



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 656**

51 Int. Cl.:

C08J 3/12 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04731922 .3**

86 Fecha de presentación : **10.05.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1627009**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.02.2006**

54 Título: **Procedimiento para la elaboración de polímero en polvo.**

30 Prioridad: **19.05.2003 DE 103 22 787**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Pakusch, Joachim;
Koppers, Markus;
Gaschler, Wolfgang;
Sack, Heinrich;
Schmidt-Thümmes, Jürgen y
Denu, Hans-Jürgen**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 268 656 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

Procedimiento para la elaboración de polímero en polvo.

5 La presente invención está relacionada con un procedimiento de elaboración de polímero en polvo por evaporación de los componentes volátiles de las dispersiones acuosas de polímero P formador de película, caracterizado porque la dispersión polimérica acuosa antes de la evaporación de los componentes volátiles presenta aún auxiliares de secado T, presentes en una cantidad del 0,1 al 80% en peso, relativo al polímero P de la dispersión, empleándose polivinilformamida como auxiliar de secado T.

10 Además, la presente invención está relacionada con los polímeros en polvo obtenibles acorde a este procedimiento, su empleo como ligantes y como materiales ligantes de construcción minerales, que contengan estos polímeros en polvo.

15 Las dispersiones acuosas de polímeros formadores de película tienen muchas aplicaciones, por ejemplo, como coligante para materiales minerales de construcción o como ligante, particularmente para enlucido de resina sintética o pinturas de interior altamente pigmentadas, adhesivos o agentes de recubrimiento. Frecuentemente resulta sin embargo deseable, no emplear la dispersión acuosa polimérica misma, sino el polímero en polvo contenido en ella.

20 Para obtener el polímero en polvo formador de película, se somete la dispersión a un proceso de secado, en el que se evaporan los componentes volátiles de la dispersión según un procedimiento apropiado, por ejemplo mediante secado por atomizado o liofilización. En este caso debe considerarse, que las partículas de polímero de la dispersión acuosa en la evaporación del dispersante acuoso se agregan irreversiblemente juntas y pueden constituir partículas secundarias. La formación de partículas secundarias conlleva una peor redispersabilidad, por regla general acompañada de peores propiedades técnicas de aplicación del polvo. Además conlleva la formación de película en las paredes del secador y reduce así el rendimiento de los polvos.

30 Para evitar, o al menos reducir, la formación irreversible de partículas secundarias en la elaboración de los polvos, se emplean auxiliares de secado. Estos se denominan también en múltiples ocasiones auxiliares difusores, ya que el secado por atomizado promueve especialmente la formación partículas secundarias aglomeradas irreversiblemente. Este efecto es más acentuado, cuanto menor sea la temperatura de transición vítrea (y, con ello, la temperatura de ablandamiento o la temperatura mínima de formación de película) de las partículas poliméricas, particularmente cuando ésta sea inferior a la temperatura de secado.

35 Al mismo tiempo, los auxiliares de secado reducen por regla general la formación de película polimérica adherida a la pared del secador y logran así un aumento del rendimiento de los polvos.

40 Como auxiliares de secado se emplean frecuentemente, y no en último término debido a su precio favorable, las sales, preferentemente las sales de metales alcalinos, metales alcalino-térreos o de amonio de productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con formaldehído (ácido arilsulfónico-formaldehído-productos de condensación).

45 La DE-A-24 45 813 describe un polímero en polvo redispersable en sistemas acuosos, que contiene como auxiliar de secado del 1 al 20% en peso de un producto de condensación hidrosoluble, que contenga grupos sulfónicos o sulfonatos, de hidrocarburos aromáticos y formaldehído, por ejemplo: condensado de ácido fenolsulfónico- o ácido naftalinsulfónico-formaldehído.

50 Gracias a la WO 98/03577 se conocen sales de productos de condensación de ácido naftalinsulfónico-formaldehído con un peso molecular medio en número Mn inferior a 1500 Dalton, que presentan especialmente buenas propiedades de auxiliar de difusión.

De forma similar, la EP-A-407 889 describe el empleo de una sal hidrosoluble de metal alcalino o de metal alcalino-térreo de un producto de condensación de ácido fenolsulfónico-formaldehído como auxiliar difusor para la elaboración de polímeros en polvo redispersables en agua.

55 Gracias a la WO 98/03576 se conocen asimismo sales de productos de condensación de ácido fenolsulfónico-formaldehído, que presentan un peso molecular medio en número Mn inferior a 1500 Dalton y especialmente buenas propiedades de auxiliar de difusión.

60 El empleo de agentes de secado, particularmente de productos de condensación de ácido arilsulfónico-formaldehído, tiene sin embargo el inconveniente de que la formación de película de las partículas de polvo necesaria para el empleo en estado redispersado se ve afectada negativamente.

Además, en la DE-A 10040826 se muestra un procedimiento para el secado de dispersiones a base de copolímero estírol-butadieno, en el que se secan por atomizado condensados oligoméricos de ácido arilsulfónico-formaldehído como auxiliar de secado en presencia de sales. Las dispersiones allí descritas contienen al menos un 1,5% en peso de un compuesto aniónico de superficie activa con por lo menos un grupo alquílico C₆-C₃₂. El procedimiento descrito se caracteriza, entre otros, por una buena redispersabilidad y peliculación de los polvos obtenidos. Sin embargo, éstos no son completamente incoloros y por eso no resultan buenos de emplear en algunos propósitos de aplicación.

Por otra parte, es finalidad de la EP-A 1036101 un procedimiento de elaboración de copolímeros sin emulgentes, estabilizados por coloides protectores, a base de vinilaromáticos y 1,3-dienos. Gracias a la DE-A 19853450 se conocen asimismo polvos de dispersión sin emulgentes a base de copolímeros de estírol y butadieno. Las dispersiones estírol-butadieno sin emulgentes y con coloides protectores así obtenidas, están formadas sin embargo por partículas muy grandes y presentan por ello concentraciones condicionadamente altas del producto fétido de Diels-Alder 4-fenilciclohexeno.

