

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 587**

51 Int. Cl.:

C04B 24/30 (2006.01)

C08G 12/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2010** **E 10745242 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014** **EP 2473457**

54 Título: **Formulación y su uso**

30 Prioridad:

02.09.2009 EP 09169225

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.01.2015

73 Titular/es:

**BASF CONSTRUCTION POLYMERS GMBH
(100.0%)**

**Dr.-Albert-Frank-Straße 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**DIERSCHKE, FRANK y
KRAUS, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 527 587 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

Formulación y su uso

El objeto de la presente invención es una formulación para la dispersión de aglutinante hidráulico y especialmente las composiciones que contienen yeso.

5 Los dispersantes convencionales para composiciones de cemento y yeso por lo general logran buena reducción de agua, sin embargo, están limitados en su capacidad para retener la facilidad del manejo durante un largo período de tiempo. Un método alternativo para aumentar la retención de la facilidad del manejo es el uso de aditivos retardantes. En este escenario, el beneficio de retención de la facilidad del manejo a menudo se logra a expensas de
10 tiempos de fraguado y resistencia inicial. Por lo tanto, la utilidad de estos dispersantes está limitada por sus limitaciones inherentes en la arquitectura molecular.

Los dispersantes habituales son estáticos en su estructura química con el tiempo en los sistemas hidráulicos. Su funcionamiento se controla por la relación molar de monómero que se fija dentro de una molécula de polímero. Se observa un efecto de dispersión o un efecto de reducción del agua sobre la adsorción del dispersante en la
15 superficie de las partículas hidráulicas. A medida que aumenta la demanda de dispersante en el tiempo debido a la abrasión y la formación de producto de hidratación, lo que crea más área de superficie, estos dispersantes convencionales son incapaces de responder y se pierde la facilidad del manejo.

Por lo general, el problema de la facilidad del manejo aumentada se resuelve ya sea por medio del re-templado (adición de más agua) a las composiciones hidráulicas o mediante la adición de más reductor de agua de alto rango. La adición de agua conduce a una menor resistencia y por lo tanto crea una necesidad de mezclas que están
20 "sobre-diseñadas" en la forma de contenido de aglutinante hidráulico.

Varios tipos de compuestos orgánicos se han utilizado para favorablemente después de ciertas propiedades de las composiciones de aglutinantes hidráulicos húmedas. Una clase de componentes, que en conjunto se pueden llamar "superplastificantes" composiciones de aglutinante en húmedo de fluidización o plastificación para obtener una
25 mezcla más fluida. Si se desea una fluidez controlada, de tal manera que el agregado utilizado en morteros y hormigones no segrega de la pasta aglutinante. Alternativamente, los superplastificantes pueden permitir que la composición de cemento que se preparó usando una relación de aglutinante:agua inferior con el fin de obtener una composición que tiene una consistencia deseada que a menudo conduce a una composición endurecida que tiene un mayor desarrollo de la resistencia a la compresión después del fraguado.

Un buen superplastificante no sólo debe fluidificar la composición de aglutinante hidráulico húmedo al que se
30 adiciona, sino también mantener el nivel de fluidez durante un período de tiempo deseado. Este tiempo debe ser lo suficientemente largo para mantener fluida la composición húmeda, por ejemplo en un camión hormigonera mientras se está en camino a un sitio de trabajo. Otro aspecto importante se relaciona con el período para la descarga del camión en el lugar de trabajo y el período necesario para que la composición de cemento sea trabajada en la forma final deseada. Por otro lado, la mezcla hidráulica no puede permanecer fluida durante un
35 tiempo demasiado largo, lo que significa que el fraguado no debe ser muy retrasado, porque esto retrasará la operación en el trabajo y mostrará influencias negativas sobre las características de los productos finales endurecidos.

Ejemplos de superplastificantes convencionales son los productos de condensación de sulfonato de melamina/formaldehído, productos de condensación de sulfonato de naftaleno/formaldehído y lignosulfonatos,
40 polisacáridos, ácidos hidroxicarboxílicos y sus sales e hidratos de carbono.

En la mayoría de casos, los agentes de fluidización son productos de multi-componentes con copolímeros basados en oxialquilenglicolalquenileteres y derivados de ácidos dicarboxílicos insaturados como las especies más importantes. The European Patent EP 0 736 553 B1 revela tales copolímeros que comprenden al menos tres sub-
45 unidades y especialmente un derivado de ácido dicarboxílico insaturado, un oxialquilenglicolalquenileter y, además, una unidad estructural hidrófoba, tal como unidades de éster. La tercera unidad estructural también puede ser representada por derivados polipropilenoóxido polietilenoóxido polipropilenoóxido, respectivamente.

The German published application DE 195 43 304 A1 revela un aditivo para mezclas que contienen agua para el campo de la construcción que comprende a) un derivado de celulosa que contiene un grupo sulfato, carboxílico, o ácido sulfónico soluble en agua, b) un vinil-(co)-polímero que contiene ácido sulfónico- y/o ácido carboxílico y/o un
50 producto de condensación basándose en constructores aminoplásticos o compuestos que contienen acrílico y formaldehído. Este aditivo deberá mostrar capacidad de retención de agua suficiente y propiedades de modificadores de reología. Por lo tanto, este aditivo es apropiado para composiciones químicas de construcción que contienen cemento, cal, yeso, anhidrita y otros componentes de aglutinantes hidráulicos.

Los copolímeros basados en derivados de ácido dicarboxílico o monocarboxílico insaturado, oxialquilenglicolalquenileteres, polialquilenglicol vinílico, compuestos de polisiloxano o éster utilizados como aditivos para suspensiones acuosas a base de aglutinantes bituminosos o minerales se describen en US 6,777,517 B1. El uso de tales aditivos resulta en una disminución en la relación agua/aglutinante y conduce a materiales de construcción altamente fluidos sin segregación de los constituyentes individuales de la mezcla de material de construcción. Los copolímeros de acuerdo con esta patente de EE.UU. son útiles como aditivos para suspensiones acuosas de sólidos inorgánicos y orgánicos y especialmente para suspensiones que se basan en aglutinantes bituminosos o minerales tales como cemento, yeso de París, cal, anhidrita u otros materiales de construcción a base de sulfato de calcio.

Revelados por la técnica anterior también son copolímeros de éteres insaturado etilénicamente que se pueden utilizar como plastificantes para mezclas que contienen cemento (EP 0 537 870 A1). Estos copolímeros contienen un co-monómero de éter y como un co-monómero adicional ácido mono-carboxílico olefínico insaturado o un éster o una sal del mismo, o alternativamente un ácido sulfúrico insaturado olefínico. Estos copolímeros muestran una cadena lateral de éter muy corta con 1 a 50 unidades. La cadena lateral corta provoca un efecto plastificante suficiente de los copolímeros en masas que contienen cemento con una pérdida de asentamiento reducida de los productos químicos para la construcción de masa en sí.

US 6.139.623 B1 revela un aditivo de emulsión para utilizar en composiciones de cemento hidráulico formadas mediante agente emulsificante y antiespumante, un agente tensioactivo y un copolímero que tiene un esqueleto que contiene carbono al cual están unidos los grupos que funcionan como miembros de anclaje del cemento mediante la formación de enlaces iónicos y grupos oxialquilenos. Esta mezcla que comprende un polímero peine de tipo óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO) y un agente antiespumante permite un control de aire predecible en composiciones de cemento hidráulicas tales como hormigón. El término "composición de cemento" se refiere a pastas, morteros, lechadas tales como lechadas de cementación de pozos de petróleo, y composiciones de hormigón que comprenden un aglutinante de cemento hidráulico. Agentes antiespumantes típicos son éster de fosfato, éster de borato y copolímeros de polioxialquilenos con propiedades antiespumantes. El componente surfactante (agente tensioactivo) se dice que estabiliza la mezcla de emulsión y se elige del grupo que consiste en un éster de ácido graso esterificado de un carbohidrato, un alcohol C₂ a C₂₀ que tiene grupos de polioxialquilenos o una mezcla de los mismos.

US 2006/0281886 revela un co-polímero que comprende dos componentes de monómero con un componente a) que es un co-monómero de ácido monocarboxílico olefínico insaturado o un éster o una sal del mismo o un co-monómero de ácido sulfónico insaturado olefínico o una sal del mismo, y con el componente b) representado preferiblemente por un compuesto de éter. Estos dos co-polímeros de monómero se pueden utilizar preferiblemente como un superplastificante en una composición que contiene el aglutinante hidráulico. Alternativamente, se revela que el co-polímero se puede utilizar en combinación con un componente antiespumante que también es una unidad estructural adicional del co-polímero. En consecuencia, el componente antiespumante puede estar unido químicamente al co-polímero o estar presente en forma libre en una mezcla. Bajo aspectos generales de la técnica anterior enseña el uso de agentes dispersantes (plastificantes), tales como éteres de policarboxilato (PCE) como aditivo típico de sistemas aglutinantes que contienen sulfato de calcio. Esto resulta en una reducción de agua, así como en una mejora de las propiedades físicas tales como resistencia a la compresión. Además, se mejoran la facilidad del manejo y preferiblemente el comportamiento reológico de la composición química de la construcción. Por otra parte la adición de dispersantes basados en PCE provoca una insuflación distinta para el componente aglutinante que empeora las propiedades físicas de la composición. Otro aspecto negativo es la formación de espuma durante la preparación del sistema de aglutinante. Para superar estos inconvenientes se utilizan los componentes antiespumantes como aditivo adicional para el agente dispersante. Sin embargo, los antiespumantes muestran una baja solubilidad en formulaciones acuosas y causan una estabilidad insuficiente. Por otra parte, las propiedades antiespumantes de la disminución de la formulación con el tiempo debido a la separación de fases resultante del antiespumante y el dispersante.

US 2008/108732 A1 revela la síntesis de policondensados que contienen

(I) al menos una unidad estructural con una sub-unidad aromática o heteroaromática y una cadena lateral de poliéter y

(II) al menos una unidad estructural fosfatada con una sub-unidad aromática o heteroaromática y

(III) al menos una unidad estructural con una sub-unidad aromática o heteroaromática, que están destinadas como alternativas a los dispersantes basados en unidades de sulfonatos de naftaleno/melamina formaldehído.

Sobre la base de las diferentes características y la disponibilidad de los superplastificantes mencionados anteriormente, además se ha deseado conseguir nuevas formulaciones apropiadas como aditivos que son una mejora sobre el estado actual de la técnica. Por lo tanto, es un objeto de esta invención proveer nuevas formulaciones para composiciones que contienen aglutinante de sulfato de calcio que imparten a las composiciones

aglutinantes húmedas excelentes propiedades de fluidización y de reducción de agua. Adicionalmente, las propiedades, el desempeño y los efectos del copolímero proporcionado serán arbitrarias.

En la producción de placas de yeso laminado, con el fin de disminuir los costes de secado es necesario establecer un valor de agua/yeso tan bajo como sea posible. Además, la mezcla de yeso se debe fraguar lo más rápidamente posible, de modo que la resistencia de corte necesaria de la placa se alcanza en la línea de transporte después de un tiempo tan corto como sea posible. Por estas razones, se han desarrollado dispersantes basados en particular, en los éteres de policarboxilato (DE 10 2006 027 035 A1; US 7,070,648 B1).

US 2008/017078 enseña una composición de aditivo líquido para un sistema de aglutinante a base de sulfato de calcio y un método de uso. El aditivo revelado comprende una composición acuosa de un componente de dispersión copolimérico, un componente de agente antiespumante, un componente tensioactivo y agua. Los componentes pueden ser una mezcla o unidos física o químicamente y el resultado es un sistema líquido estable que puede ser utilizado como agente de dispersión para la composición química de la construcción que contiene el compuesto de sulfato de calcio. La composición de aditivo revelada en este documento y, especialmente, su aplicación como agente de dispersión representan una mejora adicional de este estado de la técnica porque el aditivo con la composición acuosa contenida induce un efecto plastificante uniforme todo el tiempo y una mejora de las propiedades físicas debido a la reducción de tanto el contenido de agua como de aire en la masa de yeso húmedo de productos químicos para la construcción. Adicionalmente, el aditivo muestra una estabilidad de almacenamiento y homogeneidad mejorada.

Las mezclas de yeso para productos de yeso sólidos y de secado rápido, espumantes y un método de fabricación de una lechada de yeso mediante el uso de modificadores y dispersantes se revelan en US 2009/0101045, US 2006/0281837, US 2006/0280899, US 2006/0280898, US 2006/0278135, US 2006/0278134, US 2006/0278130, US 2006/0278127, US 2005/0250888, US 2005/0239924 y US 2006/0280970. Los dispersantes mencionados en estos documentos representan dispersantes de policarboxilato, el dispersante que tiene dos unidades de repetición con una unidad de repetición de ácido mono-carboxílico insaturado olefínico y un grupo vinilo o alilo unido a un poliéter mediante un enlace éter como segunda unidad de repetición.

Los resultados dados en cualquiera de estos documentos confirman que estos dispersantes se pueden utilizar para lograr propiedades físicas ventajosas conocidas de superplastificantes tales como éteres de policarboxilato.

Por consiguiente, fue el objeto de la presente invención proveer una nueva formulación económica y eficaz basada en los componentes de dispersión apropiados y bien establecidos para aglutinantes hidráulicos, que se dispersan es particularmente apropiada como un plastificante/agente reductor de agua para hormigón y otros sistemas basados en aglutinantes hidráulicos y que se pueden preparar de una manera sencilla y a bajo costo.

Por lo tanto, en esta invención se provee una formulación para extender la facilidad del manejo a un aglutinante hidráulico y preferiblemente una mezcla que contiene sulfato de calcio y agua, que comprende introducir en la mezcla de una combinación de componentes de dispersión. La formulación de referencia logra una mejor facilidad del manejo y fluidez de las composiciones de fraguado hidráulico y establece un valor bajo de agua/aglutinante hidráulico.

Descripción detallada

La presente invención se refiere a una formulación que contiene

a) al menos un componente que tiene propiedades de dispersión y se selecciona del grupo que consiste de un compuesto que contiene al menos un polímero peine ramificado que tiene cadenas laterales de poliéter, un condensado de sulfonato de naftaleno formaldehído ("BNS") y un condensado de sulfonato de melamina formaldehído ("MSF"),

y

b) un producto de policondensación que contiene

(I) al menos una unidad estructural con una sub-unidad aromática o heteroaromática y una cadena lateral de poliéter, y

(II) al menos una unidad estructural fosfatada con una sub-unidad aromática o heteroaromática, y

(III) al menos una unidad estructural con una sub-unidad aromática o heteroaromática,

con una unidad estructural (II) y una unidad estructural (III) que difieren exclusivamente en que el grupo $\text{OP}(\text{OH})_2$ de la unidad estructural (II) se sustituye por H en la unidad estructural (III), y la unidad estructural (III) no es la misma como unidad estructural (I), siendo apropiada la formulación como aditivo para un aglutinante hidráulico y, preferiblemente, una composición que contiene el sistema de aglutinante de sulfato de calcio.

- 5 El término "aglutinante hidráulico", de acuerdo con esta invención significa preferentemente cemento y cemento Portland representado por CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV y CEM V, cemento blanco, cal viva y cemento de aluminato.

10 El término "aglutinante hidráulico latente" de acuerdo con esta invención, significa al menos un representante seleccionado del grupo de las cenizas volantes, escoria de alto horno, metacaolín, microsilíce, compuestos trass, aluminosilicatos, toba, phomulithe, tierra de diatomeas y Shell Oil.

El término "compuesto de sulfato de calcio" de acuerdo con esta invención, significa sulfato de calcio en sus formas anhidra e hidrato, tales como yeso, anhidrita, sulfato de calcio dihidrato y sulfato de calcio hemi-hidrato.

15 El término "yeso" de acuerdo con esta invención también se conoce como sulfato de calcio, por lo cual el sulfato de calcio se puede usar en sus diversas formas anhidras e hidrato con o sin agua de cristalización. El yeso natural está representado por dihidrato de sulfato de calcio y la forma libre de agua de cristalización natural de sulfato de calcio está representada por el término "anhidrita". Además de las formas naturales, el sulfato de calcio es un típico subproducto de procesos técnicos caracterizados por el término "yeso sintético". Un ejemplo de tales procesos técnicos es la desulfuración de gases de combustión. El yeso sintético también puede ser un subproducto de métodos de producción de ácido fosfórico y fluoruro de hidrógeno para obtener formas hemi-hidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$).

20 El yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) puede ser calcinado desprendiendo el agua de hidratación. Los productos de los distintos procedimientos de calcinación son alfa o beta hemihidrato. El sulfato de beta calcio hemi-hidrato resulta de un calentamiento rápido en unidades abiertas mediante una rápida evaporación del agua y por la formación de cavidades. El alfa hemi-hidrato se produce por una deshidratación de yeso en autoclaves cerradas. La forma cristalina en este caso es densa y por lo tanto, este aglutinante necesita menos cantidad de agua que el beta hemi-hidrato. Por otro lado, el yeso hemi-hidrato se re-hidrata con agua a los cristales de dihidrato. Por lo general, la hidratación del yeso necesita de algunos minutos a horas indicando un período de facilidad del manejo claramente reducido en contraste con los cementos que se hidratan en períodos de horas o días. Estas características hacen de los yesos una alternativa atractiva para fijar el cemento como aglutinante hidráulico en diversos campos de aplicación, ya que los productos de yeso finales endurecidos muestran una dureza característica y resistencia a la compresión.

25 30

El sulfato de calcio hemihidrato puede producir al menos dos formas cristalinas, con lo que el yeso α -calcinado generalmente se deshidrata (de-hidrata) en autoclaves cerradas. Para diversos campos de aplicación, el yeso β -calcinado se puede seleccionar debido a su disponibilidad en los aspectos económicos. Sin embargo, estas ventajas pueden revertirse debido al yeso β -calcinado necesita cantidades más altas de agua para la facilidad del manejo y para hacer lechadas de una determinada fluidez. El yeso endurecido o seco tiende a un cierto debilitamiento basado en el agua que permanece en su matriz cristalina. Por lo tanto, los productos de los mismos muestran menos fuerza que los productos de yeso que se han hecho con pequeñas cantidades de agua.

