a 4, átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-butilo, -isobutilo, pentilo, hexilo, -heptilo-, octilo, -nonilo-, decilo y acrilato y metacrilato de 2-etilhexilo, maleato de dimetilo, fumarato de di-n-butilo, maleato de dimetilo, maleato de di-n-butilo, nitrilos de ácidos carboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturados, tales como el acrilonitrilo, metacrilonitrilo, fumarodinitrilo, maleodinitrilo y dienos conjugados C_4-C_8 tales como 1, 3-butadieno e isopreno.

Dichos monómeros generalmente forman los monómeros principales, que se usan en una proporción, en base a la cantidad de todos los compuestos etilénicamente insaturados usados para la preparación (cantidad total), de ≥ 50 % en peso, preferentemente ≥ 80 % en peso y con la máxima preferencia ≥ 90 % en peso. En general, estos monómeros tienen solo una solubilidad de moderada a baja (a 20 °C, 1,013 bar).

Los monómeros que tienen una mayor solubilidad en agua en las condiciones mencionadas anteriormente son aquellos que contienen al menos un grupo ácido y/o el anión correspondiente del mismo o al menos un grupo amino, amido, ureido o N-heterocíclico y/o protonados en el nitrógeno, o derivados de amonio alquilados. Los ejemplos incluyen los ácidos mono y dicarboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturados y sus amidas tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilamida, y también ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico y sus sales solubles en agua, así como N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, acrilato de 2-(N, N-dimetilamino)etilo, 2-(N, N-dimetilamino)etilmetacrilato, 2-(N, N-dietilamino)etilacrilato, 2-(N, N-dietilamino)etilmetacrilato, 2- (N-terc-butilamino)etilmetacrilato, N-(3-N',N'-dimetilaminopropilo)metacrilamida y 2-(1-imidazolin-2-onil)etilmetacrilato. En el caso normal, los monómeros mencionados anteriormente están presentes solo como monómeros modificadores en cantidades de ≤ 10 % en peso, preferentemente ≤ 5 % en peso, en base a la cantidad total de monómeros.

Los monómeros que usualmente aumentan la resistencia interna de los películas de la matriz polimérica normalmente contienen al menos un grupo epoxi, hidroxilo, N-metilol o carbonilo, o al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados. Los ejemplos incluyen los monómeros que tienen dos radicales vinilo, los monómeros que contienen dos radicales vinilideno o los monómeros que contienen dos radicales alquenilo. Particularmente ventajosos son los diésteres de alcoholes dihídricos con ácidos monocarboxílicos α, β-monoetilénicamente insaturados, entre los que se prefieren el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Ejemplos de monómeros que tienen dos enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados son los alquilenglicoliacrilatos y los dimetacrilatos, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicoliacrilato dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol y divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilenbisacrilamida, ciclopentadienilacrilato, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. En este contexto, de particular importancia son también los ésteres de hidroxialquilo C_1-C_8 de ácidos metacrílico y acrílico tales como hidroxialquilo como acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo, el 3-hidroxipropilo o el 4-hidroxibutilo, y compuestos tales como acrilato de diacetona y acrilato de acetilacetoxietilo. Con frecuencia, los monómeros mencionados anteriormente se usan en cantidades ≤ 5 % en peso, preferentemente ≤ 3 % en peso, cada uno en base a la cantidad total de monómeros usados.

En una realización, el polímero de dispersión incluye en forma copolimerizada:

≥ 50 y ≤ 99,9 % en peso	ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico donde los alcanoles tienen de 1 a 12 C y/o el estireno, o
≥ 40 y ≤ 99,9 % en peso	estireno y/o butadieno, o
≥ 50 y ≤ 99,9 % en peso	cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o

≥ 40 y ≤ 99,9 % en peso	acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o etileno.

En otra realización el polímero de dispersión incluye en forma copolimerizada de:

≥ 0,1 y ≤ 5 % en peso	al menos un ácido mono y/o dicarboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono y/o la amida del mismo y
≥ 50 y ≤ 99,9 % en peso	al menos un éster de ácido acrílico y/o metacrílico que tiene de 1 a 12 alcanoles C y/o el estireno, o
≥ 0,1 y ≤ 5 % en peso	al menos un ácido mono y/o dicarboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono y/o la amida del mismo y
≥ 40 y ≤ 99,9 % en peso	estireno y/o butadieno, o
≥ 0,1 y ≤ 5 % en peso	al menos un ácido mono y/o dicarboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono y/o la amida del mismo y
≥ 50 y ≤ 99,9 % en peso	cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, o
≥ 0,1 y ≤ 5 % en peso	al menos un ácido mono y/o dicarboxílico α,β-monoetilénicamente insaturado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono y/o la amida del mismo y
≥ 40 y ≤ 99,9 % en peso	acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o etileno en forma copolimerizada.

En otra realización el polímero de dispersión incluye en forma copolimerizada de:

≥ 45 y ≤ 55 % en peso	acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo
≥ 45 y ≤ 55 % en peso	estireno y/o metacrilato de metilo
≥ 0,1 y ≤ 5 % en peso	ácido acrílico y/o ácido metacrílico y
≥ 0,1 y ≤ 5 % en peso	acrilamida y/o metacrilamida

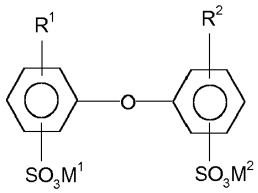
en el que, en todas las realizaciones anteriores, el % en peso total se suma a 100, en forma copolimerizada.

La dispersión polimérica acuosa usada en la etapa (a) se forma mediante polimerización en emulsión de monómeros α,β-monoetilénicamente insaturados que se lleva a cabo de manera convencional en presencia de un iniciador radical, agentes de transferencia de cadena, etc., como, por ejemplo, divulgado en el documento WO 2016/012315, página 6, línea 19 a página 10, línea 6 que se incorpora en la presente memoria mediante referencia.

Típicamente, en la preparación de polímeros de dispersión P mediante radicales en emulsión acuosa se usan ayudas de dispersión de polimerización que dispersan tanto las gotitas de monómero como las partículas poliméricas en la fase acuosa. Los coloides protectores y/o emulsionantes usados habitualmente para llevar a cabo polimerizaciones en emulsión acuosa de radicales libres son adecuados.

