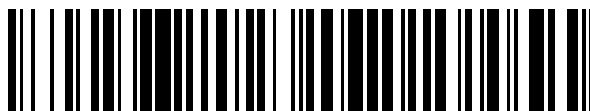


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 129**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 28/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2015** **PCT/EP2015/050282**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015** **WO15110295**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2015** **E 15700436 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017** **EP 3097061**

54 Título: **Composición de sulfato de calcio que comprende un aditivo**

30 Prioridad:

21.01.2014 EP 14151976

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

27.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GÄDT, TORBEN;
GRASSL, HARALD;
WINKLBAUER, MARTIN y
MAZANEC, OLIVER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 661 129 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

Composición de sulfato de calcio que comprende un aditivo

La invención se refiere a una composición que comprende sulfato de calcio y un aditivo, en la que el aditivo hace posible un mejoramiento de la fluidez de la composición para capacidad de procesamiento más prolongada y a continuación la composición alcanza rápidamente una elevada resistencia y en particular resistencia temprana. Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser usadas en particular como solado líquido.

Los solados líquidos de anhidrita son solados, que en diferentes consistencias de mortero puede ser bombeados en la estructura. Estos solados nivelan ampliamente de manera independiente o bien son aplanados con bajo coste, por ejemplo mediante el uso de una denominada barra para enderezar. Son ventajas de los solados fluidos de anhidrita entre otras la elevada resistencia de tensión por flexión, baja tendencia a la concavidad (abultamiento de la placa de solado en los bordes por contracción) así como la posibilidad de colocación también de grandes superficies, sin uniones.

En la práctica, tales solados fluidos son usados en forma de sistemas de mortero húmedo y seco. Los morteros húmedos son entregados en una forma mezclada con mezcladoras de concreto en el sitio de construcción, los morteros secos son entregados en silos o en sacos en el sitio de construcción y allí son mezclados.

Para ello, como aglutinante se usa sobre todo anhidrita. En el ámbito de las anhidritas (químicamente CaSO_4) se conocen anhidrita natural, anhidrita sintética y anhidrita térmica (anhidrita REA). Contrario al yeso (químicamente $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), la anhidrita no liga después de la adición de agua en un tiempo orientado por la práctica. Esto ocurre justo después de la adición de iniciadores adecuados. Aparte de la anhidrita pura, se usan también múltiples mezclas de este tipo de aglutinantes, como por ejemplo sistemas mixtos de anhidrita/yeso calcinado con una fracción de hasta 50 % en peso yeso calcinado. El yeso calcinado para ello puede ser fabricado a partir de yeso natural o yeso REA; sin embargo, comúnmente se usa α -semihidrato. Como otras mezclas de aglutinante a base de anhidrita se usan sistemas mixtos de anhidrita/cemento. En estos sistemas se llega a un compromiso entre los bajos valores de contracción de la anhidrita y la resistencia al agua del cemento. Comúnmente, la fracción del cemento es inferior a 1/3 de la cantidad total de aglutinante.

Para los solados fluidos de anhidrita se usa como iniciador alcalino preferiblemente cemento y/o iniciador salino, como por ejemplo sulfato de calcio. En el uso de α -semihidrato se agregan en general también agentes de retardo, en los que entran en consideración por ejemplo proteínas hidrolizadas o ácidos polihidroxicarboxílicos (como por ejemplo ácido tartárico). Otros aditivos pueden ser por ejemplo antiespumantes o estabilizantes.

Los agentes de fluidez representan un grupo importante de aditivos. Mediante ellos se logra facilitar la capacidad de procesamiento y en particular el mejoramiento de la fluidez. Para este propósito se usan en general diferentes ligninsulfonatos, naftalensulfonatos y/o productos de condensación de melanina-formaldehído-sulfito. Estas clases de compuestos han sido probadas técnicamente, pero es una desventaja que mantienen la capacidad de procesamiento sólo por un intervalo de tiempo relativamente corto.

Así mismo, se conoce suficientemente el uso de copolímeros a base de un policarboxilatoéter como agente de fluidez y agente que mantiene la consistencia en masas químicas para construcción. Tales copolímeros consisten esencialmente en un comonomero de ácido monocarboxílico con insaturación olefínica o un éster o una sal de él y/o un comonomero de ácido sulfónico con insaturación olefínica por un lado, y un comonomero con función poliéter por el otro. Por ejemplo en los documentos EP 0 537 870, EP 0 736 553, EP 1 138 698, EP 1 189 955 y EP 1 902 085 se describen en más detalle tales copolímeros.

En particular para solados fluidos de sulfato de calcio y masillas se usan de acuerdo con el estado de la técnica agentes de fluidez y sustancias que mantienen la consistencia, en particular a base de condensados de melamina-formaldehído, puesto que ellos causan sólo un retardo mínimo de la reacción de unión del aglutinante, también cuando el tiempo disponible aquí es relativamente corto.

Como desventaja respecto a los copolímeros a base de policarboxilatoéteres como agentes de fluidez se ha enfatizado el tiempo disponible, el cual no es suficiente para muchas aplicaciones.

Como ya se mencionó, en los sistemas ofrecidos en el mercado, los cuales usan agentes de fluidez a base de condensados de melamina-formaldehído, es relativamente grande la pérdida de fluidez a lo largo del tiempo. Por otro lado, un prolongado tiempo disponible para procesamiento es particularmente importante en sitios de construcción grandes o geoméricamente complicados (por ejemplo espacios en forma de L con la puerta en ángulo), para poder nivelar el solado aplicado también después de largos periodos de tiempo.

Frecuentemente ya en la planta el fabricante del solado se mezclan con agua los solados fluidos de anhidrita y se

entregan mediante vehículo mezclador en el sitio de construcción. Con ello el solado entregado puede desplegar en el sitio de construcción sus propiedades de flujo propio y nivelación, no es raro que para recetas de vehículo mezclador sean necesarios tiempos disponibles de 3 - 4 horas.

5 Los agentes poliméricos de fluidez cubren las superficies de los componentes de aglutinante y provocan así una mayor capacidad de flujo de la partícula en la composición húmeda, mediante lo cual pueden ahorrarse cantidades considerables de agua de mezcla.

10 La reducción de la cantidad de agua tiene también como efecto que los productos curados obtenidos exhiben un aumento en la resistencia y densidad. Otra ventaja consiste en que mediante la adición de copolímeros a base de policarboxilatoéteres a la forma □ preferida y ampliamente conveniente del semihidrato, se aproximan los valores agua-yeso de la forma D cara.

En el documento de EEUU 7.338.990 B2 se describe una mezcla que contiene cemento y yeso calcinado y además un agente dispersante de policarboxilatoéter. El agente dispersante es un copolímero a base de un oxialquilenglicolalquiléter y derivados de ácidos dicarboxílicos insaturados. Esta muestra es usada para fabricar productos para exteriores.

15 A partir del documento US 7.056.964 B2 se describe así mismo una mezcla, que puede ser procesada con una cantidad definida de agua de mezcla hasta dar una pasta, la cual puede ser usada como solado fluido con una elevada resistencia. La mezcla consiste en un hemihidrato de sulfato de calcio, en el cual por lo menos 25 % tiene que estar en la forma □, y un agente de fluidez de policarboxilato. El agente de fluidez es un copolímero de un oxialquilenalquiléter y un ácido dicarboxílico insaturado.

20 El documento WO0249983 describe el uso de agentes de fluidez a base de policarboxilatoéter, de copolímeros solubles en agua para solados fluidos a base de anhidrita. Los compuestos descritos entregan buenas propiedades de fluidez y curso en el sistema aglutinante y una capacidad de procesamiento relativamente prolongada.

Como desventaja respecto al estado de la técnica, se ha enfatizado un tiempo disponible de operación no suficientemente largo en las masas generadas.

25 La industria de la construcción demanda sistemas que emitan pocos o no emitan compuestos orgánicos volátiles. Esta demanda es clara por ejemplo en Emicode Siegel der Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe, Klebstoffe und Bauprodukte e.V. (GEV). Esto es relevante en particular para el uso de materiales de construcción en espacios interiores, como solados fluidos. Una desventaja de los condensados a base de condensados de sulfonato de melamina-formaldehído consiste en que no puede excluirse completamente que compuestos orgánicos volátiles como formaldehído, lleguen al aire.

30 Por ello, la presente invención basó el objetivo en preparar agentes de fluidez para masas a base de sulfato de calcio, las cuales no exhiba las desventajas mencionadas del estado de la técnica, sino que exhiban un sobresaliente efecto de licuefacción, mantengan simultáneamente por más tiempo la capacidad de procesamiento de las masas a base de sulfato de calcio y a continuación hagan posible rápidamente una elevada resistencia y en particular resistencia temprana de las masas a base de sulfato de calcio. Además los agentes de fluidez deberían emitir al aire tan pocos compuestos orgánicos volátiles como fuera posible.

Este objetivo es logrado mediante las siguientes formas de realización:

1. Composición que comprende, respecto a la masa total de la composición

A) por lo menos 10 % en peso de un aglutinante a base de sulfato de calcio y

40 B) 0,005 a 5 % en peso de un aditivo preparado a partir de

i) al menos una sal soluble en agua de un catión metálico polivalente,

ii) al menos un compuesto, que tiene la capacidad de liberar un anión, el cual con el catión metálico polivalente forma una sal difícilmente soluble, y

45 iii) al menos un agente dispersante polimérico, que comprende grupos aniónicos y/o anionógenos y cadenas laterales de poliéter,

en la que el catión metálico polivalente es elegido de entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y mezclas de ellos,

en la que el catión metálico está presente en tal cantidad, que la siguiente relación de acuerdo con la fórmula (a) es mayor a 0,1 menor o igual a 30:

$$0,1 < \frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}} \leq 30 \quad (a)$$

y en la que

$z_{K,i}$ representa la magnitud del número de carga del catión metálico polivalente,

$n_{K,i}$ representa el número molar del catión metálico polivalente,

5 $z_{S,j}$ representa la magnitud del número de carga de los grupos aniónicos y anionógenos presentes en el agente dispersante polimérico, y

$n_{S,j}$ representa el número molar de los grupos aniónicos y anionógenos presentes en el agente dispersante polimérico,

10 los índices i y j son independientes uno de otro y son un número entero mayor a 0, en los que i representa el número de cationes metálicos polivalentes de diferentes tipos y j representa el número de grupos aniónicos y anionógenos de diferente tipo presentes en el agente dispersante polimérico.

$z_{K,i}$ está definido de modo que el número de carga para cationes metálicos se refiere siempre a la carga formal completa, es decir $z_{Fe}(FeCl_3) = 3$, $z_{Fe}(FeCl_2) = 2$.

15 el número $z_{S,j}$ de carga representa la magnitud de la carga formal para la máxima desprotonación de los grupos aniónicos y anionógenos presentes en el agente dispersante polimérico, es decir por ejemplo para los grupos $(-OPO_3H_2)$, $(-OPO_3H^-)$, $(-OPO_3^{2-})$, $(-PO_3H_2)$, $(-PO_3H^-)$, y $(-PO_3^{2-})$ z representa 2, y para los grupos $(-COOH)$ y $(-COO^-)$ z representa 1.

2. Composición de acuerdo con la forma 1 de realización, en la que el catión metálico polivalente es elegido de entre el grupo de Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} y mezclas de ellos.

20 3. Composición de acuerdo con la forma 2 de realización, en la que el catión metálico polivalente es elegido de entre el grupo de Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} y mezclas de ellos.

4. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el catión metálico polivalente y el anión están presentes en cantidades, que son calculadas de acuerdo con las siguientes fórmulas:

$$0,1 < \frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}} \leq 30 \quad (a)$$

$$0,01 < \frac{\sum_l z_{A,l} \times n_{A,l}}{\sum_j z_{K,i} \times n_{K,i}} \leq 3 \quad (b)$$

25 en las que la relación de acuerdo con la fórmula (b) esta preferiblemente entre 0,05 y 1,5, de modo particular preferiblemente 0,1 y 1,0, en particular preferiblemente entre 0,15 y 0,8 y de modo muy particular preferiblemente entre 0,2 y 0,75, y

$z_{K,i}$ representa la magnitud del número de carga del catión metálico polivalente,

30 $n_{K,i}$ representa el número molar del catión metálico polivalente,

$z_{S,j}$ representa el número de carga de los grupos aniónicos y anionógenos presentes en el agente dispersante polimérico,

$n_{S,j}$ representa el número molar de los grupos aniónicos y anionógenos presentes en el agente dispersante polimérico,

35 $z_{A,l}$ representa el número de carga del anión,

$n_{A,l}$ representa el número molar del anión,

40 los índices i , j y l son independientes uno de otro y son un número entero mayor a 0, i representa el número de cationes metálicos polivalentes de diferente tipo, j representa el número de grupos aniónicos y anionógenos de diferente tipo presentes en el agente dispersante polimérico, y l representa el número de aniones de diferente tipo, que tienen el poder de formar una sal difícilmente soluble con el catión metálico.

