

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 051**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 8/20</b>	(2006.01)	<b>C08G 77/50</b>	(2006.01)
<b>C08G 8/28</b>	(2006.01)	<b>C08L 61/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 61/04</b>	(2006.01)		
<b>C08L 61/14</b>	(2006.01)		
<b>C08L 61/34</b>	(2006.01)		
<b>C04B 28/02</b>	(2006.01)		
<b>C08K 7/00</b>	(2006.01)		
<b>C09K 8/487</b>	(2006.01)		
<b>C07F 7/04</b>	(2006.01)		
<b>C08G 77/60</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2013 PCT/EP2013/061816**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14001064**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2013 E 13729931 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2864380**

54 Título: **Aditivo compatible con arcilla para productos químicos de construcción**

30 Prioridad:

**26.06.2012 EP 12173505**

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

**10.07.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DENGLER, JOACHIM y  
MITTERMAIER, BARBARA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 623 051 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**

Aditivo compatible con arcilla para productos químicos de construcción

La invención se refiere a un producto de condensación con base en monómeros, los monómeros que comprenden aldehídos, cetonas que tienen al menos una fracción no aromática y ácido gálico, y el producto de condensación comprende al menos una fracción de la serie de grupos fosfona, sulfino, sulfo, sulfamido, sulfóxido, sulfoalquiloxi, sulfinoalquiloxi y fosfonooxi y/o sales de los mismos. Adicionalmente se divulga la preparación y el uso de estos productos de condensación en productos químicos para la industria de la construcción.

El documento DE-B 2 341 923 divulga fácilmente productos de condensación hidrosolubles de cicloalcanonas y formaldehído, que usan sulfito de sodio como el compuesto que introduce grupos ácidos. Una desventaja de estos productos de condensación, sin embargo, es su baja estabilidad térmica. De esta forma, por ejemplo, cuando se concentró una solución de los productos de condensación de cicloalcanona-formaldehído, incluso en condiciones suaves (alrededor de 50°C), se producen compuestos en gran parte hidrosolubles en forma de polvo. Otros productos de condensación con formaldehído modificado con ácido sulfónico también, con base en urea, por ejemplo, sufren descomposición a temperaturas alrededor del punto de ebullición del agua. A altas temperaturas del tipo que ocurren, por ejemplo, en pozos hondos en la industria petrolera, no se pueden usar estos productos de condensación.

La condensación de cetonas simétricas o no simétricas que tienen fracciones acíclicas alifáticas, alifáticas y/o aromáticas con aldehídos con la presencia de sulfito de sodio se conoce del documento DE 3144673. En su etapa final, conduce a resinas hidrosolubles que contienen grupos sulfito. El uso de sulfito de sodio tanto como catalizador alcalino como compuesto que introduce grupos ácidos permite la formación de productos de condensación hidrosolubles que son adecuados, por ejemplo, como aditivos para aglutinantes inorgánicos para lograr sus propiedades, estos productos que son estables incluso a temperaturas altas.

Una desventaja a dichos productos de condensación es, sin embargo, que tienen un color rojo oscuro y, como un aditivo para productos químicos para la industria de la construcción, por ejemplo mortero u hormigón, resulta en enrojecimiento fuerte de la superficie de los productos curados. Adicionalmente, no es satisfactoria la eficiencia de estos productos de condensación como dispersantes para mezclas químicas de construcción que comprenden aglutinantes inorgánicos.

En uso sustancial actualmente como dispersantes para sistemas de aglutinantes inorgánicos son éteres de policarboxilato, ya que permiten muy buenas propiedades plastificantes y retención efectiva de fluidez con el tiempo (retención de depresión). Éteres de policarboxilato, sin embargo, tienen la desventaja de ser altamente sensibles con respecto a las arcillas, especialmente esmectita, y de ser totalmente desactivados incluso a niveles bajos de arcilla. En estos sistemas aglutinantes inorgánicos, se puede introducir arcilla, por ejemplo, a través de los agregados o a través de la piedra caliza, y esto es un problema mayor en muchos países, debido al contenido de arcilla natural de las materias primas usadas. También es conocido que condensados de  $\beta$ -naftalenosulfonato-formaldehído (BNS) poseen una compatibilidad con arcilla aceptable, pero tiene la desventaja de una retención de depresión relativamente baja y una mala efectividad en proporciones agua/cemento bajas ( $< 0,35$ ).

El documento DE 38 25 530 se dirige a un auxiliar de retención para sistemas acuosos, que está caracterizado por a) un grupo ácido que contiene condensación y/o producto de co-condensación de cetonas y aldehídos y/o sus compuestos metálicos univalentes o multivalentes, y b) un producto de condensación hidrosoluble con base en derivados de fenol y formaldehído. El auxiliar de retención tiene un efecto de retención excelente incluso a temperaturas altas de hasta 260°C y muy buena compatibilidad con sal.

El documento GB 2 156 801 proporciona un aditivo con duración prolongada de acción para hormigón y mortero de cemento, cuyo aditivo contiene una licuadora y un retardante, en el que la licuadora es un producto de condensación de cetona-aldehído que contiene un grupo ácido y/o producto de co-condensación de al menos una cetona y al menos un aldehído.

