

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 497**

51 Int. Cl.:

C08F 220/34 (2006.01)

C08F 220/60 (2006.01)

C08F 226/04 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2011 E 11790613 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2649106**

54 Título: **Aditivo para mezclas de materiales de construcción que contienen agente licuante**

30 Prioridad:

09.12.2010 EP 10194368

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

03.03.2015

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

**SCHINABECK, MICHAEL;
DIERSCHKE, FRANK;
BICHLER, MANFRED;
FLAKUS, SILKE y
FRIEDRICH, STEFAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 530 497 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

Aditivo para mezclas de materiales de construcción que contienen agente licuante

La presente invención se refiere a un nuevo copolímero y su uso como aditivo para sistemas de materiales de construcción.

5 Se sabe que para el mejoramiento de su capacidad para ser procesados, es decir capacidad para ser amasados, capacidad para ser esparcidos, capacidad para ser inyectados, capacidad para ser bombeados o capacidad para fluir, se añaden frecuentemente a los agentes ligantes inorgánicos se añaden frecuentemente aditivos en forma de agentes dispersantes. Tales aditivos están en capacidad de romper aglomerados de materia sólida, de dispersar las partículas formadas y de este modo mejorar la capacidad para ser procesados. Este efecto es explotado en particular de modo focalizado en la producción de mezclas de materiales para la construcción que contienen agentes ligantes hidráulicos como cemento o cal u otros agentes ligantes inorgánicos, como por ejemplo aquellos a base de sulfato de calcio.

15 Para transformar estas mezclas de materiales de construcción a base de los mencionados agentes ligantes en una forma que pueda ser procesada y lista para el uso, por regla general es necesaria esencialmente más agua de amasado comparada con la que sería necesaria para los subsiguientes procesos de hidratación o bien de curado. La fracción de espacios vacíos en el cuerpo de arcilla, formados por el agua en exceso que posteriormente se evaporará, conduce a una fortaleza y consistencia mecánicas significativamente deterioradas.

20 Con objeto de reducir esta fracción de agua en exceso, para una consistencia de procesamiento especificada y/o para mejorar la capacidad para ser procesada con una relación agua/agente ligante especificada, se emplean aditivos que en general son denominados como agentes de reducción de agua o agentes licuantes. Como es aparente por ejemplo partir de la WO 2005 / 075529, en la práctica se emplean como tales agentes en particular copolímeros que son producidos mediante copolimerización por radicales libres de monómeros ácidos con macromonómeros de poliéter (agente licuante a base de éter de policarboxilato).

25 Con no poca frecuencia se emplean en recetas de materiales para la construcción, junto con el agente ligante inorgánico, agregados que exhiben una elevada fracción que puede adsorber. Por "fracción que puede adsorber de un agregado" se entienden aquellas partículas del agregado que en particular exhiben una elevada superficie y/o alta porosidad y/o están presentes como mineral de arcilla y cuyas superficies ejercen atracción hacia el agente licuante a base de éter de policarboxilato. Como consecuencia tiene lugar una fuerte interacción del agente licuante a base de éter de policarboxilato con el agregado que puede adsorber, o el agente licuante a base de éter de policarboxilato es incrustado de manera irreversible en los poros del agregado que puede adsorber, de modo que la molécula de agente licuante ya no está disponible para el efecto dispersante de la partícula del agente ligante inorgánico, en particular de la partícula de cemento o de yeso. Como consecuencia finalmente el efecto del agente licuante a base de éter de policarboxilato se ve reducido fuertemente de manera indeseada, por lo cual se afectan negativamente la capacidad que tiene la receta de materiales para la construcción para ser procesada, o la calidad mecánica de la receta curada de materiales para la construcción.

35 En el uso de variantes de yeso que contienen arcilla, y sobre todo de yeso natural, es de observarse que de modo similar a las fracciones que pueden adsorber de un agregado del mineral de arcilla, adsorben o son adsorbidas cantidades considerables del agente dispersante empleado (agente licuante), por lo cual ya no están disponibles para la licuefacción del semihidrato de yeso en la masa de yeso.

40 Para la solución de este problema se intentó emplear las denominadas sustancias de sacrificio, las cuales se unen fuertemente a la superficie de la partícula de arcilla compitiendo con el agente dispersante y de este modo bien sea enmascaran, de modo que el agente dispersante ya no tiene acceso a ellas, o la partícula de arcilla flocula de manera amplia.

45 En US 6,352,952 B1 se describen composiciones acuosas de cemento, las cuales contienen como superagente licuante, polímeros de peine que contienen grupos EO/PO y además arcillas del tipo esmectita. Además se indica que las fracciones de arcilla están en capacidad de absorber el licuefactor por hinchamiento. Para prevenir esta absorción se emplean cationes inorgánicos, cationes orgánicos, moléculas orgánicas polares o agentes dispersantes específicos para arcilla. Se mencionan en particular fosfatos, poli(met)acrilatos y gluconatos. Sin embargo, tales sistemas no pueden ser empleados en masas que contienen yeso, puesto que ellos retrasan mucho su fraguado.

50 US 7,261,772 B1 describe una composición de yeso la cual, aparte de agua, yeso y arcilla, contiene también un polioxialquilenos, un compuesto de amina y un copolímero de peine. Bajo copolímero de peine caen unidades repetitivas de macromonómeros de poliéter y monómeros de acrílico, por consiguiente en sentido amplio éteres de policarboxilato. Es obligatoriamente necesaria la presencia del componente de amina. Sin embargo, respecto a ello es una desventaja que las aminas volátiles a elevadas temperaturas, como se emplean típicamente en el secado de

placas de yeso encartonado, tienden a un fuerte desarrollo de mal olor. Por ello, las aminas entran en consideración sólo de manera limitada como componentes que modifican la arcilla para sistemas de yeso.

5 En general los éteres de policarboxilato conducen a un comportamiento de fraguado retardado de agentes licuantes a base de éter de policarboxilato, en particular a elevadas dosificaciones. Otro problema en el empleo de agentes dispersantes para yesos naturales representa su contaminación con arcilla, la cual reduce fuertemente o elimina el poder de reducción de agua de los agentes dispersantes.

10 A partir de la WO 2008/049549 A2 se conocen copolímeros catiónicos hidrófobos modificados, que exhiben por lo menos tres unidades estructurales diferentes una de otra y que en combinación con surfactantes aniónicos provocan una mejorada retención de agua en sistemas acuosos de materiales para construcción. Los copolímeros descritos en este documento se basan exclusivamente en monómeros catiónicos, como corresponden a la unidad estructural (A) como componente a) del copolímero reivindicado. Sin embargo, unidades estructurales de macromonomero (B) así como unidades estructurales (C) y (D), las cuales junto con la unidad estructural (A) definen el copolímero reivindicado, no se toman de este documento. Gracias a sus unidades estructurales de macromonomero tales copolímeros, cuya unidad estructural a) puede exhibir hasta 15 % molar de una unidad estructural catiónica derivada de cloruro de N,N-dimetil-dialil-amonio y cloruro de N,N-dietil-dialil-amonio, muestran un pronunciado carácter de espesamiento asociativo.

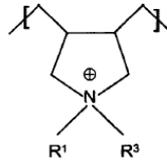
20 A partir de la WO 2008/141844 A1 se conoce una dispersión que incluye partículas inorgánicas así como agua y por lo menos un polímero soluble en agua, donde éste polímero exhibe unidades de repetición, las cuales se derivan por un lado de monómeros con por lo menos un grupo amonio cuaternario, de unidades de repetición que se derivan de monómeros con por lo menos un grupo carboxilo, y de unidades de repetición que a su vez se derivan de monómeros de éster que contienen grupos polialcoxialquilenos con peso molecular definido. La dispersión así descrita es procesable por un periodo de tiempo muy largo y en particular puede ser empleada para la producción de hormigón. Los copolímeros de las presentes estructuras y en particular los macromonomeros que las forman no se toman de este documento. Fue objetivo de la presente invención preparar un nuevo aditivo polimérico para mezclas de materiales de construcción, el cual después de la adición de sólo comparativamente poca agua de amasado, da lugar a una receta de material para construcción que puede ser bien procesada, en forma de una pasta de yeso, la cual después de curada exhibe buenas propiedades mecánicas y concretamente en particular también entonces cuando los yesos exhiben una elevada fracción que puede adsorber, por ejemplo en forma de arcillas.

La solución de este objetivo es un copolímero que consiste en

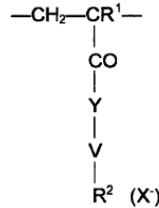
- 30 a) 16 a 95 % molar de una unidad estructural (A) catiónica
- b) 5 a 55 % molar de una unidad estructural (B), de macromonomero y
- c) hasta 80 % molar de una unidad estructural (C)
- d) hasta 80 % molar de una unidad estructural (D) diferente de la unidad estructural (C)

donde la unidad estructural (A) exhibe por lo menos una unidad de las siguientes fórmulas generales (I) y/o (II):

(I)



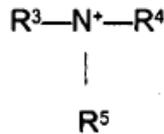
(II)



donde

R¹ son iguales o diferentes que representan hidrógeno y/o un radical metilo,

R²=



5

R³, R⁴ y R⁵

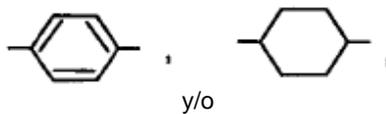
son en cada caso iguales o diferentes y son representados independientemente uno de otro en cada caso por hidrógeno, un radical hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de C, un radical hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C y/o un radical arilo con 6 a 14 átomos de C o polietilenglicol (PEG),

10 Y

es igual o diferente y está representado por oxígeno, -NH y/o -NR³,

V

es igual o diferente y está representado por -(CH₂)_x-,



con

x

igual o diferente y representado por un número entero de 1 a 6,

15 X

igual o diferente y representado por un átomo de halógeno, sulfato de alquilo C₁ a C₄ y/o sulfonato de alquilo C₁ a C₄.

20

El copolímero al que concierne la invención es esencialmente un polímero catiónico de peine, el cual no muestra propiedades retardantes tanto en yesos que contienen arcilla como también en los que no la contienen y no afectan negativamente una posible aceleración del comportamiento de fraguado. Además, el polímero de peine catiónico hace posible un irrestricto poder de reducción de agua de un agente dispersante empleado en combinación con el polímero catiónico de peine, en particular en yeso que contiene arcilla. La arcilla presente en el yeso es enmascarada por el polímero catiónico, de modo que la mezcla de materiales de construcción exhibe propiedades de una mezcla de materiales de construcción que no contiene arcilla.

En la presente relación, la expresión "a base de CaSO₄" significa sulfato de calcio en sus formas anhidra y de hidrato, como por ejemplo yeso, anhidrita, dihidrato de sulfato de calcio y hemihidrato de sulfato de calcio.

