

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 877**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/327** (2006.01)

**C08G 85/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2009 PCT/EP2009/061545**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.04.2010 WO2010040611**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2009 E 09782687 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2344566**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de productos fosfatados de policondensación y su uso**

30 Prioridad:

**06.10.2008 EP 08165916**

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

**14.06.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRAUS, ALEXANDER;  
DIERSCHKE, FRANK;  
BECKER, FABIAN;  
SCHUHBECK, THOMAS;  
GRASSL, HARALD y  
GROSS, KARIN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 616 877 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

Procedimiento para la preparación de productos fosfatados de policondensación y su uso

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un producto fosfatado de policondensación así como su uso como aditivo en una mezcla de material para construcción.

5 Se sabe que para el mejoramiento de su capacidad para ser procesadas, es decir capacidad para ser amasadas, capacidad para ser esparcidas, capacidad para ser inyectadas, capacidad para ser bombeadas o fluidez, a las pastas acuosas de sustancias orgánicas o inorgánicas en polvo, como arcillas, silicato de polvo, tiza, hollín, roca en polvo y agentes aglutinantes hidráulicos, se añaden aditivos en forma de agentes dispersantes. Tales aditivos están en capacidad de impedir la formación de aglomerados de sólidos, dispersar las partículas ya presentes y las  
10 recientemente formadas por hidratación y de este modo mejorar la capacidad para ser procesadas. Este efecto es aprovechado de manera focalizada en particular también en la preparación de mezclas de materiales para la construcción, que contienen agentes aglutinantes hidráulicos como cemento, cal, yeso, semihidrato o anhidrita.

15 Para convertir estas mezclas de materiales para la construcción a base de los mencionados agentes aglutinantes en una forma procesable, lista para el uso, por regla general es esencialmente necesaria más agua de amasado, que la requerida para los subsiguientes procedimientos de hidratación o bien curado. La cantidad de espacios vacíos formados en el cuerpo del hormigón, por el exceso de agua que posteriormente se evapora, conduce a estabilidades y resistencias mecánicas significativamente deterioradas.

20 Para reducir esta cantidad excesiva de agua, para una consistencia de procesamiento preestablecida, y/o para mejorar la capacidad para ser procesada, con una relación previamente establecida de agua/agente aglutinante, se añaden aditivos que son denominados en general como agentes de reducción de agua o de fluidez. En la práctica, como tales agentes se usan en particular productos de policondensación y copolímeros.

25 En el documento WO 2006/042709 se describen productos de policondensación a base de un compuesto (A) aromático o heteroaromático con 5 a 10 átomos de C o bien heteroátomos con por lo menos un radical oxietileno u oxipropileno y un aldehído (C) elegido de entre el grupo de formaldehído, ácido glioxílico y benzaldehído o mezclas de ellos los cuales, en comparación con los productos de policondensación usados corrientemente provocan un efecto mejorado de licuefacción de suspensiones de agentes aglutinantes inorgánicos y este efecto se mantiene por un largo periodo de tiempo ("preservación de la decadencia"). En una forma particular de realización pueden ser productos fosfatados de policondensación. Para la policondensación se usan como catalizadores, ácidos minerales.

30 Para obtener una mejor estabilidad al almacenamiento y mejores propiedades del producto, se tratan las soluciones de reacción obtenidas según el estado de la técnica, con compuestos básicos, en particular hidróxido de sodio. Para ello ha probado ser desventajoso que los catalizadores usados surgen como sales en la reacción con los compuestos básicos, las cuales son sólo muy pobremente solubles en el producto de policondensación. Esto puede conducir a una precipitación indeseada de las correspondientes sales en el producto final. De ello  
35 resulta en la práctica por regla general una dilución de las soluciones obtenidas hasta concentraciones máximas de 30 % en peso de contenido de sólidos. De modo alternativo, para la preparación de soluciones concentradas de producto, pueden separarse mediante diferentes procedimientos de manera incómoda las sales formadas.

40 Con ello, la presente invención basó el objetivo en suministrar un procedimiento económico para la preparación de un producto fosfatado de policondensación, que sea bien adecuado como agente de fluidez/agente de reducción de agua para concreto, y sea de fácil preparación y a bajo costo. En particular, el procedimiento debería entregar un producto fosfatado neutralizado de policondensación, que pueda exhibir sin purificación adicional, elevado contenido de sólidos, sin que con ello ocurra una precipitación de las sales.