El número $z_{A,l}$ de carga representa la magnitud de la carga formal para desprotonación máxima, es decir por ejemplo en los grupos (H_3PO_4) y (Na_3PO_4) z_{PO_4} representa 3, o para (Na_2CO_3) z_{CO_3} representa 2. En el caso de

aluminato se coloca $z_{\text{AlO}_2}(\text{NaAlO}_2) = z_{\text{AlO}_2}(\text{NaAl}(\text{OH})_4) = 1$, en el caso de silicato se coloca para todas las especies de silicato $z_{\text{SiO}_3}(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 2$.

5 5. Composición de acuerdo con una de las formas anteriores de realización, en la que la relación de acuerdo con la fórmula (a) está en el intervalo de 0,1 a 25, preferiblemente en 0,3 a 24, de modo particular preferiblemente en 0,5 a 23, más preferiblemente en 0,6 a 15 y en particular en el intervalo de 0,75 a 5.

6. Composición de acuerdo con una de las formas anteriores de realización, en la que el anión es por lo menos uno del grupo de carbonato, oxalato, silicato, fosfato, polifosfato, fosfito, borato, aluminato, ferrato, zincato y sulfato.

10 7. Composición de acuerdo con la forma 6 de realización, en la que el anión es por lo menos uno del grupo de carbonato, silicato, fosfato, aluminato, ferrato y zincato.

8. Composición de acuerdo con la forma 7 de realización, en la que el anión es fosfato o aluminato.

9. Composición de acuerdo con una de las formas anteriores de realización, en la que la cantidad de aditivo en la composición de acuerdo con la invención es de 0,01 a 4 % en peso, preferiblemente 0,05 a 1,5 % en peso y en particular 0,075 a 1 % en peso.

15 10. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que en el aditivo está presente el por lo menos un catión metálico polivalente y el anión en cantidades, que se calculan de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$0,25 < \frac{(\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i})^2}{(\sum_l z_{A,l} \times n_{A,l})(\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j})} < 25 \quad (c)$$

20 en la que la relación de acuerdo con la fórmula (c) está preferiblemente en el intervalo de 0,4 a 20 y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1 a 10.

11. Composición de acuerdo con una de las formas anteriores de realización, que a presión normal exhibe preferiblemente una estabilidad al almacenamiento mayor a 6 meses, en la que la estabilidad al almacenamiento es medida a 40 °C.

25 12. Composición de acuerdo con una de las formas anteriores de realización, en la que esencialmente el aditivo no comprende ninguna preparación de una sal y un silicato de Al^{3+} , Ca^{2+} , o Mg^{2+} .

13. Composición de acuerdo con la forma 12 de realización, en la que la suma en el numerador de la fórmula (a) es por lo menos 200 mayor que la parte que se omite en las preparaciones de las sales y el silicato de Al^{3+} , Ca^{2+} , o Mg^{2+} de la suma en el numerador de la fórmula (a).

30 14. Composición de acuerdo con la forma 13 de realización, en la que la suma en el numerador de la fórmula (a) es por lo menos 1.000 mayor que la parte que se omite en las preparaciones de las sales y el silicato de Al^{3+} , Ca^{2+} , o Mg^{2+} , de la suma en el numerador de la fórmula (a).

15. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el aditivo comprende adicionalmente al menos un agente neutralizante de pH.

35 16. Composición de acuerdo con la forma 15 de realización, en la que el agente neutralizante de pH es por lo menos uno del grupo de hidróxido de metal alcalino, monoamina orgánica, diamina orgánica, poliamina orgánica o amoníaco.

40 17. Composición de acuerdo con la forma 16 de realización, en la que el agente neutralizante de pH es elegido de entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, mono-hidroxi-alkil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminas, di-hidroxi-alkil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminas, tri-hidroxi-alkil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminas, mono-alkil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminas, di-alkil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminas, tri-alkil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminas, alkil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -endiaminas, (tetrahidroxi-alkil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -)-alkil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -endiaminas, polietilenaminas, polipropilenaminas y mezclas de ellas.

18. Composición de acuerdo con la forma 17 de realización, en la que el agente neutralizante de es elegido de entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, mono-hidroxi-alkil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminas, di-hidroxi-alkil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminas, tri-hidroxi-alkil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminas, alkil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -endiaminas, polietilenaminas y mezclas de ellas.

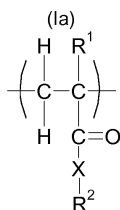
45 19. Composición de acuerdo con la forma 18 de realización, en la que el agente neutralizante de pH es elegido de entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, etilendiamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, polietilenaminas y mezclas de ellas.

20. Composición de acuerdo con la forma 19 de realización, en la que el agente neutralizante de pH es elegido de entre hidróxido de sodio e hidróxido de potasio y mezclas de ellos.

21. Composición de acuerdo con la forma 20 de realización, en la que el agente neutralizante de pH es hidróxido de sodio.

5 22. Composición de acuerdo con una de las formas anteriores de realización, en la que una 1 suspensión molar del aditivo en agua exhibe un valor de pH de 2 a 12, preferiblemente 3 a 11 y en particular 4 a 10.

23. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente dispersante polimérico exhibe como grupos aniónicos o anionógenos por lo menos una unidad estructural de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id):



10

en la que

R^1 representa H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ ramificado o no ramificado, CH_2COOH o $\text{CH}_2\text{CO-X-R}^2$;

X representa $\text{NR}^3\text{-(C}_n\text{H}_{2n})$ u $\text{O-(C}_n\text{H}_{2n})$ con $n = 1, 2, 3$ o 4 , en la que el átomo de nitrógeno o el átomo de oxígeno están unidos al grupo CO;

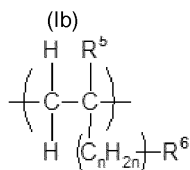
15 R^2 representa PO_3M_2 , $\text{O-PO}_3\text{M}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-PO}_3\text{M}_2$ o $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-OPO}_3\text{M}_2$; o X representa un enlace químico y R^2 representa OM;

R^3 representa H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, $(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{-OH}$, $(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{-PO}_3\text{M}_2$, $(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{-OPO}_3\text{M}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-PO}_3\text{M}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-OPO}_3\text{M}_2$ o $(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{-O-(AO)}_\alpha\text{-R}^4$;

α representa un número entero de 1 a 350;

20 R^4 representa H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ ramificado o no ramificado; y

M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico;



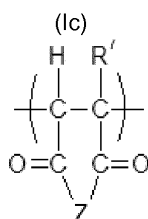
en la que

R^5 representa H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ ramificado o no ramificado;

25 n representa 0, 1, 2, 3 o 4;

R^6 representa PO_3M_2 u $\text{O-PO}_3\text{M}_2$; y

M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico;



en la que

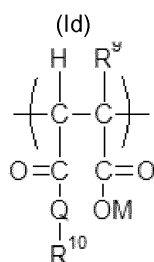
R⁷ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

Z representa u O NR⁸; y

R⁸ representa H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, o (C₆H₄)-OPO₃M₂,

n representa 1, 2, 3 o 4, y

5 M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico;



en la que

R⁹ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

Q representa NR¹⁰ u O;

10 R¹⁰ representa H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, (C₆H₄)-OPO₃M₂ o (C_nH_{2n})-O-(AO)_β-R¹¹,

A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅);

β representa un número entero de 1 a 350;

R¹¹ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

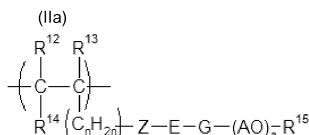
15 n representa 1, 2, 3 o 4; y

M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico.

24. composición de acuerdo con la forma 23 de realización, en la que el agente dispersante polimérico exhibe como grupo aniónico o anionógeno por lo menos una unidad estructural de la fórmula (Ia), en la que R¹ representa H o CH₃; y/o por lo menos una unidad estructural de la fórmula (Ib), en la que R⁵ representa H o CH₃; y/o por lo menos una unidad estructural de la fórmula (Ic), en la que R⁷ representa H o CH₃ y Z representa O; y/o por lo menos una unidad estructural de la fórmula (Id), en la que R⁹ representa H y Q representa O.

25. Composición de acuerdo con la forma 23 de realización, en la que el agente dispersante polimérico exhibe como grupo aniónico o anionógeno por lo menos una unidad estructural de la fórmula (Ia), en la que R¹ representa H o CH₃ y XR² representa OM o X representa O(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4, en particular 2, y R² representa O-PO₃M₂.

26. Composición de acuerdo con una de las formas anteriores de realización, en la que el agente dispersante polimérico exhibe como cadena lateral de poliéter por lo menos una unidad estructural de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId):



30 en la que

R¹², R¹³ y R¹⁴ independientemente uno de otro representan H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

E representa un grupo alquileo C₁-C₆ no ramificado o ramificado, grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, o 1,4-fenileno;

G representa O, NH o CO-NH; o E y G representan conjuntamente un enlace químico;

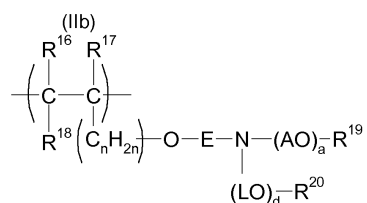
Z representa u O S;

A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n representa $0, 1, 2, 3, 4$ y/o 5 ;

a representa un número entero de 2 a 350 ; y

- 5 R^{15} representa H, un grupo alquilo C_1 - C_4 ramificado o no ramificado, $CO-NH_2$ y/o $COCH_3$;



en la que

R^{16} , R^{17} y R^{18} independientemente uno de otro representan H o un grupo alquilo C_1 - C_4 ramificado o no ramificado;

- 10 E representa un grupo alquileo C_1 - C_6 no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, CH_2 - C_6H_{10} , 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, o 1,4-fenileno o representa un enlace químico;

A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$;

L representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2-CH(C_6H_5)$;

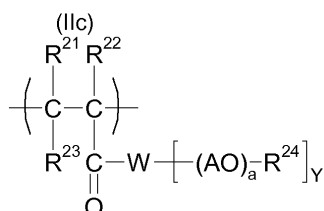
a representa un número entero de 2 a 350 ;

d representa un número entero de 1 a 350 ;

- 15 R^{19} representa H o un grupo alquilo C_1 - C_4 ramificado o no ramificado;

R^{20} representa H o un grupo alquilo- C_1 - C_4 no ramificado; y

n representa $0, 1, 2, 3, 4$ o 5 ;



en la que

- 20 R^{21} , R^{22} y R^{23} independientemente uno de otro representan H o un grupo alquilo C_1 - C_4 ramificado o no ramificado;

W representa O, NR^{25} , N

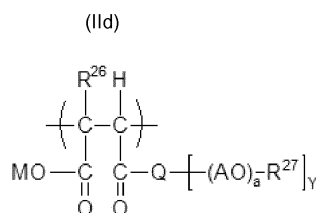
Y representa 1 , cuando $W = u$ O NR^{25} , y representa 2 , cuando $W = N$;

A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$;

a representa un número entero de 2 a 350 ;

- 25 R^{24} representa H o un grupo alquilo C_1 - C_4 ramificado o no ramificado; y

R^{25} representa H o un grupo alquilo C_1 - C_4 ramificado o no ramificado;



en la que

R²⁶ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

Q representa NR¹⁰, N u O;

5 Y representa 1, cuando Q = u O NR²⁸ y representa 2, cuando Q = N;

R²⁷ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

R²⁸ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5, o CH₂C(C₆H₅)H;

a representa un número entero de 2 a 350; y

10 M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico.

27. Composición de acuerdo con la forma 26 de realización, en la que el agente dispersante polimérico exhibe como cadena lateral:

(a) por lo menos una unidad estructural de la fórmula (IIa), en la que R¹² y R¹⁴ representan H, R¹³ representa H o CH₃, E y G representan conjuntamente un enlace químico o E representa un grupo alquileo C₁-C₆ no ramificado o ramificado y G representa O, A representa C_xH_{2x} con x = 2 y/o 3, a representa 3 a 150, y R¹⁵ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado; y/o

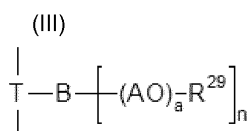
(b) por lo menos una unidad estructural de la fórmula (IIb), en la que R¹⁶ y R¹⁸ representan H, R¹⁷ representa H o CH₃, E representa un grupo alquileo C₁-C₆ no ramificado o ramificado, A representa C_xH_{2x} con x = 2 y/o 3, L representa C_xH_{2x} con x = 2 y/o 3, a representa un número entero de 2 a 150, d representa un número entero de 1 a 150, R¹⁹ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado, y R²⁰ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado; y/o

(c) por lo menos una unidad estructural de la fórmula (IIc), en la que R²¹ y R²³ representan H, R²² representa H o CH₃, A representa C_xH_{2x} con x = 2 y/o 3, a representa un número entero de 2 a 150, y R²⁴ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado; y/o

(d) por lo menos una unidad estructural de la fórmula (IId), en la que R²⁶ representa H, Q representa O, A representa C_xH_{2x} con x = 2 y/o 3, a representa un número entero de 1 a 150.