5 En la presente relación, la expresión "yeso" se emplea como sinónimo de sulfato de calcio, donde el sulfato de calcio puede estar presente en sus diferentes formas anhidra e hidratada con y sin agua de cristalización. El yeso natural incluye esencialmente dihidrato de sulfato de calcio. La forma de sulfato de calcio naturalmente libre de agua de cristalización está incluida dentro de la expresión "anhidrita". Aparte de las formas naturales de ocurrencia, el sulfato de calcio representa un producto secundario típico en el proceso industrial, bajo el cual se entiende entonces "yeso sintético". Un ejemplo típico para un yeso sintético de procesos industriales es la desulfurización por extracción de gases. El yeso sintético puede también de modo similar ser el producto secundario de métodos de producción de ácido fosfórico o ácido fluorhídrico, donde en estos casos surgen formas de semihidrato como por ejemplo CaSO₄ x 1/2 H₂O. Típicamente el yeso (CaSO₄ x 2 H₂O) puede ser calcinado, en lo cual se separa el agua de hidratación. Son productos típicos de los más diferentes métodos de calcinación α- o β- semihidrato. El β-semihidrato de sulfato de calcio resulta de un calentamiento rápido en recipientes abiertos, con una rápida evaporación simultánea de agua y la formación de espacios vacíos. El α-semihidrato es producido por la deshidratación de yeso en autoclaves cerrados. En este caso, la forma de cristalización es relativamente densa, por lo que este agente ligante requiere menos demanda de agua comparado con el β-semihidrato. Por otro lado, el semihidrato de yeso se rehidrata con agua para dar cristales de dihidrato. Comúnmente, para la completa hidratación del yeso es necesario un tiempo de algunos minutos hasta horas, de lo cual resulta un tiempo de procesamiento más corto comparado con los de los cementos, los cuales para la completa hidratación requieren de varias horas a días. Estas propiedades hacen al yeso una alternativa conveniente frente a los cementos, como agente ligante en los más diversos campos de aplicación. Además, los productos de yeso curados muestran una pronunciada dureza y resistencia a la presión.

25 El hemihidrato de sulfato de calcio forma por lo menos dos formas de cristales, donde comúnmente el yeso calcinado α es deshidratado en autoclaves cerrados. Para los más diversos campos de aplicación se elige yeso calcinado β, porque éste tiene mayor disponibilidad, y desde el punto de vista económico muestra numerosas ventajas. Sin embargo, estas ventajas son reversadas parcialmente porque el yeso calcinado β requiere para el procesamiento una mayor agua de demanda, para alcanzar en general pastas con capacidad para fluir. Además, los productos de yeso seco tienden a una cierta debilidad, la cual puede ser atribuida a cantidades residuales de agua, que permanecen en la matriz de cristal durante el curado. Por esta razón, los correspondientes productos muestran una menor dureza comparada con los productos de yeso, los cuales habían sido producidos con bajas cantidades de agua de amasado.

La presente invención entiende por una "fracción que adsorbe" por ejemplo en forma de arcillas, arcillas que pueden hincharse y en particular arcillas que puede hincharse con agua como por ejemplo esmectita, montmorillonita, bentonita, vermiculita, hectorita pero también caolines y feldespatos.

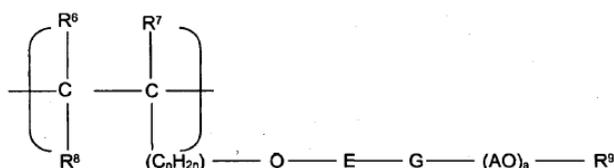
En suma, el procesamiento de yeso puede verse influenciado positivamente por la adición de agentes licuantes.

35 En una variante preferida, la presente invención prevé que el copolímero contenga la unidad estructural (A) catiónica en proporciones de 20 a 95 % molar y particularmente preferido de 40 a 80 % molar, y/o la unidad estructural (B) de macromonomero en proporciones de 10 a 40 % molar.

40 Según la presente invención, la unidad estructural (A) es preferiblemente el producto de polimerización elegido de entre la serie de por lo menos una de las especies de los monómeros cloruro de [2-(acrililoiloxi)-etil]-trimetilamonio, cloruro de [2-(acrililoilamino)-etil]-trimetil-amonio, metosulfato de [2-(acrililoiloxi)-etil]-trimetil-amonio, cloruro o bien metosulfato de [2-(metacrililoiloxi)-etil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(acrililoilamino)-propil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrililoilamino)-propil]-trimetilamonio y/o cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC).

Se concibe como adicionalmente esencial para la invención que las unidades estructurales (B) de macromonomero estén representadas en el polímero por las fórmulas generales (IIIa) y/o (IIIb):

(IIIa)



45

Con

R⁶, R⁷ así como R⁸ son en cada caso iguales o diferentes y representados independientemente uno de otro por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;

E es igual o diferente así como representado por un grupo alquileo C₁ - C₆ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ presente sustituido en orto, meta o para y/o una unidad no presente;

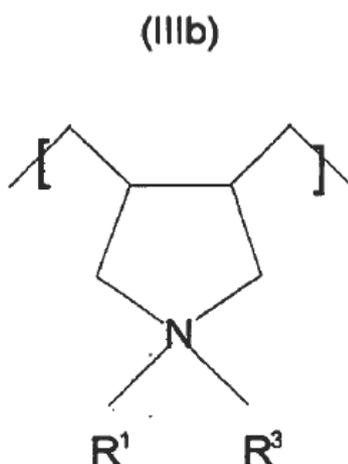
5 G igual o diferente así como representado por O, NH y/o CO-NH con la condición de que en caso de que E sea una unidad no presente, G también es una unidad no presente;

A igual o diferente así como representado por C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 y/o 5 (preferiblemente x = 2) y/o CH₂CH(C₆H₅);

n igual o diferente así como representado por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

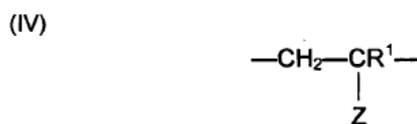
a igual o diferente así como representado por un número entero de 5 a 350 (preferiblemente 10 - 200);

10 R⁹ igual o diferente así como representado por H, un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado, CO-NH₂, y/o COCH₃;



donde R³ tiene el significado previamente mencionado, en el caso de PEG, éste exhibe 5 a 350, preferiblemente 10 a 200 unidades de óxido de etileno.

15 La unidad estructural (B) puede ser representada también por la fórmula general (IV):



donde

Z es igual o diferente y es -COO(C_mH_{2m}O)_n-R¹⁰, con

R¹⁰ es igual o diferente y representa H y/o alquilo C₁- a C₄, donde

20 R¹ tiene el significado previamente mencionado, y

m = 2, 3, 4 o 5, preferiblemente 2,

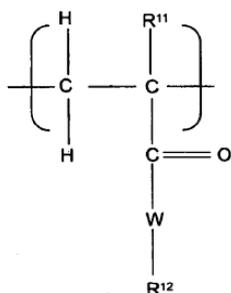
n = 0 a 350 preferiblemente 10 a 200.

En conjunto, ha probado ser ventajoso cuando la unidad estructural (B) es por lo menos un representante de una especie de los monómeros elegida de entre la serie de aillpolietilenglicol-, metilpolietilenglicol-monoviniléter,

isoprenilpolietilenglicol, polietilenglicol-viniloxi-butiléter, polietilenglicol-propilenglicol de bloque-viniloxibutiléter, metilpolietilenglicol-propilenglicolaliléter de bloque, polietilenglicolmetacrilato y/o metilpolietilenglicol-propilenglicolaliléter de bloque.

- 5 De acuerdo con la invención, la unidad estructural (C) puede ser el producto de polimerización de por lo menos una de las especies de monómero elegida de entre representantes con las siguientes fórmulas generales (Va) y/o (Vb) y/o (Vc), donde

(Va)



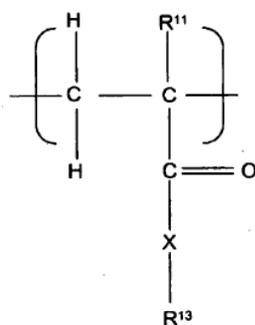
con

- 10 R¹¹ igual o diferente así como representado por H y/o un grupo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;

W igual o diferente así como representado por O y/o NH;

R¹² igual o diferente así como representado por un grupo monohidroxilalquilo C₁ - C₅ ramificado o no ramificado; y

(Vb)



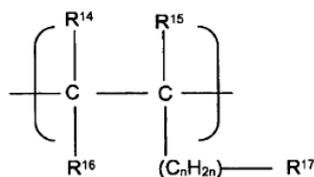
con

- 15 R¹¹ con los significados mencionados

X igual o diferente así como representado por NH-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/u O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4 y/o por una unidad no presente;

R¹³ igual o diferente así como representado por OH, SO₃H, PO₃H₂, O-PO₃H₂ y/o C₆H₄-SO₃H sustituido en para, con la condición de que en caso de que X sea una unidad no presente, R¹³ está representado por OH;

(Vc)

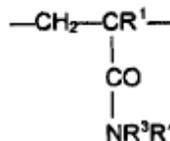


con R^{14} , R^{15} y R^{16} en cada caso iguales o diferentes así como representados en cada caso independientemente uno de otro por H y/o un grupo alquilo $\text{C}_1 - \text{C}_4$ no ramificado o ramificado;

n igual o diferente así como representado por 0, 1, 2, 3 y/o 4;

- 5 R^{17} igual o diferente así como representado por (C_6H_5) , OH y/o $-\text{COCH}_3$. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque contiene adicionalmente una unidad estructural (D), la cual está representada por la siguiente fórmula general (VI):

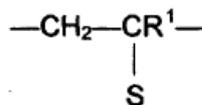
(VI)



donde R^1 , R^3 y R^4 tienen en cada caso los significados previamente mencionados, o es dialilamina-polietilenglicol.

- 10 Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la unidad estructural (D) es por lo menos un representante de una de las especies de monómeros elegida de entre la serie de acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N-metilolacrilamida y/o N-butilacrilamida terciaria.
- 15 Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la unidad estructural (D) está representada por la siguiente fórmula general (VII):

(VII)



donde S es igual o diferente y representado por $-\text{COOM}_k$, donde R^1 tiene el significado previamente mencionado, y M es un catión de la serie de hidrógeno, iones alcalino, alcalinotérreo, con valor de valencia = k.

- 20 Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la unidad estructural (D) es por lo menos un representante de una de las especies de monómeros elegida de entre la serie de ácido acrílico, acrilato de sodio, ácido metacrílico y/o metacrilato de sodio.

En el marco de la presente invención, el copolímero puede contener adicionalmente hasta 40 % molar, preferiblemente 0,1 a 30 % molar, de una unidad estructural (E), la cual está representada por la siguiente fórmula general (VIII):

Son campos preferidos de aplicación de los copolímeros las mezclas de mortero seco, sistemas para enlucido así como la producción de elementos en forma de placas, en particular de planchas de yeso encartonado, masillas y denominados soportes ("soportes de autonivelación"; SLU), los cuales son conocidos también como masas compensadoras del desequilibrio de autonivelación.

