

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 836 699**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26	(2006.01)	C04B 103/40	(2006.01)
C04B 24/22	(2006.01)	C08G 8/18	(2006.01)
C04B 24/24	(2006.01)	C08G 8/36	(2006.01)
C04B 24/30	(2006.01)		
C04B 24/32	(2006.01)		
C08G 8/28	(2006.01)		
C08G 65/331	(2006.01)		
C08G 65/335	(2006.01)		
C04B 103/30	(2006.01)		
C04B 28/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2016** **PCT/EP2016/081590**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017** **WO17103215**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2016** **E 16826708 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2020** **EP 3390489**

54 Título: **Reductor de agua a base de policondensado**

30 Prioridad:

17.12.2015 EP 15200816

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.06.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRAUS, ALEXANDER;
KUEHN, ANNEMARIE y
KUENZNER, STEFANIE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 836 699 T3

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

DESCRIPCIÓN

Reductor de agua a base de policondensado

La presente invención se refiere a policondensados que contienen (I) al menos una unidad estructural, que es un resto 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 desde 9 hasta 130 y que el contenido de unidades de etilenglicol sea mayor del 80% en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter, (IIa) al menos una unidad estructural, que es un resto aromático que porta al menos un grupo monoéster de ácido fosfórico y/o su sal, con la condición de que la razón molar de (IIa) : (I) sea de desde 0,25 hasta 8, (IIb) al menos una unidad estructural, que es un resto aromático con 6 átomos de carbono, que porta al menos un grupo hidroxilo unido al resto aromático con la condición de que la razón molar de (IIa) : (IIb) sea de desde 0,2 hasta 1,9, (III) al menos una unidad de metileno (-CH₂-), 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 (IIa), la unidad estructural (IIb) u opcionalmente (IV) unidades estructurales aromáticas del policondensado, que son diferentes de la unidad estructural (I), la unidad estructural (IIa) y la unidad estructural (IIb). La invención también se refiere a un procedimiento para la producción de los policondensados según esta invención, a su uso para la dispersión de aglutinantes inorgánicos, a su uso para aumentar el desarrollo de resistencia del hormigón y a su uso para mejorar la retención de asentamiento del hormigón. La invención también se refiere a mezclas de materiales de construcción que comprenden uno o más policondensados según esta invención y uno o más aglutinantes inorgánicos.

Se sabe que se añaden aditivos en forma de dispersantes a suspensiones acuosas o sustancias pulverulentas orgánicas o inorgánicas, tales como arcillas, polvo de silicato, tiza, negro de carbono, roca triturada y aglutinantes hidráulicos, para mejorar su procesabilidad, es decir, la capacidad de amasado, de extensión, de pulverización, de bombeo y de fluidez. Tales aditivos pueden impedir la formación de aglomerados sólidos y dispersar las partículas ya presentes y las recién formadas por hidratación, y de este modo mejorar la trabajabilidad. Este efecto se utiliza en particular de manera dirigida en la preparación de mezclas de materiales de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos, tales como cemento, yeso, hemihidrato o anhidrita.

Con el fin de convertir estas mezclas de materiales de construcción basadas en dichos aglutinantes en una forma procesable, lista para su uso, por regla general se requiere sustancialmente más agua de mezclado de la que sería necesaria para el proceso de hidratación o endurecimiento posterior. La proporción de vacíos que se forman en el cuerpo de hormigón por el exceso de agua, evaporándose posteriormente el agua, conduce a resistencia y resistencias mecánicas significativamente peores.

Con el fin de reducir dicha proporción de agua en exceso a una consistencia de procesamiento predeterminada (trabajabilidad) y/o mejorar la trabajabilidad a una razón de agua/aglutinante predeterminada, se usan aditivos que generalmente se denominan agentes reductores de agua o plastificantes. En la práctica, se usan copolímeros obtenidos por copolimerización por radicales (también conocidos como éteres de policarboxilato (PCE)) como tales agentes.

El documento WO 2006/042709 A1 (también publicado como documento US 2008/0108732 A1) describe policondensados basados en un compuesto aromático o heteroaromático que tiene de 5 a 10 átomos o heteroátomos, que tienen al menos un radical oxietileno u oxipropileno, y un aldehído seleccionado del grupo que consiste en formaldehído, ácido glicólico y benzaldehído o mezclas de los mismos, como plastificante para composiciones de aglutinante inorgánico. Como catalizador para la reacción de policondensación se usan ácidos minerales fuertes como por ejemplo ácido sulfúrico. En una realización particular, dichos policondensados también pueden comprender policondensados de fosfato. En los ejemplos B3 y B5 se describen policondensados de fosfato de fenoxietanol, fenol etoxilado (el número promedio de unidades de óxido de etileno unidas es de 20,5, respectivamente 43,3), fenol y formaldehído. La razón molar de fenol etoxilado con respecto a fosfato de fenoxietanol con respecto a fenol es de 1 : 2 : 0,5 en el ejemplo B3 y de 1 : 2 : 1 en el ejemplo B5. El documento WO 2006/042709 A1 menciona el uso de ácido fenolsulfónico como posible monómero para la reacción de policondensación, pero se usa ácido sulfúrico como catalizador ácido para la reacción de policondensación. No se menciona ácido fenolsulfónico como posible catalizador para la policondensación. El ejemplo B10 da a conocer por ejemplo un policondensado compuesto por 1 mol de fenol, 1 mol de ácido fenolsulfónico y 2 moles de ácido glicólico, 1 mol de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (1.000 g/mol), agua y 1,5 moles de ácido sulfúrico.

El documento WO2010/040611 A1 describe un procedimiento para la preparación de un policondensado fosforilado y el uso del mismo como aditivo en mezclas de materiales de construcción. El procedimiento se lleva a cabo usando ácidos alquilsulfónicos y ácidos sulfónicos aromáticos como catalizador ácido para la reacción de policondensación. Es posible obtener productos en forma neutralizada, que tienen un alto contenido en sólidos sin precipitación de sales inorgánicas. Sin embargo, los catalizadores de policondensación (ácidos alquilsulfónicos y ácidos sulfónicos aromáticos) no se incorporan en los policondensados y permanecen en los productos resultantes, lo que no es deseable. El documento WO2010/040611 A1 tampoco dice nada sobre el uso de ácidos fenolsulfónicos como catalizador ácido para la reacción de policondensación.

El documento WO2010/040612 A1 se refiere a un policondensado fosforilado, a un procedimiento para su producción y al uso de un aditivo en una mezcla de materiales de construcción. El objetivo era proporcionar un dispersante económico para aglutinantes hidráulicos, basado en un policondensado fosforilado. El dispersante es particularmente adecuado como agente plastificante para hormigón y puede prepararse de una manera relativamente sencilla. Con respecto al procedimiento de producción, se considera esencial que la policondensación y la reacción de fosforilación del componente de monómero de fosfato puedan llevarse a cabo en una mezcla de reacción y al mismo tiempo. El componente de monómero aromático fosforilado formado en la disolución de reacción ni se purifica ni se aísla, sino que se usa como monómero en la etapa de reacción de policondensación.

El documento US 2012/0208932 A1 describe productos de policondensación y su preparación. Los productos de policondensación se basan en compuestos (hetero)aromáticos y aldehídos (preferiblemente formaldehído), teniendo dicho policondensado al menos una unidad estructural que tiene una cadena lateral de poliisobutileno unida a un compuesto (hetero)aromático y al menos una unidad estructural que tiene grupos ionizables unidos a un compuesto (hetero)aromático. Las cadenas laterales de poliisobutileno dadas a conocer, comprenden al menos tres grupos de isobutileno, y junto con el anillo aromático, la masa molecular es por tanto considerablemente mayor de 200 g/mol. La solubilidad de los compuestos aromáticos sustituidos con al menos tres grupos isobutileno es casi insoluble, debido al fuerte efecto hidrófobo de la cadena lateral de poliisobutileno. Los policondensados del documento US 2012/0208932 A1 se producen a partir de los monómeros respectivos en un procedimiento de fusión sin un disolvente, en particular sin agua. Las emulsiones se forman cuando se añade agua a los polímeros hidrófobos obtenidos a partir del procedimiento de policondensación. Los polímeros bastante hidrófobos del documento US 2012/0208932 A1 se usan como aditivo para aglutinantes hidráulicos, en particular con el fin de mejorar la durabilidad del hormigón y con el fin de proporcionar mejores propiedades de protección frente a la corrosión a las estructuras de hormigón armado con acero. Ambos efectos parecen deberse a las propiedades de hidrofobización de los polímeros, que reducen el transporte de sustancias a través de la matriz de aglutinante.

Los documentos de la técnica anterior mencionados anteriormente dan a conocer policondensados, que pueden mejorarse con respecto a determinadas propiedades del producto, como por ejemplo su viabilidad económica (en particular el tiempo de lote durante la producción de los policondensados y también el coste de los monómeros usados), la eficacia de dosificación, la retención de asentamiento y el desarrollo de resistencia después de 28 días. En particular, pueden mejorarse los tiempos de lote durante la producción de los policondensados y la estabilidad en la vida útil de almacenamiento.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar dispersantes, especialmente para hormigón, que proporcionen una capacidad de reducción de agua suficiente con buena viabilidad económica (coste), que tengan buena estabilidad en la vida útil de almacenamiento frente a la segregación de sales, que tengan buenas propiedades de retención de asentamiento y el logro de un buen desarrollo de resistencia después de 28 días. En particular, el objeto de esta invención es reducir el tiempo de lote en el procedimiento de producción de los policondensados y proporcionar policondensados en una forma estable a la segregación sin sales de ácidos minerales o tensioactivos.

Este objeto se logra mediante un policondensado que contiene

(I) al menos una unidad estructural, que es un resto 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 desde 9 hasta 130 y que el contenido de unidades de etilenglicol sea mayor del 80% en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter,

(IIa) al menos una unidad estructural, que es un resto aromático que porta al menos un grupo monoéster de ácido fosfórico y/o su sal, con la condición de que la razón molar de (IIa) : (I) sea de desde 0,25 hasta 8,

(IIb) al menos una unidad estructural, con una masa molar menor de 200 g/mol, que es un resto aromático con 6 átomos de carbono, que porta al menos un grupo hidroxilo unido al resto aromático con la condición de que la razón molar de (IIa) : (IIb) sea de desde 0,2 hasta 1,9,

(III) al menos una unidad de metileno (-CH₂-), 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 (IIa), la unidad estructural (IIb) u opcionalmente (IV) unidades estructurales aromáticas del policondensado, que son diferentes de la unidad estructural (I), la unidad estructural (IIa) y la unidad estructural (IIb).

Los policondensados según esta invención pueden producirse mediante policondensación de monómeros aromáticos con formaldehído. Los monómeros aromáticos se convierten en unidades estructurales aromáticas (I), (IIa), (IIb) y opcionalmente (IV) durante la reacción de policondensación. Puede usarse formaldehído en forma de precursores, que son adecuados para solidificar el formaldehído libre (en particular cuando está en disolución acuosa), como por ejemplo trioxano o paraformaldehído.

