

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 053**

51 Int. Cl.:

**C04B 24/30** (2006.01)

**C07C 59/52** (2006.01)

**C07D 307/88** (2006.01)

**C08G 8/28** (2006.01)

**C08G 12/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2010 PCT/EP2010/061286**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2011 WO11026701**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2010 E 10739928 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2473456**

54 Título: **Policondensados con cadena lateral de isobutileno**

30 Prioridad:

**01.09.2009 EP 09169130**

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

**27.03.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRAUS, ALEXANDER;  
DIERSCHKE, FRANK y  
BECKER, FABIAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 661 053 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

Policondensados con cadena lateral de isobutileno

La presente invención se refiere a un producto de policondensación con al menos una cadena lateral de poliisobutileno y a una unidad de estructura que presenta un compuesto aromático o un compuesto heteroaromático, así como a al menos otra unidad de estructura aromática o heteroaromática, la cual presenta un grupo funcional iónico, a un procedimiento para su producción, así como a su uso.

Como materiales plásticos y pinturas, los productos de policondensación basados en compuestos aromáticos o en compuestos heteroaromáticos y aldehídos, tienen desde hace tiempo una gran importancia. Los productos de policondensación a partir de fenol y formaldehído representan por ejemplo materiales estables al calor, los cuales se denominan como baquelitas según su descubridor Baekeland (1909). Las baquelitas fueron los primeros materiales plásticos producidos de manera industrial. Pueden usarse además de ello por ejemplo condensados de fenol-formaldehído especiales, los cuales se conocen con el nombre comercial wolfatita o levatita, como intercambiadores de iones.

El documento DE 2354995 describe el uso de policondensados como aditivos de agentes lubricantes. En lo que se refiere a la producción se divulga la condensación de alquilfenoles con aldehídos, presentando los aldehídos usados grupos ácido o éster. Como alquilfenoles se usan también fenoles substituidos con poliisobutileno.

Del documento WO 2006/042709 se conoce el uso de productos de policondensación basados en un compuesto aromático o heteroaromático con de 5 a 10 átomos de C o heteroátomos con al menos un resto de oxietileno u oxipropileno y aldehídos seleccionados del grupo formaldehído, ácido glioxílico y benzaldehído como agentes de dispersión para suspensiones de agente aglutinante inorgánicas.

Este tipo de productos de policondensación posibilitan una reducción de la proporción de agua en sistemas de agente aglutinante cementosos. De esta manera puede lograrse una mayor resistencia a la presión y una estructura más densa de la matriz de agente aglutinante endurecida. Una estructura lo más densa posible es de gran importancia para la durabilidad de construcciones de hormigón, dado que debido a ello se dificulta el transporte de material a través de la matriz de agente aglutinante y se protege el acero de armadura contra la corrosión. En lo que se refiere al estado de la técnica es de gran interés una mejora adicional de la durabilidad de construcciones de hormigón.

Ha sido por tanto tarea de la presente invención desarrollar un agente auxiliar para sistemas de agente aglutinante cementosos, el cual continúe aumentando la durabilidad de construcciones de hormigón y proteja en particular el acero de armadura contra la corrosión.

La solución de esta tarea es un producto de policondensación basado en compuestos aromáticos y/o compuestos heteroaromáticos y aldehídos, comprendiendo al menos una unidad de estructura (I) que presenta una cadena lateral de poliisobutileno y un compuesto aromático o compuesto heteroaromático, así como al menos una unidad de estructura (II) que presenta un grupo funcional ionizable y un compuesto aromático o compuesto heteroaromático, siendo la unidad de estructura (I) diferente de la unidad de estructura (II) y no presentando el aldehído usado ninguna función ácida ni éster.

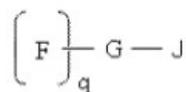
Ha podido verse que los fluidificantes según la invención reducen por un lado la demanda de agua de sistemas de agente aglutinante cementosos y producen de esta manera de forma conocida una estructura más densa de la matriz de agente aglutinante endurecida. Además de ello se reducen no obstante también de manera sorprendente fuertemente mediante el policondensado según la invención los procesos de transporte de sustancias disueltas, en particular iónicas, en la matriz de agente aglutinante, debido a lo cual el acero de armadura se protege de manera efectiva contra la corrosión. Ha sido particularmente sorprendente en este caso que la procesabilidad del hormigón fresco no queda influida negativamente por las propiedades hidrófobas de las cadenas laterales de poliisobutileno del producto de policondensación.

La cadena lateral de poliisobutileno de la unidad de estructura (I) tiene en una forma de realización preferente al menos tres unidades de isobutileno, en particular entre 3 y 200 unidades de isobutileno, de manera particularmente preferente entre 4 y 100 unidades de isobutileno y en particular preferentemente entre 4 y 50 unidades de isobutileno.

En una forma de realización preferente el producto de policondensación según la invención contiene la unidad de estructura (I) en una cantidad de entre 0,01 y 99,9 % en peso, preferentemente entre 1,0 y 99,9 % en peso, en particular entre 2,0 y 95,0 % en peso y de manera particularmente preferente entre 5,0 y 90,0 % en peso y la unidad de estructura (II) en una cantidad entre 0,01 y 99,9 % en peso, de manera preferente entre 1,0 y 99,0 % en peso, en particular entre 2,0 y 95,0 % en peso y de manera particularmente preferente entre 5,0 y 90,0 % en peso.