- 5 Como ya se mencionó, en este caso tiene prioridad para todas las aplicaciones de manera sobresaliente la compatibilidad con los agentes licuantes conocidos con efecto dispersante en sistemas de materiales para la construcción y aquí en particular en sistemas a base de yeso y que exhiben fracciones de arcilla que interfieren. Para ello, los copolímeros reivindicados de ningún modo se limitan a los agentes licuantes elegidos. En cambio, ellos pueden ser combinados con todos los representantes conocidos. Por esta razón, la invención reivindica también el
- 10 uso de los copolímeros en combinación con por lo menos otro agente dispersante del tipo éter de policarboxilato o éster de policarboxilato ("PCE"), productos de policondensación que contienen fósforo ("EPPR"), productos de condensación de sulfonato de naftaleno-formaldehído ("BNS") y productos de condensación de sulfonato de melamina-formaldehído ("MSF").

Estos otros componentes con propiedades dispersantes son preferiblemente

- 15 a) por lo menos un componente con propiedades dispersantes elegido de entre la serie de compuestos que contienen por lo menos un polímero de peine ramificado con cadenas laterales de poliéter ("PCE"), condensado de sulfonato de naftaleno-formaldehído ("BNS") y condensado de sulfonato de melamina-formaldehído ("MSF"), y/o

b) un producto de policondensación que contiene

- 20 (I) por lo menos un compuesto aromático o heteroaromático y una unidad estructural que exhibe cadenas laterales de poliéter y

(II) por lo menos una unidad estructural que exhibe un compuesto aromático o heteroaromático con fosfato y

(III) por lo menos una unidad estructural que exhibe un compuesto aromático o heteroaromático,

- 25 donde la unidad estructural (II) y la unidad estructural (III) se diferencian exclusivamente porque los grupos $OP(OH)_2$ de la unidad estructural (II) son reemplazados en la unidad estructural (III) por H y la unidad estructural (III) es diferente a la unidad estructural (I).

En la presente relación, este producto de policondensación es denominado también como "EPPR".

- 30 En conexión con composiciones de mezclas de materiales para construcción que contienen yeso, son agentes dispersantes los agentes auxiliares ampliamente difundidos, para licuar la mezcla de agua y hemihidrato de sulfato de calcio y para mantener la pasta acuosa así obtenida con capacidad de fluir, con en total una necesidad reducida de agua de amasado. Las resinas sulfonadas de β -naftaleno-formaldehído ("BNS") y productos sulfonados de condensación de melamina-formaldehído (MFS") son los mejor conocidos como agentes licuantes, tienen sin embargo un limitado modo de acción. Por ejemplo, la producción y uso de BNS son conocidos a partir de los documentos de patente EP 0 214 412 A1 y DE-PS 2 007 603, la presente manifestación es su divulgación de
- 35 componentes sustanciales. Pueden modificarse la eficacia y propiedades de BNS mediante el cambio de las relaciones molares entre formaldehído y el componente de naftaleno, donde normalmente esta relación está entre 0,7 y 3,5. La relación entre formaldehído y el componente sulfonado de naftaleno es preferiblemente de 0,8 a 3,5 : 1,0. Los productos de condensación de BNS son añadidos comúnmente a composiciones que tienen agente ligante en proporciones de 0,01 a 6,0 % en peso.

- 40 Los productos sulfonados de condensación de melamina-formaldehído son asimismo ampliamente difundidos para el mejoramiento de la fluidez de composiciones que contienen agentes ligantes, como por ejemplo mezclas de mortero seco u otras composiciones de mezclas de materiales para la construcción unidas a cemento, pero también en la relación con la producción de planchas de yeso encartonado. La melamina está en ésta relación como un representante prominente de la s-triazina. Ella provoca una fuerte licuefacción de las composiciones de materiales para la construcción, sin causar por ello efectos secundarios indeseados en el procesamiento o respecto a las
- 45 propiedades funcionales de los productos de construcción curados. Como para la tecnología BNS, existe entonces también respecto a la resina MFS un amplio estado de la técnica. Al respecto, se encuentran particularidades por ejemplo en DE 196 09 614 A1, DE 44 11 797 A1, EP 0 059 353 A1 y DE 195 38 82 A1, las cuales están asimismo en la totalidad de sus divulgaciones de componentes sustanciales de la presente descripción.

- 50 DE 196 09 614 A1 describe un producto de policondensación soluble en agua a base de una amino-s triazina y es empleado como agente licuefactor para suspensiones acuosas que contienen agente ligante a base de cemento, cal o yeso. Estos productos de policondensación son obtenibles en dos etapas de condensación, donde en una

condensación previa de la amino-s-triazina se condensan el componente de formaldehído y el sulfito en una relación molar de 1 a 0,5 : 5,0 a 0,1 : 1,5. Preferiblemente se emplea melamina como amino-s-triazina. Otros representantes adecuados son formadores de aminoplasto del grupo de urea, tiourea, dicianidamida o guanidina y sales de guanidina.

- 5 Según la DE 44 11 797 A1, se producen empleando productos de condensación que contienen formaldehído ácido sulfanílico a base de amino-s-triazinas con por lo menos dos grupos amino. Al respecto, el ácido sulfanílico es empleado en proporciones de 1,0 a 1,6 mol por mol de amino-s-triazina y neutralizado en solución acuosa con un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo. En otra etapa del método, se adiciona el formaldehído en cantidades de 3,0 a 4,0 mol por mol de amino-s-triazina a un valor de pH entre 5,0 y 7,0, así como a temperaturas entre 50 y 90° Celsius. La viscosidad definitiva de la solución está entre 10 y 60 cSt a 80° C.

- 10 De modo correspondiente a EP 0 059 353 A1, pueden obtenerse soluciones acuosas altamente concentradas y de baja viscosidad de melamina/resinas de aldehído mediante reacción de melamina y un aldehído en un medio alcalino, donde en una primera etapa del método reacciona un sulfato alcalino, sulfato alcalinotérreo o sulfonato alcalino(térreo), u otro componente amino adecuado hasta dar un producto de condensación previa. En una subsiguiente etapa de reacción reacciona esta mezcla con otra amina, como por ejemplo un aminoácido o un ácido aminocarboxílico, y finalmente se lleva la solución de resina obtenida a un valor alcalino de pH.

- 15 DE 195 38 821 A1 describe un producto de condensación que constituye una amino-s-triazina con por lo menos dos grupos amino y formaldehído, y además exhibe un elevado contenido de grupos ácido sulfónico y un bajo contenido de formiato. Tales productos pueden ser producidos mediante reacción de la amino-triazina, formaldehído y un sulfuro a una determinada relación molar en solución acuosa y a temperaturas entre 60 y 90° C, así como un valor de pH entre 9,0 y 13,0, hasta que el sulfuro ya no sea detectable. En una subsiguiente etapa de reacción, a un valor de pH entre 3,0 y 6,5, así como temperaturas entre 60 y 80° C ocurre entretanto una reacción adicional, hasta que el producto de condensación exhibe una viscosidad entre 5 y 50 mm²/s a 80° C. Finalmente se lleva el producto de condensación a un valor de pH entre 7,5 y 12,0, o se realiza post-tratamiento térmico a un valor de pH ≥ 10,0 y temperaturas entre 60 y 100° C.

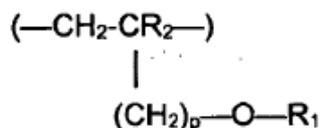
Preferiblemente el componente a) es elegido de entre la serie de éter de policarboxilato a₁), éter de policarboxilato a₂), copolímero a₃) no cargado o mezclas de ellos.

Se prefiere una variante, a₁) en la cual un copolímero consistente en,

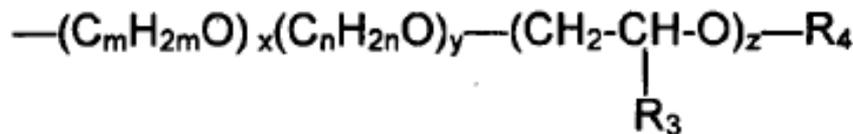
- 30 1) por lo menos un comonomero de ácido monocarboxílico olefinicamente insaturado o un éster o una sal del mismo y/o un comonomero de ácido sulfónico olefinicamente insaturado o una sal del mismo,

y

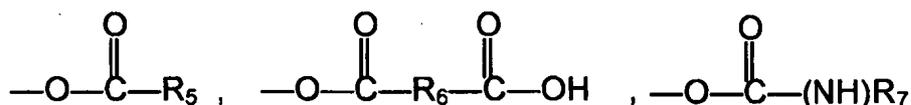
- 2) por lo menos un comonomero de la fórmula general (XI)



donde R₁ representa



- 35 y R₂ representa H o un radical hidrocarburo alifático con 1 a 5 átomos de C; R₃= radical arilo no sustituido o sustituido y preferiblemente fenilo, y R₄ = H o un radical hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de C, un radical hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C, un radical arilo sustituido con 6 a 14 átomos de C o un representante de la serie



donde R_5 y R_7 representan en cada caso 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

5 m, n significan independientemente uno de otro $2, 3, 4$ o 5 ,

x y y significan independientemente uno de otro un número entero < 350 y

$z = 0$ a 200 ,

10 donde (I) en el copolímero a_1) las unidades de comonómero, las cuales representan los componentes 1) y 2), no exhiben ninguna diferencia molecular interna, y/o (II) el copolímero a_1) representa una mezcla polimérica de los componentes 1) y 2), donde en este caso las unidades de comonómero exhiben diferencias moleculares internas respecto a los radicales R_i 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 x y/o y y/o z y donde las diferencias mencionadas se refieren en particular a la composición y longitud de las cadenas laterales.

15 Al respecto, el copolímero a_1) puede contener el componente de comonómero 1) en proporciones de 30 a 99 % molar y el componente de comonómero 2) en proporciones de 70 a 1 % molar y particularmente preferido en proporciones de 40 a 90 % molar, donde entonces el componente de comonómero 2) puede estar presente en proporciones de 60 a 10 % molar.

20 El componente de comonómero 1) representa preferiblemente un ácido acrílico o una sal del mismo, y el componente de comonómero 2) con $p = 0$ o 1 contiene un grupo vinilo o alilo y como R_1 un poliéter. Es muy ventajoso cuando el componente de comonómero 1) proviene de la serie de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido isocrotonico, ácido alilsulfónico, ácido vinilsulfónico y sus sales adecuadas así como sus ésteres de alquilo o hidroxialquilo.

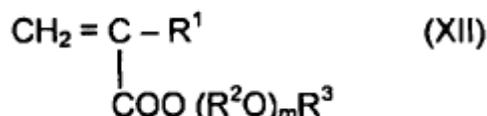
Así mismo se prevé que el copolímero a_1) exhiba adicionalmente componentes en forma copolimerizada, donde son componentes adicionales estirenos, acrilamidas y/o compuestos hidrófobos, donde se prefieren particularmente unidades estructurales de éster, óxido de polipropileno y óxido de polipropileno/óxido de polietileno.