Los coloides protectores adecuados son, por ejemplo, alcoholes polivinílicos, derivados de celulosa o copolímeros que contienen vinilpirrolidona. Una descripción detallada de otros coloides protectores adecuados se proporciona en Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry, Volumen XIV/1, Macromolecular Materials, páginas 411-420, Georg Thieme Verlag, Stuttgart., 1961. Por supuesto, pueden usarse mezclas de emulsionantes y/o coloides protectores. Los emulsionantes habituales son, por ejemplo, mono, di y trialquilfenoles etoxilados (unidades EO: 3 a 50, radical alquilo: C4 a C12), alcoholes grasos etoxilados (unidades EO: 3 a 50; radical alquilo: C8 a C36) y sales de metales alcalinos y sulfatos de alquilo de sales de amonio (alquilo: C8 a C12), monoésteres sulfúricos de alcanoles etoxilados (unidades EO: 4 a 30, radicales alquilo: C12 a C18) y alquilfenoles etoxilados (unidades EO: 3 a 50, radical alquilo: C4 a C12), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C12 a C18) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C9 a C18). Más emulsionantes adecuados se proporcionan en Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry, Volumen XIV/1, Macromolecular Materials, páginas 192 a 208 Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart., 1961.

Los tensioactivos adecuados son compuestos adicionales de la fórmula general I



(I) ,

en la que R^1 y R^2 son H o alquilo C_4 a C_{24} pero no simultáneamente H y M^1 y M^2 son iones de metales alcalinos o iones de amonio.

La dispersión comprende partículas poliméricas que tienen, en general, un tamaño (diámetro) en el intervalo de aproximadamente 100 nm a 800 nm, según se determina mediante dispersión dinámica de la luz (promedio Z) con un Malvern Zetasizer Nano-ZS (como se describe más adelante). La carga superficial negativa se puede lograr mediante copolimerización de al menos un monómero aniónico o anionogénico. Por lo tanto, el polímero puede ser un copolímero formado por al menos un monómero no iónico y al menos un monómero aniónico o anionogénico que es copolimerizable con el monómero no iónico. Los monómeros no iónicos adecuados son, por ejemplo, ésteres de ácidos mono C_3-C_6 α, β-monoetilénicamente insaturados y dicarboxílicos C_4-C_8 α, β-monoetilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanoles C_1-C_{12} lineales o ramificados, preferentemente alcanoles C_1-C_8. Los ejemplos de tales ésteres son acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de t-butilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de octilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de decilo, dimetilfumarato, fumarato de di-n-butilo, maleato de dimetilo o maleato de di-n-butilo. Los monómeros no iónicos adecuados también son monómeros vinilaromáticos, tales como estireno, α-metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos; las olefinas, tales como etileno o propileno; los haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno; o los ésteres de vinilo o alilo de C_1-C_{18}, preferentemente C_1-C_{12}, los ácidos monocarboxílicos, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo o estearato de vinilo. Se pueden usar uno, dos o más de los monómeros no iónicos.

Los monómeros aniónicos o anionogénicos tienen una funcionalidad aniónica o anionogénica en sus moléculas tales como -COOH, $-SO_3H$, $-OPO_3H_2$, $-PO_3H$, -OH o -CN (el grupo -CN puede hidrolizarse al menos parcialmente en medio alcalino a un grupo carboxilo). La funcionalidad preferente es un grupo carboxilo -COOH. Los monómeros adecuados son, por ejemplo, los ácidos o mono y dicarboxílicos C_3-C_6 α,β-monoetilénicamente insaturados o los anhídridos de dichos ácidos dicarboxílicos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico o anhídrido maleico; ácido vinilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, acrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido estirenosulfónico y ácido 2-propeno-1-sulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilfosfónico, ácido vinilfosfónico. Dichos monómeros pueden usarse en la forma del ácido o en la forma de la sal del mismo.

La carga superficial positiva se puede lograr mediante copolimerización de al menos un monómero catiónico o cationogénico. Por lo tanto, el polímero puede ser un copolímero formado por al menos un monómero no iónico y al menos un monómero catiónico o cationogénico que es copolimerizable con el monómero no iónico. Los monómeros no iónicos adecuados son los dados anteriormente.

Los monómeros catiónicos o cationogénico tienen una funcionalidad catiónica o catiogénica en sus moléculas tales como $-NH_2$, $-NH_3^+NR_3$, $-NR_3^+$. La funcionalidad preferente es un grupo amonio cuaternario. Los monómeros adecuados son, por ejemplo, 2-aminoetilacrilato, 2-aminoetilmetacrilato, cloruro de 2-amoniometilacrilato, cloruro de 2-amoniometilmetacrilato, 2-dimetilaminoetilacrilato, cloruro de 2-dimetilaminoetilmetacrilato 2-trimetilamoniometilacrilato, cloruro de 2-trimetilamoniometilmetacrilato,

En una realización, el polímero es α) un copolímero de un monómero no iónico (i) el cual se selecciona de ésteres de ácido monocarboxílico C_3-C_6 α,β-monoetilénicamente insaturados y ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 α,β-monoetilénicamente insaturados, un monómero no iónico adicional (ii) que se selecciona de monómeros vinilaromáticos, tales como estireno, α-metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, y el ésteres de vinilo o alilo C_1-C_{18}, preferentemente de C_1-C_{12}, ácidos monocarboxílicos, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo o estearato de vinilo y los monómeros aniónicos o anionogénicos (iii) que tienen una funcionalidad aniónica o anionogénica en sus moléculas.

El copolímero α) puede incluir unidades de monómeros adicionales (iv). Tales monómeros se seleccionan de (met)acrilamida, N,N-mono- y di-C_1-C_4-alquil(met)acrilamidas, (met)acrilnitrilo, derivados de N-vinilo de lactamas cíclicas, hidroxi-C_2-C_4-alquil(met)acrilatos, N,N-mono- y di-C_1-C_4-alquilaminoalquil(met)acrilatos. Los monómeros preferentes (iv) son hidroxi-C_2-C_4-alquil(met)acrilatos, tales como hidroxietilacrilato o hidroxietilmetacrilato; acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

El copolímero α) también puede estar reticulado. Esto se logra mediante el uso de al menos un agente de reticulación (v) con dos o más grupos funcionales que se copolimeriza o puede reaccionar con grupos funcionales de comonómeros, en particular comonómeros que tienen dos o más insaturaciones etilénicas, tales como el butadieno, divinilbenceno, vinil(met)acrilato, alil(met)acrilato, dialilmaleato, metilenbisacrilamida o di(met)acrilatos de alquilenglicol tales como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,2-propilenglicol o di(met)acrilato o glicidil(met)acrilato de 1,3-propilenglicol.

De acuerdo con una realización, el copolímero α) se prepara mediante copolimerización de al menos un monómero no iónico (i) seleccionado de ésteres de ácidos monocarboxílicos C_3-C_6 α,β-monoetilénicamente insaturados y de ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 α,β-monoetilénicamente insaturados, en particular acrilato de metilo, acrilato de etilo,

acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de n-butilo, al menos un monómero vinilaromático (ii), en particular estireno o α-metilestireno, al menos un monómero aniónico o anionogénico (iii) seleccionado de los ácidos mono C_3-C_6 α, β-monoetilénicamente insaturados, en particular el ácido acrílico o el ácido metacrílico, opcionalmente un monómero adicional (iv), en particular (met)acrilonitrilo y/o (met)acrilamida, y opcionalmente un monómero reticulante (v), en particular butadieno, glicidil(met)acrilato o divinilbenceno.

