

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 255**

51 Int. Cl.:

C04B 24/32 (2006.01)
C04B 24/30 (2006.01)
C04B 24/24 (2006.01)
C04B 103/30 (2006.01)
C08G 8/28 (2006.01)
C08G 65/48 (2006.01)
C08G 12/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2005** **PCT/EP2005/011082**
87 Fecha y número de publicación internacional: **27.04.2006** **WO06042709**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2005** **E 05796007 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018** **EP 1799731**

54 Título: **Producto de policondensación a base de compuestos aromáticos o heteroaromáticos, procedimiento para su producción y su uso**

30 Prioridad:

15.10.2004 DE 102004050395

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.05.2018

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)
DR.-ALBERT-FRANK-STRASSE 32
83308 TROSTBERG, DE**

72 Inventor/es:

**WIELAND, PHILIPP;
KRAUS, ALEXANDER;
ALBRECHT, GERHARD;
BECHER, KERSTIN y
GRASSL, HARALD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 667 255 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

Producto de policondensación a base de compuestos aromáticos o heteroaromáticos, procedimiento para su producción y su uso

5 La presente invención se refiere a un producto de policondensación a base de compuestos aromáticos o heteroaromáticos, a un procedimiento para su producción así como a su uso como aditivo para suspensiones acuosas de aglutinantes inorgánicos tales como pasta de cemento, mortero u hormigón. El uso de estos polímeros conduce a una clara mejora en la fluidez de la composición durante el proceso de hidratación.

10 En suspensiones acuosas de sustancias inorgánicas u orgánicas en polvo tales como aglutinantes hidráulicos (por ejemplo, cemento, cal, yeso o anhidrita), harina de roca, silicato molido, creta, arcillas, lechadas de porcelana, talco, pigmentos, negro de humo o polvos de plástico, se adicionan con frecuencia aditivos en forma de agentes de dispersión para mejorar su procesabilidad, es decir, su capacidad de amasado, fluidez, capacidad de aspersión, capacidad de extensión o capacidad de bombeo. Estos aditivos son capaces de romper los aglomerados y dispersar las partículas formadas mediante la adsorción a la superficie de las partículas. Esto conduce, en particular en el caso de dispersiones altamente concentradas, a una clara mejora de la procesabilidad.

15 En la producción de mezclas de materiales de construcción que contienen aglutinantes hidráulicos tales como cemento, cal, yeso o anhidrita, este efecto se puede utilizar de una manera especialmente ventajosa puesto que de otro modo se requeriría esencialmente más agua para alcanzar una consistencia fácilmente procesable de lo que se requeriría para el proceso de hidratación subsiguiente. El agua que se evapora gradualmente después del curado deja huecos lo que conduce al deterioro significativo de las estabilidades mecánicas y las resistencias de los componentes de construcción.

20 Para reducir el porcentaje de agua en exceso en el sentido de la hidratación y/o para optimizar la procesabilidad en el caso de una relación de agua/aglutinante predeterminada, se emplean aditivos que se denominan en general agentes de reducción de agua o fluidificantes.

25 Los ejemplos de agentes de dispersión de cemento o fluidificantes usados principalmente hasta la fecha son sales de condensados de ácido naftalenosulfónico/formaldehído (véase el documento EP-A 214 412, denominadas en adelante como naftalenosulfonatos), sales de condensados de ácido melaminasulfónico/formaldehído (véase el documento DE-PS 16 71 017, denominadas en adelante como melaminasulfonatos), así como sales de poli(ácidos carboxílicos) (véanse los documentos US 5.707.445 B1, EP 1 110 981 A2, EP 1 142 847 A2, denominadas en adelante como policarboxilatos). Tales policarboxilatos se producen en la mayoría de los casos mediante

30 copolimerización por radicales de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico o sus sales) y poli(óxidos de alquileo) con un grupo terminal polimerizable (tal como por ejemplo metacrilatos, alil éteres o vinil éteres). Este modo de producción conduce a polímeros con una estructura en forma de peine.