25 El copolímero a_1) debería contener los componentes adicionales en proporciones de hasta 5 % molar, preferiblemente de 0,05 a 3,0 % molar y en particular de 0,1 a 1,0 % molar.

Respecto al copolímero a_1) la fórmula (I) representa un poliéter que tiene grupos alilo o vinilo.

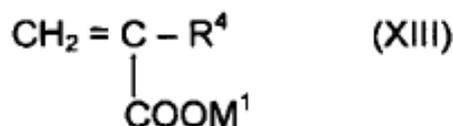
30 El éster de policarboxilato a_2) es preferiblemente un polímero que puede ser producido mediante polimerización de una mezcla de monómero (I), que contiene como componente principal un representante del tipo del monómero de ácido carboxílico.

Según la invención, la mezcla de monómero (I) puede contener un monómero de éster de ácido (alcoxi)polialquilenglicolmono(met)acrílico (a) de la fórmula general (XII)



35 donde R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo CH_3 , R^2O es un representante o una mezcla de por lo menos dos grupos oxialquilenos con 2 a 4 átomos de carbono, R^3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono y m representa un número entero entre 1 y 250 y el número molar promedio representa los grupos oxialquilenos añadidos,

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



donde R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo CH_3 y M^1 representa un átomo de hidrógeno, un átomo metálico monovalente, un átomo metálico divalente, un grupo amonio o un grupo amino orgánico, y dado el caso un monómero (c), que puede formar copolímeros con los monómeros (a) y (b). Al respecto, el monómero (a) puede estar presente en la mezcla de monómero (I) 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 hasta 50 % en peso, donde las respectivas cantidades de los monómero (a), (b) y (c) se suman hasta dar 100 % en peso.

Los monómeros son (a) un hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, polietilenglicol-mono(met)acrilato, polipropilenglicolmono(met)acrilato, polibutilenglicol-mono(met)acrilato, polietilenglicolpolipropilenglicolmono(met)acrilato, polietilenglicol-polibutilenglicolmono(met)acrilato, polipropilenglicol-polibutilenglicolmono(met)acrilato, polietilenglicol-polipropilenglicol-polibutilenglicol-mono(met)acrilato, metoxipolietilenglicolmono(met)acrilato, metoxipolipropilenglicolmono(met)acrilato, metoxipolibutilenglicol-mono(met)acrilato, metoxipolietilenglicol-polipropilenglicol-mono(met)acrilato, metoxipolietilenglicolpolibutilenglicol-mono(met)acrilato, metoxipolipropilenglicol-polibutilenglicolmono(met)acrilato, metoxipolietilenglicol-polipropilenglicol-polibutilenglicolmono(met)acrilato, etoxipolietilenglicol-mono(met)acrilato, etoxipolipropilenglicolmono(met)acrilato, etoxipolibutilenglicol-mono(met)acrilato, etoxipolietilenglicolpolibutilenglicol-mono(met)acrilato, etoxipolipropilenglicol-polibutilenglicol-mono(met)acrilato, etoxi-polietilenglicol-polipropilenglicol-polibutilenglicol-mono(met)acrilato o mezclas de los mismos.

Son representantes típicos del monómero (b) ácido acrílico, ácido metacrílico, sales metálicas monovalentes, sales metálicas divalentes, sales de amonio y sales orgánicas de amina de ellos y mezclas.

El monómero (c) puede ser por lo menos un representante de los ésteres de un alcohol alifático con 1 a 20 átomos de carbono con un ácido carboxílico insaturado, donde son particularmente adecuados ácidos carboxílicos insaturados como ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido (met)acrílico o sales metálicas monovalentes, sales metálicas divalentes, sales de amonio o sales orgánicas de amina de ellos. Son particularmente adecuados los monoésteres o diésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados como ácido maleico, ácido fumárico o ácido citracónico, con alcoholes alifáticos $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, glicoles $\text{C}_2\text{-C}_4$ o con (alcoxi)polialquilenglicoles.

De acuerdo con la invención, preferiblemente el componente a_2) es un copolímero, constituido de por lo menos uno de los siguientes monómeros:

A) un monómero etilénicamente insaturado que incluye un radical que puede ser hidrolizado, donde este monómero que pueden ser hidrolizado exhibe una posición activa de enlace para por lo menos un componente de la composición final que exhibe la formulación;

B) un monómero etilénicamente insaturado con por lo menos un grupo lateral oxialquileo $\text{C}_2\text{-C}_4$ con una longitud de cadena de 1 a 30 unidades;

C) un monómero etilénicamente insaturado con por lo menos un grupo lateral oxialquileo $\text{C}_2\text{-C}_4$ con una longitud de cadena de 31 a 350 unidades.

El monómero etilénicamente insaturado del componente A) incluye por lo menos un anhídrido o imida y/o por lo menos un anhídrido maleico o maleimida.

Además, se prevé que el monómero etilénicamente insaturado del componente A) incluya un éster de ácido acrílico con un grupo funcional de éster el cual incluye el radical que puede ser hidrolizado.

El grupo funcional de éster debería ser por lo menos un radical hidroxipropilo o hidroxietilo.

El copolímero a_2) en el componente A) debería exhibir preferiblemente más de un monómero etilénicamente insaturado con un radical que puede ser hidrolizado, y el monómero etilénicamente insaturado del componente A) como radical por lo menos más de un representante de los monómeros etilénicamente insaturados, por lo menos un representante de un radical que puede ser hidrolizado o una mezcla de ambos.

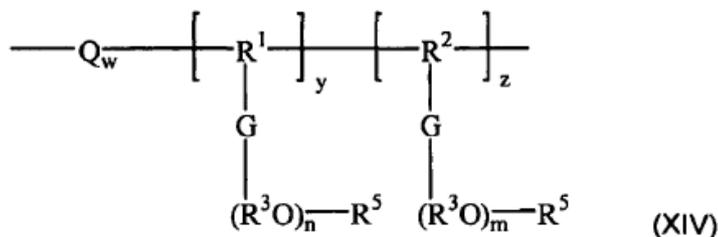
En otra variante preferida, el radical que puede ser hidrolizado exhibe por lo menos un grupo funcional alcohol C₂-C₂₀, donde el radical que puede ser hidrolizado es entonces por lo menos un alquiléster C₁-C₂₀, un aminoalquiléster C₁-C₂₀ o una amida.

- 5 Por lo menos un monómero etilénicamente insaturado del componente B) o C) exhibe un grupo Alquiléster C₂-C₈, donde en este caso el monómero etilénicamente insaturado exhibe un radical vinilo, alilo o (metil)aliléter o es derivado de un alcohol C₂-C₈ insaturado, el cual es por lo menos un representante de la serie de vinilalcohol, (met)alilalcohol, isoprenol o metilbutenol.

- 10 En el copolímero a₂) los grupos laterales de monómeros etilénicamente insaturados de los componentes B) o C) pueden exhibir por lo menos una unidad oxialquileno C₄, donde por lo menos un monómero etilénicamente insaturado del componente B) o C) debería exhibir también un éster de ácido carboxílico C₂-C₈, el cual puede en particular ser hidrolizado. Los grupos laterales oxialquileno exhiben preferiblemente por lo menos un óxido de etileno, un óxido de propileno, un óxido de polietileno, un óxido de polipropileno o mezclas de los mismos.

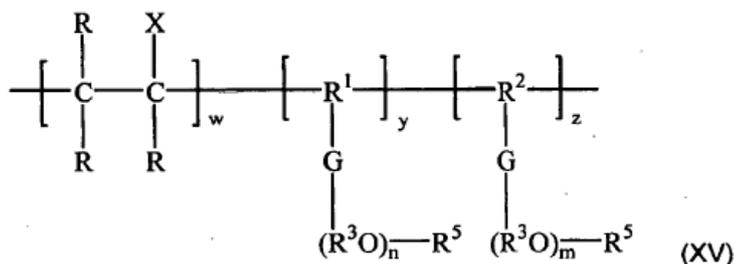
Así mismo, se prevé que el copolímero a₂) en el componente C) exhiba por lo menos un radical de monómero no iónico y/o uno que no puede ser hidrolizado o mezclas de los mismos.

- 15 Respecto al copolímero no iónico a₃) la invención prevé que sea un representante de la fórmula general (XIV)



- 20 donde Q representa un monómero etilénicamente insaturado con por lo menos un radical que puede ser hidrolizado, G es O, C (O)-O o O-(CH₂)_p-O con p = 2 a 8, donde son posibles mezclas de las variantes de G en un polímero; R¹ y R² significan independientemente uno de otro por lo menos un alquilo C₂-C₈; R³ incluye (CH₂)_c, donde c es un número entero entre 2 y 5 y son posibles mezclas de los representantes de R³ en la misma molécula de polímero; R⁵ significa por lo menos un representante elegido de entre la serie H, un radical hidrocarburo C₁-C₂₀ alifático, lineal o ramificado, saturado o insaturado, un radical hidrocarburo C₅-C₈ cicloalifático o un radical 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) es > 0.

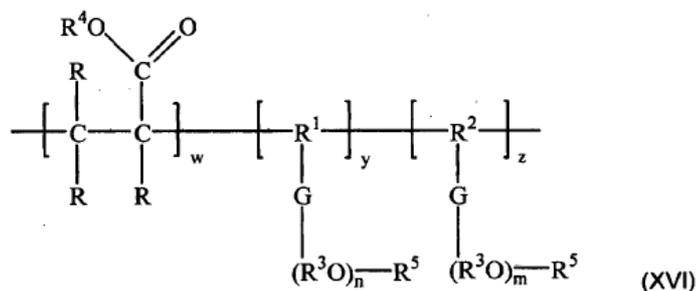
El copolímero a₃) no iónico puede ser de modo alternativo también un representante de la fórmula general (XV)



- 25 donde X representa un radical que puede ser hidrolizado y R representa H o CH₃; G, p, R¹, R², R³, R⁵, m, n, w, y, z e (y + z) poseen los significados mencionados bajo la fórmula (IV).

Estos radicales que pueden ser hidrolizados son por lo menos un representante de la serie de alquiléster, aminoalquiléster, hidroxialquiléster, aminohidroxialquiléster o amida.

- 30 Se determinó también como ventajoso cuando el copolímero a₃) no iónico es por lo menos un representante de la fórmula general (XVI)



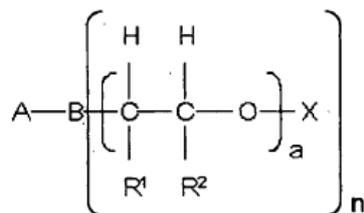
5 donde R⁴ es por lo menos un radical alquilo C₁-C₂₀ o hidroxialquilo C₂-C₂₀ y los radicales G, p, R, R¹, R², R³, c, R⁴, R⁵ así como m, n, w, y, z y (y + z) poseen los significados mencionados bajo las fórmulas (IV) y (V). En este caso, debería ser p = 4, R⁴ = C₂ H₄OH o C₃ H₆OH, todos los radicales R⁵ representar H, m = 5-30, n = 31-250, w = 1,5-30, y = 0 a 1, z = 0 a 1 y (y + z) > 0.

