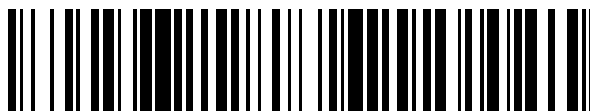


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 686**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2012 PCT/EP2012/053630**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2012 WO12136425**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2012 E 12706278 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2694570**

54 Título: **Agente de fluidez polielectrolítico**

30 Prioridad:

08.04.2011 EP 11161688

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

10.04.2019

73 Titular/es:

**BASF CONSTRUCTION POLYMERS GMBH
(100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**DIERSCHKE, FRANK y
SCHINABECK, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 708 686 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

Agente de fluidez polielectrolítico

5 La presente invención se refiere a una composición que contiene una sal de un ácido y una base, estando definido el ácido como un producto de policondensación que contiene (I) al menos una unidad estructural que presenta un compuesto aromático o heteroaromático y una cadena lateral de poliéter y (II) al menos una unidad estructural fosfatada que presenta un compuesto aromático o heteroaromático y polietilenimina como base, siendo la masa molecular de la polietilenimina mayor de 500 Dalton. La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de composiciones y mezclas de materiales de construcción que contienen las composiciones. Igualmente se refiere al uso de las composiciones como aditivos para suspensiones acuosas de aglutinantes basados en sulfato de calcio y al uso de las composiciones como aditivos para suspensiones acuosas de aglutinantes hidráulico(latentes).

15 Se sabe que a las suspensiones acuosas de sustancias pulverulentas inorgánicas u orgánicas como arcillas, silicato en polvo, creta, hollín, polvo de piedra y aglutinantes hidráulicos, para mejorar su procesabilidad, es decir su capacidad de amasado, extensibilidad, capacidad de extrusión, bombeabilidad o fluidez, con frecuencia se añaden aditivos en forma de dispersantes. Los aditivos de este tipo tienen la capacidad de romper aglomerados de sustancias sólidas, de dispersar las partículas formadas y de este modo mejorar la procesabilidad. Este efecto se aprovecha intencionadamente en particular también en la preparación de mezclas de materiales de construcción, que contienen aglutinantes hidráulicos como cemento, cal, o aglutinantes basados en sulfato de calcio como yeso, hemihidrato y/o anhidrita.

20 Para convertir estas mezclas de materiales de construcción basadas en los aglutinantes mencionados en una forma procesable, lista para su uso por regla general es esencialmente necesaria más cantidad de agua de amasado de lo que sería necesario para el proceso de hidratación o endurecimiento siguiente. La fracción de vacíos formada por el agua excedente que va a evaporarse más tarde en el cuerpo de material de construcción endurecido lleva a un empeoramiento significativo de resistencias y estabilidades mecánicas.

25 Con el fin de reducir este porcentaje de agua excedente en el caso de una consistencia de procesamiento predefinida y/o de mejorar la procesabilidad en el caso de una relación agua/aglutinante predefinida se utilizan aditivos que en general se denominan agentes de fluidez o agentes de reducción de agua. Como agentes de este tipo se utilizan en la práctica en particular copolímeros, que se preparan mediante copolimerización por radicales de monómeros de ácidos con macromonómeros de poliéter. Estos se denominan con frecuencia también éteres de policarboxilato (PCE).

30 En el estado de la técnica se describen tales agentes de fluidez por ejemplo en la solicitud de patente US2006/281885. En el caso de aglutinantes se trata de cemento, yeso, cal, anhidrita u otro aglutinante basado en sulfato de calcio.

35 En la solicitud de patente US2006/138277 A2 se utilizan éteres de policarboxilato para la fluidificación de lechadas de yeso, en donde se mejora la eficacia de los agentes de fluidez mediante modificadores seleccionados de cemento, cal, carbonatos y silicatos.

40 En el documento WO 2006/042709 se describen productos de policondensación a base de un compuesto aromático o heteroaromático (A) con 5 a 10 átomos de C o heteroátomos con al menos un resto oxietileno o resto oxipropileno y un aldehído (C) seleccionado del grupo formaldehído, ácido glioxílico y benzaldehído o mezclas de los mismos, que en comparación con los productos de policondensación empleados habitualmente provocan un efecto mejorado fluidizante de suspensiones de aglutinantes inorgánicas, incluyendo yeso y mantienen este efecto durante un espacio de tiempo más prolongado ("mantener el escurrimiento (*slump*)"). En una forma de realización especial puede tratarse a este respecto también de productos de policondensación fosfatados

45 La solicitud de patente WO2010/040612 da a conocer igualmente productos de policondensación fosfatados, en particular un procedimiento para su preparación simplificada en un procedimiento de único recipiente, así como el uso como aditivos en una mezcla de materiales de construcción. En el caso de la mezcla de materiales de construcción puede tratarse, además de aglutinantes hidráulicos como cemento, también de aglutinantes basados en sulfato de calcio (por ejemplo yeso). El documento WO2010/040612 da a conocer también que pueden utilizarse agentes para la reducción del contenido de formaldehído de los policondensados como bisulfito de sodio, urea de etileno y entre otros también polietilenimina. No se da ningún tipo de ejemplos para mezclas de policondensado y polietilenimina, tampoco para su eficacia eventual como agente de fluidez. También falta cualquier tipo de datos con respecto a la masa molar de las polietileniminas.

55 Los agentes de fluidez a base de éter de policarboxilato conocidos en el estado de la técnica como también a base de productos de policondensación fosfatados tienen en común el problema de que a menudo deben utilizarse dosificaciones de agente de fluidez relativamente altas con respecto al aglutinante respectivo con el fin de alcanzar una fluidificación suficiente. Por lo tanto, existe la necesidad de una mejora adicional de la rentabilidad de los agentes de fluidez. También precisamente en el caso de dosificaciones más altas, y en particular en sistemas de aglutinante basados en sulfato de calcio, los agentes de fluidez conocidos actualmente en el estado de la técnica

tienen la propiedad de provocar un retardo indeseado del fraguado.

Como objetivo de la presente invención se impone por lo tanto en comparación con el estado de la técnica alcanzar un aumento de la eficiencia, en particular el mismo rendimiento de fluidificación en el caso de una dosificación más reducida y en este sentido evitar el problema de un retardo del fraguado. El aspecto económico de costes más reducidos es naturalmente también significativo.

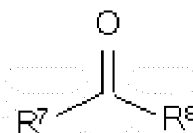
El objeto de la presente invención está definido en las reivindicaciones 1-9. El objetivo se soluciona mediante una composición que contiene una sal de un ácido y una base, encontrándose definido el ácido como un producto de policondensación que contiene

- (I) al menos una unidad estructural que presenta un compuesto aromático o heteroaromático y una cadena lateral de poliéter y
 (II) al menos una unidad estructural fosfatada que presenta un compuesto aromático o heteroaromático y

polietilenimina como base, siendo la masa molar de la polietilenimina mayor de 500 Dalton, preferentemente la masa molar de la polietilenimina asciende hasta 30 000 Dalton. Igualmente, el objetivo se consigue mediante un procedimiento para la preparación de las composiciones, en el que en una primera etapa de procedimiento a) una mezcla de reacción que contiene al menos

- (Ia) un monómero que presenta una cadena lateral de poliéter y un compuesto aromático o heteroaromático,
 (IIa) al menos un monómero fosfatado que presenta un compuesto aromático o heteroaromático y
 (IIIa) al menos un compuesto ceto como monómero de la fórmula estructural general

(IIIa)



con R^7 siendo igual o diferente y representado mediante H, CH_3 , COOH y/o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C, encontrándose los 5 a 10 átomos de C preferentemente en el sistema cíclico aromático, con R^8 siendo igual o diferente y representado mediante H, CH_3 , COOH y/o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C, encontrándose los 5 a 10 átomos de C preferentemente en el sistema cíclico aromático, en condiciones de pH ácidas, preferentemente en caso de un valor de pH entre 2 y - 3, se hace reaccionar hasta formar el producto de policondensación ácido y caracterizado porque en una segunda etapa de procedimiento b) el producto de policondensación ácido obtenido de esta manera se mezcla con la base polietilenimina.