Los auxiliares difusores comunes (auxiliares de secado) como, por ejemplo, polivinilalcohol, condensado de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, condensado de ácido fenolsulfónico-formaldehído, ácido polimaleico o ácido poliacrílico constituyen frecuentemente películas quebradizas en condiciones normales en la pelliculación subsiguiente al secado por atomizado con dispersiones sin acrilamida a base de copolímero de estírol y butadieno. Una pelliculación sin defectos del polvo de dispersión redispersado resulta sin embargo necesaria para una aplicación en muchos sistemas, por ejemplo en la modificación del mortero o en la pintura.

La presente invención toma entonces por base el objetivo de remediar los inconvenientes descritos y desarrollar un procedimiento de elaboración de polímeros en polvo, que sea a ser posible fácil de ejecutar y conduzca a polímeros en polvo que sean, entre otros, incoloros y inodoros, presenten buena redispersabilidad y pelliculación y afecten por otra parte lo menos posible la reología del cemento.

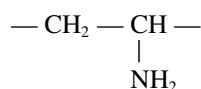
Este objetivo se ha resuelto sorprendentemente con un procedimiento de elaboración de polímeros en polvo, en el que primero se evaporan los componentes volátiles de las dispersiones acuosas de polímero P formador de película, caracterizado porque la dispersión polimérica acuosa antes de la evaporación de los componentes volátiles presenta aún auxiliares de secado T, presentes en una cantidad del 0,1 al 80% en peso de, relativo al polímero P de la dispersión, empleándose polivinilformamida como auxiliar de secado T.

Formador de película significa, que las partículas poliméricas de la dispersión acuosa y/o las partículas de polvo en una redispersión acuosa funden en la evaporación del agua (secado) por encima de una temperatura específica para ellas, la temperatura mínima de formación de película MFT, y constituyen una película polimérica conjunta. Redispersión acuosa significa dispersión acuosa del polímero en polvo.

La polivinilformamida empleada como auxiliar de secado T se añade, según el procedimiento conforme a la invención, en una proporción del 0,1 al 80%, particularmente del 1 al 50%, preferentemente del 2 al 30% y particularmente del 5 al 20% en peso, relativo al polímero de la dispersión.

En este caso se recomienda el empleo de una polivinilformamida, que posea un valor de K (KW) de 5 a 50, determinado según el método de Fikentscher acorde a la DIN 53726 (H. Fikentscher, Química de la Celulosa 13, pág. 58 a 64 y 71 a 74 (1932); determinación en 0,5% en peso de disolución de sal común). De forma especialmente preferente se emplea en este caso una polivinilformamida, que presente un valor de K (KW) de 10 a 40.

Estas polivinilformamidas se obtienen, entre otros, por polimerización radical de vinilformamida en disolución acuosa. La elaboración de polivinilformamida se conoce, entre otros, gracias a la EP-B 71050, cuyo contenido revelador debe ser componente expreso de la descripción de esta solicitud. Bajo el término polivinilformamida deben entenderse, además de homopolímeros de vinilformamida, particularmente también copolímeros de la vinilformamida con hasta un 30% molar de unidades estructurales de Fórmula



Como polímeros para el procedimiento conforme a la invención, así como el polímero en polvo asimismo acorde a la invención, entran en consideración esencialmente todos los polímeros formadores de película, que pueden constituir dispersiones acuosas o elaborarse como dispersión acuosa. Convencionalmente se trata de polímeros preparados a partir de monómeros etilénicamente insaturados, por ejemplo de:

(a) del 80 al 100% en peso de al menos un monómero, seleccionado entre compuestos vinilaromáticos, ésteres de ácidos carboxílicos C₃-C₆- a,b-monoetilénicamente insaturados y alcoholes C₁-C₁₂-, preferentemente alcoholes C₁-C₈-, ésteres vinílicos y alílicos de ácidos carboxílicos C₁-C₁₂- y diolefinas C₄-C₁₀- conjugadas, y

(b) del 0 al 20% en peso de al menos otro monómero, que presente al menos un grupo etilénicamente insaturado.

Todos los valores de concentraciones para monómeros se refieren al 100% en peso, es decir a la cantidad total de monómeros a polimerizar.

Ejemplos de compuestos vinilaromáticos son estírol; α-metilestírol, alquilestírolos C₁-C₄- como el o-viniltoluol y el tert.-butilestírol.

En el caso de los ésteres de ácidos carboxílicos α,β-monoetilénicamente insaturado se trata particularmente de ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico. Ejemplos de estos ésteres son: metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-pro-

ES 2 268 656 T3

pil (met)acrilato, iso-propil-(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, iso-butil(met)acrilato, t-butil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, n-decil(met)-acrilato o dodecil-(met)acrilato.

Los ésteres vinílicos y alquílicos empleables son: vinilacetato, vinilpropioato, vinil-n-butirato, vinillaurato y vinilestearato y los correspondientes ésteres alílicos.

Son diolefinas C₄-C₁₀- conjugadas apropiadas, por ejemplo, butadieno e isopreno.

Son ejemplos de monómeros (b):

10 - monómeros etilénicamente insaturados con grupos ácidos como los ácidos mono- y dicarboxílicos con de 3 a 8 átomos de carbono, como los ácidos acrílico, metacrílico, crotonico, acrilamidoglicólico, vinilacético, maleico, itacónico y los semiésteres del ácido maleico con alcoholes C₁-C₄-; ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados como los ácidos vinilsulfónico, alilsulfónico, estiroilsulfónico, 2-acrilamidometilpropanosulfónico; y ácidos fosfónicos etilénicamente insaturado, por ejemplo los ácidos vinilfosfónico, alilfosfónico, estirolfosfónico y 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico y sus sales hidrosolubles, por ejemplo sus sales de metales alcalinos; preferentemente ácido acrílico y ácido metacrílico. Estos monómeros se pueden encontrar en los polímeros P en una cantidad de hasta el 10%, por ejemplo del 0,1 al 10%, preferentemente del 0,1 al 4% en peso;

20 - amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, como acrilamida y metacrilamida, así como las N-alquilolamidas, preferentemente las N-metilolamidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, como N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida. Estos monómeros se pueden encontrar en los polímeros P en una proporción de hasta un 10%, por ejemplo del 0,1 al 10%, preferentemente del 0,1 al 4% en peso;

25 - hidroxialquilésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, particularmente hidroxietil- e hidroxipropilésteres, por ejemplo: hidroxietilacrilatos, hidroxipropilacrilatos, hidroxietilmetacrilatos y hidroxipropilmetacrilatos. Estos monómeros se pueden encontrar en los polímeros P en una cantidad de hasta un 10%, por ejemplo del 0,1 al 10%, preferentemente del 0,5 al 6% en peso

30 - acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Estos monómeros se pueden encontrar en los polímeros P en una cantidad de hasta un 10%, por ejemplo del 0,5 al 10% en peso.