En el copolímero a₃) la relación molar de w a la suma (y + z) debería ser 1 : 1 a 20 : 1 y preferiblemente debería ser 2 : 1 a 12 : 1.

De modo alternativo, el copolímero a₃) puede ser también un copolímero de poliéter-poliéster no iónico.

10 Las unidades estructurales (I), (II), (III) del componente b) están representadas preferiblemente por la siguiente fórmula

(XVII)



con

A igual o diferente así como representado por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C

15 con

B igual o diferente así como representado por N, NH u O

con

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

con

20 R¹ y R² independientemente uno de otro igual o diferente así como representado por un radical alquilo C₁- a C₁₀ ramificado o no ramificado, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H

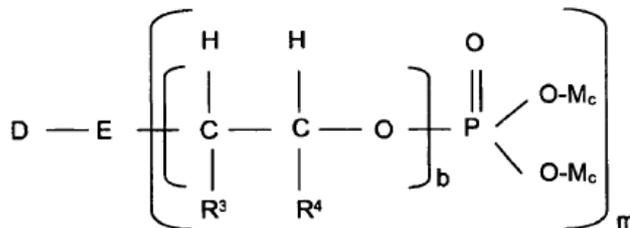
con

a igual o diferente así como representado por un número entero de 1 a 300

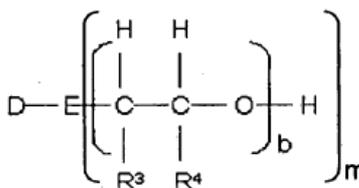
con X

25 igual o diferente así como representado por un radical alquilo C₁ a C₁₀ ramificado o no ramificado, radical cicloalquilo C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H

(XVIII)



(XIX)



para (XVIII) y (XIX) en cada caso:

con

5 D igual o diferente así como representado por un compuesto heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C

con

E igual o diferente así como representado por N, NH u O

con

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

10 con

R³ y R⁴ independientemente uno de otro igual o diferente así como representado por un radical alquilo C₁- a C₁₀ ramificado o no ramificado, radical cicloalquilo C₅- a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H

con

b igual o diferente así como representado por un número entero de 0 a 300

15 con

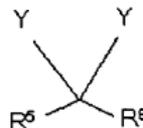
M independientemente uno de otro, un ion alcalino, amonio o un ion orgánico de sales de amonio y/o H,

Con

c = 1 o en el caso de un ion alcalino = ½

20 Al respecto, el componente b) puede contener otra unidad estructural (XX), la cual está representada por la siguiente fórmula

(XX)



con

Y independientemente uno de otro iguales o diferentes y representados por (XVII), (XVIII), (XIX) u otros componentes del producto de policondensación b)

5 con

R⁵ igual o diferente y representado por H, CH₃, COOM_c o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C

con

10 R⁶ igual o diferente y representado por H, CH₃, COOM_c o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C, donde M_c posee los significados mencionados respecto a la fórmula (XVIII).

Los radicales R⁵ y R⁶ en la unidad estructural (XX) del componente b) puede ser independientemente uno de otro iguales o diferentes y pueden estar representados por H, COOM_c y/o metilo. La relación molar de las unidades estructurales [(XVII) + (XVIII) + (XIX)] : (XX) en el componente b) debería ser de 1 : 0,8 a 3.

15 Como relación molar de las unidades estructurales (XVII) : [(XVIII) + (XIX)] en el componente b) se prefiere particularmente 1 : 15 a 15 : 1 y se prevé preferiblemente 1 : 10 a 10 : 1.

La relación molar de las unidades estructurales (XVIII) : (XIX) en el componente b) es preferiblemente 1 : 0,005 a 1 : 10.

De acuerdo con la invención, el producto de policondensación b) está presente en una solución acuosa, la cual contiene 2 a 90 % en peso de agua y 98 a 10 % en peso de masa seca disuelta.

20 Para el propósito de una mejor capacidad de ser procesado del sistema de productos químicos para la construcción, preferiblemente a base de CaSO₄, los componentes a) y b) que van a dispersarse deberían emplearse en la condición formulada conjuntamente con el copolímero de acuerdo con la invención, donde entonces el componente a) debería estar presente en proporciones de 5 a 95 % en peso, preferiblemente de 10 a 60 % en peso y particularmente preferido de 15 a 40 % en peso, referido en cada caso a la formulación total. El componente b) debería estar presente en proporciones de 5 a 100 % en peso, preferiblemente de 10 a 60 % en peso y particularmente preferido de 15 a 40 % en peso, referido en cada caso a la formulación total.

Adicionalmente a los componentes a) y b), el sistema puede contener por lo menos un antiespumante como componente c) y/o un componente d) con efecto superficialmente activo, donde los componentes c) y d) son diferentes estructuralmente uno de otro.

30 Respecto al componente antiespumante c), debería ser por lo menos un representante de la serie de aceite mineral, aceite vegetal, aceite de silicona, emulsiones que contienen silicona, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, polisiloxano modificado orgánicamente, ésteres de borato, alcoxilatos, copolímeros de polioxialquileo, polímeros de bloque de óxido de etileno (EO)-óxido de propileno (PO), diol de acetileno con propiedades contra la espuma, ésteres de ácido fosfórico de la fórmula P(O)(O-R₈)_{3-x}(O-R₉)_x donde P = fósforo, O = oxígeno y R₈ y R₉ independientemente uno de otro un grupo alquilo C₂₋₂₀ o un grupo arilo y x = 0, 1 o 2.

El componente antiespumante c) puede ser también por lo menos un representante de la serie de fosfato de trialquilo, copolímero de polioxipropileno y/o alcoholacetato de glicerina, o fosfato de tri-isobutilo.

Preferiblemente, el componente antiespumante c) representa una mezcla de un fosfato de trialquilo y un copolímero de polioxipropileno.

5 Como componente d) con efecto de actividad superficial entra en consideración por lo menos un representante de la serie de copolímero de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO), copolímero de estireno/ácido maleico, alcoholalcoxilato de ácido graso, alcoholetoxilato R₁₀-(EO)-H con R₁₀ = un grupo hidrocarburo alifático con 1 a 25 átomos de carbono, diol acetilénico, monoalquilpolialquileno, nonilfenol etoxilado, alquilsulfato, alquiletersulfato, alquiletersulfonato o alquiletercarboxilato, donde pueden estar contenidos alcoholes con un grupo polialquileno, los cuales exhiben una longitud de cadena de carbono de 2 a 20 átomos de carbono. Los grupos polialquileno deberían exhibir sobre todo una longitud de cadena de carbono de 3 a 12 átomos de carbono.

El componente con efecto dispersante puede contener el componente de antiespumante c) en forma libre, unido al componente de agente dispersante a) o en mezcla de estas dos formas.

10 El componente antiespumante c) está presente preferiblemente en cantidades de 0,01 a 10 % en peso y/o el componente superficialmente activo d) en cantidades de 0,01 a 10 % en peso, referidas en cada caso al peso total de la formulación.

Independientemente uno de otro, están presentes el antiespumante c) y/o el componente superficialmente activo d) en cada caso en una cantidad de 0,01 a 5 % en peso, referida en cada caso al peso total del agente dispersante.

15 El componente del agente dispersante o también el sistema de sustancias químicas para la construcción pueden contener como otro componente adicional f) una composición que contiene hidrato-silicato de calcio (C-S-H), en la cual la relación molar calcio/silicio (Ca/Si) es de 0,5 a 2,0, preferiblemente 0,7 a 1,8 y particularmente preferido 1,6 a 1,7.

20 El C-S-H exhibe preferiblemente un tamaño de partícula promedio < 10 µm, preferiblemente < 1 µm y en particular < 0,2 µm, determinado mediante dispersión de luz con el dispositivo Master Sizer 2000 de la compañía Malvern. Preferiblemente el tamaño promedio de partícula es > 0,01 µm, preferiblemente entre 0,1 y 1,0 µm y en particular entre 0,2 µm y 0,5 µm.

25 La composición que contiene C-S-H es obtenible de manera ventajosa mediante una reacción de un compuesto soluble en agua que tiene calcio con un compuesto soluble en agua que tiene silicato, donde la reacción entre el compuesto soluble en agua que tiene calcio con el compuesto soluble en agua que tiene silicato es ejecutada preferiblemente en presencia de una solución acuosa, la cual contiene un polímero de peine soluble en agua, el cual es preferiblemente un agente dispersante del tipo de por lo menos un representante de los componentes a) y/o b) para agente ligante hidráulico. La composición que contiene C-S-H es obtenible de modo alternativo también mediante una reacción de un óxido de calcio, un carbonato de calcio y/o un hidróxido de calcio con un dióxido de silicio durante un procedimiento de molienda, donde la reacción es ejecutada preferiblemente en presencia de una solución acuosa, la cual contiene un polímero de peine soluble en agua, que es preferiblemente un agente dispersante del tipo de por lo menos un representante de los componentes a) y/o b) para agente ligante hidráulico.

35 En modo ventajoso se emplea el copolímero de acuerdo con la invención en combinación con un componente de agente dispersante, el cual está presente en forma líquida o como polvo, preferiblemente como polvo para redispersión.

40 Los copolímeros de acuerdo con la invención, empleados como bloqueadores de adsorción en la mezcla de materiales de construcción que contiene sulfato de calcio, pueden modificar agregados y en particular agregados a base de arcilla o fracciones en masas de materiales de construcción inorgánicos, en particular a base de CaSO₄, de modo que mediante su empleo las superficies de las fracciones de tipo arcilla tienen claramente menor atracción hacia agente licuante a base de éter de policarboxilato (por consiguiente copolímeros que exhiben unidades estructurales de macromonómero de poliéter y unidades estructurales de monómero de ácido). Esto implica que no hay interferencia en el modo de acción de los agentes licuantes a base de éter de policarboxilato y con ello a lo largo del tiempo puede obtenerse la consistencia de la receta de materiales de construcción, en particular de la pasta de yeso.

45 El copolímero que puede ser empleado de acuerdo con la invención como bloqueador de adsorción es una molécula con carga catiónica (normalmente un oligómero o polímero), que exhibe una afinidad particularmente alta hacia fracciones que adsorben, aunque no posee o bien sólo posee una baja atracción por las superficies de la partícula del agente ligante inorgánico. Mediante la carga específica en el bloqueador de adsorción, se controla por un lado el grado de atracción de la molécula a la fracción que adsorbe de arcilla, y por el otro puede ajustarse el grado de efecto de repulsión para el agente licuante a base de éter de policarboxilato.