35

En general, la facilidad del manejo del yeso, pero también de otros aglutinantes hidráulicos, se pueden mejorar en los aspectos hidráulicos mediante la adición de dispersantes. A este respecto, la formulación de acuerdo con esta invención representa un dispersante apropiado debido a las propiedades de dispersión de su componente.

40

1. Componente a)

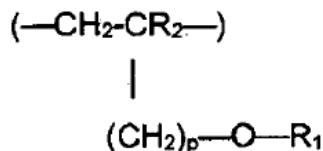
El componente a) de la formulación de acuerdo con la invención tiene propiedades de dispersión y se selecciona del grupo que consiste de un compuesto que contiene al menos un polímero peine ramificado que tiene cadenas laterales de poliéter, un condensado de sulfonato de naftaleno formaldehído ("BNS"), y un condensado de sulfonato de melamina formaldehído ("MSF"), se ha encontrado que las Formulaciones que contienen un polímero peine ramificado que tiene cadenas laterales de poliéter como el componente a) con acción dispersante son extremadamente eficaces. Por lo tanto, se puede ver como modalidad preferida que el componente a) sea un éter de policarboxilato a_1), un éster de policarboxilato a_2), un copolímero no cargado a_3) o una mezcla de los mismos. En general y, adicionalmente a las propiedades de dispersión del éster policarboxilato a_2) del componente a) se prefiere que muestren actividades anti-espuma y de tensioactivo.

45 50

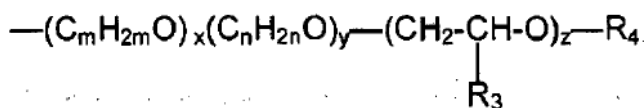
1.1 Copolímero a_1 :

Tales copolímeros que contienen poliéter, que en el sentido de la presente invención son apropiados como componente a_1), han sido descritos previamente en WO 2006/133933 A2. Estos copolímeros constan de dos componentes de monómero, siendo el primer componente de monómero un comonómero del ácido monocarboxílico

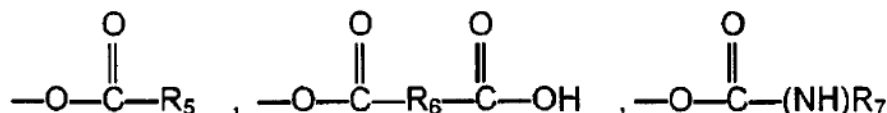
insaturado oleofínicamente o un éster o una sal del mismo y/o un comonomero de ácido sulfónico insaturado oleofínicamente o una sal del mismo, y el segundo componente de monómero de un comonomero de la fórmula general (I)



5 en la cual R_1 representa



10 y R_2 representa H o un residuo de hidrocarburo alifático con 1 a 5 átomos de C; R_3 = residuo de arilo no sustituido o sustituido y preferiblemente fenilo, y R_4 = H o un residuo de hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de C, residuo de hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C, un residuo arilo sustituido con 6 a 14 átomos de C o un miembro de la serie



en donde R_5 y R_7 representan cada uno un residuo alquilo, arilo, aralquilo, o alcarilo y R_6 para un residuo alquilideno, arilideno, aralquilideno o alcarilideno, y $p = 0, 1, 2, 3$ o 4

m, n mutuamente significan independientemente 2, 3, 4 o 5

15 X e Y mutuamente indican independientemente un número entero ≤ 350

y

$z = 0$ a 200.

20 En este sentido (I) en el copolímero a_1) las unidades de comonomero que representan los componentes 1) y 2) no tienen en cada caso diferencias moleculares internas y/o (II) el copolímero a_1) representa una mezcla polimérica de los componentes 1) y 2), en cuyo caso las unidades de comonomero tienen diferencias moleculares internas con respecto a los radicales R_1 y/o R_2 y/o R_3 y/o R_4 y/o R_5 y/o R_6 y/o R_7 y/o m y/o N y/o X y/o Y y/o Z , y las diferencias discutidas se refieren en particular a la composición y longitud de las cadenas laterales.

Con respecto al copolímero de la divulgación WO 2006/133933 A2 es un integrante importante de la presente divulgación.

25 En particular, la presente invención comprende una formulación en donde el copolímero a_1) contiene el componente del comonomero 1) en proporciones de 30 a 99 % mol y el componente del comonomero 2) en proporciones de 70 a 1 % mol. Un copolímero A_1) que contiene el componente del comonomero 1) en proporciones de 40 a 90 % mol y el componente del comonomero 2) en proporciones de 60 a 10 % mol, se ha encontrado particularmente ventajoso en este sentido.

30 El componente del comonomero 1) puede ser preferiblemente un ácido acrílico o una sal del mismo y el componente del comonomero 2) en el caso en que $p = 0$ o 1 una modificación que contiene un grupo vinilo o alilo y como el residuo R_1 un poliéter.

Además, en el contexto de la presente invención, se puede considerar como ventajoso si el componente del comonomero 1) se deriva a partir del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico,

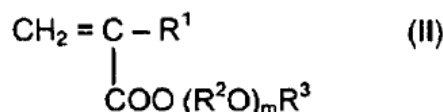
ácido alilsulfónico, ácido vinilsulfónico y las sales apropiadas de los mismos y alquil o hidroxialquil ésteres de los mismos.

Además, el copolímero a_1) puede tener grupos estructurales adicionales en la forma copolimerizada, que también se tienen en cuenta por la presente invención. En este caso, los grupos estructurales adicionales pueden ser estirenos, acrilamidas y/o compuestos hidrófobos, unidades estructurales de ésteres, óxido de polipropileno y siendo particularmente preferidas las unidades de óxido de polipropileno/óxido de polietileno. El copolímero a_1) debe contener dichos grupos estructurales adicionales en proporciones de hasta 5 % mol, preferiblemente de 0.05 a 3.0 % mol y en particular de 0.1 a 1.0 % mol.

Además, es ventajoso si la fórmula (I) representa un poliéter que contiene grupos alilo o vinilo.

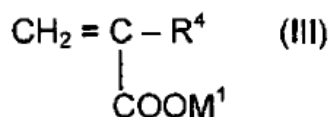
- 10 Con respecto a las modificaciones de éster carboxilato a_2) y las posibles formas de la misma, la referencia, en particular, se hace en EP 0 753 488 B1, el contenido del mismo con respecto a los dispersantes descritos en ese documento que forman parte integral de la presente divulgación.

- 15 En cuanto al éster de policarboxilato a_2) como polímero peine preferido, la presente invención especifica que este éster a_2) es un polímero que se puede preparar mediante la polimerización de una mezcla de monómeros (I) que contiene, como el componente principal, un representante del tipo de monómero de ácido carboxílico. Un aspecto importante del componente a_2) de acuerdo con la presente invención se debe ver en las propiedades de anti-formación de espuma y/o antiespumante y/o de tensioactivo de tales tipos de ésteres policarboxilato. Esta es la razón por la que la formulación de acuerdo con la presente invención también comprende una combinación de un agente antiespumante/tensioactivo con propiedades de dispersión como componente a) y el componente b) del policondensado. En una modalidad más preferida, la mezcla de monómeros (I) contiene un monómero (alcoxi) polialquilenoglicol mono(met)acrilato (a) de la fórmula general (II)



- 25 en la cual R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo CH_3 , R^2O representa un representante o una mezcla de al menos dos grupos oxialquilenos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y m representa un número entre 1 y 250 y representa el número medio de moles del grupo oxialquilenos adicionado,

adicionalmente, como monómero (b), un ácido (met) acrílico de la fórmula general (III),



- 30 en la cual R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo CH_3 y M^1 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal monovalente, un átomo de metal divalente, un grupo de amonio o un grupo de amina orgánica, y opcionalmente un monómero (c) que se copolimeriza con los monómeros (a) y (b). El monómero (a) puede estar presente en una cantidad de 5 a 98 % en peso, el monómero (b) en una proporción de 2 a 95 % en peso y el monómero (c) en una proporción de hasta 50 % en peso en la mezcla de monómeros (I), en donde las respectivas proporciones de los monómeros (a), (b) y (c) suman hasta el 100 % en peso.

- 35 Como representantes típicos del monómero (a), hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil (met) acrilato, polietileno glicol mono(met)acrilato, polipropileno glicol mono(met)acrilato, polibutileno glicol mono(met)acrilato, polietileno glicol polipropileno glicol mono(met)acrilato, polipropileno glicol polibutileno glicol mono(met)acrilato, polietileno glicol polipropileno glicol polibutileno glicol mono(met)acrilato, metoxipolietileno glicol mono(met)acrilato, metoxipolipropileno glicol mono(met)acrilato, metoxipolibutileno glicol mono(met)acrilato, metoxipolietileno glicol polipropileno glicol mono(met)acrilato, metoxipolietileno glicol polibutileno glicol mono(met)acrilato, etoxipolietileno glicol mono(met)acrilato, etoxipolipropileno glicol mono(met)acrilato, etoxipolibutileno glicol mono(met)acrilato, etoxipolietileno glicol polipropileno glicol mono(met)acrilato, etoxipolietileno glicol polibutileno glicol mono(met)acrilato, etoxipolipropileno glicol polibutileno

glicol mono(met)acrilato, etoxipoliétileno glicol polipropileno glicol de polibutileno glicol mono(met)acrilato o mezclas de los mismos son posibles.

Para el monómero (b), los representantes del grupo que consiste de ácido acrílico, ácido metacrílico, sales de metales monovalentes, sales de metales divalentes, sales de amonio y sales de aminas orgánicas de los mismos y las mezclas de al menos dos de dichos representantes se deben considerar como preferidos.

En cuanto al monómero (c), la formulación de acuerdo con la invención debe contener al menos un representante de los ésteres de un alcohol alifático con 1 a 20 átomos de carbono con un ácido carboxílico insaturado. Como el ácido carboxílico insaturado, en particular ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido (met)acrílico, o sales de metales monovalentes, sales de metales divalentes, sales de amonio o sales de aminas orgánicas de los mismos son especialmente apropiados. Los monoésteres o diésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico o ácido citracónico con alcoholes alifáticos C₁-C₂₀, glicoles C₂-C₄ o con los (alcoxi)polialquilenos glicoles siendo los representantes preferidos del monómero (C), de acuerdo con la presente invención.

1.2 Copolímero a₂:

En el contexto de la presente invención, el componente a₂) puede ser un copolímero que se compone de al menos uno de los siguientes monómeros:

A) un monómero insaturado etilénicamente, que contiene un residuo hidrolizable

B) un monómero insaturado etilénicamente con al menos un grupo lateral oxialquilenos C₂-C₄ con una longitud de cadena de 1 a 30 unidades;

C) un monómero insaturado etilénicamente con al menos un grupo lateral oxialquilenos C₂-C₄ con una longitud de cadena de 31 a 350 unidades.

En una modalidad preferida de la presente invención los componentes B) y C) están representados simultáneamente en el copolímero a₂) de la formulación reivindicada.

En esta modificación del copolímero, construida de al menos uno de los monómeros A), B) y C), de acuerdo con la invención, el monómero insaturado etilénicamente del componente A) puede ser al menos un anhídrido o imida y/o al menos un anhídrido maleico o maleimida. El monómero insaturado etilénicamente del componente A), sin embargo también puede incluir un éster de acrilato con una funcionalidad de éster que contiene el residuo hidrolizable. En este caso, debe considerarse como preferida si la funcionalidad éster es al menos un radical hidroxipropilo o hidroxietilo.

En una modalidad adicional, el copolímero a₂), sin embargo puede comprender más de un monómero insaturado etilénicamente con un radical hidrolizable. En este documento se recomienda, en particular que el monómero insaturado etilénicamente del componente A) como un residuo tiene al menos más de un representante de los monómeros insaturados etilénicamente, al menos un representante de un radical hidrolizable o una mezcla de ambos. En este sentido, el radical hidrolizable debe tener al menos una funcionalidad alcohol C₂-C₂₀. La presente invención también incluye la posibilidad de que el residuo hidrolizable sea por lo menos un alquilo C₁-C₂₀ éster, un aminoalquilo C₁-C₂₀ éster, un alcohol C₂-C₂₀, un alcohol amino C₂-C₂₀ o una amida.

La presente invención además comprende, que al menos un monómero insaturado etilénicamente del componente B) o C) tenga un grupo alquilo C₂-C₈ éter. En este caso, el monómero insaturado etilénicamente puede tener un residuo vinilo, alilo o (metil)alilo éter o bien ser derivado de un alcohol C₂-C₈ insaturado. En este último caso del alcohol C₂-C₈ insaturado, al menos alcohol vinílico, (metil)alil alcohol, isoprenol o metilbutenol son posibilidades especialmente preferidas como representantes.

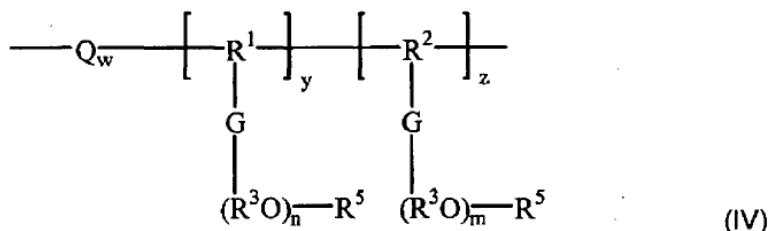
Los grupos laterales de monómeros insaturados etilénicamente del componente B) o C), sin embargo pueden contener también al menos una unidad de oxialquilenos C₄.

En general, en conexión con las modificaciones que acabamos de describir, en relación con el polímero peine a₂) se puede afirmar que al menos un monómero insaturado etilénicamente de los componentes B) o C) pueden tener un éster de carboxilato C₂-C₈, que, en particular, es hidrolizable. Además, la presente invención incluye una modificación en donde los grupos laterales oxialquilo tienen al menos un óxido de etileno, un óxido de propileno, un óxido de polietileno, un óxido de polipropileno o mezclas de los mismos.

Por último, el copolímero a₂) en el componente C) puede tener al menos un residuo de monómero no iónico ("sin carga") y/o uno no hidrolizable o mezclas de los mismos.

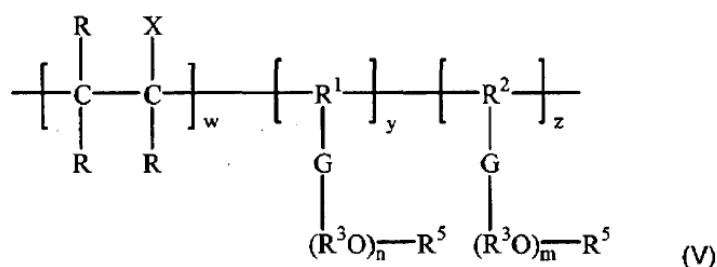
1.3 Copolímero a₃:

Además de las dos modificaciones que se acaban de describir en detalle con respecto al componente a), es decir, su forma como éteres de policarboxilato y ésteres de policarboxilato, la presente invención también incluye una tercera modificación del polímero peine a), que luego es un copolímero a₃) no iónico (sin carga). En este documento, se prefieren los representantes de la fórmula general (IV),



en la cual Q representa un monómero insaturado etilénicamente con al menos un residuo hidrolizable, G significa O, C(O)-O u O-(CH₂)_pO con p = 2 a 8, en donde las mezclas de las modificaciones de G en un polímero son posibles; R¹ y R² significan independientemente entre sí al menos un alquilo C₂-C₈; R³ comprende (CH₂)_c, donde c es un número entero entre 2 y 5 y en donde son posibles mezclas de los representantes de R³ en la misma molécula de polímero; R⁵ significa al menos un representante seleccionado de la serie H, un residuo de hidrocarburo alifático C₁-C₂₀ insaturado o saturado, lineal o ramificado, un residuo hidrocarburo cicloalifático C₅-C₈ o un residuo arilo C₆-C₁₄ sustituido o no sustituido; m = 1 a 30, n = 31 a 350, w = 1 a 40, y = 0 a 1 y z = 0 a 1, donde la suma (y + z) > 0.

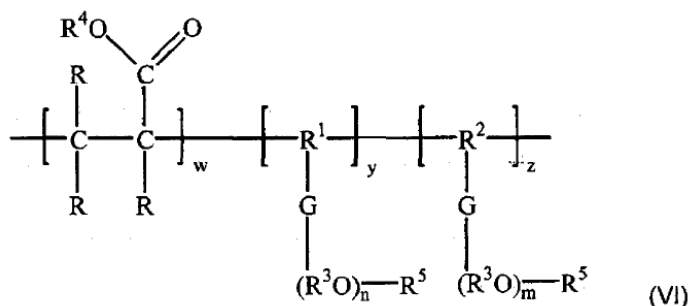
Sin embargo, el copolímero no iónico a₃) puede alternativamente ser también un representante de la fórmula general (V),



donde X representa un residuo hidrolizable y R para H o CH₃, y G, p, R¹, R², R³, R⁵, m, n, w, Y, Z y (y + z) tienen los significados indicados bajo la fórmula (IV).

En el caso en el que la estructura del copolímero no iónico a₃) corresponde a la fórmula (V), en una modalidad preferida el residuo hidrolizable puede ser al menos un representante de la serie alquil éster, aminoalquil éster, hidroxialquil éster, aminohidroxialquil éster o amida.

Como una tercera alternativa en cuanto al copolímero no iónico a₃), la presente invención especifica al menos un representante de la fórmula general (VI)



en donde R⁴ significa al menos un radical alquilo C₁-C₂₀ o hidroxialquilo C₂-C₂₀ y los radicales G, P, R, R¹, R², R³, c, R⁴, R⁵ y m, n, w, Y, Z y (y + z) tienen los significados indicados en las fórmulas (IV) y (V).

Se debe considerar como una opción preferida que en esta fórmula (VI), $p = 4$, $R^4 = C_2H_4OH$ o C_3H_6OH , cada uno de los radicales R^5 representa H, $m = 5-30$, $n = 31$ a 250, $w = 1,5-30$, $y = 0$ a 1, $z = 0$ a 1 y $(y + z) > 0$.