45 El objetivo fue logrado empleando como catalizador para la policondensación por lo menos un ácido sulfónico. En particular han probado ser particularmente adecuados los ácidos alquilsulfónicos saturados e insaturados como ácido metanosulfónico, ácido octilsulfónico, ácido dodecilsulfónico, ácido vinilsulfónico y/o ácido alilsulfónico así como ácidos sulfónicos aromáticos como ácido para-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, y/o ácido dodecilsulfónico.

50 De modo sorprendente, se ha enfatizado que los ácidos sulfónicos no son muy bien adecuados como catalizadores para la policondensación, sino que las sales formadas en la neutralización poseen también una muy buena solubilidad en los productos fosfatados de policondensación acuosos.

En una forma preferida de realización, el producto fosfatado de policondensación de acuerdo con la invención está presente en solución acuosa, que contiene 35 a 75 % en peso de agua y 25 a 65 % en peso de materia seca disuelta, preferido de modo particular 40 a 60 % en peso de agua y 40 a 60 % en peso de materia seca disuelta, en

particular 45 a 55 % en peso de agua y 45 a 55 % en peso de materia seca disuelta. La materia seca consiste esencialmente en producto fosfatado de policondensación anhidro, en el que también pueden estar presentes de modo ventajosos otros componentes como antiespumantes, formadores de poros con aire y otros agentes auxiliares.

- 5 En una forma preferida de realización, la mezcla de reacción contiene por lo menos
- (I) un monómero que exhibe una cadena lateral de poliéter y un compuesto aromático o heteroaromático,
  - (II) un monómero fosfatado que exhibe un compuesto aromático o heteroaromático y
  - (IV) un monómero que exhibe un grupo aldehído.

10 La relación molar de los monómeros (I), (II) y (IV) usados puede variar en intervalos amplios. Ha probado ser conveniente que la relación molar de los monómeros usados sea (IV) : [(I) + (II)] 1 : 0,5 a 2, en particular 1 : 0,9 a 2. La relación molar de los monómeros (I) : (II) usados está normalmente en 1 : 10 a 10 : 1, en particular 1 : 5 a 3 : 1.

En una forma particularmente preferida de realización, la mezcla de reacción contiene por lo menos

- (I) un monómero que exhibe una cadena lateral de poliéter y un compuesto aromático o heteroaromático,
- 15 (III) un monómero que exhibe un compuesto aromático o heteroaromático en el que durante la reacción, (III) es fosfatado por lo menos parcialmente y forma el monómero (II) y/o la unidad estructural (II) en el producto de policondensación y
- (IV) un monómero que exhibe un grupo aldehído y un agente de introducción de grupo fosfato.

20 Con ello, los monómeros (I), (II) y (III) son idénticos a las unidades estructurales (I), (II) y (III) formadas en el producto de policondensación.

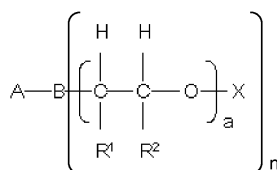
La relación molar de los monómeros (I), (II), (III) y (IV) usados puede variar en intervalos amplios. Ha probado ser conveniente que la relación molar de los monómeros (IV) : [(I) + (III)] usados sea 1 : 0,5 a 2, en particular 1 : 0,9 a 2.

25 La relación molar de los monómeros (I) : (III) usados está normalmente en 1 : 10 a 10 : 1, en particular 1 : 5 a 3 : 1.

En una forma preferida de realización se ajusta la relación molar de las unidades estructurales (II) : (III) a 1 : 0,005 a 1 : 10, además 1 : 0,01 a 1 : 1, en particular 1 : 0,01 a 1 : 0,2 y preferido de modo particular 1 : 0,01 a 1 : 0,1.