35 Cada uno de los agentes de dispersión mencionados tiene ventajas específicas, pero también desventajas individuales. De esta manera, por ejemplo, los policarboxilatos exhiben un claro retraso en los tiempos de solidificación del hormigón con al mismo tiempo excelente acción fluidificante. Por otra parte, los naftalenosulfonatos y los melaminasulfonatos exhiben buena fluidificación y el desarrollo de resistencia se deteriora escasamente por la adición de estas sustancias. Sin embargo, estos fluidificantes tienen el problema de la denominada "pérdida de asentamiento", es decir, que la acción fluidificante se retiene solo durante un tiempo relativamente corto a una dosis relativamente alta. Esto conduce en particular a problemas cuando entre la producción del hormigón y su colocación hay intervalos de tiempo mayores de lo que resultan con frecuencia como resultado de las largas distancias de transporte o las rutas de transporte.

45 Se conoce por varios estudios sobre mecanismo de acción de los fluidificantes que la efectividad de las moléculas usadas se basa en dos efectos diferentes. Por un lado, los grupos ácidos cargados negativamente de los fluidificantes se adsorben sobre la superficie de grano de cemento cargada positivamente que resulta de los iones de calcio. La doble capa electrostática así generada (potencial zeta) conduce a una repulsión electrostática entre las partículas, que sin embargo es relativamente débil. En el caso que los polímeros tipo peine mencionados anteriormente, esta repulsión electrostática se refuerza adicionalmente por la sollicitación estérica de los poli(óxidos de alquileo) no adsorbentes, solubles en agua. Esta repulsión estérica es mucho más fuerte que la repulsión electrostática, de modo que es fácil explicar porqué la acción fluidificante de los policarboxilatos es mucho más fuerte que la de los naftalenosulfonatos o melaminasulfonatos, es decir, a fin de lograr una fluidificación comparable, el policarboxilato se puede dosificar en una cantidad claramente más pequeña.

50 Una desventaja de los policarboxilatos es que para su producción son necesarios poli(óxido(s) de alquileo), que tienen que funcionalizarse en una etapa de reacción adicional con un grupo polimerizable. El precio de la producción de estos fluidificantes se encuentra por este motivo muy por encima del de los naftaleno- o melaminasulfonatos, con lo que puede explicarse el consumo aún muy alto de tales fluidificantes.

Un producto de policondensación que además de grupos de unión ácidos contiene también cadenas laterales no adsorbentes, se describe en el documento US 5.750.634, incorporándose en el producto las cadenas laterales

mediante una copolicondensación de ácidos melaminasulfónicos, formaldehído y poli(óxidos de alquileo) que contienen grupos amino. La desventaja de este procedimiento es sin embargo, por un lado, el alto precio de los poli(óxidos de alquileo) funcionalizados con amino, por otro lado, en este procedimiento no se consiguen altos grados de polimerización, lo que influye negativamente en la eficacia de los polímeros obtenidos en comparación con los policarboxilatos mencionados anteriormente. Un ejemplo adicional de un producto de policondensación de este tipo con cadenas laterales no adsorbentes, se describe en el documento EP 0 780 348 A1. En el mismo se somete fenol etoxilado con ácidos hidroxibenzoicos en presencia de formaldehído a una policondensación. Los tiempos de reacción allí descritos de 10 a 12 h son sin embargo poco adecuados para una realización técnica económicamente útil. Además, los ácidos hidroxibenzoicos son relativamente caros y, debido a su consistencia en forma de polvo, son esencialmente más difíciles de dosificar a escala industrial que, por ejemplo, los líquidos.

El documento JP 06 293542 describe un aditivo de hormigón a base de un copolímero de formaldehído en combinación con un polímero soluble en agua. El copolímero de formaldehído se obtiene a partir de un fenilglicol, formaldehído y un monómero copolimerizable con formaldehído, pudiendo ser este monómero, entre otros, un derivado de melamina. Grupos oxialquileo no están presentes en ninguno de los monómeros copolimerizables.

La presente invención se basaba en el objetivo de proporcionar un nuevo producto de policondensación que no presente las desventajas mencionadas anteriormente. Deberá presentar tanto cadenas laterales no adsorbentes como grupos de unión adsorbentes y de esta manera provocar una fluidificación de la dispersión comparable con los policarboxilatos de tipo peine y mantener este efecto durante un periodo de tiempo prolongado ("retención de asentamiento"). Además, durante la síntesis de nuevo producto de policondensación se evitará el uso de componentes caros, difíciles de dosificar a escala industrial, para así proporcionar un fluidificante fácil de sintetizar, económico, altamente eficaz ya a pequeñas dosificaciones.