35 - monómeros reactivos: entre los monómeros reactivos se cuentan aquellos, que presentan una funcionalidad reactiva apropiada para la reticulación. Para esto cuentan, además de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados antes citados, sus N-alquilolamidas y hidroxialquilésteres; los monómeros, que tienen un grupo carbonilo o un grupo epoxídico, por ejemplo: N-diacetonacrilamida, N-diacetonmetacrilamida, acetilacetoxietilacrilatos y acetilacetoxietilmetacrilatos, glicidilacrilatos y glicidilmetacrilatos. Estos monómeros se pueden encontrar en los polímeros P en una cantidad de hasta un 10%, por ejemplo del 0,5 al 10% en peso.

40 - y monómeros reticulantes. Entre los monómeros reticulantes cuentan aquellos, que presentan al menos dos enlaces no conjugados etilénicamente insaturados, por ejemplo: los di- y triacrilatos y/o -metacrilatos de alcoholes di- y trifuncionales, por ejemplo: etilenglicoldiacrilato, dietilenglicoldiacrilato, trietilenglicoldiacrilato, butanodioldiacrilato, hexanodioldiacrilato, trimetilolpropanotriacrilato y tripropilenglicoldiacrilato. Estos monómeros se pueden encontrar en los polímeros P en una cantidad de hasta un 2%, preferentemente no más del 1%, por ejemplo del 0,01 al 2%, preferentemente del 0,01 al 1% en peso. En un modo preferente de ejecución, los polímeros P no contienen ningún monómero reticulante copolimerizado.

50 El procedimiento acorde a la invención de elaboración de polímero en polvo a base de copolímeros estírol-butadieno es preferentemente apropiado. El término copolímero debe entenderse en este contexto como no restrictivo y abarca también aquellos polímeros, que contienen, además de estírol y butadieno, también otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizados. Los copolímeros estírol-butadieno se preparan por regla general a partir de:

55 - del 10 al 90%, preferentemente del 20 al 80%, particularmente del 40 al 75% en peso de estírol y opcionalmente uno o varios monómeros vinilaromáticos diferentes a éste,

- del 10 al 90%, preferentemente del 20 al 80%, particularmente del 25 al 60% en peso de 1,3-butadieno, opcionalmente en mezcla con otra diolefina conjugada como el isopreno y opcionalmente

60 - hasta el 20%, preferentemente hasta el 10%, por ejemplo del 0,1 al 20%, preferentemente del 0,1 al 10% en peso de uno o varios de los monómeros (b) antes citados

La relación de pesos de monómeros vinilaromáticos a butadieno está por regla general en el intervalo de 1:9 a 9:1, particularmente de 4:1 a 1:4 y de forma muy especialmente preferente de 3:1 a 1:1.

65 En un modo preferente de ejecución de la presente invención se prepara el polímero P a partir de:

- del 20 al 80, particularmente del 40 al 75% en peso de estírol

ES 2 268 656 T3

- del 20 al 80%, particularmente del 25 al 60% en peso de butadieno, y opcionalmente

- del 0,1 al 10%, preferentemente del 0,1 al 5% en peso de monómeros que contienen grupos carboxílicos, particularmente ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido itacónico.

Resulta especialmente apropiado el procedimiento conforme a la invención de elaboración de polímero en polvo, en los que el polímero de la dispersión no supera una temperatura de transición vítrea (DSC, midpoint temperature, ASTM D 3418-82) de 65°C, particularmente de 50°C, de forma especialmente preferente de 30°C. La temperatura de transición vítrea de los polímeros es generalmente de al menos -60°C, preferentemente al menos -40°C y particularmente al menos -20°C. La temperatura de transición vítrea de un polímero corresponde aproximadamente a la temperatura mínima de formación de película o se encuentra algo por encima de ésta.

En este caso resulta frecuentemente práctico estimar la temperatura de transición vítrea T_g del polímero dispersado. Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Tomo II) 1, 123 [1956] y Enciclopedia Ullmanns de la Química Industrial, Weinheim (1980), pág. 17, 18) es efectivo para la temperatura de transición vítrea de polímeros mezclados con grandes masas molares en buena aproximación

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

representando $X^1, X^2, \dots, X^n$ las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ las temperaturas de transición vítrea de los polímeros preparados eventualmente sólo de uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los últimos se conocen, por ejemplo, gracias a la Enciclopedia Ullmanns de la Química Industrial, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) pág. 169 o a J. Brandrup, E.H. Immergut, Manual del Polímero 3ª Ed., J. Wiley, Nueva York 1989.

Se prefieren además aquellas dispersiones poliméricas, en las que el un diámetro de mitad de peso d_w de las partículas dispersadas de polímero asciende a ≥ 100 nm. Convencionalmente, el diámetro de mitad de peso d_w vale ≤ 2000 nm.

El valor de d_w del tamaño de partícula se define usualmente como el peso medio del tamaño de partícula, como se determina mediante una ultracentrífuga analítica correspondientemente al método de W. Scholtan y H. Lange, coloide Z y polímero Z 250 (1972) pág. 782 a 796. La medición por ultracentrífuga proporciona la distribución integral de masas del diámetro de partícula de una muestra. De aquí puede deducirse, qué porcentaje en peso de las partículas tiene un diámetro igual o inferior a un tamaño determinado.

La elaboración de las dispersiones poliméricas a secar se conoce y se lleva a cabo con polímeros, elaborados a partir de monómeros etilénicamente insaturados, por regla general mediante una polimerización radical acuosa de la emulsión, es decir, los monómeros se polimerizan en una emulsión acuosa en presencia de sustancias de superficie activa y al menos un iniciador radical.