Los monómeros (I), (II), (III) y (IV) y las unidades estructurales (I), (II) y (III) en el producto de policondensación se representan preferiblemente por las siguientes fórmulas generales

(I)



30 con  
A igual o diferente así como representado por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C

con

35 B igual o diferente así como representado por N, NH u O

con

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

con

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente uno de otro iguales o diferentes así como representados por un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> ramificado o no ramificado, radical cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, radical arilo, radical heteroarilo o H

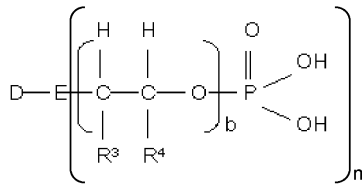
con

a igual o diferente así como representado por un número entero de 1 a 300

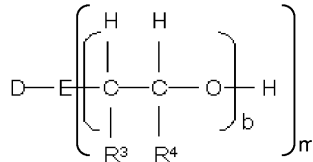
5 con X

igual o diferente así como representado por un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> ramificado o no ramificado, radical cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, radical arilo, radical heteroarilo o H

(II)



(III)



10

para (II) y (III)

con

D igual o diferente así como representado por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C

15 con

E igual o diferente así como representado por N, NH u O

con

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

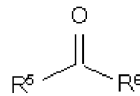
con

20 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente uno de otro iguales o diferentes así como representados por un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> ramificado o no ramificado, radical cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, radical arilo, radical heteroarilo o H

con b

igual o diferente así como representado por un número entero de 0 a 300

(IV)



25 con

R<sup>5</sup> igual o diferente y representado por H, CH<sub>3</sub>, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C.

con

R<sup>6</sup> igual o diferente y representado por H, CH<sub>3</sub>, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C.

Para esto R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son representados en el monómero (IV) independientemente uno de otro preferiblemente por H, COOH y/o metilo.

5 Los grupos A y D de los monómeros (I), (II) y (III) y las unidades estructurales (I), (II) y (III) son representados mayormente por fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo, 4-metoxinaftilo, preferiblemente fenilo, en el que A y D pueden ser elegidos independientemente uno de otro y también pueden consistir en cada caso en una mezcla de los compuestos mencionados. Los grupos B y E son representados independientemente uno de otro preferiblemente por O.

10 Los radicales R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser elegidos independientemente uno de otro y son representados preferiblemente por H, metilo, etilo o fenilo, preferido de modo particular por H o metilo y en particular preferiblemente por H.

15 Preferiblemente a es representado en monómero (I) y unidad estructural (I) por un número entero de 5 a 280, en particular 10 a 160 y preferido de modo particular 12 a 120 y b en monómeros (II) y (III) y unidades estructurales (II) y (III) por un número entero de 0 a 10, preferiblemente 1 a 7 y preferido de modo particular 1 a 5. Los respectivos radicales, cuya longitud es definida por a o bien b, pueden con ello consistir en grupos de construcción unitarios, pero puede también ser conveniente que sea una mezcla de diferentes grupos de construcción. Además, en cada caso los radicales en los monómeros (I) o (II) y (III) y las unidades estructurales (I) o (II) y (III) pueden tener independientemente uno de otro la misma longitud de cadena, en la que a o bien b están representados por un número entero. Sin embargo, por regla general es conveniente que en cada caso sean mezclas con diferentes longitudes de cadena, de modo que los radicales de los monómeros o unidades estructurales en el producto de policondensación para a e independientemente para b exhiban diferentes valores numéricos.

20 Frecuentemente el producto fosfatado de policondensación de acuerdo con la invención exhibe un promedio ponderado de peso molecular de 4.000 g/mol a 150.000 g/mol, preferiblemente 10.000 a 100.000 g/mol y preferido de modo particular 20.000 a 75.000 g/mol.

25 En una forma particular de operación, la presente invención prevé diferentes variantes de la conducción de la reacción. Una posibilidad consiste en que los monómeros (I), (II) y (IV) sean llevados a reacción en presencia del ácido sulfónico. Sin embargo, puede ser conveniente también ejecutar la introducción de fosfato al monómero (III) para dar monómero (II) y la subsiguiente reacción con los monómeros (I), (IV) y el ácido sulfónico, en una mezcla de reacción. Bajo esto, se entiende que el componente fosfatado formado en la solución de reacción no es purificado ni aislado. Con ello, no es necesario que el monómero (III) sea fosfatado completamente. Concretamente, puede ser ventajoso cuando el monómero (III) que no reaccionó está presente en el producto de policondensación.

30 La introducción de fosfato en el monómero (III) puede ser realizada antes, durante o después de la policondensación. Por ello debe mirarse como preferible realizar tanto la introducción de fosfato como también la policondensación, en un recipiente de reacción.

