



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 276 972**

51 Int. Cl.:
C04B 28/16 (2006.01)
C04B 24/26 (2006.01)
C04B 103/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02791507 .3**
86 Fecha de presentación : **23.07.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1409431**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

54 Título: **Utilización de dispersante para composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro y mezcla de dispersantes para tales composiciones.**

30 Prioridad: **23.07.2001 FR 01 09802**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

73 Titular/es: **Chryso S.A.S.**
19, place de la Résistance
92446 Issy-Les-Moulineaux, FR

72 Inventor/es: **Mosquet, Martin;**
Maitrasse, Philippe y
Dubois, Isabelle

74 Agente: **Gallego Jiménez, José Fernando**

ES 2 276 972 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).

ES 2 276 972 T3

DESCRIPCIÓN

Utilización de dispersante para composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro y mezcla de dispersantes para tales composiciones.

5 La presente invención se refiere a la utilización de un dispersante de tipo policarboxílico seleccionado de entre este tipo de dispersantes para unas composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas que permiten también y a la vez mejorar el mantenimiento de la fluidez en el tiempo y controlar los tiempos de inicio y/o de final de fraguado de dichas composiciones.

10 La invención se refiere asimismo a la utilización de una mezcla de dispersantes del tipo policarboxílico de los cuales uno por lo menos es un dispersante seleccionado de entre este tipo de dispersantes para composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas que permiten también y a la vez mejorar el mantenimiento de la fluidez en el tiempo y controlar los tiempos de inicio y/o de final de fraguado de dichas composiciones.

15 La invención tiene asimismo por objeto unas composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro que presentan unas propiedades hidráulicas que comprenden un dispersante seleccionado de este tipo o una mezcla de dispersantes de los cuales uno por lo menos es el dispersante seleccionado.

20 En el marco de la presente invención, se entiende por composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro unas composiciones en las cuales el sulfato de calcio anhidro que presenta unas propiedades hidráulicas representa por lo menos el 80% del peso del aglomerante hidráulico total.

25 Se tiene conocimiento de que unas composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas se utilizan especialmente para la realización de revestimientos horizontales como pueden ser unas capas de impermeabilización de suelos.

Se supone que la adición de un dispersante de tipo policarboxílico a composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas debe:

- 30
- permitir una reducción del contenido de agua;
 - impedir unos fenómenos incontrolables de segregación y de exudación;
 - 35 - y/o mantener en el tiempo la fluidez de dichas composiciones,

debiendo permitir además todas las prestaciones citadas anteriormente unos tiempos de fraguado (tiempo de inicio de fraguado y de final de fraguado) compatibles con la aplicación perseguida.

40 Entre los dispersantes ampliamente conocidos que permiten un mantenimiento prolongado de la fluidez de composiciones de sulfato de calcio anhidro con un contenido reducido de agua, se pueden citar los productos o bien procedentes de la condensación del formaldehído y de naftalenos sulfonados, o bien procedentes de la condensación de formaldehído y de melaminas sulfonadas.

45 Pero se tiene conocimiento y se reivindica asimismo que unos dispersantes del tipo policarboxílico, constituidos esencialmente por unos polímeros que comprenden una cadena policarboxílica eventualmente salificada a la cual están fijadas unas cadenas de poliéteres por medio de la función éster, se implementan en unas composiciones acuosas de partículas minerales pulverulentas, en particular de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas y/o de sulfato de calcio hemihidrato para ejercer en ellas no solamente su interesante propiedad dispersante, sino asimismo y simultáneamente una u otra de las propiedades evocadas anteriormente, como puede ser por ejemplo la mejora de la fluidez de las composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro hemihidrato, el control perfecto de la formación de espuma en el transcurso de la preparación y de la implementación de dichas composiciones, el mantenimiento en el tiempo de las características reológicas, u otras.

55 Pero también se tiene conocimiento de que los dispersantes del tipo policarboxílico, a partir del momento en que se utilizan en unas composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro o hemihidrato pueden provocar unas variaciones más o menos importantes y aleatorias de los tiempos de fraguado del sulfato de calcio, cuales variaciones resultan particularmente molestas cuando se manifiestan con unos retrasos del inicio de fraguado y unos desfases en el tiempo a menudo considerables de los finales de fraguado, de tal modo que el tiempo de fraguado se vuelve a su vez aleatorio y puede ser alargado de una manera perjudicial.

60 Éste es, en efecto, el fenómeno que puede producirse cuando unas composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro que contienen un dispersante de tipo policarboxílico intervienen en la realización de revestimientos horizontales como pueden ser unas capas de impermeabilización de suelos, o también cuando unas composiciones acuosas de sulfato hemihidrato que contienen asimismo un dispersante de tipo policarboxílico alimentan unas cadenas de fabricación de placas de yeso calcinado o de ladrillos de yeso calcinado.

ES 2 276 972 T3

En el caso, por ejemplo, de la realización de capas de impermeabilización de suelos a partir de unas composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas que contienen un dispersante del tipo policarboxílico, el inicio de fraguado y el final de fraguado de la composición acuosa de sulfato de calcio anhidro implementada deben ser necesariamente precisos y poco variables, en el transcurso de una operación de realización y en particular de unas operaciones sucesivas en un mismo sitio de tratamiento, ya que la ocupación prolongada de una superficie industrial, más allá de un tiempo razonable y aceptado de inmovilización resulta tanto indispensable como irrealista.

Es más, otro efecto perjudicial ampliamente conocido del estado del arte se manifiesta en las composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas y destinadas a la realización de unas capas de impermeabilización de suelos, cuando estas composiciones contienen un dispersante conocido, e incluso un dispersante del tipo policarboxílico, siendo este dispersante la causa de una pérdida importante en el tiempo de la fluidez de las composiciones implementadas, en el mismo tiempo en que se manifiesta también la variación aleatoria de los tiempos de inicio y de final de fraguado de dichas composiciones tal como se ha evocado anteriormente.

Por esta razón, los procedimientos para la fabricación en continuo a escala industrial de composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro destinadas a la realización de unas capas de impermeabilización de suelos requieren una regularidad de los tiempos de inicio y final de fraguado y un mantenimiento en el tiempo de la fluidez, cualquiera que sea el dispersante utilizado, en particular cuando el dispersante es del tipo policarboxílico, de tal modo que los procedimientos industriales de fabricación en continuo de composiciones para capas de impermeabilización de suelos estén protegidos contra las variaciones aleatorias de los tiempos de fraguado y tengan la garantía del mantenimiento de la fluidez de dichas composiciones implementadas, cuales variaciones pueden ser atribuidas a la estructura química del agente de dispersión de tipo policarboxílico y/o a las variaciones eventuales de la cantidad de este agente en las composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro implementadas.

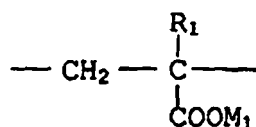
Numerosas publicaciones dan fe de la importancia de los trabajos de investigación llevados a cabo sobre los dispersantes de tipo policarboxílico, pero asimismo de los llevados a cabo sobre otras características conjuntas de estos dispersantes que acompañan simultáneamente la primera y esencial característica de dispersión.

En un primer documento (EP 0725044), se describe una composición acuosa destinada a la realización de capas de impermeabilización de suelos con una primera especificidad autonivelante y una segunda especificidad de disponer de una gran fluidez durante un tiempo largo, que le permite ser transportada desde un lugar de producción hasta un lugar de trabajo.

Esta composición acuosa comprende, además de unos agregados, cemento, sulfato de calcio anhidro, un dispersante de tipo policarboxílico y otros agentes que aportan unas propiedades de espesamiento, de antiespuma, de acelerador de fraguado, de inhibidor de contracción.

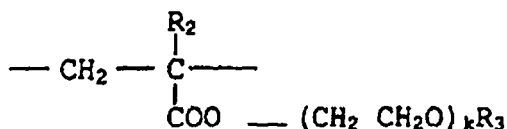
El agente de dispersión implementado es un copolímero de tipo policarboxílico que resulta de la copolimerización de dos monómeros,

- siendo el primero de tipo:



que es un ácido monocarboxílico insaturado

- siendo el segundo de tipo:



que es un éster del ácido (met)acrílico con unos agrupamientos de óxido de etileno.