28. Composición de acuerdo con una de las formas 26 o 27 de realización, en las que el agente dispersante polimérico comprende por lo menos una unidad estructural de la fórmula (IIa) y/o (IIc).

29. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente dispersante polimérico es un producto de policondensación que comprende unidades (III) y (IV) estructurales:



en la que

T representa un radical fenilo o naftilo sustituido o no sustituido o un radical heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los que 1 o 2 átomos son heteroátomos que son elegidos de entre N, O y S;

n representa 1 o 2;

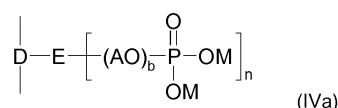
B representa N, NH u O, con la condición de que n represente 2, cuando B representa N y con la condición de que n represente 1 cuando B representa NH u O;

A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$;

a representa un número entero de 1 a 300; y

- 5 R^{29} representa H, un radical alquilo C_1 a C_{10} ramificado o no ramificado, radical cicloalquilo C_5 a C_8 , radical arilo, o radical heteroarilo con 5 a 10 átomos en el anillo, de los que 1 o 2 átomos son heteroátomos, que son elegidos de entre N, O y S;

en la que la unidad estructural (IV) es elegida de entre las unidades (IVa) y (IVb) estructurales:



- 10 en la que

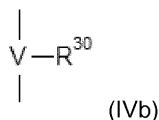
D representa un radical fenilo o naftilo sustituido o no sustituido o un radical heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los que 1 o 2 átomos son heteroátomos, que son elegidos de entre N, O y S;

- 15 E representa N, NH u O, con la condición de que n represente 2 cuando E representa N y la condición de que n represente 1 cuando E representa NH u O;

A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$;

b representa un número entero de 1 a 300; y

M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico;



- 20 en la que

V representa un radical fenilo o naftilo sustituido o no sustituido y dado el caso está sustituido con 1 o dos radicales que son elegidos de entre R^{31} , OH, OR^{31} , $(CO)R^{31}$, COOM, $COOR^{31}$, SO_3R^{31} y NO_2 ;

R^{30} representa COOM, OCH_2COOM , SO_3M u OPO_3M_2 ;

R^{31} representa alquilo- C_1-C_4 , fenilo, naftilo, fenil-alquilo- C_1-C_4 - o alquil- C_1-C_4 -fenilo; y

- 25 M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico.

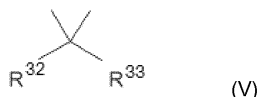
30. Composición de acuerdo con la forma 29 de realización, en la que en la unidad estructural (III) T representa un radical fenilo o radical naftilo sustituido o no sustituido, B representa NH u O, A representa C_xH_{2x} con $x = 2$ y/o 3, a representa un número entero de 1 a 150, y R^{29} representa H, o representa un radical alquilo C_1 a C_{10} ramificado o no ramificado.

- 30 31. Composición de acuerdo con la forma 29 de realización, en la que en la unidad estructural (IVa) D representa un radical fenilo o radical naftilo sustituido o no sustituido, E representa NH u O, A representa C_xH_{2x} con $x = 2$ y/o 3, y b representa un número entero de 1 a 150.

32. Composición de acuerdo con la forma 29 de realización, en la que T y/o D representan fenilo o naftilo, los cuales están sustituidos con 1 o 2 grupos alquilo- C_1-C_4 , hidroxilo o 2 alcoxi C_1-C_4 .

- 35 33. Composición de acuerdo con la forma 29 de realización, en la que en la unidad estructural ((IVb) V representa fenilo o naftilo, el cual está sustituido con 1 o 2 alquil- C_1-C_4 -, OH, OCH_3 o COOM, y R^{30} representa COOM u OCH_2COOM .

34. Composición de acuerdo con una de las formas 29 a 33 de realización, en las que el producto de policondensación comprende otra unidad estructural (V) de la fórmula



en la que

R^{32} y R^{33} pueden ser iguales o diferentes y representan H, CH_3 , $COOH$ o representan un grupo fenilo o naftilo sustituido o no sustituido.

- 5 35. Composición de acuerdo con la forma 34 de realización, en la que R^{32} y R^{33} pueden ser iguales o diferentes y representan H, CH_3 , o $COOH$, en particular representa H o uno de los radicales R^{32} y R^{33} representa H y el otro representa CH_3 .
36. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 28 de realización, en la que el agente dispersante polimérico exhibe unidades estructurales de las fórmulas (Ia) y (IIa).
- 10 37. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 28 de realización, en la que el agente dispersante polimérico exhibe unidades estructurales de las fórmulas (Ia) y (IIc).
38. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 28 de realización, en la que el agente dispersante polimérico exhibe unidades estructurales de las fórmulas (Ic) y (IIa).
- 15 39. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 28 de realización, en la que el agente dispersante polimérico exhibe unidades estructurales de las fórmulas (Ia), (Ic) y (IIa).
40. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 28 de realización, en la que el agente dispersante polimérico está constituido por (i) unidades estructurales aniónicas o anionógenas, que se derivan de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, éster de ácido hidroxietilacrilatofosfórico, y/o éster de ácido hidroxietilmetacrilatofosfórico, diéster de ácido hidroxietilacrilato-fosfórico, y/o diéster de ácido hidroxietilmetacrilato-fosfórico y (ii) unidades estructurales de cadenas laterales de poliéter, que se derivan de ésteres de ácido alquil- C_1 - C_4 -polietilenglicolacrílico, ésteres de ácido polietilenglicolacrílico, ésteres de ácido alquil- C_1 - C_4 -polietilenglicolmetacrílico, ésteres de ácido polietilenglicolmetacrílico, ésteres de ácido alquil- C_1 - C_4 -polietilenglicolacrílico, ésteres de ácido polietilenglicolacrílico, viniloxi- C_2 - C_4 -alquilenpolietilenglicol, viniloxi- C_2 - C_4 -alquilen-polietilenglicol-alquil- C_1 - C_4 -éter, aliloxi-polietilenglicol, aliloxipolietilenglicol-alquil- C_1 - C_4 -éter, metaliloxi-polietilenglicol, metaliloxi-polietilenglicol-alquil- C_1 - C_4 -éter, isopreniloxi-polietilenglicol y/o isopreniloxi-polietilenglicol-alquil- C_1 - C_4 -éter.
- 20 41. Composición de acuerdo con la forma 40 de realización, en la que el agente dispersante polimérico está constituido por unidades (i) y (ii) estructurales, que se derivan de
 - (i) éster de ácido hidroxietilacrilatofosfórico y/o éster de ácido hidroxietilmetacrilatofosfórico y (ii) éster de ácido alquil- C_1 - C_4 polietilenglicolacrílico y/o éster de ácido alquil- C_1 - C_4 -polietilenglicolmetacrílico; o
 - (i) ácido acrílico y/o ácido metacrílico y (ii) ésteres de ácido alquil- C_1 - C_4 -polietilenglicol acrílico y/o ésteres de ácido alquil- C_1 - C_4 -polietilenglicolmetacrílico; o
 - (i) ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico y (ii) viniloxi- C_2 - C_4 -alquilen-polietilenglicol, aliloxipolietilenglicol, metaliloxi-polietilenglicol y/o isopreniloxi-polietilenglicol.
- 35 42. Composición de acuerdo con la forma 40 de realización, en la que el agente dispersante polimérico está constituido por unidades (i) y (ii) estructurales, que se derivan de
 - (i) éster de ácido hidroxietilmetacrilatofosfórico y (ii) ésteres de ácido alquil- C_1 - C_4 -polietilenglicolmetacrílico o éster de ácido polietilenglicolmetacrílico; o
 - (i) ácido metacrílico y (ii) ésteres de ácido alquil- C_1 - C_4 -polietilenglicolmetacrílico o ésteres de ácido polietilenglicolmetacrílico; o
 - (i) ácido acrílico y ácido maleico y (ii) viniloxi- C_2 - C_4 -alquilen-polietilenglicol o
 - (i) ácido acrílico y ácido maleico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o
 - (i) ácido acrílico y (ii) viniloxi- C_2 - C_4 -alquilen-polietilenglicol o
 - (i) ácido acrílico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o
- 40

- (i) ácido acrílico y (ii) metaliloxi-polietilenglicol o
- (i) ácido maleico y (ii) isopreniloxi-polietilenglicol o
- (i) ácido maleico (ii) aliloxi-polietilenglicol o
- (i) ácido maleico y (ii) metaliloxi-polietilenglicol.
- 5 43. Composición de acuerdo con una de las formas 23 a 28 de realización, en la que la relación molar de las unidades (I) : (II) estructurales es 1:4 a 15:1, en particular 1:1 a 10:1.
44. Composición de acuerdo con una de las formas 29 a 35 de realización, en la que la relación molar de las unidades (III) : (IV) estructurales es 4:1 a 1:15, en particular 2:1 a 1:10.
- 10 45. Composición de acuerdo con una de las formas 34 a 35 de realización, en la que la relación molar de las unidades (III + IV) : (V) estructurales es 2:1 a 1:3, en particular 1:0,8 a 1:2.
- 15 46. Composición de acuerdo con una de las formas 29 a 35 o 45 de realización, en la que el agente dispersante polimérico está constituido por unidades estructurales de las fórmulas (III) y (IVa), en las que T y D representan fenilo o naftilo, en las que el fenilo o naftilo dado el caso están sustituidos con 1 o 2 grupos alquilo-C₁-C₄, hidroxilo o 2 alcoxi C₁-C₄, B y E representan O, A representa C_xH_{2x} con x = 2, a representa 3 a 150, en particular 10 a 150, y b representa 1, 2 o 3.
47. Composición de acuerdo con una de las formas anteriores de realización, caracterizada porque el aglutinante a base de sulfato de calcio es α -semihidrato, α/β - semihidrato, β -semihidrato de anhidrita natural, anhidrita sintética, anhidrita obtenida a partir de la eliminación de azufre de gas de combustión, y/o mezclas de dos o más de ellos.
- 20 48. Composición de acuerdo con una de las formas anteriores de realización, caracterizado porque esta comprende por lo menos otro aglutinante de la serie de cemento Portland, cemento blanco, cemento de aluminato de calcio, cemento de sulfoaluminato de calcio y aglutinante puzolánico como por ejemplo cenizas volantes, metacaolín, polvo de sílice y escoria granulada.
- 25 49. Composición de acuerdo con una de las formas anteriores de realización, caracterizado porque esta comprende por lo menos un compuesto de la serie de arena de cuarzo, harina de cuarzo, piedra caliza, barita, calcita, aragonita, vaterita, dolomita, talco, caolín, mica, tiza, dióxido de titanio, rutilo, anatas, hidróxido de aluminio, óxido de aluminio, hidróxido de magnesio y brucita.
50. Procedimiento para la fabricación de una composición de acuerdo con una de las formas anteriores de realización, caracterizado porque se ponen en contacto mutuo
- a) la al menos una sal soluble en agua de un catión metálico polivalente,
- 30 b) el al menos un compuesto que tiene la capacidad de liberar un anión, el cual con el catión metálico polivalente forma una sal difícilmente soluble y
- c) el al menos un agente dispersante polimérico, que comprende grupos aniónicos y/o anionógenos y cadenas laterales de poliéter,
- en presencia de agua y el aditivo así obtenido es puesto en contacto
- 35 d) con los otros componentes de la composición, que comprenden el aglutinante a base de sulfato de calcio.
51. Procedimiento de acuerdo con las formas 50 de realización, en el que la por lo menos una sal del catión metálico polivalente precipita en presencia del agente dispersante polimérico.
52. Procedimiento de acuerdo con la forma 50 de realización, en la que primero el por lo menos un catión metálico polivalente es puesto en contacto con el al menos un compuesto que tiene la capacidad de liberar un anión y a continuación se añade el agente dispersante polimérico.
- 40 53. Procedimiento de acuerdo con una de las fórmulas 50 a 52 de realización, en el que para la preparación del aditivo se añade un agente neutralizante de pH.
54. Procedimiento de acuerdo con una de las formas 50 a 53 de realización, en el que se peptiza un hidróxido y/u óxido de catión metálico polivalente con un ácido, para obtener una preparación coloidal-dispersa de la sal del catión metálico polivalente.
- 45