35 Una variante consiste en que el monómero (III) reacciona primero con un agente de introducción de fosfato y el monómero (II) así obtenido es sometido a policondensación con los monómeros (I), (IV), el ácido sulfónico y dado el caso el monómero (III). El monómero (III) puede con esto provenir de una reacción incompleta en la reacción de introducción de fosfato o ser añadido de manera focalizada a continuación a la mezcla de reacción en la reacción de introducción de fosfato.

40 También es posible someter los monómeros (I), (III) y (IV) a una policondensación en presencia del ácido sulfónico y a continuación hacer reaccionar el producto de policondensación obtenido con un agente de introducción de fosfato. En otra forma de realización, se llevan a reacción simultáneamente los monómeros (I), (III), (IV), el ácido sulfónico y el agente de introducción de fosfato.

45 Como agentes de introducción de fosfato han probado ser adecuados en particular ácido polifosfórico y/o pentóxido de fósforo.

50 La policondensación y dado el caso la introducción de fosfato son ejecutadas de manera ventajosa a una temperatura entre 20 y 140°C y una presión entre 1 y 10 bar. En particular ha probado ser conveniente un intervalo de temperatura entre 80 y 110°C. Dependiendo de la temperatura, la naturaleza química de los monómeros usados y el grado de entrecruzamiento pretendido, la duración de la reacción puede estar entre 0,1 y 24 horas. Cuando se ha alcanzado el grado deseado de entrecruzamiento, el que puede ser determinado por ejemplo también mediante

la medición de la viscosidad de la mezcla de reacción, se enfría la mezcla de reacción.

Según una forma particular de la realización, una vez terminada la condensación y dado el caso la reacción de introducción de fosfato, se somete la mezcla de reacción a un tratamiento térmico posterior a un pH entre 8 y 13 y una temperatura entre 60 y 130°C. Mediante el tratamiento térmico posterior, que está ventajosamente entre 5 minutos y 5 horas, es posible reducir claramente el contenido de aldehído, en particular el contenido de formaldehído en la solución de reacción.

En otra forma particular de realización, la presente invención prevé que para la reducción del contenido de aldehído, una vez terminada la reacción de condensación y de introducción de fosfato, se somete la mezcla de reacción a un tratamiento posterior al vacío a presiones entre 10 y 900 mbar. Además, se pueden usar también otros procedimientos conocidos por los expertos, para la reducción del contenido de formaldehído. Un ejemplo es la adición de pequeñas cantidades de bisulfito de sodio, etilenurea y/o polietilenimina.

Los productos fosfatados de policondensación obtenidos pueden ser usados directamente como agentes de fluidez. Para obtener una mejor estabilidad al almacenamiento y mejores propiedades de producto, es ventajoso tratar las soluciones de reacción con compuestos básicos. Por ello, debe verse como preferible, una vez terminada la reacción de condensación y dado el caso de introducción de grupo fosfato, hacer reaccionar la mezcla de reacción con compuestos básicos de sodio, potasio, amonio o calcio. Para ello han probado ser particularmente convenientes hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio o hidróxido de calcio, en los que debe verse como preferible neutralizar la mezcla de reacción. Como sales de los productos fosfatados de policondensación entran en consideración también las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos así como sales de aminas orgánicas. Una forma preferida de realización prevé que después de la terminación de la reacción de condensación y dado el caso la introducción de fosfato, la mezcla de reacción reaccione con compuestos básicos de sodio y/o calcio.

Además, debe verse como preferible la preparación de sales mixtas de los productos fosfatados de policondensación. Estas pueden ser preparadas de manera conveniente mediante la reacción de los productos de policondensación con por lo menos dos compuestos básicos.