El objetivo se consigue también mediante mezclas de materiales de construcción que contienen las composiciones de acuerdo con la invención y aglutinantes basados en sulfato de calcio y/o aglutinantes hidráulico(latentes). Igualmente, el objetivo se consigue mediante el uso de las composiciones como aditivos, preferentemente agentes de fluidez, para suspensiones acuosas de aglutinantes basados en sulfato de calcio y el uso de las composiciones como aditivos, preferentemente agentes de fluidez para suspensiones acuosas de aglutinantes hidráulico(latentes).

Las composiciones de acuerdo con la invención representan sales a partir de un ácido y de la base polietilenimina, siendo la masa molar de la polietilenimina mayor de 500 Dalton, preferentemente la masa molar de la polietilenimina asciende hasta 30 000 Dalton.

Como ácido se utilizan productos de policondensación. Estos contienen (I) al menos una unidad estructural que presenta un compuesto aromático o heteroaromático y una cadena lateral de poliéter. En el caso de los compuestos aromáticos o heteroaromáticos se trata normalmente de estructuras de fenilo sustituidas dado el caso, y/o estructuras de naftilo sustituidas dado el caso. Se prefieren aromáticos con respecto a heteroaromáticos y debido a la mejor solubilidad en agua se prefieren aromáticos basados en estructuras de fenilo con respecto a aromáticos basados en estructuras de naftilo. Normalmente la cadena lateral de poliéter representa un óxido de polialquileo, preferentemente un óxido de polietileno.

Normalmente el policondensado (I) contiene al menos una unidad estructural, que contiene una unidad aromática o heteroaromática con una o varias cadena(s) lateral(es) de poliéter, preferentemente una o varias cadena(s) lateral(es) de polialquilenglicol, de manera especialmente preferida una o varias cadena(s) lateral(es) de polietilenglicol. La unidad aromática o heteroaromática, que contiene una o varias cadena(s) lateral(es) de poliéter, preferentemente contiene una o varias cadena(s) lateral(es) de polialquilenglicol, se selecciona preferentemente del grupo aromáticos o heteroaromáticos alcoxlados, preferentemente etoxilados con funcionalidad hidroxil (por ejemplo aromáticos seleccionados a partir de fenoxietanol, fenoxipropanol, 2-alcoxifenoxietanoles, 4-alcoxifenoxietanoles, 2-alquillfenoxietanoles, 4-alquillfenoxietanoles) y/o compuestos aromáticos o heteroaromáticos alcoxlados, preferentemente etoxilados con funcionalidad amino (por ejemplo los aromáticos pueden seleccionarse de N,N-(dihidroxietil)anilina, N,-(hidroxietil)anilina, N,N-(dihidroxipropil)anilina, N,-(hidroxipropil)anilina). Más preferentes son

derivados de fenol alcoxilados (por ejemplo, fenoxietanol o fenoxipropanol), los más preferidos son derivados de fenol alcoxilados, especialmente etoxilados con pesos medios de masa molecular M_w entre 300 Dalton y 10.000 Dalton (por ejemplo, polietilenglicol monofenil éter).

5 Además, los productos de policondensación (II) contienen al menos una unidad estructural fosfatada que presenta un compuesto aromático o heteroaromático. Las propiedades de ácido del producto de policondensación se basan en primera línea en la acidez del grupo fosfatado. La unidad estructural fosfatada que presenta un compuesto aromático o heteroaromático se selecciona preferentemente del grupo de los compuestos aromáticos o heteroaromáticos alcoxilados, con funcionalidad hidroxilada (por ejemplo fosfato de fenoxietanol, fosfatos de polietilenglicolmonofenil éter) y/o compuestos aromáticos o heteroaromáticos alcoxilados con funcionalidad amino (por ejemplo difosfato de N,N-(dihidroxietil)anilina, fosfato de N,N-(dihidroxietil)anilina, fosfato de N,-(hidroxipropil)anilina). Los compuestos de monómero fosfatados pueden prepararse de manera conocida mediante fosfatado de los alcoholes correspondientes con, por ejemplo, ácido polifosfórico y/o pentóxido de fósforo.

15 Normalmente el policondensado (II) contiene al menos una unidad estructural fosfatada, que comprende una unidad aromática o heteroaromática. Esta está seleccionada preferentemente del grupo de compuestos aromáticos o heteroaromáticos alcoxilados con funcionalidad hidroxilada, que presentan al menos un grupo éster del ácido fosfórico (por ejemplo fosfatos de fenoxietanol, fosfatos de polietilenglicol monofeniléter) y/o compuestos aromáticos o heteroaromáticos alcoxilados con funcionalidad amino, que presentan al menos un grupo éster del ácido fosfórico (por ejemplo difosfato de N,N-(dihidroxietil)anilina, fosfato de N,N-(dihidroxietil)anilina, fosfato de N,-(hidroxipropil)anilina). Más preferentes son fenoles alcoxilados con al menos un grupo éster del ácido fosfórico, en particular fosfatos de polietilenglicol monofeniléter.

20 Con frecuencia el producto de policondensación fosfatado de acuerdo con la invención presenta un peso molecular medio M_w de 4.000 Dalton a 150.000 Dalton, preferentemente 10 000 a 100 000 Dalton y de manera especialmente preferida 15 000 a 75 000 Dalton. El peso molecular medio M_w se analiza mediante cromatografía de exclusión por tamaño en masa molar media y conversión (combinaciones de columna: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802.5 HQ de Shodex, Japón; eluyente: 80 % en volumen de solución acuosa de HCO_2NH_4 (0,05 mol/l) y 20 % en volumen de acetonitrilo; volumen de inyección 100 μl ; caudal 0,5 ml/min). La calibración para determinar la masa molar media se realiza con estándares lineales de óxido de polietileno y polietilenglicol.

Se desvelan detalles adicionales para la preparación de los productos de policondensación en las reivindicaciones dependientes y en la descripción correspondiente.

30 La polietilenimina, cuya masa molar es mayor de 500 Dalton, desempeña el papel de la base en la salificación. Sorprendentemente se ha averiguado que una base polimérica con un cierto número mínimo de unidades de repetición de etilenimina presenta propiedades de aplicación especialmente buenas, como por ejemplo propiedades de dispersión mejoradas. En particular, en comparación con un producto de policondensación del estado de la técnica preparado de manera convencional, que se ha neutralizado por ejemplo con bases convencionales como hidróxidos alcalinotérreos o bases no poliméricas similares, con la misma dosificación ha de alcanzarse una fluidificación más alta. De manera igualmente sorprendente no aparece un efecto de retardo en sistemas de aglutinante basados en sulfato de calcio, en particular yeso, y tampoco en sistemas de aglutinante de cemento, aunque ya se sabe que la polietilenimina como aditivo único a los sistemas de aglutinante basados en sulfato de calcio y aglutinantes hidráulico(latentes) provoca un retardo del fraguado. El efecto sorprendente de la dispersabilidad más elevada (efecto como agente de fluidez) de las composiciones de acuerdo con la invención se atribuirá probablemente a que mediante ellas en la salificación entre producto de policondensación ácido y la polietilenimina de base se forma un polielectrolito con un polianión (a partir del producto de policondensación ácido, en particular el grupo fosfatado actúa como ácido) y un policación (a partir de la base polietilenimina). El polielectrolito presenta probablemente otra conformación de las cadenas laterales de poliéter, que de forma sinérgica junto con la polietilenimina llevan a una dispersabilidad más elevada. En cambio, los productos de policondensación, que se han neutralizado por ejemplo con un hidroxil alcalinotérreo son polianiones simples y presentan, como ya se ha averiguado de forma experimental, un rendimiento de fluidificación no tan bueno.