Los policondensados según esta invención son dispersantes para aglutinantes inorgánicos, especialmente para mezclas cementosas como hormigón o mortero.

Preferiblemente, los policondensados se obtienen en una reacción de policondensación en la que se usan los monómeros (M-I), (M-IIa), (M-IIb), (M-III), que son preferiblemente formaldehído y opcionalmente el monómero (M-IV) con el fin de introducir las unidades estructurales respectivas (I), (IIa), (IIb), (III), que son $(-\text{CH}_2-)$ y opcionalmente la unidad estructural (IV). Preferiblemente, dichas unidades estructurales (I), (IIa), (IIb) y la unidad estructural (IV) difieren, cuando se comparan con los monómeros respectivos, en la ausencia de dos átomos de hidrógeno.

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

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

La unidad estructural (I) se deriva de monómeros aromáticos respectivos que 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 en el policondensado con el monómero formaldehído y los monómeros adicionales (M-IIa), (M-IIb) y opcionalmente los monómeros (M-IV). En particular, la unidad estructural (I) 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 (formación de agua con un átomo de oxígeno procedente del formaldehído). El resto aromático en la unidad estructural (I) es preferiblemente un resto aromático sustituido o no sustituido que porta una cadena lateral de poliéter según esta invención. Es posible que esté(n) presente(s) una o más de una cadena(s) lateral(es) de poliéter, en la unidad estructural (I), preferiblemente una o dos cadena(s) lateral(es) de poliéter, lo más preferiblemente una cadena lateral de poliéter. "Resto aromático sustituido" en este contexto significa preferiblemente cualquier sustitución distinta de la cadena lateral de poliéter o las cadenas laterales de poliéter según esta invención. Preferiblemente, la sustitución es un grupo alquilo de C1 a C10, lo más preferiblemente un grupo metilo. El resto aromático puede tener preferiblemente de 5 a 10 átomos en el anillo aromático, preferiblemente de 5 a 6 átomos en el anillo aromático; lo más preferiblemente, la unidad estructural aromática tiene 6 átomos de C en el anillo aromático. El resto aromático en la unidad estructural (I) también puede ser una estructura heteroaromática, incluyendo átomos diferentes del carbono como oxígeno (en alcohol furfúrico), pero preferiblemente los átomos de la estructura del anillo aromático son átomos de carbono, más preferiblemente un anillo aromático con 6 átomos de carbono.

A continuación se expresan ejemplos para la unidad estructural (I) como los monómeros respectivos. La unidad estructural (I), 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. Por ejemplo, pero sin limitación, en cada caso los derivados etoxilados según esta invención de los siguientes alcoholes y aminas aromáticos: fenol, cresol, resorcinol, catecol, hidroquinona, naftol, alcohol furfúrico 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 porten también solo una cadena lateral de poliéter en cada caso. En cada caso, es posible que se contenga menos del 20% en moles de unidades de alquilenglicol, que no son unidades de etilenglicol.

Son preferibles los policondensados en los que la masa molar de la unidad estructural (IIb) es menor de 200 g/mol, más preferiblemente menor de 180 g/mol. Son preferibles los policondensados en los que la masa molar del monómero (M-IIb) es menor de 202 g/mol, más preferiblemente menor de 182 g/mol. El monómero (M-IIb) se transforma en la unidad estructural (IIb) durante la reacción de policondensación. La contribución de masa de las unidades estructurales (IIb), en el caso de un peso molecular mayor de 200 g/mol, a los policondensados, se vuelve relativamente alta, pero esta masa adicional no se añadirá especialmente a las propiedades positivas de los policondensados como agente dispersante para aglutinantes inorgánicos. En particular, puede verse afectada la eficacia de dosificación. Esto es cierto en particular si los monómeros (IIb) son hidrófobos (además de ser relativamente grandes), por ejemplo si los principales sustituyentes hidrófobos están comprendidos con una contribución de masa sustancial. Por la limitación anterior de la masa molar, se excluyen las unidades estructurales grandes, en particular las hidrófobas, con una masa molecular mayor de 200 g/mol.

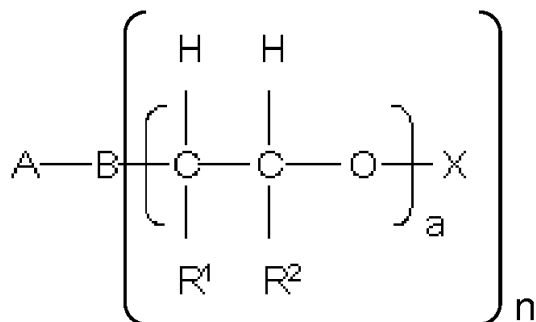
Son preferibles los policondensados en los que se usa un monómero (M-IIb) para la introducción de la unidad estructural (IIb) en una reacción de policondensación que conduce al policondensado y la solubilidad del monómero (M-IIb) en agua es mayor de 10 g/l a pH = 4, 20°C y presión atmosférica.

Son preferibles los policondensados en los que la solubilidad en agua del policondensado es mayor de 300 g/l, más preferiblemente mayor de 450 g/l, midiéndose la solubilidad del policondensado a 20°C, presión atmosférica y un pH de

4. Preferiblemente, la solubilidad en agua de los policondensados según esta invención en agua es mayor de 300 g/l y menor de 600 g/l. En cada caso, la solubilidad en agua se mide a 20°C, presión atmosférica y un pH de 4.

Preferiblemente, las unidades estructurales (I) están representadas por la siguiente fórmula general

(GF-I)



5 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 en el anillo aromático, preferiblemente que tiene de 5 a 6 átomos en el anillo aromático, lo más preferiblemente que tiene 6 átomos de carbono en el anillo aromático,

donde

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

donde

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

donde

15 R¹ y R², independientemente entre sí, son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo de C₁ a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo de C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H, preferiblemente H, con la condición de que el contenido de unidades de etilenglicol sea mayor del 80% en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter, donde

a son idénticos o diferentes y están representados por un número entero desde 9 hasta 130, preferiblemente de 20 a 130, más preferiblemente de 50 a 130, lo más preferiblemente de 9 a 50,

20 donde

X son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo de C₁ a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo de C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H, preferiblemente H.

25 R¹ y R² son, independientemente entre sí, idénticos o diferentes y están representados preferiblemente por H, metilo, etilo o fenilo, de manera particularmente preferible por H o metilo y de manera especialmente preferible tanto R¹ como R² son H, con la condición de que el contenido de unidades de etilenglicol sea mayor del 80% en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter.

Las unidades estructurales (I) poseen una cadena lateral de poliéter hidrófila relativamente larga, que crea adicionalmente una repulsión estérica entre los policondensados adsorbidos sobre la superficie de las partículas de cemento. Se mejora el efecto dispersante para los aglutinantes inorgánicos.

30 La unidad estructural (IIa) proporciona grupos aniónicos en el policondensado (monoéster de ácido fosfórico en su forma de ácido o sal), que interfieren con la carga positiva presente sobre 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 sobre la superficie de las partículas de cemento y las partículas de cemento se dispersan.

35 El término monoéster de ácido fosfórico en esta memoria descriptiva significa preferiblemente el monoéster de ácido fosfórico con un equivalente de un alcohol que comprende un resto aromático, más preferiblemente según la siguiente fórmula general: PO(OH)₂(OR)₁,

en la que H puede reemplazarse por un equivalente catiónico y R es el resto del alcohol que comprende un resto aromático del que se deduce el grupo hidroxilo.

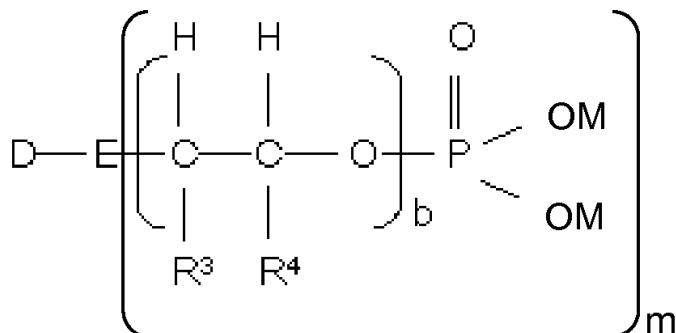
En la unidad estructural (IIa), el resto aromático porta preferiblemente un grupo monoéster de ácido fosfórico y/o su sal. Esto significa que se usa preferiblemente un monoalcohol con solo un grupo hidroxilo como el educto de alcohol que va a fosforilarse. La unidad estructural (IIa) también puede portar más de un grupo monoéster de ácido fosfórico y/o su sal, preferiblemente dos. En este caso, al menos se usa un dialcohol (alcohol con dos funciones hidroxilo) o un polialcohol. Las unidades estructurales (IIa) son, independientemente entre sí, idénticas o diferentes. Esto significa que pueden estar presentes uno o varios tipos de unidades estructurales (IIa) en el policondensado.

La unidad estructural (IIa) en el policondensado es un resto aromático que porta al menos un grupo monoéster de ácido fosfórico y/o su sal, con la condición de que la razón molar de (IIa) : (I) es de desde 0,25 hasta 8,0, preferiblemente de 0,3 a 6,0, más preferiblemente de 0,45 a 4,0, lo más preferiblemente de 0,45 a 3,0. Esta razón es ventajosa, porque puede lograrse una dispersabilidad inicial suficiente (contenido relativamente alto de la unidad estructural (IIa)) y una propiedad de retención de asentamiento suficiente (contenido relativamente alto de la unidad estructural (I)) de los policondensados en el experimento de hormigón.

Tal como se explicó anteriormente para la unidad estructural (I), la unidad estructural (IIa) también 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.

El resto aromático en la unidad estructural (IIa) es preferiblemente un resto aromático sustituido o no sustituido que porta al menos un grupo monoéster de ácido fosfórico y/o su sal. Es posible que uno o más de un grupo monoéster de ácido fosfórico y/o su sal estén presentes en la unidad estructural (IIa), preferiblemente que estén presentes uno o dos grupo(s) monoéster de ácido fosfórico y/o su sal, lo más preferiblemente un grupo monoéster de ácido fosfórico y/o su sal. El resto aromático de la unidad estructural (IIa) tiene preferiblemente de 5 a 10 átomos en el anillo aromático, preferiblemente de 5 a 6 átomos en el anillo aromático, lo más preferiblemente la unidad estructural aromática tiene 6 átomos de C. El resto aromático en la unidad estructural (IIa) también puede ser una estructura heteroaromática, que incluye átomos diferentes del carbono como oxígeno (en alcohol furfúrico), pero preferiblemente los átomos en la estructura del anillo aromático son átomos de carbono.