De este modo, mediante una elección focalizada de hidróxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, pueden prepararse mediante neutralización, sales de los productos de policondensación de acuerdo con la invención, con las cuales puede influirse en la duración de la capacidad para ser procesadas de las suspensiones acuosas de agentes aglutinantes inorgánicos y en particular de hormigón. Mientras en el caso de la sal de sodio, a lo largo del tiempo se observa una disminución de la capacidad para ser procesadas, en el caso de la sal de calcio del polímero idéntico tiene lugar una completa inversión de este comportamiento, en el que al comienzo ocurre una pequeña reducción de agua (menor descenso), la cual con el tiempo aumenta. Esto conduce a que con el tiempo las sales de sodio de los productos fosfatados de policondensación conducen a una reducción de la capacidad para ser procesadas, de las masas que contienen agente aglutinante, como por ejemplo hormigón o mortero, mientras con el tiempo las correspondientes sales de calcio conducen a una capacidad mejorada para ser trabajadas. Mediante una elección adecuada de las cantidades de sales de sodio y calcio de los productos fosfatados de policondensación, puede con ello controlarse a lo largo del tiempo el desarrollo de la capacidad para ser procesadas de masas que tienen agente aglutinante. De modo conveniente se preparan los correspondientes productos fosfatados de policondensación, los cuales consisten en sales de sodio y calcio, mediante reacción con una mezcla de compuestos básicos de calcio y sodio, en particular hidróxido de calcio de hidróxido de sodio, en la que se prefiere de modo particular una neutralización de la mezcla de reacción.

Finalmente, otro objetivo de la presente invención son productos fosfatados de policondensación, que se pueden preparar según el procedimiento descrito anteriormente.

Además, la invención se refiere también al uso del producto fosfatado de policondensación de acuerdo con la invención, como aditivo para suspensiones acuosas de agentes aglutinantes hidráulicos y/o hidráulicos.

Normalmente el agente aglutinante hidráulico está presente como cemento, cal, yeso, semihidrato o anhídrita o como mezclas de estos componentes, preferiblemente como cemento. El agente aglutinante hidráulico latente está presente normalmente como cenizas volantes, piedra de trass o escoria de alto horno.

Referido al peso del agente aglutinante inorgánico, el producto fosfatado de policondensación es usado en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso, en particular 0,05 a 5 % en peso.

En la preparación de productos fosfatados de policondensación según el estado de la técnica, debido al uso de ácidos minerales fuertes, en particular ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, tienen que usarse reactores de acero esmaltado o en particular aleaciones especiales costosas y resistentes a la corrosión. En el uso de acuerdo con la invención de ácidos sulfónicos, se considera por ello particularmente ventajoso que la reacción pueda ser

ejecutada en reactores estándar de acero inoxidable. El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de los productos fosfatados de policondensación es además muy económico, en el que no se requiere otra purificación de etapas intermedias. En particular en el procedimiento de acuerdo con la invención no surgen residuos que tienen que ser depurados. Con ello, el procedimiento reivindicado representa también desde el punto de vista ambiental otro progreso del estado de la técnica. Después del tratamiento con compuestos básicos, la mezcla de reacción obtenida puede ser agregada directamente a la aplicación como aditivo para mezclas de materiales para construcción. Con ello, es particularmente ventajoso que después del tratamiento con compuestos básicos no ocurre precipitación de sales, cuando el contenido de sólidos de la solución de producto a 20°C está por encima de 30%. La mezcla de reacción obtenida de acuerdo con la invención, la cual en una forma preferida de realización puede contener una fracción de sólidos de 65%, posee como otras ventajas una miscibilidad mejorada con otros aditivos orgánicos, en particular antiespumantes y formadores de poros con aire. Además, las soluciones altamente concentradas conducen a una reducción en los costos por transporte y almacenamiento. El reto que es la base de la invención es con ello logrado en toda extensión.

En virtud de los ejemplos de ejecución, la presente invención debería ser descrita a continuación en detalle.

## 15 Ejemplos

### Ejemplo 1 (ejemplo de comparación)

Se llena un reactor equipado con agitador, que puede ser calentado, con 445 partes de poli-(óxido de etileno)monofeniléter (peso molecular promedio 5.000 g/mol), 34,9 partes de ácido sulfúrico concentrado, 23,2 partes de agua, 57,7 partes de éster de ácido fosfórico de oligoetilenglicolmonofeniléter (peso molecular promedio 324 g/mol) y 26,7 partes de solución de formaldehído al 30%. Se calienta la mezcla de reacción bajo agitación por 6 horas a 105 °C. Después de ello se deja enfriar y se neutraliza con soda cáustica al 50 % a pH 6,5 - 7.