De acuerdo con una realización adicional, el polímero es β) un copolímero de al menos un monómero no iónico seleccionado de monómeros vinilaromáticos, en particular estireno o α-metilestireno, con (met)acrilonitrilo y un monómero reticulante, en particular butadieno.

En otra realización adicional, el polímero es γ) un copolímero de al menos una olefina tal como etileno con al menos un éster de vinilo de un ácido monocarboxílico C_1-C_{18}, tal como el acetato de vinilo.

En otra realización adicional, el polímero es δ) un poliuretano que comprende grupos de ácido carboxílico y/o carboxilato y/o grupos sulfo. Tales poliuretanos pueden obtenerse mediante la reacción de al menos un poliisocianato con al menos un poliol anionogénico que tiene dos o más grupos hidroxilo reactivos frente a los poliisocianatos y uno o más grupos carboxilo y/o sulfo que son inertes a los poliisocianatos y algunos o todos pueden convertirse en grupos carboxilato y/o sulfo en presencia de bases. Ejemplos de tales polioles son ácido 2-hidroximetil-3-hidroxipropanoico, ácido 2-hidroximetil-3-metil-3-hidroxipropanoico, ácido 2-hidroximetil-2-etil-3-hidroxipropanoico, ácido 2-hidroximetil-2-propil-3-hidroxipropanoico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido [tris(hidroximetil]-3-aminopropanosulfónico), componentes básicos en base a la sal de sodio del ácido 1,3-propano sulfona o ácido 3-mercaptopropanosulfónico. El peso molecular del poliol está, en general, en el intervalo de 100 a 1.000 Dalton. Los poliuretanos preferentes de este tipo se divulgan en el documento US 6,825,268, en particular en las reivindicaciones, las cuales se incorporan en la presente memoria mediante referencia en su totalidad.

El término "(met)" como se usa en la presente memoria significa que los nombres químicos en los que se usa comprenden el compuesto acrílico y metacrílico respectivo.

La carga superficial del polímero también se puede lograr mediante el recubrimiento de las partículas poliméricas con un tensioactivo que tiene una cola hidrófoba y una cabeza iónica o ionizable. La cola hidrófoba se orientará hacia el núcleo polimérico, mientras que las cargas de las moléculas de tensioactivo se orientarán hacia el medio acuoso que confiere una carga superficial a la partícula polimérica. Los tensioactivos adecuados son, por ejemplo, los condensados de formaldehído de ácido naftaleno sulfónico, de ácido fenol sulfónico o de ácido de melamina sulfónico, los condensados de formaldehído de cetona sulfonada (acetona), las sales de metales alcalinos o de amonio de sulfatos de alquilo C_8-C_{12}, las sales de metales alcalinos o de amonio de sulfatos de alcoholes grasos C_8-C_{18} saturado o insaturado, las sales de metales alcalinos o de amonio de semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes grasos C_8-C_{18} saturados o insaturados que están etoxilados con 2 a 50 unidades de óxido de etileno o de alquilfenoles C_4-C_{12} que están etoxilados con 3 a 50 unidades de óxido de etileno, o de ácidos alquilarilsulfónicos C_9-C_{18}, las sales de metales alcalinos o de amonio de sulfosuccinatos de mono o di-alquilo C_8-C_{18}, las sales de metales alcalinos o de amonio de sulfosuccinatos de mono o dialquenilo C_8-C_{18}, las sales de metales alcalinos o de amonio de sulfosuccinatos de mono o dialquilo C_8-C_{18} que están etoxilados con 2 a 50 unidades de óxido de etileno, las sales de metales alcalinos o de amonio sulfosuccinatos de mono o dialquenilo C_8-C_{18} que están etoxilados con 2 a 50 unidades de óxido de etileno, los ésteres de ácidos de ácido fosfórico de alcanoles C_8-C_{18} que están etoxilados con 2 a 50 unidades de óxido de etileno y sus sales de metales alcalinos o de amonio, las sales de metales alcalinos o de amonio de ácidos grasos C_8-C_{18} saturados o insaturados, los alcoholes grasos C_8-C_{18} saturados o insaturados que están etoxilados con 2 a 50 unidades de óxido de etileno y sus derivados fosforilados, los carboxilados o los sulfatados, los oxoalcoholes C_9-C_{13} que están etoxilados con 2 a 50 unidades de óxido de etileno, los alquilpoliglucósidos C_8-C_{14}, los polímeros en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno con unidades de óxido de etileno del 10 al 80 %, o los éteres de policarboxilato (polímeros en peine que tienen una columna vertebral de unidades con grupos aniónicos o anionogénicos y las cadenas laterales de óxido de polialquileno C_2-C_4, por ejemplo como se divulga por ejemplo en el documento WO 2014/013077, páginas 10-22, realizaciones 25-49). La cantidad de tensioactivo es, en general, de 0,1 % en peso a 10 % en peso, en base al peso del polímero.

El tensioactivo ya puede estar comprendido mediante la dispersión polimérica usada o puede añadirse antes de la adición de la primera o, respectivamente, la segunda sal soluble en agua. Por lo tanto, mediante el uso de un tensioactivo para lograr la carga superficial, no es necesario usar un comonómero que tenga una funcionalidad iónica o ionogénica en su molécula.

Los monómeros iónicos o ionógenos o el tensioactivo se usan en una cantidad suficiente para lograr una "carga superficial" negativa o positiva suficiente en el intervalo de aproximadamente -30 µmol/g de polímero a aproximadamente -300 µmol/g de polímero o de aproximadamente +30 µmol/g de polímero a aproximadamente +300 µmol/g de polímero, preferentemente en el intervalo de aproximadamente -50 µmol/g de polímero a aproximadamente -300 µmol/g de polímero o de aproximadamente +50 µmol/g de polímero a aproximadamente +300 µmol/g de polímero y particularmente en el intervalo de aproximadamente -50 µmol/g de polímero a -200 µmol/g de polímero o de aproximadamente +50 µmol/g de polímero a aproximadamente +200 µmol/g de polímero. La carga superficial se determina mediante valoración con poli-DADMAC (poli(cloruro de dialildimetilamonio)) o

polietilenosulfonato de sodio mediante el uso de un Titulador DL 28 Mettler Toledo combinado con un detector de carga de partículas BTG Mütek.

En general, el polímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg (temperatura del punto medio de acuerdo con ASTM D3418-82) medida mediante CDB (calorimetría diferencial de barrido) o calculada de acuerdo con la ecuación de Fox (Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, 5ª Ed., Vol. 21, página 169, 1992) en el intervalo de aproximadamente -50 °C a aproximadamente +50 °C. En una realización, el polímero tiene un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 2.000 nm.

