(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 813 874**

(51) Int. CI.:

C08G 65/331 (2006.01)
C04B 24/30 (2006.01)
C08G 8/08 (2006.01)
C08G 65/335 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2014 PCT/EP2014/077935**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091461**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2014 E 14812521 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 3083758**

(54) Título: **Aditivo para la mejora reológica de aglutinantes inorgánicos**

(30) Prioridad:

20.12.2013 EP 13199011

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2021

(73) Titular/es:

CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH (100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Str. 32
83308 Trostberg, DE

(72) Inventor/es:

KRAUS, ALEXANDER;
DENGLER, JOACHIM;
GÄDT, TORBEN;
MORO, SANDRO;
BOKERN, JUERGEN;
BENDALE, ANIL;
MOINS, NICOLAS y
ZEMINIAN, NICOLETTA

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aditivo para la mejora reológica de aglutinantes inorgánicos

La presente invención se refiere a un policondensado que contiene (I) al menos una unidad estructural, que es un grupo aromático que porta una cadena lateral de poliéter que comprende unidades de alquilenglicol, con la condición de que el número de unidades de etilenglicol en la cadena lateral sea de 9 a 41 y que el contenido de unidades de etilenglicol sea superior al 80 % en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral del poliéter, (II) al menos una unidad estructural, que es una fracción aromática que porta al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal, con la condición de que la relación molar de (I) a (II) sea de 0.3 a 4, (III) al menos una unidad de metileno (-CH_2-), que está unida a dos unidades estructurales aromáticas Y, donde las unidades estructurales aromáticas Y, independientemente una de otra, son idénticas o diferentes y están representadas por la unidad estructural (I), unidad estructural (II) u opcionalmente (IV) unidades estructurales aromáticas del policondensado, que son diferentes de la unidad estructural (I) y la unidad estructural (II) y donde el grado de policondensación del policondensado que contiene las unidades (I), (II), (III) y opcionalmente (IV) está en el rango de 10 a 75. La invención también se refiere al uso de dichos policondensados para la dispersión de materiales aglutinantes inorgánicos y mezclas de materiales de construcción que comprenden el policondensado y un material aglutinante inorgánico, preferiblemente un material hidráulico aglutinante.

Se sabe que se añaden mixturas en forma de dispersantes a suspensiones acuosas o sustancias inorgánicas u orgánicas pulverulentas, tales como arcillas, polvo de silicato, tiza, negro de carbono, roca triturada y aglutinantes hidráulicos, para mejorar su procesabilidad, es decir, facilidad de amasado, facilidad de dispersión, facilidad de aspersión, facilidad de bombeo o fluidez. Tales mixturas son capaces de prevenir la formación de aglomerados sólidos y de dispersar las partículas ya presentes y las recién formadas por hidratación y de esta manera mejorar la aptitud para ser trabajado. Este efecto se aprovecha en particular de manera direccionada en la preparación de mezclas de materiales de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos, tales como cemento, cal, yeso, hemihidrato o anhidrita.

Con el fin de convertir estas mezclas de materiales de construcción con base en dichos aglutinantes en una forma procesable lista para usar, por regla general se requiere sustancialmente más agua de mezcla de la que sería necesaria para el proceso de hidratación o endurecimiento subsecuente. La proporción de vacíos que se forman en el cuerpo de hormigón por el exceso de agua, subsecuente a la evaporación del agua, conduce a resistencias mecánicas y resistencias significativamente peores.

Con el fin de reducir dicha proporción en exceso de agua a una consistencia de procesamiento predeterminada (aptitud para ser trabajado) y/o mejorar la aptitud para ser trabajado a una relación agua/aglutinante predeterminada, se utilizan mixturas que generalmente se denominan agentes reductores de agua o plastificantes. En la práctica, los copolímeros obtenidos por copolimerización por radicales (también conocidos como éteres de policarboxilato (PCE)) se utilizan como tales agentes.

El documento WO 2006/042709 A1 describe policondensados basados en un compuesto aromático o heteroaromático que tiene de 5 a 10 átomos de C o heteroátomos, que tiene al menos un radical oxietileno u oxipropileno, y un aldehído seleccionado del grupo que consiste en formaldehído, ácido glioxílico y benzaldehído o mezclas de los mismos como plastificante para composiciones aglutinantes inorgánicas. En una realización particular, dichos policondensados también pueden comprender policondensados de fosfato. En los ejemplos B1 a B5 del documento WO 2006/042709 A1 se describen policondensados de fenoxietanol fosfato y fenol etoxilado (el número promedio de unidades de etilenóxido unidas es 20.5, respectivamente 43.3) con un peso molecular promedio entre 20,000 y 29,000 g/mol, en una relación molar de 2/1 y formaldehído. El grado de policondensación (PD) de los ejemplos está fuera del rango reivindicado en esta solicitud de patente y/o el número de unidades de etilenglicol en las cadenas laterales es mayor que en esta solicitud de patente. En el documento WO 2006/042709 A1 no se menciona una posible mejora de las propiedades reológicas de las composiciones cementosas, en particular no hay indicios de una posible disminución de la viscosidad (plástica) de las composiciones cementosas como el hormigón.

El documento WO2010/040611 A1 describe un proceso para la preparación de un policondensado fosforilado y su uso como mixtura en mezclas de materiales de construcción. El proceso se lleva a cabo utilizando ácidos alquilsulfónicos y ácidos sulfónicos aromáticos como catalizador de la reacción de policondensación. La ventaja es que el proceso se puede realizar de forma sencilla y a bajo coste. También es posible obtener productos en forma neutralizada, que tienen altos contenidos de sólidos sin precipitación de sales inorgánicas.

El documento WO2010/040612 A1 se refiere a un policondensado fosforilado, un proceso para su producción y el uso como mixtura en una mezcla de materiales de construcción. El objetivo era proporcionar un dispersante económico para aglutinantes hidráulicos, con base en un policondensado fosforilado. El dispersante es particularmente adecuado como agente plastificante para hormigón y se puede preparar de forma sencilla y con bajo coste. Con respecto al proceso de producción, se considera esencial que la reacción de policondensación y fosforilación del componente de monómero de fosfato se pueda llevar a cabo en una mezcla de reacción y al mismo tiempo. El componente de monómero aromático fosforilado formado en la solución de reacción no se purifica ni se aísla, sino que se usa como monómero en la etapa de reacción de policondensación.

El documento WO2012/100417 A1 se refiere a un proceso para producir un producto de policondensación mediante monómeros de policondensación que incluyen (A) un compuesto aromático o heteroaromático que contiene una cadena de poliéter, (B) opcionalmente un compuesto aromático o heteroaromático y (C) aldehído, en presencia de un catalizador de protonación, como por ejemplo ácido sulfúrico. El proceso se mejora, especialmente acortando el tiempo del lote, mediante el uso combinado de formaldehído en una forma de liberación rápida y formaldehído en una forma de liberación lenta.

Las publicaciones anteriormente mencionadas WO2010/040611 A1, WO2010/040612 A1 y WO2012/100417 A1 describen en los ejemplos cadenas laterales de polietilenglicol relativamente largas con un peso molecular de la cadena lateral entre 2,000 g/mol y 5,000 g/mol. El grado de policondensación (PD) no se menciona en dichas publicaciones, pero se puede calcular. Los valores del grado de policondensación (PD) así como la longitud antes mencionada de la cadena lateral de poliéter son más altos en comparación con esta solicitud de patente. Además, en ninguna de las tres publicaciones mencionadas anteriormente hay una indicación o sugerencia de que las propiedades reológicas del hormigón podrían mejorarse, en particular, no se menciona la posible influencia sobre la viscosidad (plástica) del hormigón.

Los dispersantes del tipo copolímero (PCE) son especialmente copolímeros que se preparan por copolimerización por radicales de monómeros ácidos (por ejemplo ácido (met)acrílico) con macromonómeros poliéter de (por ejemplo (met)acrilatos de polialquilenglicol). Tales copolímeros también se denominan éteres de policarboxilato (PCE) y se describen, por ejemplo, en el documento EP 0753 488 A2. Las propiedades de los éteres de policarboxilato dependen significativamente de factores tales como el contenido de monómero ácido y la longitud de la cadena lateral de las unidades estructurales de polialquilenglicol. De acuerdo con los requisitos, es posible producir reductores de agua relativamente buenos (se obtiene suficiente asentamiento inicial, pero la retención del asentamiento usualmente no es tan buena) o retenedores de asentamiento (el asentamiento inicial puede no ser suficiente, pero la retención del asentamiento a lo largo del tiempo es satisfactoria).

Además, los aditivos de policondensado relacionados para hormigón se divulgan en el documento DE-A-102004050395.

Sin embargo, se ha encontrado que es desventajoso en la práctica que las dispersiones de aglutinantes inorgánicos producidas con éteres de policarboxilato y con cadenas laterales de poliéter fosforilado que contienen policondensados como dispersantes, especialmente aglutinantes cementosos tales como el hormigón, tienen usualmente una viscosidad relativamente alta en estado fresco. En el sector de la construcción, particularmente en el sector del hormigón, existe una gran necesidad de reducir las viscosidades de las dispersiones de aglutinantes producidas. Por ejemplo, mediante viscosidades más bajas se mejora la capacidad de bombeo del hormigón, que a menudo se bombea a largas distancias. En el caso de viscosidades reducidas, también es más fácil y confiable llegar a todos los sitios de la fundición. Además, el proceso de fundir un objeto con hormigón se vuelve más rápido, más fiable y más eficiente. Se sabe que los objetos de angularidad relativamente alta que están equipados adicionalmente con refuerzos de acero imponen demandas particularmente altas en la procesabilidad del hormigón (aptitud para ser trabajado), entendiéndose que significan una fluidez particularmente suficiente y un buen comportamiento reológico como baja viscosidad plástica del hormigón.

El documento WO 94/08913 divulga estructuras de polietilenglicol con una función difosfonato como grupo de anclaje en un extremo del polietilenglicol. Estos compuestos también se utilizan como dispersantes, por ejemplo para hormigón. Dichos plastificantes tienen una viscosidad mejorada en comparación con los éteres de policarboxilato, es decir, una viscosidad reducida con respecto a los éteres de policarboxilato, pero las resistencias, particularmente las resistencias iniciales, del hormigón se ven afectadas adversamente en un grado relativamente alto. Esta es una gran desventaja en el sitio de construcción, ya que se sabe que el progreso de la construcción depende de manera crucial de las primeras resistencias del hormigón. En el campo del hormigón prefabricado, los ciclos para la terminación del componente de hormigón prefabricado también dependen fundamentalmente de las resistencias iniciales. Todavía existe la necesidad en la industria de la construcción de mejorar adicionalmente las resistencias iniciales del hormigón, más particularmente en comparación con los plastificantes. Más particularmente, se desean plastificantes con baja viscosidad y buen desarrollo de resistencia inicial. Se entiende que la resistencia temprana significa, de manera especialmente preferible, las resistencias después de 6 a 24 horas después de que la mezcla de materiales de construcción se haya completado con agua, más preferiblemente después de 12 a 24 horas y especialmente preferiblemente después de 24 horas. Las primeras resistencias se determinan de acuerdo con la norma ASTM C109/C109M - 11a.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar dispersantes que proporcionen una capacidad de reducción de agua suficiente con una buena viabilidad económica (coste), que permitan una reducción de las viscosidades de las composiciones cementosas, especialmente del hormigón, y al mismo tiempo la consecución de muy buenas fortalezas tempranas. Estas propiedades se desean muy particularmente en el campo del hormigón prefabricado y cimentaciones profundas. En particular, es objeto de esta invención mejorar la reología del hormigón reduciendo su viscosidad plástica.

Este objeto se logra mediante un policondensado que contiene

(I) al menos una unidad estructural, que es una fracción aromática que porta una cadena lateral de poliéter que comprende unidades de alquilenglicol, preferiblemente unidades de alquilenglicol C_2-C_5, más preferiblemente unidades de alquilenglicol C_2-C_3, con la condición de que el número de unidades de etilenglicol en la cadena lateral sea de 9 a 41 y que el contenido de unidades de etilenglicol sea superior al 80 % en moles, preferiblemente superior al 85 % en moles, más preferiblemente superior al 90 % en moles, más preferiblemente superior al 95 % en moles, con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter,

(II) al menos una unidad estructural, que es una fracción aromática que porta al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal, preferiblemente al menos un monoéster de ácido fosfórico y/o su sal, con la condición de que la relación molar de (I) a (II) sea de 0.3 a 4,

(III) al menos una unidad de metileno (-CH_2-), que está unida a dos unidades estructurales aromáticas Y, donde

las unidades estructurales aromáticas Y, independientemente entre sí, son idénticas o diferentes y están representadas por la unidad estructural (I), la unidad estructural (II) u opcionalmente (IV) unidades estructurales aromáticas del policondensado, que son diferentes de la unidad estructural (I) y unidad estructural (II) y

en donde el grado de policondensación del policondensado que contiene las unidades (I), (II), (III) y opcionalmente (IV) está en el rango de 10 a 75, preferiblemente de 20 a 70, más preferiblemente de 30 a 65. Preferiblemente el grupo éster de ácido fosfórico es un éster de ácido fosfórico y un alcohol que porta una fracción aromática.

El objeto se logra además mediante mezclas de materiales de construcción que comprenden uno o más policondensados de acuerdo con esta invención y uno o más aglutinantes inorgánicos seleccionados del grupo de hemihidrato de sulfato de α-calcio, hemihidrato de sulfato de β-calcio, sulfato de calcio en forma de anhidrita, arena de escoria, cenizas volantes, sílica ahumada, escoria de altos hornos, puzolanas naturales, pizarra bituminosa quemada y/o cemento (Portland), siendo preferente la presencia de cemento (Portland) con una proporción superior al 40 % en peso con base en la cantidad total del aglutinante inorgánico.

El objetivo también se logra mediante el uso de los policondensados de acuerdo con esta invención para la dispersión de aglutinantes inorgánicos, seleccionados del grupo de aglutinantes antes mencionado. El objetivo también se resuelve mediante el uso de los policondensados de acuerdo con esta invención para la reducción de la viscosidad plástica del hormigón y el uso como coadyuvante de trituración en la producción de cemento.

Los policondensados de acuerdo con esta invención se pueden producir por policondensación de monómeros aromáticos con formaldehído, los monómeros aromáticos se convierten en unidades estructurales aromáticas (I), (II) y opcionalmente (IV) durante la reacción de policondensación. Esta reacción de policondensación es bien conocida y se divulga por ejemplo, en los documentos de la técnica anterior WO 2006/042709 A1 y WO2010/040611 A1.

Naturalmente, el peso molecular de los polímeros se define en parte por el tipo y la cantidad de monómeros utilizados. Otros factores independientes del conjunto de monómeros utilizados son el tiempo de reacción, la temperatura de reacción, la cantidad y el tipo de catalizador ácido. Estos factores también influyen en el peso molecular M_w y el valor de PD. Con el fin de conseguir un peso molecular promedio relativamente bajo M_w y un grado de policondensación PD bajo, es posible ajustar el tiempo de reacción (más corto) y la temperatura (más baja). Sin cambiar los monómeros aromáticos, también es posible ajustar con precisión (reducir) el peso molecular M_w y el grado de policondensación PD reduciendo la cantidad de formaldehído a cantidades por debajo de la estequiométrica (90-100 % en moles de la suma de las cantidades molares de todos los monómeros aromáticos). Además, también es posible ajustar (reducir) el peso molecular M_w y el grado de policondensación PD reduciendo la cantidad de catalizador ácido (por ejemplo, ácido sulfúrico). También son posibles combinaciones de todos los métodos mencionados anteriormente.

Con respecto a la unidad estructural (I), se ha demostrado que es ventajoso tener una longitud mínima de cadena lateral de poliéter para lograr un efecto de dispersión razonable en sistemas aglutinantes cementosos, en particular en hormigón. Las cadenas laterales muy cortas se vuelven económicamente menos favorables, porque la dispersabilidad de las mixturas es baja y la dosis necesaria para lograr un efecto de dispersión se vuelve alta, mientras que las cadenas laterales de poliéter demasiado largas del policondensado dan como resultado propiedades reológicas del hormigón menos buenas (viscosidad alta), preparado con estas misturas. El contenido de unidades de etilenglicol en la cadena lateral de poliéter debe ser superior al 80 % en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter para permitir una solubilidad suficiente de los productos policondensados.

En la unidad estructural (I), la fracción aromática lleva una o más cadenas laterales de poliéter, preferiblemente una cadena lateral de poliéter. Las unidades estructurales (I) son, independientemente unas de otras, idénticas o diferentes. Esto significa que en el policondensado pueden estar presentes uno o varios tipos de unidades estructurales (I). Por ejemplo, la unidad estructural (I) puede diferir en el tipo de cadena lateral de poliéter y/o en el tipo de estructura aromática.

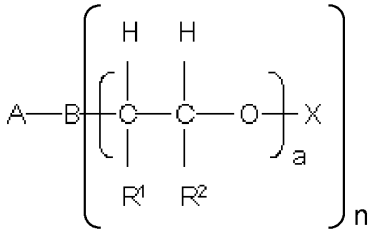
La unidad estructural (I) se deriva de los respectivos monómeros aromáticos los cuales son monómeros aromáticos que portan una cadena lateral de poliéter que comprende unidades de alquilenglicol y que cumplen los requisitos con respecto a la longitud de la cadena lateral y el contenido de etilenglicol en la cadena lateral. Dichos monómeros se incorporan al policondensado con el monómero formaldehído y los monómeros dan como rsultado unidades

estructurales (II) cuando se incorporan al policondensado mediante la reacción de policondensación. En particular, la unidad estructural (I) es diferente del monómero aromático del cual se deriva por la ausencia de dos átomos de hidrógeno, que se extraen del monómero durante la reacción de policondensación (formación de agua con un átomo de oxígeno del formaldehído).

La fracción aromática en la unidad estructural (I) es preferiblemente una fracción aromática sustituida o no sustituida que porta una cadena lateral de poliéter de acuerdo con esta invención. Es posible que una o más de una cadena lateral de poliéter estén presentes en la unidad estructural (I), preferiblemente estén presentes una o dos cadenas laterales de poliéter, lo más preferiblemente una cadena lateral de poliéter. "Fracción aromática sustituida" en este contexto significa preferiblemente cualquier sustitución distinta de la cadena lateral de poliéter o las cadenas laterales de poliéter de acuerdo con esta invención. Preferiblemente, la sustitución es un grupo alquilo C_1 a C_{10}, lo más preferiblemente un grupo metilo. La fracción aromática puede tener preferiblemente de 5 a 10 átomos en la estructura aromática, preferiblemente de 5 a 6 átomos de carbono en la estructura aromática; lo más preferiblemente, la unidad estructural aromática tiene 6 átomos de carbono y es benceno o un derivado sustituido de benceno. La fracción aromática en la unidad estructural (I) también puede ser una estructura heteroaromática, que incluye átomos diferentes del carbono como el oxígeno (en alcohol furfurílico), pero preferiblemente los átomos de la estructura del anillo aromático son átomos de carbono.