Como iniciador radical (iniciadores de la polimerización) entran en consideración todos aquellos compuestos capaces de activar una polimerización radical acuosa de la emulsión. Para esto cuentan tanto los peróxidos y hidroperóxidos orgánicos, como inorgánicos, como también los azocompuestos. Asimismo apropiados son los sistemas iniciadores redox, que incluyen por regla general un compuesto peróxido y un reductor, por ejemplo: ácido ascórbico, ácido hidroximetanosulfónico, aducto de bisulfito en acetona, sulfito o hidrógenosulfito sódicos, y/o un ión metálico de transición, que puede modificar su valencia, por ejemplo en forma de sales hidrosolubles como sales de Fe-, V- o Cu- y complejos hidrosolubles de estos. Los sistemas iniciadores preferidos son los peróxidos e hidroperóxidos como peróxido de hidrógeno, tert.-butilhidroperóxido, e isopropilhidroperóxido. Son también iniciadores preferidos las sales del ácido peroxidisulfúrico, particularmente sus sales de metales alcalinos (por ejemplo, sales de potasio y sodio) y/o sus sales de amonio. Convencionalmente se emplea el iniciador radical en una cantidad del 0,1 al 3% en peso, relativo a los monómeros a polimerizar.

Como sustancias de superficie activa entran en consideración tanto los coloides protectores, es decir, polímeros hidrosolubles con un peso molecular $M_n \geq 2000$, como también los compuestos de superficie activa aniónicos o neutros (emulgentes), que presentan, a diferencia de los coloides protectores, por regla general un peso molecular $M_n < 2000$ y particularmente < 1000 . Las sustancias de superficie límite activa se aplican convencionalmente en concentraciones de hasta un 10%, preferentemente del 0,1 al 5% en peso, relativo a los monómeros a polimerizar, constituyendo los emulgentes aniónicos (compuestos A0) por regla general no más del 1%, por ejemplo del 0,1 al 1% en peso de los monómeros a polimerizar.

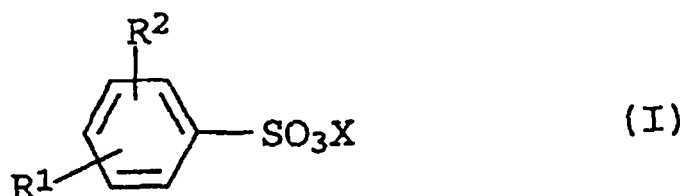
Son coloides protectores apropiados los alcoholes polivinílicos, los derivados del almidón y de la celulosa, ácidos poliacrílicos, copolímeros del ácido acrílico y del ácido metacrílico con monómeros hidrófobos y/o monómeros portadores de grupos hidroxílicos, polímeros que contienen poliacrilamida o vinilpirrolidona.

Son emulgentes aniónicos apropiados, entre otros, las sales de aquellos compuestos, que presentan al menos un grupo alquílico C_6 - C_{32} -, particularmente un grupo alquílico C_8 - C_{22} - y una funcionalidad apropiada para la formación de

sal con una base, por ejemplo un grupo carboxílico, sulfónico, fosfónico, fosfato o sulfato, preferentemente un grupo sulfato o sulfonato. Las sales preferidas presentan como contraiones iones de metales alcalinos, metales alcalino-térreos o amonio y particularmente iones sodio, potasio y calcio. Estos compuestos se conocen gracias al estado actual de la técnica, entre otros, gracias a Houben-Weyl, Métodos de la Química Orgánica, Vol. XIV/1, Materiales Macromoleculares, Editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, págs. 192-208.

Son ejemplos de emulgentes aniónicos apropiados las sales de alquilsulfatos, derivadas de alcoholes lineales o ramificados, por ejemplo de alcoholes grasos u oxoalcoholes (radical alquílico: C₈-C₃₂); de semiésteres del ácido sulfúrico de alcanos etoxilados, que derivan de alcoholes lineales o ramificados, por ejemplo alcoholes grasos u oxoalcoholes (grado EO: 2 a 50, radical alquílico: C₈ a C₃₂); de semiésteres del ácido sulfúrico de alquilfenoles etoxilados con radical alquílico preferentemente lineal (grado EO: 2 a 50, radical alquílico: C₆-C₂₂); de ácidos alquilsulfónicos (radical alquílico: C₈-C₃₂); de dialquilésteres de ácidos sulfosuccínicos (radical alquílico: C₆ a C₃₂) y de ácidos alquilarilsulfónicos con radical alquílico preferentemente lineal (radical alquílico: C₆ a C₃₂). Son también emulgentes aniónicos apropiados las sales de los di-C₆-C₃₂-alquilderivados del bis(fenilsulfonil)éter y sus mezclas industriales, comercializadas por ejemplo como DOWFAX® 2A1 de la DOW Chemical Co..

Se prefieren también los compuestos de Fórmula general I,



donde R¹ representa un grupo alquílico C₆-C₃₂- y, preferentemente, un grupo alquílico C₈-C₂₂-,

R² representa hidrógeno, C₁-C₄-alquil, un anillo bencénico unido, opcionalmente sustituido por C₁-C₄-alquil, o un radical fenoxílico, que presenta opcionalmente un grupo alquílico C₆-C₃₂- y/o un grupo sulfonato, y

X es un equivalente catiónico y representa preferentemente un catión de metal alcalino, particularmente un ión sodio o potasio, un equivalente de un catión de metal alcalino-térreo, particularmente ½Ca²⁺ o un ión amonio.

R² representa de forma especialmente preferente hidrógeno en la Fórmula I. R¹ está unido de forma especialmente preferente en posición para- a un grupo sulfonato.

Además de los emulgentes aniónicos citados, la dispersión polimérica utilizada en el procedimiento acorde a la invención puede contener también compuestos no iónicos de superficie activa (emulgentes no iónicos). Los emulgentes no iónicos preferidos son los emulgentes aralifáticos, por ejemplo mono-, di- y trialquilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquílico: C₆-C₃₂), o los emulgentes alifáticos a base de aromáticos alquilsustituidos, por ejemplo etoxilatos de alcoholes de cadena larga, por ejemplo de oxoalcoholes o alcoholes grasos (grado EO: 3 a 50, radical alquílico: C₈-C₃₂). Estos emulgentes se pueden encontrar en la dispersión polimérica en concentraciones de hasta el 10%, preferentemente hasta el 4% y particularmente hasta el 2%, por ejemplo del 0,1 al 10, preferentemente del 0,1 al 4% y particularmente del 0,2 al 2% en peso.