La unidad de estructura (I) se representa en particular mediante la siguiente fórmula general

(I)



5 con G igual o diferente, así como representada mediante un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 4 a 12 átomos de C, preferentemente 5 a 10 átomos C, preferentemente fenol, benceno, metilbenceno, cresol, resorcinol, nonilfenol, metoxifenol, naftol, metilnaftol, butilnaftol, bisfenol A, anilina, metilanilina, hidroxianilina, metoxianilina, alcohol furfurílico y ácido salicílico

con  $q = 0$  a 4

con F independientemente entre sí igual o diferente, así como representada por OH, OR<sup>1</sup>, NH<sub>2</sub>, NHR<sup>1</sup>, NR<sup>1</sup><sub>2</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, SO<sub>3</sub>H, COOH, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, pudiendo tener los restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> por su parte restos de fenilo o de 4-hidroxifenilo y significando R<sup>1</sup> un resto C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

10 con J igual o diferente, así como representada por una cadena lateral de poliisobutileno, en particular con al menos tres unidades de isobutileno, preferentemente entre 3 y 200 unidades de poliisobutileno, en particular preferentemente entre 4 y 100 unidades de poliisobutileno y de manera particularmente preferente entre 4 y 50 unidades de isobutileno.

15 Con los compuestos aromáticos o heteroaromáticos sustituidos o no sustituidos con 4 a 12 átomos de C, preferentemente 5 a 10 átomos de C, de la estructura G de la fórmula (I) ha de entenderse la cantidad de átomos de carbono, los cuales se encuentran en el o los sistema(s) anular(es) aromáticos o heteroaromáticos. Los sustituyentes presentes eventualmente en el caso de compuestos aromáticos o heteroaromáticos sustituidos, en la unidad de estructura G, no deberían usarse para el cálculo de la cantidad de átomos de C. Según la definición anterior, la cantidad de átomos de C sería por ejemplo en el caso de nonilfenol y de metoxifenol, 6, en el caso de bisfenol A, 12, y en el caso de alcohol furfurílico, 4.

20 Como representante particularmente preferente se trata en el caso de la unidad de estructura (I) de 4-poliisobutilenfenol.

25 En el caso del grupo funcional ionizable de la unidad de estructura (II) del producto de policondensación se trata preferentemente de al menos uno de la serie SO<sub>3</sub>H, COOH, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, dialquilamina, trialquilamonio y OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, de manera particularmente preferente de SO<sub>3</sub>H, OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> y/o de un diéster de ácido fosfórico.

En una forma de realización preferente la unidad de estructura (II) se representa mediante la siguiente fórmula general

(II) L-Q-O-M

30 Q igual o diferente, así como representada por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 4 a 12 átomos de C, preferentemente 5 a 10 átomos de C

L igual o diferente, así como representada por un grupo funcional ionizable de la serie SO<sub>3</sub>H, COOH, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, dialquilamina o trialquilamonio

O igual a oxígeno

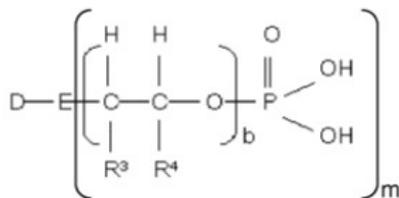
35 M igual o diferente, así como representada por H, un resto alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un resto hidroxialquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un ácido carbónico de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un resto arilo o resto heteroarilo.

Con los compuestos aromáticos o heteroaromáticos sustituidos o no sustituidos con 4 a 12 átomos de C, preferentemente 5 a 10 átomos de C, de la estructura Q en la unidad de estructura (II) ha de entenderse la cantidad de átomos de carbono, los cuales se encuentran en el o los sistema(s) anular(es) aromáticos o heteroaromáticos.

40 Los sustituyentes presentes eventualmente en el caso de compuestos aromáticos o heteroaromáticos sustituidos, en la unidad de estructura Q, no deberían usarse para el cálculo de la cantidad de átomos de C.

En otra forma de realización preferente la unidad de estructura (II) se representa preferentemente mediante la siguiente fórmula general

(II)



con D igual o diferente, así como representada por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 4 a 12 átomos de C, preferentemente con 5 a 10 átomos de C

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

5 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 entre sí iguales o diferentes, así como representadas por un resto alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> ramificado o no ramificado, resto cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, resto arilo, resto heteroarilo o H

con b igual o diferente, así como representada por un número entero de 0 a 300.

10 Con los compuestos aromáticos o heteroaromáticos sustituidos o no sustituidos con 4 a 12 átomos de C, preferentemente 5 a 10 átomos de C, de la estructura D en la fórmula general (II) ha de entenderse la cantidad de átomos de carbono, los cuales se encuentran en el o los sistema(s) anular(es) aromáticos o heteroaromáticos.

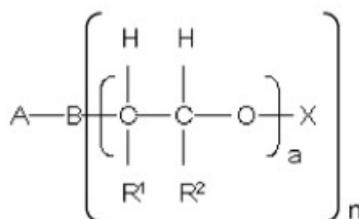
Los sustituyentes presentes eventualmente en el caso de compuestos aromáticos o heteroaromáticos sustituidos, en la estructura D, no deberían usarse para el cálculo de la cantidad de átomos de C.

15 En particular puede tratarse en el caso de la unidad de estructura (II) de fosfato de fenoxietanol, de difosfato de N-fenildietanolamina, ácido anisolsulfónico, ácido fenoxietanolsulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido fenoxiacético o ácido fenoxipropiónico.