Las dispersiones poliméricas adecuadas están disponibles comercialmente. Por ejemplo, las dispersiones Acronal® (dispersiones acrílicas y acrílicas de estireno) o las dispersiones Styrofan© (dispersiones de estireno-butadieno) de BASF SE se pueden usar así como las dispersiones de acetato de etileno y vinilo (Vinnapas® de Wacker AG o Elotex® de Akzo Nobel).

En la etapa (b), se añade una primera sal soluble en agua de un metal multivalente a la dispersión polimérica ("soluble en agua" significará aquí a continuación que al menos 1 parte de la sal es soluble en 100 partes de agua a 20 °C). El metal multivalente se selecciona preferentemente de calcio, bario, aluminio, magnesio, circonio, hierro o zinc o una mezcla de dos o más sales de los mismos, en particular calcio o aluminio o una mezcla de los mismos. Se prefiere el calcio. Los ejemplos de tales sales son cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, hidróxido de calcio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, hidróxido de aluminio, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, nitrato de magnesio, cloruro ferroso, sulfato ferroso, cloruro férrico, nitrato férrico, nitrato de circonilo o cloruro de zinc. Los cationes neutralizan al menos parcialmente las cargas negativas que se obtienen mediante desprotonación de los grupos aniónicos o anionogénicos.

El polímero y el catión se usan en cantidades tales que la relación molar de carga superficial polimérica:catión es de 1: 2-20, preferentemente de 1:2-8

En la etapa (c) se añade una segunda sal soluble en agua a la dispersión polimérica. El anión se selecciona de aluminato, silicato, borato, sulfato o carbonato o una mezcla de dos o más de los mismos. Preferentemente, el anión es silicato o aluminato, en particular aluminato. Los compuestos solubles en agua adecuados que que comprenden dicho anión son, por ejemplo, las sales de metales alcalinos, como las sales de sodio o de potasio, o las sales de amonio. La adición de los aniones compensa al menos parcialmente las cargas positivas restantes de los cationes, y viceversa.

La primera sal está esencialmente libre de un anión como se define en la etapa c) y la segunda sal está esencialmente libre de cationes como se define en la etapa b). El término "esencialmente" como se usa en la presente memoria significa que la primera sal no comprende más del 5 % en peso, preferentemente no más del 1 % o 0,1 % en peso y en particular del 0 % en peso, de un anión como se define en la etapa c) y que la segunda sal no comprende más del 5 % en peso, preferentemente no más del 1 % o 0,1 % en peso y en particular del 0 % en peso, de un catión como se define en la etapa b), en base al peso de la primera o segunda sal, respectivamente.

La secuencia de dichas etapas está en el orden a), b), c) en el caso de partículas poliméricas con carga negativa, y a), c), b) en el caso de partículas poliméricas con carga positiva.

El polímero, el catión y el anión se usan en cantidades tales que la relación molar de carga superficial polimérica: catión:anión es de 1: 2-20: 2-20, preferentemente de 1: 2-8: 2-8. El peso de la cubierta debe estar entre el 10 y el 50 %, preferentemente entre el 10 y el 20 %, en base al peso del núcleo polimérico.

Después de la adición del catión y el anión de las etapas (b) y (c) el pH de la dispersión debe estar en el intervalo de 9 a 13, preferentemente de 9,5 a 12. Si el pH está por debajo o por encima de dicho intervalo, debe reajustarse mediante el uso de un ácido como el ácido nítrico, el ácido fórmico, el ácido fosfórico o el ácido clorhídrico o una base como el hidróxido de amonio, el hidróxido de sodio o el hidróxido de potasio.

Un segundo aspecto de la presente invención es una dispersión polimérica acuosa que puede obtenerse mediante cualquier procedimiento como se ha divulgado anteriormente.

La dispersión obtenida puede someterse a una etapa de secado e) para obtener un polvo polimérico redispersable. Este es un tercer aspecto de la presente invención. El secado puede llevarse a cabo de manera convencional, por ejemplo, mediante secado por pulverización, secado en lecho fluidizado, secado en tambor, secado instantáneo o liofilización. Sorprendentemente, el polvo de polímero obtenido después del secado es redispersable y no muestra decoloración.

Puede añadirse un auxiliar de secado por pulverización, un tensioactivo adicional y/o un plastificante inmediatamente antes de la etapa e). Como un "auxiliar de secado por pulverización", puede usarse cualquier sustancia conocida en la técnica. El término "tensioactivo adicional" como se usa aquí es para incluir todos los tensioactivos como se describe anteriormente. Tal tensioactivo adicional también comprende una cola hidrófoba y una cabeza iónica o ionizable. El término "plastificante" se refiere a cualquier plastificante o dispersante para una composición aglutinante inorgánica acuosa, especialmente una suspensión de cemento, particularmente cemento

Portland. Los llamados polímeros en peine son plastificantes particularmente preferentes. De esta forma, se mejora aún más la capacidad de secado y la redispersabilidad del polvo polimérico. La cantidad de auxiliar de secado por pulverización, tensioactivo y/o plastificante es, en general, de 0,1 % en peso a 10 % en peso, en base al peso del polímero.

El polvo polimérico redispersable de la invención tiene un tamaño promedio de partícula después del secado en el intervalo de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 100 µm. Tras la redispersión, el tamaño promedio de partícula es ≤ 2 µm, preferentemente ≤ 1,1 µm y en particular en el intervalo de aproximadamente 100 µm a aproximadamente 1.500 µm.

Un aspecto adicional de la presente invención es un polvo polimérico redispersable que puede obtenerse mediante un procedimiento como se ha divulgado anteriormente.

El procedimiento de la invención da como resultado un polvo polimérico redispersable formado por partículas que comprenden un núcleo orgánico (látex) y una cubierta (capa) amorfa o cristalina densa de una sal inorgánica formada a partir del catión usado en la etapa (b) y el anión usado en la etapa (c). La sal inorgánica preferente es el aluminato de calcio. El grosor de la cubierta está, en general, en el intervalo de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 170 nm de acuerdo con los datos de microscopía electrónica de transmisión (MET). El grosor de la cubierta puede controlarse mediante la cantidad de sal catiónica soluble en agua y por el compuesto aniónico. La cubierta está unida al núcleo de látex mediante fuertes interacciones electrostáticas que evitan que el polímero orgánico en el núcleo se mueva y se difunda en otra partícula incluso en caso de que el polímero orgánico tenga una temperatura de transición vítrea por debajo de 0 °C. Por lo tanto, la cubierta inorgánica evita la aglomeración (apelmazamiento) de las partículas poliméricas durante el secado y el almacenamiento sin que se requieran aditivos de secado. Por lo tanto, el polvo polimérico redispersable tiene una alta estabilidad de almacenamiento, no conduce a ninguna coloración y mejora la resistencia en húmedo del producto final. A ello se suma que, mientras la cubierta esté intacta y rodeando completamente el núcleo polimérico, el núcleo polimérico no puede desplegar sus propiedades y está protegido de las influencias externas. Solo después de que la cubierta se retira al menos parcialmente, en particular mediante disolución o esfuerzo cortante, el núcleo puede desarrollar sus propiedades y es accesible a las influencias del medio circundante (concepto de liberación activada). Por ejemplo, cuando finalmente se aplica el polvo polimérico, por ejemplo, en una composición cementosa, la cubierta inorgánica se elimina mediante la disolución a pH alcalino y/o por esfuerzo cortante durante el mezclado y la partícula de látex se libera nuevamente. La cubierta inorgánica (sal) se incrusta en la matriz cementosa y las partículas de látex pueden desarrollar sus propiedades y, por ejemplo, pueden formar un película, mientras que la sal no tiene un efecto negativo en el perfil de rendimiento final.