El documento EP 0 126 320 proporciona productos de co-condensación hidrofílicos, que contienen grupos ácidos, de resinas de cetona-aldehído que son obtenibles por la co-condensación de al menos una cetona y al menos un aldehído con al menos un compuesto que introduce un grupo ácido y con al menos un formador de aminoplasto y/o compuesto aromático y/o al menos un producto de condensación de los mismos y/o con al menos una resina de ligninsulfonato y/o un derivado de celulosa. El documento también proporciona un procedimiento para producir esos productos de co-condensación y aplicaciones de agentes espesantes, agentes de retención, agentes tensioactivos, agentes de dispersión y agentes plastificantes que consisten en o que comprenden estos productos de co-condensación

El documento US 4 585 853 proporciona productos de co-condensación hidrofílicos, que contienen grupos ácidos, de resinas de cetona-aldehído que son obtenibles por la co-condensación de al menos una cetona y al menos un aldehído con al menos un compuesto que introduce un grupo ácido y con al menos un formador de aminoplasto y/o compuesto aromático y/o al menos un producto de condensación del mismo y/o con al menos una resina de ligninsulfonato y/o derivado de celulosa. El documento también proporciona un procedimiento para producir estos

productos de co-condensación y aplicaciones de agentes espesantes, agentes de retención, agentes tensioactivos, agentes de dispersión y agentes plastificantes que consisten en o que comprenden estos productos de co-condensación.

5 El documento EP 0 078 938 está dirigido a productos de condensación hidrofílicos, termoestables, que contienen grupos ácidos, de aldehídos y cetonas, en los que las cetonas usadas son simétricas o asimétricas con radicales alifáticos acíclicos, aralifáticos y/o aromáticos, siendo al menos un radical no aromático.

10 El documento US 4 666 979 proporciona compuestos metálicos de productos de condensación que contienen grupos ácidos o productos de co-condensación de cetonas y aldehídos, obtenibles por la reacción de productos de condensación de cetona-aldehído que contienen grupos ácidos y/o productos de co-condensación con compuestos metálicos mono- o polivalentes y/o compuestos complejos metálicos de metales de los Grupos IIIA a VIIIA y/o IB a VB del Sistema Periódico. El documento también proporciona procedimientos para la producción de estos compuestos metálicos, que se pueden usar como agentes espesantes, agentes tensioactivos, emulsificantes, agentes de dispersión y/o agentes licuantes, especialmente en sistemas acuosos.

15 El documento US 5 705 599 describe polímeros de injerto de condensación de cetona-aldehído y productos de co-condensación y/o los compuestos metálicos monovalentes o polivalentes de los mismos, en los que los productos de condensación consisten a) en cetonas simétricas o asimétricas que contienen radicales hidrocarbonados alifáticos, aralifáticos, cíclicos o aromáticos con al menos un radical no aromático, b) un aldehído de la fórmula  $R-(CHO)_n$ , en el que  $n=1$  a  $2$  y  $R$  puede ser hidrógeno o un radical alifático, aralifático, aromático o heterocíclico, y c) opcionalmente en grupos carboxilo, sulfo, sulfamido, sulfoxi, sulfoalquilamina o sulfoalquiloxi, a los que se han injertado monómeros insaturados aniónicos y/o no iónicos y/o catiónicos. Estos polímeros de injerto son adecuados como dispersantes para suspensiones y soluciones de aglutinantes inorgánicos, para suspensiones y soluciones de arcilla acuosa o suspensiones de carbón/agua, como agentes de retención, espesantes, en particular para sistemas acuosos, y como agentes para prevenir el hinchamiento de la arcilla en sistemas acuosos.

25 El documento US 1 989 951 divulga un método de preparación de una resina mediante la reacción de un fenol con un aldehído y una cetona en la presencia de un agente de contacto básico.

El documento US 2 640 043 está dirigido a un método de producción de un producto de condensación mediante la condensación de una mezcla que comprende fenol, una cetona cíclica del grupo que consiste en ciclopentanona, ciclohexanona y metil ciclohexanona, formaldehído, un catalizador básico y un alcohol a temperatura elevada.

30 El documento US 3 016 092 describe una composición que contiene cemento, agua y un producto de reacción orgánico de cetona-aldehído normalmente hidrosoluble en combinación con producto de reacción orgánico reactivo con aldehído normalmente hidrosoluble de aldehído reaccionado con fenol monohidroxílico y fenol polihídrico.

35 El documento US 5 421 881 divulga composiciones de cemento hidráulico de fraguado retardado que incluyen dichos aditivos y métodos de uso de las composiciones de cemento para cementar zonas en pozos. Los aditivos retardantes conjuntos son copolímeros o terpolímeros injertados compuestos del producto de polímero de condensación de una cetona, aldehído y/o compuesto que introduce grupos ácidos en el polímero después de haber injertado en él un monómero seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido vinilfosfónico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido itacónico o uno de los monómeros anteriores y un segundo monómero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

40 Es un objeto de la presente invención, por lo tanto, proporcionar productos que, como aditivos en productos químicos para la industria de la construcción, no causen decoloración. Adicionalmente, los productos deben ser termoestables y adecuados, por ejemplo, como aditivos para mejorar las propiedades de sistemas inorgánicos acuosos incluso a altas temperaturas. Más particularmente, las ya buenas propiedades de los productos conocidos de la técnica anterior, como dispersantes para aglutinantes inorgánicos, por ejemplo, se debe mejorar adicionalmente. Un objeto adicional de la presente invención fue proporcionar un aditivo para productos químicos para la industria de la construcción, que comprende un aglutinante inorgánico, que tiene una alta compatibilidad con respecto a arcillas, especialmente.