Este objetivo se consiguió mediante la provisión de un producto de policondensación correspondiente a la reivindicación 1.

Se descubrió sorprendentemente que el producto de policondensación de acuerdo con la invención provoca una muy buena fluidificación de los aglutinantes hidráulicos, tales como por ejemplo cemento. Conduce, frente a los naftalenosulfonatos o melaminasulfonatos, a una fluidificación esencialmente mejor del material de construcción con, al mismo tiempo, menor dosificación, pudiendo mantenerse la fluidez a lo largo durante un punto temporal más largo.

Es decir, el producto de policondensación que corresponde a la presente invención se compone de tres componentes A, B) y C. El componente A) es un compuesto aromático o heteroaromático con 5 a 10 átomos de C, pudiendo estar sustituidos en los compuestos heteroaromáticos algunos de los átomos de C, preferentemente de 1 a 5, en particular de 1 a 3, y aún más preferentemente 1 o 2 de los átomos de C por heteroátomos. Heteroátomos adecuados son por ejemplo O, N, S y/o P. Este compuesto contiene en promedio uno o varios, preferentemente un resto, que presenta de 2 a 280 restos del grupo oxietileno $[-CH_2-CH_2-O-]$ y oxipropileno $[-CH(CH_3)-CH_2-O-]$ y/o $[-CH_2-CH(CH_3)-O-]$ por molécula, que están enlazados a través de un átomo de O o N con el compuesto aromático o heteroaromático. Un resto de este tipo puede ser un resto unitario, pero será convenientemente una mezcla de componentes cuyo número de grupos oxialquileo es diferente de dos o tres átomos de carbono (es decir oxietileno y/o oxipropileno), siendo en general igual la estructura química de la unidad en el extremo de los grupos oxialquileo y en algunos casos puede emplearse también una mezcla de compuestos aromáticos químicamente diferentes. El número promedio de grupos oxialquileo que se compone de dos o tres átomos de carbono por molécula, que están contenidos en los componentes, que dan como resultado una mezcla de este tipo, es de 2 a 280 y de manera especialmente preferente de 10 a 200. Se prefieren también compuestos con al menos 3, en particular al menos 4, preferentemente al menos 5 y de manera sumamente preferente al menos 20 grupos oxialquileo.

De acuerdo con una forma de realización preferida, se emplean como compuestos aromáticos o heteroaromáticos A) derivados de fenol, naftol, anilina o alcohol furfurílico. En el contexto de la presente invención es posible que el componente A) presente sustituyentes seleccionados del grupo OH, OR¹, NH₂, NHR¹, NR¹₂, alquilo C₁-C₁₀, SO₃H, COOH, PO₃H₂, OPO₃H₂, pudiendo tener los restos alquilo C₁-C₁₀ a su vez restos fenilo o 4-hidroxifenilo y R¹ significa un resto alquilo C₁-C₄. Ejemplos concretos del componente A) son los aductos de 1 mol de fenol, cresol, resorcinol, nonilfenol, metoxifenol, naftol, metilnaftol, butilnaftol, bisfenol A, anilina, metilanilina, hidroxianilina, metoxianilina, alcohol furfurílico y/o ácido salicílico con 1 a 300 moles de un resto oxietileno y/o oxipropileno. Bajo el punto de vista de una condensación fácil de llevar a cabo con formaldehído, el componente A) es preferentemente un aducto de un derivado de benceno, por ejemplo fenol, que puede presentar un grupo alquilo C₁-C₁₀, de manera especialmente preferente de fenol con un óxido de alquileo. El componente de partida aromático par A) puede contener en algunos casos ya uno o varios grupos oxialquileo con dos o tres átomos de carbono, alcanzando en un caso así la suma de los grupos de oxialquileo, tanto de la sustancia de partida como de los grupos oxialquileo agregados mediante una reacción de adición de 2 a 280 por molécula.

Las sustancias, con las que puede introducirse un grupo poli(oxialquileo) en el componente de partida aromático para A), son óxido de etileno y óxido de propileno. La adición puede tener lugar o bien en orden estadístico o bien en forma de una estructura de bloque. La unidad terminal del grupo poli(oxialquileo) del componente A) no está limitada a este respecto a un grupo hidroxilo; esta puede componerse más bien también por un alquil éter o un éster

de ácido carboxílico, siempre que este grupo no impida la condensación con formaldehído o componente de aldehído-ácido.