"Redispersable", como se usa en la presente memoria, significa que el tamaño de partícula, según se determina mediante dispersión dinámica de la luz, de las partículas poliméricas después del secado y redispersión en agua o medios alcalinos (pH > 12 - 13) tal como solución de poro artificial, es ≤ 5 µm, preferentemente ≤ 3 µm, y en particular ≤ 1 µm. Además, la dispersión de látex redispersada es nuevamente capaz de formar un película después del secado. La redispersión en agua conduce a partículas modificadas con la cubierta, la redispersión en medios alcalinos fuertes (pH > 12 - 13), como la solución de poros, conduce a partículas de látex originales (sin la cubierta).

Además, la invención se refiere a una composición comprendiendo el polvo polimérico redispersable de la invención. De acuerdo con una realización, la composición es una composición de material de construcción que comprende un aglutinante hidráulico tal como el cemento, en particular CPO (cemento Portland ordinario), cemento con alto contenido de alúmina, un aglutinante hidráulico latente tal como el metacaolín, el metasilicato de calcio, la escoria volcánica, la toba volcánica, la basura, las cenizas volantes, la escoria de alto horno, etc., o un aglutinante no hidráulico como el yeso, que incluye el hemihidrato o la anhidrita α y β. De acuerdo con una realización, la composición es una composición de mortero seco que puede formularse como mortero de reparación, adhesivo para azulejos, lechada para azulejos, solera autonivelante, alisado autonivelante, contrapiso, sobrecapa, lechada de sellado, lodo de sellado, relleno de juntas o composición de suelo industrial cementoso.

Las composiciones de la invención pueden contener aditivos tales como pigmentos, materiales a prueba de fuego, reticulantes, rellenos, como arena, cal o sílice, agentes de refuerzo tales como las fibras, antioxidantes, los fungicidas, aceleradores tales como carbonatos de metales alcalinos, retardantes tales como ácido tartárico o ácido cítrico, espesantes, inhibidores de la espuma, conservantes, agentes humectantes, agentes modificadores de la reología, agentes vulcanizantes, auxiliares de adhesión, etc.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla. Las dispersiones usadas para la modificación se proporcionan en la tabla 1:

Tabla 1

Dispersión	**Caracterización**	**Contenido sólido [% en peso]**	**Tg [°C]**	**Densidad de carga [µmol/g]**	**Datos de DDL** promedio Z (d.nm) y [PDI]
D1	Dispersión acrílica (50 % de BA, 49 % de S, 1 % de AS)	55	+ 19	-60	321 [0,04]
D2	Dispersión de estireno butadieno (66 % de S, 34 % de B)	50	+ 18	- 130	189 [0,02]
D3	Dispersión acrílica (61 % de BA, 36 % de S, 3 % de AS)	53	+ 1.5	- 240	250 [0,05]
D4	Dispersión acrílica (57 % de EHA, 33 % de E, 6 % de AB, 4 % de AA)	55	- 14	- 260	296 [0,20]
DLS = dispersión dinámica de la luz PDI = índice de polidispersidad S= estireno, BA= acrilato de butilo, B= butadieno, AS= ácido acrílico, EHA= acrilato de etilhexilo.					

Procedimientos:

Dispersión dinámica de la luz

La distribución del tamaño de partícula se determina mediante el uso de un Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments GmbH, Alemania). El software utilizado para la medición y evaluación es el paquete de software Malvern que pertenece al instrumento. El principio de medición es en base a la dispersión dinámica de la luz, con mayor particularidad en la retrodispersión no invasiva. A menos que se indique lo contrario, los tamaños de partículas dados a lo largo de la presente memoria descriptiva se denominan valores-$d_{(63)}$, lo que significa que el 63 % de las partículas medidas están por debajo del valor dado.

Secado por pulverización

Las dispersiones de la invención pueden convertirse en polvo mediante el secado por pulverización. Las dispersiones se secan mediante el uso de un secador por pulverización con boquilla de dos fluidos (por ejemplo, modelo Mobil Minor de GEA Niro) a una temperatura de entrada de aproximadamente 230 °C y a una temperatura de salida de aproximadamente 80 °C.

Liofilización

La liofilización se llevó a cabo de manera convencional mediante el uso del aparato de liofilización Christ Alpha 2-4 LSC.

Medición de la viscosidad:

La viscosidad se determinó después de 5, 30 y 60 minutos mediante el uso de un viscosímetro Brookfield DV II + Pro, huso S95, 2,5 rpm.

Ejemplo 1: Modificación de D1

La relación de la carga superficial: catión: anión se ajustó a 1:8:4. La modificación de las partículas de látex se realizó en solución acuosa (dispersión) bajo el control del pH en un vaso de precipitados de vidrio. 359,52 g de la dispersión D1 (200 g de polímero puro, 14 mmol e^- de carga superficial) se agitaron (500 rpm) en un vaso de precipitados y 14,57 g de formiato de calcio (Ca^{2+} 112 mmol disuelto en 171 g de H_2O) se añadieron lentamente en el transcurso de 2,5 h (velocidad de dosificación 70 ml/h). Después de 30 minutos, se inició la adición de 4,59 g de $NaAlO_2$ (AlO_2^- 56 mmol), disuelto en 50 g de H_2O (velocidad de dosificación de 25 ml/h). Durante la modificación se observó un efecto tixotrópico y se obtuvo una dispersión blanca con pH=11,6 y 35 % de contenido sólido.

Ejemplo 2: Secado de D1 modificado del ejemplo 1

La dispersión modificada con aluminato de calcio del ejemplo 1 se liofilizó. Otro lote se seco por pulverización. En ambos casos, se obtuvo un polvo incoloro y de flujo libre.

El polvo liofilizado se caracterizó mediante microscopía electrónica de transmisión (MET, figura 1). La Figura 1 muestra partículas poliméricas en las que el núcleo polimérico está recubierto con una cubierta de sal.

Ejemplo 3 (Referencia): Secado de D1 no modificada

La liofilización y el secado por pulverización de la dispersión D1 no modificada no fue posible debido a la aglomeración. En caso de la liofilización se obtuvo una masa polimérica flexible, el secado por pulverización no fue posible debido al taponamiento de la boquilla.

El material liofilizado no pudo redispersarse en agua o medios alcalinos tal como la solución de poro artificial (tabla 2).