50 Sorprendentemente no pudo encontrarse un rendimiento de dispersión mejorado con otras bases poliméricas como polivinilamina o polivinilformamida, tampoco cuando la polivinilformamida se hidrolizó con ayuda del producto de policondensación ácido.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse como aditivos, preferentemente agentes de fluidez, para suspensiones acuosas de aglutinantes basados en sulfato de calcio. En este sentido se utilizan dosificaciones con respecto al aglutinante basado en sulfato de calcio de preferentemente 0,005 % en peso a 5,0 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,01 % en peso a 1,0 % en peso y en particular preferentemente de 0,025 % en peso a 0,5 % en peso. La dosificación de las composiciones de acuerdo con la invención se refiere a en este sentido a la masa seca de la composición de acuerdo con la invención con respecto a la suma de los niveles de hidrato del sulfato de calcio en el aglutinante basado en sulfato de calcio.

Por sistemas de aglutinante basados en sulfato de calcio han de entenderse en relación con la presente invención los diferentes niveles de hidrato con o también sin agua de cristalización. La roca de yeso que se da en la naturaleza

es dihidrato de sulfato de calcio-, la forma del sulfato de calcio exenta de agua de cristalización que se da en la naturaleza se denomina anhidrita. Además de la existencia natural el sulfato de calcio se conoce también como producto derivado de determinados procesos técnicos y se denomina entonces como yeso sintético. Un ejemplo para tales procesos técnicos es la desulfurización de gases de combustión (yeso FGD, por las siglas en inglés).
 5 Además, se produce yeso sintético también en la producción de fósforo y de ácido fluorhídrico. Para obtener formas de hemihidratos ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), se calcina yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mediante escisión del agua. Según métodos de calcinación se produce o hemihidrato alfa o hemihidrato beta. El hemihidrato beta se forma en caso de calentamiento rápido en instalaciones abiertas, en donde el agua se escapa casi de repente y deja poros. El hemihidrato alfa se forma cuando se deshidrata yeso en autoclaves cerrados. La forma cristalina es compacta y por
 10 consiguiente la exigencia de agua también para este aglutinante es claramente más reducida que para hemihidrato beta.

El hemihidrato de yeso se rehidrata mediante la adición de agua para formar cristales de dihidrato. Habitualmente la acumulación de agua (hidratación) de yeso se efectúa en el intervalo de pocos minutos a algunas horas lo que, en comparación con la hidratación de cementos, que se extiende durante varias horas/días, representa un espacio de
 15 tiempo de procesamiento notablemente más breve. Sobre todo, esta propiedad permite presentar al yeso como alternativa atractiva para cemento como medio hidráulico en numerosos ámbitos de aplicación, dado que los productos de yeso endurecidos presentan una dureza y resistencia a la presión considerables.

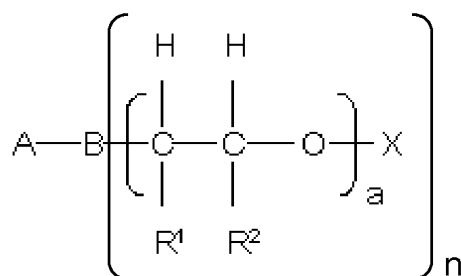
El hemihidrato sulfato de calcio tiene la capacidad de configurar al menos dos formas cristalinas: yeso calcinado α se deshidrata habitualmente en autoclaves cerrados. Para numerosas aplicaciones se selecciona el denominado yeso calcinado β dado que es accesible en cantidades suficientes y en condiciones económicamente favorables. Sin embargo, estas ventajas pueden neutralizarse al necesitarse para su procesamiento, y en particular fluidificación
 20 mayores cantidades de agua.

Sin embargo, el procesamiento de yeso, también de aglutinantes hidráulicos, puede mejorarse en particular mediante la adición de dispersantes, para lo cual en particular son adecuadas las composiciones de acuerdo con la invención debido a sus excelentes propiedades fluidizantes.
 25

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse como aditivos, preferentemente agentes de fluidez, para suspensiones acuosas de aglutinantes hidráulico(latentes). Por aglutinantes hidráulico(latente) se entienden por un lado aglutinantes hidráulicos como cementos (Portland), cementos aluminosos de sulfato de calcio y/o cementos aluminosos de calcio y por otro lado también escoria, preferentemente escoria de alto horno granulada, ceniza volante, silicato en polvo, metacaolín, puzolanas naturales y/o esquisto bituminoso calcinado. Las dosificaciones con respecto al aglutinante hidráulico(latente) o mezcla de aglutinantes preferentemente ascienden a 0,005 % en peso a 5,0 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,01 % en peso a 1,0 % en peso y en particular preferentemente de 0,025 % en peso a 0,5 % en peso. La dosificación de las composiciones de acuerdo con la invención se refiere en este sentido a la masa seca de la composición de acuerdo con la invención con respecto a la suma de los aglutinantes hidráulicos (latentes), en particular preferentemente la dosificación se refiere a la cantidad del cemento.
 30
 35

En una forma de realización preferida las unidades estructurales (I) y (II) se representan mediante las siguientes fórmulas generales

(I)



40 con
 A igual o diferente, así como representado mediante un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C, encontrándose los 5 a 10 átomos de C preferentemente en el sistema cíclico aromático,
 con
 45 B igual o diferente, así como representado mediante N, NH o O

con
 $n = 2$ en caso de que $B = N$ y $n = 1$ en caso de que $B = NH$ o
 con

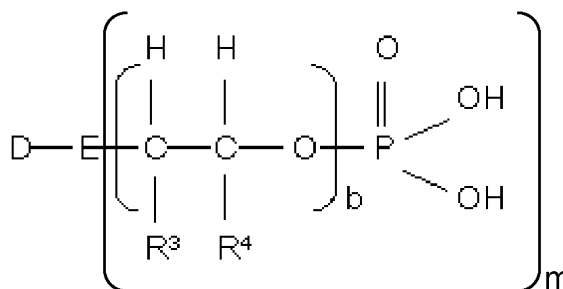
5 R^1 y R^2 independientes entre sí iguales o diferentes, así como representados mediante un resto alquilo C_1 a C_{10} ramificado o no ramificado, resto cicloalquilo C_5 a C_{18} , resto arilo, resto heteroarilo o H

con
 a igual o diferente, así como representado mediante un número entero de 1 a 300, preferentemente 5 a 280, en particular preferentemente 10 a 160,

con X

10 igual o diferente, así como representado mediante un resto alquilo C_1 a C_{10} ramificado o no ramificado, resto cicloalquilo C_5 a C_{18} , resto arilo, resto heteroarilo o H, preferentemente H,

(II)



con
 D es igual o diferente, así como representado mediante un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C, encontrándose los 5 a 10 átomos de C preferentemente en el sistema cíclico aromático,

con

E igual o diferente, así como representado mediante N, NH o O

con

20 $m = 2$ en caso de que $E = N$ y $m = 1$ en caso de que $E = NH$ o O

con

R^3 y R^4 independientes entre sí iguales o diferentes, así como representados mediante un resto alquilo C_1 a C_{10} ramificado o no ramificado, resto cicloalquilo C_5 a C_{18} , resto arilo, resto heteroarilo o H

25 con b igual o diferente, así como representado mediante un número entero de 0 a 300, preferentemente 1 a 300, de manera especialmente preferida 1 a 10, en particular preferentemente 1-5.