Las sustancias de superficie activa empleadas se pueden añadir a la dispersión polimérica a secar incluso durante el proceso de secado o preferentemente también antes. Se recomienda emplear las sustancias de superficie activa ya durante la elaboración de la polimerización acuosa.

La polivinilformamida empleada conforme a la invención como auxiliar de secado T puede añadirse tanto durante el único proceso de secado, como también antes de la dispersión polimérica acuosa. La polivinilformamida se introduce preferentemente antes del proceso de secado pero tras la elaboración de la dispersión acuosa. La adición de la polivinilformamida a la dispersión polimérica acuosa puede ocurrir también en lotes a determinados tiempos tras la conclusión de la elaboración de la dispersión polimérica acuosa.

Para el ajuste del peso molecular deseado se pueden co-emplear en la polimerización escasas concentraciones, por ejemplo del 0,01 al 2% en peso, relativo a los monómeros a polimerizar, de sustancias reguladoras. Son reguladores apropiados, por ejemplo, los compuestos que presentan un grupo tiol y/o silano (por ejemplo t-dodecil-, n-dodecilmercaptano o mercaptopropiltrimetoxisilano), alcoholes alílicos o aldehídos, como formaldehído, acetaldehído y comparables.

La polimerización de la emulsión puede efectuarse tanto de forma continua como también en modo batch, preferentemente según un proceso semicontinuo. En este caso se pueden añadir los monómeros a polimerizar de forma continua, por etapas o gradualmente, al recipiente de polimerización. Para este propósito se pueden proporcionar los monómeros tanto como mezcla monomérica como también como emulsión monomérica acuosa de la polimerización.

Además del modo de elaboración libre de grano, la polimerización de la emulsión puede realizarse para el ajuste de un tamaño definido de partícula del polímero según el procedimiento de látex en grano o en presencia de látex en grano elaborado *in situ*. Se conocen procedimientos para esto y se pueden deducir del estado actual de la técnica (véanse EP-B 40419 y “Enciclopedia de la Ciencia y Tecnología del Polímero”, Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., Nueva York 1966, pág. 847).

En un modo preferente de ejecución de la presente invención, la polimerización se lleva a cabo en presencia de del 0,01 al 3%, y particularmente del 0,05 al 1,5% en peso de un látex en grano (contenido en sólidos del látex en grano, relativo a la cantidad total de monómeros), preferentemente con látex en grano entreverado (grano patrón). El látex presenta por regla general un tamaño de partícula de mitad de peso de 10 a 400 nm, preferentemente de 20 a 120 nm y especialmente de 20 a 50 nm. Sus monómeros constituyentes son, por ejemplo: estírol, metilmetacrilato, n-butilacrilato y mezclas de estos, pudiendo contener el látex en grano también en supeditadas cantidades de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados copolimerizados, por ejemplo, ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o sus amidas, preferentemente de menos del 10% en peso, relativo al peso total de las partículas de polímero en el látex en grano.

Generalmente se opera a temperaturas de polimerización entre la temperatura ambiente y 120°C, preferentemente a temperaturas de 40 a 110°C y de forma especialmente preferente entre 50 y 100°C, con una presión de polimerización del orden de 1 a 10 bar.

A continuación de la propia reacción de polimerización, es opcionalmente necesario, formar las dispersiones poliméricas acuosas conformes a la invención considerablemente libres de portadores de aroma, como monómeros residuales y otros componentes orgánicos volátiles. Esto puede lograrse físicamente de forma conocida mediante extracción destilativa (particularmente mediante destilación por arrastre de vapor de agua) o mediante separación con un gas inerte. La reducción de los monómeros residuales puede efectuarse además químicamente mediante polimerización residual ulterior, particularmente bajo la acción de sistemas iniciadores redox, como se especifican, por ejemplo, en la DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 y en la DE-A 44 35 422. La polimerización ulterior se realiza preferentemente con un sistema iniciador redox de al menos un peróxido orgánico y un sulfito orgánico.

De esta manera se obtienen dispersiones poliméricas con contenidos en polímeros de hasta un 80% en peso, relativo al peso total de la dispersión. Por regla general, el contenido en sólidos de las dispersiones poliméricas elaboradas de este modo se halla en el intervalo del 40 al 60% en peso. Las dispersiones poliméricas así obtenidas se pueden ajustar entonces, si es necesario, al contenido en sólidos deseado para el secado por dilución con un disolvente adecuado, por ejemplo con agua o una mezcla agua-emulgente y/o por adición de una disolución acuosa del auxiliar de secado.

El contenido en sólidos de la dispersión polimérica a secar, que ya contiene el auxiliares de secado, se encuentra por regla general en el intervalo del 10 al 60%, preferentemente del 20 al 55% en peso (calculado en cada caso como polímero + auxiliares de secado, relativo al peso total de la dispersión).

La evaporación de los componentes volátiles de la dispersión polimérica acuosa (denominada en adelante también como secado) se lleva a cabo de forma habitual, por ejemplo mediante liofilización o preferentemente mediante secado por atomizado.

En el secado por atomizado, las dispersiones poliméricas a secar se secan en presencia del auxiliar de secado en una torre de secado, a través de la que se hace circular una corriente de aire caliente. La temperatura de la corriente de aire caliente asciende por regla general en la entrada de la torre de secado a entre 100 y 200°C, preferentemente de 110 a 170°C, y en la salida de la torre de aproximadamente 30 a 100°C, preferentemente de 50 a 80°C. La dispersión polimérica a secar puede introducirse en contracorriente con la corriente de aire caliente o preferentemente en paralelo con la misma. La adición puede realizarse a través de boquillas mono- o multimaterial o a través de un disco rotatorio. La separación del polímero en polvo se lleva a cabo de forma habitual, por ejemplo empleando ciclones o filtros separadores.