Ejemplo 4: Redispersión

Los polvos liofilizados y secados por pulverización del ejemplo 2, así como la masa polimérica del ejemplo 3, se redispersaron en solución de poro artificial (tabla 2).

La solución de poro artificial comprende: Ca^{2+}: 10 mmol/L, Na^{+}: 98,5 mmol/L, K^{+}: 181,6 mmol/L, SO_4^{2-}: 86,2 mmol/L con un pH de 13,1.

Para la redispersión, se agitó 1,0 g del polvo en 10 ml de esta solución de poro artificial durante 30 minutos con una barra de agitación magnética o la mezcla se trató en un baño ultrasónico durante 30 minutos. El tamaño de partícula se determinó como se mencionó anteriormente 12 h después del tratamiento. Los tamaños de partícula por debajo de 1 µm indican una redispersión suficiente.

Tabla 2

Entrada	**2.1 (Referencia)**	**2.2 (Referencia)**	**2.3 (Invención)**	**2.4 (Invención)**
Dispersión	D1 (líquido)	D1 (sin modificar, liofilizada) (Ej. 3)	D1 modificada, liofilizada (Ej.2)	D1 modificada, secada por pulverización (Ej.2)
Promedio Z (d.nm)	321	No redispersable	488	531
PDI	0,04	No redispersable	0,28	0,57

Ambos polvos (liofilizados y secados por pulverización) pueden redispersarse en una solución de poro artificial. La dispersión seca no modificada D1 (entrada 2.2) no se puede redispersar.

La redispersión también se evaluó mediante la capacidad de formación de película. Los polvos redispersados en solución de poro artificial se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 h. Para los polvos de las entradas 2.3 y 2.4 se obtuvieron películas estables y flexibles. En el caso de la entrada 2.2 no se obtuvo película, pero se recuperó la masa polimérica.

Ejemplo 5a: Aplicación en mortero

El polvo polimérico secado por pulverización del ejemplo 2 se sometió a pruebas de aplicación en una composición de mortero que comprende 675 g de cemento (Milke 52,5 N, Heidelberg Cement AG, Heidelberg, Alemania) y 1.350 g de Normensand® (Normensand GmbH, Beckum, Alemania). Se usó una relación a/c (agua/cemento) de 0,4 y 15 % del polvo redispersable (contenido de polímero en peso de cemento), la temperatura se ajustó a 20 °C. El mortero se produjo de acuerdo con DIN EN 196-1: 2005. Inmediatamente después del final de la operación de mezcla, se determinó el flujo de asentamiento mediante el uso de un cono Haegermann de acuerdo con las pautas SVB del Deutscher Ausschuss fur Stahlbeton (comité alemán de concreto armado). El tiempo de fraguado se determinó mediante el uso de un aparato Vicat estándar de acuerdo con DIN EN 196-3. Los resultados se proporcionan en la tabla 3.

Tabla 3

Entrada	**3.1 (Referencia)**	**3.2 (Invención)**	**3.3 (Referencia)**	**3.4 (Referencia)**
Dispersión	ninguno	D1 modificada, secada por pulverización (Ej.2)	D1 (dispersión líquida)	Acronal S 735 P
Flujo de asentamiento (5 min) [min]	14,5	11	17,8	36,5
Tiempo de fraguado inicial [min]	264	248	380	792
Tiempo de fraguado final [min]	305	442	516	1.058

El flujo de asentamiento de un polvo comercial (Acronal S 735 P, BASF SE, Ludwigshafen) es significativamente mayor debido a la presencia de auxiliares de secado por pulverización estándar. En el caso del nuevo polvo polimérico redispersable (PPR) que comprende las partículas poliméricas modificadas (D1 modificada, secada por pulverización, entrada 3.2), el flujo de asentamiento se reduce significativamente, lo que indica una menor fluidificación del nuevo PPR y una mejor capacidad de manipulación también en comparación con el líquido puro de la Dispersión D1 (líquido D1, entrada 3.3). En presencia del nuevo PPR que comprende las partículas poliméricas modificadas, también se reduce significativamente el tiempo de fraguado, lo que indica menos retraso.

Ejemplo 5b: Prueba de aplicación en adhesivo para azulejos

Los polvos poliméricos del ejemplo 2 se sometieron a pruebas de aplicación en adhesivos para azulejos. La composición se proporciona en la tabla 4.

Tabla 4

Compuesto	Cantidad [g]
Quarzsand HS 5	481
Milke CEM 52,5	400
Formato de calcio	7,5
Juraperle Ulmerweiss MHMS	60
Fibra de celulosa FD 40	6,6
Éter de celulosa MC30US	3,5
Starvis SE 45 F	1,2
Starvis T 50 F	0,2
Total:	**960**
Dispersión (g de polímero)	**40**
Agua	**300**

El Milke Cem I 52,5 es un cemento Portland disponible comercialmente de Heidelberg Cement AG. El Juraperle Ulmerweiss MHMS es piedra caliza (carbonato de calcio) de Eduard Merkle GmbH & Co.KG., Blaubeuren-Altental, Alemania. El éter de celulosa MC30US es un éter de celulosa (Samsung Fine Chemicals), la fibra de celulosa FD 40 es una fibra de celulosa blanquecina técnica de tamaño medio (Arbocel®, J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co KG, Rosenberg, Alemania), el Starvis SE 45 F es un agente estabilizador de vacío de aire de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania, que modifica la reología y el Starvis T 50 F es un espesante para mejorar las propiedades de mezcla (BASF SE, Alemania).

La cantidad de la dispersión siempre se calculó a 4 % de contenido de polímero en total. Si se usaron dispersiones líquidas, se añadieron 40 g de polímero puro y la cantidad de agua adicionalmente añadida se redujo mediante la cantidad presente en la dispersión líquida. La flexibilidad se determinó de acuerdo con la resistencia a la flexión de 3 puntos (DIN EN 12002) mediante el uso de una máquina de prueba Zwick Roell 1120. Los resultados se proporcionan en la tabla 5 abajo.

Tabla 5

Entrada	5.1 (Referencia)	5.2 (Referencia)	5.3 (Invención)	5.4 (Invención)
Dispersión	ninguno	D1 (referencia líquida)	D1 modificada, Dispersión líquida (Ej.1)	D1 modificada, secada por pulverización (Ej.2)
Resistencia a la tracción y la flexión de 3 puntos [mm]	1,6	2,9	2,9	2,8
Resistencia a la tracción y la flexión de 3 puntos [N]	11,4	8,9	9,5	7,2

El nuevo PPR comprendiendo las partículas poliméricas modificadas (D1 modificada, seca por pulverización, entrada 5,4) exhibe un efecto de flexibilización comparable al de la referencia líquida no modificada (D1, entrada 5,2) y la dispersión líquida modificada con aluminato de calcio (D1 modificada, dispersión líquida, entrada 5,3).