20 Para adaptar las características de los productos según la invención al correspondiente fin de uso, puede ser ventajoso polimerizar otras unidades de estructura. En este caso puede tratarse en particular de al menos una cadena lateral de poliéter y de una unidad de estructura (III) que presenta compuestos aromáticos y compuestos heteroaromáticos.

La unidad de estructura (III) se representa preferentemente mediante la siguiente fórmula general

(III)



con A igual o diferente, así como representada por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 4 a 12 átomos de C, preferentemente con 5 a 10 átomos de C

25 con B igual o diferente, así como representada 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 entre sí iguales o diferentes, así como representadas por un resto alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> ramificado o no ramificado, resto cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, resto arilo, resto heteroarilo o H

con a igual o diferente, así como representada por un número entero de 1 a 300

30 con X igual o diferente, así como representada por un resto alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> ramificado o no ramificado, un resto cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, un resto de éster de ácido carbónico de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> ramificado o no ramificado, resto arilo, resto heteroarilo o H,

Con los compuestos aromáticos o heteroaromáticos sustituidos o no sustituidos con 4 a 12 átomos de C,

preferentemente 5 a 10 átomos de C, de la estructura A en la fórmula general (III) ha de entenderse la cantidad de átomos de carbono, los cuales se encuentran en el o los sistema(s) anular(es) aromáticos o heteroaromáticos.

Los sustituyentes presentes eventualmente en el caso de compuestos aromáticos o heteroaromáticos sustituidos, en la estructura A, no deberían usarse para el cálculo de la cantidad de átomos de C.

5 En el caso de los compuestos aromáticos o compuestos heteroaromáticos de la unidad de estructura (II) y (III) se trata preferentemente de fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo, 4-metoxinaftilo, preferentemente fenilo, pudiendo elegirse éstos eventualmente de manera independiente entre sí y pudiendo consistir también respectivamente en una mezcla de los compuestos mencionados.

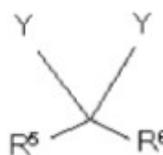
10 Los restos  $R^3$ ,  $R^4$  y eventualmente  $R^1$  y  $R^2$  en las unidades de estructura (II) y (III) pueden elegirse independientemente entre sí y se representan preferentemente mediante H, metilo, etilo o fenilo, de manera particularmente preferente mediante H o metilo y de manera particularmente preferente mediante H.

15 Preferentemente se representa a en la unidad de estructura (III) mediante un número entero de 5 a 280, en particular de 10 a 160 y de manera particularmente preferente de 12 a 120 y b en la unidad de estructura (II) mediante un número entero de 0 a 10, preferentemente de 1 a 7 y de manera particularmente preferente de 1 a 5. Los correspondientes restos, cuya longitud se define mediante a o b, pueden consistir en este caso en grupos uniformes, puede ser conveniente no obstante también, que se trate de una mezcla de diferentes grupos. Los restos de las unidades de estructura (II) y eventualmente (III) pueden tener además de ello independientemente entre sí respectivamente la misma longitud de cadena, representándose a o b respectivamente mediante un número. Será  
20 conveniente no obstante normalmente, que se trate eventualmente de manera correspondiente de mezclas con diferentes longitudes de cadena, de manera que los restos de las unidades de estructura en el producto de policondensación presentan para a e independientemente para b diferentes valores numéricos.

25 Como aldehídos usados en la policondensación se adecuan en particular formaldehído, acetaldehído, tricloroacetaldehído. Propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, isononilaldehído y dodecanal, aldehídos aromáticos como benzaldehído y naftilaldehído y compuestos los cuales pueden liberar estos aldehídos en las condiciones de reacción, como por ejemplo, trioxano, hexametilentetramina o paraformaldehído, las formas triméricas y tetraméricas del acetaldehído, así como dialquilacetato. Se adecua el particular el paraformaldehído.

En una forma de realización preferente el producto de policondensado contiene de esta manera otra unidad de estructura (IV), la cual se representa mediante la siguiente fórmula

(IV)



30 con Y independientemente entre sí iguales o diferentes, y representadas por (I), (II) o componentes adicionales del producto de policondensación

con  $R^5$  igual o diferente, y representada por H,  $CH_3$  o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C

35 con  $R^6$  igual o diferente, y representada por H,  $CH_3$  o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C.

En este caso se representan  $R^5$  y  $R^6$  en la unidad de estructura (IV) independientemente entre sí de manera preferente mediante H y/o metilo.

40 Normalmente el producto de policondensación según la invención se presenta en solución acuosa, la cual contiene de 2 a 90 % en peso de agua y de 98 a 10 % en peso de masa seca disuelta, de manera preferente de 40 a 80 % en peso de agua y de 60 a 20 % en peso de masa seca disuelta, de manera particularmente preferente de 45 a 75 % en peso de agua y de 55 a 25 % en peso de masa seca disuelta. La masa seca consiste entonces esencialmente en el producto de policondensación libre de agua, pudiendo haber contenidos también ventajosamente otros componentes como agentes antiespumantes u otros agentes auxiliares.

45 La hidrofobicidad del producto de policondensación según la invención puede ajustarse dependiendo del fin de uso. Para ello se adecua además de la elección de la longitud de cadena de la cadena lateral de poliisobutileno, en particular la proporción molar para la condensación de las unidades de estructura (II) y eventualmente (III). En general pueden variarse en amplios intervalos las proporciones molares de las unidades de estructura (I), (II), (IV) y

eventualmente (III) del producto de policondensación según la invención. Ha resultado conveniente que la proporción molar de las unidades de estructura [(I) + (II) + (III)] : (IV) sea de 1 : 0,8 a 3, preferentemente de 1 : 0,9 a 2 y de manera particularmente preferente de 1 : 0,95 a 1,2, pudiendo adoptar (III) el valor cero.