En principio, la polivinilformamida empleada como agente de secado durante el proceso de secado puede aplicarse en forma de disoluciones, por ejemplo como disoluciones acuosas o acuosa-alcohólica, de la dispersión polimérica a secar. El auxiliar de secado se añade a la dispersión polimérica preferentemente antes del secado. El agente de secado puede añadirse también como sólido o, preferentemente, como disolución, por ejemplo, como disolución acuosa-alcohólica o particularmente como disolución acuosa, a la dispersión.

Además, se puede añadir un antiapelmazante a la dispersión polimérica a secar durante el proceso de secado. En este contexto se trata de un óxido inorgánico finamente dividido, por ejemplo, un ácido silícico finamente dividido o un silicato finamente dividido, por ejemplo, talco. El óxido inorgánico finamente dividido presenta preferentemente un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,01 a 0,5 μm . El ácido silícico finamente dividido tiene de forma especialmente preferente un medio tamaño de partícula en el intervalo de 0,01 a 0,5 μm , pudiendo ser tanto hidrofílico como también hidrofóbico. De forma muy especialmente preferente se emplean mezclas de antiapelmazantes hidrofílicos e hidrofóbicos. El antiapelmazante puede añadirse a la dispersión polimérica antes o durante el secado. En otro modo de ejecución se añade el antiapelmazante al polímero en polvo en un mecanismo de mezclado apropiado para sólidos, por ejemplo un agitador, mezclador de cinta helicoidal o similar.

ES 2 268 656 T3

Si se desea, se usa el antiapelmazante en una cantidad del 0,5 al 15% y, preferentemente, del 2 al 12% en peso, relativo al polímero en polvo (y/o a la suma de polímero P + auxiliares de secado en la dispersión polimérica acuosa).

El polímero en polvo obtenido por el procedimiento acorde a la invención es asimismo objeto de la presente invención. Las redispersiones acuosas del polímero en polvo se caracterizan, entre otros, por una capacidad mejorada de formación de película en presencia de agua. Sorprendentemente, el procedimiento acorde a la invención conlleva también mejores resultados en el secado por atomizado, por ejemplo, un mayor rendimiento de los polvos y una peliculación reducida. Sorprendentemente, otras propiedades técnicas de aplicación no se ven afectadas negativamente.

El polímero en polvo obtenido por el procedimiento acorde a la invención incluye:

i al menos un polímero P formador de película,

ii del 0,1 al 80% en peso de, relativo al polímero P, de polivinilformamida como auxiliar de secado T

iii opcionalmente, compuestos de superficie activa en una cantidad de hasta el 10% en peso de, relativo al polímero P, y

iv opcionalmente, sustancias de relleno, pigmentos, antiapelmazantes y/o auxiliares corrientes, por ejemplo, auxiliares de secado del estado de la técnica, biocidas y/o antiespumantes.

El polímero en polvo acorde a la invención se emplea como coligante en materiales ligantes de construcción minerales y formulaciones de materiales ligantes de construcción listas para su empleo como ligante en pinturas, barnices, adhesivos, recubrimientos y sellantes, adhesivos para construcción, por ejemplo adhesivos para suelos y particularmente adhesivo de alicatado, y en enlucidos de resina sintética.

El polímero en polvo obtenible conforme a la invención se emplea especialmente como coligante en materiales minerales ligantes de construcción y/o formulaciones de estos materiales de construcción listas para su empleo, así como en adhesivos para construcción. Estos son asimismo finalidad de la presente invención.

Se conocen por materiales minerales ligantes de construcción y/o sus formulaciones aquellas composiciones, que contienen al menos un ligante mineral como cal, yeso, arcilla y/o cemento y, opcionalmente, agregados minerales. La formulación lista para su empleo se transforma por contacto con agua en la verdadera formulación del material de construcción, que entonces solidifica por sí mismo en forma de piedra si se deja en contacto con el aire o también bajo el agua, opcionalmente bajo los efectos de una mayor temperatura. Las formulaciones de materiales de construcción minerales contienen, además de los agregados minerales, también auxiliares comunes, por ejemplo, dependiendo del propósito de aplicación, espesantes o fluidificantes y antiespumantes.

Los ligantes minerales preferidos contienen del 70 al 100% en peso de cemento y del 0 al 30% en peso de yeso. El cemento es particularmente el único ligante mineral. El efecto conforme a la invención es en este caso esencialmente independiente del tipo de cemento. En función del propósito se pueden emplear, por consiguiente, cemento de alto horno, cemento bituminoso, cemento Portland, cemento Portland hidrófobo, cemento rápido, cemento hinchador o cemento aluminoso, probándose el empleo de cemento Portland como especialmente favorable.

Las composiciones secas de materiales ligantes de construcción minerales contienen de forma típica, relativo a la cantidad de ligante mineral, del 0,1 al 20%, particularmente del 0,5 al 10% en peso de polímero en polvo modificado. La relación en pesos respecto al ligante mineral se encuentra por regla general en el intervalo de 1:100 a 1:1.

Para la mejora de sus propiedades de procesamiento se añaden a los materiales ligantes de construcción minerales múltiples derivados de la celulosa y microfílices. Los primeros actúan convencionalmente espesando y los últimos constituyen normalmente tixotropizantes, que incluso reducen la fluidez del mortero acuoso antes de su solidificación en el estado de reposo proporcionado. Mediante la adición de antiespumantes (bajo el aspecto de "mortero seco" preferentemente en polvo) puede alcanzarse en estado solidificado un contenido práctico de aire ocluido (5 al 20% en volumen) del mortero cementoso solidificado.

La arena, por ejemplo arena de cuarzo, y opcionalmente sustancias de relleno como carbonato cálcico y pigmentos como dióxido de titanio o óxido de hierro, fibras naturales y sintéticas, constituyen por regla general los demás agregados.

Los adhesivos para construcción incluyen, por ejemplo, adhesivos para suelos y adhesivos de alicatado. Contienen como componente adhesivo al menos un polímero en polvo acorde a la invención, así como (según el tipo de formulación) ablandadores, sustancias de relleno, dispersantes, biocidas, y opcionalmente agua, antiespumantes, espesante, tixotropizantes y otros aditivos. En un modo preferente de ejecución contienen también un ligante mineral, por ejemplo, cemento. Estas formulaciones se emplean particularmente como adhesivos de alicatado. Debido al ligante mineral cuentan asimismo entre los materiales ligantes de construcción minerales.