Preferiblemente, la unidad estructural (IIa) está representada por la siguiente fórmula general (GF-IIa):



donde

D son idénticos o diferentes y están representados por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos en el anillo aromático, preferiblemente que tiene de 5 a 10 átomos en el anillo aromático, más preferiblemente que tiene de 5 a 6 átomos en el anillo aromático, lo más preferiblemente que tiene 6 átomos de carbono en el anillo aromático,

donde

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

donde

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

donde

R³ y R⁴, independientemente entre sí, son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo de C₁ a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo de C₅ a C₈, radical arilo, 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 número entero desde 1 hasta 20, preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente 1,

donde M, independientemente entre sí, es idéntico o diferente y es H o un equivalente catiónico. El término equivalente catiónico significa cualquier catión metálico o catión amonio opcionalmente sustituido, que pueda reemplazar al protón, con la condición de que las moléculas sean eléctricamente neutras (en este caso, la unidad estructural (IIa)). Por tanto, por ejemplo, en el caso de un metal alcalinotérreo con dos cargas positivas debe haber un factor de $\frac{1}{2}$ con el fin de garantizar la neutralidad ($\frac{1}{2}$ de metal alcalinotérreo), en el caso del Al^{3+} ya que el componente metálico M tendría que ser $\frac{1}{3}$ de Al. También son posibles cationes equivalentes mixtos con, por ejemplo, dos o más tipos de cationes metálicos. Preferiblemente, M es NH_4 , un metal alcalino o $\frac{1}{2}$ de metal alcalinotérreo.

Los monoésteres de ácido fosfórico de fórmula general (GF-IIa) pueden ser un ácido con dos protones ácidos (M = H). Los monoésteres de ácido fosfórico también pueden estar presentes en su forma desprotonada, en cuyo caso el protón se reemplaza por un equivalente catiónico. Los monoésteres de ácido fosfórico también pueden desprotonarse parcialmente. El término equivalente catiónico ya se explicó en el texto anterior. Preferiblemente, M es NH_4 , un metal alcalino o $\frac{1}{2}$ de metal alcalinotérreo. En la fórmula general (IIa) E es preferiblemente O (oxígeno).

Los ejemplos para la unidad estructural (IIa) se derivan de los monómeros de alcohol aromático fosforilado respectivos y difieren en la extracción de dos átomos de hidrógeno del monómero respectivo durante la reacción de policondensación. Por ejemplo, pero sin limitación, las unidades estructurales (IIa) se derivan de los productos de fosforilación de la siguiente lista de alcoholes, respectivamente hidroquinonas, entre paréntesis se indica el monómero fosforilado respectivo (monoéster de ácido fosfórico con el alcohol), que se considera que es el producto principal de la reacción de fosforilación: fenoxietanol (fosfato de fenoxietanol), fenoxidiglicol, (fosfato de fenoxidiglicol) (metoxifenoxi)etanol (fosfato de (metoxifenoxi)etanol), metilfenoxietanol, (fosfato de metilfenoxietanol), bis(β -hidroxietil)hidroquinona éter, (bis(β -hidroxietil)hidroquinona éter fosfato y bis(β -hidroxietil)hidroquinona éter difosfato) y nonilfenol (fosfato de nonilfenol). Son más preferibles el fosfato de fenoxietanol, fosfato de fenoxidiglicol y bis(β -hidroxietil)hidroquinona éter difosfato. El más preferible es el fosfato de fenoxietanol. Es posible usar mezclas de los monómeros mencionados anteriormente de los que se derivan las unidades estructurales (IIa).

Cabe mencionar que normalmente durante la reacción de fosforilación (por ejemplo, la reacción del/de los alcohol(es) aromático(s) mencionado(s) anteriormente, incluyendo hidroquinonas con poliacido fosfórico), además de los productos principales mencionados anteriormente (monoéster de ácido fosfórico con un equivalente de alcohol aromático ($\text{PO}(\text{OH})_2(\text{OR})_1$), también pueden formarse productos secundarios. Dichos productos secundarios son en particular los diésteres de ácido fosfórico con dos equivalentes del alcohol aromático ($\text{PO}(\text{OH})(\text{OR})_2$) o los triésteres respectivos ($\text{PO}(\text{OR})_3$). La formación de triésteres requiere temperaturas por encima de 150°C y por tanto habitualmente no se observa. R representa en este caso la estructura de alcohol aromático sin el grupo OH. Es posible que esté presente, en cierta medida, alcohol sin reaccionar en la mezcla de reacción, siendo el contenido habitualmente bajo. El principal producto (monoéster) tras la reacción de fosforilación normalmente está presente en la mezcla de reacción a un nivel mayor del 95% en peso con respecto a los tres posibles tipos de ésteres (mono, di y triéster).

Los grupos A y D de las unidades estructurales (I) y (IIa) están representados por ejemplo (sin limitación) por fenilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, preferiblemente fenilo, siendo posible que A y D se elijan independientemente entre sí. Pueden estar presente 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 R^3 y R^4 en la fórmula general (GF-IIa) pueden elegirse, independientemente entre sí, y están representados preferiblemente por H, metilo, etilo o fenilo, de manera particularmente preferible por H o metilo y de manera especialmente preferible por H.

La unidad estructural (IIb) es al menos una unidad estructural, que es un resto aromático que porta al menos un grupo hidroxilo unido al resto aromático. La razón molar de (IIa) : (IIb) es de desde 0,2 hasta 1,9, preferiblemente de 0,25 a 1,5, más preferiblemente de 0,3 a 1,4, lo más preferiblemente de 0,3 a 1,2.

Preferiblemente, las unidades estructurales (IIb) están representadas por la fórmula general (GF-IIb)



donde

F está representado por un resto aromático con 6 átomos de C en el anillo aromático. F se sustituye por al menos un grupo hidroxilo según la fórmula (GF-IIb), pudiendo sustituirse también por más de un grupo hidroxilo. En particular, F no se sustituye preferiblemente por monoésteres de ácido fosfórico y/o sus sales y tampoco por cadenas laterales de poliéter que comprenden unidades de alquilenglicol. Preferiblemente, F es $-\text{C}_6\text{H}_3-$ o F es $-\text{C}_6\text{H}_2 - (\text{OH})-$ o F es $-\text{C}_6\text{H} - (\text{OH})_2-$. Lo más preferiblemente F es $-\text{C}_6\text{H}_3-$.

La unidad estructural (IIb) se introduce preferiblemente en los policondensados mediante condensación conjunta de fenoles y/o ácidos fenolsulfónicos. Se ha encontrado que en particular el ácido 2-hidroxifenolsulfónico es útil como

monómero fuertemente ácido para la catálisis ácida de la policondensación. De este modo es posible evitar el uso de ácido sulfúrico, sin embargo también pueden usarse mezclas de ácido sulfúrico y ácido fenolsulfónico. Sorprendentemente, cuando se usó ácido fenolsulfónico como catalizador ácido y monómero para la policondensación, se encontró que el azufre no se incorporaba en los polímeros. Parece que el ácido fenolsulfónico se descompone en ácido sulfúrico y fenol en una reacción de hidrólisis con agua, que está presente habitualmente en los sistemas de reacción (al menos en trazas). El fenol está presente entonces en los policondensados en su forma policondensada incorporada en el copolímero. Más adelante en este texto pueden encontrarse más detalles sobre los monómeros, que pueden usarse como el monómero (IIa), cuando se explique el procedimiento de producir los policondensados más en detalle.

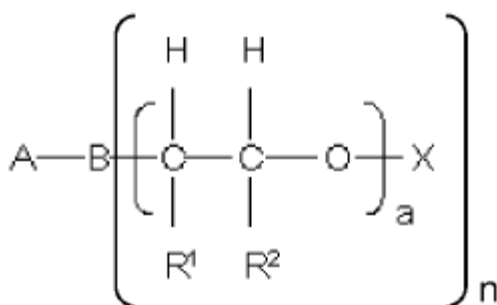
Las unidades estructurales aromáticas (I), (IIa), (IIb) y también la unidad estructural aromática opcional (IV) difieren de los monómeros respectivos de los que se derivan por la pérdida de dos átomos de hidrógeno durante la reacción de policondensación. Dicho de otro modo, dos átomos de hidrógeno unidos al radical aromático se reemplazan por enlaces químicos, que forman la estructura principal del policondensado. En particular, (los radicales aromáticos que comprenden) los grupos A, D y F en las fórmulas generales de las unidades estructurales (I), (IIa) y (IIb) difieren de los monómeros respectivos de los que se derivan por la pérdida de dos átomos de hidrógeno durante la reacción de policondensación.

La unidad estructural (III) es al menos una unidad de metileno (-CH₂-), 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 (IIa), la unidad estructural (IIb) u opcionalmente (IV) unidades estructurales aromáticas del policondensado, que son diferentes de la unidad estructural (I), la unidad estructural (IIa) y la unidad estructural (IIb). La unidad de metileno se introduce mediante la reacción de formaldehído con formación de agua durante la policondensación. Preferiblemente, más de una unidad de metileno está contenida en el policondensado. La unidad estructural (III) es metileno (-CH₂-) y se deriva del monómero formaldehído durante la reacción de policondensación.

Las unidades estructurales aromáticas del policondensado (IV) son opcionales. Puede ser cualquier unidad estructural aromática, que sea diferente de las unidades estructurales (I), las unidades estructurales (IIa) y las unidades estructurales (IIb). Por ejemplo, la unidad estructural (IV) puede derivarse de cualquier monómero aromático (extracción de dos átomos de hidrógeno), que puede reaccionar en una reacción de policondensación con formaldehído, como por ejemplo pero sin limitarse a: fenoxietanol, anisol, 1-metoxinaftaleno, 2-metoxinaftaleno o furano. También es posible usar mezclas de los monómeros anteriores.

Son preferibles los policondensados en los que las unidades estructurales (I), (IIa) y (IIb) están representadas por las siguientes fórmulas generales

(GF-I)



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 en el anillo aromático, preferiblemente que tiene de 5 a 6 átomos en el anillo aromático, lo más preferiblemente que tiene 6 átomos de carbono en el anillo aromático,

donde

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

donde

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

donde

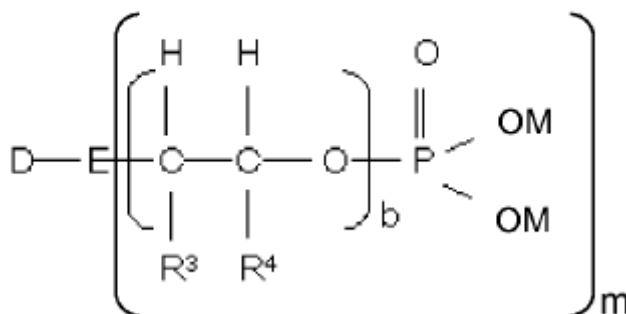
R¹ y R², independientemente entre sí, son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo de C₁ a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo de C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H, preferiblemente H, con la condición de que el contenido de unidades de etilenglicol sea mayor del 80% en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter, donde

a son idénticos o diferentes y están representados por un número entero desde 9 hasta 130, preferiblemente de 20 a 130, más preferiblemente de 50 a 130, lo más preferiblemente de 9 a 50,

donde

X son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo de C₁ a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo de C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H, preferiblemente H,

(GF-IIa)



donde

D son idénticos o diferentes y están representados por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos en el anillo aromático, preferiblemente que tiene de 5 a 10 átomos en el anillo aromático, más preferiblemente que tiene de 5 a 6 átomos en el anillo aromático, lo más preferiblemente que tiene 6 átomos de carbono en el anillo aromático,

donde

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

donde

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

donde

R³ y R⁴, independientemente entre sí, son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo de C₁ a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo de C₅ a C₈, radical arilo, 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 número entero desde 1 hasta 20, preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente 1,

donde M, independientemente entre sí, es idéntico o diferente y es H o un equivalente catiónico,

(GF-IIb) F-OH

donde

F está representado por un resto aromático con 6 átomos de C en el anillo aromático. F se sustituye por al menos un grupo hidroxilo según la fórmula (GF-IIb), pudiendo sustituirse también por más de un grupo hidroxilo. En particular, F no se sustituye preferiblemente por monoésteres de ácido fosfórico y/o sus sales y tampoco por cadenas laterales de poliéter que comprenden unidades de alquilenglicol. Preferiblemente, F es -[C₆H₃]- o F e -[C₆H₂ - (OH)]- o F e -[CeH - (OH)₂]- Lo más preferiblemente F e -[C₆H₃]-.