Ejemplos de la unidad estructural (I) se expresan a continuación como los respectivos monómeros. Por ejemplo, pero sin limitación, en cada caso los derivados etoxilados de acuerdo con esta invención de los siguientes alcoholes aromáticos y aminas: fenol, cresol, resorcinol, catecol, hidroquinona, naftol, alcohol furfurílico o anilina. Es preferible el fenol etoxilado. El resorcinol, el catecol y la hidroquinona portan preferiblemente dos cadenas laterales de poliéter. Es posible que el resorcinol, el catecol y la hidroquinona lleven también solo una cadena lateral de poliéter en cada caso. En cada caso es posible que estén contenidos menos del 20 % en moles de unidades de alquilenglicol, que no son unidades de etilenglicol.

Preferiblemente, las unidades estructurales (I) se describen mediante la siguiente fórmula general (Ia):



donde

A son idénticos o diferentes y están representados por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C, preferiblemente que tiene de 5 a 10 átomos en la estructura aromática, más preferiblemente que tiene de 5 a 6 átomos de carbono en la estructura aromática, más preferiblemente que tiene 6 átomos de carbono en la estructura del anillo aromático y es benceno o un derivado sustituido de benceno,

donde

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

en la que

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

donde

R1 y R2, independientemente entre sí, son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo C_1 a C_{10} de cadena lineal o ramificada, un radical cicloalquilo C_5 a C_8, un radical arilo, un radical heteroarilo o H, con la condición que el número de unidades de etilenglicol (R1 y R2 son H) en la cadena lateral del poliéter sea de 9 a 41 y que el contenido de unidades de etilenglicol sea superior al 80 % en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral del poliéter,

donde

a son idénticos o diferentes y están representados por un entero de 12 a 50, preferiblemente de 9 a 35,

donde

X son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo de C_1 a C_{10} de cadena lineal o ramificada, un radical cicloalquilo de C_5 a C_8, un radical arilo, un radical heteroarilo o H, preferiblemente H. En la fórmula general (Ia) B es preferiblemente O (oxígeno).

R1 y R2 están representados preferiblemente por H, metilo, etilo o fenilo, particularmente preferiblemente por H o metilo y especialmente preferiblemente por H.

Las unidades estructurales (I) poseen una cadena lateral de poliéter hidrófilo relativamente larga, que crea adicionalmente una repulsión estérica entre la superficie de los policondensados adsorbidos por partículas de cemento. Se mejora el efecto de dispersión.

La unidad estructural (II) proporciona grupos aniónicos en el policondensado (de éster de ácido fosfórico en su forma ácida o salina), que interfieren con la carga positiva presente en la superficie de las partículas de cemento en una dispersión cementosa acuosa, que es fuertemente alcalina. Debido a la atracción electrostática, los policondensados se adsorben en la superficie de las partículas de cemento y las partículas de cemento se dispersan. El término éster de ácido fosfórico en esta especificación comprende preferiblemente una mezcla de monoéster de ácido fosfórico ($PO(OH)_2(OR)_1$), diéster de ácido fosfórico ($PO(OH)(OR)_2$) y/o triéster de ácido fosfórico ($PO(OR)_3$). Típicamente, el triéster de ácido fosfórico no está incluido. El resto R define el alcohol respectivo sin el grupo OH, que reacciona al éster con el ácido fosfórico. Preferiblemente, el resto R comprende una fracción aromática. El monoéster es típicamente el producto principal de la reacción de fosforilación.

El término monómero fosforilado en esta especificación comprende el producto de reacción de un alcohol aromático con ácido fosfórico, ácido polifosfórico u óxidos de fósforo de mezclas de ácido fosfórico, ácido polifosfórico y óxidos de fósforo.

Preferiblemente, el contenido del monoéster de ácido fosfórico es superior al 50 % en peso con respecto a la suma de todos los ésteres de ácido fosfórico. Preferiblemente, el contenido de unidades estructurales (II) derivadas de un monoéster de ácido fosfórico es superior al 50 % en peso con respecto a la suma de todas las unidades estructurales (II).

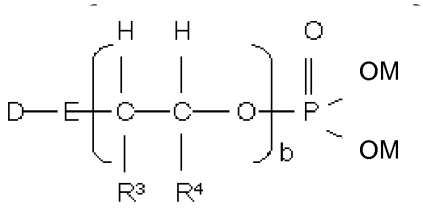
En la unidad estructural (II), la fracción aromática porta preferiblemente un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal. Esto significa que preferiblemente se usa un monoalcohol. La unidad estructural (II) también puede portar más de un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal, preferiblemente dos. En este caso se utiliza al menos un dialcohol o un polialcohol. Las unidades estructurales (II) son, independientemente unas de otras, idénticas o diferentes. Esto significa que en el policondensado pueden estar presentes uno o varios tipos de unidades estructurales (II).

La unidad estructural (II) en el policondensado es una fracción aromática que porta al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal, con la condición de que la relación molar de (I) a (II) sea de 0.3 a 4, preferiblemente de 0.4 a 3.5, más preferiblemente 0.45 a 3, lo más preferiblemente 0.45 a 2.5. Esta relación es ventajosa, porque se puede conseguir una dispersabilidad inicial suficiente (contenido relativamente alto de unidad estructural (II)) y una propiedad de retención de asentamiento suficiente (contenido relativamente alto de unidad estructural (I)) de los policondensados en el experimento de hormigón.

Como se explicó anteriormente para la unidad estructural (I), también la unidad estructural (II) es diferente del monómero aromático del que se deriva por la ausencia de dos átomos de hidrógeno, que se extraen del monómero durante la reacción de policondensación.

La fracción aromática en la unidad estructural (II) es preferiblemente una fracción aromática sustituida o no sustituida que porta al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal. Es posible que uno o más de un grupo o grupos éster de ácido fosfórico y/o su sal estén presentes en la unidad estructural (II), preferiblemente uno o dos grupos éster de ácido fosfórico y/o su sal estén presentes, lo más preferiblemente un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal. La fracción aromática de la unidad estructural (II) tiene preferiblemente de 5 a 10 átomos en la estructura aromática, preferiblemente de 5 a 6 átomos de carbono en la estructura aromática, lo más preferiblemente la unidad estructural aromática tiene 6 átomos de carbono y es benceno o un derivado sustituido de benceno. La fracción aromática en la unidad estructural (I) también puede ser una estructura heteroaromática, que incluye átomos diferentes del carbono similar al oxígeno (en el alcohol furfurílico), pero preferiblemente los átomos en la estructura del anillo aromático son átomos de carbono.

Preferiblemente, el monómero (II) está representado por la siguiente fórmula general (IIa):



donde

D son idénticos o diferentes y están representados por un compuesto heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos de C, preferiblemente de 5 a 10 átomos en la estructura aromática, más preferiblemente de 5

a 6 átomos de carbono en la estructura aromática, más preferiblemente de 6 átomos de carbono en la estructura aromática y siendo benceno o un derivado sustituido del benceno,

donde

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

donde

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

donde

R3 y R4, independientemente entre sí, son iguales o diferentes y están representados por un radical alquilo C_1 a C_{10} de cadena lineal o ramificada, un radical cicloalquilo C_5 a C_8, un radical arilo, un radical heteroarilo o H, preferiblemente H, más preferiblemente R3 y R4 son ambos H,

donde

b son idénticos o diferentes y están representados por un entero de 0 a 10, preferiblemente 1 a 5, más preferiblemente 1 a 2, lo más preferiblemente 1,

donde M, independientemente entre sí, es idéntico o diferente y es H o un catión equivalente. Los ésteres de ácido fosfórico de fórmula general (IIa) pueden ser un ácido con dos protones ácidos (M = H). Los ésteres de ácido fosfórico también pueden estar presentes en su forma desprotonada, en cuyo caso el protón se reemplaza por un catión equivalente. Los ésteres de ácido fosfórico también se pueden desprotonizar parcialmente. El término equivalente catiónico significa cualquier catión metálico o catión amonio opcionalmente sustituido, que sea capaz de reemplazar el protón con la condición de que las moléculas sean eléctricamente neutras. Preferiblemente, M es NH_4, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo 1/2. En la fórmula general (IIa), E es preferiblemente O (oxígeno).

Ejemplos para la unidad estructural (II) se derivan de los respectivos monómeros de alcohol aromático fosforilado y difieren como se describió en el texto antes considerado por la abstracción de dos átomos de hidrógeno del monómero respectivo. Por ejemplo, pero no limitado, las unidades estructurales (II) se derivan de los productos de fosforilación de la siguiente lista de alcoholes, respectivamente hidroquinonas, entre paréntesis se indica el monómero fosforilado respectivo (éster de ácido fosfórico con el alcohol), que se considera que es el producto principal de la reacción de fosforilación: fenoxietanol (fenoxietanol fosfato), fenoxidiglicol, (fenoxidiglicol fosfato) (metoxifenoxi)etanol ((metoxifenoxi) etanol fosfato), metilfenoxietanol, (metilfenoxietanol fosfato), bis(β-hidroxietil) hidroquinona éter, (bis(β-hidroxietil-hidroquinona éter fosfato, y bis(β-hidroxietil) hidroquinona éter difosfato) y nonilfenol (nonilfenol fosfato). Son más preferibles fosfato de fenoxietanol, fosfato de fenoxidiglicol y difosfato de éter de bis (β-hidroxietil) hidroquinona. El más preferido es el fosfato de fenoxietanol. Es posible utilizar mezclas de los monómeros antes mencionados de los que se derivan las unidades estructurales (II).

Debe mencionarse que típicamente durante la reacción de fosforilación (por ejemplo, reacción de los alcoholes aromáticos mencionados anteriormente, incluidas las hidroquinonas con ácido polifosfórico) además de los productos principales mencionados anteriormente (monoéster de ácido fosfórico con un equivalente de alcohol aromático $(PO(OH)_2(OR)_1)$ también se forman subproductos. Dichos subproductos son en particular los diésteres de ácido fosfórico con dos equivalentes del alcohol aromático $(PO(OH)(OR)_2)$ o los respectivos triésteres $(PO(OR)_3)$. La formación de triésteres requiere temperaturas superiores a 150 ºC y, por lo tanto, usualmente no se observa. R representa aquí la estructura del alcohol aromático sin el grupo OH. Es posible que, en cierta medida, el alcohol sin reaccionar esté presente en la mezcla de reacción; el contenido es usualmente por debajo del 35 % en peso, preferiblemente por debajo del 5 % en peso del alcohol aromático usado. El producto principal (monoéster) después de la reacción de fosforilación está típicamente presente en la mezcla de reacción a un nivel de más del 50 % en peso, preferiblemente superior al 65 % en peso, con respecto al alcohol aromático utilizado.

Los grupos A y D de las unidades estructurales (Ia) y (IIa) están representados por ejemplo, por (sin limitación) fenilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, preferiblemente fenilo, es posible que A y D se seleccionen independientemente entre sí. Pueden estar presentes varios tipos de A en el policondensado y también pueden estar presentes varios tipos de D en el policondensado. Los grupos B y E, independientemente entre sí, están representados preferiblemente por O (oxígeno).

Los radicales R3 y R4 en la fórmula general (IIa) pueden seleccionarse independientemente entre sí y están representados preferiblemente por H, metilo, etilo o fenilo, de forma especialmente preferente por H o metilo y de forma especialmente preferente por H.

La unidad estructural (III) es al menos una unidad de metileno $(-CH_2-)$, -que está unida a dos unidades estructurales aromáticas Y, donde las unidades estructurales aromáticas Y, independientemente una de la otra, son idénticas o diferentes y están representadas por unidad estructural (I), unidad estructural (II) u opcionalmente (IV) unidades estructurales aromáticas del policondensado, que son diferentes de la unidad estructural (I) y la unidad estructural (II).

La unidad de metileno es introducida mediante la reacción de formaldehído bajo formación de agua durante la policondensación. Preferiblemente, el policondensado contiene más de una unidad de metileno.

Las unidades estructurales aromáticas del policondensado (IV) son opcionales. Puede ser cualquier unidad estructural aromática, que sea diferente de las unidades estructurales (I) y las unidades estructurales (II). Por ejemplo, la unidad estructural (IV) puede ser derivada de cualquier monómero aromático (abstracción de dos átomos de hidrógeno), que sea capaz de reaccionar en una reacción de policondensación con formaldehído, como por ejemplo pero no limitado a: fenoxietanol, fenol, naftol, anilina, benceno-1, 2-diol, benceno-1, 2, 3-triol, ácido 2-hidroxibenzoico, ácido 2,3-dihidroxibenzoico, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico, ácido ftálico, ácido 3-hidroxoftálico, 1,2-dihidroxinaftaleno y 2,3-dihidroxinaftaleno.

La unidad estructural (IV) también puede ser similar a la unidad estructural (I), pero solo difiere en el número de unidades de etilenglicol en la cadena lateral. Es preferible como unidad estructural (IV) al menos una unidad estructural, que es una fracción aromática que porta una cadena lateral de poliéter que comprende unidades de alquilenglicol, con la condición de que el número de unidades de etilenglicol en la cadena lateral sea de 42 a 120 y que el contenido de unidades de etilenglicol sea superior al 80 % en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral del poliéter.

El grado de policondensación de las unidades (I), (II), (III) y opcionalmente (IV) describe la longitud del esqueleto polimérico del policondensado, ya que da un valor del número de unidades repetitivas contenidas en el policondensado. Los detalles del grado de policondensación se explican en el siguiente texto.

En contraste con esto, el peso molecular promedio M_w de un polímero (usualmente determinado por medición de GPC con respecto a un estándar) no considera la longitud de la cadena principal en particular, ya que el valor de M_w refleja solo el número y las masas de cada monómero contenido en el polímero. Para un valor dado M_w, la longitud de la cadena principal del polímero puede ser larga, si la masa de los monómeros es baja. Por otro lado, la longitud de la cadena principal de un polímero puede ser corta, incluso si M_w es relativamente alto (masas elevadas de los monómeros). En particular, un valor de M_w alto no es absolutamente un indicador de una longitud de cadena principal larga del policondensado o de un polímero en general. El peso molecular promedio M_w solo permite una conclusión de la longitud del esqueleto para un conjunto dado de unidades estructurales (monómeros).

Se descubrió como resultado de investigaciones intensivas que los policondensados con cadenas laterales de poliéter relativamente cortas, pero no demasiado cortas, y un grado de policondensación en el rango de 10 a 75 son dispersantes especialmente efectivos para composiciones cementosas y son particularmente efectivos para mejorar la reología de hormigón fresco. Especialmente, la viscosidad del hormigón se puede reducir eficazmente.

El grado de policondensación de los policondensados que contienen las unidades (I), (II), (III) y opcionalmente (IV) se abreviará por razones de conveniencia como PD. El PD se calcula a partir del M_w del policondensado y las relaciones analíticamente conocidas de las unidades (I) (II), (III) y opcionalmente (IV) en el policondensado de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$PD = M_w / [(\Sigma_i (n_i \cdot M_i)) / (\Sigma_i n_i)]$$

PD= M_w / [peso molecular promedio de todas las unidades estructurales en el policondensado]

M_w es el peso molecular promedio del policondensado determinado por GPC:

Combinación de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802.5 HQ de Shodex, Japón; eluyente: solución acuosa al 80 % en volumen de HCO_2NH_4 (0.05 mol/l) y acetonitrilo al 20 % en volumen; volumen de inyección 100 µl; tasa de flujo 0.5 ml/min. La calibración del peso molecular se realizó con estándares de poli(sulfonato de estireno) para el detector de UV y estándares de poli (óxido de etileno) para el detector RI. Ambos estándares fueron adquiridos de PSS Polymer Standards Service, Alemania. Para determinar el peso molecular de los polímeros, se usó la detección de UV a una longitud de onda de 254 nm, ya que el detector de UV solo responde a los compuestos aromáticos y desprecia las impurezas inorgánicas, que de otra manera podrían falsificar los resultados de los pesos moleculares.

n_i es el número en moles de las unidades estructurales (I), (II), (III) y opcionalmente (IV). El índice i es una abreviatura de (I) a (IV). Es posible que en el policondensado estén presentes diversos tipos de unidades estructurales (I), por ejemplo, dos o más tipos de unidades estructurales (I). Lo mismo es cierto para las unidades estructurales (II) y opcionalmente (IV), mientras que la unidad estructural (III) se define como un grupo metileno.

M_i es la masa de las unidades estructurales (I), (II), (III) y opcionalmente (IV). Las unidades estructurales (I), (II), (III) y opcionalmente (IV) se introducen en el producto de policondensación mediante una reacción de policondensación de formaldehído con los monómeros aromáticos que dan lugar a las unidades estructurales (I), (II) y (IV). En esta conocida reacción de policondensación entre el monómero formaldehído y los monómeros aromáticos, se forma agua y el formaldehído es insertado entre las unidades aromáticas en forma de la unidad estructural metileno. Se liberan dos átomos de hidrógeno de los respectivos monómeros aromáticos y forman junto con el oxígeno del monómero formaldehído el agua.

Por lo tanto, la masa de las unidades estructurales aromáticas (I), (II) y opcionalmente (IV) es la masa del respectivo monómero aromático utilizado, menos 2 g/mol por la pérdida de 2 átomos de H extraídos del monómero durante la reacción de policondensación. La masa de la unidad de metileno $-CH_2-$ (unidad estructural (III)) es 14 g/mol.

Para el cálculo del grado de policondensación (PD) se debe calcular el producto respectivo del número molar n_i y la masa de la unidad estructural respectiva M_i (Σ i ($n_i \cdot M_i$)). Esto es posible a partir de los respectivos resultados analíticos del policondensado. Se define para el cálculo que la suma de los números molares de todas las unidades aromáticas (I), (II) y opcionalmente (IV) da el número molar de la unidad estructural (III). Esto se debe al hecho de que entre las unidades aromáticas se introduce un grupo metileno. También se debe mencionar que en el caso de que por ejemplo más de un tipo de unidad estructural (I) esté presente en el policondensado, será necesario construir la suma de (Σ i ($n_i \cdot$ Mi)) para cada tipo de unidad estructural (I). Lo mismo ocurre con las unidades estructurales (II) y opcionalmente las unidades estructurales (IV) de forma análoga.