Este objeto ha sido logrado por medio de un producto de condensación con base en monómero, en el que el monómero comprende

I) al menos un monómero que tiene una fracción de aldehído y

50 II) al menos un monómero que tiene una fracción de cetona, que lleva al menos una fracción no aromática, y el producto de condensación comprende al menos una parte de la serie de grupos fosfona, sulfato, sulfo, sulfamido, sulfoxi, sulfoalquiloxi, sulfinoalquiloxi y fosfonooxi y/o sales de los mismos, en el que los monómeros comprenden adicionalmente.

III) ácido gálico.

- Como aditivos en productos químicos para la industria de la construcción, que comprende un aglutinante inorgánico, los productos de condensación de la invención sorprendentemente no conducen a ninguna decoloración de la superficie de los productos curados. También fue sorprendente que las ya buenas propiedades de los productos de condensación conocidas de la técnica anterior, por ejemplo como dispersantes para sistemas que comprenden aglutinantes inorgánicos, podrían mejorarse aún más. En particular, los productos de condensación de la invención poseen una alta tolerancia con respecto a las arcillas. Los productos de condensación también tienen una alta termoestabilidad. Éstos son estables en general a temperaturas de hasta al menos 300°C. Se retiene esta termoestabilidad incluso en la presencia de agua.
- Con preferencia más particular el producto de condensación comprende además al menos un monómero aromático de la serie de ácido aminobenzenosulfónico, ácido sulfanílico, anilina, ácido amoniobenzoico, ácido dialcoxibenzenosulfónico, ácido dialcoxibenzoico, piridina, ácido piridinemonosulfónico, ácido piridinindisulfónico, ácido piridinacarboxílico y ácido piridinodicarboxílico. Particularmente preferido en este contexto es el ácido aminobenzenosulfónico.
- Con respecto a al menos una parte de la serie de grupos fosfono, sulfato, sulfo, sulfamido, sulfoxi, sulfoalquilo, sulfinoalquilo y fosfonooxi y/o sales de los mismos, también ha sido posible para estos grupos que se unan a través de nitrógeno u oxígeno, o a través de puentes de N-alquileo o -O-alquileo, y en este caso, por ejemplo, son grupos sulfamido, sulfoxi, sulfoalquilo, sulfinoalquilo o bien fosfonooxi. Un grupo alquilo en estas fracciones posee preferiblemente 1 a 5 átomos de carbono y es más particularmente metilo o etilo. Se prefieren los grupos fosfono, sulfato y más particularmente sulfo.
- En una realización preferida el producto de condensación comprende al menos una sal de hierro. La sal de hierro es preferiblemente un sulfato de hierro (II) y/o un sulfato de hierro (III).
- La proporción molar de ácido gálico/sal de hierro es preferiblemente 2/1 a 1/10, aunque también son posibles desviaciones de acuerdo con el uso final específico.
- La parte R en R-CHO, es decir el monómero I), puede ser hidrógeno, una fracción aromática o no aromática cíclica o no aromática acíclica o una fracción carboxílica o heterocíclica o bien una fracción aralifática, en el que el número de átomos de carbono o de átomos de carbono y heteroátomos es preferiblemente 1 a 10. Las fracciones aromáticas son, por ejemplo,  $\alpha$ - o  $\beta$ -naftilo, fenilo o furfurilo; fracciones aralifáticas son, por ejemplo, bencilo o fenetilo; las fracciones no aromáticas son, por ejemplo, cicloalquilo y más particularmente fracciones de alquilo, preferiblemente que tienen 1 a 6 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo y butilo, por ejemplo. Las fracciones alifáticas también pueden ser ramificadas o insaturadas y en aquel caso son, por ejemplo, vinilo.
- También se puede sustituir el monómero I) por uno o más sustituyentes que no afectan adversamente la reacción de condensación, tal como, por ejemplo, por grupos amino, hidroxilo, alcoxi o alcoxicarbonilo y/o bien por los grupos ácidos que están presentes en los productos de condensación. También es posible usar aldehídos que tienen más de un grupo aldehído, por ejemplo dialdehídos o trialdehídos, que en vista de su mayor reactividad pueden en ciertos casos ser particularmente útiles. En el caso, por ejemplo, de los aldehídos saturados inferiores tales como formaldehído o acetaldehído, también es posible usar las formas poliméricas (por ejemplo, paraformaldehído o paraldehído).
- En una realización preferida el monómero I) comprende al menos un aldehído de la serie de paraformaldehído, formaldehído, acetaldehído, butiraldehído, glioxal, glutaraldehído, benzaldehído, naftilaldehído o naftilsulfonaldehído, 3-metoxipropionaldehído, acetaldol, acroleína, crotonaldehído, furfuro, 4-metoxifurfuro, propargilaldehído, ácido glioxílico, carboxipropanal, carboxibutanal, carboxipentanal, glucosa, sacarosa, cinamaldehído, ligninas y lignosulfonatos. Un aldehído particularmente preferido usado es formaldehído.
- Los monómeros II) usados de acuerdo con la invención para el producto de condensación son cetonas simétricas o asimétricas que tienen fracciones de hidrocarburos acíclicos, alifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, pero en los que al menos una fracción es una fracción no aromática. Las fracciones de hidrocarburo preferiblemente poseen 1 a 10 átomos de carbono.
- Las fracciones alifáticas acíclicas son fracciones de alquilo de cadena recta o ramificada, no saturadas y preferiblemente saturadas, tales como metilo, etilo propilo, butilo, isobutilo y nonilo, por ejemplo. Las fracciones aralifáticas son, por ejemplo, bencilo o fenetilo, y fracciones aromáticas son, por ejemplo,  $\alpha$ - o  $\beta$ -naftilo, y especialmente fenilo.
- Los monómeros II) también puede ser sustituidos por uno o más sustituyentes que no afectan adversamente la reacción de condensación, tal como, por ejemplo, por grupos amino, hidroxilo, alcoxi o alcoxicarbonilo y/o bien por los grupos ácidos que están presentes en los productos de condensación.
- Con preferencia más particular el monómero II) comprende al menos una cetona de la serie de metiletilcetona, acetona, alcohol diacetona, acetoacetato de etilo, ácido laevulínico, metilvinilcetona, óxido de mesitilo, 2,6-dimetil-2,5-heptadien-4-ona, acetofenona, 4-metoxiacetofenona, ácido 4-acetilbenzenosulfónico, diacetilo, acetilacetona, benzoilacetona y ciclohexanona. Se prefiere especialmente la acetona.