Son preferibles los policondensados en los que el peso molecular promedio en peso (M_w) del policondensado es de desde 8.000 g/mol hasta 70.000 g/mol (preferiblemente de 9.500 g/mol a 40.000 g/mol). M_w es el peso molecular promedio del policondensado tal como se determina mediante GPC:

- 5 Combinación de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802,5 HQ de Shodex, Japón; eluyente: disolución acuosa al 80% en volumen de HCO_2NH_4 (0,05 mol/l) y acetonitrilo al 20% en volumen; volumen de inyección 100 μl ; velocidad de flujo 0,5 ml/min. La calibración del peso molecular se realizó con patrones de poli(sulfonato de estireno) para el detector de UV y patrones de poli(óxido de etileno) para el detector de IR. Ambos patrones se adquirieron de PSS Polymer Standards Service, Alemania. Con el fin de determinar el peso molecular de los polímeros, se usó la detección UV a una longitud de onda de 254 nm, porque el detector de UV solo responde hacia los compuestos aromáticos y pasa por alto las impurezas inorgánicas, que de otro modo podrían falsear los resultados para los pesos moleculares.

Son preferibles los policondensados en los que la unidad estructural (I) se deriva de un monómero de alcohol aromático alcoxilado, preferiblemente etoxilado que porta un grupo hidroxilo en el extremo de la cadena lateral de poliéter.

- 15 Son preferibles los policondensados en los que la unidad estructural (I) es un fenil-polialquilenglicol. Los fenil-polialquilenglicoles son relativamente fáciles de obtener y económicamente viables, siendo también bastante buena la reactividad del compuesto aromático.

Preferiblemente, la unidad estructural (I) es un fenil-polialquilenglicol según la fórmula $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-(\text{AO})_n-\text{H}-$.

- 20 n es un número entero desde 9 hasta 130, preferiblemente desde 20 hasta 130, más preferiblemente desde 50 hasta 130, lo más preferiblemente de 9 a 50. A es un alquileo con de 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) es mayor del 80% en moles, preferiblemente mayor del 85% en moles, más preferiblemente mayor del 90% en moles, lo más preferiblemente mayor del 95% en moles, con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter (AO) $_n$.

- 25 El patrón de sustitución en la unidad aromática de benceno C_6H_3 (en la fórmula 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 se prefiere menos.

- 30 Son preferibles los policondensados en los que la unidad estructural (IIa) se deriva de un monómero de alcohol aromático, que se alcoxiló en una primera etapa, preferiblemente se etoxiló y el monómero de alcohol aromático alcoxilado, preferiblemente etoxilado, obtenido que porta un grupo hidroxilo en el extremo de la cadena lateral de poliéter se fosforiló en una segunda etapa al grupo monoéster de ácido fosfórico.

Son preferibles los policondensados en los que la unidad estructural (IIa) es un monoéster de ácido fosfórico de hidroquinona, alcoxilado, preferiblemente etoxilado, según la siguiente fórmula general (GF-V)



- 35 p es un número entero desde 1 hasta 20, preferiblemente de 1 a 4, lo más preferiblemente 1, A es un alquileo con de 2 a 5, preferiblemente de 2 a 3 átomos de carbono, M, independientemente entre sí, es idéntico o diferente y es H o un equivalente catiónico. Para evitar malentendidos, se reitera que la fórmula general (GF-V) es una subespecie de las unidades estructurales (IIa).

- 40 Los ésteres de fórmula general (GF-V) 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 equivalente catiónico. Los ésteres también pueden desprotonarse parcialmente. El término equivalente catiónico significa cualquier catión metálico o catión amonio opcionalmente sustituido, que pueda reemplazar al protón, con la condición de que las moléculas sean eléctricamente neutras. Por tanto, por ejemplo en el caso de un metal alcalinotérreo con dos cargas positivas debe haber un factor de $\frac{1}{2}$ con el fin de garantizar la neutralidad ($\frac{1}{2}$ de metal alcalinotérreo), en el caso de Al^{3+} ya que el componente metálico M tendría que ser $\frac{1}{3}$ de Al. También son posibles cationes equivalentes mixtos con, por ejemplo, dos o más tipos de cationes metálicos.

Preferiblemente, M es NH_4 , un metal alcalino o $\frac{1}{2}$ de metal alcalinotérreo.

- 50 Los monoésteres de ácido fosfórico de hidroquinona, alcoxilados, preferiblemente etoxilados, son relativamente fáciles de obtener y económicamente viables, siendo también bastante buena la reactividad de los compuestos aromáticos en la reacción de policondensación.

Son preferibles los policondensados en los que la razón molar de la suma de las unidades estructurales (I), (IIa) y (IIb) con respecto a la(s) unidad(es) estructural(es) (IV) es mayor de 1/1, preferiblemente mayor de 2/1. Lo más preferiblemente ninguna unidad estructural (IV) está contenida en el policondensado.

- Es preferible que la proporción de unidades estructurales opcionales (IV), que son diferentes de las unidades estructurales (I), (IIa) y (IIb), no sea demasiado alta con el fin de lograr una dispersabilidad suficiente y buenas propiedades reológicas del hormigón obtenido con los policondensados según esta invención. Dicho de otro modo, esto significa que preferiblemente más de la mitad de las unidades estructurales aromáticas son en suma del tipo de unidad estructural (I), (IIa) y (IIb). En cada caso, pueden estar presentes varios tipos de unidades estructurales (I), (IIa) o (IIb) en el policondensado. Las unidades estructurales opcionales (IV), dependiendo de su tipo, pueden no contribuir muy fuertemente a la dispersabilidad del policondensado en hormigón, pero la longitud de la estructura principal del policondensado se hace más larga, por lo que el contenido de unidades estructurales (IV) es preferiblemente limitado.
- Son preferibles los policondensados en los que la razón molar de la suma de las unidades estructurales (I), (IIa) y (IIb) con respecto a las unidades estructurales (III) es de desde 0,8/1 hasta 1/0,8.
- Son preferibles los policondensados, donde en (I) el número de unidades de etilenglicol en la cadena lateral es de desde 9 hasta 50, preferiblemente de 9 a 41, más preferiblemente desde 9 hasta 35, lo más preferiblemente desde 12 hasta 23 y el contenido de unidades de etilenglicol es mayor del 80% en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter, y en el que el grado de policondensación del policondensado que contiene las unidades (I), (IIa), (IIb) y opcionalmente (IV) está en el intervalo de desde 10 hasta 75.
- Se ha encontrado que longitudes de cadena lateral de poliéter relativamente cortas, en particular en una combinación con un determinado intervalo de grado de policondensación (PD) contribuyen al buen comportamiento reológico del hormigón preparado con los policondensados según esta invención. En particular, pueden obtenerse bajas viscosidades plásticas del hormigón producido con los policondensados de este tipo. Las cadenas laterales demasiado cortas se vuelven menos interesantes desde el punto de vista económico, ya que disminuye el efecto de dispersión y aumenta la dosificación necesaria para obtener un determinado nivel de trabajabilidad (por ejemplo, asentamiento en el ensayo de hormigón).
- El grado de policondensación (PD) de los policondensados se determina por el tipo y el número promedio de las unidades estructurales (I), (IIa), (IIb), (III) y opcionalmente (IV). El PD describe la longitud de la estructura principal polimérica del policondensado, ya que da un valor del número de unidades de repetición contenidas en el policondensado. Los detalles del grado de policondensación se explican a continuación.
- A diferencia del grado de policondensación, el peso molecular promedio M_w de un polímero (determinado habitualmente por la medición mediante GPC en relación con un patrón) no considera la longitud de la estructura 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 M_w de valor dado, la longitud de la estructura principal del polímero puede ser larga, si la masa de los monómeros es baja. Por otro lado, la longitud de la estructura principal de un polímero puede ser corta, aunque el M_w sea relativamente alto (masas altas de los monómeros). En particular, un valor de M_w alto no es en absoluto un indicador de una longitud de una estructura principal larga del policondensado o un polímero en general. El peso molecular promedio M_w solo permite una conclusión sobre la longitud de la estructura principal para un conjunto dado de unidades estructurales (monómeros).
- Se encontró que los policondensados con cadenas laterales de poliéter relativamente cortas, pero no demasiado cortas y un grado de policondensación en el intervalo de desde 10 hasta 75 son dispersantes especialmente eficaces para composiciones cementosas y en particular son eficaces para mejorar la reología del hormigón fresco. Especialmente, la viscosidad del hormigón puede reducirse eficazmente.
- El grado de policondensación de los policondensados que contienen las unidades estructurales (I), (IIa), (IIb), (III) y opcionalmente (IV) se abreviará por motivos de conveniencia como PD. El PD se calcula a partir del M_w del policondensado y las razones conocidas analíticamente de las unidades (I) (IIa), (IIb), (III) y opcionalmente (IV) en el policondensado según la siguiente fórmula:

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

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

El M_w es el peso molecular promedio en peso del policondensado tal como se determina mediante GPC:

- Combinación de columnas: OH-Pak SB-G, OH-Pak SB 804 HQ y OH-Pak SB 802,5 HQ de Shodex, Japón; eluyente: disolución acuosa al 80% en volumen de HCO_2NH_4 (0,05 mol/l) y acetonitrilo al 20% en volumen; volumen de inyección 100 μ l; velocidad de flujo 0,5 ml/min. La calibración del peso molecular se realizó con patrones de poli(sulfonato de estireno) para el detector de UV y patrones de poli(óxido de etileno) para el detector de IR. Ambos patrones se adquirieron de PSS Polymer Standards Service, Alemania. Con el fin de determinar el peso molecular de los polímeros, se usó la detección UV a una longitud de onda de 254 nm, porque el detector de UV solo responde hacia los compuestos aromáticos y pasa por alto las impurezas inorgánicas, que de otro modo podrían falsear los resultados para los pesos moleculares.

n_i es el número en moles de las unidades estructurales (I), (IIa), (IIb), (III) y opcionalmente (IV). El índice i es una abreviatura de (I), (IIa), (IIb), (III) y opcionalmente (IV). Es posible que estén presentes diversos tipos de unidades estructurales (I), por ejemplo dos o más tipos de unidades estructurales (I) en el policondensado. Lo mismo ocurre para las unidades estructurales (IIa), (IIb) 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), (IIa), (IIb), (III) y opcionalmente (IV). Las unidades estructurales (I), (IIa), (IIb), (III) y opcionalmente (IV) se introducen en el producto de policondensación mediante una reacción de policondensación de formaldehído con los monómeros aromáticos que conducen a las unidades estructurales (I), (IIa), (IIb), (III) y opcionalmente (IV). En esta reacción de policondensación bien conocida entre el monómero formaldehído y los monómeros aromáticos, se forma agua y el formaldehído se inserta entre las unidades aromáticas en forma de la unidad estructural metileno. Se liberan dos átomos de hidrógeno de los monómeros aromáticos respectivos y, junto con el oxígeno del monómero formaldehído, forman agua.