El policondensado así obtenido exhibe según GPC un peso molecular promedio de  $M_w = 28.500$  g/mol para una polidispersidad de aproximadamente 1,8.

### Ejemplo 2

Se llena un reactor equipado con agitador, que puede ser calentado, con 600 partes de poli-(óxido de etileno)monofeniléter (peso molecular promedio 5.000 g/mol), 47,2 partes de ácido metanosulfónico concentrado, 12 partes de agua, 110 partes de éster de ácido fosfórico de oligoetilenglicolmonofeniléter (peso molecular promedio 368 g/mol) y 14,7 partes de paraformaldehído. Se calienta la mezcla de reacción bajo agitación por 3 horas a 115 °C. Después de ello se deja enfriar y se neutraliza con soda cáustica al 50 % a pH 6,5 - 7.

El policondensado así obtenido exhibe según GPC un peso molecular promedio de  $M_w = 33.500$  g/mol para una polidispersidad de aproximadamente 2,0.

Verificación de la estabilidad de fases de los productos de policondensación bajo dos condiciones diferentes de almacenamiento:

Para esto, debe investigarse si los policondensados de acuerdo con la invención, a elevados contenidos de sólidos pueden ser almacenados de manera duradera, sin conducir a indeseadas apariciones de separaciones de fases (precipitaciones de sales).

Los policondensados descritos en los Ejemplos 1 y 2 son para ello divididos en cada caso en 4 cantidades parciales. Estas cantidades parciales son entonces completadas con diferentes cantidades de agua, de modo que en cada caso se obtienen cuatro muestras con diferentes contenidos de sólidos (véase la Tabla 1):

40

**Tabla1**

	Contenido de sólidos en % en peso			
Ejemplo 1	29,8	36,1	47,8	60,1
Ejemplo 2	30,4	34,9	48,3	58,5

Cada una en las 8 cantidades parciales citadas en la Tabla 1 es dividida en dos cantidades parciales de igual tamaño que son almacenadas bajo dos condiciones diferentes: una serie A de 8 cantidades parciales es almacenada a temperatura ambiente, mientras la otra serie B es almacenada en una cadencia de 24 horas intercambiando en la cámara de refrigeración a 4 °C y a temperatura ambiente. Mediante estas fuertes

45

oscilaciones de temperatura se aceleran en general claramente las separaciones de fase. Ambas series son observadas sobre un periodo de tiempo de 6 semanas. En las Tablas 2 y 3 se resumen los resultados.

Las verificaciones muestran claramente que los policondensados según el Ejemplo 1 (ejemplo de comparación) sólo pueden ser almacenados con estabilidad duradera de fases para contenido de sólidos por debajo de 30 % en peso, mientras los policondensados de acuerdo con la invención según el Ejemplo 2 pueden ser almacenados con estabilidad duradera de fases con contenidos de sólidos claramente superiores a casi 50 % en peso.

Tabla 2

Serie A (Temperatura ambiente)	Contenido de sólidos en % en peso			
Ejemplo 1	29,8	36,1	47,8	60,1
Estabilidad de fases	Solución clara, estable más de 6 semanas	Solución clara, precipitación de sales desde 16º día	Solución turbia, precipitación de sales desde 1er día	Solución turbia, precipitación de sales desde 1er día
Ejemplo 2	30,4	34,9	48,3	58,5
Estabilidad de fases	Solución clara, estable más de 6 semanas	Solución clara, estable más de 6 semanas	Solución clara, estable más de 6 semanas	Solución turbia, precipitación de sales desde 9º día

Tabla 3

Serie B (Alternando 4°C, aproximadamente 21 °C)	Contenido de sólidos en % en peso			
Ejemplo 1	29,8	36,1	47,8	60,1
Estabilidad de fases	Solución clara, estable más de 6 semanas	Solución clara, precipitación de sales desde 3er día	Solución turbia, precipitación de sales desde 1er día	Solución turbia, precipitación de sales desde 1er día
Ejemplo 2	30,4	34,9	48,3	58,5
Estabilidad de fases	Solución clara, estable más de 6 semanas	Solución clara, estable más de 6 semanas	Solución clara, estable más de 6 semanas	Solución turbia, precipitación de sales desde 3er día

### Ejemplo 3

Se llena un reactor equipado con agitador, que puede ser calentado con 800 partes de poli-(óxido de etileno)monofeniléter (peso molecular promedio 5.000 g/mol), 65,8 partes de ácido metanosulfónico al 70%, 147 partes de éster de ácido fosfórico de oligoetilenglicolmonofeniléter (peso molecular promedio 368 g/mol) y 18,6 partes de paraformaldehído. Se calienta la mezcla de reacción bajo agitación por 5 horas a 115 °C. Después de ello se deja enfriar y se neutraliza con soda cáustica al 50 % a pH 6,5 - 7. Finalmente se diluye mediante adición de agua a un contenido de sólidos de 46-48%.