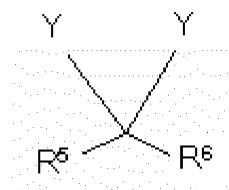
Los grupos A y D en las unidades estructurales (I) y (II) del producto de policondensación se representan por regla general mediante fenilo, 2-hidroxifenil, 3-hidroxifenil, 4-hidroxifenil, 2-metoxifenil, 3-metoxifenil, 4-metoxifenil, naftilo, 2-hidroxinaftil, 4-hidroxinaftil, 2-metoxinaftil, 4-metoxinaftil preferentemente fenilo, pudiendo seleccionarse A y D independientes entre sí y pudiendo estar compuestos también en cada caso de una mezcla de los compuestos mencionados. Los grupos B y E se representan independientes entre sí preferentemente mediante O (oxígeno).

Los restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden seleccionarse independientes entre sí y se representan preferentemente mediante H, metilo, etilo o fenilo, de manera especialmente preferida mediante H o metilo y en particular preferentemente mediante H.

Preferentemente a en la unidad estructural (I) es un número entero de 1 a 300, de manera especialmente preferida 5 a 280, en particular preferentemente 10 a 160 y b en la unidad estructural (II) un número entero de 0 a 300, de manera especialmente preferida 1 a 10 y en particular preferentemente 1 a 5. Los restos respectivos cuya longitud se define mediante a o b, pueden componerse a este respecto de grupos de construcción unitarios, sin embargo, puede también ser conveniente que se trate de una mezcla de diferentes grupos estructurales. Además, los restos de las unidades estructurales (I) o (II) independientes entre sí pueden poseer en cada caso la misma longitud de cadena, en la que a o b se representa en cada caso mediante un número. Sin embargo, por regla general es conveniente que se trate en cada caso de mezclas con diferentes longitudes de cadena, de modo que los restos de las unidades estructurales en el producto de policondensación para a y de manera independiente para b presenten diferentes valores numéricos.

Una forma de realización adicional preferida son composiciones, que están caracterizadas porque el ácido contiene una unidad estructural adicional (III), que se representa mediante la siguiente fórmula

(III)



con

Y independientes entre sí igual o diferente y representado mediante (I), (II), o componentes adicionales del producto de policondensación con

5 R⁵ igual o diferente y representado mediante H, CH₃, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C, encontrándose los 5 a 10 átomos de C preferentemente en el sistema cíclico aromático

con

10 R⁶ igual o diferente y representado mediante H, CH₃, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C, encontrándose los 5 a 10 átomos de C preferentemente en el sistema cíclico aromático.

A este respecto preferentemente R⁵ y R⁶ en la unidad estructural (III) son independientes entre sí iguales o diferentes y se representan mediante H, COOH y/o metilo. Especialmente preferente es H.

15 Se prefieren composiciones que están caracterizadas porque la relación molar de las unidades estructurales [(I) + (II)] : (III) asciende a 1 : 0,8 a 3.

Se prefieren composiciones que están caracterizadas porque la relación molar de las unidades estructurales (I) : (II) asciende a 1 : 10 a 10 : 1, de manera especialmente preferida 1 : 6 a 1 : 1.

20 Preferentemente el producto de policondensación fosfatado de acuerdo con la invención se presenta en solución acuosa, que contiene masa seca disuelta de 2 a 90 % en peso de agua y 98 a 10 %, preferentemente de 40 a 80 % en peso de agua y 60 a 20 % en peso, de manera especialmente preferida 45 a 75 % en peso de agua y 55 a 25 % en peso de masa seca disuelta. La masa seca se compone entonces esencialmente del producto de policondensación fosfatado anhidro, pero pudiendo estar contenidos también ventajosamente componentes adicionales como antiespumantes y otros coadyuvantes.

25 Se prefieren composiciones caracterizadas porque la masa molar de la base polietilenimina asciende a 800 a 30 000 Dalton, preferentemente 1 200 a 26 000 Dalton. En este intervalo de masa molecular de la polietilenimina los efectos con respecto a la capacidad de dispersión mejorada son especialmente pronunciados, tal como se muestra en los ejemplos.

30 Las composiciones de acuerdo con la invención contienen una sal a partir del producto de policondensación ácido y de la base polietilenimina, siendo la masa molar de la polietilenimina mayor de 500 Dalton. Además de la sal mencionada puede presentarse también un excedente de polietilenimina o un excedente de producto de policondensación ácido. Las relaciones molares de ácido y base por lo tanto no están limitadas especialmente. La relación molar preferente del producto de policondensación ácido respecto a la base polietilenimina puede depender también de la composición mineralógica del aglutinante empleado. Se sabe que en particular las arcillas hinchables en agua (como por ejemplo los minerales de arcilla de múltiples capas), que pueden estar presentes en el
35 aglutinante, pueden llevar a un aumento de la demanda de agua de la suspensión de aglutinante y a una pérdida de la eficacia de dispersantes. En particular esto es el caso en dispersantes con cadenas laterales de poliéter. En presencia o en porcentajes más elevados de estas arcillas hinchables en agua ha resultado ser ventajoso utilizar más polietilenimina, dado que esta dispersa entonces las partículas de arcilla y/o mediante el bloqueo de puntos superficiales sobre las partículas de arcilla impide la absorción indeseada del dispersante ("polietilenimina como
40 sustancia sacrificial"). Por ello se alcanza un aumento del rendimiento de fluidificación.

Se prefieren composiciones, en las que la relación molar del producto de policondensación ácido respecto a la base polietilenimina asciende a 1 : 1 a 1000 : 1, asciende a preferentemente de 4 : 1 a 100 : 1, en particular preferentemente de 7 : 1 a 20 : 1.

45 En este sentido la relación molar mencionada anteriormente dependerá en gran medida de la estructura del producto de policondensación ácido, en el caso de un porcentaje elevado de unidades estructurales fosfatadas en el producto de policondensación será necesario utilizar más polietilenimina y a la inversa. Los intervalos preferentes en cuestión están indicados con anterioridad como relación molar y en el caso individual mediante ensayos correspondientes para el experto en la materia es relativamente sencillo de comprobar y dado el caso de optimizar adicionalmente. Un porcentaje elevado de las polietileniminas en las bases hace posible la reducción ventajosa de la cantidad de
50 metales alcalinos en el dispersante. Mediante el dispersante en la mezcla de materiales de construcción en general se introducen también metales alcalinos. De manera ya conocida los metales alcalinos pueden influir negativamente en las propiedades de la mezcla de materiales de construcción en el fraguado mediante la formación de sales alcalinas ligeramente solubles en agua y de este modo por ejemplo en el caso de placas de yeso laminado reducir la adherencia del cartón, en particular en condiciones húmedas, sobre el núcleo de yeso.