- 5 Se pueden usar los monómeros I) y monómeros II) en forma pura, o bien en la forma de compuestos con el compuesto que introduce la al menos una fracción de la serie de grupos fosfona, sulfato, sulfo, sulfamido, sulfoxi, sulfoalquiloxi, sulfinoalquiloxi y fosfonooxi y/o sales de los mismos-por ejemplo, en la forma de aducto de aldehidosulfito o como una sal de ácido hidroximetanosulfínico. También es posible usar dos o más aldehídos y/o cetonas diferentes.
- 10 El número total de átomos de carbono o, cuando es apropiado, de átomos de carbono y heteroátomos los monómeros I) y monómeros II) usados de acuerdo con la invención se seleccionan preferiblemente de tal forma que conservan la naturaleza hidrofílica de los productos de condensación. Es por lo tanto dependiente de, entre otros factores, el número de grupos ácidos en el producto de condensación, pero también en la proporción cetona/aldehído. El número total preferido para los aldehídos es 1 a 11, para las cetonas 3 a 12.
- El producto de condensación de la invención comprende los monómeros preferiblemente en la siguiente composición:
- 25 a 74 % en mol de monómero I),
  - 25 a 74 % en mol de monómero II) y
  - 15 0,01 a 30 % en mol, preferiblemente 1 a 25 % en mol y con preferencia más particular 5 a 20 % en mol de monómero III).
- La proporción molar de aldehído/cetona/la al menos una parte de la serie de grupos fosfona, sulfato, sulfo, sulfamido, sulfoxi, sulfoalquiloxi, sulfinoalquiloxi y fosfonooxi y/o sales de los mismos/ácido gálico es preferiblemente 1/1 a 3,5/0,02 a 2/0,001 a 1, aunque las desviaciones también son posibles de acuerdo con el uso final específico.
- 20 En una realización preferida el producto de condensación tiene un peso molecular de entre 1000 y 30 000 g/mol, el peso molecular que es medido por cromatografía de permeación en gel y calibrado a un estándar de polietilenglicol.
- En la base de sus propiedades, se pueden usar los productos de condensación de la invención como dispersantes y, con preferencias particular, como plastificantes para sistemas acuosos.
- 25 Se pueden encontrar las propiedades deseadas aquí a través de una elección adecuada de los compuestos de inicio y de las proporciones molares. Los ejemplos de sistemas acuosos en los que se pueden usar productos de la invención incluyen ventajosamente los siguientes: suspensiones de aglutinantes inorgánicos y soluciones aglutinantes, dispersiones de pigmentos y dispersiones de colorantes, dispersantes para emulsiones de aceite en agua, suspensiones acuosas de caolín o suspensiones de arcilla y suspensiones de aceite/agua/carbón. Como una consecuencia de su alta termoestabilidad, los productos de condensación de la invención son especialmente
- 30 adecuados como aditivos para aglutinantes inorgánicos. Como dispersantes estos son adecuados, por ejemplo, para producir hormigoneras fluyentes o autonivelantes, y su buena termoestabilidad también los hace adecuados, en particular, para la plastificación de mezclas de cemento de pozo profundo, donde se requieren una estabilidad de temperatura alta por cuenta de las temperaturas altas que ocurren. Los agentes tensioactivos de la invención disminuyen la tensión superficial de las soluciones acuosas y son adecuados, por ejemplo, como un aditivo
- 35 espumante para la producción de hormigón espumado. También se pueden usar como agentes para introducir poros de aire para mortero u hormigón. Otra aplicación posible radica en la movilización de petróleo residual por inundación de tensioactivo o inundación micelar en el caso de la producción de petróleo terciario. Como agentes de retención estos son adecuados para producir pastas de aglutinantes hidráulicos que tienen buena capacidad de retención de agua, en el caso por ejemplo de pastas de cemento de pozos profundos o en el caso de adhesivos, y
- 40 como espesantes que son muy adecuados, por ejemplo, en la industria petrolera para incrementar la viscosidad de las soluciones acuosas o suspensiones.
- En una realización preferida el producto de condensación de la invención se usa como un aditivo para una composición de material de construcción que comprende un aglutinante inorgánico. Se prefiere aquí usar 0,002% a
- 45 2% en peso, más particularmente 0,01% a 1% en peso y muy preferiblemente 0,05% a 0,5% en peso del producto de condensación, con base en la fracción de sólidos inorgánicos totales de la composición del material de construcción.
- En una realización preferida el aglutinante en cuestión comprende al menos uno de la serie de cemento portland, cal, yeso, hemihidrato de sulfato de calcio, más especialmente basanita, sulfato de calcio anhidro, más particularmente anhídrita, cenizas volantes, escorias de alto horno, puzolanas y esquistos bituminosos quemados.
- 50 El término "puzolanas" en el sentido de la presente invención comprende aglutinantes que no se establecen por sí mismos pero en cambio, después del almacenamiento en condiciones húmedas, se producen productos de reacción que desarrollan la resistencia como resultado de la formación de hidróxido de calcio, los ejemplos de dichos productos que incluyen cenizas volantes, escoria de alto horno, microsilica, y también puzolanas naturales, tales como traseo, piedra pómez, alúminas, toba y/o ignimbrita. Otras puzolanas que nos establecen por sí mismas
- 55 pueden ser cenizas de la combustión de productos naturales, tales como cáscaras de arroz y cáscaras de grano.