5 La proporción molar de las unidades de estructura (I) : [(II) + (III)] se encuentra en particular en 1 : 100 a 100 : 1, en particular en 1 : 7 a 5 : 1 y de manera particularmente preferente en 1 : 5 a 3 : 1, pudiendo adoptar (III) también el valor cero.

En otra forma de realización la proporción molar de las unidades de estructura (II) : (III) puede ajustarse de 1 : 0,005 a 1 : 10, además de ello de 1 : 0,01 a 1 : 1, en particular de 1 : 0,01 a 1 : 0,2 y de manera particularmente preferente de 1 : 0,01 a 1 : 0,1.

10 El producto de policondensación según la invención presenta habitualmente un peso molecular de peso promedio de 4000 g/mol a 150.000 g/mol, preferentemente de 10.000 a 100.000 g/mol y de manera particularmente preferente de 20.000 a 75.000 g/mol. La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de un producto de policondensación, en el cual la mezcla de reacción que contiene al menos un monómero aromático y/o heteroaromático con al menos una cadena lateral de poliisobutileno, al menos un monómero que comprende un grupo aromático y/o heteroaromático y al menos un grupo funcional ionizable y al menos un monómero que comprende un grupo aldehído, se policondensa en presencia de un catalizador y el contenido de agua del producto obtenido tras la policondensación se encuentra preferentemente en menos de 30 % en peso, preferentemente en menos de 20 % en peso y de manera particularmente preferente en menos de 6 % en peso.

20 El contenido de agua de la mezcla de reacción ha resultado ser un parámetro importante, conduciendo contenidos de agua bajos a mejores resultados en la policondensación. Unos contenidos de agua altos pueden incluso suprimir completamente una policondensación. Se usan por lo tanto de manera preferente monómeros los cuales no contienen agua, por ejemplo, paraformaldehído. Otra posibilidad consiste en eliminar el agua usada o resultante durante la condensación mediante destilación azeotrópica, adecuándose como arrastradores en particular tolueno y benceno.

25 Normalmente se lleva a cabo la policondensación en presencia de un catalizador ácido, tratándose en este caso preferentemente de ácido sulfónico, en particular de 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.

30 La policondensación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de entre 20 y 140 °C y a una presión de entre 1 y 10 bares. En particular ha resultado como conveniente un intervalo de temperaturas de entre 50 y 120 °C. La duración de la reacción puede ser en dependencia de la temperatura, de la naturaleza química de los monómeros usados y del grado de reticulación buscado, de entre 0,1 y 24 horas. Cuando se ha alcanzado el grado de reticulación deseado, lo cual puede ser determinado por ejemplo también a través de la medición de la viscosidad de la mezcla de reacción, se enfría la mezcla de reacción.

Según una forma de realización particular la mezcla de reacción se somete tras finalización de la reacción de condensación a un tratamiento posterior térmico con un pH de entre 8 y 13 y una temperatura de entre 60 y 130 °C. Mediante el tratamiento posterior térmico, que dura preferentemente 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.

40 En otra forma de realización particular la presente invención prevé que para la reducción del contenido de aldehído se someta la mezcla de reacción tras finalizar la reacción de condensación a un tratamiento posterior de vacío a presiones de entre 10 y 900 milibares. Pueden usarse además de ello no obstante también otros métodos conocidos por el experto para la reducción del contenido de aldehído. Un ejemplo es la adición de cantidades reducidas de bisulfito sódico, de urea de etileno y/o polietilenimina.

45 Los productos de policondensación obtenidos pueden usarse directamente como aditivo para agentes aglutinantes hidráulicos. Para obtener una mejor estabilidad de almacenamiento y mejores propiedades de producto, es ventajoso tratar las soluciones de reacción con compuestos básicos. Puede verse por lo tanto como preferente, hacer reaccionar la mezcla de reacción tras el final de la reacción con un compuesto básico de sodio, potasio, magnesio, aluminio, zinc, amonio o calcio. El hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de magnesio, el hidróxido de aluminio, el hidróxido de zinc, el hidróxido de amonio o el hidróxido de calcio han resultado particularmente convenientes, debiéndose considerar como preferente, neutralizar la mezcla de reacción. Como sales de los productos de policondensación fosfatados se tienen en consideración no obstante también otras sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas, así como sales de aminas orgánicas.

55 Los productos de policondensación se caracterizan preferentemente porque el producto de policondensación se trata con un compuesto básico, de manera particularmente preferente se neutraliza. El producto de policondensación se encuentra en particular de manera preferente tras el tratamiento con un compuesto básico total o parcialmente en su forma de sal, en particular preferentemente en su forma de sal alcalina y/o alcalinotérrica. La presente invención

prevé además de ello no obstante también la producción de sales mixtas de los productos de policondensación fosfatados. Estos pueden producirse convenientemente mediante reacción de los productos de policondensación con al menos dos compuestos básicos.