El componente B) es al menos un compuesto aromático seleccionado del grupo fenol éteres, naftoles, ésteres de naftol, anilinas, alcoholes furfurílicos y/o de un formador de aminoplasto seleccionado de amidas de ácido carboxílico, pudiendo presentar el compuesto aromático B) sustituyentes seleccionados del grupo OH, NH₂, OR², NHR², NR²R², alquilo C₁-C₄, PO₃H₂, OPO₃H₂, pudiendo tener los restos alquilo a su vez restos fenilo o 4-hidroxifenilo y R² significa un resto alquilo C₁C₄, que pueden presentar por su parte un sustituyente seleccionado del grupo OH, PO₃H₂, OPO₃H₂. Ejemplos de estos son fenoxietanol, fosfato de fenoxietanol (como mono-, di- o triésteres o como una mezcla aleatoria de los mismos), metoxifenol, anilina, metilanilina, monoamida de ácido succínico y alcohol furfurílico.

El tercer componente C) es formaldehído.

Formaldehído se emplea preferentemente en forma de soluciones acuosas, lo que simplifica considerablemente la dosificación o mezcla de los componentes en una síntesis llevada a cabo técnicamente; en cambio, es también posible el uso de las sustancias puras cristalinas, o en forma de polvo, o sus hidratos.

La relación molar de los componentes A), B) y C) puede variar en amplios intervalos, pero ha resultado especialmente ventajoso que la relación molar de componente C) : A) + B) se ajuste a 1 : 0,01 a 10, en particular 1 : 0,1 a 8 y la relación molar del componente A) : B) a 10 : 1 a 1 : 10.

El producto de condensación de acuerdo con la invención se produce porque se condensan los componentes A), B) y C) en solución acuosa en presencia de un catalizador de acción deshidratante a una temperatura de 20 a 140 °C y una presión de 1 a 10 bar.

Como catalizadores se usan a este respecto ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico u otros ácidos minerales fuertes. De manera especialmente preferente se emplea ácido sulfúrico, no estando limitado el uso al empleo de los ácidos mencionados.

De acuerdo con una forma de realización preferida, la producción del producto de policondensación de acuerdo con la invención tiene lugar en un procedimiento en dos etapas, en el que

a) el componente B) y una solución acuosa del componente de aldehído C) se condensan previamente a una temperatura de 20 a 95 °C durante un periodo de tiempo de 0,1 a 10 h y

b) entonces se añade el componente A) así como una solución acuosa del componente de aldehído C) y terminándose de condensar en presencia del catalizador a una temperatura de 20 a 140 °C durante un periodo de tiempo de 0,1 a 24 h.

El intervalo de temperatura preferido en la etapa a) asciende a de 40 a 90 °C y en la etapa b) de 60 a 130 °C. La relación de la cantidad total de componente de aldehído añadido con respecto a la suma de los monómeros A) y B) asciende a 1 : 0,01 - 10, preferentemente 1 : 0,1 - 8 y de manera especialmente preferente 1 : 0,2 - 5. El progreso de la policondensación está caracterizado por un claro aumento de la viscosidad. Cuando se ha alcanzado la viscosidad deseada, se interrumpe la policondensación mediante enfriamiento y adición de un compuesto básico. La neutralización del producto de policondensación y del catalizador tiene lugar con los compuestos o sales que reaccionan de forma alcalina habituales, en particular hidróxidos. Preferentemente, para la neutralización se usa hidróxido de sodio.

De acuerdo con una forma de realización preferida, la solución de reacción, después de finalizar la reacción de policondensación, se somete a un tratamiento térmico posterior a un valor de pH de 8,0 a 13,0 y a una temperatura de 60 a 120 °C. Mediante este tratamiento térmico posterior, que dura por regla general de 10 minutos a 3 horas, es posible reducir claramente el contenido en formaldehído en la solución de reacción. Además de la eliminación mencionada anteriormente el formaldehído libre por la denominada reacción de Canizzarro, naturalmente, se puede usar cualquier otro método conocido para reducir formaldehídos en exceso, por ejemplo, como se conoce de la química de las resinas de melamina y fenol-formaldehído. La adición de cantidades pequeñas de bisulfito de sodio como absorbente de formaldehído es un ejemplo de lo mismo.