Además, se debe considerar como modalidad preferida que en dichas fórmulas (IV), (V) y (VI), la relación molar de w con la suma $(y + z)$ es de 1:1 a 20: 1 y preferiblemente 2: 1 a 12: 1.

- 5 Los representantes de la tercera modificación del copolímero a3) de la fórmula (VI) deben ser, en particular un copolímero de poliéter-poliéster no iónico.

Se debe entender que los términos "iónico" y "sin carga" son sinónimos en este contexto.

- 10 Independientemente del componente a) y sus representantes preferidos a₁), a₂) y/o a₃), respectivamente contenidos en la formulación de acuerdo con la invención, la presente invención especifica que la formulación contenga el componente a) en proporciones de 5 a 95% en peso, preferiblemente de 10 a 60% en peso y se prefiere particularmente de 15 a 40% en peso, basado en cada caso en la formulación total.

1.4 Condensados Sulfonados

- 15 El grupo de ácido sulfónico que contiene condensados de s-triazinas o naftaleno-formaldehído es ampliamente revelado por los documentos de la técnica anterior y se utiliza con frecuencia como agentes reductores del agua o plastificantes para sistemas a base de cemento, como el hormigón.

Los condensados β -sulfonato-naftaleno-formaldehído ("BNS"), también conocidos como sulfonato de naftaleno formaldehído ("NFS") dispersan partículas de cemento por una repulsión electrostática que resulta de los procesos de adsorción.

- 20 BNS o NFS es apropiado para la fabricación de partículas de cemento con alta dispersión, baja formación de espuma y de alto rango de reducción de agua, de ahí es posible conservar el aglutinante hidráulico tal como aglutinantes a base de sulfito de calcio o cementos para mejorar la movilidad y la facilidad del manejo del cemento. BNS es un aditivo de rango alto para el hormigón, moldeado en el lugar, prefabricación, el bombeo y el curado y el BNS tiene una buena capacidad de adaptación a los cementos y otros aglutinantes hidráulicos y no es corrosivo para la barra de refuerzo y no tóxico y libre de contaminación. Por lo tanto, se ha aplicado ampliamente en la
- 25 industria de la construcción, tales como carreteras, puentes, túneles, edificios industriales, componentes de la fuerza de pretensado y hormigones de alta gama.

Por lo general, tales condensados apropiados como plastificantes o dispersantes se preparan mediante la reacción de ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácido sulfónico naftaleno con formaldehído bajo presión ambiente y bajo temperaturas de hasta 100 °C.

- 30 La preparación y uso de BNS son muy conocidos en el estado de la técnica y se revelan por ejemplo en EP 0 214 412 A1 y DE-PS 2 007 603.

El efecto y las propiedades de BNS se pueden modificar cambiando la relación molar entre el componente de formaldehído y el naftaleno que por lo general es de 0.7 hasta 3.5. La relación entre el componente de formaldehído y el sulfonato naftaleno es preferiblemente 0.8 a 3.5 a 1.

- 35 Los condensados de BNS se adicionan a la composición que contiene aglutinante hidráulico en cantidades de 0.01 hasta 6.0 % en peso.

Los condensados de sulfonato de melamina formaldehído ("MFS") se utilizan ampliamente como agentes de mejora de flujo, en el proceso de las composiciones que contienen aglutinante hidráulico tales como mezclas de mortero secas, morteros que se pueden verter y otros materiales de construcción unidos al cemento.

- 40 La melamina se utiliza en este contexto, como representante de la s-triazina, es por eso que estos agentes de mejora son conocidos como resinas MFS. Provocan, así como los representantes de BNS ya mencionados un efecto de licuefacción fuerte de la mezcla de productos químicos para la construcción, sin que ocurran efectos secundarios no deseados en el procesamiento o en las propiedades funcionales del material de construcción endurecido.

- 45 Es bien conocido que los agentes de mejora de flujo disponibles en el mercado, basados en melamina-formaldehído-sulfito, tales como productos de la serie Melment de BASF Construction Polymers GmbH, Germany, causan un excelente efecto de licuefacción incluso de bajas dosificaciones de aproximadamente 0.3 a 1.2% en peso, con relación al peso del aglutinante hidráulico tal como cemento.

El efecto de licuefacción de productos de MFS se logra sin disminuir la tensión superficial del sistema aglutinante y el agua que normalmente es el caso para el ejemplo con los productos BNS o agentes mejoradores de flujo con una estructura de polímeros similares a tensioactivos. Se presume que la ventaja de las resinas de MFS se debe al hecho de que no se evita que el aire se introduzca en el mortero durante el proceso de remezcla y la resistencia y densidad de mortero no se ven afectados adversamente después del endurecimiento.

Además las resinas de MFS proveen la mezcla de mortero fresco con una buena fuerza cohesiva de modo que incluso cuando las propiedades de flujo son fenómenos de separación extremos, no se producen dentro de la composición de construcción. Este fenómeno, también llamado como "segregación", se teme especialmente en la producción de composiciones de suavizado de auto-flujo que especialmente es el caso de soleras autonivelantes dado que conducen a una estructura de capa no uniforme de la solera debido a la flotación del material fino y la sedimentación del grano grueso.

Como lo es para la tecnología de BNS también para MFS existe un estado de la técnica amplio. En este sentido como se mencionan los documentos representativos

DE 196 09 614 A1, DE 44 11 797 A1, EP 0 059 353 A1 y DE 195 38 821 A1: DE 196 09 614 A1 revela un producto de policondensación soluble en agua basado en una amino-s-triazina y su uso como plastificante en suspensiones que contienen un aglutinante acuoso a base de cemento, cal y yeso. Estos policondensados son capaces en dos etapas de condensación por lo cual en una etapa de pre-condensación, la amino-s-triazina, el componente de formaldehído y el sulfito se condensan en una relación molar de 1 a 0.5: 5.0 a 0.1:1.5. La melamina es un representante preferido de amino-s-triazinas. Otros representantes apropiados son formadores amino plast seleccionados del grupo urea, tiourea, diciandiamida o sales de guanidina y de guanidina.

De acuerdo con DE 44 11 797 A1 los productos de condensación que contienen ácido sulfanílico basados en amino-s-triazinas que muestran al menos dos grupos amino se preparan mediante el uso de formaldehído. El ácido sulfanílico se utiliza en cantidades de 1.0 a 1.6 moles por mol de amino-s-triazina y se neutralizan en solución acuosa con un hidróxido de metal alcalino o en hidróxido de metal alcalinotérreo. En una etapa adicional el formaldehído se adiciona en cantidades de 3.0 a 4.0 mol por mol de amino-s-triazina a un valor de pH entre 5.0 a 7.0 y a temperaturas entre 50 y 90 °C. La viscosidad final de la solución deberá ser de entre 10 y 60 cSt a 80 °C.

De acuerdo con EP 0 059 353 A1 soluciones acuosas de baja viscosidad y altamente concentradas de resinas de melamina/aldehído son aptas mediante la reacción de melamina y un aldehído en un medio alcalino en una primera etapa con un componente seleccionado del grupo que comprende sulfato alcalino, sulfato alcalinotérreo o sulfonato alcalino (tierra) o de otros compuestos de amino apropiados para un pre-condensado. Esta mezcla en una etapa adicional del procedimiento se hace reaccionar con otro compuesto amino tal como aminoácidos o ácidos amino carbónicos y, finalmente, la solución de resina se llevó a un valor de pH alcalino.

DE 195 38 821 A1 revela un condensado basado en una amino-s-triazina con al menos dos grupos amino y formaldehído y un contenido alto de grupos ácido sulfónico y un contenido bajo de formiato. Tales productos se pueden preparar de acuerdo con este documento haciendo reaccionar la amino-s-triazina, formaldehído y un sulfito en una relación molar de 1: 3.0: 6.0: 1.51: 2.0 en una solución acuosa y a una temperatura entre 60 y 90 °C y un valor de pH entre 9.0 y 13.0 hasta que el sulfito ya no está presente. En una etapa adicional el proceso de condensación se lleva a cabo a un valor de pH entre 3.0 y 6.5 y a temperaturas entre 60 y 80 °C hasta que el producto de condensación a 80 °C muestra una viscosidad entre 5 y 50 mm²/s. Finalmente, el producto de condensación se lleva a un valor de pH entre 7.5 y 12.0 o se trata térmicamente mediante un pH $\geq$ 10.0 y una temperatura entre 60 y 100 °C.

Según la presente invención, el dispersante de BNS y/o MFS se utiliza en cantidades de 0.01 a 10 % en peso Y preferiblemente de 0.1 a 5 % en peso, en relación con el componente aglutinante hidráulico. La relación molar del grupo sulfónico y relacionado con el componente de melamina es de 1.0 a 2.0 y la relación molar del formaldehído se relaciona con el componente melamina es de 2.5 a 5.0. Preferiblemente, la relación molar de melamina con ácido sulfónico con formaldehído es de 1:1.1:1.5: 3.3: 3.6.

En relación con el componente de BNS la relación molar del formaldehído con el ácido naftaleno sulfónico es de 1.3 a 1:3 a 1.

2. Producto de policondensación b)

Como ya se ha discutido como estado de los aditivos de la técnica en la forma de dispersantes se adicionan a lechadas acuosas o sustancias orgánicas o inorgánicas pulverulentas, tales como arcillas, polvo de silicato, tiza, negro de carbón, roca triturada y aglutinantes hidráulicos, para mejorar su procesabilidad, i.e., capacidad de amasado, untabilidad, pulverización, bombeo o fluidez. Tales aditivos son capaces de prevenir la formación de aglomerados sólidos y de dispersar las partículas ya presentes y las recién formadas por la hidratación y de esta

manera mejorar la procesabilidad. Este efecto se utiliza, en particular, de manera específica en la preparación de mezclas de materiales de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos, tales como cemento, cal, yeso, hemihidrato o anhidrita.

5 Con el fin de convertir estas mezclas de materiales de construcción a base de dichos aglutinantes, en una forma lista para su uso, forma procesable, como regla sustancialmente se requiere más agua de amasado de la que sería necesaria para el posterior proceso de hidratación o endurecimiento. La proporción de espacios que se forman en el cuerpo de hormigón por el exceso, posteriormente la evaporación del agua conduce a resistencias y fuerzas mecánicas significativamente más pobres.

10 Con el fin de reducir este exceso de la proporción de agua a una consistencia de procesamiento predeterminada y/o para mejorar la procesabilidad en una proporción agua/aglutinante predeterminado, se utilizan aditivos que generalmente se denominan como agentes plastificantes o reductores de agua. En la práctica, en particular los policondensados y copolímeros se utilizan como tales agentes.

15 WO 2006/042709 describe los policondensados basados en un compuesto aromático o heteroaromático (A) que tiene de 5 a 10 átomos de carbono o heteroátomos, que tienen al menos un radical de oxietileno u oxipropileno, y un aldehído (C) seleccionado del grupo que consiste de formaldehído, ácido glioxílico y benzaldehído o mezclas de los mismos, que se traducen en un efecto plastificante mejorado de suspensiones de aglutinantes inorgánicos en comparación con los policondensados utilizados convencionalmente y mantienen este efecto durante un período más largo ("tiempo de asentamiento"). En una modalidad particular, éstos también pueden ser policondensados fosfatados. Los monómeros fosfatados utilizados son, sin embargo, relativamente costosos ya que se tienen que preparar por separado y purificar.

Alternativamente, se ha desarrollado un dispersante económico, basándose en un policondensado fosfatado, para aglutinantes hidráulicos, cuyo dispersante es particularmente apropiado como un agente plastificante/reductor de agua para el hormigón y se pueden preparar de una manera sencilla y a bajo costo (estado de la técnica no revelada presentada como provisional EP 081659155,3 en agosto de 2008).

25 Este objeto se consigue mediante un policondensado que contiene

(I) al menos una unidad estructural que tiene un grupo aromático o heteroaromático y una cadena lateral de poliéter y

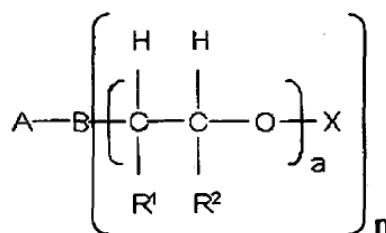
(II) al menos una unidad estructural fosfatada que tiene un grupo aromático o heteroaromático y

(III) al menos una unidad estructural que tiene un grupo aromático o heteroaromático,

30 la unidad estructural (II) y la unidad estructural (III) que difieren exclusivamente en que el grupo $OP(OH)_2$ de la unidad estructural (II) se sustituye por H en la unidad estructural (III), y la unidad estructural (III) no es la misma que la unidad estructural (I).

Las unidades estructurales (I), (II) y (III) del componente b) de la formulación reivindicada se pueden describir con más detalle mediante las siguientes fórmulas generales

(VII)



35

donde

A son iguales o diferentes y están representados por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C

donde

B son idénticos o diferentes y están representados por N, NH u O

donde

$n = 2$, si $B = N$ y $n = 1$, si $B = NH$ u O

5 donde

R^1 y R^2 , independientemente uno del otro, son iguales o diferentes y están representados por un radical alquilo C_1 a C^{10} de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo C_5 a C_8 , arilo, radical heteroarilo o H

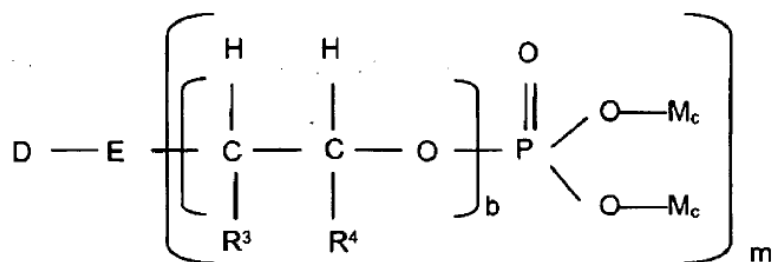
donde

a son iguales o diferentes y están representados por un número entero de 1 a 300

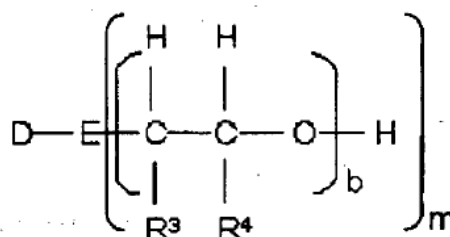
10 donde

X son iguales o diferentes y están representados por un radical alquilo C_1 a C_{10} de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo C_5 a C_8 , radical arilo, radical heteroarilo o H,

(VIII)



(IX)



15 para (VIII) y (IX) en cada caso:

donde

D son idénticos o diferentes y están representados por un compuesto heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C

donde

20 E son idénticos o diferentes y están representados por N, NH u O

donde

$m = 2$ si $E = N$ y $m = 1$ si $E = NH$ u O

donde

R^3 y R^4 , independientemente uno del otro, son iguales o diferentes y están representados por un radical alquilo C_1 a C_{10} de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo C_5 a C_8 , arilo, radical heteroarilo o H

donde

- 5 b son iguales o diferentes y están representados por un número entero de 0 a 300,

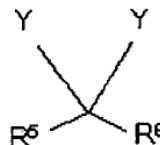
donde

M es independientemente uno del otro, un ion de metal alcalino, ion de metal alcalinotérreo, ion amonio, ion amonio orgánico y/o H,

c es 1 o en el caso de los iones de metales alcalinotérreos $\frac{1}{2}$.

- 10 En una modalidad preferida, el policondensado contiene una unidad estructural adicional (X) que está representada por la siguiente fórmula

(X)



donde

- 15 Y, independientemente uno del otro, son iguales o diferentes y están representados por (VII), (VIII), (IX) o más constituyentes del policondensado

donde

R^5 son iguales o diferentes y están representados por H, CH_3 , $COOM_c$ o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C

donde

- 20 R^6 son iguales o diferentes y están representados por H, CH_3 , $COOM_c$ o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C.

En este documento, R^5 y R^6 en la unidad estructural (X), independientemente uno del otro, están representados preferiblemente por H, $COOM_c$ y/o metilo.

- 25 La relación molar de las unidades estructurales (VII), (VIII), (IX) y (X) del policondensado fosfatado de acuerdo con la invención puede variar dentro de amplios intervalos. Se ha demostrado que es conveniente si la relación molar de las unidades estructurales [(VII) + (VIII) + (IX)]:(X) es 1:0.8 a 3, preferiblemente 1:0.9 a 2 y se prefiere particularmente de 1:0.95 a 1.2.

La relación molar de las unidades estructurales (VII):[(VIII) + (IX)] en el componente b) es generalmente de 1:15 a 15:1, preferiblemente de 1:10 a 10:1 y más preferiblemente de 1:5 a 3:1.

- 30 En una modalidad preferida, la relación molar de las unidades estructurales (VIII):(IX) se ajusta a 1: 0.005 a 1:10, preferiblemente 1: 0.01 a 1:1, en particular de 1: 0.01 a 1:0.2 y más preferiblemente de 1:0.01 a 1: 0.1.

Los grupos A y D en las unidades estructurales (VII), (VIII) y (IX) del policondensado se representan generalmente por fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo, 4-metoxinaftilo, preferiblemente fenilo, siendo posible que A y D sean elegidas independientemente una de la otra y también en cada caso consisten de una mezcla de dichos compuestos. Los grupos B y E, independientemente uno del otro, están representados preferiblemente por O.

- 35

Los radicales R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden ser elegidos independientemente uno del otro y se representan preferiblemente por H, metilo, etilo o fenilo, particularmente se prefiere por H o metilo y se prefiere especialmente por H.