Especialmente preferentes son composiciones cuyo intervalo de pH- en la solución diluida acuosa a 20 °C al final de la reacción ácido - base entre producto de policondensación ácido y polietilenimina de acuerdo con la invención asciende a entre 4 y 10, preferentemente, 6 y 9. El policondensado, que mediante polimerización en presencia de catalizadores muy ácidos como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico y/o ácido para-toluensulfónico presenta en general antes de la reacción ácido-base un valor de pH muy ácido de manera correspondiente, habitualmente en el intervalo menor de 1.

Se prefieren composiciones caracterizadas porque además de la base polietilenimina también pueden presentarse bases adicionales, siendo preferentemente el porcentaje de la polietilenimina en las bases mayor de 25 % en peso, de manera especialmente preferida mayor de 50 % en peso. Como bases adicionales son posibles también hidróxidos alcalino(térreos) y/o carbonatos alcalino(térreos). Se prefiere especialmente hidróxido de sodio. Pero pueden utilizarse también bases habituales como por ejemplo aminas. Un uso parcial de bases más baratas como polietilenimina es especialmente ventajoso por motivos económicos. En el caso de que se utilicen menos de 25 % en peso de polietilenimina, la ventaja de la base polietilenimina, por ejemplo, con respecto a la dosificación menor resultará relativamente menor.

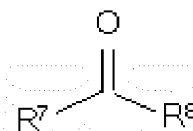
La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de una composición según una de las formas de realización preferentes, en el que en una primera etapa de procedimiento a) una mezcla de reacción que contiene al menos

(Ia) un monómero que presenta una cadena lateral de poliéter y un compuesto aromático o heteroaromático,

(IIa) al menos un monómero fosfatado que presenta un compuesto aromático o heteroaromático y

(IIIa) al menos un compuesto ceto como monómero de la fórmula estructural general

(IIIa)



con

R⁷ igual o diferente y representado mediante H, CH₃, COOH y/o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con de 5 a 10 átomos de C, encontrándose los 5 a 10 átomos de C preferentemente en el sistema cíclico aromático, con R⁸ es igual o diferente y representado mediante H, CH₃, COOH y/o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C, encontrándose los 5 a 10 átomos de C preferentemente en el sistema cíclico aromático, en condiciones de pH ácidas, preferentemente en caso de un valor de pH entre 2 y - 3, se hace reaccionar hasta formar el producto de policondensación ácido y caracterizado porque en una segunda etapa de procedimiento b) el producto de policondensación ácido obtenido de esta manera se mezcla con la base polietilenimina.

Preferentemente el monómero, que presenta un grupo ceto, es un monómero seleccionado del grupo de las cetonas, de manera especialmente preferida un aldehído, en particular preferentemente formaldehído. Ejemplos para compuestos ceto según la fórmula estructural general (IIIa) son formaldehído, acetaldehído, acetona, ácido glioxálico y/o benzaldehído.

Por regla general la policondensación se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido, tratándose a este respecto preferentemente de ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido para-toluensulfónico o sus mezclas.

La policondensación se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura entre 20 y 140°C y una presión entre 1 y 10 bar. En particular ha resultado ser conveniente un intervalo de temperatura entre 80 y 110°C. La duración de reacción puede ascender, según la temperatura, la naturaleza química de los monómeros utilizados y el grado de reticulación que se pretende, entre 0,1 y 24 horas. Cuando se ha alcanzado el grado de reticulación deseado, lo que puede determinarse por ejemplo también a través de la medición de la viscosidad de la mezcla de reacción, la mezcla de reacción se enfría. Sobre los detalles de la etapa de procedimiento b) ya se ha informado en el texto de la descripción anterior.

La invención se refiere a también mezclas de materiales de construcción que contienen las composiciones de acuerdo con la invención y aglutinantes basados en sulfato de calcio y/o aglutinantes hidráulico(latentes). Las relaciones de peso de las composiciones de acuerdo con la invención y de los aglutinantes se corresponden en cada caso a las dosificaciones mencionadas en el texto anterior con respecto al aglutinante (sulfato de calcio o aglutinantes hidráulico(latente) o mezclas de aglutinantes). Preferentemente estos, por lo tanto, ascienden a de 0,005 % en peso a 5,0 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,01 % en peso a 1,0 % en peso y en particular preferentemente de 0,025 % en peso a 0,5 % en peso. La dosificación de las composiciones de acuerdo con la invención se refiere en este sentido a la suma de la(s) masa(s) seca(s) del o de los aglutinantes, en particular preferentemente se refiere a la dosificación a la suma de la(s) masa(s) seca(s) de los aglutinantes basados en sulfato de calcio.

Las mezclas de materiales de construcción correspondientes pueden prepararse mediante integración de las composiciones de acuerdo con la invención, preferentemente de las composiciones de acuerdo con la invención en forma sólida, de manera especialmente preferida en forma de polvo, en el material de construcción. Esto sucede por regla general junto con aglutinantes(s), cargas y aditivos de materiales de construcción como polvos en dispersión, agentes de retención de agua, espesantes, retardantes, aceleradores, agentes humectantes y aditivos habituales adicionales en la industria química de la construcción. Como componentes esenciales de la mezcla de materiales de construcción pueden considerarse en este sentido naturalmente el o los aglutinantes. Los aglutinantes ya se han descrito con anterioridad.

Después de la policondensación de los monómeros y la mezcla con la polietilenimina de acuerdo con la invención la composición obtenida mediante secado puede convertirse en el estado de agregado sólido, o en forma de polvo, preferentemente mediante secado por pulverización. Para la preparación de las mezclas de materiales de construcción se prefiere un procedimiento en el que las composiciones de acuerdo con la invención (después de la policondensación de los monómeros y la mezcla con polietilenimina) se utilizan sin secado previo. De manera especialmente preferible se mezcla entonces una masa fundida con un contenido de agua total inferior a 10 % en peso con un material de soporte (por ejemplo, materiales de soporte inorgánicos como silicatos) o se muele la masa fundida solidificada con el fin de convertir la composición a la forma en polvo. Mediante la molienda eventual las propiedades polvorosas pueden mejorarse adicionalmente, en particular la finura y la no aglomeración de los polvos.

La invención se refiere a también el uso de las composiciones de acuerdo con la invención como aditivos, preferentemente agentes de fluidez, para suspensiones acuosas de aglutinantes basados en sulfato de calcio, en particular para suspensiones acuosas de aglutinantes basados en sulfato de calcio para la preparación de placas de yeso laminado y placas prefabricadas de yeso. Las placas de yeso laminado se fabrican a partir de suspensiones acuosas de aglutinantes basados en sulfato de calcio en instalaciones de producción a alta velocidad. Una producción eficiente de las placas de yeso laminado, así como la mejora de las propiedades de placas de yeso laminado requieren por lo tanto un control específico de las propiedades de las suspensiones de aglutinante. El uso de las composiciones de acuerdo con la invención como aditivos hace posible una mejora de la procesabilidad, así como una reducción del agua de amasado, lo que lleva a una complejidad de secado menor y a resistencias superiores de las placas. Por ello se hace posible una reducción del porcentaje de yeso y con ello una reducción de peso. Las placas de yeso laminado se fabrican normalmente al introducirse la suspensión de sulfato de calcio entre dos capas de cartón y a continuación se conforma, uniéndose entre sí los bordes de las capas de cartón externas. Inmediatamente después de la conformación puede hidratarse la suspensión, se corta las placas en longitudes deseadas y se retira el agua de amasado excedente en una etapa de secado. Según la invención puede utilizarse la composición reivindicada junto con aditivos adicionales como aceleradores, retardadores, agentes desempolvantes, tensioactivos, biocidas, fibras para aumentar la resistencia, medios para impedir la combadura de placas de yeso laminado en el estado endurecido ("*anti-sag agents*"), aglutinantes orgánicos como almidones y espumas, que se emplean normalmente para la introducción de poros de aire con el fin de reducir peso.