El agente de dispersión presente en la composición acuosa interviene simultáneamente por su función de dispersante pero también por una función fluidizante importante para dicha composición. Sin embargo, un acelerador de fraguado está presente en la composición para compensar la variación aleatoria ampliamente conocida de los tiempos de inicio y de final de fraguado provocada por este dispersante.

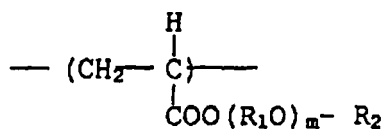
ES 2 276 972 T3

En otro documento (GB 2 319 522A), una composición acuosa de yeso calcinado artificial, que tiene un pH de 5 a 10, según su descripción, lleva incorporado en su calidad de agente de dispersión y plastificante un copolímero obtenido mediante polimerización radicalar de un monómero (a) de monoéster de polialquilenglicol que contiene de 2 a 300 moléculas de oxialkilenos en C₂-C₃ con por lo menos un monómero (b) elegido de entre los ácidos monocarboxílicos insaturados, los ácidos dicarboxílicos insaturados y los ácidos alilsulfónicos. Según esta patente, una masa de yeso calcinado artificial con un pH ajustado entre 5 y 10 y que lleva incorporado el agente simultáneamente de dispersión y plastificante citado anteriormente presenta a la vez una buena dispersión de las partículas de yeso calcinado y una excelente fluidez de la composición.

En otro documento (US 6,264,739), se describe un agente de dispersión implementado en una composición acuosa de sulfato de calcio hemihidrato que, simultáneamente, revela un excelente efecto de estabilización de la espuma formada en el transcurso de la preparación de la composición. Este agente del tipo policarboxílico a la vez de dispersión de las partículas de yeso calcinado y estabilizante, de la espuma formada, se obtiene mediante copolimerización radicalar de un monómero a) de monoéster de polialquilenglicol a razón de 300 moléculas a lo sumo de oxialquileno en C₂ y/o C₃, con por lo menos un monómero b) elegido de entre los ácidos monocarboxílicos insaturados, los ácidos policarboxílicos insaturados y los ácidos alquilsulfónicos. Como se precisa en este documento, una composición acuosa de sulfato de calcio hemihidrato que lleva incorporado este copolímero de tipo policarboxílico, manifiesta simultáneamente una buena dispersión de las partículas de sulfato de calcio hemihidrato pero asimismo una buena estabilización del efecto de espuma que aparece en el transcurso de la preparación de dicha composición.

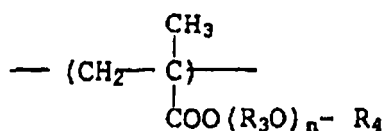
En otro documento (EP0931799) se describe una composición acuosa de cemento que comprende un cemento o aglomerante hidráulico, como puede ser el cemento Portland, un cemento aluminoso, unas mezclas de cementos y eventualmente unos materiales hidráulicos como el yeso y un aditivo que es un copolímero del tipo policarboxílico que resulta de la copolimerización de monómeros de:

Tipo 1:



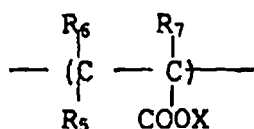
que es un éster del ácido acrílico con unos agrupamientos de óxido de etileno y/o de óxido de propileno.

Tipo 2:



que es un éster del ácido metacrílico con unos agrupamientos de óxido de etileno y/o de óxido de propileno.

Tipo 3:



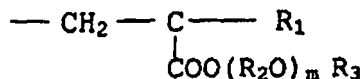
que es un ácido mono o policarboxílico insaturado.

La presencia de este aditivo de tipo policarboxílico, tal como está reivindicado, en las composiciones acuosas de cemento, mortero, u hormigón, se impone por el hecho de que, simultáneamente, desempeña su papel de dispersante, e interviene en esta misma composición acuosa como agente de conservación de la fluidez tanto a alta temperatura como a baja temperatura conservando con dicha composición una excelente capacidad de esparcimiento.

ES 2 276 972 T3

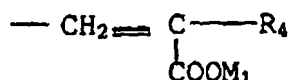
En otro documento (EP0753488) se describe y se reivindica un dispersante para unas composiciones de cemento. Este agente de dispersión es un copolímero policarboxílico obtenido mediante la copolimerización:

- de un monómero a) de tipo:



que es un éster de un ácido alcoxipolialquilenglicol mono(met)acrílico

- con un monómero b) de tipo:



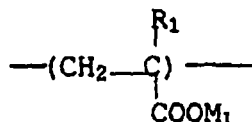
que es un ácido (met)acrílico

La utilización de este dispersante de tipo policarboxílico en las composiciones de cemento se justifica por el hecho de que no solamente interviene con su especificidad ampliamente conocida de dispersante para las partículas de cemento, sino también, y simultáneamente con esta primera y principal especificidad, interviene en estas composiciones de cemento como un agente que aporta otras características fundamentales, en particular las de ser un agente que aumenta y mantiene la colabilidad de las composiciones de cemento a pesar de una reducción drástica de la cantidad de agua presente en la composición, que regula la cantidad de aire que entra en la composición y finalmente que permite obtener un hormigón de alta resistencia mecánica.

Y por último, en otro documento, (EP1052232) se describe y se reivindica asimismo un dispersante del tipo policarboxílico para unas composiciones de cemento que pueden contener eventualmente yeso.

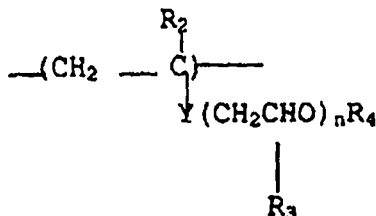
Este dispersante del tipo policarboxílico, que se presenta en forma pulverulenta, es un copolímero que resulta de la copolimerización:

- de un monómero de tipo



que es un ácido (met)acrílico

- con otro monómero de tipo:



que es un compuesto de estructura acrílica o metacrílica que comprende una cadena de polialquileno.

Se utiliza este dispersante de tipo policarboxílico para aportar a la composición de cemento, simultáneamente, dos características esenciales que son la dispersión de partículas de cemento y una excelente fluidez de la composición, a pesar de una reducción de la cantidad de agua presente.

Así, la observación del estado de la técnica:

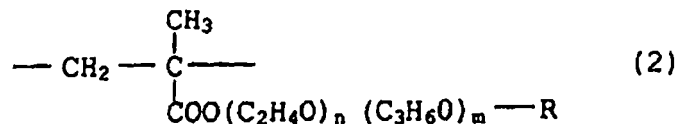
- a pesar de las sustanciales mejoras propuestas y aportadas por los dispersantes policarboxílicos a las composiciones acuosas de sulfato de calcio hemihidrato o a unas composiciones acuosas de cemento que pueden

contener sulfato de calcio anhidro, cuales mejoras asocian a la vez la característica esencial de dispersión y otra característica asociada como puede ser por ejemplo la mejora o el mantenimiento de la fluidez de dichas composiciones a pesar de una reducción importante de la cantidad de agua o también el control perfecto del efecto espuma en el transcurso de la preparación de las composiciones u otras características como pueden ser las evocadas anteriormente;

- no sugiere ni trata este inconveniente mayor que es la aparición de una variabilidad aleatoria de los tiempos de inicio y de final de fraguado, y de la pérdida rápida de la fluidez de las composiciones acuosas que contienen en su totalidad o parcialmente sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas, siendo estos inconvenientes aportados a dichas composiciones por los dispersantes del tipo policarboxílico, en el momento de su implementación durante la realización de unas capas de impermeabilización de suelos.

La solicitante ha encontrado ahora un dispersante de tipo policarboxílico seleccionado de entre este tipo de dispersantes para composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas, que permite simultáneamente a su acción dispersante mejorar el mantenimiento de la fluidez en el tiempo y controlar los tiempos de inicio y/o de final de fraguado de las composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con respecto a la utilización de unos dispersantes de tipo polimelamina sulfonada.

Más precisamente, la invención tiene por objeto la utilización de un dispersante policarboxílico seleccionado de entre este tipo de dispersantes para unas composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas, que permite simultáneamente a su acción dispersante mejorar el mantenimiento de la fluidez en el tiempo y controlar los tiempos de inicio y/o de final de fraguado, comprendiendo este dispersante seleccionado por lo menos el 75% en número de una serie lineal aleatoria de unidades estructurales (1) y (2) representadas por las fórmulas siguientes:



en las cuales X representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-terroso o un amonio, pudiendo dichas unidades estructurales (1) ser idénticas o diferentes; n es un número entero que varía de 1 a 250, m es un número entero que varía de 0 a 100 con $m < n$, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de manera aleatoria entre los grupos de óxido de etileno, R representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo dichas unidades estructurales (2) ser idénticas o diferentes; estando la proporción que resulta de la división del número de unidades estructurales (2) por el número total de las unidades estructurales (1) y (2) comprendida entre un 5% y un 60%.