5 De esta manera pueden producirse mediante una selección precisa de hidróxidos metálicos alcalinos y/o  
 10 alcalinotérreos adecuados mediante neutralización, sales de los productos de policondensación según la invención,  
 con las cuales puede influirse en la duración de la procesabilidad de suspensiones acuosas de agentes aglutinantes  
 inorgánicos y en particular de hormigón. Mientras que en el caso de la sal de sodio puede observarse una reducción  
 15 de la procesabilidad durante el tiempo, en el caso de la sal de calcio del polímero idéntico se produce una inversión  
 completa de este comportamiento, produciéndose al inicio una reducción de agua más baja (caída baja), la cual  
 aumenta con el tiempo. Esto conduce a que las sales de sodio de los productos de policondensación fosfatados  
 conduzcan durante el tiempo a una reducción de la procesabilidad de la masa con contenido de agente aglutinante,  
 como por ejemplo conducen el hormigón o el mortero, mientras las sales de calcio correspondientes conducen con  
 el tiempo a una procesabilidad mejorada. Mediante la elección adecuada de la cantidad de sales de sodio y de calcio  
 usada de los productos de policondensación fosfatados, puede controlarse de esta manera el desarrollo de la  
 20 procesabilidad de masas con contenido de agente aglutinante durante el tiempo. De manera conveniente los  
 correspondientes productos de policondensación fosfatados, los cuales consisten en sales de sodio y de calcio, se  
 producen mediante reacción con una mezcla de compuestos de calcio y de sodio básicos, en particular hidróxido de  
 calcio e hidróxido de sodio.

20 En el caso de los productos de policondensación según la invención ha resultado particularmente ventajoso que  
 éstos puedan ser producidos a través de un procedimiento muy económico, no siendo necesaria ninguna limpieza  
 adicional de pasos intermedios. En particular en el procedimiento según la invención no resultan materiales de  
 desecho que deban ser eliminados. De esta manera, el procedimiento reivindicado representa también desde puntos  
 de vista medioambientales un avance adicional del estado de la técnica. La mezcla de reacción obtenida puede  
 25 suministrarse directamente al fin de uso. Las tareas subyacentes de desarrollar un agente auxiliar para sistemas de  
 agente aglutinante cementosos, que continúe aumentando la durabilidad de las construcciones de hormigón y  
 proteja en particular el acero de armadura contra la corrosión, se solucionan de esta manera en su totalidad.

La presente invención será descrita a continuación con mayor detalle mediante ejemplos de realización.

**Ejemplos**

Prescripción general para la producción de los policondensados

30 Se calienta un reactor equipado con agitador a 95 °C de temperatura interior y se llena con los eductos 1 y 2 y  
 eventualmente poliisobutileno-fenol (PiB-fenol) según la tabla y se conecta el dispositivo de agitación (100  
 vueltas/minuto). Tan pronto como la mezcla de reacción ha alcanzado una temperatura de 90 °C, se añade el  
 catalizador. La temperatura del revestimiento del reactor se aumenta ahora a 130 °C. Tan pronto como la mezcla de  
 35 reacción ha alcanzado una temperatura de 100 °C, se añade el educto 3. Se deja continuar la reacción ahora  
 durante 4 horas a 120 °C de temperatura interior bajo agitación, pudiendo comprobarse un aumento de la viscosidad  
 notable. A continuación se enfría la mezcla de reacción. Tan pronto como se ha alcanzado una temperatura interior  
 de 100 °C, se añade en relación con la masa total un 10 % en peso de agua y se continúa agitando durante 30  
 minutos. A continuación se añaden hasta 3 equivalentes molares de una sosa cáustica al 50 % referido al educto 2.  
 40 (En los ejemplos que se representan abajo se usan respectivamente dos equivalentes molares de sosa cáustica al  
 50 %). Una vez la sosa cáustica se ha mezclado de manera uniforme, se diluye con agua hasta un 50 % en peso de  
 contenido de materia sólida. Los policondensados según la invención se presentan como emulsión blanca hasta  
 amarillenta. Como referencia sirve un fluidificante según el documento WO 2006/042709, el cual no contiene PiB-  
 fenoles.

Tabla 1

Ejemplo	PiB-fenol tipo / [g]	Educto 1 tipo / [g]	Educto 2 tipo / [g]	Educto 3 tipo / [g]	Catalizador tipo / [g]
Referencia	- / -	C / 165	D / 28,8	F / 5,5	G / 13
1	A / 6,1	B / 321	D / 84,7	E / 11,4	G / 19
2	A / 13,1	B / 217	D / 84,7	F / 11,3	H / 15
3	A / 12,5	B / 216	D / 84,2	E / 11,3	G / 19
4	A / 18	B / 204	D / 84,2	E / 11,3	G / 19
5	A / 24,1	B / 192,5	D / 84,5	E / 11,4	G / 19

(continuación)

Ejemplo	PiB-fenol tipo / [g]	Educto 1 tipo / [g]	Educto 2 tipo / [g]	Educto 3 tipo / [g]	Catalizador tipo / [g]
6	A / 42,1	B / 156,5	D / 84,5	E / 11,4	G / 19
7	A / 60	B / 121	D / 84,6	E / 11,3	G / 19
8	A / 4,55	C / 127,6	D / 26,4	E / 3,3	G / 8,8

A = PiB-fenol (CAS-Nº: 112375-88-9) con un peso molecular medio de aproximadamente 1000 g/mol.

B = polietilenglicolmonofeniléter (CAS-Nº: 9004-78-8) con un peso molecular medio de aproximadamente 2000 g/mol.

C = polietilenglicolmonofeniléter (CAS-Nº: 9004-78-8) con un peso molecular medio de aproximadamente 5000 g/mol.

D = polietilenglicolmonofeniléter-éster de ácido fosfórico (CAS-Nº: 39464-70-5) con un peso molecular medio de aproximadamente 350 g/mol.