ES 2 268 656 T3

Los materiales ligantes de construcción minerales típicos y otros adhesivos para construcción como los adhesivos de alicatado, particularmente como formulación seca de materiales ligantes de construcción minerales contienen, (relativo al peso total de los sólidos contenidos en ellos):

del 10 al 60,	preferentemente del 15 al 50% en peso de ligante mineral (preferentemente excluyendo el cemento, particularmente el cemento Portland)
del 0,1 al 30,	frecuentemente del 0,2 al 15%, particularmente del 0,5 al 10%, especialmente del 2 al 8% en peso de polímero en polvo acorde a la invención,

hasta el 25% en peso de auxiliares comunes, por ejemplo: antiespumantes, espesantes, fluidificantes y tixotropizantes, y como cantidad residual del 30 al 80% en peso de agregados, por ejemplo: arena, sustancias de relleno (por ejemplo CaCO_3), pigmentos (por ejemplo TiO_2) fibras naturales y/o sintéticas. Los antiespumantes se emplean generalmente en una proporción del 0,1 al 2% en peso, los tixotropizantes hasta el 2% en peso, los fluidificantes hasta el 1% en peso.

Son modos típicos de ejecución de formulaciones minerales de materiales ligantes de construcción los morteros cementosos de reparación o armado. Los morteros armados corrientes presentan en este contexto para el aumento de su capacidad de recubrimiento de grietas incluso fibras naturales o sintéticas de materiales como por ejemplo dralón (longitud, por ejemplo, de 1 a 10 mm, masa relativa a la longitud, por ejemplo, de 3 a 10 dtex) en una cantidad de hasta el 10% en peso. H. Reul proporciona en "Manual de la Química de la Construcción, Editorial para la Industria Química, H.Zielkowsky KG, Augsburg, 1991, una panorámica sobre auxiliares y agregados.

Otro modo preferido de ejecución de las formulaciones minerales de materiales ligantes de construcción son los adhesivos de alicatado. Los adhesivos de alicatado típicos contienen como formulación seca, además del polímero en polvo, que supone por regla general del 0,5 al 10%, particularmente del 2 al 8% en peso, relativo al 100% en peso de la formulación seca; del 15 al 50% en peso de ligante mineral, particularmente cemento; del 30 bis 80% en peso de estos agregados corrientes, particularmente arena de cuarzo, por ejemplo, con una luz de tamiz de 0,063-0,4 mm, y/o carbonato cálcico, así como auxiliares comunes como espesantes, antiespumantes, biocidas, dispersantes, plastificantes (ablandadores), auxiliares pelculantes, etc., en una proporción del 0,1 al 25% en peso.

El procedimiento conforme a la invención de elaboración de polímero en polvo se lleva a cabo industrialmente sin gran esfuerzo y conduce a polímeros en polvo, que, entre otros, son incoloros y inodoros, muestran buenas redispersabilidad y pelculación y, por otra parte, afectan lo menos posible la reología del cemento. Los polímeros en polvo asimismo conformes a la invención sin, al contrario de los productos naturales, fácilmente obtenibles y ofrecen una película incolora.

Ejemplos

I Materiales Empleados

Dispersión polimérica D1: dispersión acuosa estírol-butadieno que contiene un 50% en peso de polímero con una temperatura de transición vítrea T_g de aproximadamente 4°C , con un 53% en peso de estírol, un 42% en peso de butadieno y un 4,5% en peso de ácido acrílico y un 0,5% en peso de ácido itacónico copolimerizados y que se estabiliza como emulgente incluso con un 0,5% en peso, relativo al polímero, de un alcohol graso sulfatado etoxilado con un grado de etoxilación de 2 a 3. La dispersión polimérica tuvo un tamaño de partícula de 130 nm y se correspondió con la dispersión D1 descrita en la DE-A 10040826 en la página 7.

Esta dispersión polimérica acuosa se empleó en los Ejemplos 1 y 2 conformes a la invención y en los Ejemplos comparativos A a D con los polímeros hidrosolubles indicados a continuación como auxiliares de secado T.

Dispersión polimérica D2: dispersión acuosa estírol-acrilato correspondiente a la dispersión D1 descritas en la EP-B 914366 en la página 6, desde la línea 28 en el párrafo 1.1. Esta dispersión acuosa se empleó en los Ejemplos 3 y 4 conformes a la invención.

II Elaboración del Polímero en Polvo

Las dispersiones poliméricas D1 y/o D2 de los ejemplos individuales 1 a 4 y de los ejemplos comparativos A a C se secaron por atomizado en un secador de escuela técnica. El auxiliar de secado T se añadió, en cada caso, en una cantidad del 10%, y/o del 12,5% en peso, relativo al polímero P de la dispersión acuosa. Como agente anticoagulante se empleó un agente antibloqueante comercial a base de gel de sílice.

El contenido en sólidos de la alimentación de la atomización alcanzó el 30% en peso. La atomización se llevó a cabo a través de una boquilla de teflón bimaterial (amplitud del orificio 1,3 mm), la temperatura de entrada fue de 130°C , la temperatura de salida de 60°C .

ES 2 268 656 T3

Como auxiliares de secado se utilizaron:

- T1: polivinilformamida K-W: 19,4

- T2: polivinilformamida K-W: 30,5

- T3: producto de condensación de ácido naftalinsulfónico-formaldehído como sal de calcio elaborada según el Ejemplo 2.1 (auxiliar difusor S1) de la EP-B 914366

- T4: Co-polímero de 50 partes de ácido acrílico y 50 partes de ácido maleico con peso molar según GPC de aproximadamente 3000 g/mol

- T5: auxiliares de secado T3 empleados con un 25% de arilsulfonato, como emulgente aniónico conforme a la DE-A 1004826, página 8, arriba.