55. Procedimiento de acuerdo con las formas 54 de realización, en el que el ácido es elegido de entre ácido bórico, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido silícico, ácido sulfúrico, ácido polifosfórico, ácido fosfórico y/o ácido fosforoso.
- 5 56. Procedimiento de acuerdo con las formas 54 de realización, en el que se usa la forma ácida del agente dispersante polimérico para la peptización del hidróxido y/u óxido de catión metálico polivalente.
57. Procedimiento de acuerdo con una de las formas 50 a 56 de realización, en el que la al menos una sal soluble en agua de un catión metálico polivalente comprende una sal de Al^{3+} .
58. Procedimiento de acuerdo con una de las formas 50 a 56 de realización, en el que la al menos una sal soluble en agua de un catión metálico polivalente comprende una sal de Fe^{3+} .
- 10 59. Procedimiento de acuerdo con una de las formas 50 a 56 de realización, en el que la al menos una sal soluble en agua de un catión metálico polivalente comprende una sal de Fe^{2+} .
60. Procedimiento de acuerdo con una de las formas 50 a 56 de realización, en el que la al menos una sal soluble en agua de un catión metálico polivalente comprende una sal de Ca^{2+} .
- 15 61. Procedimiento de acuerdo con una de las formas 50 a 60 de realización, en el que el anión es por lo menos uno del grupo de carbonato, oxalato, silicato, fosfato, polifosfato, fosfito, borato, aluminato, ferrato, zincato y sulfato, en particular fosfato o aluminato.
62. Procedimiento de acuerdo con la forma 61 de realización, en el que el anión es fosfato y la relación según la fórmula (b) está en el intervalo de 0,1 a 2.
- 20 63. Procedimiento de acuerdo con la forma 61 de realización, en el que el anión es fosfato y la relación según la fórmula (b) está en el intervalo de 0,1 y 1,0.
64. Procedimiento de acuerdo con la forma 61 de realización, en el que el anión es fosfato y la relación según la fórmula (b) está en el intervalo de 0,2 a 0,75.
65. Procedimiento de acuerdo con la forma 61 de realización, en el que el anión es aluminato y la relación de acuerdo con la fórmula (b) está en el intervalo de 0,1 a 2.
- 25 66. Procedimiento de acuerdo con la forma 61 de realización, en el que el anión es aluminato y la relación de acuerdo con la fórmula (b) está en el intervalo de 0,1 y 1,0.
67. Procedimiento de acuerdo con la forma 61 de realización, en el que el anión es aluminato y la relación de acuerdo con la fórmula (b) está en el intervalo de 0,2 a 0,75.
- 30 68. Uso del aditivo en una composición de acuerdo con una de las formas 1 a 49 de realización, como agente que mantiene la consistencia.
69. Uso de una composición de acuerdo con una de las formas 1 a 49 de realización, como solado fluido de sulfato de calcio, masillas fluidas de sulfato de calcio y solado de sulfato de calcio de tierra húmeda.
- 35 La suma del producto del número de carga $z_{s,j}$ y el número molar $n_{s,j}$ en mmol/g del agente dispersante polimérico puede ser determinada de acuerdo con diferentes procedimientos conocidos, por ejemplo mediante la determinación de la titulación de densidad de carga con un policatión como se describe por ejemplo en J. Plank et al., Cem. Concr. Res. 2009, 39, 1-5. Además, el experto familiarizado con el estado la técnica está en capacidad de determinar mediante cálculo sencillo, estos valores a partir de las porciones pesadas de monómero para la síntesis del agente dispersante polimérico. Finalmente es posible obtener experimentalmente el valor numérico de la suma del producto a partir de z_s y n_s , mediante la determinación a través de espectroscopía de resonancia nuclear (RMN)
- 40 de la relación de los constituyentes de polímero. Para ello se usa en particular la integración de las señales en el espectro ^1H -RMN de un agente dispersante polimérico disuelto.
- El catión metálico polivalente es elegido preferiblemente de entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y mezclas de ellos, preferiblemente elegido de entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} y mezclas de ellos, de modo particular preferiblemente elegido de entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} y mezclas de ellos.
- 45 Preferiblemente el anión contrario de la por lo menos una sal soluble en agua del catión metálico polivalente es elegido de modo que las sales son bien solubles, preferiblemente la solubilidad en agua a 20 °C, pH 3 y presión normal es mayor a 10 g/l, de modo particular preferiblemente mayor a 100 g/l y en particular preferiblemente mayor a 200 g/l. Al respecto, el valor numérico de la solubilidad se refiere a la masa total de cationes metálicos y aniones contrarios disueltos, que se ajustan en el estado de equilibrio mediante disolución de la sal soluble en

agua, en agua desionizada a 20°C, pH 3 y presión normal. La solubilidad no considera el efecto por equilibrio de protonación (valor de pH) y equilibrio de formación de complejos.

Preferiblemente el anión contrario del catión metálico polivalente tiene carga simple y es elegido de entre nitrato, acetato, formiato, hidrogenosulfato, halogenuro, halogenato, cianuro, azida, cianato, tiocianato, fulminato, metanosulfonato y/o amidosulfonato. De modo particular preferiblemente el anión contrario es elegido de entre cloruro y nitrato. De modo muy particular preferiblemente el anión contrario es nitrato. También pueden usarse sales dobles como sales de cationes metálicos polivalentes. Las sales dobles son sales que exhiben varios diferentes cationes. Como ejemplo se mencionan el alaun ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), el cual es adecuado como sal de aluminio. Las sales de cationes metálicos polivalentes con los aniones contrarios mencionados previamente son bien solubles en agua y con ello particularmente bien adecuadas, puesto que pueden ajustarse elevadas concentraciones de las soluciones acuosas de sal de metales (como producto de reacción).

Los grupos aniónicos son los grupos ácidos sin protón, presentes en el agente dispersante polimérico. Los grupos anionógenos son los grupos ácidos presentes en el agente dispersante polimérico. En los grupos que son simultáneamente aniónico y anionógeno, como radicales ácidos polibásicos parcialmente desprotonados, en la formación de la suma de los números molares de los grupos aniónicos y anionógenos presentes en el agente dispersante polimérico, se asignan exclusivamente los grupos aniónicos.

Como cationes metálicos polivalentes de diferente tipo se denominan cationes metálicos polivalentes de diferentes elementos. Además, como cationes metálicos polivalentes de diferente tipo se denominan también cationes metálicos de los mismos elementos, con diferente número de carga.

Como de diferente tipo se denominan grupos aniónicos y anionógenos del agente dispersante polimérico, que mediante la protonación no se transforman uno en otro.

La relación de acuerdo con la fórmula (a)

$$0,1 < \frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}} \leq 30 \quad (a)$$

está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 25, preferiblemente 0,3 a 24, de modo particular preferiblemente 0,5 a 23, más preferiblemente 0,6 a 15 y en particular preferiblemente en el intervalo de 0,75 a 5.

La relación de acuerdo con la fórmula (b)

$$0,01 < \frac{\sum_l z_{A,l} \times n_{A,l}}{\sum_j z_{K,i} \times n_{K,i}} \leq 3 \quad (b)$$

está preferiblemente entre 0,05 y 1,5, de modo particular preferiblemente entre 0,1 y 1,0, en particular preferiblemente entre 0,15 y 0,8 y de modo muy particular preferiblemente entre 0,2 y 0,75.

Al respecto, todo intervalo para la fórmula (a) puede ser combinado con todo intervalo para la fórmula (b).

En el marco de la presente invención, se denomina como una sal difícilmente soluble, aquella cuya solubilidad en agua a 20 °C, pH 9 y presión normal es inferior a 5 g/l, preferiblemente inferior a 1 g/l.

Como sal soluble en agua se denomina una sal cuya solubilidad en agua a 20 °C, pH 3 y presión normal es mayor a 5 g/l.

El anión es preferiblemente por lo menos uno del grupo de carbonato, oxalato, silicato, fosfato, polifosfato, fosfito, borato, aluminato, ferrato, zincato y sulfato, preferiblemente carbonato, silicato, fosfato, aluminato, ferrato y zincato. De modo particular preferiblemente el anión es fosfato o aluminato.

Entre los aniones mencionados se cuentan también los aniones poliméricos de boro, silicato y oxalato así como los polifosfatos. Bajo el concepto de "aniones poliméricos" se entienden aniones que, aparte de átomos de oxígeno, comprenden por lo menos dos átomos de la serie de boro, carbono, silicio y fósforo. De modo particular preferiblemente son oligómeros con un número de átomos entre 2 y 20, en particular preferiblemente 2 a 14 átomos, con máxima preferencia 2 a 5 átomos. El número de los átomos en los silicatos está de modo particular preferiblemente en el intervalo de 2 a 14 átomos de silicio y en los polifosfatos está de modo particular preferiblemente en el intervalo de 2 a 5 átomos de fósforo.

Como compuesto que tiene la capacidad de liberar un silicato está Na_2SiO_3 y vidrio líquido con un módulo, definido como la relación de SiO_2 a óxido alcalino, en el intervalo de 1 / 1 a 4 / 1, de modo particular preferiblemente 1 / 1 a

3/1.

Con los silicatos es posible que una parte de los átomos de silicio del silicato sea reemplazada por aluminio. De la clase de los aluminosilicatos se conocen compuestos correspondientes. Preferiblemente la cantidad de aluminio es inferior a 10 mol %, referida a la suma de silicio y aluminio, de modo particular preferiblemente la cantidad de aluminio es igual a cero.

Ha probado ser ventajoso cuando el anión es fosfato y la relación de acuerdo con la fórmula (b) está en el intervalo de 0,1 a 2.

Ha probado ser más ventajoso cuando el anión es fosfato y la relación de acuerdo con la fórmula (b) está en el intervalo de 0,1 a 1,0.

Ha probado ser particularmente ventajoso, cuando el anión es fosfato y la relación de acuerdo con la fórmula (b) está en el intervalo de 0,2 a 0,75.

En otra forma de realización ha probado ser ventajoso cuando el anión es aluminato y la relación de acuerdo con la fórmula (b) está en el intervalo de 0,1 a 2.

Ha probado ser más ventajoso cuando el anión es aluminato y la relación según la fórmula (b) está en el intervalo de 0,1 a 1,0.

Ha probado ser particularmente ventajoso cuando el anión es aluminato y la relación según la fórmula (b) está en el intervalo de 0,2 a 0,75.

Preferiblemente el catión contrario del compuesto que tiene la capacidad de liberar el anión, es un catión con carga sencilla o un protón, preferiblemente un catión de metal alcalino y/o ion amonio y/o un protón, de modo particular preferiblemente un protón. El ion amonio puede comprender también un ion amonio orgánico, por ejemplo iones alquilamonio con uno a cuatro radicales alquilo. Los radicales orgánicos pueden también ser de naturaleza aromática o comprender radicales aromáticos. El ion amonio puede ser también un ion alcanolamonio.

El aditivo para masas de unión hidráulica puede comprender adicionalmente al menos un agente neutralizante de pH.

Preferiblemente el agente neutralizante de pH es un hidróxido de metal alcalino, una monoamina orgánica, una diamina orgánica, una poliamina orgánica o amoníaco. Son aminas orgánicas adecuadas en particular una monoamina alifática, diamina alifática o una poliamina alifática. Son poliaminas también triaminas.

Además, preferiblemente el agente neutralizante de pH es elegido de entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, mono-hidroxi-alquil-C₁-C₄-aminas, di-hidroxi-alquil-C₁-C₄-aminas, tri-hidroxi-alquil-C₁-C₄-aminas, mono-alquil-C₁-C₄-aminas, di-alquil-C₁-C₄-aminas, tri-alquil-C₁-C₄-aminas, alquil-C₁-C₄-endiaminas, (tetra-hidroxi-alquil-C₁-C₄-)-alquil-C₁-C₄-endiaminas, polietilenaminas, polipropilenaminas y mezclas de ellas.

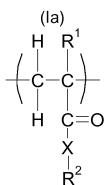
De modo particular preferiblemente el agente neutralizante de pH es elegido de entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, mono-hidroxi-alquil-C₁-C₄-aminas, di-hidroxi-alquil-C₁-C₄-aminas, trihidroxi-alquil-C₁-C₄-aminas, alquil-C₁-C₄-endiaminas, polietilenaminas y mezclas de ellas.

En particular preferiblemente el agente neutralizante de pH es elegido de entre hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, etilendiamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, polietilenaminas y mezclas de ellas.

De modo muy particular preferiblemente el agente neutralizante de pH es elegido de entre hidróxido de sodio e hidróxido de potasio y mezclas de ellos. Con máxima preferencia el agente neutralizante de pH es hidróxido de sodio.

Preferiblemente una suspensión 1 molar del aditivo en agua exhibe un valor de pH de 2 a 12, preferiblemente 3 a 11 y en particular 4 a 10.