E = trioxano, F = paraformaldehído, G = ácido metanosulfónico, H = ácido sulfúrico

Prueba del efecto fluidificante de los policondensados en hormigón fresco

- 5 La realización de las pruebas se produjo según DIN EN 206-1, DIN EN 12350-2 y DIN EN 12350-5. Cemento: CEM I 42,5 R Bernburg (330 kg/m<sup>3</sup> hormigón). La dosificación de los fluidificantes se eligió de tal manera que el hormigón fresco presentó una medida de expansión inicial de 60 ± 2 cm. Las indicaciones de dosificación se refieren al contenido de sustancia activa por cantidad de uso de cemento. Los resultados se reúnen en la tabla 2.

Tabla 2

CEM [kg]	H <sub>2</sub> O [l/m <sup>3</sup> ]	w/z	Fluidificante	Dosificación en relación con cemento	Temp. Hormigón [°C]	Medida de expansión en [cm]			
						0 min	10 min	30 min	60 min
330	158,4	0,48	Referencia	0,18 %	20,7	59,5	54	41	35
330	158,4	0,48	8	0,22 %	21,1	61,5	53	37,5	34,5
330	158,4	0,48	4	0,24 %	21	60,5	49	35	33
330	158,4	0,48	7	0,24 %	20,8	58,5	53	38	35

Cemento (CEM) : Bernburg CEM I 42,5 R

- 10 Puede verse que los polímeros según la invención son capaces en principio de desplegar un efecto de fluidificación comparable al del fluidificante de referencia sin cadenas laterales de poliisobutileno.

Prueba del efecto hidrofobante de los policondensados en prismas de mortero

1. Breve descripción del procedimiento

- 15 Si se sumerge hormigón en agua, entonces el agua es aspirada hacia el interior del hormigón a través de los poros capilares presentes en el hormigón. Mediante la prueba "absorción de agua capilar" puede determinarse como se comporta un material de construcción en lo que se refiere a la absorción de agua y al transporte de material.

- 20 En DIN EN ISO 15148, 2003-03, "Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten bei teilweisem Eintauchen" (determinación del coeficiente de absorción de agua en inmersión parcial), y en el cuaderno 422 de *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (DAfStb)* (comité alemán de hormigón armado), "Prüfung von Beton - Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048" (prueba de hormigón – recomendaciones e indicaciones como complementación de DIN 1048), 1991, pueden encontrarse otras indicaciones relativas al procedimiento, a la

evaluación y a la valoración de los resultados.

Si la absorción de agua, y con ello el transporte de material, queda dificultada por la matriz de agente aglutinante, esto conduce durante el uso en la práctica también a que el acero de armadura se proteja contra corrosión en construcciones.

5 2. Cuerpo de prueba

Con la ayuda de un bastidor superponible se produjeron prismas de mortero con las dimensiones 40 mm x 40 mm x 160 mm. Para la minimización de errores se produjeron con cada fluidificante respectivamente seis prismas de mortero. Para la producción de los prismas se usó un mortero de Karlstadt CEM I 42,5R y Normensand con  $w/z = 0,5$  y  $s/z = 2,8$ . Los fluidificantes se usaron respectivamente con una dosificación de 0,2 % en peso de sustancia activa referido al cemento.

10

3. Almacenamiento previo

Durante una duración de  $(24 \pm 2)$  h tras la producción se almacenaron los cuerpos de prueba en su forma en un armario húmedo a  $(20,0 \pm 2,0)$  °C. Tras el desmoldado se lijaron hasta secado los prismas respectivamente por un lado durante 10 segundos con un papel de lija de grano 320. El polvo se eliminó tras ello mediante soplado o pincel. Los cuerpos de prueba se almacenaron en primer lugar durante siete días a 20 °C bajo agua y tras ello durante 13 días en un horno de secado a 50 °C con una alta tasa de intercambio de aire. Los cuerpos de prueba se enfriaron entonces durante 24 horas a 20 °C/65 % de humedad residual.

15

4. Medición cero ( $m_{kd}$ )

Tras el almacenamiento previo se pesaron los cuerpos de prueba ( $m_{kd}$ ). La medición cero se produce directamente tras el enfriamiento.

20

5. Almacenamiento principal

Los cuerpos de prueba se dispusieron en una cubeta llena de agua sobre listones de tres cantos. La profundidad de inmersión de los prismas fue en este caso de  $5 \pm 1$  mm. El nivel del agua se mantuvo constante durante la totalidad del periodo de tiempo de la observación.

25

6. Evaluación

El inicio de la medición para la determinación de la absorción de agua capilar es el momento de la inmersión de los prismas en el baño de agua. Las pruebas se comprobaron tras 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h, 22 h, 23 h y 24 h. Para la evaluación se limpiaron ligeramente húmedos los prismas, se pesaron y volvieron a disponerse en el baño de agua. Los valores de medición de los seis prismas por fluidificante se determinaron (véase la tabla 3) y están indicados en la figura 1 en relación el tiempo (raíz).