50 Dependiendo del respectivo caso concreto de aplicación, puede añadirse el bloqueador de adsorción con efecto de agente de enmascaramiento, antes de la adición del componente de agente licuante a la mezcla de sustancias químicas para materiales de construcción que contiene yeso, con ello esta puede interactuar con los componentes

que adsorben y puede modificar sus superficies, de tal modo que éstos ya no presentan atracción para en particular agente licuante a base de éter de policarboxilato.

5 En suma, la presente invención prevé que se añadan los copolímeros de acuerdo con la invención o variantes elegidas de ellos, como mezcla formulada con un agente dispersante a la mezcla de sustancias químicas para materiales de construcción que contiene yeso. Adicionalmente a los componentes mencionados, las formulaciones pueden contener también por lo menos un retardante de curado, el cual prolonga los tiempos de endurecimiento o bien el tiempo de procesamiento del sistema de sustancias químicas para la construcción, en particular de la pasta de yeso. Respecto al componente retardante, debería tratarse de retardantes de fraguado conocidos por los expertos para sistemas de materiales de construcción a base de sulfato de calcio, como por ejemplo de la serie de agentes que forman quelatos, es decir formadores de complejos como tetraacetato de etilendiamina, pentacetato de dietilentriamina (por ejemplo la serie Trilon obtenible de BASF SE), fosfatos, fosfonatos (por ejemplo la serie Targon obtenible de la compañía BK Giulini GmbH) o azúcar, ácido tartárico, ácido succínico, ácido cítrico, gluconatos, ácido maleico, ácidos poliacrílicos y sus sales así como Retardan (obtenible de la Tricosal GmbH). La fracción de componente retardante en la formulación no debería superar 10 % en peso, referida a su fracción de materia sólida. Se recomienda fracciones entre 2,0 y 8,0 % en peso, preferiblemente 4,0 a 6,5 % en peso.

Tales mezclas son en suma muy estables al almacenamiento, sobre todo estables frente a la separación de fases, formación de gel, etc.

Los siguientes ejemplos aclaran las ventajas de la presente invención.

Ejemplos:

20 Ejemplo de síntesis 1 (polímero catiónico de peine 1)

Un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, un electrodo de pH y un enfriador de reflujo, fue cargado con 240 g de agua y 200 g de viniloxibutilpolietilenglicol-3000 (producido mediante adición de grupos etoxilo a hidroxibutilviniléter con 66 mol de EO) y se atemperó a 10°C. A continuación se añadieron al matraz sucesivamente 0,01 g de heptahidrato de sulfato de hierro (II), 72,4 g de ADAME-Q (80 %), 2,5 g de sal de sodio de un derivado de ácido sulfínico orgánico (Brüggolit E01, Compañía Brüggemann GmbH), así como 2,4 g de ácido acrílico (99 %) y 0,9 g de ácido 3-mercaptopropiónico, después de lo cual se ajustó el valor de pH en la solución a 4,5. Después de un corto tiempo de mezcla de aproximadamente 2 minutos se agregaron a la solución 2,5 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 50 %. El desarrollo de la polimerización se distinguió por una continua elevación de la temperatura, la cual después de aproximadamente 2 minutos había alcanzado su máximo de temperatura en aproximadamente 35 °C.

El valor de pH de la solución alcanzó en este momento 2,9.

Para terminar, se ajustó el pH a un valor de 6,5 con solución de hidróxido de sodio al 20 %.

Se obtuvo una solución acuosa de un copolímero con un peso molar promedio de $M_w = 51.489$ g/mol (determinado por GPC) y un contenido de sólidos de 49,7 %. El rendimiento de polímero en comparación con alcoholetoxilato insaturado no copolimerizado fue de 82 %.

Ejemplo de síntesis 2 (polímero catiónico de peine 2)

40 Un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, un electrodo de pH y un enfriador de reflujo, fue cargado con 400 g de agua y 350 g de viniloxibutilpolietilenglicol-5800 (producido mediante adición de grupos etoxilo a hidroxibutilviniléter con 130 mol de EO) y se atemperó a 13°C. A continuación se añadieron al matraz sucesivamente 0,01 g de heptahidrato de sulfato de hierro (II), 65,5 g de ADAME-Q (80 %), 2,5 g de sal de sodio de un derivado de ácido sulfínico orgánico (Brüggolit E01, Compañía Brüggemann GmbH), así como 2,2 g de ácido acrílico (99 %) y 1,2 g de ácido 3-mercaptopropiónico, después de lo cual se ajustó un valor de pH en la solución de 4,8. Después de un corto tiempo de mezcla de aproximadamente 2 minutos se agregaron a la solución 2,5 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 50 %. El desarrollo de la polimerización se distinguió por una continua elevación de la temperatura, la cual después de aproximadamente 2 minutos había alcanzado su máximo de temperatura en aproximadamente 25 °C.

El valor de pH de la solución alcanzó en este momento 3,7.

Para terminar, se ajustó el pH a un valor de 6,5 con solución de hidróxido de sodio al 20 %.

Se obtuvo una solución acuosa de un copolímero con un peso molar promedio de $M_w = 61.342$ g/mol (determinado mediante GPC) y un contenido de sólidos de 49,2 %. El rendimiento de polímero en comparación con alcoholetoxilato insaturado no copolimerizado fue de 84,7 %.

Ejemplo de síntesis 3 (polímero catiónico de peine 3)

- 5 Un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, un electrodo de pH y un enfriador de reflujo, fue cargado con 5000 g de agua y 350 g de viniloxibutilpolietilenglicol-5800 (producido mediante adición de grupos etoxilo a hidroxibutilviniléter con 130 mol de EO) y se atemperó a 13°C. A continuación se añadieron al matraz sucesivamente 0,01 g de heptahidrato de sulfato de hierro (II), 35,7 g de hidroxietilacrilato (98 %), 8,7 g de ADAME-Q (80 %), 5 g de una mezcla de sulfito de sodio, la sal de disodio de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético y la sal de disodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, (Brüggolit FF6, Compañía Brüggemann GmbH), así como 0,5 g de ácido acrílico (99 %) y 1,4 g de ácido 3-mercaptopropiónico, después de lo cual se ajustó el valor de pH en la solución a 5,9. Después de un corto tiempo de mezcla de aproximadamente 2 minutos se agregaron a la solución 2,5 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 50 %. El desarrollo de la polimerización se distinguió por una continua elevación de la temperatura, la cual después de aproximadamente 2 minutos había alcanzado su máximo de temperatura en aproximadamente 25 °C. El valor de pH de la solución alcanzó en este momento 5,7.

Para terminar, se ajustó el pH a un valor de 6,5 con solución de hidróxido de sodio al 20 %.

Se obtuvo una solución acuosa de un copolímero con un peso molar promedio de $M_w = 86.799$ g/mol (determinado mediante GPC) y un contenido de sólidos de 44,0 %. El rendimiento de polímero en comparación con alcoholetoxilato insaturado no copolimerizado fue de 80,9 %.

20 Ejemplo de síntesis 4 (polímero catiónico de peine 4)

- Un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, un electrodo de pH y un enfriador de reflujo, fue cargado con 500 g de agua y 350 g de viniloxibutilpolietilenglicol-5800 (producidos mediante adición de grupos etoxilo a hidroxibutilviniléter con 130 mol de EO) y se atemperó a 13°C. A continuación se añadieron al matraz sucesivamente 0,01 g de heptahidrato de sulfato de hierro (II), 16 g de hidroxipropilacrilato (98 %), 29 g de ADAME-Q (80 %), 3,5 g de sal de sodio de un derivado orgánico del ácido sulfínico (Brüggolit E01, Compañía Brüggemann GmbH), así como 0,5 g de ácido acrílico (99 %) y 0,9 g de ácido 3-mercaptopropiónico después de lo cual se ajustó un valor de pH en la solución de 5,6. Después de un corto tiempo de mezcla de aproximadamente 2 minutos se agregaron a la solución 2,5 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 50 %. El desarrollo de la polimerización se distinguió por una continua elevación de la temperatura, la cual después de aproximadamente 2 minutos alcanzó su máximo de temperatura en aproximadamente 25 °C. El valor de pH de la solución alcanzó en este momento 4,9. Para terminar, se ajustó el pH a un valor de 6,5 con solución de hidróxido de sodio al 20 %.

Se obtuvo una solución acuosa de un copolímero con un peso molar promedio de $M_w = 103.654$ g/mol (determinado por GPC) y un contenido de sólidos de 44,3 %. El rendimiento de polímero en comparación con alcoholetoxilato insaturado no copolimerizado fue de 82 %.

35 Ejemplo de aplicación:

Pruebas de fluidez con semihidrato de sulfato de calcio (beta)

- Las cantidades requeridas del agente licuante líquido y del copolímero de acuerdo con la invención (según los ejemplos de síntesis 1 a 4) fueron pesados en la bandeja de un mezclador Hobart® y se les añadió la cantidad de agua correspondiente a los valores agua-yeso de las tablas 1 a 4. A continuación se añadieron 400 g de yeso junto con el acelerador y las cantidades indicadas de arcilla y montmorillonita, se maceró por 15 segundos y se mezcló entonces por 15 segundos a 285 rpm (etapa II). Después de 60 segundos se determinó la fluidez con un cilindro (altura: 10 cm, diámetro: 5 cm). La determinación del tiempo de endurecimiento ocurrió con la prueba de Messerschmitt.

- En las pruebas de aplicación se emplearon los siguientes agentes licuantes: Éter de policarboxilato-agente licuante Melflux PCE 239 L/35 % N.D. (PCE 239) y VP2661/493 L/40 % N.D. (PCE 493); producto de condensación de sulfonato de naftaleno Melcret 500 L (BNS) así como producto de condensación melamina- ácido sulfónico-formaldehído Melment L 15 G (MFS). Todos los agentes licuantes provienen de la compañía BASF Construction Polymers GmbH, Alemania. Además se empleó el producto fosfatado de condensación VP EPPR 312 L/43 % (EPPR) (asimismo de la compañía BASF Construction Polymers GmbH) y el agente licuante a base de lignina Borrement C A 120 (Lignin) de la Compañía Borregaard LignoTech.

En la Tabla 1 se resumen las composiciones mineralógicas de los yesos empleados. La arcilla de montmorillonita con capacidad de hincharse, empleada para dotar el yeso puro A fue obtenido de la compañía Ward's Natural Science.