El término matemático $[(\Sigma_i (n_i \cdot M_i))/(\Sigma_i n_i)]$ es adicionalmente una indicación del peso molecular promedio de todas las unidades estructurales (en particular (I), (II), (III) y opcionalmente (IV)) contenido en el policondensado. Dicho valor depende en particular de los números molares de cada monómero y su respectiva masa. En este contexto, debe tenerse en cuenta que para el cálculo de la masa molecular de las unidades estructurales (II), respectivamente a partir de los monómeros (II), debe considerarse la forma ácida del éster de ácido fosfórico y no su forma de sal. Por ejemplo, en el caso del monómero fosfato de fenoxietanol, el cual es el producto de la esterificación entre 1 mol de ácido fosfórico y 1 mol de fenoxietanol ($C_8H_{11}O_5P$), la masa es 218 g/mol, incluso si en realidad la sal de sodio ($C_8H_9Na_2O_5P$) pudiera haber sido utilizado, que tendría un peso molecular más alto. El mismo cálculo también se utilizará para las unidades estructurales opcionales (IV), que pueden formar una sal debido a la presencia de grupos funcionales ácidos (por ejemplo, fenol en forma de su sal fenolato), también para diésteres de ácido fosfórico, si están presentes.

La división de M_w con dicho valor $[(\Sigma_i (n_i \cdot M_i))/(\Sigma_i n_i)]$, que es el peso molecular promedio de todas las unidades estructurales, da un valor promedio del número de unidades repetitivas contenidas en el policondensado (= grado de policondensación (PD)). Este valor es una medida y una característica de la longitud de la columna vertebral del policondensado.

Como ejemplos para el cálculo del valor de PD se dan los siguientes casos:

1. Ejemplo:

La relación molar de unidades estructurales de fórmula general (I) (como la suma de dos tipos) a fórmula general (II) es 2/1. El peso molecular del primer tipo de unidad estructural (I) es de 500 g/mol, el peso molecular del segundo tipo de unidad estructural (I) es de 1000 g/mol, la relación molar de los dos tipos de monómeros (I) es 1/1. El peso molecular de (II) es 200 g/mol y el peso molecular del policondensado es 20,000 g/mol (por GPC).

El número molar de grupos metileno del formaldehído es igual a la suma de los números molares de todas las unidades estructurales aromáticas (I) y (II). No hay una unidad estructural (IV).

$$PD = M_w / [(\Sigma_i (n_i \cdot M_i)) /(\Sigma_i n_i)]$$

En este caso, el valor de PD sería 68.9 = 20,000 g/mol/[(1 mol·500 g/mol + 1mol·1,000 +1 mol·200 g/mol + 3mol.14 g/mol) /(1mol+1mol+1mol+3mol)].

2. Ejemplo (Ejemplo B1 de WO 2006/042709 A1)

M_w = 22,000 g/mol

Monómero (I): fenol etoxilado con masa 1,000 g/mol (= 998 g/mol como unidad estructural (I)).

Monómero (II): éster de ácido fenoxietanol fosfórico con masa 218 g/mol (= 216 g/mol como unidad estructural (II)).

Relación molar de monómero (I) / (II) = 1/2. No hay una unidad estructural (IV).

$$PD = 22{,}000\ (g/mol) / [(1 \cdot 998\ g + 2 \cdot 216\ g + 3 \cdot 14\ g) / (1\ mol + 2\ mol + 3\ mol)]$$

PD = 89.7

3. Ejemplo (Ejemplo B3 de WO 2006/042709 A1)

M_w = 20,000 g/mol

Monómero (I): fenol etoxilado con masa 1.000 g/mol (= 998 g/mol como unidad estructural (I)).

Monómero (II): fosfato de fenoxietanol con masa 218 g/mol (= 216 g/mol como unidad estructural (II)). La relación molar de monómero (I)/(II) = ½.

Un monómero adicional (IV) fenol está presente en la relación molar monómero (I) / monómero (IV)

= 0.5. Fenol tiene la masa 94.1 g/mol (=92.1 g/mol como unidad estructural (IV))

PD = 20,000(g/mol) / [(1·998 + 2·216 + 3.5·14 + 0.5·92.1)·(g) / (1+2+3.5 + 0.5) (mol)]

PD = 91.8

El PD es un número sin unidades y debido a que es un valor promedio, también puede ser un número quebrado. Por lo tanto, también podría denominarse un valor para el promedio de un ensamblaje de polímeros con el peso molecular promedio M_w. Por supuesto, cuando se mira una estructura de policondensado específica, solo son posibles números enteros para el número de unidades repetitivas, porque no es posible un número quebrado de monómeros en un solo polímero.

Químicamente, el valor de PD es un indicador de cuántas unidades (I), (II), (III) y opcionalmente (IV) están presentes en el policondensado en promedio. En particular, el valor de PD indica la longitud de la cadena principal del policondensado.

Preferiblemente, el número de unidades de etilenglicol en la cadena lateral de poliéter de la unidad estructural (I) es de 9 a 41, preferiblemente de 9 a 35, más preferiblemente de 12 a 23. Se ha encontrado que longitudes de cadena lateral de poliéter más cortas contribuyen a la buen comportamiento reológico del hormigón preparado con los policondensados de acuerdo con esta invención. En particular, se pueden obtener bajas viscosidades plásticas del hormigón producido con los policondensados. Las cadenas laterales demasiado cortas se vuelven menos interesantes económicamente, a medida que disminuye el efecto de dispersión y aumenta la dosificación necesaria para obtener un cierto nivel de aptitud para ser trabajado (por ejemplo, asentamiento en el ensayo de hormigón).

Preferiblemente, el peso molecular promedio del policondensado es de 5,000 g/mol a 25,000 g/mol, más preferiblemente de 8,000 g/mol a 22,000 g/mol, lo más preferiblemente de 10,000 g/mol a 19,000 g/mol. El rango de M_w, de 5.000 g/mol a 25.000 g/mol, indica una limitación adicional preferible además del rango reivindicado del grado de policondensación (PD). En el texto antes considerado se explicó que no es tanto el peso molecular promedio M_w, el cual es decisivo para las buenas propiedades reológicas del hormigón, sino el grado de policondensación (PD). Sin embargo, existen preferiblemente rangos más estrechos de M_w, donde la dispersabilidad y el comportamiento reológico en el hormigón son mejores.

Cabe mencionar que las masas de las unidades estructurales (I) y (II), opcionalmente (IV), sus respectivos números molares y el peso molecular promedio M_w del policondensado deben seleccionarse de manera que el grado de policondensación PD esté dentro del rango reivindicado de acuerdo con esta invención. Este es un cálculo relativamente simple como se muestra en los ejemplos de cálculo en el texto antes considerado. El grado de policondensación se puede calcular y se determina de forma no ambigua mediante los parámetros M_w, n_i y M_i, que significan los números molares de todas las unidades estructurales y M_i significa la masa de todas las unidades estructurales. Los límites superior e inferior para M_w, n_i y M_i se describen en esta especificación. Hay muchas posibilidades de combinación de los valores (números) de los parámetros antes mencionados. No es el caso que todas las múltiples posibilidades de combinación de los valores de las características antes mencionadas (M_w, n_i y M_i) resulten siempre en un grado de policondensación (PD) dentro del rango reivindicado de 10 a 75. Como se mencionó anteriormente, la combinación de dichos parámetros deben seleccionarse de manera que se obtenga el rango de PD reivindicado. Por ejemplo, para un conjunto fijo de monómeros, unidades estructurales respectivamente en el policondensado (se decide el tipo y la relación molar), solo podría ser posible un cierto rango de M_w, que entonces podría ser menos amplio que el rango total divulgado de 5,000 g/mol a 25,000 g/mol, con el fin de cumplir con la característica de un valor de PD de 10 a 75. Entonces, el conjunto de monómeros, que determina el peso molecular promedio de todas las unidades estructurales como se mostró anteriormente, tiene una influencia en el rango de posibles valores M_w y viceversa.

Son preferibles los policondensados en los que la unidad estructural (I) se deriva de un monómero de alcohol aromático alcoxilado que porta un grupo hidroxilo al final de la cadena lateral del poliéter.

Es preferible el policondensado en el que la unidad estructural (II) se deriva de un monómero de alcohol aromático, que se alcoxiló en una primera etapa y el monómero de alcohol aromático alcoxilado obtenido que porta un grupo hidroxilo al final de la cadena lateral del poliéter estaba en una segunda etapa fosforilado al grupo éster de ácido fosfórico.

Es preferible un policondensado en el que la unidad estructural (I) es un fenilpolialquilenglicol. Los fenilpolialquilenglicoles son relativamente fáciles de obtener y económicamente viables, además la reactividad del compuesto aromático es bastante buena.

Preferiblemente, la unidad estructural (I) es un fenil polialquilenglicol de acuerdo con la fórmula general (V)

(V) $-[C_6H_3-O-(AO)_n-H]-$,

n es un entero de 9 a 41, preferiblemente de 9 a 35, más preferiblemente de 12 a 23, A es un alquileno con 2 a 5 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 3 átomos de carbono, con la condición de que el contenido de unidades de etilenglicol (A = etileno) sea superior al 80 % en moles, preferiblemente superior al 85 % en moles, más preferiblemente superior al 90 % en moles, más preferiblemente superior al 95 % en moles, con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral del poliéter $(AO)_n$.

El patrón de sustitución en la unidad aromática de benceno (C_6H_3 en la fórmula general (V) anterior) se debe al efecto de activación (efecto de donación de electrones) del átomo de oxígeno unido al anillo de benceno principalmente en la sustitución orto (posición 2) y para (posición 4) con respecto a la posición de dicho átomo de oxígeno unido al anillo de benceno (posición 1). La posición meta es menos preferida.

Es preferible un policondensado en el que la unidad estructural (II) se selecciona del grupo de ésteres de ácido fenol fosfórico alcoxilado o ésteres de ácido hidroquinona fosfórico alcoxilado de acuerdo con las siguientes estructuras generales (VI) y/o (VII),

(VI) $-[C_6H_3\text{ -O- }(AO)_n\text{-}PO_3M_2]-$,

(VII) $-[[M_2O_3P\text{-}(AO)_n]\text{-O-}C_6H_2\text{-O-}[(AO)_n\text{-}PO_3M_2]]-$,

n es en ambas fórmulas un entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 2, lo más preferiblemente 1, A es en ambas fórmulas un alquileno con 2 a 5, preferiblemente 2 a 3 átomos de carbono, M independientemente uno del otro es idéntico o diferente y es H o un catión equivalente. Preferiblemente, A es etileno.

Los ésteres de fórmula general (VI) o (VII) pueden ser un ácido con dos protones ácidos (M = H). Los ésteres también pueden estar presentes en su forma desprotonada, en cuyo caso el protón se reemplaza por un catión equivalente. Los ésteres también se pueden desprotonizar parcialmente. El término equivalente de catión significa cualquier catión metálico o catión de amonio opcionalmente sustituido, que sea capaz de reemplazar al protón con la condición de que las moléculas de estructura general (VI) y (VII) sean eléctricamente neutras. Por lo tanto, por ejemplo, en el caso de un metal alcalinotérreo con dos cargas positivas debe haber un factor de ½ con el fin de asegurar la neutralidad (metal alcalinotérreo 1/2), en el caso de Al^{3+} ya que el componente metálico M tendría que ser 1/3 Al. También son posibles equivalentes de cationes mixtos con, por ejemplo, dos o más tipos de cationes metálicos. Preferiblemente, M es NH_4, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo 1/2.

Los ésteres de ácido fenol fosfórico alcoxilado o los ésteres de ácido fosfórico de hidroquinona alcoxilado son relativamente fáciles de obtener y económicamente viables, además la reactividad de los compuestos aromáticos en la reacción de policondensación es bastante buena.

Son preferibles los policondensados en los que la relación molar de unidades de etilenglicol de las unidades estructurales (I) a unidades de éster de ácido fosfórico de la unidad estructural (II) es de 11 a 40. Más preferiblemente, la relación molar de unidades de etilenglicol de las unidades estructurales (I) a unidades de éster de ácido fosfórico de la unidad estructural (II) es de 12 a 35, más preferiblemente de 13 a 30.

Para determinar dicha relación se calcula la suma de todas las unidades de etilenglicol de las unidades estructurales (I). Es posible que estén presentes diferentes tipos de unidades estructurales (I).

Al considerar los valores de la reivindicación independiente y calcular a partir de ellos la relación molar de unidades de etilenglicol de unidades estructurales (I) a unidades de éster de ácido fosfórico de la unidad estructural (II), el mínimo de 9 y el máximo de 41 alquilenglicoles en la unidad estructural (I), combinado con la relación molar de unidades estructurales (I) a unidades estructurales (II) de 0.3 a 4 da como resultado un valor mínimo de 9/8 (cadena lateral corta de 9 EOs combinada con la relación molar de (I)/(II) = 4 y considerando la posibilidad de que puedan estar presentes 2 grupos éster de ácido fosfórico en (II)). Se obtiene un valor máximo de 136.7 (41/0.3) cuando se considera la cadena lateral larga de 41 OEs combinados con la relación molar de (I)/(II) = 0.3 y un éster de ácido fosfórico presente en (II). En el límite inferior de 9/8, los grupos éster de fosfato son abundantes, por lo que la retención del asentamiento en el experimento del hormigón será menos buena. Por otro lado, el límite superior de 136.7 proporciona policondensados, que no son tan buenos con respecto a sus propiedades de reducción de agua (reducción de agua inicial en el experimento del hormigón) porque la adsorción a las partículas de cemento es demasiado débil. Se ha encontrado que los rangos preferibles antes mencionados proporcionan un equilibrio adecuado entre las dos propiedades antes mencionadas en el experimento del hormigón, lo que significa una buena reducción del agua y una buena retención del asentamiento. Además, la viscosidad del hormigón es baja.

Son preferibles los policondensados en los que la relación molar de la suma de las unidades estructurales (I) y (II) a las unidades estructurales (IV) es superior a 1/1, preferiblemente superior a 2/1, más preferiblemente superior a 3/1, lo más preferiblemente superior a 5/1. Lo más preferiblemente, el policondensado no contiene ninguna unidad estructural (IV).

Es preferible que la proporción de unidades estructurales opcionales (IV), que sean diferentes de las unidades estructurales (I) y (II), no sea demasiado alta para lograr suficiente dispersabilidad y buenas propiedades reológicas del hormigón elaborado con los policondensados de acuerdo con esta invención. Esto significa en otras palabras que

preferiblemente más de la mitad de las unidades estructurales aromáticas son en suma del tipo de unidad estructural (I) y (II). En cada caso pueden estar presentes varios tipos de unidades estructurales (I) o (II) en el policondensado. Las unidades estructurales opcionales (IV), dependiendo de su tipo, pueden no contribuir mucho a la dispersabilidad del policondensado en el hormigón, pero la longitud de la columna vertebral del policondensado se hace más larga, por lo que el contenido de unidades estructurales (IV) es preferiblemente limitado.

Es preferible un policondensado en el que la relación molar de la suma de las unidades estructurales (I) y (II) a la unidad estructural (IV) sea que 10/1, preferiblemente menor que 8/1, más preferiblemente menor que 5/1, y la unidad estructural (IV) es una fracción aromática que porta una cadena lateral de poliéter que comprende unidades de alquilenglicol, con la condición de que el número de unidades de etilenglicol en la cadena lateral de la unidad estructural (IV) sea de 42 a 120, preferiblemente de 42 a 100, más preferiblemente 42 a 50, y que el contenido de unidades de etilenglicol sea superior al 80 % en moles, preferiblemente superior al 85 % en moles, más preferiblemente superior al 90 % en moles, lo más preferiblemente superior al 95 % en moles con respecto a todas las unidades de alquilen glicol en la cadena lateral de poliéter de la unidad estructural (IV).

Es más preferible un policondensado en el que la relación molar de la suma de las unidades estructurales (I) y (II) a la unidad estructural (IV) sea menor que 5/1 y la unidad estructural (IV) es una fracción aromática que porta una cadena laterla de poliéter. que comprende unidades de alquilenglicol, con la condición de que el número de unidades de etilenglicol en la cadena lateral de la unidad estructural (IV) sea de 42 a 50, y que el contenido de unidades de etilenglicol sea superior al 80 % en moles con respecto a todas unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter de la unidad estructural (IV).

Las unidades estructurales (IV) con una longitud de cadena lateral de poliéter superior a 41 unidades de etilenglicol proporcionan realmente una dispersabilidad adicional al policondensado y, por lo tanto, son preferibles en comparación con otras unidades estructurales sin cadenas laterales de poliéter, como por ejemplo fenol. Sin embargo, el contenido no debe ser demasiado alto para preservar las buenas propiedades reológicas del hormigón. Cabe mencionar que el rango de posibles valores de M_w cambiará a valores más altos si el peso molecular promedio de todas las unidades estructurales aumenta debido a la presencia de unidades estructurales (IV) con cadenas laterales de poliéter largas y por tanto mayor masa. Esto es preferible para compensar (la reología puede empeorar ligeramente en comparación con los policondensados sin unidades estructurales (IV)) para las cadenas laterales largas de poliéter introducidas y para cumplir la condición del grado de policondensación (PD) reivindicado.

Son preferibles los policondensados en los que la relación molar de la suma de las unidades estructurales (I) y (II) a las unidades estructurales (III) sea de 0.8/1 a 1/0.8, más preferiblemente de 0.9/1 a 1/0.9, lo más preferiblemente dicha relación es 1/1.

Son preferibles los policondensados de acuerdo con esta invención en una formulación junto con otros dispersantes seleccionados del grupo de a) condensados de melamina-formaldehído sulfonados, b) lignosulfonatos, c) condensados de cetona-formaldehído sulfonados, d) condensados de naftaleno-formaldehído sulfonados (BNS), e) éteres de policarboxilato (PCE), f) copolímeros no iónicos para extender la aptitud para ser trabajada a una mezcla cementosa que contiene cemento hidráulico y agua, donde el copolímero comprende residuos de al menos los siguientes monómeros: Componente A que comprende un monómero de éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado que comprende una fracción hidrolizable en la mezcla cementosa, en el que el residuo de monómero hidrolizado comprende un sitio de unión activo para un componente de la mezcla de cemento; y

Componente B que comprende un monómero de éster de ácido carboxílico o alqueniléter etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo lateral oxialquileno C_{2-4} de 1 a 350 unidades o g) dispersantes que contienen fosfonato de acuerdo con la siguiente formula

$$R\text{-}(OA)_n\text{-}N\text{-}[CH_2\text{-}PO(OM_2)_2]_2$$

por lo cual

R es H o un resto hidrocarburo saturado o insaturado, preferiblemente un radical alquilo C_1 a C15,

A es igual o diferente e independientemente entre sí un alquileno con dos a 18 átomos de carbono, preferiblemente etileno y/o propileno, lo más preferiblemente etileno,

n es un entero de 5 a 500, preferiblemente de 10 a 200, más preferiblemente de 10 a 100 y

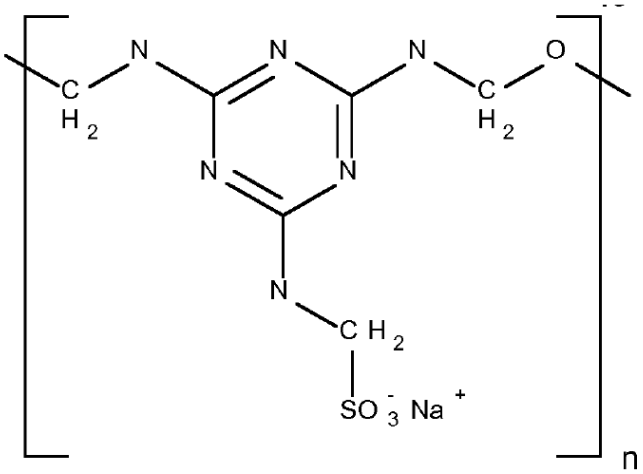
M es H, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo 1/2 y/o una amina y por lo que es posible cualquier combinación de los dispersantes adicionales a) a g) antes considerados.