A en la unidad estructural (VII) preferiblemente está representada por un número entero de 5 a 280, en particular de 10 a 160 y se prefiere particularmente de 12 a 120 y b en las unidades estructurales (VIII) y (IX) por un número entero de 0 a 10, preferiblemente de 1 a 7 y se prefiere particularmente de 1 a 5. Los respectivos radicales, cuya longitud está definida por a y b, respectivamente, pueden consistir en este documento de unidades estructurales uniformes, pero también puede ser conveniente una mezcla de diferentes unidades estructurales. Adicionalmente, los radicales de las unidades estructurales (VII) o (VIII) y (IX), independientemente uno del otro, pueden tener cada uno la misma longitud de cadena, a y b cada uno está representado por un número. Como regla, sin embargo, será conveniente si las mezclas que tienen diferentes longitudes de cadena estén presentes en cada caso de manera que los radicales de las unidades estructurales en el policondensado tienen diferentes valores numéricos para a y de forma independiente para b.

Con frecuencia, el policondensado fosfatado de acuerdo con la presente invención tiene un peso molecular promedio en peso de 4000 g/mol a 150 000 g/mol, preferiblemente de 10 000 a 100 000 g/mol y se prefiere particularmente de 20 000 a 75 000 g/mol.

Por regla general, el policondensado fosfatado de acuerdo con la invención está presente en la formulación reivindicada como una solución acuosa que contiene de 2 a 90% en peso de agua y de 98 a 10% en peso de materia seca disuelta, preferiblemente de 40 a 80% en peso de agua y de 60 a 20% en peso de materia seca disuelta, y más preferiblemente de 45 a 75% en peso de agua y un 55 a 25% en peso de materia seca disuelta. A continuación, la materia seca comprende sustancialmente el policondensado fosfatado anhidro, donde otros componentes, tales como antiespumantes y otros auxiliares, también pueden estar presentes ventajosamente.

En una modalidad adicional el policondensado b) está presente en la formulación en proporciones de 5 a 100% en peso, preferiblemente de 10 a 60% en peso y se prefiere particularmente de 15 a 40% en peso, basado en cada caso en la formulación total.

En una modalidad particular, la invención prevé, además, una sal de sodio, potasio, amonio y/o sal de calcio y, preferiblemente, una sal de sodio y calcio, del policondensado fosfatado.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de un policondensado fosfatado, que está considerado como esencial que la policondensación y la fosfatación se llevarán a cabo en una mezcla de reacción. Esto se debe entender en el sentido de que el componente fosfatado formado en la solución de reacción no necesita ni ser purificado ni aislado. La fosfatación se puede llevar a cabo antes, durante o después de la policondensación. Se debe considerar como preferidos en este documento para llevar a cabo tanto la fosfatación como la policondensación en el mismo recipiente de reacción.

En una modalidad preferida, la mezcla de reacción con respecto al componente de policondensado b) contiene al menos

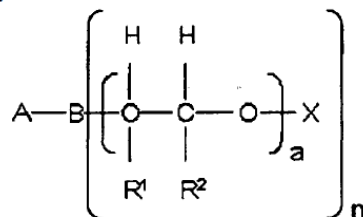
(Ia) un monómero que tiene una cadena lateral y un poliéter aromático o heteroaromático,

(IIIa) un monómero que tiene una unidad aromática o heteroaromática, (IIIa) que se fosfata parcialmente durante la reacción y formando el monómero de (IIa) y/o, en el policondensado, la unidad estructural (IIa),

(IVa) un monómero que tiene un grupo aldehído y un agente de fosfatación, unidad estructural (IIIa) que no sea la misma que la unidad estructural (Ia).

Los monómeros (Ia), (IIa), (IIIa) y (IVa) y, en el policondensado, la unidad estructural (IIa) están representados preferentemente por las siguientes fórmulas generales:

- Monómero (Ia):

Fórmula (VIIa)

donde

A son iguales o diferentes y están representados por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C

5 donde

B son idénticos o diferentes y están representados por N, NH u O

donde

$n = 2$ si $B = N$ y $n = 1$ si $B = NH$ u O

donde

10 R^1 y R^2 , independientemente uno del otro, son iguales o diferentes y están representados por un radical alquilo C_1 a C_{10} de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo C_5 a C_8 , arilo, radical heteroarilo o H

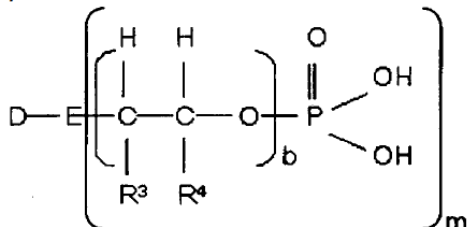
donde

a son iguales o diferentes y están representados por un número entero de 1 a 300

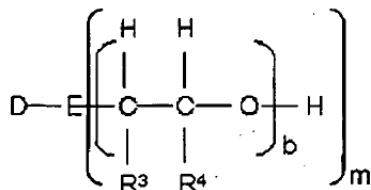
donde

15 X son iguales o diferentes y están representados por un radical alquilo C_1 a C_{10} de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo C_5 - C_8 , arilo, radical heteroarilo o H;

- El monómero (IIa):

Fórmula (VIIIa)

- El monómero (IIIa):

Fórmula (IXa)

para las fórmulas (VIIIa) y (IXa) en cada caso:

donde

5 D son idénticos o diferentes y están representados por un compuesto heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C

donde E son idénticos o diferentes y están representados por N, NH u O

donde

m = 2 si E = N y m = 1 si E = NH u O

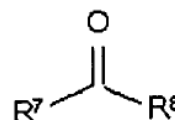
donde

10 R³ y R⁴, independientemente uno del otro, son iguales o diferentes y están representados por un radical alquilo C₁ a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo C₅ a C₈, arilo, radical heteroarilo o H

donde

b son iguales o diferentes y están representados por un número entero de 0 a 300;

- Monómero (IVa):

Fórmula (Xa)

15

donde

R⁷ son iguales o diferentes y están representados por H, CH₃, COOH y/o un aromático sustituido o no sustituido o un compuesto heteroaromático que tiene de 5 a 10 átomos de C

donde

20 R⁸ son iguales o diferentes y están representados por H, CH₃, COOH y/o un aromático sustituido o no sustituido o un compuesto heteroaromático que tiene 5 a 10 átomos de carbono.

La presente invención provee diferentes variantes del procedimiento de reacción. Una posibilidad consiste en primer lugar en hacer reaccionar el monómero (IIIa) con un agente de fosfatación y someter el monómero (IIa) así obtenido a la policondensación con los monómeros (Ia), (IIIa) y (IVa). El monómero (IIIa) se puede originar en este documento de una reacción incompleta durante la reacción de fosfatación o puede ser adicionado deliberadamente a la mezcla de reacción después de la reacción de fosfatación.

25

Sin embargo, también es posible someter los monómeros (Ia), (IIIa) y (IVa) a una policondensación y luego hacer reaccionar el policondensado obtenido con un agente de fosfatación. En una modalidad adicional, los monómeros (Ia), (IIIa) y (IVa) y el agente de fosfatación se hacen reaccionar simultáneamente.

5 En particular, el ácido polifosfórico y/o pentóxido de fósforo han demostrado ser apropiados en este documento como agentes de fosfatación.

Por regla general, la policondensación se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido, siendo preferiblemente ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido para-toluenosulfónico o mezclas de los mismos.

10 La policondensación y la fosfatación se llevan a cabo ventajosamente a una temperatura entre 20 y 140 °C y una presión entre 1 y 10 bar. En particular, un rango de temperatura entre 80 y 110 °C ha demostrado ser conveniente. La duración de la reacción puede ser entre 0.1 y 24 horas, dependiendo de la temperatura, la naturaleza química de los monómeros utilizados y el grado deseado de reticulación. Una vez que se ha alcanzado el grado deseado de reticulación, que también se puede determinar, por ejemplo, mediante la medición de la viscosidad de la mezcla de reacción, la mezcla de reacción se enfría.

15 De acuerdo con una modalidad particular, la mezcla de reacción se somete a un tratamiento térmico posterior a un pH entre 8 y 13 y una temperatura entre 60 y 130 °C, después del final de la reacción de condensación y fosfatación. Como resultado de la postratamiento térmico, que dura ventajosamente entre 5 minutos y 5 horas, es sustancialmente posible reducir el contenido de aldehído, en particular, el contenido de formaldehído, en la solución de reacción.

20 En una modalidad particular adicional, la presente invención prevé someter la mezcla de reacción a un postratamiento de vacío a presiones entre 10 y 900 mbares después del final de la reacción de condensación y fosfatación, para reducir el contenido de aldehído. Por otra parte, sin embargo, también se pueden utilizar otros métodos conocidos por la persona experta en la técnica para reducir el contenido de formaldehído. Un ejemplo es la adición de pequeñas cantidades de bisulfito de sodio, urea de etileno y/o polietilenimina.

25 Los policondensados fosfatados obtenidos por estos procesos se pueden usar directamente como componente b). Con el fin de obtener una mejor vida útil y mejores propiedades del producto, es ventajoso para el tratamiento de las soluciones de reacción con compuestos básicos. Por lo tanto, se debe considerar como preferido hacer reaccionar la mezcla de reacción después del final de la reacción con un compuesto de sodio, potasio, amonio o calcio básico. El hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio o hidróxido de calcio ha demostrado ser especialmente conveniente en este documento, siendo considerado como preferidos para neutralizar la mezcla de reacción. Sin embargo, otras sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos y sales de aminas orgánicas y son apropiados como sales de los policondensados fosfatados.

Por otra parte, sin embargo, la presente invención también provee la preparación de sales mixtas de los policondensados fosfatados. Estos se pueden preparar convenientemente mediante la reacción de los policondensados con al menos dos compuestos básicos.

35 Por lo tanto, mediante una elección selectiva de metal alcalino apropiado y/o hidróxidos de metales alcalinotérreos, es posible mediante la neutralización preparar sales de los policondensados de acuerdo con la invención, con lo cual puede ser influenciada la duración de la procesabilidad de suspensiones acuosas de aglutinantes inorgánicos y en particular de hormigón. Si bien una reducción en la capacidad de procesamiento con el tiempo es observable en el caso de la sal de sodio, una inversión completa de este comportamiento se lleva a cabo en el caso de la sal de calcio del polímero idéntico, se produce una reducción de agua más pequeño (asentamiento más pequeño) en el comienzo y aumenta con el tiempo. Como resultado de esto, las sales de sodio de los policondensados fosfatados conducen con el tiempo a una disminución de la procesabilidad del material que contiene aglutinante, tal como, por ejemplo, hormigón, mortero o lechadas de yeso, mientras que las sales de calcio correspondientes conducen con el tiempo a una procesabilidad mejorada. Mediante la elección apropiada de la cantidad de sales de sodio y calcio de los policondensados fosfatados utilizados, el desarrollo de la procesabilidad de los materiales que contienen aglutinante por lo tanto puede ser controlado como una función de tiempo. Convenientemente, los policondensados fosfatados correspondientes, que consisten de sales de sodio y de calcio, se preparan por medio de la reacción con una mezcla de compuestos básicos de calcio y sodio, en particular, el hidróxido de calcio e hidróxido de sodio.

50 De acuerdo con la presente invención, también se puede separar el catalizador utilizado. Esto puede llevarse a cabo convenientemente a través de la formación de la sal, durante la neutralización. Si se utiliza ácido sulfúrico como catalizador y la solución de reacción se trata con hidróxido de calcio, el sulfato de calcio formado se puede separar, por ejemplo, de una manera sencilla por filtración.

Adicionalmente, ajustando el pH de la solución de reacción de 1.0 a 4.0, en particular 1.5 a 2.0, el policondensado fosfatado se puede separar de la solución de sal acuosa mediante separación de fases y se puede aislar. El policondensado fosfatado puede ser absorbido por la cantidad de agua deseada.

5 Sin embargo, otros métodos conocidos por la persona experta en la técnica, tales como diálisis, ultrafiltración o el uso de un intercambiador de iones, también son apropiados para la separación de catalizador.

10 Sorprendentemente, con un policondensado fosfatado de acuerdo con la invención como componente b) de la formulación se encontró una eficacia mejorada en comparación con los policondensados conocidos en la técnica anterior. Como efecto favorable adicional una disminución significativa del retardo de fraguado y endurecimiento de las diversas composiciones de construcción en comparación con otros dispersantes se debe observar, independientemente de la dosis del componente b). Este efecto del componente de policondensado b), así como una influencia conveniente en la estructura de poros sorprendentemente se puede observar también con la formulación de acuerdo con la presente invención.

15 Adicionalmente, se ha demostrado particularmente ventajoso que [los policondensados fosfatados de acuerdo con la invención] se pueden preparar por medio de un proceso muy económico, sin que sea necesaria otra purificación de los compuestos intermedios. En particular, no hay residuos que tengan que ser eliminados de forma en el procedimiento de acuerdo con la invención. Por lo tanto, el procedimiento reivindicado también constituye un mayor progreso en comparación con la técnica anterior a partir del punto de vista ambiental. La mezcla de reacción obtenida se puede poner directamente en la formulación destinada, opcionalmente después del tratamiento con compuestos básicos.

20 3. Componentes y aspectos adicionales

En una modalidad específica, la formulación reivindicada contiene adicionalmente a los componentes a) y b) al menos un agente antiespumante c) y/o un componente d) que tiene un efecto de tensioactivo, siendo los componentes c) y d) estructuralmente diferentes uno del otro.

25 El agente antiespumante c) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en un aceite mineral, un aceite vegetal, un aceite de silicona, una emulsión que contiene silicio, un ácido graso, un éster de ácido graso, un polisiloxano modificado orgánico, un éster de borato, un alcoxilato, un copolímero polioxialquilenos, polímero en bloque óxido de etileno (EO)/óxido de propileno (PO), dioles acetilénicos que tienen propiedades antiespumantes y un éster fosfórico que tiene la fórmula $P(O)(O-R_8)_{3-x}(O-R_9)_x$ en donde P representa fósforo, O representa oxígeno y R_8 y R_9 son independientemente un alquilo C_2-C_{20} o un grupo arilo y $x = 0, 1, 2$, con lo cual se prefiere un grupo alquilo con C_2-C_8 .

Preferiblemente, dicho agente antiespumante c) comprende tri-alquilfosfato y más preferiblemente triiso-butilfosfato, un copolímero polioxipropileno y un acetato de glicerol/alcohol.

La invención comprende adicionalmente una mezcla en donde dicho agente antiespumante c) comprende una mezcla de un tri-alquilfosfato y un copolímero de polioxipropileno.

35 El segundo componente opcional de la formulación, a saber, el agente tensioactivo, se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de un copolímero en bloque óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO), un copolímero de estireno/ácido maleico, un alcoxilato de alcohol graso, un etoxilato de alcohol $R_{10}-(EO)-H$ siendo R_{10} un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 25 átomos de carbono, dioles acetilénicos, monoalquilpolialquilenos, nonilfenoles etoxilados, alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquiletersulfonatos, carboxilatos de éter de alquilo.

40 Más preferiblemente un componente tensioactivo d) comprende un alcohol que tiene un grupo polialquilenos que consta de una longitud de cadena de carbono de 2 a 20 átomos de carbono, con una longitud de cadena de carbono específico de C_3-C_{12} .

45 Ventajosamente, la formulación de acuerdo con la invención comprende una composición acuosa que contiene el componente de agente antiespumante c) en forma libre o unida a los componentes de dispersión a), y/o b). Si el agente antiespumante se une a los componentes de dispersión puede ser unido física o químicamente, y siendo preferida la unión química en este caso en forma polimerizada y/o injertada. Cuando se une químicamente, el agente antiespumante c) también puede ser considerado como un tercer comonomero de los componentes de dispersión copoliméricos $a_1)$, $a_2)$, $a_3)$. En su forma libre el agente antiespumante c) es un componente de la mezcla de la formulación. Por lo tanto, el componente de agente antiespumante c) se une ya sea física y/o químicamente con los componentes de dispersión $a_1)$, $a_2)$ y/o $a_3)$ y/o es un componente de forma libre y por lo tanto constituyente de una mezcla.

En una modalidad adicional el componente antiespumante c) está presente en cantidades de 0.01 a 10% en peso y/o el componente de tensioactivo d) está presente en cantidades de 0.01 a 10% en peso, basado en cada caso en el peso total de la formulación. De acuerdo con una modalidad preferida la formulación antiespumante de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 52 a 61, caracterizada porque el antiespumante c) y/o el componente de tensioactivo d), independientemente uno del otro, están presentes en cada caso en una cantidad de 0.01 a 5% en peso, basado en cada caso en el peso total de la formulación. La presente invención comprende adicionalmente una modalidad por la cual la formulación además de los componentes a) y b) y opcionalmente c) y/o d), contiene al menos un compuesto adicional e) seleccionado del grupo que consiste de un polímero que tiene una carga baja, un polímero neutro o polivinil alcohol. Este componente e), y en particular su papel específico en sistemas que contienen sulfato de calcio como aglutinante hidráulico se ha enseñado en la solicitud de la patente europea provisional inédita EP 08171022.0. El componente e) juega un papel importante en la composición de yeso con ciertos contenidos de arcilla.

En el uso de las formas que contienen arcilla de yeso y particularmente yeso natural, se puede observar que cantidades considerables del dispersante (agente de fluidización) utilizado son absorbidas o adsorbidas por el mineral de arcilla, como resultado del cual ya no están disponibles para la fluidización del yeso hemihidrato en la mezcla de yeso.

Para resolver este problema, se hicieron intentos para utilizar las llamadas sustancias de sacrificio, que en competencia con el dispersante se unen más fuertemente a la superficie de las partículas de arcilla y de esta manera se enmascara de modo que éstos ya no son accesibles a los dispersantes, o en gran parte floculan las partículas de arcilla.

De acuerdo con la solicitud Europea mencionada se ha proporcionado una formulación basada en un polímero peine ramificado con unidades de óxido de etileno (EO) en las cadenas laterales para la dispersión de mezclas de yeso que contienen arcilla. Estas formulaciones son capaces de enmascarar los minerales de arcilla tal como son en particular los contenidos en yeso natural en un grado suficiente para que las superficies del mismo ya no estén disponibles para la adsorción de dispersantes. No tienen ningún efecto adverso sobre la fluidización y la consistencia de la mezcla de yeso húmedo y sin endurecer y que son estables a las temperaturas utilizadas en el secado de los productos de yeso, de modo que no surjan problemas de olores.