Por mejora del mantenimiento en el tiempo de la fluidez de unas composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas, asociada a un control de los tiempos de inicio de fraguado y/o de final de fraguado de dichas composiciones, se entiende que los dispersantes implementados en dichas composiciones permiten conservar un esparcimiento aproximadamente comprendido entre 200 y 290 mm durante alrededor de tres horas y no acarrear ni una variación significativa de los tiempos de inicio y de final de fraguado, que se pueda manifestar con un aumento sensible de estos tiempos, ni una variación significativa del tiempo de fraguado que es la diferencia entre unos tiempos de final de fraguado y de inicio de fraguado. Estas variaciones significativas se manifiestan por lo general con un retraso suficientemente marcado de los tiempos de inicio y de final de fraguado, cual retraso perturbaría los métodos habituales de ajuste de inicio y de final de fraguado practicados en particular en los procedimientos de realización de revestimientos como pueden ser por ejemplo unas capas de impermeabilización de suelos.

El dispersante de tipo carboxílico seleccionado utilizado en una composición acuosa de sulfato de calcio anhidro según la invención puede llevar incorporado a lo sumo el 25% del número de unidades estructurales distintas de las unidades estructurales (1) y (2). A título de ejemplos de unidades de este tipo, se pueden citar unas unidades formadas a partir de unos monómeros insaturados que comprenden unos agrupamientos sulfonados o unos agrupamientos de ésteres de alquilo. A título de unidades de este tipo, se evitarán no obstante las procedentes de monómeros conocidos en el arte para engendrar un retraso suficientemente marcado de los tiempos de fraguado, como por ejemplo unos monómeros fosfonados o fosfatados.

De conformidad con una variante preferente de la invención, el dispersante de tipo policarboxílico seleccionado de entre este tipo de dispersantes utilizado en las composiciones según la invención, comprende por lo menos el 90% del

ES 2 276 972 T3

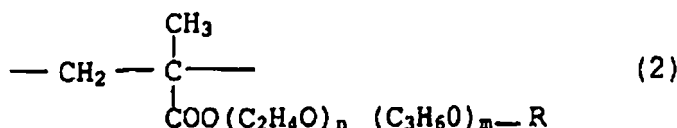
número de unidades estructurales (1) y (2), de manera más preferente el 100% del número de unidades estructurales (1) y (2) al no tener en cuenta las unidades de terminación de cadena ligadas a los métodos para iniciar la polimerización y controlar la longitud de cadena.

5 Preferentemente también, el dispersante seleccionado de la invención tiene una estructura química que presenta una o varias de las características siguientes:

- m es igual a cero y n es un número entero que varía de 5 a 160;
- 10 - aún mejor, m es igual a cero y n es un número entero que varía de 7 a 120;
- R representa un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono;
- aún mejor, R es un radical metilo, etilo, propilo o butilo.

15 Preferentemente, el dispersante seleccionado utilizado en el marco de la invención es tal que la proporción que resulta de la división del número de unidades estructurales (2), que corresponden a unos ésteres de las unidades estructurales (1), por el número total de las unidades estructurales (1) y (2) está comprendida entre un 5% y un 50%.

20 Asimismo, la invención tiene por objeto unas composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas que comprenden un dispersante que permite simultáneamente a su acción dispersante mejorar el mantenimiento de la fluidez en el tiempo y controlar los tiempos de inicio y/o de final de fraguado de las composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro, comprendiendo dicho dispersante seleccionado de entre los dispersantes de tipo policarboxílico por lo menos el 75% del número de una serie lineal aleatoria de unidades estructurales (1) y (2) representadas por las fórmulas siguientes:



30 en las cuales X representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-terroso o un amonio, pudiendo dichas unidades estructurales (1) ser idénticas o diferentes; n es un número entero que varía de 1 a 250, m es un número entero que varía de 0 a 100 con $m < n$, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de manera aleatoria entre los grupos de óxido de etileno, R representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo dichas unidades estructurales (2) ser idénticas o diferentes; estando la proporción que resulta de la división del número de unidades estructurales (2) por el número total de las unidades estructurales (1) y (2) comprendida entre un 5% y un 60%.

Se han alcanzado los mejores rendimientos de las composiciones de este tipo con los dispersantes preferentes seleccionados de entre los dispersantes de tipo policarboxílico presentados anteriormente.

55 Se han obtenido especialmente unos buenos resultados con unos dispersantes según la invención que comprenden el 100% del número de unidades estructurales (1) y (2) en las cuales m es igual a cero, n varía de 7 a 120 y para los cuales la proporción que resulta de la división del número de unidades estructurales (2) por el número total de las unidades estructurales (1) y (2) está comprendida entre un 5% y un 50%, de manera más preferente comprendida entre un 15% y un 40%.

60 El dispersante seleccionado formado por las unidades estructurales (1) y (2) evocado más arriba para composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas puede ser utilizado solo o en combinación con otro dispersante seleccionado dentro de la familia de los dispersantes que comprenden las unidades estructurales (1) y (2). En efecto, se puede realizar dicha dispersión mediante la utilización de por lo menos un dispersante seleccionado tal como está definido anteriormente en el marco de la invención. Así, la dispersión de sulfato de calcio anhidro 65 con propiedades hidráulicas en las composiciones acuosas según la invención puede ser garantizada mediante una mezcla de dispersantes como pueden ser los seleccionados anteriormente en el marco de la invención.

ES 2 276 972 T3

El dispersante formado por las unidades estructurales (1) y (2) seleccionado en el marco de la invención puede ser utilizado asimismo en combinación con otro dispersante elegido, por ejemplo, de entre los procedentes de la condensación de naftaleno sulfonado con formaldehído o los procedentes de la condensación de melamina con formaldehído y un compuesto sulfonado.

5

Por otro lado, la dispersión de sulfato de calcio anhidro en las composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas puede ser asegurada asimismo mediante una mezcla de dispersantes tal como se presenta a continuación.

10 En efecto, la invención tiene asimismo por objeto la utilización de una mezcla de dispersantes para composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro que permite simultáneamente a su acción dispersante mejorar el mantenimiento de la fluidez en el tiempo y controlar los tiempos de inicio y/o de final de fraguado, comprendiendo dicha mezcla, expresada sobre la base del 100% del peso de los dispersantes en extracto seco:

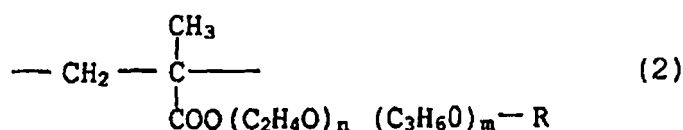
- 15 - de un 50 a un 90% del peso expresado en seco de un dispersante seleccionado de entre los dispersantes de tipo policarboxílico que comprenden por lo menos el 75% del número de una serie lineal aleatoria de unidades estructurales (1) y (2), y
- 20 - de un 10 a un 50% del peso expresado en seco de otro dispersante de tipo policarboxílico que comprende por lo menos el 75% del número de una serie lineal aleatoria de unidades estructurales (3) y (4),

estando las unidades estructurales (1), (2), (3) y (4) representadas por las fórmulas siguientes:

25



30



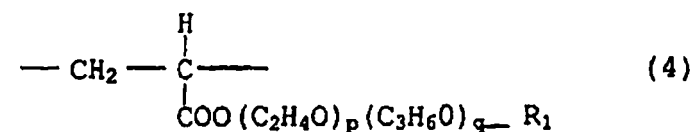
35

40



45

50



55

en las cuales X y X₁, idénticas o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-terroso o un amonio, pudiendo dichas unidades estructurales (1) ser idénticas o diferentes y pudiendo dichas unidades estructurales (3) ser idénticas o diferentes; n y p, de valores idénticos o diferentes, son números enteros que varían de 1 a 250, m y q, de valores idénticos o diferentes, son números enteros que varían de 0 a 100 con m < n y q < p, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de manera aleatoria entre los grupos de óxido de etileno; R y R₁, idénticas o diferentes, representan un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo dichas unidades estructurales (2) ser idénticas o diferentes y pudiendo dichas unidades estructurales (4) ser idénticas o diferentes.