Tabla 1: Composición del semihidrato de sulfato de calcio natural A, B, C y D

Yeso natural	CaSO ₄ * ½ H ₂ O	CaSO ₄	Dolomita	Cuarzo	Minerales de arcilla	Otros
A	95,3 %	4,0 %	-	-	-	0,7 %
B	80,2 %	-	8,9 %	1,4 %	4,2 %	5,3 %
C	90,0 %	-	4,7 %	1,1 %	1,3 %	2,9 %
D	87,2 %	3,1 %	9,2 %	1,9 %	2,9 %	3,7 %

5

Tabla 2: Modificación del comportamiento de fluidez mediante adición de copolímeros 1 a 3 de acuerdo con la invención (Yeso A natural dotado con 2 % en peso de montmorillonita)

Copolímero correspondiente		Agente licuante					
Ejemplo	Dosificación [% en peso]		Dosificación [% en peso]	Valor de agua-yeso	Activador [g])*	Fluidez [cm]	Tiempo de endurecimiento [min:s]
-	-	PCE 239	0,20	0,55	0,00	10,1	2:15
1	0,10	PCE 239	0,20	0,55	0,50	21,5	2:15
2	0,10	PCE 239	0,20	0,55	0,50	20,6	2:20
3	0,10	PCE 239	0,20	0,55	0,50	18,5	2:20
3	0,12	PCE 239	0,24	0,55	0,650	21,2	2:05
3	0,12	PCE 493	0,24	0,55	0,650	20,7	2:20

)* Dihidrato de CaSO₄ finamente molido

10 Como se muestra claramente en la tabla 2, los copolímeros (= polímeros de peine) 1 a 3 de acuerdo con la invención mejoran las propiedades de dispersión del agente licuante PCE 239 y 493 en el yeso dotado con arcilla (yeso natural A dotado con 2 % de montmorillonita). La influencia negativa de la arcilla sobre la capacidad para fluir de la masa de yeso puede ser compensada de la manera más amplia mediante los copolímeros 1 a 3 de acuerdo con la invención.

ES 2 530 497 T3

Tabla 3: Modificación de la fluidez mediante adición de diferentes cantidades de arcilla de montmorillonita o bien del copolímero 1 según el ejemplo de síntesis 1 al yeso natural A (para todas las pruebas se emplea una dosificación constante de 0,10 % de PCE 239).

Dosificación de copolímero [% en peso]	Fracción de arcilla [% en peso referida al yeso]	Valor agua-yeso	Acelerador [g]*	Fluidez [cm]	Tiempo de rigidez [min:s]
0,0	0,5	0,57	0,400	13,0	2:10
0,02	0,5	0,57	0,400	18,8	2:15
0,05	0,5	0,57	0,400	20,4	2:10
0,10	0,5	0,57	0,400	21,1	2:15
0,0	1,0	0,57	0,415	10,5	2:10
0,02	1,0	0,57	0,415	16,5	2:10
0,05	1,0	0,57	0,415	20,1	2:15
0,10	1,0	0,57	0,415	20,3	2:15
0,02	2,0	0,57	-	s.f.	-
0,05	2,0	0,57	0,410	13,0	2:00
0,10	2,0	0,57	0,410	17,2	2:10
0,30	2,0	0,57	0,430	19,2	2:20
0	0,5	0,54	0,400	11,8	2:15
0,02	0,5	0,54	0,400	17,3	2:10
0,10	0,5	0,54	0,400	18,0	2:15
0,20	0,5	0,54	0,400	18,6	2:20
0,0	2,0	0,605	-	s.f.	-
0,02	2,0	0,605	0,440	17,5	2:05
0,10	2,0	0,605	0,440	20,8	2:15
0,20	2,0	0,605	0,440	22,7	2:20
)* Dihidrato de CaSO ₄ finamente molido					
s.f. sin capacidad de fluir					

5 Como es evidente partir de la tabla 3, la adición del copolímero de acuerdo con la invención mejora de manera significativa la fluidez, sin provocar retraso en el comportamiento de fraguado (= endurecimiento) del yeso. También

a elevadas dosificaciones de 0,2 % de la arcilla de montmorillonita que tiene la capacidad de hincharse, mediante la adición del polímero de peine catiónico 1 puede obtenerse una masa de yeso con capacidad para fluir.

Tabla 4: Modificación del comportamiento de fluidez por diferentes cantidades del polímero de peine catiónico 4 en combinación con los agentes licuantes PCE 493, EPPR y BNS (Yeso B que contiene arcilla natural).

Copolímero 4	Agente licuante		Valor agua-yeso	Acelerador [g])*	Fluidez [cm]	Tiempo de rigidez [min:s]
	Dosificación [% en peso]	Dosificación [% en peso]				
0,00	PCE 493	0,20	0,77	0,26	20,4	2:20
0,10	PCE 493	0,10	0,65	0,30	20,3	2:20
0,10	PCE 493	0,00	0,77	0,26	20,6	2:20
0,00	EPPR	0,20	0,67	0,16	20,3	2:15
0,10	EPPR	0,10	0,62	0,14	20,0	2:10
0,20	EPPR	0,10	0,57	0,15	20,0	2:15
0,20	EPPR	0,20	0,52	0,16	20,8	2:20
0,00	BNS	0,20	0,71	0,20	20,7	2:15
0,10	BNS	0,10	0,67	0,18	21,0	2:15
0,20	BNS	0,20	0,57	0,21	20,0	2:20

)* Dihidrato de CaSO₄ finamente molido

5

A partir de la tabla 4 es claro que mediante la combinación del polímero de peine catiónico 4 de acuerdo con la invención con los agentes licuantes PCE 493, EPPR o BNS es posible una reducción sustancial de agua en un yeso natural que contiene arcilla. El polímero de peine catiónico 4 enmascara de manera efectiva las partículas de arcilla y deprime mediante ello su efecto espesante así como la pérdida de eficacia del agente licuante. Además, es evidente que el empleo del polímero de peine catiónico 4 en combinación con el producto fosfatado de condensación EPPR hace posible una reducción de agua claramente mayor, comparada con la combinación de polímero de peine catiónico con PCE. De este modo, con las mismas cantidades de dosificación de agentes licuantes (en cada caso 0,10%) y polímero catiónico de peine (0,10%) se alcanza un valor agua-a-yeso inferior en 3 puntos en combinación con el producto fosfatado de condensación (0,62), comparado con el del éter de policarboxilato (0,65).

10

15

El mejor desempeño de la combinación del polímero catiónico de peine y el producto fosfatado de condensación EPPR frente a la combinación con PCE es asimismo claro a partir de la tabla 5. La dosificación total de la combinación del polímero catiónico de peine con PCE 239 es 30 % más alta que la combinación con producto fosfatado de condensación EPPR.

Tabla 5: Comportamiento de fluidez de la combinación de polímero catiónico de peine 4 con los agentes licuantes PCE 493 o bien EPPR (Yeso C que contiene arcilla natural).

Copolímero 4	Agente licuante					
Dosificación [% peso]		Dosificación [% peso]	Valor agua-yeso	Acelerador [g])*	Fluidez [cm]	Tiempo de rigidez [min:s]
0,03	PCE 239	0,10	0,735	0,27	21,1	2:15
0,03	EPPR	0,07	0,735	0,19	21,3	2:15
)* Dihidrato de CaSO ₄ finamente molido						

5

Tabla 6: combinación del polímero catiónico de peine 1 con diferentes agentes licuantes en yeso D que contiene arcilla natural

Copolímero 1	Agente licuante					
Dosificación [% peso]		Dosificación [% peso]	Valor agua-yeso	Acelerador [g])*	Fluidez [cm]	Tiempo de rigidez [min:s]
0,00	-	0,00	0,77	0,30	20,5	2:15
0,20	BNS	0,10	0,62	0,29	20,4	2:15
0,20	MFS	0,13	0,62	0,23	20,8	2:15
0,20	EPPR	0,06	0,62	0,21	20,3	2:20
0,20	Lignina	0,45	0,62	0,35	20,3	2:20
)* Dihidrato de CaSO ₄ finamente molido						

10

Los resultados en la tabla 6 muestran que el polímero catiónico de peine 1 de acuerdo con la invención puede ser combinado con diferentes tipos de agentes licuantes o bien agente licuefactores comunes en el mercado, en el empleo de yesos que contienen arcilla natural. Los polímeros de peine de acuerdo con la invención cargados positivamente no deterioran el efecto dispersante del agente licuante cargado negativamente, y tampoco conlleva interacciones negativas con los agentes licuantes, como por ejemplo formación de gel o precipitación.

Tabla 7: Estabilidad de las mezclas de agentes licuantes aniónicos con un polímero catiónico de peine comparada con la de mezcla con el polímero catiónico sin estructura de peine P-DADMAC (P-DADMAC obtenible como FL 4250 RD de SNF SAS); + = solución clara, +/- = solución turbia, - = separación de fases

Agente licuante	Polímero catiónico	Cantidad de agente licuante	Cantidad de Polímero catiónico	1 d	7 d	28 d
PCE 493	Según la fórmula general IV	0,30	1	+	+	+
EPPR	Según la fórmula general IV	0,23	1	+	+	+

Agente licuante	Polímero catiónico	Cantidad de agente licuante	Cantidad de Polímero catiónico	1 d	7 d	28 d
BNS	Según la fórmula general IV	1	0,66	+	+	+
PCE 493	P-DADMAC	0,60	1	-/+	-	-
EPPR	P-DADMAC	0,50	1	-	-	-
BNS	P-DADMAC	1	0,66	-/+	-	-

5 Como se reconoce en la tabla 7, la estructura de peine del polímero catiónico hace posible la producción de mezclas estables, es decir que no tienden a la separación de fases, con polímeros aniónicos. Evidentemente, mediante la estructura de peine del polímero catiónico puede deprimirse la formación de complejos entre polímeros aniónico y catiónico, debido a interacciones de Coulomb. Sin la estructura de peine, ocurre una inmediata separación de fases o bien enturbiamiento por la mezcla de ambos polímeros.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero consistente en

a) 16 a 95 % molar de una unidad estructural (A) catiónica

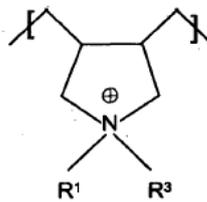
b) 5 a 55 % molar de una unidad estructural (B), de macromonomero y

5 c) hasta 80 % molar de una unidad estructural (C)

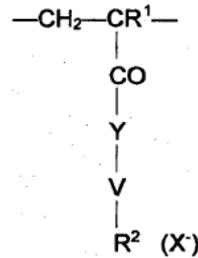
d) hasta 80 % molar de una unidad estructural (D) diferente de la unidad estructural (C)

donde la unidad estructural (A) exhibe por lo menos una unidad de las siguientes fórmulas generales (I) y/o (II):

(I)



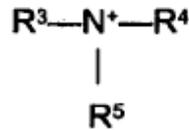
(II)



donde

10 R¹ son iguales o diferentes y representan hidrógeno y/o un radical metilo,

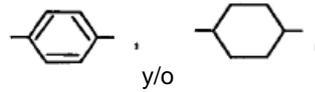
R²=



15 R³, R⁴ y R⁵ son en cada caso iguales o diferentes y son representados independientemente uno de otro en cada caso por hidrógeno, un radical hidrocarburo alifático con 1 a 20 átomos de C, un radical hidrocarburo cicloalifático con 5 a 8 átomos de C y/o un radical arilo con 6 a 14 átomos de C o polietilenglicol (PEG),