A este respecto y en relación con las composiciones de yeso que contienen arcilla un componente de copolímero a_2) se prefiere que se base en un monómero hidrolizable A, que tiene un sitio de enlace activo para al menos un componente de la mezcla de yeso que contiene arcilla.

Con el componente e) de acuerdo con la presente invención, la superficie de las partículas de arcilla se pueden recubrir más efectivamente a través del agrupamiento de cadenas laterales EO flexibles en un esqueleto del polímero o las partículas de arcilla por sí mismas puede ser floculadas mejor, en general. Debido a la densidad de carga inferior, el componente e) puede adsorber principalmente en la arcilla y no en el aglutinante tal como hemihidrato de yeso.

Es evidente que en los efectos las cadenas laterales juegan un papel no despreciable de la "sustancia de sacrificio". Estos deben incluir unidades de EO; sin embargo, las cadenas laterales también pueden tener, además de unidades de óxido de polietileno (PO). Lo mismo aplica para la sustancia principal contenida en la formulación de acuerdo con la invención, el polímero peine con propiedades dispersantes; este puede contener ya sea en unidades de EO o PO o ambas en sus cadenas laterales. En este documento las modificaciones mixtas también pueden cada una ser implementadas en al menos una, que es la misma, cadena lateral.

En general, se puede afirmar que desde el punto de vista químico el componente e) opcionalmente contenido en la formulación de acuerdo con la invención como una sustancia de sacrificio, en cierta medida difiere sólo de manera insignificante de los dispersantes a) comúnmente utilizados en yesos que contienen arcilla, ya que también se compone entre otras cosas de éteres de policarboxilato. La diferencia consiste sin embargo en el estado de carga, ya que sólo los representantes con carga baja o neutral son posibles, como la sustancia de sacrificio. En otras palabras, la fabricación de productos de yeso, en particular, también se puede realizar con la ayuda de dispersantes que entre otras cosas se componen de mezclas de copolímero en donde la carga baja o fracciones de polímero neutros predominantemente enmascaran los minerales de arcilla y por lo tanto permiten que el contenido dispersante restante ejerza su acción de agente fluidizante real.

La acción ventajosa de la formulación de acuerdo con la presente invención y principalmente basada en el componente e) se muestra en esencialmente todas las mezclas de yeso que contienen arcilla. Sin embargo, la acción positiva es especialmente pronunciada en los sistemas de yeso que contienen al menos un representante de la serie de sulfato de calcio, sulfato de calcio semihidrato o sulfato de calcio hemihidrato, anhidrita y yeso.

La fracción de arcilla en la mezcla de yeso preferiblemente debe ser hinchable y, en particular, hinchable en agua y derivar de la serie de las esmectitas, montmorillonitas, bentonitas, vermiculitas, hectoritas o de la serie de los caolines, feldespatos y micas tales como, por ejemplo illita y sus mezclas.

- 5 En esencia, se debe tener cuidado de que el contenido de arcilla en las mezclas de yeso no supere ciertos límites. Por esta razón, la presente invención recomienda contenidos de arcilla en las mezclas de yeso de ≤ 10 % en peso, preferiblemente ≤ 6 % en peso, preferiblemente ≤ 4 % en peso y preferiblemente en especial entre 0.5 y 3 % en peso, cada uno basado en el componente de yeso.

- 10 Para el componente de polímero e), se recomiendan las proporciones desde 0.01 hasta 0.40 % en peso, preferiblemente desde 0.02 hasta 0.30 % en peso, preferiblemente de 0.03 a 0.15 % en peso y se prefiere especialmente de 0.5 a 0.10 % en peso, Cada uno basado de nuevo en el componente de yeso.

En una modalidad adicional de la invención, la formulación contiene el componente e) en cantidades de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 5 a 40% en peso y se prefiere particularmente en cantidades de 10 a 30% en peso, basado en cada caso en el peso total de la formulación.

- 15 En el contexto de la presente invención, el componente de polímero e), que reacciona con las partículas de arcilla en la mezcla de yeso, es de particular importancia. En el caso de un polímero de baja carga como componente e) esto debería ser ramificado, la cadena lateral que consiste preferiblemente de un poliéter. Los éteres de policarboxilato y/o ésteres de policarboxilato, preferiblemente con cadenas laterales de EO y con un contenido de carboxilato de hasta 83 % mol, y preferiblemente hasta 75 % mol, se consideran como especialmente preferidos a este respecto.

- 20 Como ya se ha indicado, el componente a) de la formulación debería incluir ventajosamente al menos un derivado de policarboxilato (éter, éster); en particular, si esta tiene un bajo contenido de carga, no puede debido a sus propiedades específicas adsorber por ejemplo en yeso en la medida necesaria. Por esta razón, la acción dispersante generalmente conocida de éteres y ésteres de policarboxilato, en particular, no se produce en la medida necesaria en este caso. Por lo tanto el contenido del componente de soporte de carga es importante para la acción dispersante de tales representantes. Puesto que los componentes de copolímero a_1 , a_2 y a_3 y, en cierta medida, dependiendo de su carácter químico, también el componente e) pueden competir entre sí en cuanto a la acción dispersante, es en general ventajoso seleccionar los respectivos contenidos en la formulación de acuerdo con la invención de tal manera que el componente de copolímero a) puede exhibir su acción dispersante para el máximo y el componente e) debido a sus propiedades de carga tiene como poca acción dispersante como sea posible, pero en su lugar se adsorbe al máximo en las partículas de arcilla.

- 30 Si un polímero de baja carga con una cadena lateral de poliéter se utiliza como componente e), entonces este debe estar compuesto por al menos un monómero seleccionado de la serie monoacrilato de poliéter, monometacrilato de poliéter, poliéter éter monoalílico, monomaleato de poliéter, poliéter monovinilado o mezclas de los mismos. En el caso de un poliéter, este puede ser un polímero de óxido de alquileno con un peso molecular de 500 hasta 10 000, preferiblemente de 750 a 7500 y en particular de 1000 a 5.000. Como polímeros de óxido de alquileno representativos, los basados en un óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos pueden ser mencionados.

- 40 Los polímeros de baja carga que se construyen de al menos un monómero seleccionado entre la serie de acrilatos de polipropilenglicol, metacrilatos de polipropilenglicol, acrilatos de polietilenglicol, metacrilatos de polietilenglicol, éteres de polipropilenglicol de monovinilo, éteres de polietilenglicol de monovinilo, acrilatos de alcoxi o ariloxipolietilenglicol, metacrilatos de alcoxi o ariloxipolietilenglicol, éteres de alcoxi o ariloxi-polietilenglicol monovinilo, acrilatos, metacrilatos y éteres monovinílicos de un copolímero aleatorio o en bloque de oxietileno y oxipropileno, propilenglicol éter de alilo, polietilenglicol éter de alilo, monomaleato de polietilenglicol, propilenglicol de monomaleato y cualquiera de sus mezclas se han encontrado especialmente apropiados.

- 45 Se puede ver como modalidad preferida que el polímero e) que tiene una carga baja lleva un grupo ácido carboxílico, preferiblemente seleccionado de la serie que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o sus anhídridos. De acuerdo con la invención, el polímero de carga baja también puede soportar unos grupos de ácido carboxílico y/o de ácido sulfónico. En este caso, la presente invención especifica que el grupo de ácido carboxílico es preferiblemente de al menos un representante de la serie de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o anhídridos de los mismos. Ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS), ácido vinilsulfónico, ácido alil éter sulfónico, ácido 2-sulfoetilmetacrílico, ácido estirenosulfónico, ácido metalil sulfónico, y sales de sodio, potasio y amonio y las mezclas de los mismos, se prefieren los representantes de los compuestos que hacen que los grupos de ácido sulfónico disponibles. AMPS y ácido vinilsulfónico deben ser considerados como especialmente preferidos.

- 55 En el caso de que los polímeros neutros como componente e), estén compuestos de bloques de construcción de monómeros neutros, que son especialmente seleccionados entre la serie ésteres de alquilo de ácido acrílico y

ésteres de alquilo de ácido metacrílico y ésteres de hidroxialquilo de los mismos con un máximo de 5 átomos de carbono. Especialmente apropiados en este caso son acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo y metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo. También son posibles el acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, estireno y metilestireno.

- 5 En una modalidad adicional, la presente invención se refiere a una formulación que contiene como otro componente adicional f) una composición que contiene silicato de calcio hidratado (C-S-H).

Es bien conocido por el experto que los aditivos para la construcción de las mezclas de materiales que comprenden aglutinantes hidráulicos normalmente también contienen aceleradores de endurecimiento que acortan el tiempo de fraguado del aglutinante hidráulico. De acuerdo con WO 02/070425, silicato de calcio hidratado (C-S-H), en particular presente en forma dispersa (finamente o particularmente finamente dispersado), se puede utilizar tal como un acelerador de endurecimiento. Sin embargo, C-S-H comercialmente disponible o las dispersiones de C-S-H correspondientes sólo se pueden considerar como aceleradores de endurecimiento que tienen poco efecto.

Por la solicitud no publicada provisional EP 08163468.5 de septiembre del 2008, se ha proporcionado una composición que actúa como un plastificante y mostrando además un buen rendimiento como un acelerador de endurecimiento.

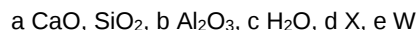
De acuerdo con la presente invención, la composición que contiene C-S-H se puede preparar, mediante la reacción de un compuesto que contiene calcio soluble en agua con un compuesto que contiene silicato soluble en agua, la reacción del compuesto que contiene calcio soluble en agua con el silicato soluble en agua que contiene el compuesto se lleva a cabo en la presencia de una solución acuosa que contiene preferiblemente un copolímero soluble en agua que es preferiblemente un dispersante para aglutinantes hidráulicos y se selecciona de al menos un representante del componente a) y/o b).

En principio, sólo los compuestos relativamente poco solubles en agua también son apropiados en cada caso como compuestos de calcio solubles en agua y compuestos de silicato solubles en agua, aunque se prefieren los compuestos fácilmente solubles en agua (que se disuelven completamente o casi completamente en agua) en cada caso. Sin embargo, se debe asegurar que una reactividad suficiente para la reacción esté presente en un medio acuoso con el reactivo correspondiente (ya sea compuesto de calcio soluble en agua o compuesto de silicato soluble en agua). Es probable dado que la reacción tiene lugar en solución acuosa, pero un compuesto inorgánico insoluble en agua (C-S-H) generalmente está presente como un producto de reacción.

En el contexto de la presente invención, se debe entender que los polímeros peine significan aquellos polímeros que tienen cadenas laterales relativamente largas (que tienen un peso molecular de en cada caso al menos 200 g/mol, particularmente se prefiere al menos 400 g/mol) en una cadena principal lineal a intervalos más o menos regulares. Las longitudes de estas cadenas laterales son con frecuencia aproximadamente iguales, pero también pueden diferir en gran medida uno del otro (por ejemplo, cuando se incorporan macromonomeros de poliéter que tienen cadenas laterales de diferentes longitudes en la forma de unidades polimerizadas).

En principio, el componente f) actúa como acelerador y en una modalidad preferida contiene un componente inorgánico y uno orgánico. El componente inorgánico puede ser considerado como modificado, finamente dispersa silicato de calcio hidratado (C-S-H) que puede contener iones extraños, tales como magnesio y aluminio. El C-S-H se puede preparar en presencia del plastificante polímero peine (componente orgánico). Por lo general, se obtiene una suspensión que contiene el C-S-H en forma finamente dispersa, en primer lugar, que la suspensión actúa como un plastificante y en segundo lugar acelera efectivamente el proceso de endurecimiento de aglutinantes hidráulicos.

El componente inorgánico puede en muchos casos ser descrito con respecto a su composición (no con respecto al tamaño de partícula, área de la superficie específica, etc) por la siguiente fórmula empírica:



X es un metal alcalino

45 W es un metal alcalinotérreo

$$0.1 \leq a \leq 2 \quad \text{preferiblemente} \quad 0.66 \leq a \leq 1.7$$

$$0 \leq b \leq 1 \quad \text{preferiblemente} \quad 0 \leq b \leq 0.1$$

$$1 \leq c \leq 6 \quad \text{preferiblemente} \quad 1 \leq c \leq 6.0$$

$0 \leq d \leq 1$ preferiblemente $0 \leq d \leq 0.4$

$0 \leq e \leq 2$ preferiblemente $0 \leq e \leq 0.1$

De acuerdo con la presente invención, el C-S-H muestra una relación molar calcio/silicio (Ca/Si) de 0.5 a 2.0, preferiblemente de 0.7 a 1.8, más preferible de 1.6 hasta 1.7. El tamaño medio de partícula de C-S-H es menor que 10 μm , preferible menor que 1 μm , más preferiblemente menor que 0,2 μm , medido por dispersión de luz con el Equipment Master Sizer 2000 de Malvern Company. En una modalidad preferida adicional, el tamaño medio de partícula de C-S-H es mayor de 0.01 μm , preferiblemente 0.1 μm a 1.0 μm , más preferible 0.2 μm a 0.5 μm .

En otras palabras el dispersante que se utiliza para este método de preparación puede ser idéntico a los representantes del componente de un agente de dispersión a) y/o b) de la formulación. El agente dispersante en este método de preparación es necesario para lograr una distribución del tamaño de partícula pequeño del compuesto C-S-H.

Preferiblemente C-S-H que contiene la composición se puede preparar mediante la reacción de un óxido de calcio, carbonato de calcio y/o un hidróxido de calcio con un dióxido de silicio durante la molienda, la reacción que se lleva a cabo en presencia de una solución acuosa que contiene preferiblemente un copolímero soluble en agua que es preferiblemente un dispersante para aglutinantes hidráulicos y se selecciona entre al menos un representante del componente a) y/o b).

En una modalidad preferida adicional de la invención, el compuesto de calcio soluble en agua se mezcla en una primera etapa, con la solución acuosa que contiene un polímero peine soluble en agua apropiado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos, de modo que se obtiene una mezcla preferiblemente presente como una solución, a la que se le adiciona el compuesto de silicato soluble en agua, en una segunda etapa posterior.

La solución acuosa también puede contener uno o más disolventes, además de agua.

En una modalidad preferida adicional, la solución acuosa que contiene el dispersante y preferiblemente uno que se selecciona entre el componente a) y/o b) por otra parte tiene el compuesto de calcio soluble en agua y el compuesto de silicato soluble en agua como los componentes disueltos en ella.

En general, los componentes utilizados se utilizan en las siguientes proporciones:

- i) del 0.01 al 75, preferiblemente del 0.01 al 5% en peso del compuesto de calcio soluble en agua,
- ii) del 0.01 al 75, preferiblemente de 0.01 al 5% en peso del compuesto de silicato soluble en agua,
- iii) del 0.001 hasta 60, preferiblemente de 0.1 al 15% en peso del polímero peine soluble en agua apropiado como un plastificante para aglutinantes hidráulicos (preferiblemente el componente a) y/o b))
- iv) 24 a 99, preferiblemente de 90 a 99% en peso de agua.

Con frecuencia, la solución acuosa también contiene, además de silicato y los iones de calcio, otros iones disueltos que se proporcionan preferiblemente en forma de cloruro de aluminio disuelto y/o cloruro de magnesio disuelto.

El dispersante soluble en agua puede ser un polímero peine y estar presente como un copolímero que contiene, en el esqueleto, las cadenas laterales que tienen funciones éter y funciones ácidas.

Por regla general, el polímero peine soluble en agua está presente como un copolímero que se produce mediante la polimerización por radicales libres en presencia de monómero ácido y macromonómero de poliéter, por lo que en total al menos 45% molar, preferiblemente al menos 80% molar, de todas las unidades estructurales del copolímero se producen mediante la incorporación de monómero ácido y macromonómero de poliéter en la forma de unidades polimerizadas. El monómero ácido se debe entender en el sentido de monómeros que son capaces de realizar la copolimerización por radicales libres, tienen al menos un doble enlace carbono, contienen al menos una función ácido y reaccionan como un ácido en un medio acuoso. Adicionalmente, el monómero ácido también se debe entender en el sentido de monómeros que son capaces de realizar la copolimerización por radicales libres, tienen al menos un doble enlace carbono, forman al menos una función ácido en un medio acuoso como resultado de una reacción de hidrólisis y reaccionan como un ácido en un medio acuoso (por ejemplo: anhídrido maleico).

En el contexto de la presente invención, los macromonómeros de poliéter son compuestos que son capaces de realizar la copolimerización mediante radicales libres, tienen al menos un doble enlace carbono, y tienen al menos dos átomos de oxígeno de éter, con la condición de que las unidades estructurales de macromonómero de poliéter presentes en el copolímero tengan las cadenas laterales que contienen al menos dos átomos de oxígeno de éter.

- 5 Para más detalles, se hace referencia a la descripción de los componentes a) y b) de la formulación reivindicada al presente.

10 A menudo, el compuesto de calcio soluble en agua está presente como cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, acetato de calcio, bicarbonato de calcio, bromuro de calcio, carbonato de calcio, citrato de calcio, clorato de calcio, fluoruro de calcio, gluconato de calcio, hidróxido de calcio, hipoclorito de calcio, yodato de calcio, yoduro de calcio, lactato de calcio, nitrito de calcio, oxalato de calcio, fosfato de calcio, propionato de calcio, silicato de calcio, estearato de calcio, sulfato de calcio, hemihidrato de sulfato de calcio, dihidrato de sulfato de calcio, sulfuro de calcio, tartrato de calcio y/o aluminato de calcio, silicato tricálcico y/o silicato dicálcico.

El compuesto de calcio soluble en agua está presente preferiblemente como cloruro de calcio, nitrato de calcio y/o formiato de calcio.

- 15 A menudo, el compuesto de silicato soluble en agua está presente como silicato de sodio, silicato de potasio, vidrio soluble, silicato de aluminio, silicato tricálcico, silicato dicálcico, silicato de calcio, ácido silícico, metasilicato de sodio y/o metasilicato de potasio.