60

65 El dispersante seleccionado formado por las unidades estructurales (1) y (2) utilizado en la mezcla de dispersantes para composición acuosa de sulfato de calcio anhidro según la invención puede llevar incorporado a lo sumo el 25% del número de unidades estructurales distintas de las unidades estructurales (1) y (2). A título de ejemplos de unidades de este tipo, se pueden citar unas unidades formadas a partir de unos monómeros insaturados que comprenden unos agrupamientos sulfonados o unos agrupamientos de ésteres de alquilo, o unas unidades estructurales del tipo (3) y/o (4).

ES 2 276 972 T3

Del mismo modo, el dispersante distinto formado por las unidades estructurales (3) y (4) utilizado en la mezcla de dispersantes para composición acuosa de sulfato de calcio anhidro según la invención puede llevar incorporado a lo sumo el 25% del número de unidades estructurales distintas de las unidades estructurales (3) y (4). A título de ejemplos de unidades de este tipo, se pueden citar unas unidades formadas a partir de unos monómeros insaturados que comprenden unos agrupamientos sulfonados o unos agrupamientos de ésteres de alquilo, o unas unidades estructurales del tipo (1) y/o (2).

De conformidad con una variante preferente de la invención, el dispersante seleccionado formado por las unidades estructurales (1) y (2) utilizado en la mezcla de dispersantes para las composiciones según la invención comprende el 100% del número de unidades estructurales (1), (2), y/o el dispersante formado por las unidades estructurales (3) y (4), utilizado en la mezcla de dispersantes para las composiciones según la invención, comprende el 100% del número de unidades estructurales (3) y (4), al no tener en cuenta las unidades de terminación de cadena ligadas a los métodos para iniciar la polimerización y controlar la longitud de cadena.

Preferentemente también, la mezcla de dispersantes de la invención comprende unas unidades estructurales (1), (2), (3) y (4) cuyas estructuras químicas presentan una o varias de las características siguientes:

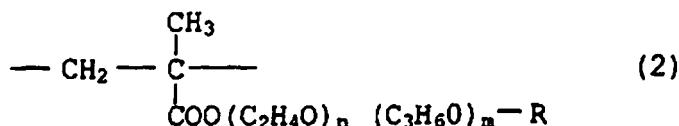
- m y q son iguales a cero, y n y p son números enteros que varían de 5 a 160;
- aún mejor, m y q son iguales a cero, y n y p son números enteros que varían de 7 a 120;
- R y R₁, idénticas o diferentes, representan un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono;
- aún mejor, R y R₁, idénticas o diferentes, son un radical metilo, etilo, propilo o butilo.

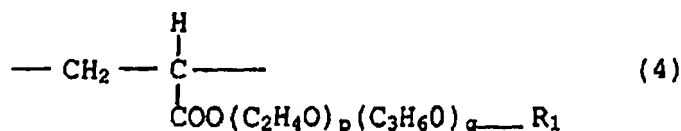
Preferentemente, la mezcla de dispersantes utilizada en el marco de la invención es tal que la proporción que resulta de la división del número de unidades estructurales (2) y (4), que corresponden respectivamente a unos ésteres de las unidades estructurales (1) y (3), por el número total de las unidades estructurales (1), (2), (3) y (4) está comprendida entre un 5% y un 60%.

La invención tiene asimismo por objeto unas composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas que comprenden una mezcla de dispersantes que permiten simultáneamente a su acción dispersante mejorar el mantenimiento de la fluidez en el tiempo y controlar los tiempos de inicio y/o de final de fraguado de unas composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro, comprendiendo dicha mezcla, expresada sobre la base del 100% del peso de los dispersantes en extracto seco:

- de un 50 a un 90% del peso expresado en seco de un dispersante seleccionado de entre los dispersantes de tipo policarboxílico que comprenden por lo menos el 75% del número de una serie lineal aleatoria de unidades estructurales (1) y (2), y
- de un 10 a un 50% del peso expresado en seco de otro dispersante de tipo policarboxílico que comprende por lo menos el 75% del número de una serie lineal aleatoria de unidades estructurales (3) y (4),

estando las unidades estructurales (1), (2), (3) y (4) representadas por las fórmulas siguientes:





5

en las cuales X y X₁ idénticas o diferentes representan un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-terroso o un amonio, pudiendo las unidades estructurales (1) ser idénticas o diferentes y pudiendo las unidades estructurales (3) ser idénticas o diferentes; n y p, de valores idénticos o diferentes, son números enteros que varían de 1 a 250, m y q, de valores idénticos o diferentes, son números enteros que varían de 0 a 100 con m < n y q < p, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de manera aleatoria entre los grupos de óxido de etileno; R y R₁, idénticas o diferentes, representan un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo las unidades estructurales (2) ser idénticas o diferentes y pudiendo las unidades estructurales (4) ser idénticas o diferentes.

10

15

Unas composiciones de este tipo que, en efecto, llevan incorporada una de las mezclas de dispersantes según la invención presentan también y simultáneamente a su acción dispersante unas prestaciones excelentes en términos de mantenimiento en el tiempo de la fluidez asociado a unos tiempos de inicio y/o de final de fraguado controlados.

20

Además, se pueden introducir en las composiciones según la invención diversos otros aditivos conocidos por el entendido en el arte para las composiciones de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas. A título de ejemplo, se pueden citar unos agentes desgasificantes, como pueden ser los agentes antiespuma, utilizados con el objetivo de controlar el nivel de aire arrastrado en el momento de la realización de la composición acuosa de sulfato de calcio anhidro. En ciertos casos, el agente desgasificante puede estar ventajosamente formulado con el agente de dispersión según unos métodos conocidos por el entendido en el arte.

25

La invención tiene también por objeto una mezcla de dispersantes para composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro, estando esta mezcla caracterizada porque dicha mezcla de dispersantes, expresada sobre la base del 100% del peso de los dispersantes en extracto seco, comprende:

30

- de un 50 a un 90% del peso expresado en seco de un dispersante seleccionado de entre los dispersantes de tipo policarboxílico que comprenden por lo menos el 75% del número de una serie lineal aleatoria de unidades estructurales (1) y (2), y
- de un 10 a un 50% del peso expresado en seco de otro dispersante de tipo policarboxílico que comprende por lo menos el 75% del número de una serie lineal aleatoria de unidades estructurales (3) y (4),

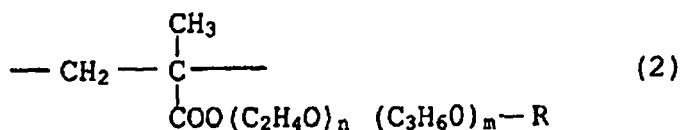
35

estando las unidades estructurales (1), (2), (3) y (4) representadas por las fórmulas siguientes:

40



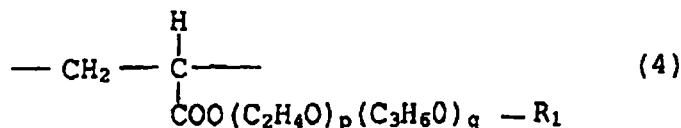
45



50



55



60

65

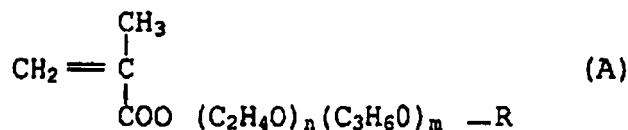
ES 2 276 972 T3

en las cuales X y X₁, idénticas o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-terroso o un amonio, pudiendo las unidades estructurales (1) ser idénticas o diferentes y pudiendo las unidades estructurales (3) ser idénticas o diferentes; n y p, de valores idénticos o diferentes, son números enteros que varían de 1 a 250, m y q, de valores idénticos o diferentes, son números enteros que varían de 0 a 100 con m < n y q < p, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de manera aleatoria entre los grupos de óxido de etileno; R y R₁, idénticas o diferentes, representan un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo las unidades estructurales (2) ser idénticas o diferentes y pudiendo las unidades estructurales (4) ser idénticas o diferentes.