En el contexto de la presente invención es también además posible separar el sulfato de sodio formado durante la neutralización con hidróxido de sodio después de finalizar la reacción de policondensación, pudiendo recurrirse a distintas posibilidades.

En este sentido ha resultado especialmente ventajoso ajustar la solución de reacción a un valor de pH de 1,0 a 4,0, en particular de 1,5 a 2,0, precipitando el producto de policondensación como sólido y depositándose en el fondo del recipiente de reacción. La solución de sal acuosa superior puede separarse entonces y el producto de policondensación mayormente libre de sal restante se recoge de nuevo en tanta agua que se ajusta la concentración de sólido deseada. Una alternativa a esto sería llevar a cabo la reacción de neutralización con solución de hidróxido de calcio, precipitando el sulfato de calcio formado en este caso en forma de yeso en la solución y pudiendo

separarse así por medio de filtración. En lugar de sulfato de calcio, la neutralización puede llevarse a cabo también con $\text{Ba}(\text{OH})_2$. En este caso, con el ácido sulfúrico libre se forma sulfato de bario escasamente soluble, que puede separarse por filtración a continuación, para obtener polímeros libres de sal. Además, existe también la posibilidad de separar el sulfato de sodio deseado mediante diálisis o ultrafiltración. Una posibilidad adicional, aunque también técnicamente difícil de realizar, consiste en introducir la solución acuosa, neutralizada con hidróxido de sodio, en un disolvente orgánico miscible con agua (metanol, acetona), separar por filtración el sulfato de sodio precipitado y concentrar la solución que contienen la policondensación, y a continuación recoger de nuevo en agua.

El producto de policondensación obtenido mediante condensación de los componentes descritos anteriormente puede emplearse en el estado como fluidificante, en el que se obtiene con la condensación, es decir en forma del ácido libre. Bajo los puntos de vista tales como el almacenamiento y uso del polímero, se prefiere sin embargo la sal que se obtiene mediante neutralización del producto de policondensación. Ejemplos de la sal neutralizada de los productos de policondensación son las sales de metal alcalino, por ejemplo sales de sodio o potasio, sales de metal alcalinotérreo, por ejemplo sales de potasio, así como sales de amonio o sales de aminas orgánicas.

Los productos de policondensación de acuerdo con la invención son adecuados de manera excelente como aditivo para suspensiones acuosas a base de aglutinantes inorgánicos, en particular cemento así como cal y yeso, empleándose en una cantidad del 0,01 al 10 % en peso, preferentemente del 0,05 al 5 % en peso con respecto al peso del aglutinante inorgánico. En comparación con los aditivos conocidos hasta el momento a base de productos de policondensación con formaldehído, los productos de policondensación de acuerdo con la invención confieren a las mezclas de material de construcción producidas una procesabilidad esencialmente mejor con, al mismo tiempo, una dosificación claramente menor.

Mediante la elección dirigida de los hidróxidos de metal alcalino o alcalinotérreo adecuados, pueden producirse, a través de procesos de neutralización, sales de los productos de policondensación de acuerdo con la invención, con los que pueden influirse en la duración de la procesabilidad de suspensiones acuosas de aglutinantes inorgánicos y en particular de hormigón. Si, por ejemplo, el producto de policondensación de acuerdo con la invención se neutraliza en forma de una resina fenólica que contiene fosfato en lugar de, tal como se ha descrito con hidróxido de sodio, con hidróxido de calcio, entonces cambia la evolución del desarrollo de asentamiento a lo largo del tiempo. Mientras que en el caso de la sal de sodio puede observarse una disminución de la procesabilidad a lo largo del tiempo, de este modo, en el caso de la sal de calcio del polímero idéntico, tiene lugar una inversión completa de este comportamiento: al comienzo aparece una pequeña reducción de agua (pequeño asentamiento), mientras que este asentamiento con aumenta con el paso del tiempo. Las sales de potasio y sales de bario se comportan a este respecto de manera análoga a la sal de sodio. Es decir, en el transcurso del tiempo, disminuye la procesabilidad de la masa que contiene aglutinantes, tal como por ejemplo hormigón o mortero; en el caso de las sales de calcio, aumenta considerablemente sin embargo el asentamiento con el tiempo.