El compuesto de silicato soluble en agua está presente preferiblemente como metasilicato de sodio, metasilicato de potasio y/o vidrio soluble.

- 20 En principio, un silicato de calcio (siempre que sea soluble) puede ser utilizado tanto como una fuente de silicato y como fuente de calcio. En muchos casos, sin embargo, esto no se prefiere. Como regla general, especies de diferentes tipos se utilizan como compuesto de silicato soluble en agua y como el compuesto de calcio soluble en agua.

- 25 De acuerdo con la presente invención, la formulación es un líquido o un polvo y, preferiblemente, un polvo redispersante.

La forma en polvo de la formulación se puede lograr por cualquier método conocido por una persona experta. Se prefiere el método de secado por pulverización que también es apropiado para obtener la formulación de la invención en forma de polvo redispersante.

4. Método de uso

- 30 Además de la formulación en sí mismo, un método de uso de la formulación indica una modalidad adicional de la presente invención.

35 En este contexto, es de interés principal el uso de la formulación para controlar la fluidez de suspensiones acuosas utilizadas en la química de la construcción y, en particular, en las suspensiones acuosas que contienen aglutinantes hidráulicos latentes y/o hidráulicos. La formulación se utiliza en particular como la composición con propiedades de dispersión. En cuanto a las suspensiones acuosas es otra modalidad, que estas composiciones contienen, como aglutinante hidráulico al menos un representante seleccionado del grupo que consiste de compuestos a base de sulfato de calcio y cementos, en particular sulfato de calcio hemihidrato, anhidrita o yeso. La suspensión acuosa de acuerdo con la presente invención preferiblemente se basa en una composición de mortero seco o una composición de solado. En una modalidad adicional, la composición de solado contiene sulfato de calcio o cemento o mezclas de los mismos, y preferiblemente es una composición de solado autonivelante.

40 Independientemente del uso específico de la formulación de acuerdo con la presente invención es para ser utilizada en cantidades desde 0.001 hasta 8.0% en peso, en particular 0.005 a 5.0% en peso, preferiblemente de 0.01 a 2.0% en peso y se prefiere particularmente de 0.05 a 1.0% en peso, basado en cada caso en la composición total de la suspensión.

- 45 Finalmente, la presente invención comprende la opción de que la formulación se use junto con otros aditivos o composiciones, preferiblemente con propiedades de control de la fluidez y/o de dispersión, y más preferiblemente junto con al menos un dispersante del tipo de componente a) y/o el producto de polimerización b) de la formulación.

50 Esto significa que la combinación del componente a) y el componente b), se puede usar como formulación de acuerdo con la presente invención y, además, que esta formulación se puede utilizar junto con otros compuestos, aditivos, mezclas o composiciones. En consecuencia los componentes a) y b) se pueden utilizar como componentes

importantes de la formulación y, además, como compuestos individuales junto con tal formulación. Esta clase de uso puede ser practicada por etapas, lo que significa que, o bien la formulación o los dispersantes adicionales se adicionan a la composición que contiene aglutinante hidráulico en la primera etapa de uso y que las cantidades adicionales de la formulación de sus componentes se adicionan hasta las siguientes etapas del proceso.

- 5 Los siguientes ejemplos dan énfasis a las ventajas de la formulación reivindicada, sus componentes comprendidos y su uso.

Ejemplos

1. Preparación de policondensados ramificados peine (componente b)

Ejemplo 1.1

- 10 Un reactor equipado con un agitador y una manta de calentamiento se llena con 600 partes de poli(óxido de etileno) monofeniléter (peso molecular medio 5000 g/mol), 47.2 partes de ácido metanosulfónico concentrado, 12 partes de agua, 110 partes de α -fenil- ω -hidroxipoli (oxi-1,2-etanodiol), fosfato (promedio de peso molecular 368 g/mol) y 14.7 partes de paraformaldehído. Esta mezcla de reacción se agita a 115 °C durante 3 h. Después de enfriar, se
- 15 adicionan 830 partes de agua, la mezcla de reacción se neutraliza con solución de hidróxido de sodio al 50% a un valor de pH de 6.5 a 7. La resina es una solución de polímero de acuosa, clara de color amarillo claro y con una concentración de sólidos de 40% en peso. A la solución agitada (500 rpm) se le adicionan el dispersante polimérico, el agente antiespumante y el agente tensioactivo a temperatura ambiente (25 °C). Las cantidades de los materiales mostrados en la Tabla 2 están en porcentaje en peso de la solución.

Ejemplo 1.2

- 20 Un reactor equipado con un agitador y una manta de calentamiento se llena con 26 partes de ácido polifosfórico y se calienta a 90 °C. Dentro de 15 minutos 44.2 partes de 2-fenoxietanol se cargan en el reactor. Después de 1 h, se adicionan 400 partes de poli(óxido de etileno) monofeniléter (peso molecular medio 5000 g/mol), 31.4 partes de ácido metanosulfónico concentrado, 20 partes de agua y 12.6 partes de paraformaldehído. Esta mezcla de reacción se agita a 105 °C durante 6 h. Después de enfriar, se adicionan 550 partes de agua y la mezcla de reacción se
- 25 neutraliza con solución de hidróxido de sodio al 50% a un valor de pH de 6.5 a 7. La resina es una solución de polímero acuosa, clara de color marrón claro con una concentración de sólidos del 40% en peso. A la solución agitada (500 rpm) se le adicionan el dispersante polimérico, el agente antiespumante y el agente tensioactivo a temperatura ambiente (25 °C). Las cantidades de los materiales mostrados en la Tabla 2 están en porcentaje en peso de la solución.

Ejemplo 1.3

- 30 Un reactor equipado con un agitador y una manta de calentamiento se llena con 51.6 partes de ácido polifosfórico y se calienta a 90 °C. Dentro de 15 min se cargan 90 partes de 2-fenoxietanol en el reactor. Después de 1 h, se adicionan 322 partes de poli(óxido de etileno) monofeniléter (peso molecular medio 5000 g/mol), 300 partes de poli(óxido de etileno) monofeniléter (peso molecular medio 2000 g/mol), 42.1 partes de ácido metanosulfónico concentrado, 16.8 partes de agua y 28.5 partes de paraformaldehído. Esta mezcla de reacción se agita a 105 °C durante 6 h. Después de enfriar, se adicionan 800 partes de agua y la mezcla de reacción se neutraliza con solución de hidróxido de sodio al 50% a un valor de pH de 6.5 a 7. La resina es una solución de polímero acuosa, clara de color marrón claro con una concentración de sólidos del 40% en peso. A la solución agitada (500 rpm) se le
- 35 adicionan el dispersante polimérico, el agente antiespumante y el agente tensioactivo a temperatura ambiente (25 °C). Las cantidades de los materiales mostrados en la Tabla 2 están en porcentaje en peso de la solución.

2. Formulación del componente dispersante a) con el componente policondensado b)

- Los ejemplos E1 hasta E20 (véase la Tabla 1 y 2) se prepararon mezclando los componentes de policondensado b) con cantidades equivalentes (% en peso) de los dispersantes a). Melflux PCE 239 L 35% N.D., Melflux 2500 L 45% N.D., Melflux 2453 L 44% N.D., VP2661/493 L 40% N.D., Melflux 2424 L 50% N.D., Melflux AP 120 L 40%, y
- 45 Sokalan DS5009 X son un dispersante éter de policarboxilato disponible de BASF Construction Polymers GmbH, Germany. Melcrete 500 L es un dispersante sulfonato de naftaleno (BNS) disponible de BASF Construction Polymers GmbH. Melment L 15 G es una condensado sulfonato de melamina formaldehído (MFS), disponible de BASF Construction Polymers GmbH. Los polímeros no iónicos N1 y N2 son capaces de mantener la fluidez de una composición de cemento y se sintetizan de acuerdo con la solicitud aún no publicada US Serial No. 12/477637.

50

Tabla 1

Formulación (E: Invención; C: Comparación)	policondensado b) de acuerdo con el ejemplo	Dispersante a)	Relación molar de policondensado b) y dispersante a)	Contenido de sólidos (% en peso)	Estabilidad durante 3 meses
E1	C7	Melflux PCE 239 L	2/1	35	estable
E2	C8	Melflux PCE 239 L	2/1	35	estable
E3	C7	BNS	1/1	25	estable
E4	C8	BNS	1/1	25	estable
E5	C9	BNS	1/1	25	estable
E6	C8	Melflux 2500 L	1/1	40	estable
E7-1	C8	VP2661/493 L	3/1	40	estable
E7-2	C8	VP2661/493 L	1/3	40	estable
E8-1	C8	Melflux PCE 239 L	3/1	35	estable
E8-2	C8	Melflux PCE 239 L	1/3	35	estable
E9	C8	BNS	2/1	20	estable
E10	C8	Sokalan 5009X	2/1	35	estable
E11	C8	Melflux AP 120 L	2/1	40	estable
E12	C8	Melment L 15G	2/1	40	estable
E13	C8	N1	2/1	30	estable
E14	C8	VP2661/493 L	2/1	40	estable
E15	C9	VP2661/493 L	2/1	40	estable
E16	C7	BNS	3/1	25	estable
E17	C7	Melflux 2500 L	1/1	40	estable
E18	C7	Melflux 2453 L	1/1	40	estable
E19	C7	Melflux 2424 L	1/1	40	estable
E20	C8	N2	2/1	30	estable
C1	-	Melflux 2500 L		40	
C2	-	Melflux PCE 239 L		35	
C3	-	VP2661/493 L		40	
C4	-	mezcla 1:1 de Melflux 2500 L /BNS		25	formación de gel

3. Formulaciones de un dispersante con propiedades de agente tensioactivo como componente a), policondensados b), agentes antiespumantes como componente c)

En los siguientes aditivos (Solución de Ensayo) el agente antiespumantes A1 ha sido un polipropilenglicol disponible comercialmente como Pluriol® P2000 y, el agente antiespumante A2 un alcohol alcoxlado disponible comercialmente como Degressal® SD23 y el agente antiespumante A3 un éster carboxílico disponible comercialmente como Degressal® SD30 todos de BASF SE (Ludwigshafen, Germany). El agente tensioactivo S1 era un oxo-alcohol etoxilado comercialmente disponible como Lutensol® TO6 de BASF SE BASF SE (Ludwigshafen, Germany). El agente tensioactivo S2 (como componente a) es un copolímero de estireno/ácido maleico, que se sintetizó de acuerdo con EP 0306449 A2.

Tabla 2

Solución (E: Invención; C: Comparación)	Dispersante de acuerdo con el ejemplo	Agente antiespumante (% en peso)			Agente tensioactivo (% en peso)		Estabilidad durante 3 meses a R.T.
		A1	A2	A3	S1	S2	
E21	E1		0.4		0.6		+
E22	1.1	0.2				0.3	+
E23	1.1		0.4			0.6	+
E24	E2	0.2			0.3		+
E25	1.2	0.2				0.3	+
E26	1.2		0.4			0.8	+
E27	1.2			0.2		0.3	+
E28	1.1			0.2		0.3	+
E29	1.3			0.2		0.3	+
E30	E1		0.2			0.3	+
E31	E2		0.2			0.3	+
C5	1.1	0.4					-)*
C6	1.2	0.4					-)*
C7	1.1	nada	nada	nada	nada	nada	n.a.
C8	1.2	nada	nada	nada	nada	nada	n.a.
C9	1.3	nada	nada	nada	nada	nada	n.a.
) * Separación de fases en dos días							

4. Viscosidades de las formulaciones que consisten de sulfonato de naftaleno como componente a) y policondensados b)

Las viscosidades de las soluciones dispersantes se midieron con un viscosímetro capilar a 25 °C. Las soluciones se prepararon mezclando un 25 % en peso de la solución de BNS con 25 % en peso de las soluciones de los dispersantes como se indica en la Tabla 1 y 3.

Tabla 3

Formulación o dispersante	relación dispersante:BNS	viscosidad en mPas
C1	-	59.1
C4	1:1	529.4
C7	-	28.0
E3	1:1	137.1
C8	-	32.9
E4	1:1	188.8
C9	-	24.5
E5	1:1	83.2

5 Como se puede ver en la Tabla 3, la viscosidad del aditivo E3, E4 y E5 es sólo ligeramente superior en comparación con la viscosidad de los condensados puros C7, C8 y C9. Mientras que los aditivos E3, E4 y E5 mantienen su baja viscosidad con el tiempo, la mezcla de BNS y el éter de policarboxilato empiezan a formar un gel no vertible. A diferencia de C4, los aditivos E3, E4 y E5 se pueden utilizar como agentes dispersantes para aglutinantes hidráulicos (ver más abajo para pruebas de aplicación).

5. Yeso basado en la nivelación de capa fina

Fórmula guía:

Alfa hemi hidrato	300 g
Arena (0-0.2 mm)	350 g
Relleno de piedra de cal	150 g
Ácido cítrico	0.10 g
Starvis 3003 F	0.32 g
Agua	174.6 g
Aditivo (superplastificante)	0.15% bws (= en peso de sólidos)

10

Procedimiento de Mezcla y Medición:

Las cantidades requeridas de aditivo líquido y agua se pesaron en una taza de mezcla. Después los sólidos combinados se adicionan en la taza y se mezclan con un mezclador de cocina durante 60 segundos en el nivel dos. El valor del flujo se midió con un anillo de Vicat después de 60 seg.

15

Tabla 4

Aditivo	Flujo (cm)		
	5 min	20 min	
E26	25.7	27.2	No hay cráteres en la superficie
E25	29.5	30.5	No hay cráteres en la superficie
C8	28.6	30.2	Defectos y cráter

Como se ilustra en la Tabla 4, las mezclas de acuerdo con la invención muestran una excelente propiedad antiespumante. La superficie de nivelación de capa fina se encontró que está libre de defectos y cráteres en comparación con el ejemplo C8.

6. Prueba de flujo de yeso

Procedimiento de Mezcla y Medición:

Se pesó la cantidad requerida de aditivo líquido en la taza de mezcla y se adicionó agua para alcanzar las relaciones de agua con el estuco que figuran en la Tabla 4. El estuco (400 g de varias fuentes) junto con el acelerador se tamizó en el agua en 15 seg y después se mezcló con un mezclador Hobart® durante 15 segundos a alta velocidad (285 rpm). Después de 60 segundos el valor de flujo se midió con un cilindro (altura: 10 cm, diámetro: 5 cm). El tiempo de fraguado se determinó por medio de la denominada prueba de corte de cuchilla.

Tabla 5 estuco Natural A

Mezcla	Dosificación [% en peso]	Relación agua/estuco	Acelerador) * [g]	Flujo [cm]	Tiempo de fraguado [min: s]
E26	0.050	0.63	0.400	20.6	2:20
E26	0.120	0.55	0.300	20.0	2:15
C8	0.055	0.63	0.400	20.1	2:10
C8	0.140	0.55	0.450	20.4	2:15
E31	0.050	0.63	0.400	20.4	2:10
E31	0.140	0.55	0.500	20.5	2:05
C2	0.050	0.63	0.500	20.6	2:10
C2	0.140	0.55	0.700	20.5	2:05
)* sulfato de calcio dihidrato finamente molido					

Como se muestra en la Tabla 5, el aditivo E26 de acuerdo con la invención muestra excelentes capacidades dispersantes en comparación con el dispersante policondensado C8. El aditivo E31, que contiene el policondensado C8 y el éter de policarboxilato C2, muestra una menor cantidad de uso del acelerador como el éter de policarboxilato puro C2.

Tabla 6 Estuco de desulfuración de gases de combustión

Mezcla	Dosificación [% en peso]	Relación agua/estuco	Acelerador) * [g]	Flujo [cm]	Tiempo de fraguado [min:s]
C8	0.190	0.53	0.060	20.0	2:15
E7-1	0.190	0.53	0.080	19.6	2:15
E7-2	0.190	0.53	0.150	20.1	2:20
C3	0.280	0.53	3.000	20.8	2:10
E8-1	0.190	0.53	0.080	22.6	2:20
E8-2	0.190	0.53	0.120	23.4	2:20
C2	0.190	0.53	0.120	20.2	2:15
E9	0.065	0.63	0.050	19.3	2:20
E10	0.065	0.63	0.060	22.9	2:20
E11	0.065	0.63	0.070	21.1	2:20
E12	0.065	0.63	0.050	19.8	2:20
C8	0.065	0.63	0.070	20.6	2:15
)* sulfato de calcio dihidrato finamente molido					

5 Como se muestra en la Tabla 6, los aditivos E7-1 y E7-2 acuerdo con la invención muestran excelentes capacidades dispersantes en estuco FGD y en comparación con el éter de policarboxilato dispersante C3 una demanda de aceleración reducida significativa. Los aditivos E8-1 y E8-2 muestran valores de flujo más altos que el policondensado C8 puro. Los aditivos E9 y E12, que contienen los dispersantes económicos BNS y MFS, muestran en la misma dosis que el policondensado C8 buenos valores de flujo.

Tabla 7 arcilla natural que contiene estuco B

Mezcla	Dosificación [% en peso]	Relación agua estuco	Acelerador) * [g]	Flujo [cm]	Tiempo de fraguado [min:s]
E26	0.280	0.60	0.230	20.8	02:00
E13	0.240	0.60	0.200	21.1	02:10
C3	0.280	0.60	-	Sin flujo	-
C2	0.280	0.755	0.280	20,7	02:15
)* sulfato de calcio dihidrato finamente molido					

10 Como se muestra en la Tabla 7, el aditivo de acuerdo con la invención E26 y E13 posee fluidez en el estuco natural B. En la misma dosificación, el aditivo de comparación C3 no es fluido mientras que C2 necesita una relación de agua con estuco significativamente más alta para alcanzar el mismo valor de flujo.