Ventajosamente, la cantidad de dispersante o de mezcla de dispersantes según la invención añadida a la composición acuosa de sulfato de calcio anhidro está comprendida entre el 0,01% y el 0,5% del peso en seco en proporción al peso de sulfato de calcio anhidro.

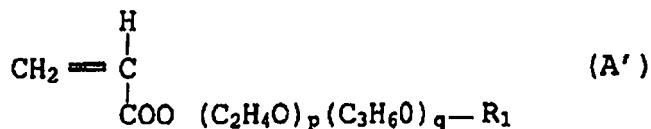
Se pueden contemplar diversos procedimientos de fabricación del dispersante utilizado en el marco de la invención.

Según un primer modo de fabricación, se puede obtener el dispersante seleccionado formado por las unidades estructurales (1) y (2) según la invención mediante copolimerización de un monómero (a), representado por la fórmula (A) siguiente, con por lo menos un monómero (b), seleccionado entre los compuestos representados por la fórmula (B) siguiente:



en las cuales X representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-terroso o un amonio; n es un número entero que varía de 1 a 250, m es un número entero que varía de 0 a 100 con m < n, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de manera aleatoria entre los grupos de óxido de etileno; R representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

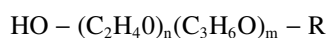
Del mismo modo, según un primer modo de fabricación, se puede obtener el dispersante distinto formado por las unidades estructurales (3) y (4) según la invención mediante copolimerización de un monómero (a'), representado por la fórmula (A') siguiente, con por lo menos un monómero (b'), seleccionado entre los compuestos representados por la fórmula (B') siguiente:



en las cuales X₁ representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-terroso o un amonio; p es un número entero que varía de 1 a 250, q es un número entero que varía de 0 a 100 con q < p, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de manera aleatoria entre los grupos de óxido de etileno; R₁ representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

ES 2 276 972 T3

Según un segundo modo de fabricación, se puede obtener el dispersante seleccionado formado por las unidades estructurales (1) y (2) según la invención mediante esterificación parcial, catalizada con la ayuda de una base, mediante reacción de un ácido polimetacrílico con un poliéter que contiene un grupo hidroxilo libre que puede reaccionar con una función carboxílica de dicho ácido polimetacrílico, de fórmula general:



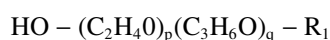
en la cual n es un número entero que varía de 1 a 250, m es un número entero que varía de 0 a 100 con $m < n$, estando los grupos de óxido de etileno y de óxido de propileno distribuidos o no de una manera aleatoria, y R representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

En el marco del segundo modo de fabricación del dispersante seleccionado según la invención, el poliéter o alquileter de polialquilenglicol, de fórmula general $\text{HO} - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m - \text{R}$ es preferentemente tal que:

- R representa un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, aún mejor, R es un radical metilo, etilo, propilo o butilo;
- m es igual a 0 y n es un número entero que varía de 5 a 160, preferentemente n es un número entero que varía de 7 a 120.

En el marco del segundo modo de fabricación del dispersante seleccionado, el ácido polimetacrílico se obtiene mediante polimerización de una mezcla de monómeros que comprende por lo menos el 75% en mol de ácido metacrílico y a lo sumo el 25% en mol de un comonomero de ácido metacrílico, preferentemente también mediante polimerización del 100% de ácido metacrílico sin tener en cuenta los extremos.

Del mismo modo, según un segundo modo de fabricación, se puede obtener el dispersante distinto formado por las unidades estructurales (3) y (4) mediante esterificación parcial, catalizada con la ayuda de una base, mediante reacción de un ácido poliacrílico con un poliéter que contiene un grupo hidroxilo libre que puede reaccionar con una función carboxílica de dicho ácido poliacrílico, de fórmula general:



en la cual p es un número entero que varía de 1 a 250, q es un número entero que varía de 0 a 100 con $q < p$, estando los grupos de óxido de etileno y de óxido de propileno distribuidos o no de una manera aleatoria, y R_1 representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

En el marco del segundo modo de fabricación del dispersante distinto formado por las unidades estructurales (3) y (4), el poliéter o alquileter de polialquilenglicol, de fórmula general $\text{HO} - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_p(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_q - \text{R}_1$ es preferentemente tal que:

- R_1 representa un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, aún mejor, R_1 es un radical metilo, etilo, propilo o butilo;
- q es igual a 0 y p es un número entero que varía de 5 a 160, preferentemente p es un número entero que varía de 7 a 120.

En el marco del segundo modo de fabricación del dispersante distinto, el ácido poliacrílico se obtiene mediante polimerización de una mezcla de monómeros que comprende por lo menos el 75% en mol de ácido acrílico y a lo sumo el 25% en mol de un comonomero de ácido acrílico, preferentemente también mediante polimerización del 100% de ácido acrílico sin tener en cuenta los extremos.

Para la preparación del dispersante según el segundo modo de fabricación del dispersante para composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro, se podrá consultar la descripción detallada del procedimiento facilitado en la patente francesa No. 2 776 285.

Así, se puede obtener el dispersante según la invención mediante diversos procedimientos de fabricación muy conocidos.

Se pueden aprovechar las propiedades del dispersante o de mezclas de dispersantes seleccionados en el marco de la invención para la realización de unas composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas para revestimientos horizontales como pueden ser, por ejemplo, las capas de impermeabilización de suelos.

Los ejemplos no limitativos citados a continuación ilustran la presente invención.

Preparación de los dispersantes

Primer modo de preparación

- 5 Según un primer modo de preparación, el dispersante de la invención se prepara mediante copolimerización:
- o bien de ácido acrílico, comercializado por la sociedad SIGMA-ALDRICH.
 - o bien de ácido metacrílico, comercializado por la sociedad SIGMA-ALDRICH.
 - 10 - con un acrilato o un metacrilato de metilo polietilenglicol, de masa molar de peso medio variable, comercializado por la sociedad SIGMA-ALDRICH.

Segundo modo de preparación

- 15 Según un segundo modo de preparación mediante esterificación parcial, catalizada con la ayuda de una base, el dispersante de la invención se obtiene haciendo reaccionar:
- 20 - o bien un ácido poliacrílico, de masa molar de peso medio medida a 4000 g/mol (dalton), diluido al 50% en el agua, y comercializado por la sociedad BASF bajo el nombre comercial Sokalan CP 10S;
 - o bien un ácido polimetacrílico, de masa molar de peso medio medida a 4000 g/mol (daltones) mediante cromatografía de exclusión estérica, diluido al 30% en el agua y obtenido mediante polimerización del ácido metacrílico en presencia de ácido tioglicólico catalizada con agua oxigenada;
 - 25 - con un poliéter que contiene un grupo hidroxilo libre que puede reaccionar con una función carboxílica de dicho ácido carboxílico, de masa molar de peso medio variable, comercializado por la sociedad SIGMA-ALDRICH.

30 Para la preparación de los dispersantes según este segundo modo de preparación, nos podremos referir a la descripción detallada del procedimiento facilitado en la patente francesa No. 2776285.

En los ejemplos siguientes, el segundo modo de preparación del dispersante será evocado con el término abreviado “esterificación”.

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

ES 2 276 972 T3

Características de los dispersantes probados en los ejemplos

Las características de estos dispersantes están presentadas en la tabla siguiente:

Referencia del dispersante	Modo de preparación	Naturaleza del poliácido	Número medio de átomos agrupados de óxido de etileno por cadena de poliéter	Porcentaje ⁽²⁾ de funciones éster en el dispersante
PMS ⁽¹⁾	condensación	-	-	-
A	esterificación	ácido poliacrílico	45	20
B	esterificación	ácido poliacrílico	25	40
C	esterificación	ácido polimetacrílico	45	20
D	esterificación	ácido polimetacrílico	25	40
E	esterificación	ácido polimetacrílico	25	20
F	esterificación	ácido polimetacrílico	25	30

⁽¹⁾ el dispersante PMS es una polimelamina sulfonada, obtenido mediante reacción de condensación de una melamina sulfonada con formol, y conocido bajo el nombre comercial CHRYSO FLUID GT.

⁽²⁾ el porcentaje de función éster en el dispersante es igual a la proporción que resulta de la división del número de funciones éster por la suma expresada sobre la base de 100 del número de funciones éster y del número de función ácido carboxílico, eventualmente salificada.