En una forma de realización, el agente dispersante polimérico exhibe por lo menos una unidad estructural de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id) en las que las unidades (Ia), (Ib), (Ic) y (Id) estructurales tanto dentro de las moléculas individuales de polímero como también entre diferentes moléculas de polímero pueden ser iguales o diferentes.



en la que

R¹ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado, CH₂COOH o CH₂CO-X-R²;

5 X representa NR³-(C_nH_{2n}) u O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4, en la que el átomo de nitrógeno o el átomo de oxígeno están unidos al grupo CO;

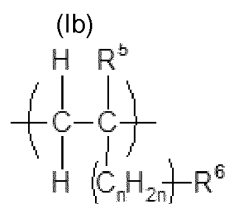
R² representa PO₃M₂, O-PO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂ o (C₆H₄)-OPO₃M₂; o X representa un enlace químico y R² representa OM;

R³ representa H, alquilo C₁-C₆, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, (C₆H₄)-OPO₃M₂ o (C_nH_{2n})-O-(AO)_α-R⁴;

10 α representa un número entero de 1 a 350;

R⁴ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado; y

M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico;



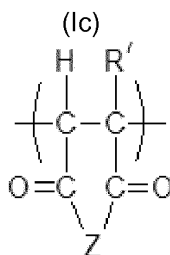
en la que

15 R⁵ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

n representa 0, 1, 2, 3 o 4;

R⁶ representa PO₃M₂ u O-PO₃M₂; y

M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico;



20 en la que

R⁷ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

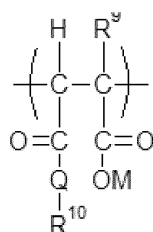
Z representa u O NR⁸; y

R⁸ representa H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, o (C₆H₄)-OPO₃M₂,

n representa 1, 2, 3 o 4, y

25 M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico;

(Id)



en la que

R⁹ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

Q representa NR¹⁰ u O;

- 5 R¹⁰ representa H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, (C₆H₄)-OPO₃M₂ o (C_nH_{2n})-O-(AO)_β-R¹¹,

A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅);

β representa un número entero de 1 a 350;

R¹¹ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

- 10 n representa 1, 2, 3 o 4; y

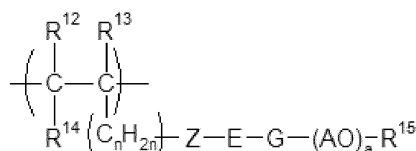
M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico.

- 15 De modo particular preferiblemente, la unidad estructural de acuerdo con la fórmula (Ia) es una unidad de ácido metacrílico o ácido acrílico, la unidad estructural de acuerdo con la fórmula (Ic) es una unidad de anhídrido maleico y la unidad estructural de la fórmula (Id) es una unidad de ácido maleico o de un monoéster de ácido maleico.

- 20 En tanto los monómeros (I) son ésteres de ácido fosfórico o ésteres de ácido fosfónico, pueden comprender también los correspondientes di- y triésteres así como los monoésteres de ácido difosfórico. Estos surgen en general en la esterificación de alcoholes orgánicos con ácido fosfórico, ácido polifosfórico, óxidos de fósforo, halogenuros de fósforo u oxihalogenuros de fósforo o los correspondientes compuestos de ácido fosfónico, aparte de los monoésteres en diferentes cantidades, por ejemplo 5-30 % molar de diésteres y 1-15 % molar de triésteres así como 2-20 % molar de monoésteres de ácido difosfórico.

- 25 En una forma de realización, el agente dispersante polimérico exhibe por lo menos una unidad estructural de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId). Las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y (IId) pueden ser iguales o diferentes tanto dentro de moléculas individuales de polímero, como también entre diferentes moléculas de polímero. Todas las unidades A estructurales pueden ser iguales o diferentes tanto dentro de cadenas laterales individuales de poliéter, como también entre diferentes cadenas laterales de poliéter.

(IIa)



en la que

- 30 R¹², R¹³ y R¹⁴ independientemente uno de otro representan H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

E representa un grupo alquileo C₁-C₆ no ramificado o ramificado, grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, o 1,4-fenileno;

G representa O, NH o CO-NH; o E y G representan conjuntamente un enlace químico;

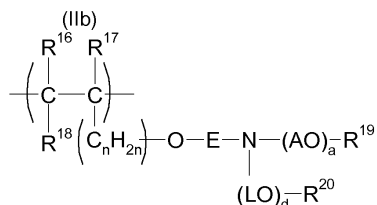
Z representa u O S;

- 35 A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅);

n representa 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

a representa un número entero de 2 a 350; y

R¹⁵ representa H, un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado, CO-NH₂ y/o COCH₃;



5 en la que

R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸ independientemente uno de otro representan H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

E representa un grupo alquileo C₁-C₆ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, o 1,4-fenileno o representa un enlace químico;

A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅);

10 L representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂-CH(C₆H₅);

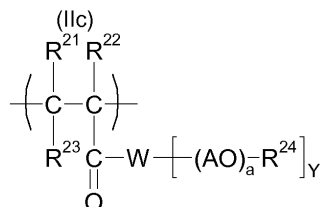
a representa un número entero de 2 a 350;

d representa un número entero de 1 a 350;

R¹⁹ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

R²⁰ representa H o un grupo alquilo-C₁-C₄ no ramificado; y

15 n representa 0, 1, 2, 3, 4 o 5;



en la que

R²¹, R²² y R²³ independientemente uno de otro representan H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

20 W representa O, NR²⁵, N

Y representa 1, cuando W = u O NR²⁵, y representa 2, cuando W = N;

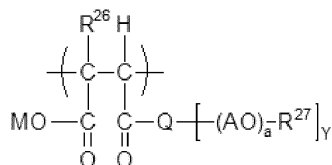
A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅);

a representa un número entero de 2 a 350;

R²⁴ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado; y

25 R²⁵ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

(II d)



en la que

R²⁶ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

Q representa NR¹⁰, N u O;

5 Y representa 1, cuando Q = u O NR²⁸ y representa 2, cuando Q = N;

R²⁷ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

R²⁸ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5, o CH₂C(C₆H₅)H;

a representa un número entero de 2 a 350; y

10 M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico.

Aparte de las unidades estructurales de las fórmulas (I) y (II), el agente dispersante polimérico puede contener también otras unidades estructurales que se derivan de monómeros polimerizables por radicales, como hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, (met)acrilamida, alquil (C₁-C₄)-(met)acrilatos, estireno, ácido estireno sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido (met)alilsulfónico, ácido vinilsulfónico, 15 vinilacetato, acroleína, N-vinilformamida, vinilpirrolidona, (met)alilalcohol, isoprenol, 1-butilviniléter, isobutilviniléter, aminopropiviniéter, etilenglicolmonoviniléter, 4-hidroxibutilmonovinil-éter, (met)acroleína, crotonaldehído, dibutilmaleato, dimetilmaleato, dietilmaleato y dipropilmaleato.

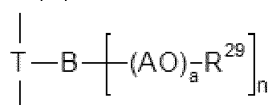
El promedio de peso molecular M_w del agente dispersante polimérico determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), preferiblemente del agente dispersante polimérico soluble en agua, es preferiblemente 20 5.000 a 200.000 g/mol, de modo particular preferiblemente 10.000 a 80.000 g/mol, y de modo muy particular preferiblemente 20.000 a 70.000 g/mol. El promedio de masa molar de los polímeros es determinado por medio de cromatografía de exclusión por tamaño (combinaciones de columna: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802.5 HQ de Shodex, Japón; agente de elución: solución acuosa al 80 % en volumen de HCO₂NH₄ (0,05 mol/l) y 20 % en volumen de acetonitrilo; volumen de inyección 100 µl; rata de flujo 0,5 ml/min). La calibración para la 25 determinación del promedio de masa molar ocurrió con estándares lineales de poli(óxido de etileno) y polietilenglicol. Como medida para la transformación puede estandarizarse el pico del copolímero a una altura relativa de 1 y usarse la altura del pico del oligómero que tiene macromonómero/PEG que no reaccionó, como medida del contenido residual de monómero.

Preferiblemente el agente dispersante polimérico satisface los requerimientos del estándar de industria EN 934-2 30 (febrero de 2002).

La preparación del agente dispersante polimérico, el cual contiene las unidades (I) y (II) estructurales ocurre de manera corriente, por ejemplo mediante polimerización por radicales. Ella es descrita por ejemplo en los documentos EP0894811, EP1851256, EP2463314 y EP0753488.

En una forma de realización, el agente dispersante polimérico es un producto de policondensación que comprende 35 las unidades (III) y (IV) estructurales.

(III)



en la que

T representa un radical fenilo o naftilo sustituido o no sustituido o un radical heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los que 1 o 2 átomos son heteroátomos que son elegidos de entre N,

O y S;

n representa 1 o 2;

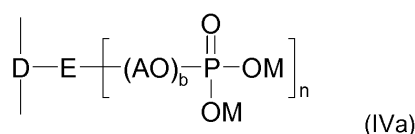
B representa N, NH u O, con la condición de que n represente 2, cuando B representa N y con la condición de que n represente 1 cuando B representa NH u O;

5 A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$;

a representa un número entero de 1 a 300; y

R^{29} representa H, un radical alquilo C_1 a C_{10} ramificado o no ramificado, radical cicloalquilo C_5 a C_8 , radical arilo, o radical heteroarilo con 5 a 10 átomos en el anillo, de los que 1 o 2 átomos son heteroátomos, que son elegidos de entre N, O y S;

10 en la que la unidad estructural (IV) es elegida de entre las unidades estructurales (IVa) y (IVb):



en la que

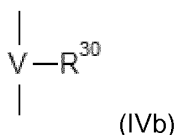
15 D representa un radical fenilo o naftilo sustituido o no sustituido o un radical heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los que 1 o 2 átomos son heteroátomos, que son elegidos de entre N, O y S;

E representa N, NH u O, con la condición de que n represente 2 cuando E representa N y la condición de que n represente 1 cuando E representa NH u O;

A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$;

b representa un número entero de 1 a 300; y

20 M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico;



en la que

V representa un radical fenilo o naftilo sustituido o no sustituido y dado el caso está sustituido con 1 o dos radicales que son elegidos de entre R^{31} , OH, OR^{31} , $(CO)R^{31}$, COOM, $COOR^{31}$, SO_3R^{31} y NO_2 ;

25 R^{30} representa COOM, OCH_2COOM , SO_3M u OPO_3M_2 ;

R^{31} representa alquilo- C_1 - C_4 , fenilo, naftilo, fenil-alquilo- C_1 - C_4 - o alquil- C_1 - C_4 -fenilo; y

M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico.

30 Las unidades T y D estructurales en las fórmulas generales (III) y (IVa) del producto de policondensación se derivan preferiblemente de fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo, 4-metoxinaftilo, ácido fenoxiacético, ácido salicílico, preferiblemente de fenilo, en las que T y D pueden ser elegidos independientemente uno de otro y también en cada caso pueden derivarse de una mezcla de los mencionados radicales. Los grupos B y E representan independientemente uno de otro preferiblemente O. Todas las unidades A estructurales pueden ser iguales o diferentes tanto dentro de cadenas laterales individuales de poliéter, como también entre diferentes

35 cadenas laterales de poliéter. En una forma de realización particularmente preferida, A representa C_2H_4 .

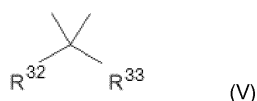
En la fórmula general (III) a representa preferiblemente un número entero de 3 a 200 y en particular 5 a 150, y en la fórmula general (IV) b representa preferiblemente un número entero de 1 a 300, en particular 1 a 50 y de modo particular preferiblemente 1 a 10. Además, los radicales de las fórmulas generales (III) o (IV) pueden poseer independientemente uno de otro en cada caso la misma longitud de cadena, en las que a y b son representados en

cada caso por un número. Al respecto, es conveniente cuando cada mezcla está presente con diferentes longitudes de cadena, de modo que los radicales de las unidades estructurales en el producto de policondensación exhiben para a e independientemente para b diferentes valores numéricos.

5 Frecuentemente el producto de policondensación de acuerdo con la invención exhibe un promedio ponderado de peso molecular de 5.000 g/mol a 200.000 g/mol, preferiblemente 10.000 a 100.000 g/mol y de modo particular preferiblemente 15.000 a 55.000 g/mol.

10 La relación molar de las unidades (III):(IV) estructurales es normalmente 4:1 a 1:15 y preferiblemente 2:1 a 1:10. Es ventajoso disponer de una cantidad relativamente alta de unidades (IV) estructurales en el producto de policondensación, puesto que una carga negativa relativamente alta de los polímeros tiene una buena influencia en la estabilidad de la preparación acuosa. La relación molar de las unidades (IVa):(IVb) estructurales, cuando están presentes ambas, es normalmente 1:10 a 10:1 y preferiblemente 1:3 a 3:1.

En una forma preferida de realización de la invención, el producto de policondensación contiene otra unidad (V) estructural, que es representada por la siguiente fórmula:



15 en la que

R^{32} representa H, CH_3 , $COOH$ o fenilo o naftilo sustituido o no sustituido;

R^{33} representa H, CH_3 , $COOH$ o fenilo o naftilo sustituido o no sustituido.

Preferiblemente R^{32} y R^{33} representan H o uno de los radicales R^{32} y R^{33} representa H y el otro representa CH_3 .

20 Normalmente R^{32} y R^{33} en la unidad (V) estructural son iguales o diferentes y representan H, $COOH$ y/o metilo. De modo muy particular preferiblemente es H.

En otra forma de realización, la relación molar de las unidades [(III) + (IV)] : (V) estructurales en el policondensado es 2:1 a 1:3.

25 Normalmente, los policondensados son preparados de acuerdo con un procedimiento en el cual reaccionan mutuamente los compuestos que se basan en las unidades (III), (IV) y (V) estructurales. Por ejemplo en los documentos WO 2006/042709 y WO 2010/026155 se describe la preparación de los policondensados.