30

Tabla 3

	Fluidificante usado, dosificación = 0,2 % en peso de sustancia activa referida al cemento							
	1	2	3	4	5	6	7	Referencia
Tiempo (raíz)	Absorción de agua porcentual							
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,71	1,06	1,01	0,90	1,00	0,91	0,97	1,05	1,70
1,00	1,48	1,35	1,22	1,36	1,26	1,33	1,41	2,36
1,41	2,02	1,76	1,68	1,91	1,74	1,84	1,94	3,26
1,73	2,43	2,06	2,02	2,29	2,09	2,20	2,32	3,88
2,00	2,76	2,28	2,30	2,60	2,37	2,52	2,64	4,40
2,45	3,26	2,62	2,72	3,07	2,80	2,97	3,11	5,18
4,69	5,07	3,73	4,24	4,76	4,28	4,60	4,82	
4,80	5,12	3,75	4,29	4,82	4,32	4,65	4,87	7,63
4,90	5,18	3,79	4,33	4,87	4,36	4,70	4,92	7,68

Como puede verse claramente a partir de la tabla 3 y de la figura 1, en caso de usarse los policondensados según la invención se reduce claramente la absorción de agua capilar frente a los prismas producidos con el agente de referencia.

REIVINDICACIONES

1. Producto de policondensación a base de compuestos aromáticos y/o compuestos heteroaromáticos y aldehídos, **caracterizado porque** comprende

- 5 a) al menos una unidad estructural (I) que presenta una cadena lateral de poliisobutileno y un compuesto aromático o un compuesto heteroaromático, así como  
 b) al menos una unidad estructural (II) que presenta un grupo funcional ionizable y un compuesto aromático o un compuesto heteroaromático,

siendo la unidad estructural (I) diferente de la unidad estructural (II) y no presentando el aldehído usado ninguna función ácida ni éster.

10 2. Producto de policondensación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** contiene la unidad estructural (I) entre el 0,01 y el 99,9 % en peso y la unidad estructural (II) entre el 0,01 y el 99,9 % en peso.

3. Producto de policondensación según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la unidad estructural (I) se representa mediante la siguiente fórmula general



15 con G igual o diferente, así como representada mediante un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 4 a 12 átomos de C, preferentemente con 5 a 10 átomos de C,  
 con q = 0 a 4

20 con F independientemente entre sí igual o diferente, así como representada por OH, OR<sup>1</sup>, NH<sub>2</sub>, NHR<sup>1</sup>, NR<sub>2</sub><sup>1</sup>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, SO<sub>3</sub>H, COOH, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, pudiendo tener los restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> por su parte restos de fenilo o de 4-hidroxifenilo y significando R<sup>1</sup> un resto C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>  
 con J igual o diferente, así como representada por una cadena lateral de poliisobutileno.

4. Producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se trata en el caso de la unidad estructural (I) de 4-poliisobutilenfenol.

25 5. Producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se trata en el caso del grupo funcional ionizable de la unidad estructural (II) de al menos uno de la serie de SO<sub>3</sub>H, COOH, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, dialquilamina, trialquilamonio y OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>.

6. Producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la unidad estructural (II) se representa mediante la siguiente fórmula general



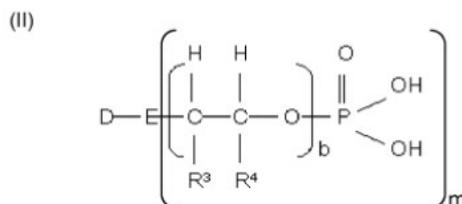
30 Q igual o diferente, así como representada por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 4 a 12 átomos de C, preferentemente con 5 a 10 átomos de C

L igual o diferente, así como representada por un grupo funcional ionizable de la serie de SO<sub>3</sub>H, COOH, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, dialquilamina o trialquilamonio

O igual a oxígeno

35 M igual o diferente, así como representada por H, un resto alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un resto hidroxialquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un ácido carbónico de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un resto arilo o un resto heteroarilo.

7. Producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la unidad estructural (II) se representa mediante la siguiente fórmula general

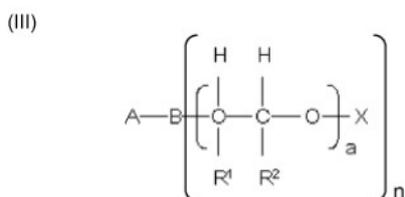


40 con D igual o diferente, así como representada por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 4 a 12 átomos de C, preferentemente con 5 a 10 átomos de C

con E igual o diferente, así como representada 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  $R^3$  y  $R^4$  independientemente entre sí iguales o diferentes, así como representadas por un resto alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  ramificado o no ramificado, un resto cicloalquilo  $C_5$  a  $C_8$ , un resto arilo, un resto heteroarilo o H  
 con b igual o diferente, así como representada por un número entero de 0 a 300.

8. Producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en el caso de la unidad estructural (II) se trata de fosfato de fenoxietanol, difosfato de N-fenildietanolamina, ácido anisolsulfónico, ácido fenoxietanolsulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido fenoxiacético o ácido fenoxipropiónico.

9. Producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** comprende al menos otra unidad estructural (III), la cual se representa mediante la siguiente fórmula general



con A igual o diferente, así como representada por un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 4 a 12 átomos de C, preferentemente con 5 a 10 átomos de C  
 con B igual o diferente, así como representada 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  $R^1$  y  $R^2$  independientemente entre sí iguales o diferentes, así como representadas por un resto alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  ramificado o no ramificado, un resto cicloalquilo  $C_5$  a  $C_8$ , un resto arilo, un resto heteroarilo o H  
 con a igual o diferente, así como representada por un número entero de 1 a 300  
 con X igual o diferente, así como representada por un resto alquilo  $C_1$  a  $C_{10}$  ramificado o no ramificado, un resto cicloalquilo  $C_5$  a  $C_8$ , un resto de éster de ácido carbónico de  $C_1$  a  $C_{10}$  ramificado o no ramificado, un resto arilo, un resto heteroarilo o H.

10. Producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1 a 7 y 9, **caracterizado porque** en el caso de los compuestos aromáticos o los compuestos heteroaromáticos de las unidades estructurales (II) y (III) se trata de fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo, 4-metoxinaftilo.

11. Producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** contiene al menos una unidad estructural (IV), la cual se representa mediante la siguiente fórmula general



con Y independientemente entre sí iguales o diferentes y representada por (I), (II) o componentes adicionales del producto de policondensación  
 con  $R^5$  igual o diferente y representada por H,  $CH_3$  o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C  
 con  $R^6$  igual o diferente y representada por H,  $CH_3$  o un compuesto aromático o heteroaromático sustituido o no sustituido con 5 a 10 átomos de C.

12. Producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el producto de policondensación se presenta en un sistema acuoso, el cual comprende del 2 al 90 % en peso de agua y del 98 al 10 % en peso de masa seca.

13. Producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el producto de policondensación se trata con un compuesto básico.

14. Procedimiento para la producción de un producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** la mezcla de reacción que comprende

a) al menos un monómero aromático y/o heteroaromático con al menos una cadena lateral de poliisobutileno,

- b) al menos un monómero que comprende un grupo aromático y/o heteroaromático y al menos un grupo funcional ionizable, y
- c) al menos un monómero que comprende un grupo aldehído, se policondensa en presencia de un catalizador.

- 5 15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado porque** en el caso del catalizador se trata de al menos un ácido sulfónico.
16. Uso de un producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1 a 13, como agente auxiliar para suspensiones acuosas de agentes aglutinantes hidráulicos y/o hidráulicos latentes.

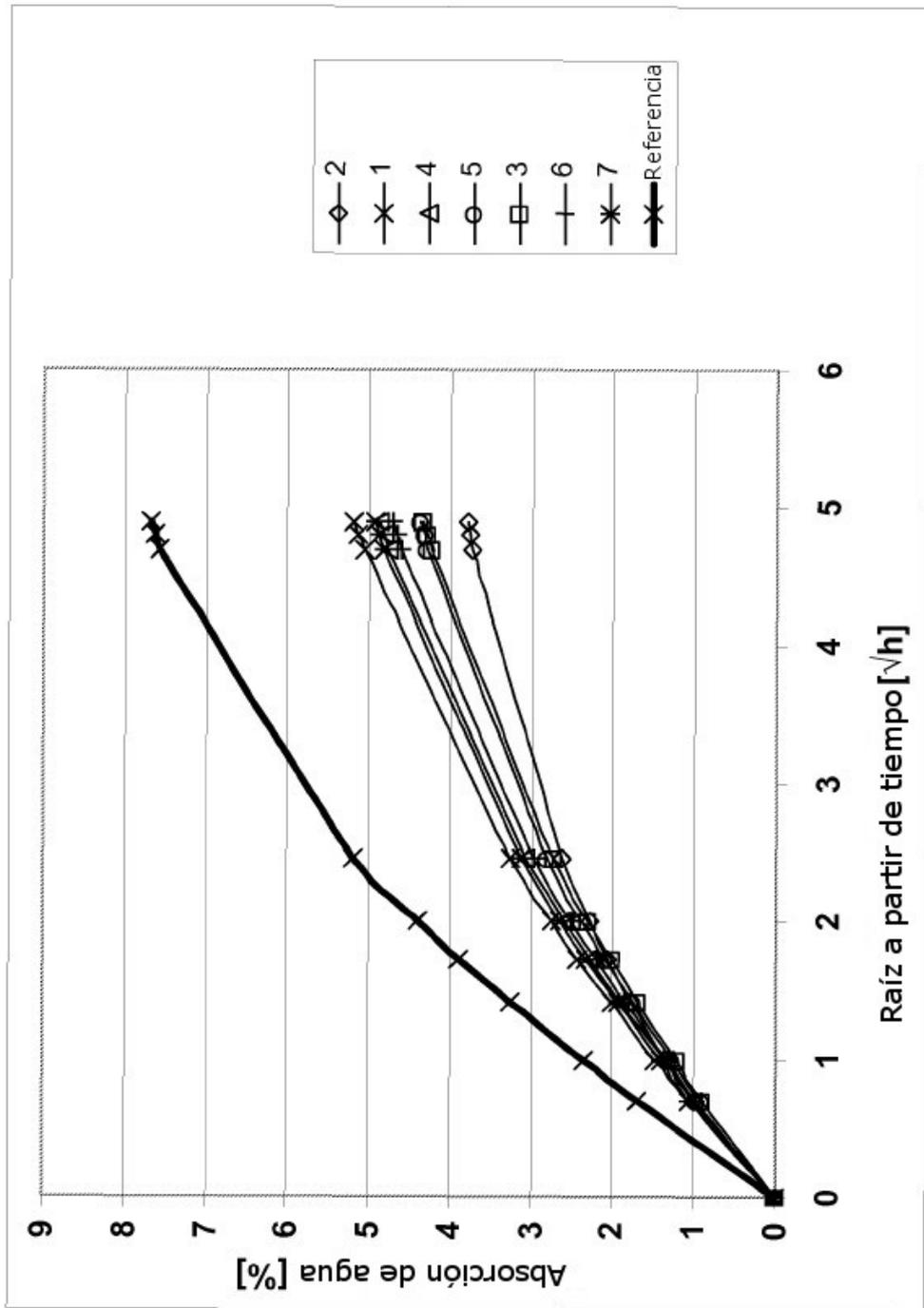


Figura 1