Este porcentaje corresponde según el caso a la proporción que resulta de la división del número de unidades estructurales (2) por el número total de las unidades estructurales (1) y (2), expresado en la presente solicitud, o a la proporción que resulta de la división del número de unidades estructurales (4) por el número total de las unidades estructurales (3) y (4).

Las condiciones de evaluación de los diversos dispersantes (de referencias PMS, de A a F) que permiten simultáneamente a su acción dispersante mejorar el mantenimiento de la fluidez en el tiempo y el control de los tiempos de inicio y/o de final de fraguado de las composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro se especifican a continuación:

A/ Condiciones de las pruebas de evaluación de los dispersantes utilizados en una composición acuosa de sulfato de calcio anhidro

El sulfato de calcio anhidro utilizado, obtenido mediante deshidratación del yeso es comercializado por la sociedad LA CHAPE LIQUIDE (Francia).

ES 2 276 972 T3

Se utilizan los dispersantes en solución acuosa que contiene de un 20% a un 30% de materia activa y se evalúan a través de unas mediciones de mantenimiento de fluidez y de tiempo de inicio y de final de fraguado en un mortero preparado según el modo de preparación siguiente.

5 A1. Se describe a continuación el modo de preparación de un mortero de sulfato de calcio anhidro

En primer lugar, se prepara un mortero que comprende:

- 10 - 700 kg/m³ de sulfato de calcio anhidro (kg/m³)
- 1200 kg/m³ de arena normalizada CEN (kg/m³)
- 300 kg/m³ de agua (kg/m³)
- 15 - y X% del peso del dispersante seco en proporción a la cantidad de sulfato de calcio anhidro.

Se realiza la preparación del mortero descrito más arriba de conformidad con las condiciones establecidas en la norma NF EN 196-1 y NF P 18-303.

20 A2. Determinación del esparcimiento

Inmediatamente después del amasado, se llena cuidadosamente hasta el borde, en menos de 25 segundos, un molde troncocónico previamente centrado encima de una placa de vidrio, con el mortero preparado.

25 Nótese que el molde troncocónico, previamente dispuesto encima de la placa de vidrio, presenta las características siguientes:

- altura del molde: 70 mm +/- 0,1 mm
- 30 - diámetro superior del molde: 55 mm +/- 0,1 mm
- diámetro inferior del molde: 90 mm +/- 0,1 mm

35 Después de 25 segundos, se retira lentamente el molde y se mide, en milímetro, con la ayuda de una regla graduada, el valor de esparcimiento realizando el promedio de dos diámetros perpendiculares representativos.

Se evalúa el esparcimiento midiendo el diámetro del disco de mortero formado encima de la placa de vidrio, siguiendo dos direcciones perpendiculares, en función del tiempo (en minutos).

40 A3. Determinación del tiempo de fraguado del mortero

Se determina el tiempo de fraguado mediante la observación de la penetración de una aguja normalizada en el mortero hasta un valor especificado.

45 Modo de proceder

Se utiliza un aparato ACMEL automático compuesto de un conjunto de moldes de unas dimensiones definidas y de una aguja formada por una varilla cilíndrica de metal pulido, acabada en su parte inferior por una sección recta de 1 mm².

50 Nótese que la masa total de las partes móviles, constituidas por la varilla y la aguja, es de 1 kg +/- 1 g.

En un primer tiempo, se llena el molde del aparato con el mortero preparado de conformidad con el modo de preparación citado anteriormente. Y luego, se centra la aguja del aparato ACMEL encima de dicho molde.

55 Las condiciones atmosféricas de los ensayos deben ser de 23°C +/- 2°C para la temperatura y de un 65% +/- un 5% de humedad relativa.

60 En cuanto está centrado el molde lleno (con una superficie perfectamente plana) debajo de la aguja del aparato, se baja la aguja hasta entrar en contacto con la pasta. Se marca un tiempo de parada para anular todo efecto de velocidad inicial, y luego se suelta la aguja.

El tiempo de inicio de fraguado es el tiempo al cabo del cual la distancia entre la aguja y el punto de referencia superior es de 4 +/- 1 mm.

65 El tiempo de final de fraguado es el tiempo al cabo del cual la distancia entre la aguja y el punto de referencia superior está estabilizado.

ES 2 276 972 T3

La incertidumbre en cuanto a la determinación de los tiempos de inicio y de final de fraguado en las condiciones citadas anteriormente es del orden de 15 minutos.

Se define el tiempo de fraguado como la diferencia que existe entre el tiempo de inicio de fraguado y el tiempo de final de fraguado.

Los diferentes ensayos están representados a continuación.

1ª Serie de ejemplos que muestran la influencia de la naturaleza del "poliácido" del dispersante

Los resultados obtenidos están reagrupados en la tabla siguiente:

Referencia del dispersante	% del peso de extracto seco de dispersante	Esparcimiento (mm) en función del tiempo					Inicio de fraguado (horas)	Final de fraguado (horas)	Tiempo de fraguado (horas)
		0 mn	30 mn	60 mn	120 mn	180 mn			
PMS	0,12	250	240	225	220	215	14:15	18:15	04:15
A	0,034	285	252	240	-	-	20:00	-	-
C	0,030	280	265	262	262	250	10:50	16:10	05:20

La abreviación PMS significa polimelamina sulfonada, se trata del dispersante comercializado bajo el nombre comercial CHRYSO FLUID GT.

PMS: Estado de la técnica

A: Estado de la técnica

C: Invención

Los resultados observados ponen de manifiesto un mejor mantenimiento de la fluidez en el tiempo para el mortero que lleva incorporado el dispersante C seleccionado según la invención con respecto al de los morteros que llevan incorporados los otros dispersantes (dispersante A y dispersante del tipo PMS que pertenecen al estado de la técnica). Se comprueba asimismo que el tiempo de inicio de fraguado del mortero realizado con el dispersante A es mucho más largo que el tiempo de fraguado de los morteros realizados a partir de los otros dispersantes.

Por consiguiente, se comprueba un mantenimiento de la fluidez en el tiempo asociado a un control de los tiempos de inicio y de final de fraguado del mortero que lleva incorporado el dispersante C seleccionado, formado a partir de ácido polimetacrílico en el segundo modo de preparación, con respecto a los morteros que llevan incorporado o bien un dispersante A obtenido a partir de ácido poliacrílico en el segundo modo de preparación, o bien un dispersante del tipo polimelamina sulfonada.

Con una dosificación del peso de extracto seco de dispersante mucho más baja que la del dispersante del tipo polimelamina sulfonada, se comprueba una mejora del mantenimiento de la fluidez en el tiempo del mortero que lleva incorporado el dispersante C sin observar un aumento de los tiempos de fraguado como se puede observar en el caso del mortero que lleva incorporado el dispersante A.

2ª Serie de ejemplos con dispersantes de unas longitudes de cadena de poliéter diferentes

La dosificación de los dispersantes en porcentaje de extracto seco es igual a un 0,030% para el dispersante C y es igual a un 0,034% para el dispersante E.

ES 2 276 972 T3

Los resultados están reagrupados en la tabla siguiente:

Referencia del dispersante	(n) número medio de átomos agrupados de óxido de etileno	Esparcimiento (mm) en función del tiempo					Inicio de fraguado (horas)	Final de fraguado (horas)	Tiempo de fraguado (horas)
		0 mn	30 mn	60 mn	120 mn	180 mn			
C invención	45	280	265	262	262	250	10:50	16:10	05:20
E invención	25	279	268	266	264	261	13:05	18:05	05:00

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto unos tiempos de fraguado para los morteros que llevan incorporados los dispersantes seleccionados C y E según la invención que están controlados y de un mismo orden de magnitud (alrededor de 5 horas).

Los resultados obtenidos muestran que el aumento del número medio de átomos agrupados de óxido de etileno de la cadena de poliéter de los dispersantes probados tiene poca influencia sobre el mantenimiento de la fluidez en el tiempo y sobre el tiempo de fraguado de los morteros de sulfato de calcio anhidro.

3ª Serie de ejemplos que muestran la influencia de la naturaleza del "poliácido" del dispersante

La dosificación de los dispersantes en porcentaje de extracto seco es igual a un 0,12% para el dispersante B con un porcentaje alto de funciones éster (40%) y es respectivamente igual a un 0,034% para el dispersante E e igual a un 0,040% para el dispersante F.