Preferiblemente el monómero con un grupo ceto es un aldehído o cetona. Son ejemplos de monómeros de la fórmula (V) formaldehído, acetaldehído, acetona, ácido glicólico y/o benzaldehído. Se prefiere formaldehído.

30 El agente dispersante polimérico de acuerdo con la invención puede estar presente también en forma de su sal, como por ejemplo sales de sodio, potasio, amonio orgánico, amonio y/o calcio, preferiblemente como sal de sodio y/o calcio.

Preferiblemente el aditivo de acuerdo con la invención contiene 50 a 90 % en peso de agua y 10 a 50 % en peso de sólidos, de modo particular preferiblemente 55 a 85 % en peso de agua y 15 a 45 % en peso de sólidos. Al respecto, los sólidos comprenden el polímero así como la sal difícilmente solubles de acuerdo con la invención.

35 El aditivo de acuerdo con la invención puede estar presente como producto acuoso en forma de una solución, en emulsión o dispersión o en forma sólida, por ejemplo como polvo, después de una etapa de secado. El contenido de agua del aditivo en forma sólida es entonces preferiblemente inferior a 10 % en peso, de modo particular preferiblemente inferior a 5 % en peso. También es posible reemplazar una parte del agua, preferiblemente hasta 10 % en peso, por solventes orgánicos. Son ventajosos alcoholes como etanol, (iso)propanol y 1-butanol, incluyendo sus isómeros. También puede usarse acetona. Mediante el uso de solventes orgánicos se influye en la

40 solubilidad y con ello en el comportamiento de cristalización de las sales de acuerdo con la invención.

La cantidad de aditivo en la composición de acuerdo con la invención puede ser en particular de 0,01 a 4 % en peso, preferiblemente 0,05 a 1,5 % en peso y en particular 0,075 a 1 % en peso.

45 El aglutinante de la composición de acuerdo con la invención a base de sulfato de calcio es preferiblemente α -semihidrato, α/β -semihidrato, β -semihidrato de anhidrita natural, anhidrita sintética, anhidrita obtenida de la eliminación de azufre del gas de combustión, y/o mezclas de dos o varios de ellos. En particular la cantidad de aglutinante a base de sulfato de calcio, referida a la masa total de la composición, puede ser por lo menos 25 %

en peso, preferiblemente por lo menos 35 % en peso, en particular preferiblemente por lo menos 50 % en peso, y en particular por lo menos 75 % en peso.

En otra forma de realización, la composición de acuerdo con la invención puede comprender por lo menos otro aglutinante de la serie de cemento Portland, cemento blanco, cemento de aluminato de calcio, cemento de sulfoaluminato de calcio y aglutinante puzolánico, como por ejemplo cenizas volantes, metacaolín, polvo de sílice y escoria granulada. En particular la cantidad de este otro aglutinante puede ser de hasta 75 % en peso, preferiblemente hasta 50 % en peso, en particular preferiblemente hasta 25 % en peso, y en particular hasta 15 % en peso. En otra forma de realización, la composición de acuerdo con la invención no contiene, aparte del aglutinante a base de sulfato de calcio, ningún otro aglutinante inorgánico.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además por lo menos un compuesto de la serie de arena de cuarzo, harina de cuarzo, piedra caliza, barita, calcita, aragonita, vaterita, dolomita, talco, caolín, mica, tiza, dióxido de titanio, rutilo, anatas, hidróxido de aluminio, óxido de aluminio, hidróxido de magnesio y brucita.

La presente invención prevé además un procedimiento para la preparación de la composición de acuerdo con la invención, en la que

- a) la al menos una sal soluble en agua de un catión metálico polivalente,
 - b) el al menos un compuesto que tiene la capacidad de liberar un anión el cual con el catión metálico polivalente forma una sal difícilmente soluble y
 - c) el al menos un agente dispersante polimérico, que comprende grupos aniónicos y/o anionógenos y cadenas laterales de poliéter,
- son puestos en contacto mutuo en presencia de agua y el aditivo así obtenido es puesta en contacto
- d) con el otro componente de la composición, que comprende el aglutinante a base de sulfato de calcio.

En una forma de realización particularmente preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende una etapa de secado para la fabricación del aditivo. En particular, el secado puede ocurrir mediante secado en rodillos, secado por atomización, secado en el procedimiento de lecho fluido, mediante secado de sustancia a temperatura aumentada u otro procedimiento corriente de secado. El intervalo preferido de la temperatura de secado está entre 50 y 230 °C.

La fabricación de los aditivos de acuerdo con la invención ocurre preferiblemente mediante contacto de la por lo menos una sal soluble en agua del catión metálico polivalente y el agente dispersante polimérico en medio acuoso, en forma sólida o en un fundido de polímero. La por lo menos una sal soluble en agua del catión metálico puede ser preparada en forma sólida, sin embargo convenientemente como solución o suspensión acuosa. Por ello, es posible añadir la por lo menos una sal del catión metálico polivalente, como polvo, como solución acuosa o también como barbotina acuosa a una solución acuosa de un agente dispersante.

El por lo menos un compuesto que tiene la capacidad de liberar un anión, puede así mismo ser usado tanto en forma sólida (fabricación in-situ de una solución, o contacto con el fundido de polímero), como también preferiblemente en forma de una solución acuosa.

Puede obtenerse aditivo de acuerdo con la invención mediante la precipitación de la sal difícilmente soluble en presencia del agente dispersante polimérico, con lo cual se obtiene una preparación coloidal-dispersa de la sal. Con la precipitación de la sal difícilmente soluble se denomina aquí la formación de partículas coloidales-dispersas de sal, que se dispersan mediante el agente dispersante polimérico y cuya coagulación adicional impiden.

Independientemente de si la sal de catión metálico polivalente precipita en presencia del agente dispersante polimérico o si se dispersa una sal recientemente precipitada de catión metálico polivalente en presencia del agente dispersante polimérico, el aditivo de acuerdo con la invención puede ser obtenido añadiendo adicionalmente a la preparación, un agente neutralizante el pH, como se describió anteriormente.

Puede obtenerse también un aditivo de acuerdo con la invención mediante la peptización con un ácido, de un hidróxido y/u óxido del catión metálico polivalente, en lo cual el ácido es elegido preferiblemente de entre ácido bórico, ácido carbónico, ácido oxálico, ácido silícico, ácido polifosfórico, ácido fosfórico y/o ácido fosforoso.

La fabricación del aditivo ocurre en general mediante la mezcla de los componentes, que están presentes preferiblemente como solución acuosa. Al respecto, preferiblemente se mezclan primero el agente dispersante polimérico y la por lo menos una sal de catión metálico polivalente y a continuación se agrega el por lo menos un compuesto, que tiene la capacidad de liberar el anión, el cual con el catión metálico polivalente forma una sal

5 difícilmente soluble. De acuerdo con otra forma de realización, se mezclan primero el agente dispersante polimérico y el por lo menos un compuesto que tiene la capacidad de liberar el anión y a continuación se agrega el por lo menos un catión metálico polivalente. Para el ajuste del valor de pH puede agregarse entonces un ácido o una base. La mezcla de los componentes ocurre general a una temperatura en el intervalo de 5 a 80°C, convenientemente 10 a 40°C y en particular a temperatura ambiente (aproximadamente 20-30°C).

10 Un aditivo de acuerdo con la invención puede ser obtenido también mediante la dispersión de una sal difícilmente soluble recientemente precipitada, en presencia del agente dispersante polimérico. Se entienden aquí por recientemente precipitada, inmediatamente después de la precipitación, en tanto la sal permanezca esencialmente amorfa (máximo 30 % en peso, preferiblemente máximo 15 % en peso de cristalinidad); es decir, dentro de aproximadamente cinco minutos, preferiblemente dentro de uno o dos minutos después de la precipitación.

15 Se denominan como "amorfos" los cuerpos sólidos cuyos elementos estructurales atómicos no están dispuestos en forma de red cristalina, es decir no exhiben un ordenamiento de largo alcance, sino que exhiben solamente un ordenamiento cercano más o menos pronunciado. Mientras las sustancias cristalinas muestran numerosas reflexiones agudas en la difracción de la radiación de Röntgen, radiación de electrones y radiación de neutrones, los cuerpos sólidos amorfos exhiben máximo anillos de interferencia poco difusos (halos) para pequeños ángulos de difracción.

20 La fabricación de los aditivos puede ocurrir de manera continua o discontinua. En general, la mezcla de los componentes ocurre en un reactor con agitación mecánica. La velocidad de agitación del agitador puede al respecto estar entre 10 rpm y 2.000 rpm. Sin embargo, también es posible mezclar las soluciones con ayuda de un mezclador de rotor-estator, el cual pueda exhibir velocidades de agitación en el intervalo de 1.000 a 30.000 rpm. Además pueden aplicarse otras geometrías de mezcla, como por ejemplo un proceso continuo en el cual las soluciones son mezcladas en un mezclador de Y.

25 La puesta en contacto del aditivo con los otros componentes de la composición, que comprenden el aglutinante a base de sulfato de calcio, puede ocurrir de cualquier modo conocido por el experto. Ha probado ser particularmente adecuado, cuando el aditivo es puesto en contacto como suspensión mediante atomización o humedecimiento con los otros componentes de la composición, en la que el procedimiento comprende preferiblemente una etapa de mezcla. De este modo puede garantizarse la distribución homogénea de manera sencilla. Evidentemente, la puesta en contacto del aditivo con los otros componentes de la composición puede ocurrir también de cualquier otro modo y forma adecuados. Aquí entran en consideración, en particular en el caso de un aditivo seco de acuerdo con la invención que está presente preferiblemente en forma de un polvo, también la mezcla o mezcla íntima.

30 El aditivo de acuerdo con la invención puede ser usado en la composición de acuerdo con la invención, como sustancia que mantiene la consistencia, en el que el aglutinante a base de sulfato de calcio es elegido preferiblemente de entre α -semihidrato, α/β - semihidrato, β -semihidrato de anhidrita natural, anhidrita sintética, de la anhidrita obtenida a partir de la eliminación de azufre de gas de combustión, y/o mezclas de dos o más de ellos.

35 Por regla general la composición de acuerdo con la invención es estable al almacenamiento. La composición muestra preferiblemente su prolongada capacidad de procesamiento también después de más de 6 meses. Está presente una "elevada estabilidad al almacenamiento" cuando el parámetro "delta después de 60 min" como se describe en las pruebas de aplicación, después de almacenamiento del aditivo por 6, es por lo menos 70 % del valor correspondiente al aditivo fabricado recientemente.

40 Bajo el concepto de sustancia que aporta consistencia se entiende en este documento que el aditivo causa con un tiempo de procesamiento de hasta 90 minutos, preferiblemente hasta 60 minutos, después de la mezcla de la composición de acuerdo con la invención con agua, una fluidez de la suspensión de aglutinante que esencialmente no decrece, en modo tan suficiente como sea posible para las condiciones del respectivo caso de aplicación, tan alto como sea posible y en particular durante el periodo de tiempo mencionado previamente. Los aditivos hacen posible el ajuste de un perfil de propiedades hecho a la medida para la respectiva aplicación.

45 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden, adicionalmente al aditivo de acuerdo con la invención de agentes poliméricos de fluidez, catión metálico polivalente y anión de acuerdo con la invención, contener todavía otros componentes. Estos otros componentes comprenden agentes de fluidez que reducen el contenido de agua como por ejemplo ligninsulfonato, condensados de naftalenosulfonato, resinas sulfonadas de melamina, o policarboxilatoéteres convencionales, así como antiespumantes, formadores de poros, agentes de retardo, reductores del encogimiento y/o aceleradores de curado.

Los siguientes ejemplos aclaran las ventajas de la presente invención.

Ejemplos

Cromatografía de permeación en gel

La preparación de las muestras para la determinación de peso molecular ocurrió mediante disolución de la solución de polímero en el amortiguador de GPC, de modo que la concentración de polímero en el amortiguador de GPC era de 0,5 % en peso. Después se filtró esta solución mediante un filtro de preparación para inyección con membrana de polietersulfona y tamaño de poro de 0,45 µm. El volumen de inyección de este filtrado fue de 50 - 100 µl.

La determinación del promedio de peso molecular ocurrió en un aparato de GPC de la compañía Waters con el nombre de tipo Alliance 2690 con detector UV (Waters 2487) y detector de IR (Waters 2410).

Columnas: guarda columna Shodex SB-G para series SB-800 HQ

Shodex OHpak SB 804HQ y 802.5HQ

(PHM gel, 8 x 300 mm, pH 4,0 a 7,5)

Eluyente: mezcla de formiato de amonio acuoso 0,05 M / metanol = 80:20 (partes en volumen)

Rata de flujo: 0,5 ml/min

Temperatura: 50° C

Inyección: 50 a 100 µl

Detección: IR y UV

Los pesos moleculares de los polímeros fueron determinados con dos calibraciones diferentes. Primero ocurrió la determinación respecto al estándar de polietilenglicol de la compañía PSS Polymer Standards Service GmbH. Las curvas de distribución de peso molecular de los estándares de polietilenglicol fueron determinadas mediante dispersión de luz. Las masas de los estándares de polietilenglicol fueron 682.000, 164.000, 114.000, 57.100, 40.000, 26.100, 22.100, 12.300, 6.240, 3.120, 2.010, 970, 430, 194, 106 g/mol.