Por tanto, la masa de las unidades estructurales aromáticas (I), (IIa), (IIb) y opcionalmente (IV) es la masa del monómero aromático respectivo usado, menos 2 g/mol por la pérdida de 2 H átomos extraídos del monómero durante la reacción de policondensación. La masa de la unidad de metileno -CH₂- (unidad estructural (III)) es de 14 g/mol.

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

El término matemático $[(\sum_i (n_i \cdot M_i)) / (\sum_i n_i)]$ es además una indicación del peso molecular promedio de todas las unidades estructurales (en particular (I), (IIa), (IIb), (III) y opcionalmente (IV)) contenidas en el policondensado. Dicho valor depende en particular de los números de moles de cada monómero y de su masa respectiva. En este contexto, debe tenerse en cuenta que para el cálculo de la masa molecular de las unidades estructurales (IIa), respectivamente a partir de los monómeros (II), ha de considerarse la forma de ácido del monoéster de ácido fosfórico y no su forma de sal. Por ejemplo, en el caso del monómero fosfato de fenoxietanol, que es el producto de esterificación entre 1 mol de ácido fosfórico y 1 mol de fenoxietanol (C₈H₁₁O₅P), la masa es de 218 g/mol, aunque en realidad podría haberse usado la sal de sodio (C₈H₉Na₂O₅P), que tendría un peso molecular superior. Ha de usarse también el mismo cálculo 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 de fenolato), también para diésteres de ácido fosfórico si están presentes.

Con respecto a (II), su masa se calcula como -[C₆H₃-O-H]-, que da como resultado 92,1 g/mol.

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

Como ejemplos para el cálculo del valor de PD, se facilitan los ejemplos 2, 3 y 5 de la parte experimental (para la composición de monómeros y los detalles de la GPC, compárense las tablas 1 y 2 en la parte experimental):

Ejemplo 2

La razón molar de unidades estructurales de la fórmula general (I) con respecto a la fórmula general (II) con respecto a la fórmula general (II) es de 1 : 2 : 1,52. El peso molecular de la unidad estructural (I) es de 1,998 g/mol. El peso molecular de (II) es de 216 g/mol, el peso molecular de (II) es de 92,1 g/mol y el peso molecular promedio en peso del policondensado M_w es de 17,020 g/mol (mediante GPC). Se observa que el ácido fenolsulfónico se hidroliza para dar fenol, que se incorpora entonces en el copolímero, por lo que el peso molecular del fenol se considera como -[C₆H₃-O-H]-, que da como resultado 92,1 g/mol.

El número de moles de grupos metileno procedentes del formaldehído es igual a la suma de los números de moles de todas las unidades estructurales aromáticas (I), (II) y (II). No está presente una unidad estructural (IV).

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

En este caso, el valor de PD es 58,4 = 17,020 g/mol / [(1 mol · 1,998 g/mol + 2 mol · 216 g/mol + 1,52 · 92,1 g/mol + 4,52 · 14 g/mol) / (1 mol + 2 mol + 1,52 mol + 4,52 mol)].

Ejemplo 3:

La razón molar de unidades estructurales de la fórmula general (I) con respecto a la fórmula general (IIa) con respecto a la fórmula general (IIb) es de 1 : 2 : 1,52. El peso molecular de la unidad estructural (I) es de 1,998 g/mol. El peso molecular de (IIa) es de 216 g/mol, el peso molecular de (IIb) es de 92,1 g/mol (se usó fenol) y el peso molecular promedio en peso M_w del policondensado es de 19,660 g/mol (mediante GPC).

- 5 El número de moles de grupos metileno procedentes del formaldehído es igual a la suma de los números de moles de todas las unidades estructurales aromáticas (I), (IIa) y (IIb). No está presente una unidad estructural (IV).

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

En este caso, el valor de PD es $67,5 = 19,660 \text{ g/mol} / [(1 \text{ mol} \cdot 1,998 \text{ g/mol} + 2 \text{ mol} \cdot 216 \text{ g/mol} + 1,52 \text{ mol} \cdot 92,1 \text{ g/mol} + 4,52 \cdot 14 \text{ g/mol}) / (1 \text{ mol} + 2 \text{ mol} + 1,52 \text{ mol} + 4,52 \text{ mol})]$.

- 10 Ejemplo 5:

La razón molar de unidades estructurales de la fórmula general (I) con respecto a la fórmula general (IIa) con respecto a la fórmula general (IIb) es de 1 : 0,6 : 0,6. El peso molecular de la unidad estructural (I) es de 748 g/mol. El peso molecular de (IIa) es de 216 g/mol, el peso molecular de (IIb) es de 92,1 g/mol (se usó ácido fenolsulfónico, que se hidroliza) y el peso molecular promedio en peso M_w del policondensado es de 9,860 g/mol (mediante GPC).

- 15 El número de moles de grupos metileno procedentes del formaldehído es igual a la suma de los números de moles de todas las unidades estructurales aromáticas (I), (IIa) y (IIb). No está presente una unidad estructural (IV).

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

En este caso, el valor de PD es $45 = 9,860 \text{ g/mol} / [(1 \text{ mol} \cdot 748 \text{ g/mol} + 0,6 \text{ mol} \cdot 216 \text{ g/mol} + 0,6 \text{ mol} \cdot 92,1 \text{ g/mol} + 2,2 \cdot 14 \text{ g/mol}) / (1 \text{ mol} + 0,6 \text{ mol} + 0,6 \text{ mol} + 2,2 \text{ mol})]$.

- 20 El PD es un número sin unidades y debido al hecho de que es un valor promedio, también puede ser una fracción. Por tanto, también podría denominarse un valor para el promedio de un conjunto de polímeros con el peso molecular promedio M_w . Naturalmente, cuando se considera una estructura de policondensado específica, solo son posibles números enteros para el número de unidades de repetición, porque no es posible una fracción de monómeros en un solo polímero.

- 25 Desde el punto de vista químico, el valor de PD es un indicador de cuántas unidades (I), (IIa), (IIb), (III) y opcionalmente (IV) están presentes en el policondensado como promedio. En particular, el valor de PD indica la longitud de estructura principal del policondensado.

- 30 Se ha encontrado que longitudes de cadena lateral de poliéter más cortas contribuyen al buen comportamiento reológico de hormigón preparado con los policondensados según esta invención. En particular, pueden obtenerse bajas viscosidades plásticas del hormigón producido con los policondensados. Las cadenas laterales demasiado cortas se vuelven menos interesantes desde el punto de vista económico, ya que disminuye el efecto de dispersión y aumenta la dosificación necesaria para obtener un determinado nivel de trabajabilidad (por ejemplo, asentamiento en el ensayo de hormigón).

- 35 Son preferibles los policondensados según esta invención en una formulación junto con dispersantes adicionales seleccionados del grupo de a) condensados sulfonados de melamina-formaldehído, b) lignosulfonatos, c) condensados sulfonados de cetona-formaldehído, d) condensados sulfonados de naftaleno-formaldehído (BNS), e) éteres de policarboxilato (PCE), f) copolímeros no iónicos para ampliar la trabajabilidad hasta una mezcla cementosa que contiene cemento hidráulico y agua, en los 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 un resto 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

- 40 Componente B que comprende un monómero de alquénil éter o éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo lateral de oxialquilenos C_{2-4} de 1 a 350 unidades o g) dispersantes que contienen fosfonato según la siguiente fórmula

- 45
$$R-(OA)_n-N-[CH_2-PO(OM_2)_2]_2$$

mediante la cual

R es H o un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, preferiblemente un radical alquilo de C1 a C15, A es igual o diferente e independientemente entre sí un alquilenos con de dos a 18 átomos de carbono, preferiblemente etileno y/o propileno, lo más preferiblemente etileno,

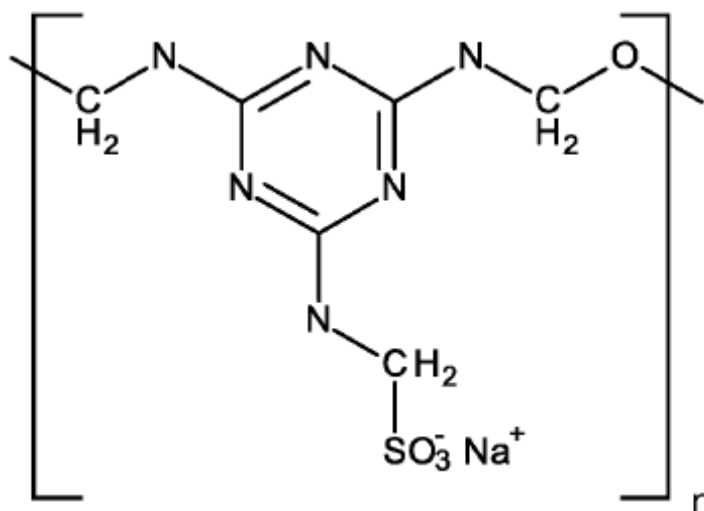
n es un número entero de desde 5 hasta 500, preferiblemente de 10 a 200, lo más preferiblemente de 10 a 100 y M es H, un metal alcalino, 1/2 de metal alcalinotérreo y/o una amina y mediante la cual es posible cualquier combinación de los dispersantes adicionales anteriores a) a g).

5 Los policondensados según esta invención son dispersantes para aglutinantes inorgánicos, especialmente para mezclas cementosas como hormigón o mortero. Es posible usar los policondensados según esta invención también en una formulación con dispersantes adicionales para aglutinantes inorgánicos, preferiblemente los dispersantes a) a g) tal como se menciona en el texto anterior.

10 Cuando los policondensados según esta invención están presentes en una formulación junto con dispersantes adicionales, preferiblemente con al menos uno de los dispersantes a) a g), es preferible que la razón en peso, en lo que se refiere al contenido en sólidos de los policondensados según esta invención con respecto a la suma de los pesos de al menos uno de los dispersantes adicionales sea preferiblemente mayor de 1/4, más preferiblemente mayor de 1/3, lo más preferiblemente mayor de 2/3.