Los resultados están reagrupados en la tabla siguiente:

Referencia del dispersante	Porcentaje de funciones éster en el dispersante	Esparcimiento (mm) en función del tiempo					Inicio de fraguado (horas)	Final de fraguado (horas)	Tiempo de fraguado (horas)
		0 mn	30 mn	60 mn	120 mn	180 mn			
B	40	275	290	290	280	270	30:00	-	-
E	20	279	268	266	264	261	13:05	18:05	05:00
F	30	280	270	265	260	260	14:30	19:15	04:45

B: Estado de la técnica

E: Invención

F: Invención

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto unos tiempos de fraguado controlados y de un mismo orden de magnitud (alrededor de 5 horas) para los morteros realizados a partir de los dispersantes E o F seleccionados según la invención.

ES 2 276 972 T3

El aumento del porcentaje de funciones éster en el dispersante no tiene un efecto significativo sobre el mantenimiento de la fluidez en el tiempo del mortero.

Se comprueba una influencia de los dispersantes seleccionados formados a partir de ácido polimetacrílico sobre los tiempos de fraguado de morteros con respecto a los dispersantes obtenidos a partir de ácido poliacrílico. La utilización de los dispersantes E y F en el mortero permiten obtener unos tiempos de fraguado limitados.

Por consiguiente, los resultados ponen de manifiesto un comportamiento positivo de los dispersantes seleccionados formados a partir de ácido polimetacrílico (es decir un buen mantenimiento de la fluidez en el tiempo asociado a unos tiempos de inicio y/o de final de fraguado controlados) con respecto al dispersante formado a partir de ácido poliacrílico.

4ª Serie de ejemplos con unas mezclas de diferentes dispersantes

La mezcla 1 consiste en una mezcla de dos dispersantes seleccionados C y D. Dicha mezcla 1, expresada sobre la base del 100% del peso de los dispersantes en extracto seco, que comprende el 80% del peso expresado en seco de dispersante C y el 20% del peso expresado en seco de dispersante D.

La mezcla 2 consiste en una mezcla de dos dispersantes C y B, seleccionándose el dispersante C según la invención. Dicha mezcla 2, expresada sobre la base del 100% del peso de los dispersantes en extracto seco, que comprende el 75% del peso expresado en seco de dispersante C y el 25% del peso expresado en seco de dispersante B.

Los resultados se detallan en la tabla siguiente:

Referencia del dispersante	% del peso de extracto seco de dispersante	Esparcimiento (mm) en función del tiempo					Inicio de fraguado (horas)	Final de fraguado (horas)	Tiempo de fraguado (horas)
		0 mn	30 mn	60 mn	120 mn	180 mn			
PMS	0,12	250	240	225	220	215	14:15	18:15	04:15
B	0,12	275	290	290	280	270	30:00	-	-
C	0,030	280	265	262	262	250	10:50	16:10	05:20
D	0,12	220	-	-	-	-	14:45	20:00	05:15
Mezcla 1 (C+D)	0,034	266	256	256	256	256	13:30	15:15	01:45
Mezcla 2 (C+B)	0,032	264	250	251	245	245	13:25	16:30	03:05

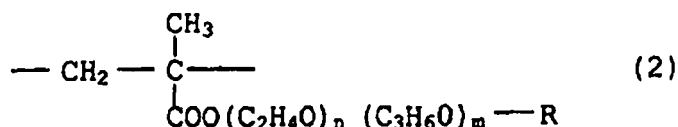
Los resultados obtenidos ponen de manifiesto un mejor mantenimiento de la fluidez en el tiempo de los morteros que llevan incorporadas las mezclas 1 y 2 de dispersantes, asociado a unos mejores tiempos de fraguado controlados con respecto a un mortero que lleva incorporado un dispersante con una base de polimelamina sulfonada.

Por otro lado, se comprueba que en ciertas condiciones puede resultar que unos morteros que llevan incorporada una mezcla de dispersantes (mezcla 1 o mezcla 2) tienen más prestaciones para un buen mantenimiento de la fluidez en el tiempo asociado a unos tiempos de fraguado controlados que unos morteros que llevan incorporado un solo dispersante como, por ejemplo, el dispersante B o D.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto un comportamiento positivo (esto es un buen mantenimiento de la fluidez en el tiempo asociado a un control del tiempo de fraguado) de los morteros de composiciones de sulfato de calcio anhidro que llevan incorporada una mezcla de dispersantes como pueden ser los definidos en el marco de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un dispersante del tipo policarboxílico seleccionado de entre este tipo de dispersantes para unas composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro con propiedades hidráulicas, en las cuales dicho sulfato de calcio representa por lo menos el 80% en peso del aglomerante hidráulico total, permitiendo dicho dispersante simultáneamente a su acción dispersante mejorar el mantenimiento de la fluidez en el tiempo y controlar los tiempos de inicio y/o de final de fraguado, comprendiendo este dispersante seleccionado por lo menos el 75% en número de una serie lineal aleatoria de unidades estructurales (1) y (2) representadas por las fórmulas siguientes:



en las cuales X representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-terroso o un amonio, pudiendo dichas unidades estructurales (1) ser idénticas o diferentes; n es un número entero que varía de 1 a 250, m es un número entero que varía de 0 a 100 con $m < n$, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de manera aleatoria entre los grupos de óxido de etileno, R representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo dichas unidades estructurales (2) ser idénticas o diferentes; estando la proporción que resulta de la división del número de unidades estructurales (2) por el número total de las unidades estructurales (1) y (2) comprendida entre un 5% y un 60%.

2. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el dispersante seleccionado comprende el 100% del número de unidades estructurales (1) y (2), al no tener en cuenta las unidades de terminación de cadena.

3. Utilización según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque m es igual a cero y n varía de 5 a 160.

4. Utilización según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque R es un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, de manera preferente R es un radical metilo, etilo, propilo o butilo.

5. Utilización según la reivindicación 2, **caracterizada** porque m es igual a cero, n varía de 7 a 120, la proporción que resulta de la división del número de unidades estructurales (2), que corresponden a unos ésteres de las unidades estructurales (1), por el número total de las unidades estructurales (1) y (2) está comprendida entre un 15% y un 40%.

6. Utilización según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque el dispersante seleccionado está constituido por una mezcla de agentes de dispersión seleccionados definidos en una de las reivindicaciones de 1 a 5.

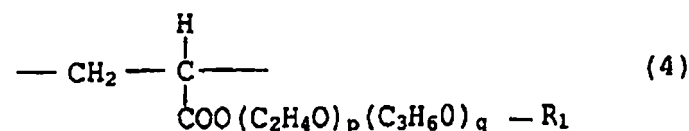
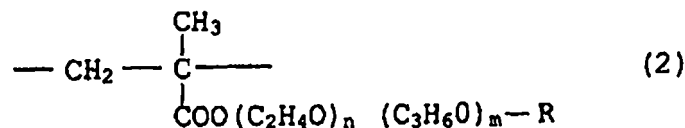
7. Utilización de una mezcla de dispersantes para composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro que representa por lo menos el 80% en peso del aglomerante hidráulico total, cual mezcla de dispersantes permite simultáneamente a su acción dispersante mejorar el mantenimiento de la fluidez en el tiempo y controlar los tiempos de inicio y/o de final de fraguado, comprendiendo dicha mezcla, expresada sobre la base del 100% del peso de los dispersantes en extracto seco:

- de un 50 a un 90% del peso expresado en seco de un dispersante seleccionado entre los dispersantes policarboxílicos que comprenden por lo menos el 75% del número de una serie lineal aleatoria de unidades estructurales (1) y (2), y

- de un 10 a un 50% del peso expresado en seco de otro dispersante policarboxílico que comprende por lo menos el 75% del número de una serie lineal aleatoria de unidades estructurales (3) y (4),

estando las unidades estructurales (1), (2), (3) y (4) representadas por las fórmulas siguientes:





en las cuales X e X₁, idénticas o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-terroso o un amonio, pudiendo las unidades estructurales (1) ser idénticas o diferentes y pudiendo las unidades estructurales (3) ser idénticas o diferentes; n y p, de valores idénticos o diferentes, son números enteros que varían de 1 a 250, m y q, de valores idénticos o diferentes, son números enteros que varían de 0 a 100 con m < n y q < p, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de manera aleatoria entre los grupos de óxido de etileno; R y R₁, idénticas o diferentes, representan un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo las unidades estructurales (2) ser idénticas o diferentes y pudiendo las unidades estructurales (4) ser idénticas o diferentes.