Y es igual o diferente y está representado por oxígeno, -NH y/o -NR³,

V es igual o diferente y está representado por -(CH₂)ₓ-



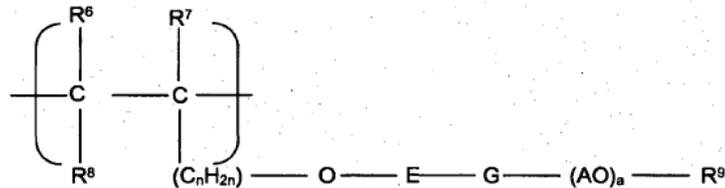
con

x igual o diferente y está representado por un número entero de 1 a 6,

- 5 X igual o diferente y está representado por un átomo de halógeno, sulfato de alquilo C₁ a C₄ y/o sulfonato de alquilo C₁ a C₄,

y la unidad estructural (B) de macromonomero está representada en el polímero por las siguientes fórmulas generales (IIIa) y/o (IIIb):

(IIIa)



10 con

R⁶, R⁷ así como R⁸ son en cada caso iguales o diferentes y representadas independientemente una de otra por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;

E es igual o diferente así como representado por un grupo alquileo C₁ - C₆ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexilo, CH₂-C₆H₁₀, C₆H₄ presente sustituido en orto, meta o para y/o una unidad no presente;

- 15 G igual o diferente así como representado por O, NH y/o CO-NH con la condición de que en caso de que E sea una unidad no presente, G también es una unidad no presente;

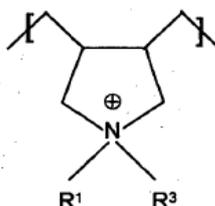
A igual o diferente así como representado por C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 y/o 5 (preferiblemente x = 2) y/o CH₂CH(C₆H₅);

n igual o diferente así como representado por 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

a igual o diferente así como representado por un número entero de 5 a 350 (preferiblemente 10 - 200);

- 20 R⁹ igual o diferente así como representado por H, un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado, CO-NH₂, y/o COCH₃;

(IIIb)



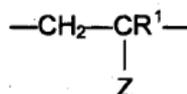
donde R³ tiene el significado previamente mencionado, y en el caso de PEG, éste exhibe 5 a 350, preferiblemente 10 a 200 unidades de óxido de etileno.

5 2. Copolímero según la reivindicación 1, **caracterizado porque** contiene la unidad estructural (A) catiónica en proporciones de 20 a 95 % molar y particularmente preferido de 40 a 80 % molar, y/o la unidad estructural (B) de macromonómero en proporciones de 10 a 40 % molar.

10 3. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la unidad estructural (A) representa el producto de polimerización elegido de entre la serie de por lo menos una de las especies de monómero de cloruro de [2-(acrilóiloxi)-etil]-trimetilamonio, cloruro de [2-(acrilóilamino)-etil]-trimetil-amonio, metosulfato de [2-(acrilóiloxi)-etil]-trimetil-amonio, cloruro o metosulfato de [2-(metacrilóiloxi)-etil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(acrilóilamino)-propil]-trimetilamonio, cloruro de [3-(metacrilóilamino)-propil]-trimetilamonio y/o cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC).

4. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la unidad estructural (B) está representada por la siguiente fórmula (IV):

(IV)



15

donde

Z es igual o diferente y es -COO(C_mH_{2m}O)_n-R¹⁰, con

R¹⁰ es igual o diferente y representa H y/o alquilo C₁- a C₄, donde

R¹ tiene el significado previamente mencionado, y

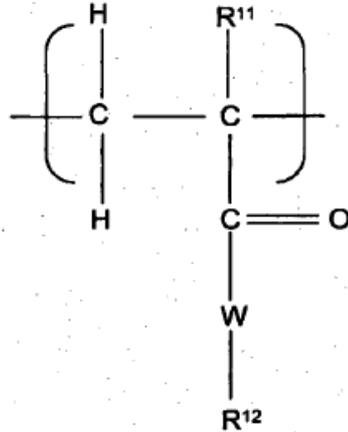
20 m = 2, 3, 4 o 5, preferiblemente 2,

n = 0 a 350 preferiblemente 10 a 200.

25 5. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la unidad estructural (B) es por lo menos un representante de una de las especies de monómero elegida de entre la serie de alilpolietilenglicol-, metilpolietilenglicolmonoviniléter, isoprenilpolietilenglicol, polietilenglicol-viniloxibutiléter, polietilenglicol-propilenglicol-viniloxi-butiléter de bloque, metilpolietilenglicol- propilenglicolaliléter de bloque, polietilenglicol—metacrilato y/o metilpolietilenglicol- propilenglicolaliléter de bloque.

6. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la unidad estructural (C) es el producto de polimerización de por lo menos una de las especies de monómero elegida de entre representantes con las siguientes fórmulas generales (Va) y/o (Vb) y/o (Vc):

(Va)



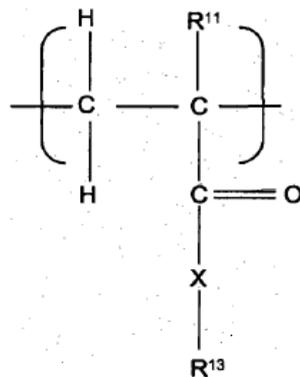
con

con R^{11} igual o diferente así como representado por H y/o un grupo C_1 - C_4 no ramificado o ramificado;

W igual o diferente así como representado por O y/o NH;

- 5 R^{12} igual o diferente así como representado por un grupo monohidroxiálquilo C_1 - C_5 ramificado o no ramificado

(Vb)



con

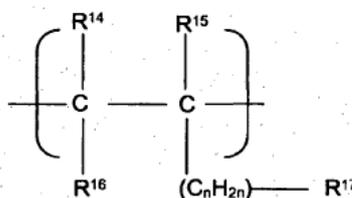
R^{11} con los significados mencionados

X igual o diferente así como representado por $NH-(C_nH_{2n})$ con $n = 1, 2, 3$ o 4 y/o $O-(C_nH_{2n})$ con

- 10 $n = 1, 2, 3$ o 4 y/o representado por una unidad no presente;

R^{13} igual o diferente así como representado por OH, SO_3H , PO_3H_2 , $O-PO_3H_2$ y/o $C_6H_4-SO_3H$ sustituido en para, con la condición de que si X es una unidad no presente, R^{13} está representado por OH;

(Vc)



con

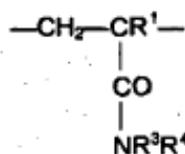
R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ en cada caso iguales o diferentes así como independientemente uno de otro representado en cada caso por H y/o un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado;

5 n igual o diferente así como representado por 0, 1, 2, 3 y/o 4;

R¹⁷ igual o diferente así como representado por (C₆H₅), OH y/o -COCH₃.

7. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque contiene adicionalmente una unidad estructural (D), la cual está representada por la siguiente fórmula general (VI):

(VI)



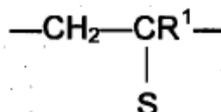
10 donde

R¹, R³ y R⁴ tienen en cada caso los significados previamente mencionados, o son dialilamina-polietilenglicol.

8. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la unidad estructural (D) es por lo menos un representante de una de las especies de monómero elegida de entre la serie de acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-etilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-bencilacrilamida, N-metilolacrilamida y/o N-butilacrilamida terciaria.

9. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la unidad estructural (D) está representada por la siguiente fórmula general (VII):

(VII)

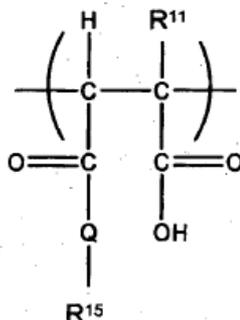


donde

20 S es igual o diferente y representado por -COOM_k, donde R¹ posee el significado previamente mencionado, y M es un catión de la serie de hidrógeno, ion metálico alcalino, alcalinotérreo, alcalinotérreo, con k = valencia.

10. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la unidad estructural (D) es por lo menos un representante de una de las especies de monómero elegida de entre la serie de ácido acrílico, acrilato de sodio, ácido metacrílico y/o metacrilato de sodio.

(X)



con

R¹¹ con los significados mencionados

Q = O o NH

- 5 R¹⁵ igual o diferente así como representado por H, (C_nH_{2n})-SO₃H con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OH con n = 0, 1, 2, 3 o 4; (C_nH_{2n})-PO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C_nH_{2n})-OPO₃H₂ con n = 0, 1, 2, 3 o 4, (C₆H₄)-SO₃H, (C₆H₄)-PO₃H₂, (C₆H₄)-OPO₃H₂ y/o (C_mH_{2m})_e-O-(A'O)_α-R¹⁶ con m = 0, 1, 2, 3 o 4, e = 0, 1, 2, 3 o 4, A' = C_xH_{2x}' con x' = 2, 3, 4 o 5 y/o CH₂C(C₆H₅)H-, α = un número entero de 1 a 350 con R¹⁶ igual o diferente así como representado por un grupo alquilo C₁ - C₄ no ramificado o ramificado.
- 10 14. Uso del copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 13 como aditivo para sistemas acuosos de materiales de construcción, los cuales contienen el agente ligante inorgánico, en particular agente ligante a base de sulfato de calcio, preferiblemente semihidrato de sulfato de calcio, yeso o anhidrita, y cal.
- 15 15. Uso según la reivindicación 14 para el enmascaramiento de componentes de arcilla y/o para la dispersión.
- 15 16. Uso según una de las reivindicaciones 14 o 15 en la producción de suspensiones que contienen sulfato de calcio.
17. Uso según una de las reivindicaciones 14 a 16 en mezclas secas de mortero, sistemas de revoque así como en la producción de elementos en forma de placas, en particular de placas de yeso encartonado, masillas y denominados soportes.
- 20 18. Uso según una de las reivindicaciones 14 a 17 en combinación con por lo menos otro agente espesante del tipo de éter de policarboxilato, ésteres de policarboxilato, productos de policondensación que contienen fósforo, productos de condensación de sulfonato de naftaleno-formaldehído ("BNS") y productos de condensación de sulfonato de melamina-formaldehído ("MSF").
- 25 19. Formulación que contiene el copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 13 así como dado el caso un retardador de fraguado para sistemas de materiales de construcción a base de sulfato de calcio elegido de entre la serie de los agentes quelantes, es decir formadores de complejos como etilendiaminetetraacetato, dietilentriaminapentacetato, fosfatos fosfonatos o azúcar, ácido tartárico, ácido succínico, ácido cítrico, gluconato, ácido maleico, ácidos poliacrílicos y sus sales así como Retardan o mezclas de ellos, en proporciones preferidas en la formulación de máximo 10 % en peso, referidas a su fracción de materia sólida, y en particular entre 2,0 y 8,0 % en peso, particularmente preferido de 4,0 a 6,5 % en peso.