Los policondensados de acuerdo con esta invención son dispersantes para aglutinantes inorgánicos, especialmente para mezclas cementosas como hormigón o mortero. Es posible utilizar los policondensados de acuerdo con esta invención también en una formulación con otros dispersantes para aglutinantes inorgánicos, preferiblemente dispersantes a) a g) como se menciona en el texto antes considerado.

Cuando los policondensados de acuerdo con esta invención están presentes en una formulación junto con otros dispersantes, preferiblemente con al menos uno de los dispersantes a) a g), es preferible que la relación en peso, en términos de contenido de sólidos, de los policondensados de acuerdo con esta invención a la suma de los pesos de al menos uno de los dispersantes adicionales sea preferiblemente superior a 1/4, más preferiblemente superior a 1/3, lo más preferiblemente superior a 2/3.

La dosificación de la suma de los policondensados de acuerdo con esta invención y los dispersantes adicionales en % en peso de cemento es de 0.1 a 2 %, preferiblemente de 0.2 a 1 %.

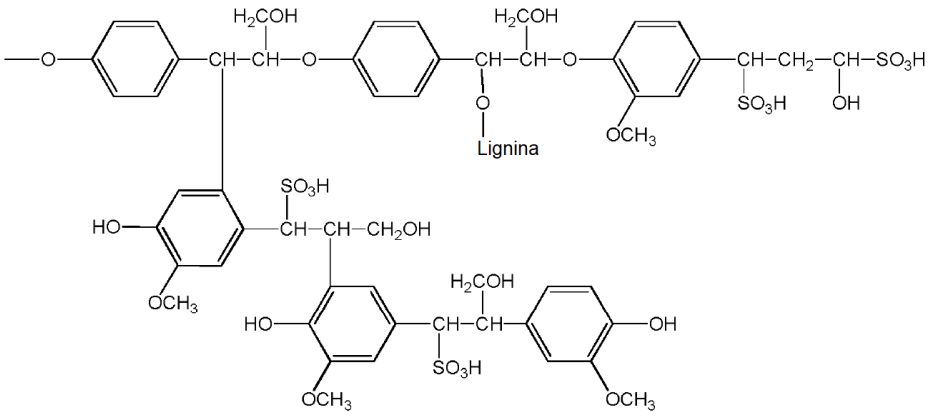
Los a) condensados de melamina-formaldehído sulfonados, que pueden usarse como dispersantes en una formulación con los policondensados de acuerdo con esta invención, son del tipo que se usa frecuentemente como plastificantes para aglutinantes hidráulicos (también denominados como resinas MFS). Los condensados de melamina-formaldehído sulfonados y su preparación se describen, por ejemplo, en CA 2172004 A1, DE 44 11 797 A1, US 4.430.469, US 6.555.683 y CH 686186 y también en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A2, página 131, y Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology, 2nd Ed., Páginas 411, 412. Los condensados de melaminesulfonato-formaldehído sulfonados preferidos abarcan unidades (muy simplificadas e idealizadas) de la formula



Sulfito de formaldehído de melamina (MFS)

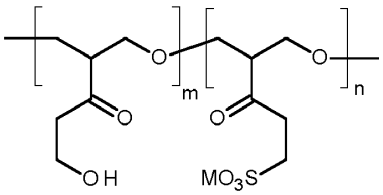
donde n representa generalmente de 10 a 300. El peso molar se sitúa preferiblemente en el rango de 2500 a 80 000. Un ejemplo de condensados de melaminesulfonato-formaldehído son los productos vendidos por BASF Constructoin Solutions GmbH bajo el nombre Melment®. Además de las unidades de melamina sulfonadas, es posible incorporar otros monómeros por condensación. Particularmente adecuada es la urea. Además, también se pueden incorporar por condensación otras unidades aromáticas, tales como ácido gálico, ácido aminobencenosulfónico, ácido sulfanílico, ácido fenolsulfónico, anilina, ácido amoniobenzoico, ácido dialcoxibencenosulfónico, ácido dialcoxibenzoico, piridina, ácido piridinmonosulfónico, ácido piridinodisulfónico, ácido piridincarboxílico y ácido piridinodicarboxílico, por ejemplo.

Los b) lignosulfonatos, que pueden utilizarse como dispersantes junto con los policondensados de acuerdo con esta invención en una formulación, son productos que se obtienen como subproductos en la industria del papel. Se describen en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., vol. A8, páginas 586, 587. Incluyen unidades de la fórmula sumamente simplificada e idealizadora



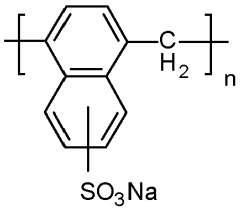
donde n representa generalmente de 5 a 500. Los lignosulfonatos tienen pesos molares de entre 2000 y 100 000 g/mol. En general, están presentes en forma de sus sales de sodio, calcio y/o magnesio. Ejemplos de lignosulfonatos adecuados son los productos de la empresa noruega Borregaard LignoTech que se venden bajo la denominación comercial Borresperse.

Los c) condensados de cetona-formaldehído sulfonados, que se pueden utilizar como dispersante junto con los policondensados de acuerdo con esta invención en una formulación, son productos que incorporan una monocetona o dicetona como componente cetona, preferiblemente acetona, butanona, pentanona, hexanona o ciclohexanona. Los condensados de este tipo son conocidos y se describen en el documento WO 2009/103579, por ejemplo. Se prefieren los condensados de acetona-formaldehído sulfonados. Generalmente comprenden unidades de la fórmula (de acuerdo con J. Plank et al., J. Appl. Poly. Sci. 2009, 2018-2024:



donde m y n son generalmente cada uno de 10 a 250, M es un ion de metal alcalino, tal como Na^+, y la relación m:n está en general en el rango de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1: 3, más particularmente aproximadamente 1,2: 1 a 1: 1.2. Ejemplos de condensados de acetona-formaldehído adecuados son los productos vendidos por BASF Construction Solutions GmbH bajo la denominación comercial Melcret K1L. Además, también es posible incorporar otras unidades aromáticas por condensación, tales como ácido gálico, ácido aminobencenosulfónico, ácido sulfanílico, ácido fenolsulfónico, anilina, ácido amoniobenzoico, ácido dialcoxibencenosulfónico, ácido dialcoxibenzoico, piridina, ácido piridinmonosulfónico, ácido piridindisulfónico, ácido piridincarboxílico y ácido piridindicarboxílico, por ejemplo.

El d) naftaleno-formaldehído sulfonado, que puede utilizarse como dispersante junto con los policondensados de acuerdo con esta invención en una formulación, son productos obtenidos por sulfonación de naftaleno y posterior policondensación con formaldehído. Se describen en referencias que incluyen Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology, 2nd Ed., páginas 411-413 and in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., vol. A8, páginas 587, 588. Comprenden unidades de la formula



.

Típicamente, se obtienen pesos molares (M_w) de entre 1000 y 50 000 g/mol. Ejemplos de condensados de β-naftaleno-formaldehído adecuados son los productos de BASF Construction Solutions GmbH vendidos bajo la denominación comercial Melcret 500 L.

Además, también es posible incorporar por condensación otras unidades aromáticas, tales como ácido gálico, ácido aminobencenosulfónico, ácido sulfanílico, ácido fenolsulfónico, anilina, ácido amoniobenzoico, ácido dialcoxibencenosulfónico, ácido dialcoxibenzoico, piridina, ácido piridinmonosulfónico, ácido piridinodisulfónico, ácido piridincarboxílico y ácido piridinodicarboxílico, por ejemplo.

Los e) éteres de policarboxilato (PCE) son polímeros que comprenden cadenas laterales de poliéter, grupos aniónicos o grupos anionogénicos, por lo que los grupos aniónicos y anionógenos pueden estar comprendidos en el éter de policarboxilato. Los grupos aniónicos son los grupos de ácido desprotonados en el dispersante polimérico. Los grupos anionogénicos son los grupos ácidos presentes en el dispersante polimérico, que pueden transformarse en el grupo aniónico respectivo bajo condiciones alcalinas. Preferiblemente, los grupos aniónicos son grupos carboxilato y/o grupos fosfato y los grupos anionógenos son grupos ácido carboxílico y/o grupos ácido fosfórico.

Preferiblemente, las cadenas laterales de poliéter en los éteres de policarboxilato son cadenas laterales de polialquilenglicol, más preferiblemente cadenas laterales de polietilenglicol con una longitud de cadena lateral de 1 a 350 unidades de alquilenglicol, preferiblemente de 10 a 150 unidades, más preferiblemente de 20 a 100 unidades.

Típicamente, los policarboxilatos se obtienen a partir de una polimerización radical de monómeros de ácido etilénicamente insaturados adecuados (respectivamente sus sales), o en otras palabras, monómeros que portan grupos aniónicos y/o anionógenos y monómeros que portan cadenas laterales de polialquilenglicol.

Los policarboxilatos contienen monómeros de ácido etilénicamente insaturados (respectivamente sus sales) o, en otras palabras, monómeros que portan grupos aniónicos y/o anionógenos y monómeros que portan cadenas laterales de polialquilenglicol. Opcionalmente, es posible que también estén contenidos en los policarboxilatos monómeros de éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturados, que comprenden una fracción hidrolizable en la mezcla cementosa, en donde el residuo monomérico hidrolizado comprende un sitio de unión activo para un componente de la mezcla cementosa. Ejemplos de tales monómeros (componente A) son monómeros de éster de ácido acrílico, más preferiblemente monoésteres de hidroxialquil acrílico y/o diésteres de hidroxialquilo, más preferiblemente acrilato de hidroxipropilo y/o acrilato de hidroxietilo.

La relación molar de monómero ácido a monómero que porta cadenas laterales de polialquilenglicol varía de 1/3 a aproximadamente 10/1, preferiblemente de 1/3 a 5/1, más preferiblemente de 1/3 a 2/1. Cuando la relación de monómeros portadores de cadena lateral de polialquilenglicol a monómeros ácidos es relativamente alta, es posible obtener éteres de policarboxilato con propiedades de retención del asentamiento, que es preferible en el uso junto con los dispersantes de acuerdo con esta invención.

Generalmente, es posible utilizar el mismo tipo de monómeros de ácido insaturado (respectivamente sus sales) o tipos diferentes, lo mismo es cierto para los monómeros que portan cadenas laterales de polialquilenglicol.

Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados que portan cadenas laterales de poliéter en los éteres de policarboxilato (y también como componente B de los dispersantes f) o f-1)) incluyen derivados de ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados tales como polietilenglicol mono(met)acrilato, polipropilenglicol (met)acrilato, polibutilenglicol (met)acrilato, polietilenglicol polipropilenglicol mono(met)acrilato, polietilenglicol polibutilenglicol mono(met)acrilato, polipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)acrilato, polietilenglicol polipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)acrilato, metoxipolietilenglicol mono(met)acrilato, metoxipolipropilenglicol mono(met)acrilato, metoxipolibutilenglicol mono(met)acrilato, metoxipolietilenglicol polipropilenglicol mono(met)acrilato, metoxipolietilenglicol polibutilenglicol mono(met)acrilato, metoxipolipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)acrilato, metoxipolietilenglicol polipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)acrilato, etoxipolietilenglicol mono(met)acrilato, etoxipolipropilenglicol mono(met)acrilato, etoxipolibutilenglicol mono(met)acrilato, etoxipolietilenglicol polipropilenglicol mono(met)acrilato, etoxipolietilenglicol polibutilenglicol mono(met)acrilato, etoxipolipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)acrilato, etoxipolietilenglicol polipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)acrilato, y derivados alcoxi superiores de los polioxialquilenos mencionados anteriormente;

derivados de alcohol vinílico tales como polietilenglicol mono(met)vinil éter, polipropilenglicol mono(met)vinil éter, polibutilenglicol mono(met)vinil éter, polietilenglicol polipropilenglicol mono(met)vinil éter, polietilenglicol polibutilenglicol mono(met)vinil éter, polipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)vinil éter, polietilenglicol polipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)vinil éter, metoxipolietilenglicol mono(met)vinil éter, metoxipolipropilenglicol mono(met)vinil éter, metoxipolibutilenglicol mono(met)vinil éter, metoxipolietilenglicol polipropilenglicol mono(met)vinil éter, metoxipolietilenglicol polibutilenglicol mono(met)vinil éter, metoxipolipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)vinil éter, metoxipolietilenglicol polipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)vinil éter, etoxipolietilenglicol mono(met)vinil éter, etoxipolipropilenglicol mono(met)vinil éter, etoxipolibutilenglicol mono(met)vinil éter, etoxipolietilenglicol polipropilenglicol mono(met)vinil éter, etoxipolietilenglicol polibutilenglicol mono(met)vinil éter, etoxipolipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)vinil éter, etoxipolietilenglicol polipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)vinil éter, y similares;

Derivados de alcohol (met)alílico tales como polietilenglicol mono(met)alil éter, polipropilenglicol mono(met)alil éter, polibutilenglicol mono(met)alil éter, polietilenglicol polipropilenglicol mono(met)alil éter, polietilenglicol polibutilenglicol mono(met)alil éter, polipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)alil éter, polietilenglicol polipropilenglicol

polibutilenglicol mono(met)alil éter, metoxipolietilenglicol mono(met)alil éter, metoxipolipropilenglicol mono(met)alil éter, metoxipolibutilenglicol mono(met)alil éter, metoxipolietilenglicol polipropilenglicol mono(met)alil éter, metoxipolietilenglicol polibutilenglicol mono(met)alil éter, metoxipolipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)alil éter, metoxipolietilenglicol polipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)alil éter, etoxipolietilenglicol mono(met)alil éter, etoxipolipropilenglicol mono(met)alil éter, etoxipolibutilenglicol mono(met)alil éter, etoxipolietilenglicol polipropilenglicol mono(met)alil éter, etoxipolietilenglicol polibutilenglicol mono(met)alil éter, etoxipolipropilenglicol polibutilenglicol mono(met)alil éter, y similares;

aductos de 1 a 350 moles de óxido de alquileno con un alcohol insaturado tal como 3-metil-3-buten-1-ol, 3-metil-2-buten-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-2-buten-1-ol y 2-metil-3-buten-1-ol, ya sea solos respectivamente o en combinaciones entre sí, incluyendo pero no limitado a polietilenglicol mono (3-metil-3-butenil) éter, polietilenglicol mono (3-metil-2-butenil) éter, polietilenglicol mono (2-metil-3-butenil) éter, polietilenglicol mono (2-metil-2-butenil) éter, polietilenglicol mono (1,1-dimetil-2-propenil) éter, polietilen polipropilenglicol mono (3-metil-3-butenil) éter, polipropilenglicol mono (3-metil-3-butenil) éter, metoxipolietilenglicol mono (3-metil-3-butenil) éter, etoxipolietilenglicol mono (3-metil-3-butenil) éter, 1-propoxipolietilenglicol mono (3-metil-3-butenil) éter, ciclohexiloxipolietilenglicol mono (3-metil-3-butenil) éter, 1-ociloxipolietilenglicol mono (3-metil-3-butenil) éter, nonilalcoxipolietilenglicol mono (3-metil-3-butenil) éter, laurilalcoxipolietilenglicol mono (3-metil-3-butenil) éter, estearilalcoxipolietilenglicol mono (3-metil-3-butenil) éter, y fenoxipolietilenglicol mono (3-metil-3-butenil) éter, y similares. La lista antes considerada de ejemplos para monómeros etilénicamente insaturados que portan cadenas laterales de poliéter, que portan respectivamente cadenas laterales de polialquilenglicol, se aplica también al componente B, que está incluido en los dispersantes f) o f-1). Es preferible que al menos el 80 % en peso de los grupos oxialquileno C_{2-4} sean grupos oxialquileno C_2 (grupos etileno).

Ejemplos de monómeros de ácido etilénicamente insaturados adecuados son éster de ácido fosfórico de (met)acrilato de hidroxietilo (HE(M)A - fosfato), éster de ácido fosfórico de (met)acrilato de hidroxipropilo (HP(M)A - fosfato), éster de ácido (met)acrilato de hidroxibutilo fosfórico (HB(M)A - fosfato), ácido (met)acrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido itacónico, monoésteres de ácido maleico o cualquier mezcla de una pluralidad de estos componentes. Los más preferidos son el ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico, respectivamente anhídrido maleico, que se hidroliza a ácido maleico bajo condiciones alcalinas acuosas. En cada caso, es posible utilizar también las sales de los monómeros ácidos antes mencionados.

Se pueden encontrar ejemplos de dispersantes de policarboxilato adecuados, que a menudo también se denominan polímeros de peine, en la Publicación U.S. No. 2002/0019459 A1, Publicación U.S. No. 2006/0247402 A1, Patente U.S. No. 6,267,814, Patente U.S. No. 6,290,770, Patente U.S. No. 6,310,143, Patente U.S. No. 6,187,841, Patente U.S. No. 5,158,996, Patente U.S. No. 6,008,275, Patente U.S. No. 6,136,950, Patente U.S. No. 6,284,867, Patente U.S. No. 5,609,681, Patente U.S. No. 5,494,516, Patente U.S. No. 5,674,929, Patente U.S. No. 5,660,626, Patente U.S. No. 5,668,195, Patente U.S. No. 5,661,206, Patente U.S. No. 5,358,566, Patente U.S. No. 5,162,402, Patente U.S. No. 5,798,425, Patente U.S. No. 5,612,396, Patente U.S. No. 6,063,184, Patente U.S. No. 5,912,284, Patente U.S. No. 5,840,114, Patente U.S. No. 5,753,744, Patente U.S. No. 5,728,207, Patente U.S. No. 5,725,657, Patente U.S. No. 5,703,174, Patente U.S. No. 5,665,158, Patente U.S. No. 5,643,978, Patente U.S. No. 5,633,298, Patente U.S. No. 5,583,183, Patente U.S. No. 6,777,517, Patente U.S. No. 6,762,220, Patente U.S. No. 5,798,425, Patente U.S. No. 5,393,343 y WO 2010/026155.