III Resultados

Los resultados de los ejemplos 1 a 4 conformes a la invención y de los ejemplos comparativos A a C se muestran nuevamente en la siguiente Tabla 1. En esta Tabla se indica la cantidad y el tipo del auxiliar de secado T empleado individualmente, según el respectivo ejemplo y/o ejemplo comparativo. Además, la Tabla especifica los valores del rendimiento y de la redispersabilidad y muestra las calificaciones cualitativas en lo que a polvo, peliculación y color se refiere.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1

Ejemplos y Auxiliar de Secado T	Rendimiento	Redispersabilidad	Polvo	Peliculización	Película
Ejemplo 1: Dispersión D1 10% en peso T1	78%	buena	2	1	incolora
Ejemplo 2: Dispersión D1 10% en peso T2	79%	buena	1-2	1	incolora
Ejemplo 3: Dispersión D2 10% en peso T1	81%	buena	1-2	1-2	incolora
Ejemplo 4: Dispersión D2 10% en peso T2	76%	buena	1	1	incolora
Ejemplo Comparativo A: Dispersión D1 10% en peso T3	86%	moderada	1-2	5	beige
Ejemplo Comparativo B: Dispersión D2 10% en peso T4	72%	moderada	2	5	incolora
Ejemplo Comparativo C: Dispersión D1 12,5% en peso T5	63%	buena	1	1-2	beige

Calificación – Polvo	Calificación – Peliculación
1 = ninguna formación de grumos	1 = pelculado sin defectos
2 = formación mínima de grumos, fácilmente pulverizable	2 = pelculado con señales
3 = ligera formación de grumos, moderadamente pulverizable	3 = fisuras de retracción en el borde
4 = mayor formación de grumos, fácilmente pulverizable	4 = fisuras de retracción de gran superficie
5 = mayor formación de grumos, difícilmente pulverizable	5 = totalmente agrietada
6 = mayor formación de grumos, no pulverizable	6 = ninguna peliculación

ES 2 268 656 T3

La Tabla 1 muestra los resultados del secado por atomizado. Los polvos elaborados con los auxiliares difusores conformes a la invención se pudieron secar por atomizado sin problemas y con alto rendimiento, son bastante redispersables, muestran una peliculación sin defectos y no están coloreados (incolores).

5 Redispersabilidad: 30 g del polímero en polvo elaborado según II se dispersó en una probeta con pie en 70 ml de agua desionizada y se dejó 4 horas a temperatura ambiente y finalmente se juzgó visualmente, cómo de fuertemente se ha decantado la fase polimérica de la fase acuosa.

10 Peliculación: por fuera de los polvos de dispersión redispersados se inyectó una película polimérica, y se secó finalmente a temperatura ambiente durante 4 días. La calidad de la película se juzgó visualmente como se indica en la Tabla 1.

15 Determinación de los valores de K (K-W): según el método Fikentscher, acorde a la DIN 53726, en disolución acuosa de sal común al 0,5%.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de elaboración de polímero en polvo por evaporación de los componentes volátiles de las dispersiones acuosas de polímero P formador de película, **caracterizado** porque la dispersión polimérica acuosa antes de la evaporación de los componentes volátiles presenta aún auxiliares de secado T, presentes en una cantidad del 0,1 al 80% en peso de, relativo al polímero P de la dispersión, empleándose polivinilformamida como auxiliar de secado T.
2. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1, **caracterizado** porque la polivinilformamida empleada como auxiliar de secado T se encuentra en una proporción del 1 al 50% en peso de, relativo al polímero P de la dispersión.
3. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la polivinilformamida empleada como auxiliar de secado T posee un valor de K (KW) de 5 a 50, determinado por el método de Fikentscher acorde a la DIN 53726.
4. Procedimiento acorde a la Reivindicación 3, **caracterizado** porque la polivinilformamida empleada como auxiliar de secado T posee un valor de K (KW) de 10 a 40.
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el polímero de la dispersión es un copolímero estírol-butadieno.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el polímero de la dispersión presenta una temperatura de transición vítrea T_g inferior a 65°C.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la dispersión polimérica contiene además al menos un emulgente en una cantidad de hasta el 10% en peso de, relativo al polímero.
8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la evaporación de los componentes volátiles de la dispersión polimérica acuosa se lleva a cabo tras un proceso de secado por atomizado.
9. Polímero en polvo, obtenible mediante un procedimiento conforme a una de las Reivindicaciones 1 a 8.
10. Polímero en polvo acorde a la Reivindicación 9, comprendiendo:
 - i al menos un polímero P formador de película,
 - ii del 0,1 al 80% en peso de, relativo al polímero P, de polivinilformamida como auxiliar de secado T
 - iii opcionalmente, compuestos de superficie activa en una cantidad de hasta el 10% en peso de, relativo al polímero P, y
 - iv opcionalmente, sustancias de relleno, pigmentos, antiapelmazantes y/o auxiliares corrientes.
11. Empleo del polímeros en polvo acorde a la Reivindicación 9 ó 10 como coligante en materiales ligantes de construcción minerales y formulaciones de materiales ligantes de construcción listas para su empleo como ligante en pinturas, barnices, adhesivos, recubrimientos y sellantes, adhesivos para construcción y en revestimientos de resina sintética.
12. Material ligante mineral material de construcción, que contiene un polímero en polvo conforme a una de las Reivindicaciones 9 ó 10.
13. Material ligante mineral de construcción acorde a la Reivindicación 12 en forma de formulación de mortero seco, que consiste en
 - del 10 al 60% en peso de ligante mineral,
 - del 0,1 al 30% en peso de polímero en polvo conforme a una de las Reivindicaciones 9 ó 10,
 - hasta un 25% en peso de auxiliares comunes para materiales ligantes minerales de construcción y
 - como cantidad residual, agregados como arena, sustancias de relleno, pigmentos, fibras naturales y/o fibras sintéticas.
14. Material ligante mineral de construcción acorde a la Reivindicación 12 en forma de formulación seca de adhesivo para construcción que consiste en
 - del 15 al 50% en peso de ligante mineral

ES 2 268 656 T3

- del 0,5 al 10% en peso de polímero en polvo, conforme a una de las Reivindicaciones 9 ó 10

- del 0,1 al 25% en peso de auxiliares comunes para adhesivos de construcción

5 - del 30 al 80% en peso de agregados comunes para adhesivos de construcción.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65