La invención se refiere también al uso de las composiciones de acuerdo con la invención como aditivos, preferentemente agentes de fluidez para suspensiones acuosas de aglutinantes hidráulico(latentes).

Ejemplos

Se han empleado las siguientes polietileniminas de diferente peso molecular: Lupasol® HF (25000 Dalton, relación aminas prim./sec./terc. 1/1,1/0,7), Lupasol® G100 (5000 Dalton, relación aminas prim./sec./terc. 1/1/0,7), Lupasol® G20 (1300 Dalton, relación aminas prim./sec./terc. 1/0,9/0,6) y Lupasol® FG (800 Dalton, relación aminas prim./sec./terc. 1/0,9/0,5), todas pueden obtenerse por la empresa BASF SE Alemania.

Ejemplo 1:

La síntesis del condensado se lleva a cabo según el siguiente ejemplo comparativo 1, solo se realiza la neutralización mediante 210 partes de Lupasol® G100 a un valor de pH de 6,5 - 7.

Ejemplo comparativo 1:

Un reactor que puede calentarse, equipado con agitador se llena con 400 partes de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (peso molecular medio 2000 Dalton), 48 partes de ácido metanosulfónico concentrado, 20,5 partes de agua, 87 partes de 2-fosfato de fenoxietanol y 19,6 partes de paraformaldehído. La mezcla de reacción se calienta mediante agitación 4 horas a 115 °C. Después se deja enfriar, se mezcla con 450 partes de agua y se neutraliza con 104 partes de sosa caustica al 50 % a pH 6,5 - 7.

Ejemplo 2:

La síntesis del condensado se lleva a cabo según el siguiente ejemplo comparativo 2a, solo se realiza la neutralización mediante

- 2a) 224 partes de Lupasol® HF a un valor de pH de 6,5 - 7.
2b) 224 partes de Lupasol® G100 a un valor de pH de 6,5 - 7.

- 2c) 224 partes de Lupasol® G20 a un valor de pH de 6,5 - 7.
 2d) 111 partes de Lupasol® FG a un valor de pH de 6,5 - 7.
 2e) 55 partes de Lupasol® FG y 55 partes al 50 % de sosa caustica (1:1 sólido) a un valor de pH de 6,5 - 7.

Ejemplos comparativos 2 a, b, c:

- 5 Ejemplo comparativo 2a: Un reactor que puede calentarse, equipado con agitador se llena con 600 partes de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (peso molecular medio 5000 Dalton), 46 partes de ácido metanosulfónico concentrado, 20 partes de agua, 105 partes de 2-fosfato de fenoxietanol y 19,9 partes de paraformaldehído. La mezcla de reacción se calienta mediante agitación 3,5 horas a 115 °C. Después se deja enfriar, se mezcla con 550 partes de agua y se neutraliza con 111,4 partes de sosa caustica al 50 % a pH 6,5 - 7.
- 10 Ejemplo comparativo 2b: La síntesis del condensado se lleva a cabo según el ejemplo comparativo 2a, solo se realiza la neutralización mediante 79,6 partes de trietilentetramina a un valor de pH de 6,5 - 7.

Ejemplo comparativo 2c: La síntesis del condensado se lleva a cabo según el ejemplo comparativo 2a, solo se realiza la neutralización mediante 91 partes de tetraetilenpentamina (> 95%) a un valor de pH de 6,5 - 7.

Ejemplo 3:

- 15 La síntesis del condensado se lleva a cabo según el siguiente ejemplo comparativo 3, solo se realiza la neutralización mediante 110 partes de Lupasol® FG a un valor de pH de 6,5 - 7.

Ejemplo comparativo 3:

- 20 Un reactor que puede calentarse, equipado con agitador se llena con 580 partes de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (peso molecular medio 5000 Dalton), 33,5 partes de ácido sulfúrico concentrado, 14 partes de agua, 110 partes de oligoetilenglicolmonofenil éter-éster del ácido fosfórico(peso molecular medio 324 Dalton) y 64,1 partes de solución de formaldehído al 30%. La mezcla de reacción se calienta mediante agitación 6 horas a 115 °C. Después se deja enfriar, se mezcla con 650 partes de agua y se neutraliza con 109,4 partes de sosa caustica al 50 % a valor de pH 6,5 - 7.

Ejemplo 4:

- 25 La síntesis del condensado se lleva a cabo según ejemplo comparativo 2a, la neutralización solo se realiza mediante Lupasol® G100
- 30 4a) a un valor de pH de 3.
 4b) a un valor de pH de 5.
 4c) a un valor de pH de 9.
 4d) a un valor de pH de 11.

Pruebas de fluidez con sulfato de calcio-hemihidrato (beta)

- 35 La cantidad necesaria del agente de fluidez líquido (según los ejemplos de síntesis 1 a 3) se pesa en la cacerola de un mezclador Hobart® y se añade la cantidad de agua correspondiente al valor agua-yeso en las tablas 1 a 6. A continuación se añaden 400 g de yeso junto con el acelerador, se pone en remojo 15 segundos y después se mezcla durante 15 segundos a 285 U/min (nivel II). Después de 60 segundos se determina el escurrimiento con un cilindro (altura 10 cm, diámetro: 5 cm). La determinación del tiempo de rigidez se realiza con la prueba del corte de cuchillo.

Los yesos tienen en cada caso la siguiente composición mineralógica:

- 40 Yeso sintético A:
 96,3 % de hemihidrato, 0,9 % de anhidrita, 0,3% de cuarzo, 0,5 % de moscovita, 2 % otras impurezas;
 Yeso sintético B:
 95,6 % de hemihidrato, 2,6 % de anhidrita, 1,0% de cuarzo, 0,3 % de moscovita, 0,5 % otras impurezas;
 Yeso natural C:
 86,6 % de hemihidrato, 0,9 % anhidrita, 1,5 % de calcita, 4,6 % de moscovita, 2,6 % de clorita (un mineral de arcilla de cuatro capas), 3,8 % de otras impurezas.
- 45

Tabla 1: rendimiento de fluidificación y tiempo de rigidez en el yeso sintético A procedente de una instalación de desulfurización de gases de combustión (hemihidrato beta)

| Ejemplo | dosificación [% en peso] | Valor agua-yeso | acelerador [g])* | Escurrimiento [cm] | tiempo de rigidez [min:s] |
|---------|--------------------------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------------------|
| PCE 239 | 0,180 | 0,53 | 0,120 | 20,2 | 2:15 |

(continuación)

| Ejemplo | dosificación [% en peso] | Valor agua-yeso | acelerador [g])* | Escurrimiento [cm] | tiempo de rigidez [min:s] |
|-----------------------|--------------------------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------------------|
| Ejemplo comparativo 1 | 0,190 | 0,53 | 0,105 | 21,0 | 2:05 |
| Ejemplo 1 | 0,150 | 0,53 | 0,105 | 20,3 | 2:15 |
| PCE 239 | 0,080 | 0,63 | 0,100 | 20,2 | 2:10 |
| Ejemplo comparativo 1 | 0,070 | 0,63 | 0,100 | 20,6 | 2:15 |
| Ejemplo 1 | 0,060 | 0,63 | 0,100 | 20,8 | 2:15 |
| Ejemplo comparativo 3 | 0,230 | 0,53 | 0,09 | 17,5 | 2:10 |
| Ejemplo 3 | 0,185 | 0,53 | 0,08 | 20,0 | 2:15 |