Los dispersantes f) son copolímeros no iónicos para extender la aptitud para ser trabajada a una mezcla cementosa que contiene cemento hidráulico y agua, en donde el copolímero comprende residuos de al menos los siguientes monómeros:

Componente A que comprende un monómero de éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente monómero de éster de ácido acrílico, más preferiblemente monoéster de hidroxialquil acrílico y/o diéster de hidroxialquilo, lo más preferiblemente acrilato de hidroxipropilo y/o acrilato de hidroxietilo, que comprende una fracción hidrolizable en la mezcla cementosa, en la que el residuo de monómero hidrolizado comprende un sitio de unión activo para un componente de la mezcla cementosa; y

Componente B que comprende un monómero de éster de ácido carboxílico o alqueniléter etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo lateral oxialquileno C_{2-4} de 1 a 350 unidades, preferiblemente de 10 a 120 unidades, más preferiblemente de 10 a 70 unidades. Es preferible que al menos el 80 % en peso de los grupos oxialquileno C_{2-4} sean grupos oxialquileno C_2 (grupos etileno).

Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados capaces de formar residuos de monómeros hidrolizables que comprenden el Componente A, que pueden usarse en el dispersante f) así como f-1), que pueden copolimerizarse incluyen, pero no se limitan a, derivados de ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados tales como acrilatos de alquilo tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo y acrilato de butilo; metacrilatos de alquilo tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo y metacrilato de butilo; acrilatos de hidroxialquilo tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y acrilato de hidroxibutilo; metacrilatos de hidroxialquilo tales como metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo y metacrilato de hidroxibutilo; acrilamida, metacrilamida y derivados de las mismas; diésteres de alquilo o hidroxialquilo de ácido maleico; anhídrido maleico o maleimida para copolímeros que se almacenarán en la fase seca. Son preferibles los acrilatos de alquilo

tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo y acrilato de butilo, acrilatos de hidroxialquilo tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y acrilato de hidroxibutilo. Los más preferidos son el acrilato de hidroxietilo y el acrilato de hidroxipropilo.

Una lista de ejemplos para el componente B adecuado para el dispersante f) o f-1) se puede encontrar en el texto antes considerado en la descripción de e) éteres de policarboxilato (PCE), donde se dan como ejemplos monómeros adecuados que portan cadenas laterales de poliéter.

Preferiblemente, el componente B del dispersante f) así como el dispersante f-1) comprenden un monómero de éster de ácido carboxílico insaturado o comprenden un monómero de alqueniléter C_{2-5}. Más preferiblemente, B comprende un monómero de alqueniléter C_2 (monómero de viniléter) o un monómero de alqueniléter C_5, lo más preferiblemente un monómero de isoprenol éter.

Preferiblemente, la relación molar del componente A al componente B en el dispersante f) o el dispersante f-1) es de 10:1 a 1:2, más preferiblemente de 9:1 a 1:1, lo más preferiblemente de 5: 1 a 2: 1.

Preferiblemente, el componente A en el dispersante f) o dispersante f-1) se selecciona del grupo de monoésteres de alquilo, diésteres de alquilo, monoésteres de hidroxialquilo, diésteres de hidroxialquilo o mezclas de los mismos. Son preferibles los monoésteres de alquilo de ácido acrílico y los monoésteres de hidroxialquilo de ácido acrílico, más preferidos son los monoésteres de hidroxialquilo de ácido acrílico y los más preferidos son acrilato de hidroxipropilo y/o acrilato de hidroxietilo.

Los dispersantes no iónicos f) y también los dispersantes f-1) son capaces de retener la aptitud para ser trabajada de las composiciones cementosas durante un largo período de tiempo. Los copolímeros no iónicos f) o f-1) son inicialmente moléculas no dispersantes, con baja o nula afinidad por las partículas de cemento, y por lo tanto no contribuyen a lograr los objetivos iniciales de aptitud para ser trabajada de la composición cementosa. Los dispersantes f) y también f-1) permanecen inicialmente en solución y no se adsorben a los granos de cemento. Los polímeros restantes pueden actuar como un depósito de dispersante para mejorar las propiedades de retención del asentamiento con el tiempo. Con el tiempo, a medida que aumenta la demanda de dispersantes, debido bien sea en parte al agotamiento del dispersante convencional como se discutió anteriormente, o en parte o totalmente a factores de diseño de la mezcla, estas moléculas experimentan reacciones de hidrólisis promovidas por bases a lo largo de la estructura del polímero que generan sitios de unión activos tanto para inicializar y aumentar la afinidad de unión del polímero, dando como resultado la generación in situ de polímero dispersante "activo" a lo largo del tiempo, para prolongar el asentamiento y la aptitud para ser trabajada de la composición. En particular, por hidrólisis del componente A (residuo de un monómero de éster de ácido carboxílico que comprende ua fracción hidrolizable en la mezcla cementosa) cuando se introduce el dispersante f) o f-1) en el entorno fuertemente alcalino de las composiciones cementosas, el dispersante inicialmente no activo es activada, lo que da como resultado buenas propiedades de retención del asentamiento durante un período de hasta 90 minutos. El documento WO 2009/153202 describe tales dispersantes f), también se describe su forma de producción.

Los dispersantes del tipo policondensado de acuerdo con esta invención tienen el inconveniente de que la retención del asentamiento es mejorable. Después de un período de tiempo de aproximadamente 45 minutos después de mezclar los policondensados de esta invención en una composición cementosa, el asentamiento comienza a deteriorarse. La formulación de los policondensados de acuerdo con esta invención y los dispersantes f) o también f-1) permiten mejorar significativamente la retención del asentamiento de las mixturas formuladas.

Cuando los policondensados de acuerdo con esta invención están presentes en una formulación junto con los dispersantes f), es preferible que la relación en peso, en términos de contenido de sólidos, de los policondensados de acuerdo con esta invención al dispersante f) sea preferiblemente superior a 1/5, más preferiblemente superior a 1/3, lo más preferiblemente superior a 2/3. Las mismas relaciones se aplican también para el dispersante f-1).

Preferiblemente, el copolímero no iónico (dispersante f) puede tener un peso molecular promedio en peso (g/mol) de aproximadamente 5,000 a aproximadamente 150,000, en algunas realizaciones de aproximadamente 25,000 a aproximadamente 50,000, que se determina bajo las siguientes condiciones de GPC:

Combinación de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802.5 HQ de Shodex, Japón; eluyente: solución acuosa al 80 % en volumen de HCO_2NH_4 (0.05 mol/l) y acetonitrilo al 20 % en volumen; volumen de inyección 100 µl; tasa de flujo 0.5 ml/min. La calibración del peso molecular se realizó con estándares de poli(sulfonato de estireno) para el detector de UV y estándares de poli(óxido de etileno) para el detector RI. Ambos estándares fueron adquiridos de PSS Polymer Standards Service, Alemania. Para determinar el peso molecular de los polímeros, se usó la detección de UV a una longitud de onda de 254 nm, ya que el detector de UV solo responde a los compuestos aromáticos y desprecia las impurezas inorgánicas, que de otra manera podrían falsificar los resultados de los pesos moleculares.

Como dispersantes f) son preferibles i) copolímeros no iónicos que contienen acrilato de hidroxietilo (como monómero A) e isoprenol etoxilado (como monómero B) con un peso molecular en el rango de 500 g/mol a 4.000 g/mol), preferiblemente 800 g/mol a 1.500 g/mol o ii) copolímeros no iónicos que contienen acrilato de hidroxietilo (como monómero A) e hidroxibutilvinil éter etoxilado (como monómero B) con un peso molecular en el rango de 500 g/mol a

4.000 g/mol, preferiblemente de 800 g/mol a 1.500 g/mol. La relación molar de los monómeros A a B en el caso i) y ii) es de 2/1 a 6/1, preferiblemente de 3/1 a 5/1. El peso molecular es de 5.000 a 50.000 g/mol, preferiblemente de 25.000 g/mol a 50.000 g/mol para los casos i) y ii). Las condiciones para la medición de GPC son las mismas que se mencionan en el texto antes considerado. Los copolímeros no iónicos f) o f-1) se pueden agregar a la mezcla cementosa con el agua del lote inicial o como una adición retardada, en un rango de dosificación de copolímero de 0.01 a 3 por ciento con base en el peso de materiales cementosos, y preferiblemente copolímero de 0.02 a 1 por ciento en peso con base en el peso de materiales cementosos.

Cabe señalar que los policondensados de acuerdo con esta invención cuando se usan en una formulación con el dispersante f) proporcionan la aptitud para ser trabajado inicial, incluida la viscosidad reducida de la composición cementosa (de aproximadamente 0 minutos a aproximadamente 30 a 45 minutos) en el sentido de un reductor de agua, mientras que el dispersante f) no es tan activo como reductor de agua durante el período de 0 a aproximadamente 30 minutos, sino que actúa como retenedor de asentamiento principalmente durante el período de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 90 minutos.

Se puede decir que los policondensados de acuerdo con esta invención y el dispersante f) en una formulación se complementan en el sentido de que se pueden obtener composiciones cementosas con buena aptitud para ser trabajada (buen asentamiento y buena retención del asentamiento) en el período de tiempo desde 0 a aproximadamente 90 minutos y la viscosidad plástica es baja durante un período de tiempo de 0 a aproximadamente 30 minutos. El dispersante retenedor de asentamiento f) proporciona suficiente retención de asentamiento hasta 90 minutos, pero la viscosidad plástica aumenta cuando pasa el tiempo (después de aproximadamente 30 minutos).

Los g) dispersantes que contienen fosfonato, que pueden usarse como dispersantes junto con los policondensados de acuerdo con esta invención en una formulación, comprenden de uno a tres grupos fosfonato (preferiblemente 2) y se describen en el documento WO 94/08913 A1. La divulgación de la química del dispersante de fosfonato en el documento WO 94/08913 A1 se incorpora aquí como referencia. Un ejemplo es el siguiente dispersante con dos grupos fosfonato:

$$Me\text{-}O\text{-}(C_2H_4O)_n\text{-}CH_2CH(Me)\text{-}N\text{-}[CH_2\text{-}PO(OM)_2]_2$$

M es H, un ion de amonio (orgánico) de metal alcalino o un metal alcalinotérreo 1/2, n es un entero de 5 a 70, preferiblemente un entero de 10 a 50.

También es posible que dispersantes adicionales de acuerdo con la divulgación del documento WO 2011/104347 estén contenidos en una formulación con los policondensados de acuerdo con esta invención. Estos dispersantes muestran un esqueleto de polialquileno con un grupo de anclaje para partículas cementosas en un lado. El grupo de anclaje se puede seleccionar, por ejemplo, de azúcares, diversos grupos aniónicos y/o silanos.

El dispersante adicional en la formulación con los policondensados de acuerdo con esta invención puede ser un dispersante que cumpla con todas las características del policondensado de acuerdo con esta invención, excepto que el número de unidades de etilenglicol en la cadena lateral es superior a 41 con la condición de que el contenido de unidades de etilenglicol sea superior al 80 % en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral del poliéter.

El dispersante adicional en la formulación con los policondensados de acuerdo con esta invención también puede ser un dispersante, que cumple todas las características del policondensado de acuerdo con esta invención, excepto que el grado de polimerización está fuera del rango de 10 a 75.

También es posible que tanto la longitud de la cadena lateral antes mencionada como el grado de policondensación del dispersante adicional en la formulación sean diferentes de los policondensados de acuerdo con esta invención.

Son preferibles los policondensados en los que el dispersante adicional en la formulación es f-1) un copolímero no iónico con un peso molecular promedio en peso M_w de 5.000 g/mol a menos de 25.000 g/mol para extender la aptitud para ser trabajada a una mezcla cementosa que contiene cemento hidráulico y agua, en el que el copolímero comprende residuos de al menos los siguientes monómeros:

Componente A que comprende un monómero de éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado que comprende una fracción hidrolizable en la mezcla cementosa, en el que el residuo de monómero hidrolizado comprende un sitio de unión activo para un componente de la mezcla cementosa; y

Componente B que comprende un monómero de éster de ácido carboxílico o alqueniléter etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo lateral de oxialquileno $C_{2\text{-}4}$ de 10 a 70 unidades, preferiblemente de 10 a 30 unidades. Es preferible que al menos el 80 % en peso de los grupos oxialquileno $C_{2\text{-}4}$ sean grupos oxialquileno C_2 (grupos etileno).

Son preferibles como dispersantes f-1) i) copolímeros no iónicos que contienen acrilato de hidroxietilo (como monómero A) e isoprenol etoxilado (como monómero B) con un peso molecular en el rango de 500 g/mol a 2.000 g/mol), preferiblemente 500 g/mol a 1.500 g/mol o ii) copolímeros no iónicos que contienen acrilato de hidroxietilo

(como monómero A) e hidroxibutilviniléter etoxilado (como monómero B) con un peso molecular en el rango de 500 g/mol a 2.000 g/mol, preferiblemente de 500 g/mol a 1.500 g/mol. La relación molar de los monómeros A a B en el caso i) y ii) es de 2/1 a 6/1, preferiblemente de 3/1 a 5/1. El peso molecular es de 5.000 a menos de 25.000 g/mol, preferiblemente de 10.000 g/mol a 20.000 g/mol para los casos i) y ii). Las condiciones para la medición de GPC son las mismas que se mencionan en el texto antes considerado.

Los copolímeros no iónicos f) o f-1) se pueden agregar a la mezcla cementosa con el agua del lote inicial o como una adición retardada, en un rango de dosificación de copolímero de 0.01 a 3 por ciento con base en el peso de materiales cementosos, y preferiblemente copolímero de 0.02 a 1 por ciento en peso con base en el peso de materiales cementosos.

Los dispersantes f-1) son similares en su estructura química a los dispersantes f), pero se caracterizan por un peso molecular M_w promedio en peso relativamente bajo de 5.000 g/mol a menos de 25.000 g/mol y cadenas laterales de poliéter relativamente cortas con el rango de 10 a 70, preferiblemente de 10 a 30, unidades de grupos laterales oxialquileno C_{2-4}.

Debido al peso molecular M_w promedio en peso relativamente bajo y la longitud de la cadena lateral relativamente corta, fue sorprendentemente posible no solo proporcionar un aditivo, que es capaz de mantener el nivel de aptitud para ser trabajada de composiciones cementosas como el concreto en un nivel alto (buena retención de asentamiento) durante un período prolongado de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 90 minutos después de la mezcla (este rendimiento ya se encontró para los dispersantes f), pero también fue posible mantener la reología del hormigón en un buen estado a lo largo del tiempo, en particular fue posible permitir una reducción de las viscosidades de las composiciones cementosas, especialmente del hormigón y al mismo tiempo lograr muy buenas resistencias iniciales. La mejora de las propiedades reológicas se puede obtener cuando se utilizan los dispersantes f-1) solos (en particular durante el período de tiempo de 30 a 90 minutos) o también en combinación con los policondensados de acuerdo con esta invención (en particular durante el período de tiempo de 0 a aproximadamente 90 minutos).

Cuando los policondensados de acuerdo con esta invención están presentes en una formulación junto con los dispersantes f-1), es preferible que la relación en peso, en términos de contenido de sólidos, de los policondensados de acuerdo con esta invención al dispersante f-1) sea preferiblemente superior a 1/4, más preferiblemente superior a 1/3, lo más preferiblemente superior a 2/3.

Cabe señalar que los policondensados de acuerdo con esta invención cuando se usan en una formulación con el dispersante f-1) proporcionan la aptitud para ser trabajado inicial, incluida la viscosidad reducida de la composición cementosa (de aproximadamente 0 minutos a aproximadamente 30 minutos) en el sentido de un reductor de agua, mientras que el dispersante f-1) no es tan activo como dispersante durante el período de 0 a aproximadamente 30 minutos, pero funciona como un retenedor de asentamiento principalmente durante el período de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 90 minutos. El dispersante f-1) permite también la producción de composiciones cementosas con una viscosidad plástica baja, especialmente desarrolla sus propiedades dispersantes en un momento posterior después de mezclar la composición. Se puede decir que los policondensados de acuerdo con esta invención y el dispersante f-1) en una formulación se complementan en el sentido de que las composiciones cementosas con buena aptitud para ser trabajadas (buen asentamiento y buena retención del asentamiento) y se puede obtener baja viscosidad plástica durante un largo período de tiempo de 0 a 90 minutos. Los componentes individuales de la formulación sólo pudieron hacer esto durante el período de tiempo inicial (policondensado de acuerdo con esta invención) o el período de tiempo posterior (dispersante f-1)).

La invención también se refiere a mezclas de materiales de construcción que comprenden uno o más policondensados de acuerdo con esta invención y uno o más aglutinantes inorgánicos seleccionados del grupo de sulfato de α-calcio hemihidrato, sulfato de β-calcio hemihidrato, sulfato de calcio en forma de anhidrita, arena de escoria, cenizas volantes, sílica ahumada, escoria de altos hornos, puzolanas naturales, pizarra bituminosa quemada y/o cemento (Portland), prefiriéndose la presencia de cemento (Portland) con una proporción superior al 40 % en peso sobre la cantidad total del aglutinante inorgánico.

La dosificación de los policondensados de acuerdo con esta invención está preferiblemente en el rango de 0.05 % en peso a 1 % en peso, con respecto a la cantidad total de aglutinantes inorgánicos.

La dosificación de los policondensados de acuerdo con esta invención en hormigón está más preferiblemente en el rango de 0.15 % en peso a 0.5 % en peso, con respecto a la cantidad total de aglutinantes inorgánicos. Las mezclas de materiales de construcción pueden ser, por ejemplo, hormigón, mortero o lechadas de cemento.

Es preferible una mezcla de materiales de construcción, siendo la mezcla de materiales de construcción preferiblemente hormigón, más preferiblemente un hormigón autocompactante (SCC), que comprende agregados y cemento (Portland) y opcionalmente aglutinantes adicionales seleccionados del grupo de arena de escoria, cenizas volantes, sílica ahumada, escoria de altos hornos, puzolanas naturales o pizarra bituminosa quemada, por lo que es posible cualquier combinación de los aglutinantes anteriores.