Ejemplo 6: Modificación de D2

La modificación de la dispersión D2 se realizó como se describe en el ejemplo 1 mediante el uso de las fuentes de cationes y aniones que se proporcionan en la tabla 6. La relación carga:catión:anión se estableció en 1:8:4. El pH final de las dispersiones modificadas se ajustó a pH=9 con HNO_3 (8 N) o ácido fórmico acuoso (50 %).

Tabla 6

Entrada	Dispersión	Fuente del catión	Fuente del anión	H_2O [g]	Propiedades
6A	D2 (30,81 g, 2 mmol e^-)	Ca $(NO_3)_2$ (51 %, 5,15 g, 16 mmol de Ca^{2+})	$NaAlO_2$ (0,66 g, 8 mmol de AlO_2^-)	63,39	Dispersión viscosa blanca estable; polvo incoloro después de la liofilización y el secado por pulverización.
6B	D2 (15,41 g, 1 mmol e^-)	$Ca(HCOO)_2$ (1,04 g, 8 mmol de Ca^{2+})	$NaAlO_2$ (0,33 g, 4 mmol de AlO_2^-)	33,23	Dispersión viscosa blanca estable; polvo incoloro después de la liofilización y el secado por pulverización.

Las dispersiones líquidas blancas obtenidas fueron liofilizadas y secas por pulverización como se describe en el Ej. 2 para dar polvos blancos. La redispersibilidad en la solución de poro artificial como se describe en el Ej. 4 se examinó y el tamaño de partícula de las partículas redispersadas (entradas 7,2 a 7,4, tabla 7) se compararon con el tamaño de partícula original (tabla 7 entrada 7,1).

Tabla 7

7.1	7.2	7.3	7.4
D2 (Referencia)	D2 modificada, liofilizada (Ej. 6A)	D2 modificada, liofilizada (Ej. 6B)	D2 modificada, seca por pulverización (Ej. 6B)
189	310	320	365
0,02	0,41	0,54	0,57

Los polvos redispersados en solución de poro artificial también se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 h. Todos los polvos (liofilizados y secos por pulverización, Ej. 6A y 6B) exhiben formación de película al secarse y se obtienen películas estables y flexibles.

Ejemplo 7: Prueba de aplicación en adhesivo para azulejos

Los polvos poliméricos del ejemplo 6 se sometieron a pruebas de aplicación en adhesivos para azulejos. La composición se proporciona en la tabla 4. Todas las pruebas se realizaron como se describe anteriormente. El tiempo de formación de la piel se determinó con un azulejo estándar esmaltado (10 x 10 cm, 80 g) que se colocó con su borde sobre una superficie adhesiva de azulejo estriado. Si no queda material residual adherido al borde, se logra la formación de piel. Los resultados se proporcionan en la tabla 8.

Tabla 8

Entrada	**8.1**	**8.2**	**8.3**	**8.4**
Prueba de aplicación de adhesivo para azulejos	Referencia sin PPR	D2 (referencia líquida)	D2 dispersión líquida modificada (Ej. 6B, no seca)	D2 dispersión líquida modificada, liofilizada (Ej. 6B, liofilizada)
Viscosidad [mPas]	2.670.000	1.460.000	1.753.000	2.176.000
Resistencia a la tracción y la flexión de 3 puntos [mm]	1,6	2,6	2,4	1,9
Resistencia a la tracción y la flexión de 3 puntos [N]	11,4	8,5	11,9	7,6
Tiempo de formación de la piel [min]	16	23	11	13

Las dispersiones modificadas con sal exhiben una viscosidad mejorada (mayor), un tiempo de formación de piel reducido y, por lo tanto, ningún retraso del sistema y un efecto de flexibilización comparable a la referencia líquida (D2).

Ejemplo 8: Modificación de D3

La relación de la carga superficial: catión: anión se ajustó a 1:8:4. La modificación de las partículas de látex se realizó en solución acuosa (dispersión) bajo el control del pH en un vaso de precipitados de vidrio. 1.064,44 g de dispersión D3 (565,22 g de polímero puro, 130 mmol e^- de carga superficial) se agitaron (500 rpm) en un vaso de precipitados y 135,31 g de formiato de calcio (1.040 mmol de Ca^{2+} disuelto en 1.400 g de H_2O) se añadieron lentamente en el transcurso de 2,5 h. Después de 30 min, se inició la adición de 42,62 g de $NaAlO_2$ (AlO_2^- 520 mmol), disuelto en 270 g de H_2O. Durante la modificación se observó un efecto tixotrópico y se obtuvo una dispersión blanca con pH=10,9 y 25 % de contenido sólido.

Ejemplo 9: Secado y redispersión de la D3 modificada del ejemplo 8

La dispersión modificada con aluminato de calcio del ejemplo 8 se liofilizó y secó por pulverización como se describe en el ejemplo 2. En ambos casos, se obtuvo un polvo incoloro y de flujo libre. La redispersión se evaluó de acuerdo con el ejemplo 4. Los resultados se proporcionan en la tabla 9.

Tabla 9

Entrada	**9.1**	**9.2**	**9.3**
Datos de DDL	D3 (Referencia)	D3 modificada y liofilizada (Ej. 10)	D3 modificada y seca por pulverización (Ej. 10)
Promedio Z (d.nm)	250	612	892
PDI	0,05	0,46	0,81

La redispersión también se evaluó mediante la capacidad de formación de película. Los polvos redispersados en solución de poro artificial o una solución alcalina de NaOH con pH= 13 se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 h. Para ambos polvos en ambos casos se obtuvieron películas estables y flexibles.

La liofilización y el secado por pulverización de la dispersión D3 no modificada no fue posible debido a la aglomeración. En el caso de la liofilización se obtuvo un película polimérico muy flexible, el secado por pulverización fue imposible debido al taponamiento de la boquilla. Ambos materiales poliméricos no se pueden redispersar, ni en solución de poro artificial ni en medios alcalinos.

Ejemplo 10: Modificación de D4

La relación de la carga superficial: catión: anión se ajustó a 1:8:4. La modificación de las partículas de látex se realizó en solución acuosa (dispersión) bajo el control del pH en un vaso de precipitados de vidrio. 174,9 g de la dispersión D4 (96,15 g de polímero puro, 25 mmol e^- de carga superficial) se agitaron (500 rpm) en un vaso de precipitados y 26,02 g de formiato de calcio (Ca^{2+} 200 mmol disuelto en 300 g de H_2O) se añadieron lentamente en el transcurso de 2,5 h. Después de 30 min, se inició la adición de 8,20 g de $NaAlO_2$ (AlO_2^- 100 mmol), disuelto en 100 g de H_2O. Durante la modificación se observó un efecto tixotrópico y se obtuvo una dispersión blanca con pH=11,3 y 21 % de contenido sólido.