Instrucción general de secado por atomización

Los aditivos de acuerdo con la invención pueden ser transformados en polvo mediante secado por atomización. Al respecto, se secan las soluciones o suspensiones acuosas de los aditivos de acuerdo con la invención, con un secador por atomización (por ejemplo modelo Mobil Minor de la compañía GEA Niro) a una temperatura de entrada de aproximadamente 230°C y una temperatura de salida de aproximadamente 80°C. Para ello se añade previamente a las soluciones acuosas de los aditivos de acuerdo con la invención, 1 % en peso (referido al contenido de sólidos de la solución acuosa) de una mezcla de Additin RC 7135 LD (antioxidante; Rhein Chemie GmbH) y un solvente miscible en agua a base de polietilenglicol (Pluriol A 500 E, BASF SE), el cual es usado en igual cantidad de peso que la solución o suspensión acuosa de los aditivos de acuerdo con la invención. A los polvos obtenidos se añade 1 % en peso de ácido silícico altamente disperso (N20P, Wacker Chemie AG), se muele con un molino Retsch Grindomix RM 200 por 10 segundos a 8.000 rpm y se filtra a través de una criba de 500 µm.

Síntesis de polímero

El polímero P1 de peine se basa en los monómeros ácido maleico, ácido acrílico y viniloxibutylpolietilenglicol. La síntesis del polímero P1 de peine es descrita en el documento WO 2010/066470 en la página 10, fila 1 a fila 38.

El polímero P2 de peine se basa en los monómeros ácido acrílico y viniloxibutylpolietilenglicol. La síntesis del polímero P2 de peine es descrita en el documento WO 2006/133933 en la página 13, fila 15 a fila 26, en el cual la síntesis descrita fue modificada de modo que se usaron 21,7 g de ácido acrílico en lugar de los 26 g de ácido acrílico descritos, así como 8,3 g de NaOH (20 %) en lugar de los 10 g de NaOH (20 %) descritos.

Ejemplo de cálculo de la densidad de carga:

$\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}$ en mmol por gramo de polímero = $[n(\text{número molar porción pesada de monómero ácido en mmol}) \cdot \text{número de carga del monómero ácido}] / [m(\text{masa de solución de polímero en g}) \cdot \text{contenido de sólidos de la solución de polímero en \%}]$

Cálculo de ejemplo para polímero P2

$$\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j} = \frac{(18,6 \text{ mmol} \cdot 1)}{(50\text{g} \cdot 43,1\%/100)} = 0,86 \text{ mmol / g}$$

Tabla 1: datos físicos del polímero de peine

	P1	P2
$\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j}$ en mmol por gramo de polímero	0,93	0,86
Mw (GPC)	40.000	50.000

Ejemplos para la fabricación de los aditivos de acuerdo con la invención**5 Instrucción general:**

Bajo agitación se mezcla la solución acuosa de polímero de peine con las sales de catión metálico de acuerdo con la invención, los compuestos aniónicos de acuerdo con la invención, así como dado el caso una base o un ácido para el ajuste del valor de pH. La mezcla es ejecutada a 300 rpm en un reactor de vidrio de 1 litro con agitador de aleta de doble camisa, atemperado a 20°C. En la tabla se indica mediante un código de letras el orden de adición.

10 P representa la solución acuosa del polímero de peine, K representa la sal de catión metálico de acuerdo con la invención, A representa el compuesto aniónico de acuerdo con la invención y B o S representan base o ácido. Un código de PKAB significa por ejemplo que se coloca previamente el polímero P, a continuación se añade la sal K de catión metálico. A continuación ocurre la adición del compuesto A aniónico y la adición de la base B. Las cantidades se refieren siempre al contenido de sólidos. Así mismo, se indica el valor final de pH de las soluciones o suspensiones resultantes.

Ejemplo de cálculo de la fórmula (a) en virtud del ejemplo 1:

De la tabla de porciones pesadas se toman las correspondientes masas: masa de polímero P1 14,71 g y masa de Ca(OH)_2 1,46 g.

con ello

$$n_K = 1,46 \text{ g} / 74,1 \text{ g/mol} = 19,7 \text{ mmol},$$

$$n_S = 14,71 \text{ g} \cdot 0,86 \text{ mmol/g} = 12,65 \text{ mmol}$$

20

y

$$\frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_i z_{S,i} \times n_{S,i}} = \frac{19,7 \text{ mmol} \cdot 2}{12,65 \text{ mmol} \cdot 1} = 3,12$$

En las siguientes tablas 2 a 5 se compilan ejemplos para los aditivos de acuerdo con la invención:

Tabla 2: Composición de los precursores líquidos de los ejemplos de acuerdo con la invención

Nr.	Polímero	Sal metálica	Compuesto aniónico	Base /ácido	pH	Orden	Agua (M%)	Polímero (M%)	Sal metálica 1 (M%)	Ácido aniónico (M%)	Compuesto aniónico (M%)	Base (M%)	$\frac{\sum_i z_{K,i} \cdot n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \cdot n_{S,j}}$	$\frac{\sum_i z_{A,i} \cdot n_{A,i}}{\sum_j z_{K,j} \cdot n_{K,j}}$
1	P2	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	10,	PKSAB	78,24	14,71	1,46	3,68 ¹	0,64	1,27	3,12	0,5
2	P1	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	9,4	PKSAB	76,7	16,3	1,5	3,9 ¹⁾	0,7	1,0	2,68	0,5
3	P1	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	9,3	PKSAB	73,5	21,7	1,0	2,6 ¹⁾	0,4	0,8	1,34	0,5
4	P2	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	9,5	PKSAB	73,9	21,0	1,0	2,5 ²⁾	0,5	1,1	1,53	0,5
5	P1	Ca(NH ₂ SO	H ₃ P	NaO	9,4	PKAB	68,5	21,8	8,5	-	0,5	0,7	1,34	0,5

1) ácido amidosulfónico; 2) ácido acético

Tabla 3: aditivos en polvo

Nr.	Polímero	Sal metálica	Compuesto aniónico	Base /ácido	pH	Orden	Agua (M%)	Polímero (M%)	Sal metálica 1 (M%)	Ácido aniónico (M%)	Compuesto aniónico (M%)	Base (M%)	$\frac{\sum_i z_{K,i} \cdot n_{K,i}}{\sum_j z_{S,j} \cdot n_{S,j}}$	$\frac{\sum_i z_{A,i} \cdot n_{A,i}}{\sum_j z_{K,j} \cdot n_{K,j}}$
1	P2	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	10,	PKSA	67,6	6,7	16,9 ¹⁾	3,0	5,9	3,12	0,5	0,5
2	P1	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	9,4	PKSA	69,9	6,5	16,6 ¹⁾	2,9	4,1	2,68	0,5	0,5
3	P1	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	9,3	PKSA	81,9	3,8	9,7 ¹⁾	1,7	2,9	1,34	0,5	0,5
4	P2	Ca(OH) ₂	H ₃ P	NaO	9,5	PKSA	80,8	4,0	9,2 ²⁾	1,8	4,2	1,53	0,5	0,5
5	P1	Ca(NH ₂ SO ₃	H ₃ P	NaO	9,4	PKAB	83,4	12,1	-	1,7	2,8	1,34	0,5	0,5

El mortero de referencia se compone de anhidrita y 60 % en peso de arena estándar (DIN EN 196-1). Como iniciador se añadió 0,45 % en peso de sulfato de potasio o 0,90 % en peso de cemento Portland. La cantidad de

anhídrido es elegida de modo que se tiene como resultado 100 % en peso. La cantidad de agua, referida al mortero seco es de 14,0 % en peso, lo cual corresponde a un valor de aglutinante de agua de 0,35. El contenido de agente de fluidez fue para todos los ensayos elegido de modo que el mortero alcanzaba 5 min después de la adición de agua, una fluidez en el cono de Hägermann de 280 +/- 5 mm.

- 5 La fabricación del mortero ocurre siguiendo a DIN EN 196-1:2005, en un mezclador de mortero con una capacidad volumétrica de 5 litros. Para la mezcla se añade agua, agente de fluidez y anhídrido al recipiente de mezcla. Inmediatamente después de ello se inicia el procedimiento de mezcla con baja velocidad del vórtice (140 rpm). Después de 30 segundos se añade la arena a la mezcla de manera homogénea dentro de un período de 30 segundos (s). Después de ello se lleva el mezclador a una velocidad mayor (285 rpm) y se continúa la mezcla por otros 30 segundos. A continuación se detiene el mezclador por 90 segundos. Durante los primeros 30 segundos, con un rascador de caucho se retira el mortero que se adhiere a la pared y la parte inferior del recipiente, y se agrega al centro del recipiente. Después de la pausa se mezcla el mortero por otros 60 segundos a la velocidad de mezcla más alta. El tiempo total de mezcla es de 4 min.

- 15 Inmediatamente después del final del procedimiento de mezcla se determina en todos los morteros la fluidez con el cono de Hägermann sin aporte de energía de compactación, siguiendo los lineamientos SVB del Deutschen Ausschusse für Stahlbeton [1]. El cono de Hägermann ($d_{\text{superior}} = 70 \text{ mm}$, $d_{\text{inferior}} = 100 \text{ mm}$, $h = 60 \text{ mm}$) es colocado en el centro de una placa de vidrio seca con un diámetro de 400 mm y llenado con mortero hasta la altura prevista. Inmediatamente después de nivelar o 5 min después del primer contacto del cemento y el agua se retira el cono de Hägermann, se mantiene hasta el escurrimiento 30 s sobre el mortero que fluye aparte y luego se retira. Una vez se ha detenido el flujo de la masa, se determina el diámetro con un calibrador en dos ejes mutuamente ortogonales y se calcula el valor medio. Después de la medición se hace la disposición de la muestra. Después de 9, 29 y 59 min se mezcla nuevamente el mortero remanente en el recipiente del mezclador por 10 segundos hasta destruir la estructura de reposo con el mezclador del mortero, se llena el cono de Hägermann y se determina la fluidez.

- 25 [1] Deutscher Ausschuss für Stahlbetonbau (editor): DAfStb - Richtlinie Selbstverdichtender Beton (SVB-Richtlinie). Berlín, 2003

Ejemplos de aplicación

1) solado líquido a base de anhídrido de síntesis

Diseño de la mezcla:

- 30 39,55 % en peso anhídrido de síntesis (aglutinante de anhídrido Lanxess CAB 30 (SO1281731), Werk Stulln) 0,45 % en peso de K_2SO_4 60,00 % en peso de arena estándar

w/b= 0,35

Fluidez objetivo después de 5 minutos: 28+/-1 cm

Tabla 4: Medición de amplitud de solado líquido a base de anhídrido de síntesis

Polímero	Forma	Dosificación [%]	Momento de la medición					Delta 120-5 min [cm]
			5 min	10 min	30 min	60 min	120 min	
Melment F10	Polvo	0,35	27,5	27,1	25,7	24,5	23,2	-4,3
P1	Solución	0,07	28,4	27,8	25,7	23,8	22,4	-6,0
P2	Polvo	0,055	28,9	28,3	26,1	23,5	21,6	-7,3
1	Polvo	0,14	29,0	30,4	30,4	30,2	29,3	+0,3
2	Polvo	0,26	27,7	30,2	30,5	30,2	30,3	+2,6
3	Polvo	0,165	28,0	29,8	30,5	30,1	30,3	+2,3
4	Polvo	0,08	28,0	28,7	27,6	27,7	27,4	-0,6

2) solado líquido a base de anhidrita natural

Diseño de la mezcla:

39,10 % en peso de anhidrita natural (Knauf NAH Staub, Werk Heidenheim)

5 0,90 % en peso CEM I 52,5 N (Milke)

60,00 % en peso arena estándar

w/b = 0.35

Fluidez objetivo después de 5 minutos: 28+/-1 cm

Tabla 5: medición de amplitud del solado líquido a base de anhidrita natural

Polímero	Forma	Dosificación [% en peso respecto al aglutinante]	Fluidez en cm después de					Delta (120 min - 5 min) [cm]
			5 min	10 min	30 min	60 min	120 min	
P1	Solución	0,09	27,6	26,9	25,9	22,0	14,6	-13,0
5	Polvo	0,14	28,1	29,2	29,6	29,8	29,1	+1,0

10

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende, referido a la masa total de la composición

A) por lo menos el 10 % en peso de un aglutinante a base de sulfato de calcio y

B) del 0,005 al 5 % en peso de un aditivo preparado a partir de

5 i) al menos una sal soluble en agua de un catión metálico polivalente,

ii) al menos un compuesto que tiene la capacidad de liberar un anión, el cual con el catión metálico polivalente forma una sal difícilmente soluble, y

iii) al menos un agente dispersante polimérico, que comprende grupos aniónicos y/o anionógenos y cadenas laterales de poliéter,

10 en la que el catión metálico polivalente es elegido de entre Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y mezclas de ellos,

en la que el catión metálico está presente en tal cantidad, que la siguiente relación de acuerdo con la fórmula (a) es mayor a 0,1 menor o igual a 30:

$$0,1 < \frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{s,j} \times n_{s,j}} \leq 30 \quad (a)$$

15 y en la que

$z_{K,i}$ representa la magnitud del número de carga del catión metálico polivalente, $n_{K,i}$ representa el numero molar del catión metálico polivalente,

$z_{s,j}$ representa la magnitud del número de carga de los grupos aniónicos y anionógenos presentes en el agente dispersante polimérico, y

20 $n_{s,j}$ representa el número molar de los grupos aniónicos y anionógenos presentes en el agente dispersante polimérico,

los índices i y j son independientes uno de otro y son un número entero mayor a 0, en donde i representa el número de cationes metálicos polivalentes de diferentes tipos y j representa el número de grupos aniónicos y anionógenos de diferente tipo presentes en el agente dispersante polimérico.