Preferiblemente, el contenido de finos (partículas de finos) en la mezcla de materiales de construcción tiene un límite inferior de 200 kg/m3, más preferiblemente 300 kg/m3 y lo más preferiblemente 350 kg/m3; el límite superior del

contenido de finos es preferiblemente 1.200 kg/m3, más preferiblemente 650 kg/m3 y lo más preferiblemente 450 kg/m3. Los finos (partículas de finos) en esta solicitud de patente se definen como todas las partículas (preferiblemente de los aglutinantes y de la fracción de finos de los agregados (arena)), que pasan por un tamiz con una apertura de 0.125 mm de acuerdo con EN 933-1. El contenido de finos usualmente se compone de la suma de materiales aglutinantes como cemento (Portland) y, opcionalmente, aglutinantes adicionales seleccionados del grupo de arena de escoria, cenizas volantes, sílica ahumada, escoria de altos hornos, puzolanas naturales o pizarra bituminosa quemada en una lado y el contenido de finos de la fracción de finos de los agregados (arena). También es posible que el hormigón contenga polvo de piedra caliza, lo que también calificaría como finos. El tamaño de partícula de los aglutinantes es típicamente lo suficientemente fino para calificar como finos, la fracción de la arena debe ser probada de acuerdo con EN 933-1 para determinar qué parte de la arena califica como finos.

Preferiblemente, la relación de agua a aglutinante (W/B) tiene un límite inferior de 0.3, más preferiblemente 0.35, lo más preferiblemente 0.4, el límite superior es preferiblemente 0.6, más preferiblemente 0.55 y lo más preferiblemente 0.50. En este caso, aglutinante significa la suma de todos los aglutinantes utilizados, si solo se usa cemento (Portland), la relación W/B se denomina típicamente relación agua/cemento (W/C). Las relaciones A/C preferidas son análogas a las relaciones W/B preferidas antes mencionadas, lo que significa que se aplican los mismos valores preferidos.

El asentamiento de acuerdo con EN12350-8 de los materiales de construcción, preferiblemente hormigón, más preferiblemente hormigón autocompactante (SCC) tiene preferiblemente un límite inferior de 55 cm, más preferiblemente 60 cm y más preferiblemente 65 cm, mientras que el límite superior es preferiblemente 80 cm, más preferiblemente 75 cm.

El agregado en esta invención puede ser, por ejemplo, sílica, cuarzo, arena, mármol triturado, esferas de vidrio, granito, piedra caliza, arenisca, calcita, mármol, serpentina, travertino, dolomita, feldespato, gneis, arenas aluviales, cualquier otro agregado duradero, y mezclas de los mismos. Los agregados a menudo también se denominan cargas y, en particular, no funcionan como aglutinantes.

Se ha encontrado que es posible obtener hormigones con baja viscosidad plástica y buena resistencia a la segregación (por ejemplo sangrado) cuando se utilizan los policondensados de acuerdo con esta invención en hormigón, como se puede ver también en la parte experimental de esta solicutud (ejemplos concretos en los diseños de mezcla A (tabla 3), B (tabla 4), C (tabla 5), D (tabla 6) y E (tabla 7). Los resultados de tiempo de embudo en V relativamente corto para los diseños de mezcla A y B indican una baja viscosidad de los hormigones, en los diseños de mezcla C, D y E este hallazgo se confirma mediante mediciones directas de la viscosidad plástica mediante mediciones reométricas. Los ejemplos de comparación son, por ejemplo, policondensados similares a los policondensados de acuerdo con esta invención, pero con una longitud de cadena lateral de poliéter más larga y/o un valor del grado de policondensación fuera del rango reivindicado. También se utilizaron dispersantes convencionales del tipo PCE como ejemplos de comparación. Los ejemplos de comparación mostraron viscosidades plásticas más altas del hormigón. Los detalles se pueden encontrar en la parte experimental de esta solicitud de patente.

En particular, son preferibles los hormigones autocompactantes que comprenden agregados y cemento (Portland) y opcionalmente otros aglutinantes seleccionados del grupo de arena de escoria, cenizas volantes, sílica ahumada, escoria de altos hornos, puzolanas naturales o esquisto bituminoso quemado, por lo que es posible cualquier combinación de los aglutinantes antes considerados y en los que el contenido de finos (partículas de finos) en la mezcla de materiales de construcción tiene un límite inferior de 300 kg/m3, preferiblemente 350 kg/m3 y el límite superior del contenido de finos es de 700 kg/m3, preferiblemente 650 kg/m3, más preferiblemente 450 kg/m3. Lo más preferible es el rango bajo de finos de 350 kg/m3 a 450 kg/m3. Los finos (partículas de finos) se definen como todas las partículas (preferiblemente de los ligantes y de la fracción de finosde los agregados (arena)), que pasan por un tamiz con una abertura de 0.125 mm de acuerdo con EN 933-1. Preferiblemente los hormigones autocompactantes no contienen ningún aditivo modificador de la viscosidad (VMA), que tiene la función de incrementar la viscosidad del hormigón para estabilizarlo contra la segregación (sangrado). La mixtura modificadora de la viscosidad (VMA) es preferiblemente un (co)polímero orgánico de alto peso molecular elaborado a partir de monómeros sulfonados como, por ejemplo, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS) y derivados de acrilamida. Las mixturas modificadoras de la viscosidad y su aplicación para la estabilización de composiciones cementosas contra la segregación se describen, por ejemplo, en los documentos US2007/0083020 A1, US 2009/0036571 A 1 y US 2008/0200590 A1.

Preferiblemente, la relación de agua a aglutinante (W/B) de los hormigones autocompactantes tiene un límite inferior de 0.3, más preferiblemente 0.35, lo más preferiblemente 0.4, el límite superior es preferiblemente 0.6, más preferiblemente 0.55 y lo más preferiblemente 0.50. En este caso, aglutinante significa la suma de todos los aglutinantes utilizados, si solo se usa cemento (Portland), la relación W/B se denomina típicamente relación agua/cemento (W/C). Las relaciones W/C preferidas son análogas a las relaciones W/B preferidas antes mencionadas, lo que significa que se aplican los mismos valores preferidos.

El asentamiento de acuerdo con EN12350-8 de los hormigones autocompactantes (SCC) tiene preferiblemente un límite inferior de 60 cm, mientras que el límite superior es preferiblemente 80 cm, más preferiblemente 75 cm.

La técnica anterior distingue principalmente tres tipos de hormigones autocompactantes (SCC), el i) tipo de polvo con alto contenido de finos (polvo) en el rango de usualmente aproximadamente 550 a 650 kg/m3, el ii) tipo de viscosidad con un bajos contenidos de finos (polvo) en el rango de usualmente aproximadamente 350 a 450 kg/m3 y el tipo de combinación iii) con un contenido medio de finos (polvo) en el rango de usualmente aproximadamente 450 a 550 kg/m3. Típicamente, el tipo i) no contiene un aditivo modificador de la viscosidad (VMA), mientras que el tipo ii) necesita tal mixtura para obtener un nivel suficiente de resistencia a la segregación. El tipo de combinación también necesitar usualmente un aditivo modificador de la viscosidad (VMA), pero en menor medida debido a la presencia de una mayor proporción de finos en el diseño de la mezcla, lo que significa que la dosificación del VMA suele ser menor en comparación con la viscosidad tipo ii).

Debido a la presencia de un alto contenido de finos en el tipo i) no es necesaria la adición de un aditivo modificador de la viscosidad (VMA) ya que el alto contenido de polvo es suficiente para evitar la segregación (sangrado). La desventaja es una consistencia relativamente pegajosa y el coste de la gran cantidad de aglutinantes en el diseño de la mezcla.

El tipo de viscosidad ii) necesita la adición de un VMA, que por supuesto tiene la desventaja de que la viscosidad del hormigón aumenta y se vuelve bastante pegajoso. El tipo de combinación ii) es como el nombre "tipo de combinación" indica en sus propiedades entre los tipos i) y ii). La desventaja es una viscosidad plástica todavía relativamente alta de los hormigones.

Debido al uso de los policondensados de acuerdo con esta invención fue muy sorprendentemente posible proporcionar hormigones autocompactantes (SCC) con un asentamiento de hasta 70 cm, un contenido relativamente bajo de finos, preferiblemente en el rango de 350 kg/m3 a 450 kg/m3, y al mismo tiempo una baja viscosidad plástica. El experto en la técnica esperaría que un hormigón de este tipo con un alto flujo de asentamiento, bajos finos y una baja viscosidad plástica se segregara (sangrara) fuertemente y no sería factible por dichas razones. La ventaja de los policondensados de acuerdo con esta invención es, por tanto, que permite el acceso a hormigones autocompactantes de buena calidad y resistentes a la segregación con alta fluidez y al mismo tiempo una baja viscosidad plástica sin problemas de segregación. Se considera que en la técnica anterior no se dispone de hormigones autocompactantes con las propiedades ventajosas antes mencionadas. En particular, se pueden encontrar pruebas experimentales y detalles adicionales de los efectos ventajosos de los policondensados de acuerdo con esta invención en las pruebas de hormigón de los diseños de mezcla D (tabla 6) y E (tabla 7).

La invención se refiere también al uso de los policondensados de acuerdo con esta invención para la dispersión de aglutinantes inorgánicos, seleccionados del grupo de sulfato de α-calcio hemihidrato, sulfato de β-calcio hemihidrato, sulfato de calcio en forma de anhidrita, arena de escoria, cenizas volantes, sílica ahumada, escoria de altos hornos, puzolanas naturales, cemento (Portland) y/o pizarra bituminosa quemada, prefiriéndose la presencia de cemento (Portland) con una proporción superior al 40 % en peso con base en la cantidad total de aglutinante inorgánico. La invención se refiere más preferiblemente al uso de los policondensados de acuerdo con esta invención para la dispersión de hormigón.

La invención se refiere también al uso de los policondensados de acuerdo con esta invención para la reducción de la viscosidad plástica del hormigón.

El hormigón puede contener además de agua, agregados y cemento (Portland), también otros aglutinantes inorgánicos, preferiblemente seleccionados del grupo de arena de escoria, cenizas volantes, sílica ahumada, escoria de altos hornos, puzolanas naturales y/o pizarra bituminosa quemada. Preferiblemente, el hormigón contiene cemento (Portland) con una proporción superior al 40 % en peso con base en la cantidad total de los aglutinantes inorgánicos antes mencionados (otros aglutinantes inorgánicos y cemento (Portland)).

Más preferiblemente, el uso de los policondensados de acuerdo con esta invención para la reducción de la viscosidad plástica del hormigón se caracteriza porque la viscosidad plástica de un hormigón elaborado con un policondensado de acuerdo con esta invención es 10 - 40 % menor en comparación con un hormigón de referencia elaborado con la mixtura tipo policarboxilato éter (PCE) P3 en el experimento de viscosidad ICAR, con la condición de que los diseños de la mezcla de hormigón y la aptitud para ser trabajada expresada por la prueba de asentamiento de acuerdo con DIN EN 12350 (mismo asentamiento) para el hormigón elaborado con el policondensado de acuerdo con esta invención y el hormigón de referencia elaborado con la mistura tipo PCE P3 son idénticos. La mezcla de tipo PCE P3 es un copolímero obtenido por polimerización por radicales y presenta una relación molar de 1 mol de poli(etilenglicol) monometil éter metacrilato (M_w = 950 g/mol) a 2.7 mol de ácido metacrílico. El peso molecular de P3 es 26,750 g/mol, medido bajo las condiciones de GPC como se menciona en el texto antes considerado.

Un diseño de mezcla de hormigón idéntico significa en particular que el contenido de agua, el contenido de agregados, el tipo y cantidades de aglutinantesy todos los demás ingredientes son idénticos, solo la dosificación del policondensado de acuerdo con esta invención y la dosificación de la mixtura P3 de tipo policarboxilato éter (PCE) puede ser diferente o puede ser el mismo. Dichas dosificaciones se refieren a la suma de todos los aglutinantes y dependen del diseño de la mezcla y de los requisitos del proyecto de construcción específico. Es posible y en general será el caso que para lograr la misma aptitud para ser trabajada (asentamiento) la dosificación del policondensado de acuerdo con esta invención y la mezcla de referencia sean diferentes. Las dosificaciones también pueden ser las

mismas dependiendo del diseño de mezcla de concreto seleccionado. La dosificación de mixturas para hormigón generalmente no se considera parte del diseño de la mezcla de hormigón por el experto en la técnica, ya que la dosificación es muy baja.

La invención se refiere también al uso de policondensados de acuerdo con esta invención para hormigón autocompactante, preferiblemente para la reducción de la viscosidad plástica del hormigón autocompactante, con un contenido de finos entre 300 kg/m3 a 700 kg/m3, preferiblemente 350 kg/m3 a 650 kg/m3, más preferiblemente 350 kg/m3 a 450 kg/m3, la definición de finos son todas las partículas, que pasan por un tamiz con una abertura de 0.125 mm de acuerdo con EN 933-1, el hormigón autocompactante que comprende agua, agregados y cemento (Portland) y, opcionalmente, aglutinantes adicinales seleccionados del grupo de arena de escoria, cenizas volantes, sílica ahumada, escoria de altos hornos, puzolanas naturales o pizarra bituminosa quemada, por lo que cualquier combinación de los aglutinantes antes considerados es posible.

En particular, son preferibles los hormigones autocompactantes que comprenden agregados y cemento (Portland) y opcionalmente aglutinantes adicionales seleccionados del grupo de arena de escoria, cenizas volantes, sílica ahumada, escoria de altos hornos, puzolanas naturales o esquisto bituminoso quemado, por lo que cualquier combinación de los aglutinantes antes considerados son posibles y en los que el contenido de finos (partículas de finos) en la mezcla de materiales de construcción tiene un límite inferior de 300 kg/m3, preferiblemente 350 kg/m3 y el límite superior del contenido de finos es de 700 kg/m3, preferiblemente 650 kg/m3, más preferiblemente 450 kg/m3. Los finos (partículas de finos) se definen como todas las partículas (preferiblemente de los aglutinantes y de la fracción de finos de los agregados (arena)), que pasan por un tamiz con una abertura de 0.125 mm de acuerdo con EN 933-1. Preferiblemente los hormigones autocompactantes no contienen ningún aditivo modificador de la viscosidad (VMA), que tiene la función de incrementar la viscosidad del hormigón para estabilizarlo frente a la segregación (sangrado).

Preferiblemente, la relación de agua a aglutinante (W/B) de los hormigones autocompactantes tiene un límite inferior de 0.,3, más preferiblemente 0.35, lo más preferiblemente 0.4, el límite superior es preferiblemente 0.6, más preferiblemente 0.55 y lo más preferiblemente 0.50. En este caso, aglutinante significa la suma de todos los aglutinantes utilizados, si solo se usa cemento (Portland), la relación W/B se denomina típicamente relación agua/cemento (W/C). Las relaciones W/C preferidas son análogas a las relaciones W/B preferidas antes mencionadas, lo que significa que se aplican los mismos valores preferidos.

El flujo de asentamiento de acuerdo con EN12350-8 de los hormigones autocompactantes (SCC) tiene preferiblemente un límite inferior de 60 cm, mientras que el límite superior es preferiblemente 80 cm, más preferiblemente 75 cm.

Las ventajas del uso de los policondensados de acuerdo con esta invención cuando se utilizan en hormigón autocompactante se describieron en detalle en el texto antes considerado y se probaron en la parte experimental, en particular los resultados para los diseños de mezcla D (tabla 6) y E (tabla 7).

Ejemplos

Los policondensados de esta invención se produjeron de acuerdo con el siguiente procedimiento general de fosforilación y policondensación:

Un reactor, equipado con calentador y agitador, se carga con 127 g de ácido polifosfórico (especificado para tener un 85 % de contenido de P_2O_5). El contenido se calienta hasta 60-100 ºC. Se añade 1 mol de un alcohol a la mezcla de reacción agitada durante un período de 1 a 3 horas. Una vez finalizada la adición, la mezcla de reacción se agita durante una hora adicional.

En el caso de que se haya usado fenoxietanol como alcohol, el producto de reacción obtenido contenía 75 % en peso. de monoéster de ácido fenoxietanol fosfórico (éster de 1 mol de fenoxietanol con 1 mol de ácido fosfórico), 5 % en peso de éster de ácido bis(fenoxietanol)fosfórico (éster de 2 mol de fenoxietanol con 1 mol de ácido fosfórico), 1 % en peso de fenoxietanol sin reaccionar y 19 % en peso de ácido fosfórico sin reaccionar. Por tanto, el producto de reacción contenía en total 81 % en peso de los tres tipos de monómeros aromáticos antes mencionados. El producto de reacción de la fosforilación se puede utilizar sin purificación adicional como material de partida para la siguiente etapa de policondensación.

Procedimiento general de policondensación:

Un reactor a prueba de presión y resistente a la corrosión (acero revestido de vidrio, acero al tantalio o reactor de hastelloy), equipado con un agitador y control de temperatura se carga con los materiales de partida listados a continuación en el orden dado (el tipo de alcohol de 1.) y el producto fosforilado de 2.) se puede variar):

1. Poli(etilenóxido)monofeniléter (Ph-PEG), 2. Fenoxietanol fosforilado (PPE), 3. Solución de formalina (37 %, reacción tipo A) o paraformaldehído más agua (reacción tipo B), 4. Ácido sulfúrico al 96 % o ácido metansulfónico al 70 %.

Una vez completada la adición del ácido, la mezcla de reacción se calentó hasta 100 - 120 ºC. Después de 2 a 5 horas finaliza la reacción de policondensación, se agrega agua y el policondensado se neutraliza con NaOH a pH 6-8. Finalmente, el contenido de sólidos del producto se ajusta con agua al 25 - 35 %.

Los pesos moleculares de los polímeros se determinaron usando el método de cromatografía de permeación en gel (GPC) como se describe a continuación.

Combinación de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802.5 HQ de Shodex, Japón; eluyente: solución acuosa al 80 % en volumen de HCO_2NH_4 (0.05 mol/l) y acetonitrilo al 20 % en volumen; volumen de inyección 100 µl; tasa de flujo 0.5 ml/min. La calibración del peso molecular se realizó con estándares de poli(sulfonato de estireno) para el detector de UV y estándares de poli(óxido de etileno) para el detector RI. Ambos estándares fueron adquiridos de PSS Polymer Standards Service, Alemania. Para determinar el peso molecular de los polímeros, se utilizó un resultado con base en la detección de UV (254 nm), ya que el detector de UV solo responde a los compuestos aromáticos y desprecia las impurezas inorgánicas, que de otro modo podrían falsificar los resultados de los pesos moleculares.

Las cantidades exactas de los materiales de partida se dan en la tabla 1, las condiciones de reacción y los resultados se resumen en la tabla 2. También es posible realizar la reacción de fosforilación de un alcohol aromático como por ejemplo fenoxietanol con un agente de fosforilación durante la reacción de policondensación.