* dihidrato CaSO₄ finamente molido de acuerdo con el documento US 3573947

Tabla 2: rendimiento de fluidificación y tiempo de rigidez en el yeso sintético B procedente de una instalación de desulfurización de gases de combustión (hemihidrato beta)

| Ejemplo | Dosificación [% en peso] | Valor agua-yeso | acelerador [g])* | Escurrimiento [cm] | Tiempo de rigidez [min:s] |
|------------------------|--------------------------|-----------------|------------------|--------------------|---------------------------|
| BNS** | 0,200 | 0,74 | 0,590 | 21,0 | 2:20 |
| Ejemplo comparativo 2a | 0,080 | 0,74 | 0,320 | 20,1 | 2:15 |
| Ejemplo 2b | 0,065 | 0,74 | 0,340 | 20,5 | 2:20 |
| Ejemplo comparativo 2a | 0,180 | 0,64 | 0,330 | 20,4 | 2:15 |
| Ejemplo 2b | 0,130 | 0,64 | 0,330 | 21,0 | 2:15 |

* dihidrato finamente molido CaSO₄ de acuerdo con el documento US 3573947
 ** sulfonato de β-naftalina (agentes de fluidez)

5 Tal como se pone de manifiesto por las tablas 1 y 2, la neutralización mediante polietilenimina en caso del mismo escurrimiento hace posible una disminución clara de la cantidad de dosificación de los policondensados. En este sentido la mejora del rendimiento de fluidificación es independiente de la estructura de condensado, tal como muestran los ejemplos 1 y 3. Además se pone de manifiesto que la neutralización con polietilenimina no tiene ninguna repercusión negativa en el tiempo de tiempo de rigidez y por lo tanto en el comportamiento de fraguado del yeso. También puede verse que la mejora mediante la polietilenimina es independiente del valor agua respecto a 10 yeso y de la composición de yeso. En comparación se exponen los agentes de fluidez conocidos por el experto en la materia para aplicaciones de yeso PCE 239, un éter de policarboxilato que puede obtenerse mediante Melflux® PCE 239 L/35% N.D. de la empresa BASF Construction Chemicals GmbH, y BNS, un condensado de sulfonato de naftalina que puede obtenerse como Meleret® 600L de la empresa BASF Construction Chemicals GmbH.

Tabla 3: rendimiento de fluidificación y tiempo de rigidez en el yeso natural C (hemihidrato beta)

| Ejemplo | dosificación [% en peso] | Valor agua-yeso | Acelerador [g])* | Escurrimiento [cm] | tiempo de rigidez [min:s] |
|------------------------|--------------------------|-----------------|------------------|--------------------|---------------------------|
| Ejemplo comparativo 2a | 0,170 | 0,65 | 0,270 | 16,8 | 2:00 |
| Ejemplo 2a | 0,170 | 0,65 | 0,280 | 19,2 | 2:15 |
| Ejemplo 2b | 0,170 | 0,65 | 0,290 | 19,8 | 2:05 |

(continuación)

| Ejemplo | dosificación [% en peso] | Valor agua-yeso | Acelerador [g]* | Escurrimiento [cm] | tiempo de rigidez [min:s] |
|------------|--------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|---------------------------|
| Ejemplo 2c | 0,170 | 0,65 | 0,310 | 21,5 | 2:15 |
| Ejemplo 2d | 0,170 | 0,65 | 0,310 | 20,3 | 2:15 |
| Ejemplo 2e | 0,170 | 0,65 | 0,280 | 20,6 | 2:20 |

* dihidrato finamente molido CaSO₄ de acuerdo con el documento US 3573947

5 De la tabla 3 se deduce que es posible una mejora del rendimiento de fluidificación de los condensados mediante la neutralización con polietileniminas de diferente peso molecular o estructura. La prueba de aplicación del ejemplo 2e muestra además que también una neutralización "mixta" con polietilenimina y bases minerales lleva a una mejora del rendimiento de dispersión de los condensados.

Tabla 4: rendimiento de fluidificación y tiempo de rigidez en el yeso sintético A procedente de una instalación de desulfurización de gases de combustión (hemihidrato beta)

| Ejemplo | dosificación [% en peso] | Valor agua-yeso | acelerador [g]* | Escurrimiento [cm] | tiempo de rigidez [min:s] |
|------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|---------------------------|
| Ejemplo comparativo 2a | 0,160 | 0,53 | 0,125 | 20,4 | 2:10 |
| Ejemplo 2b | 0,140 | 0,53 | 0,100 | 20,8 | 2:20 |
| Ejemplo comparativo 2b | 0,180 | 0,53 | 0,130 | 20,3 | 2:20 |
| Ejemplo comparativo 2c | 0,185 | 0,53 | 0,130 | 20,3 | 2:15 |

* dihidrato finamente molido CaSO₄ de acuerdo con el documento US 3573947

10 Los ejemplos comparativos 2b y 2c en la tabla 4 aclaran que, mediante una neutralización mediante aminas de bajo peso molecular, oligoméricas se obtiene una capacidad de rendimiento como agentes de fluidez claramente peor que mediante la neutralización de acuerdo con la invención mediante polietileniminas con un peso molecular mayor de 500 Dalton. También se necesita algo más de acelerador para obtener un tiempo de rigidez comparable. El
15 contraion del policondensado por lo tanto debería ser una estructura de polímero (o ser un policatión), para provocar un aumento del rendimiento del condensado.

Tabla 5: rendimiento de fluidificación y tiempo de rigidez en el yeso sintético A procedente de una instalación de desulfurización de gases de combustión (hemihidrato beta)

| Ejemplo | dosificación [% en peso] | Valor agua-yeso | acelerador [g])* | Escurrimiento [cm] | tiempo de rigidez [min:s] |
|------------------------|--------------------------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------------------|
| Ejemplo comparativo 2a | 0,185 | 0,57 | 0,060 | 20,4 | 2:20 |
| Ejemplo 4a | 0,210 | 0,57 | 0,080 | 21,0 | 2:05 |
| Ejemplo 4b | 0,185 | 0,57 | 0,070 | 20,4 | 2:10 |
| Ejemplo 2b | 0,170 | 0,57 | 0,075 | 20,8 | 2:20 |
| Ejemplo 4c | 0,160 | 0,57 | 0,080 | 20,2 | 2:15 |
| Ejemplo 4d | 0,250 | 0,57 | 0,110 | 14,7 | 2:25 |

* dihidrato finamente molido CaSO₄ de acuerdo con el documento US 3573947

5 En la tabla 5 se expone el rendimiento de fluidificación de condensados, que se han ajustado con Lupasol® G100 a diferentes valores de pH. Puede deducirse que se consigue una mejora máxima del efecto de dispersión de los condensados en el caso de un valor de pH de neutro a ligeramente alcalino (ejemplos 2b y 4c; pH 6,5 a 7, o 9). Si el valor de pH como en los ejemplos 4a y 4b está ajustado más bajo (pH 3, o 5) o también más alto (pH 11 en el ejemplo 4d), aparece un empeoramiento del rendimiento como condensador.

10 Para los siguientes ensayos el policondensado del ejemplo comparativo 2a después de la neutralización mediante NaOH se mezcló con Lupasol® FG en la relación de sólidos 2 a 3 (ejemplo comparativo 4a) y en la relación de sólidos 5 a 4 (ejemplo comparativo 4b). Los resultados en la tabla 6 ilustran que con la mezcla del policondensado-sal sódica y polietilenimina (ejemplos comparativos 4a y 4b) no se consigue mejora alguna de la fluidificación. Por el contrario, solo se observa un retardo más intenso en comparación con el producto neutralizado exclusivamente con sosa cáustica (ejemplo comparativo 2a).