Los siguientes Ejemplos explicarán en detalle esta invención.

Ejemplos

A. Producción de fosfato de fenoxietanol

Se esterifica azeotrópicamente 1 mol de fenoxietanol en presencia de 1,1 moles de H_3PO_3 en xileno en el separador de agua. Se separa por filtración el producto de reacción precipitado con el enfriamiento, se lava con petroléter y se seca formando un polvo blanco. La cantidad generada dado el caso del diéster de ácido fosfórico (hidrogenosulfato de 2-fenoxietanol, 0-50 %) durante esta reacción junto a fosfato de fenoxietanol (dihidrogenofosfato de fenoxietanol) no perturba la policondensación que tiene lugar a continuación, se incorpora en el policondensado. Según este método pueden producirse también todos los otros fosfatos mencionados en las reivindicaciones a partir de los hidroxicompuestos correspondientes. Además de la esterificación azeotrópica con ácido ortofosfórico, para la preparación de los ésteres de ácido fosfórico deseados pueden emplearse también todos los otros métodos conocidos para la síntesis de ésteres de ácido fosfórico.

B. Producción de los policondensados de acuerdo con la invención

Ejemplo B.1

Se disponen previamente con agitación 1 mol de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (1000 g/moles), 2 moles de fosfato de fenoxietanol (o una mezcla de dihidrogenofosfato de 2-fenoxietanol e hidrogenofosfato de 2-fenoxietanol), 16,3 moles de agua y 2 moles de H_2SO_4 . A la solución así generada se añaden gota a gota 3 moles de formaldehído en forma de una solución acuosa al 37 %. La reacción de policondensación se completa a 105 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 5 h. Tras finalizar la reacción se lleva la mezcla madre de reacción a un pH de 10,5 con solución acuosa de NaOH al 20 %. Después de 30 min más a 105 °C se enfría la mezcla madre hasta temperatura ambiente y se ajusta el contenido en sólidos a aproximadamente el 30 % en peso mediante adición de agua. Como peso molecular del producto de policondensación así obtenido se obtiene con ayuda de la cromatografía de permeación en gel un valor de 22.000 g/moles.

Ejemplo B.2

Se disponen previamente con agitación 1 mol de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (2000 g/moles), 2 moles de fosfato de fenoxietanol (o una mezcla de dihidrogenofosfato de 2-fenoxietanol e hidrogenofosfato de 2-fenoxietanol), 16,3 moles de agua y 2 moles de H_2SO_4 . A la solución así generada se añaden gota a gota 3 moles de formaldehído en forma de una solución acuosa al 37 %. La reacción de policondensación se completa a 105 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 5 h. Tras finalizar la reacción se lleva la mezcla madre de reacción a un pH de 10,5 con solución acuosa de NaOH al 20 %. Después de 30 min más a 105 °C se enfría la mezcla madre hasta temperatura ambiente y se ajusta el contenido en sólidos a aproximadamente el 30 % en peso mediante adición de agua. Como peso molecular del producto de policondensación así obtenido se obtiene con ayuda de la cromatografía de permeación en gel un valor de 20.000 g/moles.

Ejemplo B.3

Se disponen previamente con agitación 1 mol de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (1000 g/moles), 2 moles de fosfato de fenoxietanol (o una mezcla de dihidrogenofosfato de 2-fenoxietanol e hidrogenofosfato de 2-fenoxietanol), 0,5 moles de fenol, 8,1 moles de agua y 1 mol de H_2SO_4 . A la solución así generada se añaden gota a gota 3 moles de formaldehído en forma de una solución acuosa al 37 %. La reacción de policondensación se completa a 105 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 5 h. Tras finalizar la reacción se lleva la mezcla madre de reacción a un pH de 10,5 con solución acuosa de NaOH al 20 %. Después de 30 min más a 105 °C se enfría la mezcla madre hasta temperatura ambiente y se ajusta el contenido en sólidos a aproximadamente el 30 % en peso mediante adición de agua. Como peso molecular del producto de policondensación así obtenido se obtiene con ayuda de la cromatografía de permeación en gel un valor de 20.000 g/moles.