Tabla 8 estuco Natural C

Mezcla	Dosificación [% en peso]	Relación agua estuco	Acelerador) * [g]	Flujo [cm]	Tiempo de fraguado [min:s]
C8	0.100	0.60	0.600	21.0	2:05
E26	0.100	0.60	0.800	22.3	2:05
E14	0.100	0.60	1.000	23.2	2:15
E15	0.100	0.60	0.700	23.5	2:20
C3	0.100	0.60	1.600	23.2	2:15
)* sulfato de calcio dihidrato finamente molido					

Como se muestra en la Tabla 8, los aditivos de acuerdo con la invención muestran excelentes capacidades de dispersión en el estuco natural C y en comparación con el éter de policarboxilato dispersante C3 reduce las demandas del acelerador. Los aditivos E26 y E15 tienen una demanda de acelerador baja similar pero una fluidez superior como el policondensado C8.

7. Prueba de aplicación

Reducción de agua y cambio de los valores de difusión con el tiempo en un sistema de prueba de mortero

Procedimiento de Mezcla y Medición:

600 g de polvo de cemento homogeneizado en un RILEM-Mixer. Se adiciona la cantidad necesaria de agua para alcanzar las relaciones del agua con el cemento dadas en la Tabla 9 y se mezcla durante 30 segundos a 140 rpm (nivel I). La arena se adiciona durante la agitación a través de un embudo y se mezcla durante 30 segundos a 140 rpm (nivel I). Los bordes de la taza se limpiarán y se adiciona la cantidad necesaria del aditivo líquido después de una interrupción de la mezcla de 1.5 min. El mezclado se continuó durante 60 segundos a 285 rpm (nivel II) y después el valor de flujo (valor de difusión) se determina con un Hägermann cylinder según DIN EN 1015-3. El mortero se basa en un Karlstadt CEM I 42.5 R y tiene una relación arena con cemento de 2.2. La arena se compone de una mezcla de 30% de arena de cuarzo y 70% de arena normalizada.

Tabla 9

Ejemplo	Dosificación [% sólido sobre el cemento]	Relación agua/cemento	Valor de difusión @ proporción de 0 min[cm]	15 min	30 min	60 min	90 min
Blanco	-	0.545	24.6		23.5	23.5	23
C7	0.19	0.42	24.7	24.1	22.2	21.5	
E16	0.27	0.42	25	23.4	22.2	20.5	
BNS	0.50	0.42	24.9	23.6	22.5	21.2	
E17	0.20	0.43	24.3	23.4	22.9		
E18	0.20	0.40	25.0	25.5	24.9	24.5	
E19	0.20	0.41	24.4		24.0	23.4	

Ejemplo	Dosificación [% sólido sobre el cemento]	Relación agua/cemento	Valor de difusión @ proporción de 0 min[cm]	15 min	30 min	60 min	90 min
E13	0.23	0.43	23.5	23.8	25.4	25.2	24.4
E20	0.24	0.43	24.0	24.1	24.3	23.7	23.4

El aditivo E16, que contiene los dispersantes BNS de bajo costo, muestra una fluidez similar como el condensado C7 a un nivel de dosis mucho más bajo que BNS. Como muestra la Figura 9, los aditivos E18 y, en particular, E13 y E20 mantienen la fluidez de la composición aglutinante cementoso durante más de 90 min.

REIVINDICACIONES

1. Formulación que contiene

a) al menos un componente que tiene propiedades de dispersión y que ha sido seleccionado entre la serie que consiste de un compuesto que contiene al menos un polímero peine ramificado que tiene cadenas laterales de poliéter, un condensado de sulfonato de naftaleno formaldehído ("BNS") y un condensado de sulfonato de melamina formaldehído ("MSF"),

y

b) un producto de policondensación que contiene

(I) al menos una unidad estructural con una sub-unidad aromática o heteroaromática y al menos una cadena lateral de poliéter y

(II) al menos una unidad estructural fosfatada con una sub-unidad aromática o heteroaromática y

(III) al menos una unidad estructural con una sub-unidad aromática o heteroaromática,

la unidad estructural (II) y la unidad estructural (III) que difieren exclusivamente en que el grupo $\text{OP}(\text{OH})_2$ de la unidad estructural (II) se sustituye por H en la unidad estructural (III), y la unidad estructural (III) no es la misma que la unidad estructural (I).

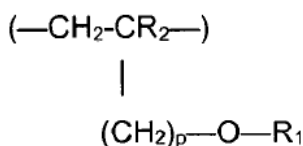
2. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizada porque el componente a) es un éter de policarboxilato a_1), un éster de policarboxilato a_2), un copolímero no cargado a_3) o las mezclas de los mismos.

3. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque el componente a) es un copolímero a_1) que consiste de

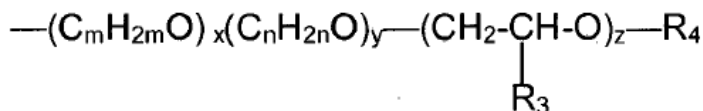
1) al menos un comonomero de ácido monocarboxílico insaturado olefinicamente o un éster o una sal del mismo y/o un comonomero de ácido sulfónico insaturado olefinicamente o una sal del mismo,

y

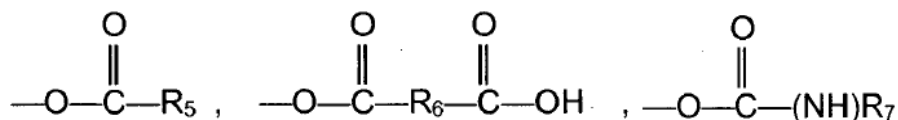
2) al menos un comonomero de la fórmula general (I)



en donde R_1 representa



y R_2 representa un H o un radical hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 5 átomos de C; R_3 = radical arilo no sustituido o sustituido y preferiblemente fenilo, y R_4 = H o un radical hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de C, un radical hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 8 átomos de C, un radical arilo sustituido que tiene de 6 a 14 átomos de C o un representante de las series



en donde R_5 y R_7 representan cada uno un radical alquilo, arilo, aralquilo o alcarilo y R_6 representa un radical alquilideno, arilideno, aralquilideno o alcarilideno, y

$p = 0, 1, 2, 3$ o 4 ,

m, n , independientemente uno del otro, representan $2, 3, 4$ o 5 ,

5 X e Y, independientemente uno del otro, representan un número entero ≤ 350 y

$z = 0$ a 200 ,

10 en el cual (I) en el copolímero a_1), las unidades de comonomero que representan los componentes 1) y 2) no tienen en cada caso diferencias moleculares internas y/o (II) el copolímero a_1) representa una mezcla polimérica de los componentes 1) y 2), en cuyo caso las unidades de comonomero tienen diferencias moleculares internas con respecto a los radicales R_1 y/o R_2 y/o R_3 y/o R_4 y/o R_5 y/o R_6 y/o R_7 y/o m y/o n y/o X y/o Y y/o Z , y las diferencias discutidas se refieren en particular a la composición y longitud de las cadenas laterales.

4. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 3, caracterizada porque el copolímero a_1) contiene el componente del comonomero 1) en proporciones de 30 a 99% molar y el componente del comonomero 2) en proporciones del 70 al 1% molar.

15 5. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 3 y 4, caracterizada porque el copolímero a_1) contiene el componente del comonomero 1) en proporciones de 40 a 90% molar y el componente del comonomero 2) en proporciones de 60 a 10 % molar.

20 6. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 3 a 5, caracterizada porque el componente del comonomero 1) representa un ácido acrílico o una sal del mismo, y el componente del comonomero 2) con $p = 0$ o 1 contiene un grupo vinilo o alilo, y como R_1 , un poliéter.

7. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 3 a 6, caracterizada porque el componente del comonomero 1) se origina a partir del grupo que consiste de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido alilsulfónico, ácido vinilsulfónico y las sales apropiadas de los mismos y alquil o hidroxialquil ésteres de los mismos.

25 8. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 3 a 7, caracterizada porque el copolímero a_1) tiene grupos estructurales adicionales en forma copolimerizada.

9. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 8, caracterizada porque los grupos estructurales adicionales son estirenos, acrilamidas y/o compuestos hidrófobos, unidades estructurales éster, óxido de polipropileno y siendo particularmente preferidas las unidades de óxido de polipropileno/óxido de polietileno.

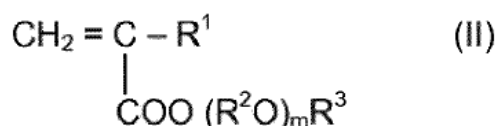
30 10. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 8 y 9, caracterizada porque el copolímero a_1) contiene el grupo estructural adicional en proporciones de hasta 5% molar, preferiblemente de 0.05 a 3.0 % molar y en particular de 0.1 a 1.0% molar.

11. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 3 a 10, caracterizada porque la fórmula (1) representa un poliéter que contiene grupos alilo o vinilo.

35 12. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque el éster de policarboxilato a_2) es un polímero que se puede preparar mediante la polimerización de una mezcla de monómeros (I) que contiene, como el componente principal, un representante del tipo de monómero de ácido carboxílico.

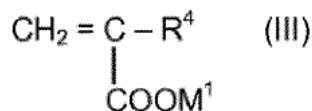
13. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 12, caracterizada porque el éster de policarboxilato a_2) es un agente antiespumante, un antiespumante o un agente tensioactivo.

40 14. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 12, caracterizada porque la mezcla de monómeros (I) contiene un monómero (alcoxi) polialquilenoglicol mono(met)acrilato (a) de la fórmula general (II)



en la cual R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo CH_3 , R^2O representa un representante o una mezcla de al menos dos grupos oxialquilenos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y m representa un número entre 1 y 250 y representa el número medio de moles del grupo oxialquileno adicionado,

- 5 adicionalmente, como monómero (b), un ácido (met) acrílico de la fórmula general (III),



en la cual R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo CH_3 y M^1 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal monovalente, un átomo de metal divalente, un grupo amonio o un grupo de amina orgánica, y opcionalmente un monómero (c) que se copolimeriza con los monómeros (a) y (b).

- 10 15. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 14, caracterizada porque el monómero (a) está presente en una cantidad de 5 a 98% en peso, el monómero (b) en una cantidad de 2 a 95% en peso y el monómero (c) en una cantidad de hasta 50% en peso en la mezcla de monómeros (I), las cantidades respectivas de los monómeros (a), (b) y (c) suman a 100% en peso.

- 15 16. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 12 y 14 a 15, caracterizada porque el monómero (a) es un hidroxietil (met)acrilato, hidroxipropil (met)acrilato, polietileno glicol mono(met)acrilato, polipropileno glicol mono(met)acrilato, polibutileno glicol mono(met)acrilato, polietileno glicol polipropileno glicol mono(met)acrilato, polietileno glicol polibutileno glicol mono(met)acrilato, polipropileno glicol polibutileno glicol mono(met)acrilato, polietileno glicol polipropileno glicol polibutileno glicol mono(met)acrilato, metoxipolietileno glicol mono(met)acrilato, metoxipolipropileno glicol mono(met)acrilato, metoxipolibutileno glicol mono(met)acrilato, metoxipolietileno glicol polipropileno glicol mono(met)acrilato, metoxipolietileno glicol polibutileno glicol mono(met)acrilato, metoxipolipropileno glicol polibutileno glicol mono(met)acrilato, etoxipolietileno glicol mono(met)acrilato, etoxipolipropileno glicol mono(met)acrilato, etoxipolibutileno glicol mono(met)acrilato, etoxipolietileno glicol polipropileno glicol mono(met)acrilato, etoxipolietileno glicol polibutileno glicol mono(met)acrilato, etoxipolipropileno glicol polibutileno glicol mono(met)acrilato, etoxipolietileno glicol polipropileno glicol polibutileno glicol mono(met)acrilato o mezclas de los mismos.

- 30 17. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 12 y 14 a 16, caracterizada porque el monómero (b) es un representante seleccionado del grupo que consiste de ácido acrílico, ácido metacrílico, sales de metales monovalentes, sales de metales divalentes, sales de amonio y sales de amina orgánica de los mismos y mezclas de los mismos.

18. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 12 y 14 a 17, caracterizada porque el monómero (c) es al menos un representante de los ésteres de un alcohol alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono con un ácido carboxílico insaturado.

- 35 19. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 18, caracterizada porque el ácido carboxílico insaturado es ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido (met)acrílico o sales de metales monovalentes, sales de metales divalentes, sales de amonio o sales de aminas orgánicas de los mismos.

20. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 18, caracterizada porque los monoésteres o diésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados están presentes, tales como ácido maleico, ácido fumárico o ácido citracónico, con alcoholes alifáticos C_1-C_{20} , glicoles C_2-C_4 o (alcoxi) polialquilenos glicoles.

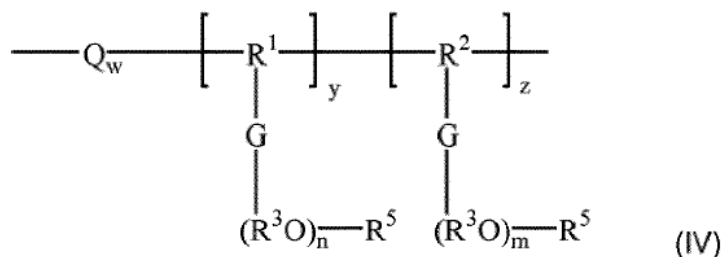
- 40 21. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque el componente a_2 es un copolímero a base de al menos uno de los siguientes monómeros:

A) un monómero insaturado etilénicamente que comprende un radical hidrolizable, este monómero hidrolizable que tiene un sitio de enlace activo para al menos un componente de la composición final que comprende la formulación;

- 45 B) un monómero insaturado etilénicamente que tiene al menos un grupo lateral oxialquileno C_2-C_4 con una longitud de cadena de 1 a 30 unidades;

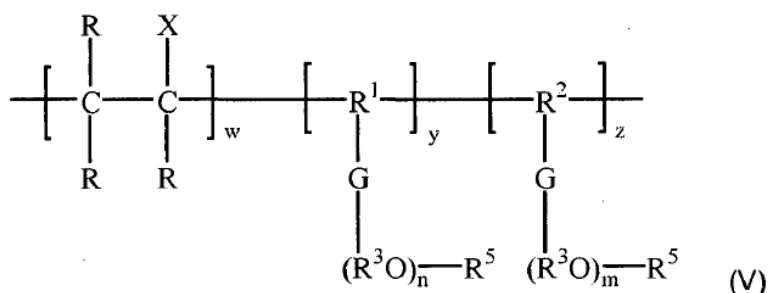
C) un monómero insaturado etilénicamente que tiene al menos un grupo lateral oxialquileno C_2-C_4 con una longitud de cadena de 31 a 350 unidades.

22. Formulaci3n de acuerdo con la Reivindicaci3n 21, caracterizada porque los componentes B) y C) est3n representados simult3neamente en el cop3lmero a₂).
- 5 23. Formulaci3n de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 21 y 22, caracterizada porque el mon3mero insaturado etil3nicamente del componente A) comprende al menos un anh3drido o imida y/o al menos un anh3drido maleico o maleimida.
24. Formulaci3n, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 21 a 23, caracterizada porque el mon3mero insaturado etil3nicamente del componente A) comprende un acrilato que tiene una funcionalidad 3ster que contiene el radical hidrolizable.
- 10 25. Formulaci3n de acuerdo con la Reivindicaci3n 24, caracterizada porque la funcionalidad 3ster tiene al menos un radical hidroxipropilo o hidroxietilo.
26. Formulaci3n, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 21 a 25, caracterizada porque el cop3lmero a₂) en el componente A) tiene m3s de un mon3mero insaturado etil3nicamente con un radical hidrolizable.
- 15 27. Formulaci3n de acuerdo con la Reivindicaci3n 26, caracterizada porque el mon3mero insaturado etil3nicamente del componente A) tiene, como un radical, al menos m3s de un representante de los mon3meros insaturados etil3nicamente, al menos un representante de un radical hidrolizable o una mezcla de los dos.
28. Formulaci3n de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 26 y 27, caracterizada porque el radical hidrolizable tiene al menos una funcionalidad de alcohol C₂-C₂₀.
29. Formulaci3n, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 26 a 28, caracterizada porque el radical hidrolizable es al menos un alquilo C₁-C₂₀ 3ster, un aminoalquilo C₁-C₂₀ 3ster o una amida.
- 20 30. Formulaci3n, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 21 a 29, caracterizada porque al menos un mon3mero insaturado etil3nicamente del componente B) o C) tiene un grupo alquilo-C₂-C₈ 3ter.
31. Formulaci3n de acuerdo con la Reivindicaci3n 30, caracterizada porque el mon3mero insaturado etil3nicamente tiene un radical vinilo, alilo, o (metil)alil 3ter o se deriva de un alcohol C₂-C₈ insaturado.
- 25 32. Formulaci3n de acuerdo con la Reivindicaci3n 31, caracterizada porque el alcohol C₂-C₈ insaturado es al menos un representante de la serie que consiste de alcohol de vinilo, (met)alil alcohol, isoprenol o metilbutenol.
33. Formulaci3n de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 21 a 32, caracterizada porque los grupos laterales de mon3mero insaturado etil3nicamente del componente B) o C) tienen al menos una unidad de oxialquileno C₄.
- 30 34. Formulaci3n de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 21 a 33, caracterizada porque al menos un mon3mero insaturado etil3nicamente del componente B) o C) tiene un carbox3lico C₂-C₈ 3ster, el cual, en particular, es hidrolizable.
- 35 35. Formulaci3n de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 21 a 34, caracterizada porque los grupos laterales de oxialquileno tienen al menos un 3xido de etileno, un 3xido de propileno, un 3xido de polietileno, un 3xido de polipropileno o una mezclas de los mismos.
36. Formulaci3n de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 21 a 35, caracterizada porque el cop3lmero a₂) en el componente C) tiene al menos un radical mon3mero no hidrolizable y/o no i3nico o mezclas de los mismos:
37. Formulaci3n de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque el cop3lmero no i3nico a₃) es un representante de la f3rmula general (IV)



en la cual Q representa un monómero insaturado etilénicamente que tiene al menos un radical hidrolizable, G indica O, C (O)-O u O(CH₂)_pO con p = 2 a 8, siendo posibles mezclas de las variantes de G en un polímero; R¹ y R², independientemente uno del otro, significan al menos un alquilo C₂-C₈; R³ comprende (CH₂)_c, siendo c un número entero entre 2 y 5, y siendo posibles mezclas de los representantes de R³ en la misma molécula de polímero; R⁵ indica al menos un representante seleccionado de la serie que consiste de H, un de radical hidrocarburo C₁-C₂₀ alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, un radical hidrocarburo cicloalifático C₅-C₈- o un radical arilo C₁-C₁₄ sustituido o no sustituido; m es 1 a 30, n es 31 a 350, w es 1 a 40, y es 0 a 1 y z es 0 a 1, la suma (y + z) es > 0.