El policondensado así obtenido exhibe según GPC un peso molecular promedio de  $M_w = 33.200$  g/mol para una polidispersidad de aproximadamente 1,9.

### Ejemplo 4

Se llena un reactor equipado con agitador, que puede ser calentado con 600 partes de poli-(óxido de etileno)monofeniléter (peso molecular promedio 5.000 g/mol), 105,4 partes de ácido paratoluenosulfónico al 65%, 110 partes de éster de ácido fosfórico de oligoetilenglicolmonofeniléter (peso molecular promedio 368 g/mol) y 14 partes de paraformaldehído. Se calienta la mezcla de reacción bajo agitación por 5 horas a 110 °C. Después de ello se deja enfriar y se neutraliza con soda cáustica al 50 % a pH 6,5 - 7. Finalmente se diluye mediante adición



de agua a un contenido de sólidos de 46-48%.

El policondensado así obtenido exhibe según GPC un peso molecular promedio de  $M_w = 19.370$  g/mol para una polidispersidad de aproximadamente 2,1.

**Ejemplo 5**

5 Se llena un reactor equipado con agitador, que puede ser calentado con 600 partes de poli-(óxido de etileno)monofeniléter (peso molecular promedio 5.000 g/mol), 82,7 partes de ácido paratoluenosulfónico, 110 partes de éster de ácido fosfórico de oligoetilenglicolmonofeniléter (peso molecular promedio 368 g/mol) y 14 partes de paraformaldehído. Se calienta la mezcla de reacción bajo agitación por 5 horas a 115 °C. Después de  
 10 de ello se deja enfriar y se neutraliza con soda cáustica al 50 % a pH 6,5 - 7. Finalmente se diluye mediante adición de agua a un contenido de sólidos de 46-48%. El policondensado así obtenido exhibe según GPC un peso molecular promedio de  $M_w = 24.560$  g/mol para una polidispersidad de aproximadamente 2,0.

Prueba de aplicación: reducción de la necesidad de agua de un mortero, reteniendo la consistencia.

Procedimiento de mezcla de la mezcla de mortero:

15 Se homogeneizan 600 g de cemento en polvo y se añaden a un mezclador RILEM. Entonces se añade la cantidad de agua necesaria correspondiente a un valor W/Z y se mezcla por 30 s a 140 rpm (paso I). La adición de la mezcla de arena ocurre a continuación con el mezclador en operación, con ayuda de un embudo y se mezcla por 30 s a 140 rpm (paso I). Después de una pausa de mezcla de 1,5 min se limpian las ruedas del mezclador y se  
 20 añade una cantidad correspondiente de agente de fluidez. Se mezcla por otros 60 s a 285 rpm (paso II) y a continuación se determina la medida de flujo (medida de extensión) golpeando 10 veces sobre una mesa de golpear con cono de Hägermann (DIN EN 1015-3).

Para ello, la dosificación del agente de fluidez es mantenida constante y se ajusta la relación agua-cemento de modo que se obtiene una medida de extensión de aproximadamente 24,5 cm. Para el uso se tiene un mortero a base de Karlstadt CEM I 42,5 R y una relación arena-cemento de 2,2. La arena consiste en una mezcla de 70% de arena estándar y 30% de arena de cuarzo.