Tabla 1: Detalles de la reacción de policondensación (* = ejemplos comparativos)

Ej. No.	Ph-PEG			Producto de reacción de fosforilación de fenoxietanol por ácido polifosfórico [1)]	Formalina 37 %	Paraformaldehído		H_2SO_4 96 %	Ácido metansulfónico 70 %
	MW [D]	[g]	[mol]	[g]	[g]	[g]	agua [g]	[g]	[g]
1	750	598	0.8	104.6	0	40.46	9.66	24	0
2	750	602	0.8	105.1	103.9	0	0	24	0
3	750	601	0.8	209.3	0	58.16	12	0	110
4	750	603	0.8	208.7	149.3	0	0	0	112
5	1500	600	0.4	174.5	0	37.9	0	0	109.7
6	1500	599	0.4	175.2	0	38.1	0	0	109.5
7*	5000	597	0.12	104.7	0	21.92	34.6	24.5	0
8*	750	600	0.8	207.5	0	69	0	25	0
9	1500	601	0.4	130.5	81.2	0	0	41	0
10*	2000	600	0.3	62.2	60.9	0	0	30.7	0
11	750	561	0.75	99.2	0	40.7	9	22.5	0

[1)] contiene 75% en peso de monoéster de ácido fenoxietanol fosfórico, 5% en peso de éster de ácido bis(fenoxietanol)fosfórico, 1% en peso de fenoxietanol y 19% en peso de ácido fosfórico.

Tabla 2: Condiciones de reacción y PD de los policondensados (* = ejemplos comparativos)

Ejemplo (muestra) No.	Temperatura de reacción	Presión máxima	Tiempo de reacción	M_w del policondensado	Grado de policondensación (PD)
	[ºC]	[bar]	[min]	M_W [g/mol]	
1	120	0.8	240	13170	44.6
2	130	0.8	150	7110	24.1
3	120	0.8	240	14130	56.4
4	130	0.9	240	8350	33.3
5	110	0	300	20120	55.7
6	110	0	180	15230	42.1
7*	120	0.9	240	25730	37.4
8*	130	0.8	300	24380	102.4
9	110	0	240	10550	28.4
10*	110	0	240	11960	20.9
11	120	0.8	240	13170	46.8

Además de los tres ejemplos comparativos de policondensado 7* (la cadena lateral de poliéter es demasiado larga), 8* (el valor de PD es demasiado alto) y 10* (la cadena lateral de poliéter es demasiado larga) como se describe en las tablas 1 y 2, también se utilizaron como mixturas de referencia tres mixturas convencionales basados en en policarboxilato-éter P1, P2 y P3. Estos polímeros en peine (PCE) presentan cadenas principales de polímero de ácido poli(met)acrílico y cadenas laterales de polietilenglicol unidas a la cadena principal del polímero.

P1 presenta una relación molar de 0.6 moles de poli(etilenglicol)monometil éter metacrilato (M_w 950 g/mol) a 1.4 moles de ácido metacrílico. El peso molecular de P1 es de 25,800 g/mol. P2 presenta una relación molar de 1 mol de éter monohidroxibutilvinílico etoxilado (M_w 3,000 g/mol) a 3.3 mol de ácido acrílico. El peso molecular de P1 es 24,630 g/mol.

P3 exhibe una relación molar de 1 mol de metacrilato de poli(etilenglicol)monometil éter (M_w 950 g/mol) a 2.7 mol de ácido metacrílico. El peso molecular de P3 es 26,750 g/mol.

Pruebas de aplicación

Dado que el hormigón es un sistema granular, su reología puede describirse mediante el modelo de Bingham. Por lo tanto, la tensión de fluencia determina el valor cuando el hormigón comienza a fluir bajo su propia masa. Este valor se puede medir fácilmente mediante la prueba de flujo. El flujo de hormigón o mortero se correlaciona con el la tensión de fluencia (τ_0). La viscosidad plástica (μ) determina el tiempo de flujo o la velocidad del hormigón durante el moldeo o bombeo. Este valor indica la facilidad con la que el hormigón se puede colocar o rellenar en formas (facilidad de amasado, facilidad de colocación, facilidad de dispersión, facilidad de aspersión, facilidad de bombeo o fluidez). Además, las propiedades de flujo del hormigón están influenciadas por la tixotropía, un efecto de dilución por cizallamiento. Bajo condiciones estáticas, el hormigón permanece espeso (viscoso) pero se volverá más fluido (más delgado, menos viscoso) con el tiempo cuando se sacude, agita o de otra forma se somete a tensión. Al detener la tensión mecánica, el sistema tarda un cierto tiempo en volver a su estado viscoso inicial.

La tixotropía del hormigón se puede utilizar para mejorar su fluidez a corto plazo. Existen diferentes posibilidades para determinar el comportamiento reológico del hormigón: la prueba de tiempo del embudo en V y la prueba del viscosímetro o la prueba del tribómetro. La prueba de embudo en V es la forma más sencilla de evaluar la influencia de los superplastificantes en la fluidez del hormigón. De acuerdo con D. Feys, K.H. Kayat; Comparison and limitation of different concrete rheometers; Proceedings of the 7th International RILEM conference on self-compacting concrete and 1st international conference of rheology and processing of construction materials; Paris, Francia, 2013, un tribómetro es una herramienta poderosa para simular una pérdida de presión en una bomba de hormigón.

Ejemplos

Con el fin de evaluar el comportamiento del hormigón en la prueba de embudo en V, se utilizaron tres diseños diferentes de mezcla de hormigón (diseño de mezcla A, B y C), que dieron lugar a un hormigón con una consistencia muy pegajosa.

Diseño de mezcla A:

994 kg/m3 agregado triturado, 635 kg/m3 arena, 300 kg/m3 CEM I 42.5 R, 75 kg/m3 cenizas volantes, 120 kg/m3 escoria de altos hornos (4000 blaine), 40 kg/m3 polvo de piedra caliza Agua/Aglutinante : 0,38

La dispersión del hormigón (después de 15 choques) se ajustó con el respectivo superplastificante (de acuerdo con DIN EN 12350) para obtener valores de 61 ± 5cm.

Los resultados de la prueba de embudo en V de acuerdo con EN 12350-9 se resumen en la tabla 3. Todos los superplastificantes son soluciones acuosas al 30 %, los superplastificantes están formulados con un 1 % en peso de un antiespumante a base de silicio para reducir la entrada de aire en el hormigón a menos del 3 % en volumen. Las dosificaciones de los superplastificantes en los ejemplos 1 a 8 y el ejemplo P1 se dan como contenido de sólidos en peso del contenido de aglutinante de la mezcla de hormigón (% en peso de aglutinante (% en peso de aglutinante (% b.w.o.b.)).

Tabla 3: Pruebas de de hormigón con embudo en V para la mezcla de hormigón A (* = ejemplos comparativos)

Ejemplo No.	Dosificación [% b.w.o.b.]	Dispersión [cm]				Tiempo de embudo en V [seg]			
		5 min	15 min	30 min	60 min	5 min	15 min	30 min	60 min
1	0.95	66.0	67.5	67.0	67.0	21.8	23.6	24.5	36.4
2	0.95	66.0	67.0	68.0	67.5	21.9	20.5	24.4	30.2
3	0.90	59.5	69.0	66.5	59.0	22.9	22.5	34.4	40.4
4	0.90	60.0	72.5	65.0	58.0	22.5	20.7	27.3	42.8
5	0.72	56.0	63.0	64.5	62.0	24.9	24.70	40.8	n.m.**
6	0.72	56.0	63.5	64.0	60.0	24.9	24.4	38.2	40.5
7*	0.62	59.5	72.5	67.0	59.0	25.6	30.3	60.1	n.m.**
8*	0.90	61.0	70.5	64.0	58.0	29.7	42.3	73.6	n.m.**
P1*	0.56	66.0	68.0	67.0	65.0	32.0	46.75	70.3	n.m.**
(** n.m. = no medible, el flujo se detuvo)									

Diseño de mezcla B:

997 kg/m3 agregado triturado, 633 kg/m3 arena triturada, 300 kg/m3 CEM I 42.5 R, 75 kg/m3 cenizas volantes, 120 kg/m3 escoria de altos hornos (4000 blaine), 40 kg/m3 polvo de piedra caliza Agua/Cemento: 0.62

La dispersión del hormigón (después de 15 choques) se ajustó con el respectivo superplastificante (de acuerdo con DIN EN 12350) para obtener valores de 66 ± 2cm.

Los resultados de la prueba de embudo en V se resumen en la tabla 4. Todos los superplastificantes son soluciones acuosas al 30 %, los superplastificantes están formulados con 1 % en peso de un antiespumante a base de silicona para reducir el arrastre de aire en el concreto a menos del 3 % en volumen. Las dosificaciones de los ejemplos 9 a 11 de superplastificantes se dan como contenido de sólidos en peso del contenido de aglutinante de la mezcla de hormigón (% en peso de cemento (% b.w.o.c.)).

Tabla 4: Pruebas de hormigón con embudo en V para la mezcla de hormigón B (* = ejemplos comparativos)

Ejemplo No.	Dosificación [% b.w.o.c.]	Dispersión [cm]				Tiempo de embudo en V [seg]			
		5 min	15 min	30 min	60 min	10 min	20 min	35 min	65 min
9	0.70	68.0	66.5	68.0	68.0	16.6	16.8	22.0	34.9
10*	1.00	66.0	63.0	64.5	64.0	31.3	31.4	39.1	67.3
11	0.80	64.0	65.0	66.0	63.5	26.3	24.0	25.8	39.7

En la prueba de diseño de mezcla B tres polímeros, ejemplo no. 9 (M_w de cadena lateral = 1.500 g/mol), ejemplo comparativo 10* (la cadena lateral de 2.000 g/mol está fuera de la región reivindicada) y 11 (M_w de cadena lateral = 750 g/mol) se investigaron con respecto a los tiempos del embudo en V. El ejemplo comparativo 10* tiene una longitud de cadena lateral de aproximadamente 44 unidades de etilenglicol, que está más allá de la región reivindicada de 9 a 41 unidades de etilenglicol. Ejemplos no. 9 y 11 son superiores en la prueba del embudo en V en comparación con el ejemplo comparativo 10*, porque los tiempos del embudo en V son más cortos y, por lo tanto, la viscosidad del

hormigón es menor. Este resultado muestra que la longitud de la cadena lateral no debe ser demasiado larga para obtener los efectos de reducción de la viscosidad. Por tanto, la combinación de un valor de PD adecuado y una longitud de cadena lateral adecuada es decisiva.

En una serie de pruebas adicionales, se probó un concreto muy pegajoso (diseño de mezcla C) en un tribómetro, así como en un reómetro ICAR. El diseño de mezcla B y los resultados de la prueba se resumen en la tabla 5:

Tabla 5: Resultados de la prueba de hormigón para el diseño de mezcla de hormigón C

	Ejemplo comparativo 1 (Formulación de dos PCEs, P1 y P2)	Ejemplo comparativo 2 (P3 (PCE))	Ejemplo inventivo 1 (como se describe en la tabla 1)
CEM I 52,5N PM [kg/m^3]	190	190	190
Cenizas volantes [kg/m^3]	75	75	75
Escoria de altos hornos [kg/m^3]	120	120	120
Agregados de piedra caliza triturados	Arena 0/4 : 845 kg/m^3	Arena 0/4 : 845 kg/m^3	Arena 0/4 : 845 kg/m^3
	Grava 6/10 : 995 kg/m^3	Grava 6/10 : 995 kg/m^3	Grava 6/10 : 995 kg/m3
AGUA [kg/m^3]	145.0	145.0	145.0
Agua/Aglutinante	0.38	0.38	0.38
Aditivo de dosificación	0.6 % P1 (20 % de contenido solido (s.c.)) + 1.4 % P2 (23 % s.c.)	1.13 % P3 (26 % s.c.)	1.25 % (25 % s.c.)
Tabla DIN de prueba de flujo (sin choques)	32.5 cm	32 cm	29.5 cm
prueba de flujo DIN Tabla DIN EN 12350 (15 choques)	50 cm	51 cm	48 cm
TRIBOMETRO Viscosidad constante [Pa·s/m]	1380	1100	942
REÓMETRO ICAR Valor de rendimiento [Pa]	115.9	108	92.5
REÓMETRO ICAR Viscosidad plastica [Pa·s]	92.5	85.2	61.2
Resistencia a la compresión 21 h [N/mm^2]	8	12	6
Resistencia a la compresión 28 días [N/mm^2]	47	51	46

Es evidente que el hormigón preparado con el policondensado de acuerdo con el Ejemplo inventivo 1 muestra una viscosidad significativamente reducida en la prueba del tribómetro, a pesar de presentar un flujo de prueba DIN ligeramente reducido en comparación con los ejemplos comparativos. Esta propiedad puede correlacionarse con una

capacidad de bombeo mejorada del hormigón. El resultado también está respaldado por mediciones con el reómetro ICAR. La viscosidad plástica determinada para el hormigón preparado con el policondensado inventivo de acuerdo con el ejemplo inventivo 1 se reduce en un 34 %, respectivamente un 28 % en comparación con las mezclas de hormigón preparadas con los ejemplos comparativos de policarboxilato (PCE) P1/P2 y P3 en la prueba de Reómetro ICAR. Además, es notable observar que la viscosidad plástica, que está correlacionada con el tiempo del embudo en V, no está relacionada con los valores de dispersión, como puede verse, comparando los valores de 5 min de los ejemplos 5 y 6 con los ejemplos comparativos 7, 8 (dos policondensados no inventivos) y P1 (un PCE) en la tabla 3. El valor de rendimiento también se redujo, pero todavía era suficientemente alto para evitar la segregación de la mezcla de hormigón.

Se puede concluir que los policondensados de acuerdo con esta invención, que tienen cadenas laterales de poliéter relativamente cortas y esqueletos poliméricos relativamente cortos, aportan el beneficio de viscosidades plásticas reducidas cuando se fabrica hormigón con dichos policondensados.

Los policondensados de acuerdo con esta invención también se probaron en diseños de mezcla lista y diseños de mezcla prefabricada, siendo los diseños de mezcla en cada caso el de un hormigón autocompactante (SCC) con un contenido relativamente bajo de finos. Un contenido tan bajo de finos requiere convencionalmente (en la técnica anterior) usualmente la adición de un aditivo modificador de la viscosidad (VMA), que aumenta la viscosidad del hormigón con el fin de evitar la segregación y el sangrado (tipo de viscosidad de hormigón autocompactante). Sin embargo, con los policondensados de acuerdo con esta invención, se podría evitar el uso de VMAs, dando como resultado hormigones con una viscosidad plástica relativamente baja. Típicamente, el contenido de finos en el tipo de viscosidad del hormigón autocompactante es de aproximadamente 300 a 650 kg/m3, preferiblemente de 350 a 450 kg/m3.

Los detalles del diseño de la mezcla y los resultados de las pruebas de hormigón para las pruebas de mezclas listas se dan en la siguiente tabla 6 y para el diseño de la mezcla prefabricada en la tabla 7:

Tabla 6: Resultados de las pruebas de hormigón para el diseño de mezcla lista (diseño de mezcla D)

	Ejemplo comparativo 1 (Solo PCE, sin VMA)	Ejemplo comparativo 2 (PCE y VMA)	Ejemplo inventivo 1 (como se describe en la tabla 1)
CEM II/A-LL 42,5R Monselice [kg/m^3]	350	350	350
Arena [kg/m^3]	1.135	1.135	1.135
Grava (máximo 20 mm) [kg/m^3]	755	755	755
Finos totales (del cemento y Arena)	406 (350 + 56)	406 (350 + 56)	406 (350 + 56)
AGUA [kg/m^3]	178.5	178.5	178.5
Agua/Cemento	0.51	0.51	0.51
VMA Master Matrix SDC 150 (contenido de sólidos en % en peso de cemento)	-	0.1	-
P4* (contenido de sólidos en % en peso de cemento)	0.28	0.28	-
Ejemplo inventivo 1 (como se describe en la tabla 1) (contenido de sólidos en % en peso de cemento)	-	-	0.32
Flujo de asentamiento (EN 12350-8) [cm]	> 70	63	62
t_{500} (seg) (EN 12350-8)	No determinado	8.6	4.4
Segregación por tamices (%) (EN12350-11)	15	1	1
REÓMETRO 4C Viscosidad plástica[Pa·s]	No determinado	239	72
Aspecto del hormigón	Sangrado y segregación	Bueno	Bueno, la viscosidad más baja (fácil de mover con una llana)
Resistencia a la compresión 24 h [N/mm^2]	No determinado debido a la mala consistencia	28	26

	Ejemplo comparativo 1 (Solo PCE, sin VMA)	Ejemplo comparativo 2 (PCE y VMA)	Ejemplo inventivo 1 (como se describe en la tabla 1)
Resistencia a la compresión 28 días [N/mm^2]	No determinado debido a la mala consistencia	53	52
P4* es un Ejemplo comparativo (PCE) y es un copolímero de isoprenol PEG y ácido acrílico (1 : 1,1). VMA Master Matrix SDC 150 es una composición acuosa de un terpolímero de alto peso molecular elaborado a partir de los monómeros ácido 2-acrilamido 2-metilpropanosulfónico, acrilamida e hidroxibutil viniléter etoxilado. Se puede obtener de BASF Performance Products GmbH, Krieglach, Austria.			

Tabla 7: Resultados de la prueba de hormigón para el diseño de mezcla prefabricada (diseño de mezcla E)

	Ejemplo comparativo 1 (Solo PCE, sin VMA)	Ejemplo comparativo 2 (PCE y VMA)	Ejemplo inventivo 1 (como se describe en la tabla 1)
CEM I 52,5R Monselice [kg/m^3]	400	400	400
Arena [kg/m^3]	1.040	1.040	1.040
Grava (máximo 20 mm) [kg/m^3]	840	840	840
Finos totales (del cemento y Arena)	452 (400 + 52)	452 (400 + 52)	452 (400 + 52)
AGUA [kg/m^3]	180	180	180
Agua/Cemento	0.45	0.45	0.45
VMA Master Matrix SDC 150 (contenido de sólidos en % en peso de cemento)	-	0.2	-
P5* (contenido de sólidos en % en peso de cemento)	0.18	0.18	-
Ejemplo inventivo 1 (como se describe en la tabla 1) (contenido de sólidos en % en peso de cemento)	-	-	0.54
Flujo de asentamiento (EN 12350-8) [cm]	> 70	62	71
t_{500} (seg) (EN 12350-8)	No determinado	4.4	2.5
Segregación por tamices (%) (EN12350-11)	18	2	3
REÓMETRO 4C Viscosidad plástica[Pa·s]	No determinado	151	70
Aspecto del hormigón	Sangrado y segregación	Bueno	Bueno, la viscosidad más baja (fácil de mover con una llana)
Resistencia a la compresión 24 h [N/mm^2]	No determinado debido a la mala consistencia	50	47
Resistencia a la compresión 28 días [N/mm^2]	No determinado debido a la mala consistencia	64	64
P5* es un ejemplo comparativo (PCE) y es un copolímero de hidroxibutil viniléter etoxilado y ácido acrílico (1 : 3). VMA Master Matrix SDC 150 es una composición acuosa de un terpolímero de alto peso molecular elaborado a partir de los monómeros ácido 2-acrilamido 2-metilpropanosulfónico, acrilamida e hidroxibutil viniléter etoxilado. Se puede obtener de BASF Performance Products GmbH, Krieglach, Austria.			