25 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el catión metálico polivalente y el anión están presentes en cantidades, que son calculadas de acuerdo con las siguientes fórmulas:

$$0,1 < \frac{\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i}}{\sum_j z_{s,j} \times n_{s,j}} \leq 30 \quad (a)$$

$$0,01 < \frac{\sum_l z_{A,l} \times n_{A,l}}{\sum_j z_{K,i} \times n_{K,i}} \leq 3 \quad (b)$$

en las que

30 $z_{K,i}$ representa la magnitud del número de carga del catión metálico polivalente, $n_{K,i}$ representa el número molar del catión metálico polivalente,

$z_{s,j}$ representa el número de carga de los grupos aniónicos y anionógenos presentes en el agente dispersante polimérico,

35 $n_{s,j}$ representa el número molar de los grupos aniónicos y anionógenos presentes en el agente dispersante polimérico,

$z_{A,l}$ representa el número de carga del anión,

$n_{A,l}$ representa el número molar del anión,

40 los índices i, j y l son independientes uno de otro y son un número entero mayor a 0, i representa el número de cationes metálicos polivalentes de diferente tipo, j representa el número de grupos aniónicos y anionógenos de diferente tipo presentes en el agente dispersante polimérico, y l representa el número de aniones de diferente tipo,

que tienen el poder de formar una sal difícilmente soluble con el catión metálico.

3. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el anión es por lo menos uno del grupo de carbonato, oxalato, silicato, fosfato, polifosfato, fosfito, borato, aluminato, ferrato, zincato y sulfato.

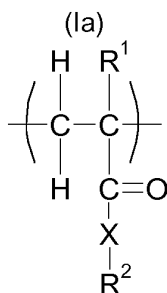
5 4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que en el aditivo está presente el catión metálico polivalente y el anión en cantidades, que se calculan de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$0,25 < \frac{(\sum_i z_{K,i} \times n_{K,i})^2}{(\sum_l z_{A,l} \times n_{A,l})(\sum_j z_{S,j} \times n_{S,j})} < 25 \quad (c)$$

5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el aditivo comprende adicionalmente al menos un agente neutralizante de pH.

10 6. Composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el agente neutralizante de pH es por lo menos uno del grupo de hidróxido de metal alcalino, monoamina orgánica, diamina orgánica, poliamina orgánica o amoníaco.

7. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente dispersante polimérico exhibe como grupos aniónicos o anionógenos por lo menos una unidad estructural de las fórmulas generales (Ia), (Ib), (Ic) y/o (Id):



15 en la que

R¹ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado, CH₂COOH o CH₂CO-X-R²;

X representa NR³-(C_nH_{2n}) u O-(C_nH_{2n}) con n = 1, 2, 3 o 4, en donde el átomo de nitrógeno o el átomo de oxígeno están unidos al grupo CO;

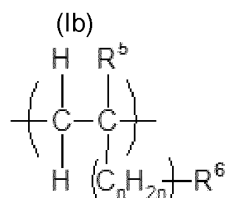
20 R² representa PO₃M₂, O-PO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂ o (C₆H₄)-OPO₃M₂; o X representa un enlace químico y R² representa OM;

R³ representa H, alquilo C₁-C₆, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, (C₆H₄)-OPO₃M₂ o (C_nH_{2n})-O-(AO)_α-R⁴;

α representa un número entero de 1 a 350;

R⁴ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado; y

25 M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico;



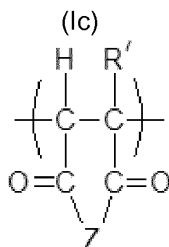
en la que

R⁵ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

n representa 0, 1, 2, 3 o 4;

30 R⁶ representa PO₃M₂ u O-PO₃M₂; y

M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico;



en la que

R⁷ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

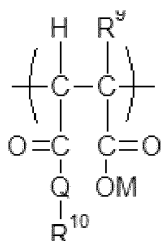
5 Z representa O o NR⁸; y

R⁸ representa H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, o (C₆H₄)-OPO₃M₂,

n representa 1, 2, 3 o 4, y

M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico;

(Id)



10

en la que

R⁹ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

Q representa NR¹⁰ u O;

15 R¹⁰ representa H, (C_nH_{2n})-OH, (C_nH_{2n})-PO₃M₂, (C_nH_{2n})-OPO₃M₂, (C₆H₄)-PO₃M₂, (C₆H₄)-OPO₃M₂ o (C_nH_{2n})-O-(AO)_β-R¹¹,

A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅);

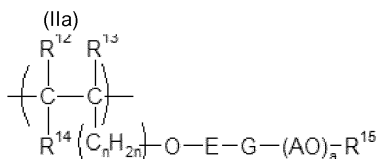
β representa un número entero de 1 a 350;

R¹¹ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

n representa 1, 2, 3 o 4; y

20 M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico.

8. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente dispersante polimérico exhibe como cadena lateral de poliéter por lo menos una unidad estructural de las fórmulas generales (IIa), (IIb), (IIc) y/o (IId):



25 R¹², R¹³ y R¹⁴ independientemente uno de otro representan H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

E representa un grupo alquileo C₁-C₆ no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, CH₂-C₆H₁₀, 1,2-fenileno,

1,3-fenileno o 1,4-fenileno;

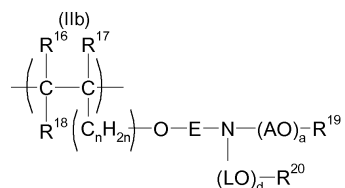
G representa O, NH o CO-NH; o E y G representan conjuntamente un enlace químico;

A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$;

n representa 0, 1, 2, 3, 4 y/o 5;

5 a representa un número entero de 2 a 350; y

R^{15} representa H, un grupo alquilo C_1 - C_4 ramificado o no ramificado, CO-NH₂ y/o COCH₃;



en la que

R^{16} , R^{17} y R^{18} independientemente uno de otro representan H o un grupo alquilo C_1 - C_4 ramificado o no ramificado;

10 E representa un grupo alquileo C_1 - C_6 no ramificado o ramificado, un grupo ciclohexileno, CH_2 - C_6H_{10} , 1,2-fenileno, 1,3-fenileno o 1,4-fenileno o representa un enlace químico;

A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$;

L representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o CH_2 -CH(C_6H_5);

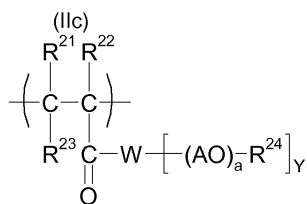
a representa un número entero de 2 a 350;

15 d representa un número entero de 1 a 350;

R^{19} representa H o un grupo alquilo C_1 - C_4 ramificado o no ramificado;

R^{20} representa H o un grupo alquilo- C_1 - C_4 no ramificado; y

n representa 0, 1, 2, 3, 4 o 5;



20 en la que

R^{21} , R^{22} y R^{23} independientemente uno de otro representan H o un grupo alquilo C_1 - C_4 ramificado o no ramificado;

W representa O, NR²⁵, N

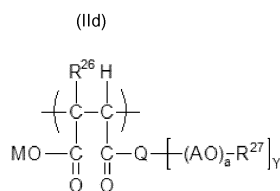
Y representa 1, cuando W = O o NR²⁵, y representa 2, cuando W = N;

A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$;

25 a representa un número entero de 2 a 350;

R^{24} representa H o un grupo alquilo C_1 - C_4 ramificado o no ramificado; y

R^{25} representa H o un grupo alquilo C_1 - C_4 ramificado o no ramificado;



en la que

R²⁶ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

Q representa NR¹⁰, N u O;

5 Y representa 1, cuando Q = O o NR²⁸ y representa 2, cuando Q = N;

R²⁷ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

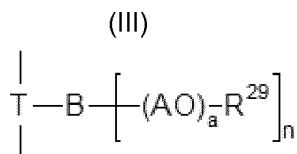
R²⁸ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄ ramificado o no ramificado;

A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5, o CH₂C(C₆H₅)H;

a representa un número entero de 2 a 350; y

10 M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico.

9. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente dispersante polimérico es un producto de policondensación que comprende unidades estructurales (III) y (IV):



en la que

15 T representa un radical fenilo o naftilo sustituidos o no sustituidos o un radical heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los que 1 o 2 átomos son heteroátomos que son elegidos de entre N, O y S;

n representa 1 o 2;

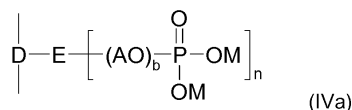
20 B representa N, NH u O, con la condición de que n represente 2, cuando B representa N y con la condición de que n represente 1 cuando B representa NH u O;

A representa C_xH_{2x} con x = 2, 3, 4 o 5 o CH₂CH(C₆H₅);

a representa un número entero de 1 a 300; y

25 R²⁹ representa H, un radical alquilo C₁ a C₁₀ ramificado o no ramificado, un radical cicloalquilo C₅ a C₈, un radical arilo un o radical heteroarilo con 5 a 10 átomos en el anillo, de los que 1 o 2 átomos son heteroátomos, que son elegidos de entre N, O y S;

en la que la unidad estructural (IV) es elegida de entre las unidades estructurales (IVa) y (IVb):



en la que

30 D representa un radical fenilo o naftilo sustituidos o no sustituidos o un radical heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos en el anillo, de los que 1 o 2 átomos son heteroátomos, que son elegidos de entre N, O y S;

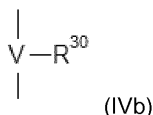
E representa N, NH u O, con la condición de que n represente 2 cuando E representa N y la condición de que n

represente 1 cuando E representa NH u O;

A representa C_xH_{2x} con $x = 2, 3, 4$ o 5 o $CH_2CH(C_6H_5)$;

b representa un número entero de 1 a 300; y

M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico;



5

en la que

V representa un radical fenilo o naftilo sustituidos o no sustituidos y dado el caso está sustituido con 1 o dos radicales que son elegidos de entre R^{31} , OH, OR^{31} , $(CO)R^{31}$, COOM, $COOR^{31}$, SO_3R^{31} y NO_2 ;

R^{30} representa COOM, OCH_2COOM , SO_3M u OPO_3M_2 ;

10

R^{31} representa alquilo- C_1-C_4 , fenilo, naftilo, fenil-alquilo- C_1-C_4 - o alquil- C_1-C_4 -fenilo; y

M independientemente uno de otro representa H o un equivalente catiónico.

10. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el aglutinante a base de sulfato de calcio es α -semihidrato, α/β -semihidrato, β -semihidrato, anhidrita natural, anhidrita sintética, anhidrita obtenida a partir de la eliminación de azufre de gas de combustión, y/o mezclas de dos o más de ellos.

15

11. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** comprende por lo menos otro aglutinante de la serie de cemento Portland, cemento blanco, cemento de aluminato de calcio, cemento de sulfoaluminato de calcio y aglutinante puzolánico como por ejemplo cenizas volantes, metacaolín, polvo de sílice y escoria granulada.

20

12. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** comprende por lo menos un compuesto de la serie de arena de cuarzo, harina de cuarzo, piedra caliza, barita, calcita, aragonita, vaterita, dolomita, talco, caolín, mica, tiza, dióxido de titanio, rutilo, anatas, hidróxido de aluminio, óxido de aluminio, hidróxido de magnesio y brucita.

13. Procedimiento para la preparación de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** se ponen en contacto mutuo

25

a) la al menos una sal soluble en agua de un catión metálico polivalente,

b) el al menos un compuesto que tiene la capacidad de liberar un anión, el cual con el catión metálico polivalente forma una sal difícilmente soluble y

c) el al menos un agente dispersante polimérico, que comprende grupos aniónicos y/o anionógenos y cadenas laterales de poliéter,

30

en presencia de agua y el aditivo así obtenido es puesto en contacto

d) con los otros componentes de la composición, que comprenden el aglutinante a base de sulfato de calcio.

14. Uso de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 como solado líquido de sulfato de calcio, masillas fluidas de sulfato de calcio y solado de sulfato de calcio de tierra húmeda.