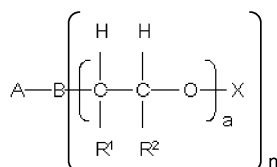
25 En la siguiente Tabla se representan los resultados de las pruebas de aplicación, de los productos obtenidos según los ejemplos 1 a 4:

Ejemplo	Dosificación [% de sólidos referidos al cemento]	W/Z	Medida de extensión [cm]
Valor cero	-	0,570	24,7
1	0,2	0,425	25
2	0,2	0,415	24,8
3	0,2	0,428	24,3
4	0,2	0,435	24,0
5	0,2	0,425	24,4

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un producto fosfatado de policondensación, caracterizado porque como catalizador se usa por lo menos un ácido sulfónico.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido sulfónico es un ácido alquilsulfónico saturado y/o insaturado y/o un ácido sulfónico aromático.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el producto de reacción está presente en solución acuosa, que contiene del 35 al 75 % en peso agua y del 25 al 65 % en peso de materia seca disuelta.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla de reacción contiene por lo menos
- (I) un monómero que exhibe una cadena lateral de poliéter y un compuesto aromático o heteroaromático,
- (II) un monómero fosfatado que exhibe un compuesto aromático o heteroaromático y
- (IV) un monómero que exhibe un grupo aldehído.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque la relación molar de los monómeros usados (IV) : [(I) + (II)] es 1 : 0,5 a 2.
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado porque la relación molar de los monómeros usados (I) : (II) es 1 : 10 a 10 : 1.
7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla de reacción contiene por lo menos
- (I) un monómero que exhibe una cadena lateral de poliéter y un compuesto aromático o heteroaromático,
- (III) un monómero que exhibe un compuesto aromático o heteroaromático en el que (III) durante la reacción es fosfatado por lo menos parcialmente y forma el monómero (II) y/o la unidad estructural (II) en el producto de policondensación y
- (IV) un monómero que exhibe un grupo aldehído y un agente de introducción de grupo fosfato.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la relación molar de los compuestos usados (IV) : [(I) + (III)] es 1 : 0,5 a 2.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque la relación molar de los compuestos usados (I) : (III) es 1 : 10 a 10 : 1.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque la relación molar de las unidades estructurales (II) : (III) es 1 : 0,005 a 1 : 10.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 10, caracterizado porque los monómeros (I), (II), (III) y (IV) y las unidades estructurales (I), (II) y (III) en el producto de policondensación están representadas por las siguientes fórmulas generales

(I)



35 con

A igual o diferente así como representado por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C

con

B igual o diferente así como representado por N, NH u O

con

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

con

5 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente uno de otro iguales o diferentes así como representados por un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un radical cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, un radical arilo, un radical heteroarilo ramificados o no ramificados o H

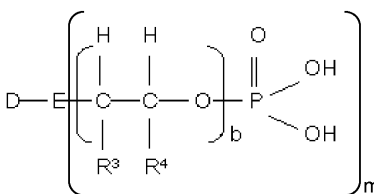
con

a igual o diferente así como representado por un número entero de 1 a 300

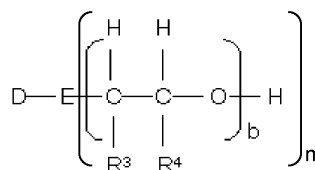
con X

10 igual o diferente así como representado por un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un radical cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, un radical arilo, un radical heteroarilo ramificados o no ramificados o H

(II)



(III)



para (II) y (III)

15 con

D igual o diferente así como representado por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C

con

E igual o diferente así como representado por N, NH u O

20 con

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

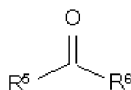
con

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente uno de otro iguales o diferentes así como representados por un radical alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un radical cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, un radical arilo, un radical heteroarilo ramificados o no ramificados o H

25 con b

igual o diferente así como representado por un número entero de 0 a 300

(IV)



con

R<sup>5</sup> igual o diferente y representado por H, CH<sub>3</sub>, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C.

con

- 5 R<sup>6</sup> igual o diferente y representado por H, CH<sub>3</sub>, COOH o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la policondensación y dado el caso la introducción de fosfato se realizan a una temperatura entre 20 y 140°C y una presión entre 1 y 10 bares.

- 10 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque una vez terminada la reacción de condensación y dado el caso la reacción de introducción de fosfato, la mezcla de reacción reacciona con compuestos básicos de sodio y/o calcio.

14. Producto fosfatado de policondensación que se puede preparar según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.

- 15 15. Uso de un producto fosfatado de policondensación de acuerdo con la reivindicación 14, como aditivo para suspensiones acuosas de agentes aglutinantes hidráulicos y/o hidráulicos latentes.