En cada caso para el diseño de la mezcla lista (tabla 6) y de mezcla prefabricada (tabla 7) se realizaron las pruebas de hormigón para el policondensado de acuerdo con esta invención sin adición de un aditivo modificador de la

viscosidad, para un PCE convencional sin mixtura modificadora de viscosidad (VMA) (ejemplo comparativo 1) y para una combinación de un PCE convencional y un VMA (ejemplo comparativo 2).

Se midieron el flujo de asentamiento (cm), el tiempo para alcanzar un flujo de asentamiento de 500 mm t_{500} (segundos) en el experimento de flujo de asentamiento, la segregación del tamiz (%) y la viscosidad plástica por medición con un Reómetro 4 C de la Danish Tech Instituto.

En particular, los valores bajos de t_{500} (en segundos) son una evidencia de una baja viscosidad del material cementoso, que es capaz de fluir muy rápidamente debido a la baja viscosidad. Un alto valor de segregación del tamiz (%) apunta hacia un fuerte sangrado, respectivamente segregación del hormigón. En la prueba de segregación por tamices, el hormigón se vierte en una malla bajo condiciones definidas (EN 12350-11) y se determina el porcentaje de material que pasa por la malla.

De ambas series de pruebas en la tabla 6 y 7 se puede ver que el policondensado de acuerdo con esta invención permite obtener un hormigón altamente fluido con un flujo de asentamiento de 62 cm y hasta 70 cm, que no se segrega (segregación de tamiz tan baja como 1 %, respectivamente 3 % y buen aspecto). La viscosidad, como se puede ver en los resultados de t_{500} de 4.4 y 2.5 segundos, es muy baja y se reconfirma mediante la medición de la viscosidad plástica con el Reómetro 4C, dando valores tan bajos como aproximadamente 70 Pa*s.

Por otro lado, el ejemplo comparativo 1 (en ambas tablas 6 y 7) dio un hormigón muy sangrante. Este resultado era de esperar debido al hecho de que el contenido de finos era bastante bajo y no se utilizó ningúna mixtura modificadora de la viscosidad. Los resultados de la segregación del tamiz fueron bastante malos (tan altos como 15 y 18 %). Debido a la mala consistencia del hormigón, no fue posible medir la viscosidad plástica y el valor t_{500}.

Para el ejemplo comparativo 2 (en ambas tablas 6 y 7) fue posible eliminar la segregación del hormigón por la mixtura modificadora de viscosidad (VMA). Sin embargo, como podría esperarse de la adición del VMA, el hormigón se volvió bastante pegajoso. En cada caso, los valores de t_{500} son más altos (8,6 s versus 4,4 s en la tabla 6; y 4,4 versus 2,5 s en la tabla 7). Además, las viscosidades plásticas tienen valores de 239 y 151 Pa*s claramente superiores al rango de aproximadamente 70 Pa*s para los ejemplos de acuerdo con esta invención.

Con el fin de mejorar la aptitud para ser trabajado del mortero u hormigón a lo largo del tiempo y mantener baja la viscosidad plástica, se formularon varias formulaciones de plastificantes que contienen un policondensado de acuerdo con esta invención (ejemplo inventivo 1 de la tabla 1) junto con dispersantes adicionales del tipo f-1)., que es un copolímero no iónico para extender la aptitud para ser trabajada a una composición cementosa y con dispersantes adicionales del tipo e) policarboxilato éter (PCE 1, PCE 2 y PCE 3 de la siguiente tabla 8). La prueba bajo el número 5 es una muestra del 100 % del policondensado de acuerdo con esta invención (ejemplo inventivo 1 de la tabla 1).

Tabla 8: Detalles de la formulación (* = ejemplos comparativos)

N°	Componente 1 (ejemplo inventivo 1 de la tabla 1	Componente 2 (diversos PCEs)
Formulación 1	73 % en peso	23 % en peso F-1
Formulación 2	30 % en peso	70 % en peso PCE 1
Formulación 3	30 % en peso	70 % en peso PCE 2
Formulación 4	30 % en peso	70 % en peso PCE 3
5 (100 % ej.1 de la tabla 1)	100 % en peso	-
Ej. Comp. 1 *	-	100 % en peso PCE 1
Ej. Comp. 2 *	-	100 % en peso PCE 3
Ej. Comp. 3*		100 % en peso PCE 4
F-1 es un copolímero de isoprenol e hidroxietil-acrilato etoxilados. El peso molecular es de 20.000 g / mol (de acuerdo con GPC). PCE 1 es un copolímero de isoprenol etoxilado y ácido acrílico. PCE 2 es un copolímero de isoprenol etoxilado (1.100 g/mol), hidroxibutilviniléter etoxilado (3.000 g/mol) y ácido acrílico. PCE 3 es un copolímero de hidroxibutil viniléter etoxilado (3.000 g/mol) y ácido acrílico. Ejemplo comparativo 3* (PCE 4) es un copolímero de metacrilato de metil-PEG y ácido metacrílico (relación molar 1/2). El peso molecular es 15,500 g/mol (determinado a partir de GPC).		

Se utilizó una mezcla de mortero de ultra alto rendimiento (UHP) como sistema de prueba cementoso para cribar diferentes formulaciones con respecto a la reología. El mortero se compone de 900 g/l de CEM I 52,5 R (Dyckerhoff

blanco), 225 g/l de micro sílica (RW-Filler Q1 plus) y 988 g/l de arena de cuarzo (0,1-0,3 mm). La relación de aglutinante agua (W/B) es 0.2.

Como indicador de viscosidad se utilizó el tiempo de flujo para lograr 20 cm de flujo en una placa de vidrio. Todas las mezclas tenían flujos objetivo iniciales comparables (en el momento de 5 minutos), lo que indica un rendimiento comparable.

Tabla 9: Resultados de las pruebas de mortero UHP (* = ejemplos comparativos)

Muestras	Dosificación	5 min		30 min.	
	[% de sólidos por peso de aglutinante]	Flujo final en cm	Tiempo de flujo hasta alcanzar los 20 cm.	Flujo final en cm	Tiempo de flujo hasta alcanzar los 20 cm.
Formulación 2	1,00 %	25,4	3	27,9	5
Formulación 3	0,80 %	23,7	6	26,6	7
Ej. Comp. 1 *	1,00 %	24,5	4	22,8	11
Ej. Comp. 2 *	4,00 %	24,8	8	22,8	28

Puede verse a partir de los datos de la tabla 9 que, en contraste con los ejemplos comparativos 3* y 4*, la retención de asentamiento de las formulaciones 2 y 3 es mejor (comparación de los datos de asentamiento después de 30 minutos). La diferencia en el tiempo de flujo para alcanzar una dispersion de 20 cm es todavía comparable después de 5 minutos, pero después de 30 minutos los tiempos de flujo son mucho más altos para los ejemplos comparativos en comparación con las muestras de la invención. Esto indica un claro aumento de la viscosidad y una disminución de la aptitud para ser trabajado de los ejemplos comparativos después de 30 minutos, mientras que las formulaciones de acuerdo con esta invención muestran todavía una muy buena aptitud para ser trabajada, incluida la baja viscosidad del mortero.

En una prueba adicional, la Formulación 1 se ha probado en hormigón utilizando una mezcla que consiste en 300 kg/m3 CEM I 52,5 N (SPLC Lafarge), 100 kg/m3 de escoria de altos hornos, 870 kg/m3 de arena triturada 0/4 y 900 kg/m3 agregado triturado 4/12. La relación W/B fue de 0.46.

Los datos reológicos se midieron utilizando el tribómetro. La formulación 1 es una mezcla de 73 % de un policondensado de acuerdo con esta invención (ejemplo 1 de la tabla 1) y 27 % de un copolímero no iónico para extender la aptitud para ser trabajada a una mezcla cementosa que contiene cemento hidráulico y agua con un peso molecular promedio en peso y cadenas laterales cortas de poliéter (dispersante del tipo f-1). De los datos experimentales de la tabla 10 se puede ver que los policondensados de acuerdo con esta invención no son tan buenos en la retención del asentamiento (ya no se pueden medir después de 90 minutos), mientras que la formulación 1 proporciona buenos resultados para el asentamiento (cm) en la prueba del hormigón, así como la viscosidad plástica. El asentamiento del hormigón no cambia (20 cm tanto en el tiempo 0 como en los 90 min) y la viscosidad plástica solo aumenta de 94 Pa·s a 95 Pa·s. Compárese con los datos de la tabla 10.

Tabla 10: Resultados de la prueba de hormigón para la Formulación 1

		T_0		T_{90}		Resistencia a la compresión [Mpa]	
	Dosificación (contenido de sólidos en % en peso de cemento)	Asentamiento [cm]	Viscosidad plástica [Pa.s]	Asentamiento [cm]	Viscosidad plástica [Pa.s]	22 h	7 d
5 (100 % ej. 1 de tabla 1)	0.3	20	95	-	-	18	58
Ej. Comp. 3*	0.28	20	106	-	-	17	55
Formulación 1	0.39	20	94	20	95	17	61

		T_0		T_{90}		Resistencia a la compresión [Mpa]	
	Dosificación (contenido de sólidos en % en peso de cemento)	Asentamiento [cm]	Viscosidad plástica [Pa.s]	Asentamiento [cm]	Viscosidad plástica [Pa.s]	22 h	7 d
Ejemplo comparativo 3* (PCE 4) es un copolímero de metacrilato de metil-PEG y ácido metacrílico (relación molar 1/2). El peso molecular es 15,500 g/mol (determinado a partir de GPC).							

REIVINDICACIONES

1. Policondensado que contiene

(I) al menos una unidad estructural, que es una fracción aromática que porta una cadena lateral de poliéter que comprende unidades de alquilenglicol, con la condición de que el número de unidades de etilenglicol en la cadena lateral sea de 9 a 41 y que el contenido de unidades de etilenglicol sea superior al 80 % en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral del poliéter,

(II) al menos una unidad estructural, que es una fracción aromática que porta al menos un grupo éster de ácido fosfórico y/o su sal, con la condición de que la relación molar de (I) a (II) sea de 0.3 a 4,

(III) al menos una unidad de metileno (-CH_2-), que está unida a dos unidades estructurales aromáticas Y, donde

las unidades estructurales aromáticas Y, independientemente entre sí, son idénticas o diferentes y están representadas por la unidad estructural (I), la unidad estructural (II) u opcionalmente unidades estructurales (IV) aromáticas del policondensado, que son diferentes de la unidad estructural (I) y unidad estructural (II) y

en donde el grado de policondensación del policondensado que contiene las unidades (I), (II), (III) y opcionalmente (IV) está en el rango de 10-75, donde el grado de policondensación se determina por el método descrito en la presente especificación.

2. Policondensado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el número de unidades de etilenglicol en la cadena lateral de poliéter de la unidad estructural (I) es de 9 a 35.

3. Policondensado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el peso molecular promedio del policondensado es de 5,000 g/mol a 2,.000 g/mol, determinado por el método de cromatografía de permeación en gel (GPC) descrito en la presente especificación.

4. Policondensado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la unidad estructural (I) se deriva de un monómero de alcohol aromático alcoxilado que porta un grupo hidroxilo al final de la cadena lateral del poliéter.

5. Policondensado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la unidad estructural (II) se deriva de un monómero de alcohol aromático, que en una primera etapa se alcoxiló y el monómero de alcohol aromático alcoxilado obtenido que portaba un grupo hidroxilo al final de la cadena lateral de poliéter se fosforiló en una segunda etapa al grupo éster de ácido fosfórico.

6. Policondensado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la unidad estructural (I) es un fenil polialquilenglicol.

7. Policondensado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la unidad estructural (II) se selecciona del grupo de ésteres de ácido fenol fosfórico alcoxilado o ésteres de ácido hidroquinona fosfórico alcoxilado de acuerdo con las siguientes estructuras generales (VI) y/o (VII),

(VI) $-[C_6H_3-O-(AOP)_n-PO_3M_2]-$,

(VII) $-[[M_2O_3P-(AO)_n]-O-C_6H_2-O-[(AO)_n-PO_3M_2]]-$,

n es en ambas fórmulas un entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 2, lo más preferiblemente 1, A es en ambas fórmulas un alquileno con 2 a 5, preferiblemente 2 a 3 átomos de carbono, M independientemente uno del otro es idéntico o diferente y es H o un catión equivalente.

8. Policondensado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la relación molar de unidades de etilenglicol de las unidades estructurales (I) a unidades de éster de ácido fosfórico de la unidad estructural (II) es de 11 a 40.

9. Policondensado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la relación molar de la suma de las unidades estructurales (I) y (II) a las unidades estructurales (IV) es superior a 1/1, preferiblemente superior a 2/1.

10. Policondensado de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la relación molar de la suma de las unidades estructurales (I) y (II) a la unidad estructural (IV) es inferior a 10/1 y la unidad estructural (IV) es una fracción aromática que porta una cadena lateral de poliéter que comprende unidades de alquilenglicol, con la condición de que el número de unidades de etilenglicol en la cadena lateral de la unidad estructural (IV) sea de 42 a 120 y que el contenido de unidades de etilenglicol sea superior al 80 % en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter de la unidad estructural (IV).

11. Policondensado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la relación molar de la suma de las unidades estructurales (I) y (II) a las unidades estructurales (III) es de 0.8/1 a 1/0.8.

12. Policondensado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en una formulación junto con otros dispersantes seleccionados del grupo de

a) condensados de melamina-formaldehído sulfonados,

b) lignosulfonatos,

c) condensados de cetona-formaldehído sulfonados,

d) condensados de naftaleno-formaldehído sulfonados (BNS),

e) éteres de policarboxilato (PCE),

f) copolímeros no iónicos para extender la aptitud para ser trabajado a una mezcla cementosa que contiene cemento hidráulico y agua, en donde el copolímero comprende residuos de al menos los siguientes monómeros:

Componente A que comprende un monómero de éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado que comprende una fracción hidrolizable en la mezcla cementosa, en el que el residuo de monómero hidrolizado comprende un sitio de unión activo para un componente de la mezcla cementosa; y

Componente B que comprende un monómero de éster de ácido carboxílico o alqueniléter etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo lateral de oxialquileno C_{2-4} de 1 a 350 unidades o

g) dispersantes que contienen fosfonato de acuerdo con la siguiente formula

$$R\text{-}(OA)_n\text{-}N\text{-}[CH_2\text{-}PO(OM_2)_2]_2$$

por lo cual

R es H o un resto hidrocarburo saturado o insaturado, preferiblemente un radical alquilo C_1 a C15,

A es igual o diferente e independientemente entre sí un alquileno con dos a 18 átomos de carbono, preferiblemente etileno y/o propileno, lo más preferiblemente etileno,

n es un entero de 5 a 500, preferiblemente de 10 a 200, más preferiblemente de 10 a 100 y

M es H, un metal alcalino, metal alcalinotérreo 1/2 y/o una amina y por lo que es posible cualquier combinación de los dispersantes adicionales a) a g) antes considerados.

13. Policondensado de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el dispersante adicional en la formulación es f-1) un copolímero no iónico con un peso molecular promedio en peso M_w de 5.000 g/mol a menos de 25.000 g/mol, determinado por el método de cromatografía de permeación en gel (GPC) descrito en la presente especificación, para extender la aptitud para ser trabajada a una mezcla cementosa que contiene cemento hidráulico y agua, en donde el copolímero comprende residuos de al menos los siguientes monómeros:

Componente A que comprende un monómero de éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado que comprende una fracción hidrolizable en la mezcla cementosa, en el que el residuo de monómero hidrolizado comprende un sitio de unión activo para un componente de la mezcla cementosa; y

Componente B que comprende un monómero de éster de ácido carboxílico o alqueniléter etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo lateral oxialquileno C_{2-4} de 10 a 70 unidades.

14. Mezcla de materiales de construcción que comprende uno o más policondensados de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 y uno o más aglutinantes inorgánicos seleccionados del grupo de sulfato de α-calcio hemihidrato, sulfato de β-calcio hemihidrato, sulfato de calcio en forma de anhidrita, arena de escoria, cenizas volantes, sílica ahumada, escoria de altos hornos, puzolanas naturales, pizarra bituminosa quemada y/o cemento (Portland), prefiriéndose la presencia de cemento (Portland) con una proporción superior al 40 % en peso con respecto a la cantidad total del aglutinante inorgánico.

15. Mezcla de materiales de construcción de acuerdo con la reivindicación 14 que comprende agregados y cemento (Portland) y opcionalmente aglutinantes adicionales seleccionados del grupo de arena de escoria, cenizas volantes, sílica ahumada, escoria de altos hornos, puzolanas naturales o pizarra bituminosa quemada, por lo que es posible cualquier combinación de los aglutinantes antes considerados.

16. Uso de los policondensados de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para la dispersión de aglutinantes inorgánicos, seleccionados del grupo de sulfato de α-calcio hemihidrato, sulfato de β-calcio hemihidrato, sulfato de calcio en forma de anhidrita, arena de escoria, cenizas volantes, sílica ahumada, escoria de altos hornos, puzolanas naturales, pizarra bituminosa quemada y/o cemento (Portland), prefiriéndose la presencia de cemento (Portland) con una proporción superior al 40 % en peso sobre la cantidad total de aglutinante inorgánico.

17. Utilización de los policondensados de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para la reducción de la viscosidad plástica del hormigón.

18. Uso de policondensados de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para hormigones autocompactantes con un contenido de finos entre 300 kg/m3 a 700 kg/m3, la definición de finos son todas las partículas, que pasan por un tamiz con una abertura de 0.125 mm de acuerdo con EN 933-1, comprendiendo el hormigón autocompactante agua, agregados y cemento (Portland) y opcionalmente aglutinantes adicionales seleccionados del grupo de arena de escoria, cenizas volantes, sílica ahumada, escoria de altos hornos, puzolanas naturales o pizarra bituminosa quemada, por lo que es posible cualquier combinación de los aglutinantes antes considerados.