La dosificación de la suma de los policondensados según esta invención y el/los dispersante(s) adicional(es) en % en peso de cemento es de desde el 0,1 hasta el 2%, preferiblemente del 0,2 al 1%.

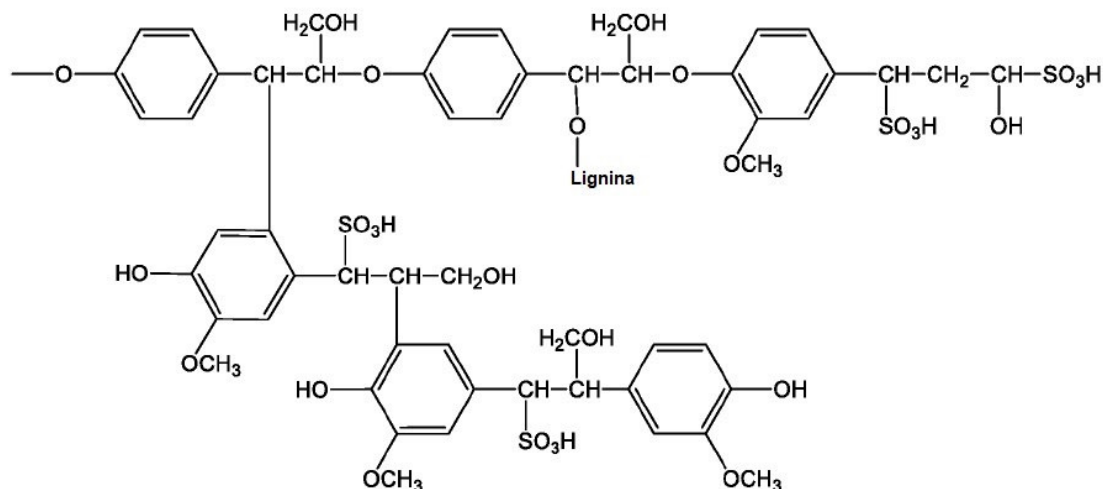
15 Los a) condensados sulfonados de melamina-formaldehído, que pueden usarse como dispersante en una formulación con los policondensados según esta invención son del tipo usado frecuentemente como plastificantes para aglutinantes hidráulicos (también denominados resinas MFS). Los condensados sulfonados de melamina-formaldehído y su preparación se describen, por ejemplo, en los documentos CA 2 172 004 A1, DE 44 11 797 A1, US 4.430.469, US 6.555.683 y CH 686 186 y también en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed., vol. A2, página 131, y Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology, 2ª Ed., páginas 411, 412. Los condensados sulfonados de sulfonato de melamina-formaldehído preferidos engloban (en gran medida simplificados e idealizados) unidades de la fórmula



Sulfito de melamina-formaldehído (MFS)

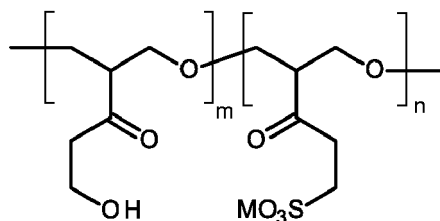
25 en la que n representa generalmente de 10 a 300. El peso molar está situado preferiblemente en el intervalo de desde 2500 hasta 80 000. Un ejemplo de condensados de sulfonato de melamina-formaldehído son los productos vendidos por BASF Construction Solutions GmbH con el nombre Melment®. Además de las unidades de melamina sulfonada es posible incorporar otros monómeros mediante condensación. La urea es particularmente adecuada. Además, también pueden incorporarse unidades aromáticas adicionales mediante condensación, tales como ácido gálico, ácido aminobencenosulfónico, ácido sulfanílico, ácido fenolsulfónico, anilina, ácido amoniobenzoico, ácido dialcoxibencenosulfónico, ácido dialcoxibenzoico, piridina, ácido piridin-monosulfónico, ácido piridin-disulfónico, ácido piridin-carboxílico y ácido piridin-dicarboxílico, por ejemplo.

30 Los b) lignosulfonatos, que pueden usarse como dispersante junto con los policondensados según esta invención en una formulación, son productos que se obtienen como subproductos en la industria papelera. Se describen en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed., vol. A8, páginas 586, 587. Incluyen unidades de la fórmula altamente simplificada e idealizada



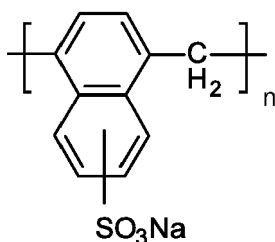
donde n representa generalmente de 5 a 500. Los lignosulfonatos tienen pesos molares de entre 2000 y 100 000 g/mol. En general, están presentes en forma de sus sales de sodio, calcio y/o magnesio. Ejemplos de lignosulfonatos adecuados son los productos de la empresa noruega Borregaard LignoTech que se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

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



donde m y n son generalmente cada una de 10 a 250, M es un ion de metal alcalino, tal como Na⁺, y la razón m:n está en general en el intervalo de desde aproximadamente 3:1 hasta aproximadamente 1:3, más en particular de aproximadamente 1,2:1 a 1:1,2. Los ejemplos de condensados de acetona-formaldehído adecuados son los productos vendidos por BASF Construction Solutions GmbH con la designación comercial Melcret K1L. Además, también es posible incorporar otras unidades aromáticas mediante condensación, tal como ácido gálico, ácido aminobencenosulfónico, ácido sulfanílico, ácido fenolsulfónico, anilina, ácido amoniobenzoico, ácido dialcoxibencenosulfónico, ácido dialcoxibenzoico, piridina, ácido piridin-monosulfónico, ácido piridin-disulfónico, ácido piridin-carboxílico y ácido piridin-dicarboxílico, por ejemplo.

El d) naftaleno-formaldehído sulfonado, que puede usarse como dispersante junto con los policondensados según esta invención en una formulación es un producto obtenido mediante la sulfonación de naftaleno y la posterior policondensación con formaldehído. Se describen en referencias que incluyen Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science and Technology, 2ª Ed., páginas 411-413 y en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed., vol. A8, páginas 587, 588. Comprenden unidades de la fórmula



Normalmente, 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 con la designación comercial Melcret 500 L.

Además, también es posible incorporar otras unidades aromáticas mediante condensación, tales como ácido gálico, ácido aminobencenosulfónico, ácido sulfanílico, ácido fenolsulfónico, anilina, ácido amoniobenzoico, ácido dialcoxibencenosulfónico, ácido dialcoxibenzoico, piridina, ácido piridin-monosulfónico, ácido piridin-disulfónico, ácido piridin-carboxílico y ácido piridin-dicarboxílico, por ejemplo.

La invención también se refiere a un procedimiento (A) para la producción de un policondensado según esta invención, en el que se hacen reaccionar los siguientes monómeros en presencia de un catalizador ácido

(I) un monómero que comprende un resto 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 desde 9 hasta 130 y que el contenido de unidades de etilenglicol sea mayor del 80% en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter,

(IIa) un monómero que comprende un resto aromático que porta al menos un grupo monoéster de ácido fosfórico y/o su sal,

(IIb) un monómero que comprende un resto aromático con 6 átomos de carbono, que porta al menos un grupo hidroxilo unido al resto aromático y

(III) el monómero formaldehído.

El término "formaldehído" también comprende precursores oligoméricos y poliméricos de formaldehído, como por ejemplo trioxano y paraformaldehído.

La invención también se refiere a un procedimiento (B) para la producción de un policondensado según esta invención, en el que se hacen reaccionar los siguientes monómeros

(Ia) un monómero que comprende un resto 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 desde 9 hasta 50 y que el contenido de unidades de etilenglicol sea mayor del 80% en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter y los monómeros (IIa), (IIb) y (III), que son los mismos que los mencionados en el procedimiento (A).

Opcionalmente se usan monómeros aromáticos (IV) en cada caso de los procedimientos (A) y (B), que son diferentes de los monómeros (I), (IIa) y (IIb).

Los monómeros (I), (IIa), (III) (preferiblemente formaldehído, trioxano o paraformaldehído) y (IV) ya se han descrito en el texto anterior.

Preferiblemente, el procedimiento (A) y el procedimiento (B) para la producción de un policondensado según esta invención se realizan usando uno o más de un monómero (M-IIb) con una masa molar menor de 202 g/mol, más preferiblemente menor de 182 g/mol. Preferiblemente, la solubilidad en agua del monómero (M-IIb) usado en el procedimiento (A) o (B) es mayor de 10 g/l, más preferiblemente mayor de 15 g/l, a 20°C, pH = 4 y presión atmosférica. Preferiblemente, el valor de pH para la reacción de policondensación se fija para que sea menor de 1.

El monómero (IIb) puede seleccionarse preferiblemente del grupo de fenol sustituido o no sustituido, catecol, hidroquinona, 1,2,3-bencenotriol, fenoles sustituidos con alquilo, preferiblemente fenol sustituido con metilo, como por ejemplo orto-cresol, meta-cresol y para-cresol, ácido 4-hidroxifenolsulfónico, ácido 3-hidroxifenolsulfónico, ácido 2-hidroxifenolsulfónico, ácido 3,4,5-trihidroxibencenosulfónico, ácido 2,4,5-trihidroxibencenosulfónico, ácido 2,4-fenoldisulfónico y ácido 3,4-dihidroxibencenosulfónico. Son preferibles fenol, catecol, hidroquinona, 1,2,3-bencenotriol, fenoles sustituidos con metilo, como por ejemplo orto-cresol, meta-cresol y para-cresol, ácido 4-hidroxifenolsulfónico, ácido 3-hidroxifenolsulfónico y ácido 2-hidroxifenolsulfónico.

El catalizador ácido puede seleccionarse del grupo de ácidos minerales fuertes como ácido sulfúrico, HCl, o un ácido sulfónico. Preferiblemente, el ácido sulfónico es un ácido alquilsulfónico y/o un ácido sulfónico aromático. Más preferiblemente, el ácido sulfónico aromático porta al menos un grupo hidroxilo. Lo más preferible es un fenol que comprende al menos un grupo hidroxilo y al menos un ácido sulfónico, unido en cada caso al anillo aromático. Por ejemplo, puede seleccionarse del grupo de ácido 4-hidroxifenolsulfónico, ácido 3-hidroxifenolsulfónico, ácido 2-hidroxifenolsulfónico, ácido 3,4,5-trihidroxibencenosulfónico, ácido 2,4,5-trihidroxibencenosulfónico, ácido 2,4-fenoldisulfónico y ácido 3,4-dihidroxibencenosulfónico. Es posible usar mezclas de los catalizadores ácidos mencionados anteriormente. Son preferibles el ácido 4-hidroxifenolsulfónico y/o el ácido 2,4-fenoldisulfónico. En particular, es preferible el ácido 2-hidroxifenolsulfónico.