- En una realización particularmente preferida se puede usar el producto de condensación de la invención como dispersantes para sistemas cementosos o yeso. Los sistemas en cuestión aquí pueden ser, en particular, morteros de mampostería, morteros para enyesar, morteros para sistemas compuestos de aislamiento térmico, fundiciones de renovación, morteros de unión, adhesivos para baldosas, morteros de capa delgada, morteros para inyección, compuestos de relleno, lechadas o morteros de revestimiento (por ejemplo para tuberías de agua principales). Se prefiere adicionalmente el uso de los productos de condensación de la invención en los compuestos de relleno a base de yeso, recubrimientos autonivelantes con base en placa de escayola de yeso.
- Se puede usar aquí el producto de condensación de la invención con ventaja particular cuando la mezcla del material de construcción comprende esmectita, que se puede introducir en la mezcla del material de construcción a través de agregados o piedra caliza, por ejemplo. En particular en comparación con éter de policarboxilato pero también con condensados de  $\beta$ -naftalenosulfonato-formaldehído, el producto de condensación de la invención no exhibe virtualmente producción en su efecto dispersante en la presencia de esmectita.
- En una realización preferida se usa el producto de condensación en composiciones de materiales de construcción que comprenden entre 0,1 % a 20% en peso de esmectita, preferiblemente 0,5% a 15% en peso. El término "esmectita" comprende todos los minerales de arcilla hinchables de la serie de montmorillonita dioctaédrica y también de la serie saponita trioctaédrica.
- Los productos de condensación se usan preferiblemente en la forma de soluciones o dispersiones, más particularmente en la forma de soluciones acuosas o dispersiones. Los contenidos sólidos de éstas preparaciones son generalmente 10% a 70%, más particularmente 20% a 50% en peso.
- También es posible usar dos o más de los productos de condensación de la invención con la misma actividad, similar y/o diferente, o mezclas de los mismos con uno o más aditivos conocidos que tienen la misma actividad, similar y/diferente, tal como, por ejemplo, mezclas con dispersantes, tensioactivos o mezclas de hormigón conocidas. En esta forma es normalmente posible adicionalmente modificar o diferenciar las propiedades de los productos finales.
- La presente invención por consiguiente provee adicionalmente una composición que comprende, con base en la masa seca,
- 10% a 99% en peso del producto de condensación de la invención y también 1% a 90% en peso de al menos un compuesto de la serie de éteres de policarboxilato, lignosulfonato, melamina-formaldehidosulfonato, naftaleno-formaldehidosulfonato, éteres de poliarilo, polialcoxilatos fosforilados, condensados de  $\beta$ -naftalenosulfonato-formaldehído, condensados de melamina, ácido sulfanílico-resinas fenólicas, nitrato de calcio, hidrato de silicato de calcio cristalino, fosfatos, gluconatos, sacarosa, hidrolizados de almidón, trietanolamina, triisopropanolamina, dietanolisopropanolamina, etanoldiisopropanolamina, poli (hidroxialquilado) polietilenamina, N, N-bis (2-hidroxiopropil)-N-(hidroxietil)amina, 1-(N,N-bis (2-hidroxietil) amino) propan-2-ol, N,N,N',N'-tetra(2-hidroxietil)etilendiamina, metildietanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina y agentes antiespumantes.
- Los productos de condensación de la invención se pueden obtener haciendo reaccionar los monómeros bajo condiciones alcalinas, y puede seguir un procedimiento de reacciones en un solo recipiente. Como realizaciones de la preparación de los productos de condensación se prefiere introducir el monómero I) y monómero III) y un compuesto que introduce la al menos una parte de la serie de fosfona, sulfato, sulfo, sulfamido, sulfoxi, sulfaloalquiloxi, sulfinoalquiloxi y fosfonooxi y/o sales de los mismos y luego añadir el monómero II).
- La reacción generalmente se establece con solamente calentamiento suave y después es exotérmica, y entonces, en general, se practica enfriamiento. Con el fin de lograr un producto uniforme o en particular cuando se usan productos de iniciación que son relativamente no reactivos, es útil continuar el calentamiento, posiblemente durante varias horas.
- En una realización preferida se hacen reaccionar los monómeros a un pH de 8 a 14, más particularmente de 9 a 13. El ajuste de pH puede tomar lugar, por ejemplo, por adición de hidróxidos de cationes monovalentes o divalentes, o por introducción de un compuesto que introduce la al menos una parte de la serie de grupos de fosfona, sulfato, sulfo, sulfamido, sulfoxi, sulfaloalquiloxi, sulfinoalquiloxi y fosfonooxi y/o sales de los mismos, tales como sulfito de sodio, por ejemplo, que se hidroliza con una reacción alcalina en solución acuosa
- Se puede llevar a cabo la reacción en tanto la fase homogénea como la fase heterogénea. Se lleva a cabo la reacción preferiblemente en agua o en una mezcla de agua y un solvente orgánico polar, la fracción del agua que es preferiblemente al menos 50% en peso. Como las adiciones de solventes no acuosos, se contemplan los solventes orgánicos polares en particular, tal como alcoholes o ésteres de ácidos, por ejemplo. Se puede llevar a cabo la reacción ya sea en un recipiente abierto o en una autoclave, en cuyo caso puede ser útil operar en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo nitrógeno.
- Se pueden aislar los productos de condensación si se desea de sus soluciones como se obtuvieron después de la reacción; dicho aislamiento se puede lograr, por ejemplo, por concentración en un evaporador giratorio o por secado