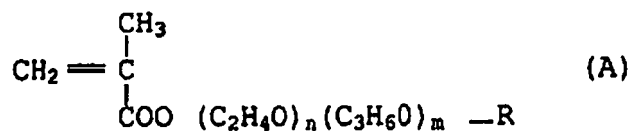
8. Utilización según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque la cantidad de dispersante añadida a la composición acuosa de sulfato de calcio anhidro está comprendida entre el 0,01% y el 0,5% del peso en seco en proporción al peso de sulfato de calcio anhidro.

9. Utilización según la reivindicación 7, **caracterizada** porque la cantidad de la mezcla de dispersantes añadida a la composición acuosa de sulfato de calcio anhidro está comprendida entre el 0,01% y el 0,5% del peso en seco en proporción al peso de sulfato de calcio anhidro.

10. Utilización según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque la proporción que resulta de la división del número de unidades estructurales (2), que corresponden a ésteres de las unidades estructurales (1), por el número total de las unidades estructurales (1) y (2) está comprendida entre un 5% y un 50%.

11. Utilización según la reivindicación 7, **caracterizada** porque R y R₁, idénticas o diferentes, son unos grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, de manera preferente R y R₁, idénticas o diferentes, son un radical metilo, etilo, propilo o butilo.

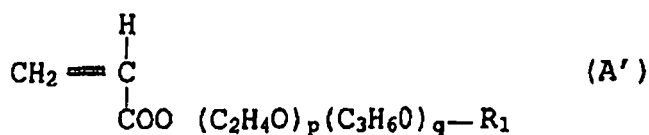
12. Utilización según las reivindicaciones 1 ó 7, **caracterizada** porque se obtiene el dispersante seleccionado formado por las unidades estructurales (1) y (2) mediante copolimerización de un monómero (a), representado por la fórmula (A) siguiente, con por lo menos un monómero (b), seleccionado de entre los compuestos representados por la fórmula (B) siguiente:



en las cuales X representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-terroso o un amonio; n es un número entero que varía de 1 a 250, m es un número entero que varía de 0 a 100 con m < n, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de manera aleatoria entre los grupos de óxido de etileno; R representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

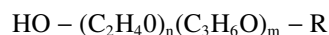
ES 2 276 972 T3

13. Utilización según la reivindicación 7, **caracterizada** porque se obtiene el dispersante formado por las unidades estructurales (3) y (4) mediante copolimerización de un monómero (a'), representado por la fórmula (A') siguiente, con por lo menos un monómero (b'), seleccionado entre los compuestos representados por la fórmula (B') siguiente:



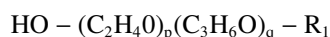
en las cuales X_1 representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-terroso o un amonio; p es un número entero que varía de 1 a 250, q es un número entero que varía de 0 a 100 con $q < p$, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de manera aleatoria entre los grupos de óxido de etileno; R_1 representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

14. Utilización según las reivindicaciones 1 ó 7, **caracterizada** porque se obtiene el dispersante seleccionado formado por las unidades estructurales (1) y (2) mediante reacción de esterificación parcial de un ácido polimetacrílico con un poliéter que contiene un grupo hidroxilo libre que puede reaccionar con una función carboxílica de dicho ácido polimetacrílico, de fórmula general



en la cual n es un número entero que varía de 1 a 250, m es un número entero que varía de 0 a 100 con $m < n$, estando los grupos de óxido de etileno y de óxido de propileno distribuidos de una manera aleatoria, y R representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

15. Utilización según la reivindicación 7, **caracterizada** porque se obtiene el dispersante seleccionado formado por las unidades estructurales (3) y (4) mediante reacción de esterificación parcial de un ácido poliacrílico con un poliéter que contiene un grupo hidroxilo libre que puede reaccionar con una función carboxílica de dicho ácido polimetacrílico, de fórmula general



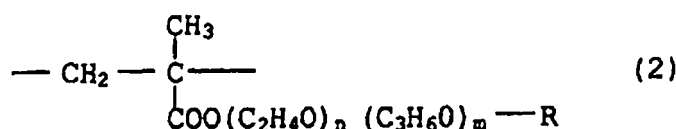
en la cual p es un número entero que varía de 1 a 250, q es un número entero que varía de 0 a 100 con $q < p$, estando los grupos de óxido de etileno y de óxido de propileno distribuidos de una manera aleatoria, y R_1 representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono.

16. Utilización según la reivindicación 14, **caracterizada** porque se obtiene el ácido polimetacrílico mediante polimerización de una mezcla de monómeros que comprenden por lo menos el 75% en mol de ácido metacrílico y a lo sumo el 25% en mol de un comonómero del ácido metacrílico.

17. Utilización según la reivindicación 14, **caracterizada** porque se obtiene el ácido polimetacrílico mediante polimerización de ácido metacrílico.

18. Composición acuosa de sulfato de calcio anhidro que comprende además un dispersante del tipo policarboxílico **caracterizada** porque el dispersante seleccionado es un dispersante que permite mejorar el mantenimiento de la fluidez en el tiempo y controlar los tiempos de inicio y/o de final de fraguado de unas composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro en las cuales dicho sulfato de calcio representa por lo menos el 80% en peso del aglomerante hidráulico total, comprendiendo dicho dispersante el 75% en número de una serie lineal aleatoria de unidades estructurales (1) y (2) representadas por las fórmulas siguientes:





5

10

en las cuales X representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-terroso o un amonio, pudiendo dichas unidades estructurales (1) ser idénticas o diferentes; n es un número entero que varía de 1 a 250, m es un número entero que varía de 0 a 100 con $m < n$, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de manera aleatoria entre los grupos de óxido de etileno, R representa un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo dichas unidades estructurales (2) ser idénticas o diferentes; estando la proporción que resulta de la división del número de unidades estructurales (2) por el número total de las unidades estructurales (1) y (2) comprendida entre un 5% y un 60%.

15

19. Composición acuosa de sulfato de calcio anhidro que comprende además una mezcla de dispersantes del tipo policarboxílico **caracterizada** porque la mezcla de dispersantes es una mezcla de dispersantes que permite mejorar el mantenimiento de la fluidez en el tiempo y controlar los tiempos de inicio y/o de final de fraguado de composiciones acuosas de sulfato de calcio anhidro, en las cuales dicho sulfato de calcio representa por lo menos el 80% en peso del aglomerante hidráulico total, comprendiendo dicha mezcla, expresada sobre la base del 100% en peso de los dispersantes en extracto seco:

20

- de un 50 a un 90% en peso expresado en seco de un dispersante seleccionado que comprende por lo menos el 75% en número de una serie lineal aleatoria de unidades estructurales (1) y (2), y
- de un 10 a un 50% en peso expresado en seco de otro dispersante que comprende por lo menos el 75% en número de una serie lineal aleatoria de unidades estructurales (3) y (4),

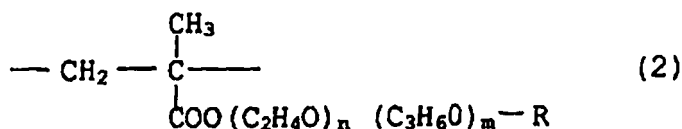
25

estando las unidades estructurales (1), (2), (3) y (4) representadas por las fórmulas siguientes:

30



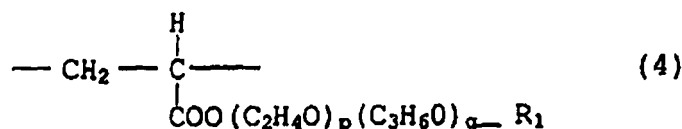
35



40



45



55

60

en las cuales X y X₁ idénticas o diferentes representan un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-terroso o un amonio, pudiendo las unidades estructurales (1) ser idénticas o diferentes y pudiendo las unidades estructurales (3) ser idénticas o diferentes; n y p, de valores idénticos o diferentes, son números enteros que varían de 1 a 250, m y q, de valores idénticos o diferentes, son números enteros que varían de 0 a 100 con $m < n$ y $q < p$, pudiendo los grupos de óxido de propileno estar distribuidos o no de manera aleatoria entre los grupos de óxido de etileno; R y R₁, idénticas o diferentes, representan un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo las unidades estructurales (2) ser idénticas o diferentes y pudiendo las unidades estructurales (4) ser idénticas o diferentes.

65