Tabla 6: rendimiento de fluidificación y tiempo de rigidez en el yeso natural C (hemihidrato beta)

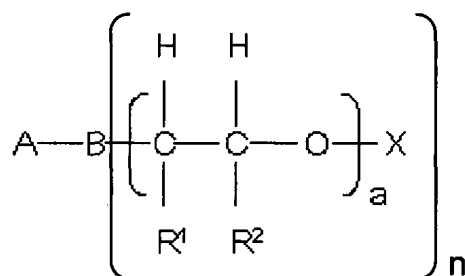
| Ejemplo | dosificación formulación [% en peso] | Valor agua-yeso | acelerador [g])* | Escurrimiento [cm] | tiempo de rigidez [min:s] |
|---|--------------------------------------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------------------|
| Ejemplo comparativo 2a | 0,250 | 0,66 | 0,300 | 20,8 | 2:20 |
| Ejemplo comparativo 4a | 0,250 | 0,66 | 0,400 | 24,0 | 5:00 |
| Ejemplo comparativo 4b | 0,250 | 0,66 | 0,950 | 20,7 | 2:15 |
| * dihidrato finamente molido CaSO ₄ de acuerdo con el documento US 3573947 | | | | | |

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene una sal de un ácido y una base, en la que el ácido está definido como un producto de policondensación que contiene

5 (I) al menos una unidad estructural que presenta un compuesto aromático o heteroaromático y una cadena lateral de poliéter, representándose las unidades estructurales (I) mediante la siguiente fórmula general

(I)



con

10 A igual o diferente, así como representado mediante un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C, encontrándose los 5 a 10 átomos de C preferentemente en el sistema cíclico aromático,

con

B igual o diferente, así como representado mediante N, NH o O

con

15 n = 2 en caso de que B = N y n = 1 en caso de que B = NH o O

con

R¹ y R² independientes entre sí iguales o diferentes, así como representados mediante un resto alquilo C₁ a C₁₀ ramificado o no ramificado, resto cicloalquilo C₅ a C₁₈, resto arilo, resto heteroarilo o H

con

20 a igual o diferente, así como representado mediante un número entero de 1 a 300

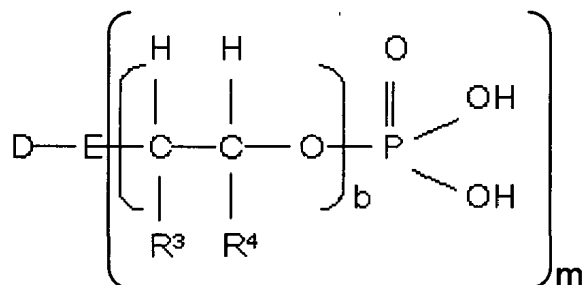
con X

igual o diferente, así como representado mediante un resto alquilo C₁ a C₁₀ ramificado o no ramificado, resto cicloalquilo C₅ a C₁₈, resto arilo, resto heteroarilo o H

y

25 (II) al menos una unidad estructural fosfatada que presenta un compuesto aromático o heteroaromático, representándose la unidad estructural (II) mediante la siguiente fórmula general

(II)



con

30 D igual o diferente, así como representado mediante un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C, encontrándose los 5 a 10 átomos de C preferentemente en el sistema cíclico aromático,

con

E igual o diferente, así como representado mediante N, NH o O

con

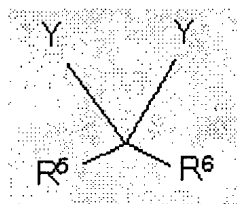
35 m = 2 en caso de que E = N y m = 1 en caso de que E = NH o O

con

R³ y R⁴ independientes entre sí iguales o diferentes, así como representados mediante un resto alquilo C₁ a C₁₀ ramificado o no ramificado, resto cicloalquilo C₅ a C₈, resto arilo, resto heteroarilo o H con b

5 igual o diferente, así como representado mediante un número entero de 0 a 300, conteniendo el ácido una unidad estructural adicional (III), que se representa mediante la siguiente fórmula

(III)



con

Y independiente entre sí igual o diferente y representado mediante (I), (II), o componentes adicionales del producto de policondensación

10 con

R⁵ igual o diferente y representado mediante H, CH₃, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C, encontrándose los 5 a 10 átomos de C preferentemente en el sistema cíclico aromático,

con

15 R⁶ igual o diferente y representado mediante H, CH₃, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C, encontrándose los 5 a 10 átomos de C preferentemente en el sistema cíclico aromático,

ascendiendo la relación molar de las unidades estructurales [(I) + (II)] : (III) a 1 : 0,8 a 3, ascendiendo la relación molar de las unidades estructurales (I) : (II) a 1 : 10 a 10 : 1;

20 y

polietilenimina como base, siendo la masa molar de la polietilenimina mayor de 500 Dalton y ascendiendo la relación de masa del producto de policondensación ácido respecto a la base polietilenimina de 1 : 1 a 1000 : 1.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** R⁵ y R⁶ se representan en unidad estructural (III) independientes entre sí iguales o diferentes mediante H, COOH y/o metilo.

25 3. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** están contenidas del 2 al 90 % en peso de agua y del 98 al 10 % en peso de masa seca disuelta.

4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la masa molar de la base polietilenimina asciende a de 800 a 30 000, preferentemente de 1 200 a 26 000 g/mol

30 5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** además de la base polietilenimina también pueden presentarse bases adicionales, siendo preferente el porcentaje de la polietilenimina en las bases mayor del 25 % en peso, siendo preferente mayor del 50 % en peso.

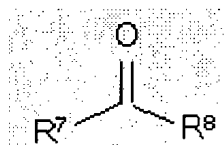
6. Procedimiento para la preparación de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en una primera etapa de procedimiento a) una mezcla de reacción que contiene al menos

35 (Ia) un monómero que presenta una cadena lateral de poliéter y un compuesto aromático o heteroaromático,

(IIa) al menos un monómero fosfatado que presenta un compuesto aromático o heteroaromático y

(IIIa) al menos un compuesto ceto como monómero de la fórmula estructural general

(IIIa)



con

40 R⁷ es igual o diferente y se representado mediante H, CH₃, COOH y/o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C, encontrándose los 5 a 10 átomos de C preferentemente en el sistema cíclico aromático, con R⁸ igual o diferente y representado mediante H, CH₃, COOH y/o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C, encontrándose los 5 a 10 átomos de C preferentemente en el sistema cíclico aromático,

45 en condiciones de pH ácidas, preferentemente en caso de un valor de pH entre 2 y - 3, se hace reaccionar hasta formar el producto de policondensación ácido y **caracterizado porque** en una segunda etapa de procedimiento b) el producto de policondensación ácido obtenido de esta manera se mezcla con la base polietilenimina.

7. Mezclas de materiales de construcción que contienen composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 5 y aglutinantes a base de sulfato de calcio y/o aglutinantes hidráulico(latentes).
8. Uso de las composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 5 como aditivos, preferentemente agentes de fluidez, para suspensiones acuosas de aglutinantes a base de sulfato de calcio.
- 5 9. Uso de las composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 5 como aditivos, preferentemente agentes de fluidez, para suspensiones acuosas de aglutinantes hidráulico(latentes).