Se ha encontrado que el grupo ácido sulfónico puede actuar como catalizador ácido durante la reacción de polimerización. El ácido sulfónico aromático que porta al menos un grupo hidroxilo puede perder su grupo ácido

sulfónico en una reacción de hidrólisis (pequeñas cantidades de agua están presentes habitualmente en la reacción) en la que se forma ácido sulfúrico y el grupo ácido sulfónico en el anillo aromático se reemplaza por hidrógeno. Los resultados analíticos de los copolímeros obtenidos con ácidos fenolsulfónicos (fenoles que comprenden al menos un grupo hidroxilo y al menos un ácido sulfónico) muestran que el elemento azufre ya no podía detectarse más por el análisis elemental, lo que apunta al procedimiento de hidrólisis mencionado anteriormente.

Cabe señalar que si el monómero (IIb) es un fenol que comprende al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo ácido sulfónico, unido en cada caso al anillo aromático, es posible realizar la reacción de policondensación sin una adición extra de un catalizador ácido (adicional), porque el monómero (IIb) es lo suficientemente ácido como para promover la policondensación. En el procedimiento pueden usarse una o más especies de los monómeros mencionados anteriormente.

Es preferible un procedimiento en el que el catalizador ácido está presente en forma del monómero (IIb), que es un fenol que comprende al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo ácido sulfónico, unido en cada caso al anillo aromático. La ventaja es que no se necesita un catalizador ácido independiente y que el catalizador se copolimeriza completamente para dar lugar al copolímero. A diferencia del uso de por ejemplo ácidos minerales, no se forman sales como para el sulfato de sodio, cuando por ejemplo una muestra producida con ácido sulfúrico se neutraliza con hidróxido de sodio. En tal caso son comunes los problemas de separación de fases (precipitación de sal) en sistemas acuosos.

Preferiblemente, el procedimiento para la producción de un policondensado según esta invención se caracteriza porque la temperatura está en el intervalo de desde 80 hasta 140°C, preferiblemente de 100 a 120°C. Más preferiblemente, el procedimiento se realiza bajo una atmósfera de nitrógeno. Preferiblemente, el procedimiento se realiza con la adición de ácido sulfúrico. También es preferible no usar ácidos minerales como catalizador.

La invención también se refiere a una mezcla de materiales de construcción que comprende uno o más policondensados según esta invención y uno o más aglutinantes inorgánicos seleccionados del grupo de sulfato de calcio α hemihidratado, sulfato de calcio α hemihidratado, sulfato de calcio en forma de anhidrita, arena de escorias, cenizas volantes, sílice pirogénica, escoria de alto horno, puzolanas naturales, esquistos bituminosos calcinados y/o cemento (Portland), prefiriéndose la presencia de cemento (Portland) con una proporción mayor del 40% en peso basado en la cantidad total del aglutinante inorgánico.

La dosificación de los policondensados según esta invención está preferiblemente en el intervalo del 0,05% en peso al 1% en peso, con respecto a la cantidad total de los aglutinantes inorgánicos.

La dosificación de los policondensados según esta invención en hormigón está más preferiblemente en el intervalo del 0,15% en peso al 0,5% en peso, con respecto a la cantidad total de los aglutinantes inorgánicos. Las mezclas de materiales de construcción pueden ser por ejemplo hormigón, mortero o lechadas.

La invención también se refiere al uso de los policondensados según esta invención para la dispersión de aglutinantes inorgánicos, seleccionados del grupo de sulfato de calcio α hemihidratado, sulfato de calcio α hemihidratado, sulfato de calcio en forma de anhidrita, arena de escorias, cenizas volantes, sílice pirogénica, escoria de alto horno, puzolanas naturales, esquistos bituminosos calcinados y/o cemento (Portland), prefiriéndose la presencia de cemento (Portland) con una proporción mayor del 40% en peso basado en la cantidad total del aglutinante inorgánico.

La invención también se refiere al uso de los policondensados según esta invención para aumentar el desarrollo de resistencia del hormigón, en particular el desarrollo de resistencia del hormigón después de 28 días.

La invención también se refiere al uso de los policondensados según esta invención para mejorar la retención de asentamiento del hormigón.

Ejemplos

Procedimiento de fosforilación general:

Un reactor, equipado con elemento de calentamiento y agitador, se carga con 127 g de ácido polifosfórico (especificado para tener un contenido del 85% de P_2O_5). El contenido se calienta hasta 100°C. Se añade 1 mol de un alcohol (por ejemplo fenoxietanol) a la mezcla de reacción con agitación durante un periodo de 3 horas. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se agita durante una hora adicional. El producto de reacción obtenido consiste principalmente en el monoéster de ácido fosfórico (por ejemplo fosfato de fenoxietanol) y puede usarse sin purificación adicional como material de partida para la siguiente etapa de policondensación.

Procedimiento de policondensación general:

Un reactor a prueba de presión y resistente a la corrosión (reactor de acero revestido con vidrio, acero al tantalio o Hastelloy), equipado con un agitador y control de temperatura, se carga con los materiales de partida enumerados a continuación en el orden indicado: 1. poli(óxido de etileno)monofenil éter (Ph-PEG), 2. fenoxietanol fosforilado (PPE) o fenoxidiglicol fosforilado (PPD), 3. paraformaldehído (PF) o formalina al 37%, 4. agua, 5. ácido 2-fenolsulfónico (PSA) al

65%. Para las muestras 1*, 3, 4* y 6*, se añadieron ácido sulfúrico y/o fenol según la tabla 1. Tras completarse la adición del ácido, la mezcla de reacción se calienta hasta 100-120°C. Después de 1 a 4 horas, se termina la reacción de policondensación, se añade agua y se neutraliza el policondensado con NaOH a pH 6-8. Finalmente, se ajusta el contenido en sólidos del producto con agua al 32%.

- 5 Se determinaron los pesos moleculares de los polímeros mediante el uso del método de cromatografía de permeación en gel tal 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: disolución acuosa al 80% en volumen de HCO_2NH_4 (0,05 mol/l) y acetonitrilo al 20% en volumen; volumen de inyección 100 μl ; velocidad de flujo 0,5 ml/min. Las cantidades exactas de los materiales de partida se facilitan en la tabla 1 y las condiciones de reacción se resumen en la tabla 2.

10

Tabla 1: Composición de monómeros de los policondensados (* = ejemplo comparativo)

Ejemplo n.º	Ph-PEG			PPE		PPD		PF	Formalina al 37%	Agua	PSA al 65%		H ₂ SO ₄	Fenol	
	MW [D]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]				[g]	[mol]		[g]	[mol]
1*	2000	500	0,25	109,7	0,5	-	-	-	61,0	-	-	-	25,5	23,5	0,25
2	2000	500	0,25	109,7	0,5	-	-	35,6	-	-	100,5	0,38	-	-	-
3	2000	500	0,25	109,7	0,5	-	-	35,6	-	30	-	-	38,3	35,3	0,38
4*	750	600	0,8	104,8	0,48	-	-	40,4	-	9,6	-	-	24	-	-
5	750	488	0,65	85,1	0,39	-	-	45,2	-	-	104,5	0,39	-	-	-
6*	5000	600	0,12	104,7	0,48	-	-	-	56,3	-	-	-	24,5	-	-
7	5000	600	0,12	52,4	0,24	-	-	24,7	-	-	112,6	0,42	-	-	-
8	5000	600	0,12	52,4	0,24	-	-	24,7	-	-	112,6	0,42	-	-	-
9	5000	600	0,12	47,2	0,22	-	-	24,7	-	-	119,0	0,44	-	-	-
10	5000	600	0,12	36,7	0,17	-	-	24,7	-	-	131,9	0,49	-	-	-
11	5000	600	0,12	-	-	44,1	0,17	24,7	-	-	112,6	0,42	-	-	-
12	5000	600	0,12	104,7	0,48	-	-	32,2	-	-	112,6	0,42	-	-	-
13	5000	300	0,06	104,7	0,48	-	-	23,3	-	-	69,7	0,26	-	-	-

Tabla 2: Condiciones de reacción y peso molecular promedio en peso de los policondensados obtenidos (* = ejemplos comparativos)

Ejemplo n.º	Temperatura de reacción [°C]	Tiempo de reacción [min]	Peso molecular del policondensado, Mw [D]
1*	100	300	10.740
2	100	240	17.020
3	100	210	19.660
4*	100	180	12.350
5	100	120	9.860
6*	120	240	29.060
7	100	240	39.920
8	110	100	39.440
9	110	100	41.130
10	110	100	43.890
11	110	100	42.560
12	100	60	22.300
13	100	60	27.860

Dados los resultados resumidos en la tabla 2, puede concluirse que el uso de ácido fenolsulfónico conduce a un aumento significativo de la velocidad de policondensación.

- 5 Considerando la serie de policondensados con el mismo monómero (I) (Ph-PEG con 5.000 g/mol) se encontró que, mientras que en el caso del ejemplo comparativo 6* se requería un tiempo de reacción de 4 horas a una temperatura de 120°C con el fin de obtener un policondensado con peso molecular deseado de aproximadamente 40.000 g/mol, se obtuvo un resultado similar en el caso de los ejemplos 7 a 13 a una temperatura de reacción inferior y un tiempo de reacción significativamente más corto.
- 10 Con respecto a la series de policondensados 1*, 2 y 3 con el mismo monómero (I) (Ph-PEG con 2.000 g/mol), fue posible obtener la misma temperatura de 100°C a un peso molecular superior (17.020 para la muestra 2 y 19.660 para la muestra 3), en comparación con el ejemplo comparativo 1*, lo que dio como resultado solo 10.740 g/mol. Se observa que el tiempo de policondensación de 1* fue incluso considerablemente más prolongado (300 min) en comparación con las muestras 2 (240 min) y 3 (210 min).
- 15 Esta invención permite por tanto aumentar significativamente el rendimiento de una planta de policondensación con especificaciones dadas y que permite reducir los costes de energía en consecuencia.

Pruebas de aplicación:

Se usaron dos mezclas de hormigón diferentes para evaluar los aditivos:

- 20 Mezcla de hormigón A: 1020 kg/m³ de agregado triturado, 846 kg/m³ de arena, 350 kg/m³ de cemento Portland (Bernburg CEM I 42,5 R), 50 kg/m³ de polvo de piedra caliza; agua/cemento = 0,44)

Mezcla de hormigón B: 867 kg/m³ de agregado triturado, 988 kg/m³ de arena, 380 kg/m³ de cemento Portland (Bernburg CEM I 42,5 R), agua/cemento = 0,44

La extensión del hormigón (15 choques) se ajustó con las muestras de policondensado respectivas (según la norma DIN EN 12350) para obtener valores 60 ± 3 cm.

- 25 Los resultados del ensayo de flujo del hormigón se resumen en la tabla 3. Todos los polímeros se formularon con un 1% de un desespumante a base de silicio con el fin de reducir la incorporación de aire en el hormigón hasta menos del 3%. Las dosificaciones se facilitan como contenido en sólidos en peso del contenido de cemento de la mezcla de hormigón.