por atomización. Las soluciones o dispersiones obtenidas pueden alternativamente usarse directamente tal como son.

5 Los monómeros I) y monómeros II) usados son los aldehídos y cetonas anteriormente mencionados, y se pueden usar también mezclas de cetonas y/o aldehídos. Se pueden emplear los aldehídos y cetonas ya sea en forma pura o como un compuesto con el compuesto que introduce la al menos una parte de la serie de fosfona, sulfato, sulfo, sulfamido, sulfoxi, sulfoalquiloxi, sulfinoalquiloxi y fosfonooxi y/o sales de los mismos, en la forma de un compuesto de adición de bisulfito, por ejemplo. Se pueden introducir inicialmente ambos en solución acuosa y en solución no acuosa, solución alcohólica por ejemplo, o añadidos en esta forma.

10 En el caso de aldehídos o cetonas con una cadena alquilo corta, la reacción es particularmente rápida y exotérmica, mientras se requiere un postratamiento térmico largo para completar la reacción en el caso de compuestos que tienen sustituyentes estéricamente voluminosos, tales como metilisobutilcetona o bencilcetona, por ejemplo.

15 Como compuestos que introducen la al menos una parte de la serie de grupos fosfona, sulfato, sulfo, sulfamido, sulfoxi, sulfoalquiloxi, sulfinoalquiloxi y fosfonooxi y/o sales de los mismos, es posible usar todos los compuestos que introducen estas partes bajo las condiciones de condensación, tal como, por ejemplo, las sales puras, sales de los ácidos con cationes orgánicos o inorgánicos monovalentes a trivalentes o compuestos de adición, más particularmente compuestos de adición con los aldehídos y cetonas usados de acuerdo con la invención. Los ejemplos de los mismos son sulfatos, hidrogenosulfitos, piroulfitos, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos o cetonas, sales de ácido amidosulfónico, sales de taurina, sales de ácido sulfanílico, sales de ácido hidroximetanosulfínico, sales de ácido aminoacético y sales de ácido fosforoso.

20 La presente invención produce, en particular, productos que no dan lugar a ninguna decoloración cuando se usan como aditivos en un intervalo de dosificación razonable (<2% b.w.c) en productos químicos para la industria de la construcción que comprenden un aglutinante inorgánico. Esto es especialmente ventajoso, ya que dicha decoloración restringe severamente el uso de los productos de condensación existentes. Además, estos productos son termoestables y son por lo tanto adecuados incluso a altas temperaturas, por ejemplo, como aditivos para mejorar las propiedades de sistemas inorgánicos acuosos. Adicionalmente, sorprendentemente, también es posible mejorar además las propiedades de dispersión por comparación con los productos de condensación conocidos. Otra gran ventaja de los productos de condensación de la invención es su alta compatibilidad con respecto a las arcillas, más particularmente esmectita, como resultado de lo cual también pueden usarse en composiciones de materiales de construcción en los que los sectores de policarboxilato que se usan usualmente no exhiben ningún efecto.

30 Los ejemplos abajo ilustran las ventajas de la presente invención.

### Ejemplos

Síntesis de polímeros

Procedimiento general

35 Se introdujeron inicialmente 40 g de agua. Después se añadió la cantidad correspondiente de comonomero. Se ajustó el pH a 10. Se disolvió sulfito de sodio en la solución de reacción, y se añadió acetona gota a gota, y se agitó la mezcla a fondo. Durante este procedimiento, la temperatura aumentó a 30-32°C. Se calentó la solución a 56°C. Se añade lentamente gota a gota formaldehído, durante el cual la temperatura no debe sobrepasar los 70°C. Después de la adición completa, la temperatura se eleva hasta 90°C y la mezcla se calienta durante varias horas hasta que se alcanza el peso molecular deseado.

Polímero	Cetona	Sulfito de sodio	Formaldehído (30%)	Ácido gálico	Componente adicional	Mw [g/mol]
1	Acetona 1 mol	0,43 mol	2,5 mol	0,15 mol	-	15000
2	Acetona 1 mol	0,55 mol	2,46 mol	0,023 mol	Ácido levulínico 0.045 mol	16000
3	Acetona 1 mol	0,51 mol	2,91 mol	0,023 mol	Ácido sulfanílico 0.068 mol	16400

## ES 2 623 051 T3

Polímero	Cetona	Sulfito de sodio	Formaldehído (30%)	Ácido gálico	Componente adicional	Mw [g/mol]
4	Acetona 1 mol	0,51 mol	2,91 mol	0,023 mol	Ácido salicílico 0.068 mol	16400
Ejemplo comparativo 2	Ciclohexanona 1 mol	0,3 mol de pirosulfito de sodio	2,55 mol	-	-	21000
Ejemplo comparativo 1	Acetona 1 mol	0.51 mol	3 mol	-	-	19000

Robustez con respecto a las impurezas de arcilla

La compatibilidad de la arcilla se demuestra por medio de una prueba de pasta.