Ejemplo 11: Secado y redispersión de la D4 modificada del ejemplo 10

La dispersión modificada con aluminato de calcio del ejemplo 10 se liofilizó y secó por pulverización como se describe en el ejemplo 2. En ambos casos, se obtuvo un polvo incoloro y de flujo libre. La redispersión se evaluó de acuerdo con el ejemplo 4. Los resultados se proporcionan en la tabla 10.

Tabla 10

Entrada	**10.1**	**10.2**	**10.3**
Datos de DDL	D4 (Referencia)	D4 modificada, liofilizada (Ex, 10)	D4 modificada, secada por pulverización (Ej, 10)
Promedio Z (d.nm)	296	361	810
PDI	0,2	0,36	0,68

La redispersión también se evaluó mediante la capacidad de formación de película. Los polvos redispersados en solución de poro artificial o medios alcalinos (véase el ejemplo 9) se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 h. Para ambos polvos se obtuvieron películas blancos, estables y flexibles.

La liofilización y el secado por pulverización de la dispersión D4 no modificada no fue posible debido a la aglomeración. En el caso de la liofilización se obtuvo una película polimérica flexible, el secado por pulverización no fue posible debido al taponamiento de la boquilla, ambos productos no pueden redispersarse en solución de poro artificial o medios alcalinos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de modificación de partículas poliméricas de una dispersión polimérica acuosa, procedimiento que comprende las etapas de:

a) proporcionar una dispersión polimérica acuosa que contiene partículas poliméricas cargadas positiva o negativamente;

b) añadir al menos una primera sal soluble en agua de un metal multivalente seleccionado de magnesio, calcio, bario, aluminio, circonio, hierro o zinc, o una mezcla de dos o más sales de los mismos, en el que la primera sal esencialmente no contiene un anión como se define en la etapa c);

c) añadir al menos una segunda sal soluble en agua que comprende aniones seleccionados de aluminato, silicato, borato, sulfato, carbonato o una mezcla de dos o más sales de los mismos, en el que la segunda sal esencialmente no contiene un catión como se define en la etapa b); y

en el que la secuencia de dichas etapas es en el orden a), b), c) en el caso de partículas poliméricas cargadas negativamente, o a), c), b) en el caso de partículas poliméricas cargadas positivamente.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las partículas poliméricas en la etapa a) tienen un tamaño de partícula de ≤ 2,0 µm, preferentemente ≤ 1,1 µm, con mayor preferencia ≤ 800 nm y en particular ≤ 400 nm, comose determina mediante dispersión dinámica de la luz.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, que comprende además la etapa de

d) ajustar el valor de pH de la dispersión acuosa obtenida a de 9 a 13.

4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la carga superficial está en el intervalo de -300 a -30 µmol/g de polímero o de 30 a 300 µmol/g de polímero.

5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catión de la etapa b) es calcio y el anión de la etapa c) es aluminato o silicato.

6. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el valor de pH de la dispersión acuosa obtenida se ajusta a de 9,5 a 12 en la etapa d).

7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la dispersión de la etapa a) comprende un tensioactivo que tiene una cola hidrófoba y una cabeza iónica o ionizable.

8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero es

α) un copolímero de un monómero no iónico (i) que se selecciona de ésteres de ácido monocarboxílico C_3-C_6 α,β-monoetilénicamente insaturado y de ácidos dicarboxílicos C_4-C_8 α,β-monoetilénicamente insaturado, un monómero no iónico adicional (ii) que se selecciona de monómeros vinilaromáticos y ésteres de vinilo o alilo de ácidos monocarboxílicos C_1-C_{18} y monómeros aniónicos o anionogénicos (iii) que tienen una funcionalidad aniónica o anionogénica en sus moléculas, o

β) un copolímero de al menos un monómero no iónico seleccionado de monómeros vinilaromáticos con (met)acrilonitrilo y butadieno, o

γ) un copolímero de al menos una olefina con al menos un éster de vinilo de un ácido monocarboxílico C_1-C_{18}, o

δ) un poliuretano que comprende ácido carboxílico y/o grupos carboxilato y/o grupos sulfo.

9. Una dispersión polimérica acuosa que puede obtenerse mediante un procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Un procedimiento de preparación de un polvo polimérico redispersable que comprende la etapa de e) secar la dispersión polimérica acuosa que puede obtenerse mediante un procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que se añade un auxiliar de secado por pulverización, un tensioactivo adicional que tiene una cola hidrófoba y una cabeza iónica o ionizable, y/o un plastificante inmediatamente antes de la etapa e).

12. Un polvo polimérico redispersable que puede obtenerse mediante un procedimiento de la reivindicación 10 u 11.

13. Una composición que comprende el polvo polimérico redispersable de la reivindicación 12, en la que la composición está en la forma de una composición de material de construcción, tal como una composición de mortero seco, en particular un mortero de reparación, un adhesivo para azulejos, una lechada para azulejos, una solera

autonivelante, un acabado autonivelante, un contrapiso, una sobrecapa o una composición cementosa de pisosindustriales, una lechada de sellado, un lodo de sellado o un relleno de juntas.

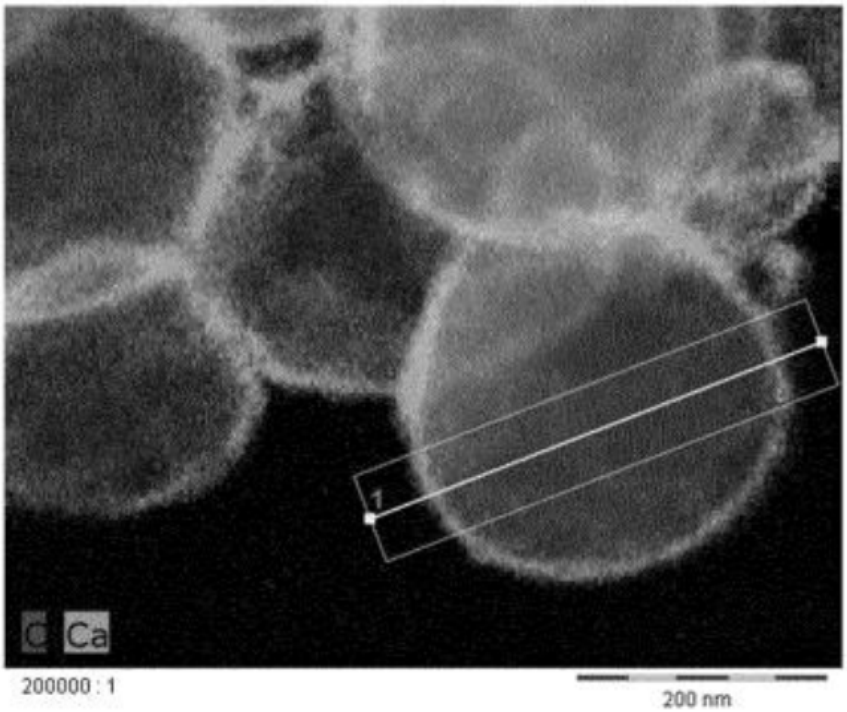


Figura 1