Tabla 3: Ensayo de flujo de hormigón para la mezcla de hormigón A (*= ejemplos comparativos)

Ejemplo n.º	Dosificación [%, b.w.o.c.]	Extensión [cm]		
		5 min	15 min	30 min
1*	0,370	60,5	50,0	41,0
2	0,195	62,5	52,0	40,0
3	0,215	60,5	48,5	35,5
4*	0,370	60,0	57,5	51,5
5	0,320	60,0	58,5	52,5

Los ensayos de hormigón muestran que los aditivos según esta invención pueden proporcionar propiedades de flujo equivalentes a las del hormigón fresco, pero a una dosificación significativamente reducida en comparación con los ejemplos comparativos. Además, el ejemplo 5 proporciona adicionalmente una retención de trabajabilidad mejorada en comparación con el ejemplo comparativo 4* a una dosificación reducida del 13,5%.

- 5 En un segundo ensayo (tabla 4) se evaluó el desarrollo de resistencia del hormigón. La comparación de los ejemplos 7 a 13 con el ejemplo comparativo 6* revela una mayor eficacia de la dosis de los ejemplos inventivos y una resistencia a la compresión significativamente aumentada después de 28 días:

Tabla 4: Evaluación de la resistencia a la compresión del hormigón para la mezcla de hormigón B (*= ejemplo comparativo)

Ejemplo n.º	Dosificación [%; b.w.o.c.]	Extensión [cm]	Resistencia a la compresión después de 28 días [mPas]	Densidad después de 28 días [kg/dm³]
6*	0,175	62,0	51,85	2,401
7	0,155	61,0	64,85	2,400
8	0,165	61,5	65,10	2,400
9	0,165	61,5	64,35	2,395
10	0,175	61,5	64,65	2,397
11	0,170	60,0	63,75	2,395
12	0,165	62,0	66,95	2,402
13	0,170	60,5	65,23	2,403

REIVINDICACIONES

1. Policondensado que contiene

(I) al menos una unidad estructural, que es un resto 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 desde 9 hasta 130 y que el contenido de unidades de etilenglicol sea mayor del 80% en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter,

(IIa) al menos una unidad estructural, que es un resto aromático que porta al menos un grupo monoéster de ácido fosfórico y/o su sal, con la condición de que la razón molar de (IIa) : (I) sea de desde 0,25 hasta 8,

(IIb) al menos una unidad estructural con una masa molar menor de 200 g/mol, que es un resto aromático con 6 átomos de carbono que porta al menos un grupo hidroxilo unido al resto aromático con la condición de que la razón molar de (IIa) : (IIb) sea de desde 0,2 hasta 1,9,

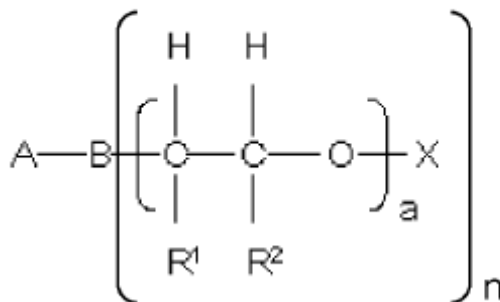
(III) al menos una unidad de metileno (-CH₂-), que está unida a dos unidades estructurales aromáticas Y, donde las unidades estructurales aromáticas Y, independientemente entre sí, son idénticas o diferentes y están representadas por la unidad estructural (I), la unidad estructural (IIa), la unidad estructural (IIb) u opcionalmente (IV) unidades estructurales aromáticas del policondensado, que son diferentes de la unidad estructural (I), la unidad estructural (IIa) y la unidad estructural (IIb).

2. Policondensado según la reivindicación 1, en el que se usa un monómero (M-IIb) para la introducción de la unidad estructural (IIb) en una reacción de policondensación que conduce al policondensado y la solubilidad del monómero (M-IIb) en agua es mayor de 10 g/l a pH = 4, 20°C y presión atmosférica.

3. Policondensado según la reivindicación 1 o 2, en el que la solubilidad en agua del policondensado es mayor de 300 g/l, más preferiblemente mayor de 450 g/l, midiéndose la solubilidad del policondensado a 20°C, presión atmosférica y un pH de 4.

4. Policondensado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las unidades estructurales (I), (IIa) y (IIb) están representadas por las siguientes fórmulas generales

(GF-I)



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 en el anillo aromático

donde

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

donde

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 de C₁ a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo de C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H, preferiblemente

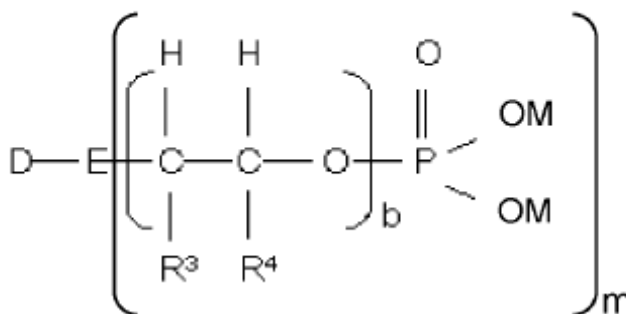
H, con la condición de que el contenido de unidades de etilenglicol sea mayor del 80% en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter,

donde

a son idénticos o diferentes y están representados por un número entero desde 9 hasta 130 donde

- 5 X son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo de C₁ a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo de C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H, preferiblemente H,

(GF-IIa)



donde

- 10 D son idénticos o diferentes y están representados por un compuesto heteroaromático sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 10 átomos en el anillo aromático,

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

- 15 donde

R³ y R⁴, independientemente entre sí, son idénticos o diferentes y están representados por un radical alquilo de C₁ a C₁₀ de cadena lineal o ramificada, radical cicloalquilo de C₅ a C₈, radical arilo, radical heteroarilo o H, preferiblemente H,

donde b

- 20 son idénticos o diferentes y están representados por un número entero desde 1 hasta 20, preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente 1,

donde M, independientemente entre sí, es idéntico o diferente y es H o un equivalente catiónico,

(GF-IIb) F-OH

donde

- 25 F está representado por un resto aromático con 6 átomos de carbono en el anillo aromático.

5. Policondensado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la unidad estructural (IIa) es un monoéster de ácido fosfórico de hidroquinona, alcoxilado, preferiblemente etoxilado, según la siguiente fórmula general (GF-V)

(GF-V) $-\text{[M}_2\text{O}_3\text{P-(AO)}_p\text{]-O-C}_6\text{H}_2\text{-O-[(AO)}_p\text{-PO}_3\text{M}_2\text{)]-}$,

- 30 p es un número entero desde 1 hasta 20, preferiblemente de 1 a 4, lo más preferiblemente 1, A es un alquileo con de 2 a 5, preferiblemente de 2 a 3 átomos de carbono, M, independientemente entre sí, es idéntico o diferente y es H o un equivalente catiónico.

6. Policondensado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el peso molecular promedio en peso (M_w) del policondensado es de desde 8.000 g/mol hasta 70.000 g/mol, preferiblemente de 9.500 g/mol a 40.000 g/mol, donde el peso molecular (M_w) del policondensado se determina mediante el método en la presente memoria descriptiva.
- 5 7. Policondensado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la unidad estructural (I) se deriva de un monómero de alcohol aromático alcoxilado, preferiblemente etoxilado que porta un grupo hidroxilo en el extremo de la cadena lateral de poliéter.
8. Policondensado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la unidad estructural (I) es un fenil-polialquilenglicol, preferiblemente fenil-polietilenglicol.
- 10 9. Policondensado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la unidad estructural (IIa) se deriva de un monómero de alcohol aromático, que se alcoxiló en una primera etapa, preferiblemente se etoxiló, y el monómero de alcohol aromático alcoxilado, preferiblemente etoxilado, obtenido que porta un grupo hidroxilo en el extremo de la cadena lateral de poliéter se fosforiló en una segunda etapa para producir el grupo monoéster de ácido fosfórico.
- 15 10. Policondensado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la razón molar de la suma de la(s) unidad(es) estructural(es) (I), (IIa) y (IIb) a las unidades estructurales (IV) es mayor de 1/1, preferiblemente mayor de 2/1.
- 20 11. Policondensado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde en (I) el número de unidades de etilenglicol en la cadena lateral es de desde 9 hasta 50 y el contenido de unidades de etilenglicol es mayor del 80% en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter, y en el que el grado de policondensación del policondensado que contiene las unidades (I), (IIa), (IIb) y opcionalmente (IV) está en el intervalo de desde 10 hasta 75.
- 25 12. Procedimiento (A) para la producción de un policondensado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se hacen reaccionar los siguientes monómeros en presencia de un catalizador ácido
- (I) un monómero que comprende un resto 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 desde 9 hasta 130 y que el contenido de unidades de etilenglicol sea mayor del 80% en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter,
- (IIa) un monómero que comprende un resto aromático que porta al menos un grupo monoéster de ácido fosfórico y/o su sal,
- 30 (IIb) un monómero que comprende un resto aromático con 6 átomos de carbono, que porta al menos un grupo hidroxilo unido al resto aromático y
- (III) el monómero formaldehído o
- procedimiento (B) para la producción de un policondensado según la reivindicación 11, en el que se hacen reaccionar los siguientes monómeros
- 35 (Ia) un monómero que comprende un resto 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 desde 9 hasta 50 y que el contenido de unidades de etilenglicol sea mayor del 80% en moles con respecto a todas las unidades de alquilenglicol en la cadena lateral de poliéter y los monómeros (IIa), (IIb) y (III), que son los mismos que los mencionados en el procedimiento (A).
- 40 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el catalizador ácido está presente en forma del monómero (IIb), que es un resto aromático con 6 átomos de carbono, preferiblemente un fenol, que comprende al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo ácido sulfónico, unido en cada caso al anillo aromático.
- 45 14. Mezcla de materiales de construcción que comprende uno o más policondensados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y uno o más aglutinantes inorgánicos seleccionados del grupo de sulfato de calcio α hemihidratado, sulfato de calcio β hemihidrato, sulfato de calcio en forma de anhidrita, arena de escorias, cenizas volantes, sílice pirogénica, escoria de alto horno, puzolanas naturales, esquistos bituminosos calcinados y/o cemento, prefiriéndose la presencia de cemento con una proporción mayor del 40% en peso basado en la cantidad total del aglutinante inorgánico.
- 50 15. Uso de los policondensados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para la dispersión de aglutinantes inorgánicos, seleccionados del grupo de sulfato de calcio α hemihidratado, sulfato de calcio β hemihidrato, sulfato de calcio en forma de anhidrita, arena de escorias, cenizas volantes, sílice pirogénica, escoria de alto horno, puzolanas naturales, esquistos bituminosos calcinados y/o cemento, prefiriéndose la presencia de cemento con una proporción mayor del 40% en peso basado en la cantidad total del aglutinante inorgánico.

16. Uso de los policondensados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para aumentar el desarrollo de resistencia del hormigón, en particular el desarrollo de resistencia del hormigón después de 28 días.

17. Uso de los policondensados según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para la retención de asentamiento del hormigón.