5 El segmento usado es un CEM I 42,5R de Bernburg, de la compañía Schwenk Zement KG. El mineral que contiene arcilla usado es limolita, una puzolana natural. Contiene 30% en peso de arcillas, especialmente esmectitas.

10 El cemento se pesa en un vaso de precipitados metálico de 900 ml. La cantidad correspondiente de agua se introduce en un vaso de vidrio extra. El agua se añade al cemento y la mezcla se agita durante 60 segundos. La mezcla se deja entonces reposar durante 60 segundos. Usando una jeringa, el plastificante se añade en forma de una solución acuosa de resistencia al 30%, y la pasta se agita durante 180 segundos. La pasta de cemento  
 15 resultante se introduce en un mini-cono con un diámetro interior inferior de 40 mm, este cono sobre la placa de vidrio humedecida (placa Hägermann de 300 mm de diámetro). Después de que el cono se ha levantado, la depresión se mide en tres lugares diferentes, y se determina el promedio. La depresión se determina después de 5, 10, 20 y 30 minutos. Antes de cada medición, la mezcla se agita brevemente con una espátula. Con el fin de determinar las sensibilidades de arcilla, la referencia de calibración usada es BNS comercial (Melcret 500L). En primer lugar, se determina el nivel de adición de los plastificantes correspondientes que se requiere con el fin de obtener una  
 20 depresión de  $d = 120$  mm para una proporción de agua/cemento (a/c) de 0,33 en un cemento CEM I. Estos niveles de adición se usan entonces en una mezcla de cemento y puzolana. En el caso de una mezcla de 70% en peso de CEM I y 30% en peso de puzolana, se usa una proporción de agua/cemento de 0,55. A partir de los ejemplos que se muestran a continuación, es evidente que los plastificantes con base en éteres de policarboxilato tienen únicamente baja compatibilidad con las arcillas, pero los polímeros de la invención exhiben un mejor rendimiento que el BNS. Los ensayos de mini-mortero muestran la eficiencia de los polímeros de la invención en comparación con los plastificantes convencionales.

No,	Cemento	Aditivo	a/c	% en peso	Flujo de depresión [mm]			
					3 min	10 min	20 min	30 min
1	CEM I 42,5R	Glenium Sky 623	0,33	0,07	127	100	87	
2	CEM I 42,5R	BNS	0,33	0,4	48			
3	CEM I 42,5R	1	0,33	0,4	78	59		
4	CEM I 42,5R	Ejemplo comparativo 2	0,55	0,4	49			
5	CEM I 42,5R	Ejemplo comparativo 1	0,55	0,4	58			
6	CEM I 42,5R/puzolana (7/3)	Glenium Sky 623	0,55	0,07	58	41	40	
7	CEM I 42,5R/puzolana (7/3)	BNS	0,55	0,4	82	75	72	68
8	CEM I 42,5R/puzolana (7/3)	1	0,55	0,4	141	134	121	113
9	CEM I 42,5R/puzolana (7/3)	Ejemplo comparativo 2	0,55	0,4	85	89	79	

10	CEM I 42,5R/puzolana (7/3)	Ejemplo comparativo 1	0,55	0,4	136	124	104	
min=minutos a/c = proporción agua/cemento								

5 El color de las muestras curadas se investiga utilizando prismas de mortero. En este caso se prepara un mortero con una relación agua / cemento de 0,3. El cemento usado es un cemento de clase CEM I de la compañía Schwenk KG, de la planta de Bernburg. Los niveles de adición de plastificante que se usan en este caso, en relación con su contenido de sólidos, son de 1% en peso, con base al contenido de cemento.

Aditivo	Color
1	Decoloraciones ligeramente amarillentas
2	Decoloraciones ligeramente amarillentas
3	Decoloraciones ligeramente amarillentas
4	Decoloraciones ligeramente amarillentas
Ejemplo comparativo 1	Superficie naranja-manchada de rojo

#### Pruebas de minimorteros

Las pruebas de mini-mortero se llevaron a cabo como sigue:

10 Los niveles de agua/cemento se fijaron en 0,48. La proporción arena/cemento seleccionada fue 2,2. El cemento usado fue CEM I 42,5R de Bernburg, de la compañía Schwenk Zement KG.

Procedimiento:

15 El cemento y la arena se introducen en un vaso de precipitados metálico y se agitan juntos. El plastificante se disuelve en agua y se añade a la mezcla de cemento. La suspensión se mezcla en el ajuste 1 durante 30 segundos. Luego se mezcla en el ajuste 2 durante 60 segundos más. Después de un tiempo de espera de 20 segundos, la mezcla tiene lugar en el ajuste 1 durante 90 segundos más. La mezcla se introduce en un mini-cono que tiene un diámetro inferior de 40 mm. Después de que el cono se ha elevado, se mide el flujo de asentamiento.