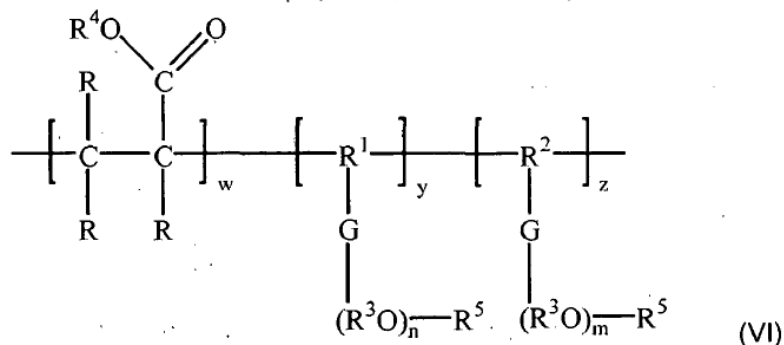
38. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque el copolímero no iónico a₃) es un representante de la fórmula general (V)



en la cual X representa un radical hidrolizable y R representa H o CH₃; G, p, R¹, R², R³, R⁵, m, n, w, Y, Z y (y + z) tiene los significados indicados por la fórmula (IV).

39. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 38, caracterizada porque el radical hidrolizable es al menos un representante de la serie que consiste de alquil éster, aminoalquil éster, hidroxialquil éster, aminohidroxialquil éster o amida.

40. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque el copolímero no iónico a₃) es al menos un representante de la fórmula general (VI)



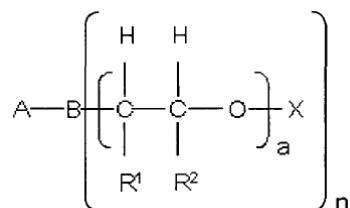
en la cual R⁴ indica al menos un radical alquilo C₁-C₂₀ o hidroxialquilo C₂-C₂₀ y los radicales G, P, R, R¹, R², R³, c, R⁴, R⁵ y m, n, w, Y, Z y (y + z) tienen los significados indicados en las fórmulas (IV) y (V).

41. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 40, caracterizada porque p es 4, R^4 indica C_2H_4OH o C_3H_6OH , cada uno de los radicales R^5 representa H, $m = 5-30$, $n = 31$ a 250, $w = 1,5-30$, $y = 0$ a 1, $z = 0$ a 1 y $(y + z) > 0$.

42. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 37 a 41, caracterizada porque la relación molar de w con la suma $(y + z)$ es de 1:1 a 20: 1 y preferiblemente de 2: 1 a 12: 1.

5 43. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque el copolímero a₃) es un copolímero polieterpoliester no iónico.

44. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 43, caracterizada porque las unidades estructurales (I), (II), (III) del componente b) están representados por las siguientes fórmulas (VII)



10 donde

A son iguales o diferentes y están representados por compuestos aromáticos o heteroaromáticos sustituidos o no sustituidos que tienen de 5 a 10 átomos de C,

donde

B son idénticos o diferentes y están representados por N, NH u O

15 donde

$n = 2$, si $B = N$, y $n = 1$, si $B = NH$ u O

donde

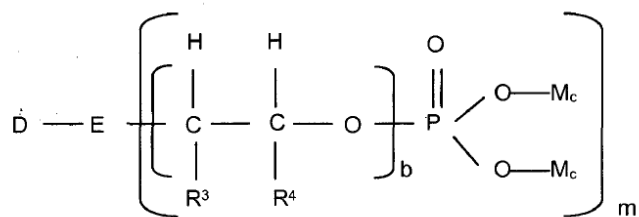
R^1 y R^2 independientemente uno del otro, son iguales o diferentes y están representados por un radical alquilo C_1 a C_{10} de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo C_5 a C_8 , radical arilo, radical heteroarilo o H,

20 donde

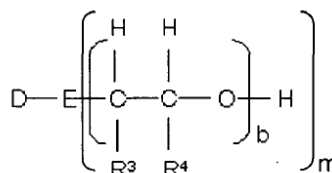
a son iguales o diferentes y están representados por un número entero de 1 a 300,

donde X

son idénticos o diferentes y están representados por un radical aralquilo C_1 a C_{10} de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo C_5 a C_8 , arilo, radical heteroarilo o H, (VIII)



(IX)



para (VIII) y (IX) en cada caso:

donde

- 5 D son idénticos o diferentes y están representados por un compuesto heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C,

donde

E son idénticos o diferentes y están representados por N, NH u O

donde

m = 2, si E = N, y m = 1, si E = NH u O

- 10 donde

R³ y R⁴ independientemente uno del otro son iguales o diferentes y están representados por un radical alquilo C₁ a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H,

donde b son idénticos o diferentes y están representados por un número entero de 0 a 300,

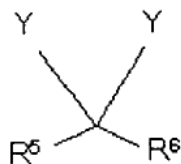
donde

- 15 M es independientemente uno del otro, un ion de metal alcalino, ion de metal alcalinotérreo, ion de amonio, ion de amonio orgánico y/o H,

c es 1 o en el caso de los iones de metales alcalinotérreos ½.

45. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 44, caracterizada porque el componente b) contiene una unidad estructural adicional (X), que está representada por la siguiente fórmula

(X)



donde

Y, independientemente uno del otro, son iguales o diferentes y están representados por (VII), (VIII), (IX) o constituyentes adicionales del producto de policondensación b),

5 donde

R^5 son iguales o diferentes y están representados por H, CH_3 , $COOM_c$ o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C,

donde

10 R^6 son iguales o diferentes y están representados por H, CH_3 , $COOM_c$ o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C,

donde

M es independientemente uno del otro, un ion de metal alcalino, ion de metal alcalinotérreo, ion de amonio, ion de amonio orgánico y/o H,

c es 1 o en el caso de los iones de metales alcalinotérreos $\frac{1}{2}$.

15 46. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 45, caracterizada porque R^5 y R^6 en la unidad estructural (X) del componente b), independientemente uno del otro, son iguales o diferentes y están representados por H, $COOM_c$ y/o metilo.

47. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 46, caracterizada porque la relación molar de las unidades estructurales [(VII) + (VIII) + (IX)] : (X) en el componente b) es 1: 0.8 a 3.

20 48. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 47, caracterizada porque la relación molar de las unidades estructurales (VII) : [(VIII) + (IX)] en el componente b) es 1:15 a 15: 1 y preferiblemente 1:10 a 10: 1.

49. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 48, caracterizada porque la relación molar de las unidades estructurales (VIII) : (IX) en el componente b) es 1: 0.005 a 1:10.

25 50. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 49, caracterizada porque el producto de policondensación b) está presente en solución acuosa que contiene 2 a 90% en peso de agua y 98 a 10% en peso de materia seca disuelta.

51. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 50, caracterizada porque el componente a) está presente en proporciones de 5 a 95% en peso, preferiblemente de 10 a 60% en peso y se prefiere particularmente de 15 a 40% en peso, basado en cada caso en la formulación total.

30 52. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 51, caracterizada porque el componente b) está presente en proporciones de 5 a 100% en peso, preferiblemente de 10 a 60% en peso y se prefiere particularmente de 15 a 40% en peso, basado en cada caso en la formulación total.

35 53. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 52, caracterizada porque contiene, además de los componentes a) y b), al menos un agente antiespumante como componente c) y/o un componente d) que tiene un efecto de tensioactivo, siendo los componentes c) y d) estructuralmente diferentes el uno del otro.

40 54. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 53, caracterizada porque el componente antiespumante c) es al menos un representante del grupo que consiste de aceite mineral, aceite vegetal, aceite de silicona, emulsiones que contienen silicona, ácido graso, éster de ácido graso, polisiloxano modificado orgánicamente, éster de borato, alcoxilato, copolímero de polioxilalquileo, polímeros en bloque óxido de etileno (EO) - óxido de propileno (PO), diol acetilénico que tiene propiedades antiespumantes, éster de ácido fosfórico de la fórmula $P(O)(O-R_8)_{3-x}(O-R_9)_x$ en la cual P = fósforo, o = oxígeno y R^8 y R^9 independientemente uno del otro, indican un grupo alquilo C_{2-20} o un arilo y x = 0,1 o 2.

55. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 53 y 54, caracterizada porque el componente antiespumante c) es al menos un representante de la serie que consiste en fosfato de trialquilo, copolímero de polioxipropileno y/o acetato de glicerol/alcohol.
56. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 53 a 55, caracterizada porque el componente antiespumante c) es fosfato de triisobutilo.
57. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 53 a 56, caracterizada porque el componente antiespumante c) representa una mezcla de un fosfato de trialquilo y un copolímero de polioxipropileno.
58. formulación de acuerdo con la Reivindicación 53, caracterizada porque el componente d) es al menos un representante de la serie que consiste de copolímero en bloque óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO), copolímero de estireno/ácido maleico, alcoxilato de alcohol de ácido graso, etoxilato de alcohol R₁₀-(EO)-H en donde R₁₀ = un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 25 átomos de carbono, diol acetilénico, monoalquilpolialquilenos, nonilfenol etoxilado, sulfato de alquilo, sulfato de alquil éter, sulfonato de alquil éter o carboxilato de alquil éter.
59. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 53 y 58, caracterizada porque el componente d) comprende un alcohol que tiene un grupo de polialquilenos, el grupo de polialquilenos que tiene una longitud de cadena de carbono de 2 a 20 átomos de carbono.
60. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 59, caracterizada porque el grupo de polialquilenos tiene una longitud de cadena de carbono de 3 a 12 átomos de carbono.
61. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 53 y 58 a 60, caracterizada porque contiene el componente antiespumante c) en forma libre, unido al componente dispersante a) o como una mezcla de estas dos formas.
62. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 53 a 61, caracterizada porque el componente antiespumante c) está presente en cantidades de 0.01 a 10% en peso y/o el componente de tensioactivo d) está presente en cantidades de 0.01 a 10% en peso, basado en cada caso en el peso total de la formulación.
63. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 53 a 62, caracterizada porque el antiespumante c) y/o el componente de tensioactivo d), independientemente uno del otro, están presentes en cada caso en una cantidad de 0.01 a 5% en peso, basado en cada caso en el peso total de la formulación.
64. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 63, caracterizada porque, además de los componentes a) y b) y opcionalmente c) y/o d), contiene al menos un compuesto seleccionado entre la serie que consiste de polímero que tiene una carga baja, polímero neutro o polivinil alcohol como componente e).
65. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 64, caracterizada porque contiene el componente e) en cantidades de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 5 a 40% en peso y se prefiere particularmente en cantidades de 10 a 30% en peso, basado en cada caso en el peso total de la formulación.
66. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 64 y 65, caracterizada porque el polímero que tiene una carga baja es ramificado y la cadena lateral consiste preferiblemente de un poliéter y/o un poliéster.
67. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 64 a 66, caracterizada porque el polímero que tiene una carga baja es un éter de policarboxilato y/o un éster de policarboxilato, que tiene preferiblemente cadenas laterales EO y/o que tiene una proporción de carboxilato de hasta 83% molar, preferiblemente hasta 75% molar.
68. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 64 a 67, caracterizada porque el polímero e) que tiene una carga baja se compone de al menos un monómero seleccionado entre la serie que consiste de monoacrilato de poliéter, monometacrilato de poliéter, monoalil éter poliéter, monomaleato de poliéter, poliéter monovinilado o mezclas de los mismos.
69. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 68, caracterizada porque el poliéter es un polímero de óxido de alquilenos que tiene un peso molecular de 500 a 10 000, preferiblemente de 750-7500 y en particular de 1000 a 5000.
70. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 69, caracterizada porque el óxido de alquilenos es el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos.

71. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 64 a 70, caracterizada porque el polímero e) que tiene una carga baja se compone de al menos un monómero seleccionado entre la serie que consiste de acrilato de polipropileno glicol, metacrilatos de polipropileno glicol, acrilato de polietileno glicol, metacrilato de polietileno glicol, monoviniléter de polipropileno glicol, monoviniléter de polietileno glicol, acrilato de alcoxi- o ariloxipolietileno glicol, metacrilatos de alcoxi- o ariloxipolietileno glicol, monoviniléter de alcoxi- o ariloxipolietileno glicol, acrilatos, metacrilatos y monovinil éteres de un copolímero aleatorio o en bloque de oxialquilenos u oxipropileno, éter de alilo de polipropileno glicol, éter de alilo de polietileno glicol, monomaleato de polietileno glicol, monomaleato de polipropileno glicol y cualquiera de sus mezclas.
72. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 64 a 71, caracterizada porque el polímero e) que tiene una carga baja lleva un grupo de ácido carboxílico, preferiblemente seleccionado de la serie que consiste de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o anhídridos de los mismos.
73. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 64 a 72, caracterizada porque el polímero e) que tiene una carga baja lleva un grupo ácido sulfónico seleccionado de la serie que consiste de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS), ácido vinilsulfónico, éter de alilo del ácido sulfónico, ácido 2-sulfoetilmetacrílico, ácido estirenosulfónico, ácido metililsulfónico, las sales de sodio, potasio y amonio de los mismos y cualquier mezcla de los mismos, y en particular, el AMPS y ácido vinilsulfónico.
74. Formulación, de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 64 a 73, caracterizada porque el polímero neutro e) se compone de unidades estructurales de monómeros neutros, que son seleccionados en particular de la serie que consiste de acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo y ésteres de hidroxialquilo de los mismos que tienen hasta 5 átomos de carbono, en particular acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo o metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo, y acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, estireno y metilestireno.
75. Formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 74, caracterizada porque contiene además como componente adicional f) un silicato de calcio hidratado (C-S-H) que contiene la composición.
76. Formulación de acuerdo con la Reivindicación 75, caracterizada porque el C-S-H muestra una relación molar calcio/silicio (Ca/Si) de 0.5 a 2.0, preferiblemente de 0.7 a 1.8, más preferiblemente de 1.6 a 1.7.
77. Formulación según una cualquiera de las Reivindicaciones 75 o 76, caracterizada porque el tamaño medio de partícula de C-S-H es menor que 10 μm , preferiblemente menor que 1 μm , más preferiblemente menor que 0.2 μm , medido por dispersión de luz con el equipo Master Sizer 2000 de Malvern Company.
78. Formulación según una cualquiera de las Reivindicaciones 75 o 76, caracterizada porque el tamaño medio de partícula de C-S-H es mayor de 0.01 μm , preferiblemente 0.1 μm a 1.0 μm , más preferible de 0.2 μm a 0.5 μm .
79. Formulación de acuerdo con una de las Reivindicaciones 75 a 78, caracterizada porque la composición que contiene C-S-H se puede preparar, mediante la reacción de un compuesto que contiene calcio soluble en agua con un compuesto que contiene silicato soluble en agua, la reacción del compuesto que contiene calcio soluble en agua con el compuesto que contiene silicato soluble en agua se lleva a cabo en presencia de una solución acuosa que contiene preferiblemente un copolímero soluble en agua que es preferiblemente un dispersante para aglutinantes hidráulicos y se selecciona entre al menos un representante del componente a) y/o b) .
80. Formulación de acuerdo con una de las Reivindicaciones 75 a 78, caracterizada porque la composición que contiene C-S-H se puede preparar, mediante la reacción de un óxido de calcio, carbonato de calcio y/o un hidróxido de calcio con un dióxido de silicio durante la molienda, la reacción se lleva a cabo en presencia de una solución acuosa que contiene preferiblemente un copolímero soluble en agua que es preferiblemente un dispersante para aglutinantes hidráulicos y se selecciona entre al menos un representante del componente a) y/o b).
81. Formulación de acuerdo con una de las Reivindicaciones 1 a 80, caracterizada porque es un líquido o un polvo y, preferiblemente, un polvo redispersante.
82. Un método de uso de la formulación de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 81, caracterizada porque la formulación para controlar la fluidez de suspensiones acuosas se adiciona a los sistemas que contienen productos químicos de construcción y en particular a las suspensiones acuosas que contienen aglutinantes hidráulicos latentes y/o hidráulicos, en particular como dispersante.
83. Método de uso de acuerdo con la Reivindicación 82, caracterizada porque la formulación se utiliza en forma de suspensiones acuosas que contienen, como aglutinante hidráulico, al menos un representante seleccionado del grupo que consiste de cementos y compuestos a base de sulfato de calcio, en particular hemihidrato de sulfato de calcio, anhidrita o yeso.

84. Método de uso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 82 y 83, caracterizada porque la formulación se utiliza en cantidades desde 0.001 hasta 8.0% en peso, en particular 0.005 a 5.0% en peso, preferiblemente de 0.01 a 2.0% en peso y en particular preferiblemente 0.05 a 1.0% en peso, basado en cada caso en la composición total de la suspensión.
- 5 85. Método de uso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 82 a 84, caracterizada porque la formulación se utiliza junto con otros aditivos, mezclas o composiciones, preferiblemente con propiedades del control de la fluidez y/o de dispersión, y más preferiblemente junto con al menos un dispersante del tipo del componente a) y/o el producto de polimerización b) de la formulación.
- 10 86. Método de uso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 82 a 85, caracterizado porque la suspensión acuosa se basa en una composición de mortero seco o una composición de solado.
87. Método de uso de acuerdo con la Reivindicación 86, caracterizada porque la composición de solado contiene sulfato de calcio, cemento o una mezcla de los mismos, y preferiblemente es una composición de solado autonivelante.