Cemento	Aditivo	a/c	% en peso	Flujo de depresión [mm]		
				4 min	10 min	20 min
CEM I 42,5R	1	0,48	0,35	24,9	22,2	19,9
CEM I 42,5R	2	0,48	0,35	23,2	21,1	20,0
CEM I 42,5R	3	0,48	0,35	23,9	22,6	22,0
CEM I 42,5R	4	0,48	0,35	24,1	22,1	20,0
CEM I 42,5R	Ejemplo comparativo 1	0,48	0,4	24,7	22,3	21,4
CEM I 42,5R	Ejemplo comparativo 2	0,48	0,8	24,9	23,0	22,1
min = minutos a/c = proporción agua/cemento						

La prueba de mini-mortero muestra que los aditivos de la invención producen resultados comparables para el flujo de depresión, a un nivel de adición más bajo.

## REIVINDICACIONES

1. Producto de condensación con base en monómeros, en el que los monómeros comprenden
- I) al menos un monómero que tiene una fracción de aldehído y
- 5 II) al menos un monómero que tiene una fracción de cetona y que lleva al menos una fracción no aromática, **caracterizado porque** los monómeros además comprenden
- III) ácido gálico
- y el producto de condensación comprende al menos una fracción de la serie de grupos fosfona, sulfito, sulfato, sulfamido, sulfoxi, sulfoalquiloxi, sulfinoalquiloxi y fosfonooxi y/o sales de los mismos.
- 10 2. Producto de condensación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el producto de condensación comprende además al menos un monómero aromático de la serie de ácido aminobenzenosulfónico, anilina, ácido amoniobenzoico, ácido dialcoxibenzenosulfónico, ácido dialcoxibenzoico, piridina, ácido piridinemonosulfónico, ácido piridinodisulfónico, ácido piridinacarboxílico y ácido piridinodicarboxílico.
- 15 3. Producto de condensación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el producto de condensación comprende al menos una sal de hierro.
4. Producto de condensación de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** la sal de hierro es sulfato de hierro (II) y/o sulfato de hierro (III).
5. Producto de condensación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** los monómeros comprenden
- 20 25 a 74 % en mol de monómero I),
- 25 a 74 % en mol de monómero II) y
- 0,01 a 30 % en mol de monómero III).
6. Producto de condensación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el monómero I) comprende al menos un aldehído de la serie paraformaldehído, formaldehído, acetaldehído, butiraldehído, glioxal, glutaraldehído, benzaldehído, naftilaldehído o naftilsulfonaldehído, 3-metoxipropionaldehído, acetolol, acroleína, crotonaldehído, furfuro, 4-metoxifurfuro, propargilaldehído, ácido glioxílico, carboxipropanal, carboxibutanal, carboxipentanal, glucosa, sacarosa, cinamalaldehído, ligninas y lignosulfonatos.
- 25 7. Producto de condensación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el monómero II) comprende al menos una cetona de la serie metiletilcetona, acetona, alcohol de diacetona, acetoacetato de etilo, ácido laevulínico, metilvinilcetona, óxido de mesitilo, 2,6-dimetil-2,5-heptadien-4-ona, acetofenona, 4-metoxiacetofenona, ácido 4-acetilbenzenosulfónico, diacetilo, acetilacetona, benzoilacetona y ciclohexanona.
- 30 8. Producto de condensación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el producto de condensación tiene un peso molecular entre 1000 y 20 000 g/mol y el peso molecular se mide por cromatografía de permeación en gel y se calibra a un estándar de polietilenglicol.
- 35 9. Procedimiento de preparación de un producto de condensación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** los monómeros se hacen reaccionar a un pH de 8 a 14.
10. Procedimiento de preparación de un producto de condensación de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo en agua o en una mezcla de agua y un solvente orgánico polar.
- 40 11. Uso del producto de condensación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como aditivo para una composición de material de construcción que comprende un aglutinante inorgánico.
12. Uso de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** se usa de 0,002% a 2% en peso del producto de condensación, con base en la fracción total de sólidos inorgánicos de la composición del material de construcción.
- 45 13. Uso del producto de condensación de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, **caracterizado porque** la composición del material de construcción comprende entre 0,1% y 20% en peso de esmectita.
14. Uso del producto de condensación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado porque** el aglutinante es al menos uno de la serie de cemento portland, cal, yeso, sulfato de calcio

hemihidrato, sulfato de calcio anhidro, cenizas volantes, escorias de alto horno, puzolanas y esquisto bituminoso quemado.

15. Composición que comprende, en base a la masa seca,

- 5 del 10% al 99% en peso del producto de condensación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y también del 1% al 90% en peso de al menos un compuesto de la serie de éteres de policarboxilato, lignosulfonato, melamina-formaldehidosulfonato, naftaleno-formaldehidosulfonato, poliariléteres, polialcoxilatos fosforilados, condensados de  $\beta$ -naftalenosulfonato-formaldehído, condensados de melamina, resinas fenólicas de ácido sulfanílico, nitrato de calcio, hidrato de silicato cálcico cristalino, fosfatos, gluconatos, sacarosa, hidrolizados de almidón, trietanolamina, triisopropanolamina, dietanolisopropanolamina, etanoldiisopropanolamina, 10 poli(hidroxiálquilo)polietilenoamina, N, N-bis (2-hidroxiopropil)-N-(hidroxi)etil)amina, 1-(N,N-bis(2-hidroxi)etil)amino)propan-2-ol, N,N,N',N'-tetra(2-hidroxi)etil)etilendiamina, metildietanolamina, monoetanolamina, dietanolamina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina y agentes antiespumantes.