Ejemplo B.4

Se disponen previamente con agitación 1 mol de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (1000 g/moles), 2 moles de fosfato de fenoxietanol (o una mezcla de dihidrogenofosfato de 2-fenoxietanol e hidrogenofosfato de 2-fenoxietanol), 1 mol de fenoxietanol, 16,3 moles de agua y 2 moles de H_2SO_4 . A la solución así generada se añaden gota a gota 4 moles de formaldehído en forma de una solución acuosa al 37 %. La reacción de policondensación se completa a 105 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 5 h. Tras finalizar la reacción se lleva la mezcla madre de reacción a un pH de 10,5 con solución acuosa de NaOH al 20 %. Después de 30 min más a 105 °C se enfría la mezcla madre hasta temperatura ambiente y se ajusta el contenido en sólidos a aproximadamente el 30 % en peso mediante adición de agua. Como peso molecular del producto de policondensación así obtenido se obtiene con ayuda de la cromatografía de permeación en gel un valor de 21.000 g/moles.

Ejemplo B.5

Se disponen previamente con agitación 1 mol de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (2000 g/moles), 2 moles de fosfato de fenoxietanol (o una mezcla de dihidrogenofosfato de 2-fenoxietanol e hidrogenofosfato de 2-fenoxietanol), 1 mol de fenol, 16,3 moles de agua y 2 moles de H_2SO_4 .

A la solución así generada se añaden gota a gota 3 moles de formaldehído en forma de una solución acuosa al 37 %. La reacción de policondensación se completa a 105 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 5 h. Tras finalizar la reacción se lleva la mezcla madre de reacción a un pH de 10,5 con solución acuosa de NaOH al 20 %. Después de 30 min más a 105 °C se enfría la mezcla madre hasta temperatura ambiente y se ajusta el contenido en sólidos a aproximadamente el 30 % en peso mediante adición de agua. Como peso molecular del producto de policondensación así obtenido se obtiene con ayuda de la cromatografía de permeación en gel un valor de 29.000 g/moles.

Ejemplo B.6 (ejemplo comparativo)

Se disponen previamente 2 moles de fenol y 3,3 moles de ácido glioxílico y se agita a 80 °C durante 1 h. A continuación se añaden 1 mol de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (1000 g/moles), 24,3 moles de agua y 3 moles de H_2SO_4 . A la solución clara así generada se añaden gota a gota 1,7 moles de formaldehído y 1,7 moles de ácido glioxílico. Después de aumentar la temperatura hasta 110 °C se completa la policondensación a lo largo de un periodo de tiempo de 5 h. Tras finalizar la reacción se lleva la mezcla madre de reacción a un pH de 10,5 con solución acuosa de NaOH al 20 %. Después de 30 min más a 110 °C se enfría la mezcla madre hasta temperatura ambiente y se ajusta el contenido en sólidos a aproximadamente el 30 % en peso mediante adición de agua. Como peso molecular del producto de policondensación así obtenido se obtiene con ayuda de la cromatografía de permeación en gel un valor de 22.000 g/moles.

Ejemplo B.7 (Ejemplo comparativo)

Se disponen previamente 0,6 moles de fenol, 0,06 moles de formaldehído y 0,6 moles de ácido glioxílico y se agita a 80 °C durante 1 h. A continuación se añaden 0,3 moles de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (1000 g/moles), 8,2 moles de agua y 1 mol de H_2SO_4 . A la solución clara así generada se añaden gota a gota 0,5 moles de formaldehído y 0,5 moles de ácido glioxílico. Después de aumentar la temperatura hasta 110 °C se completa la policondensación a lo largo de un periodo de tiempo de 5 h. Tras finalizar la reacción se lleva la mezcla madre de reacción a un pH de 10,5 con solución acuosa de NaOH al 20 %. Después de 30 min más a 110 °C se enfría la mezcla madre hasta

temperatura ambiente y se ajusta el contenido en sólidos a aproximadamente el 30 % en peso mediante adición de agua. Como peso molecular del producto de policondensación así obtenido se obtiene con ayuda de la cromatografía de permeación en gel un valor de 31.000 g/moles.

Ejemplo B.8 (Ejemplo comparativo)

- 5 Se disponen previamente 1 mol de fenol y 1 mol de ácido glicólico y se agita a 80 °C durante 1 h. A continuación se añaden 0,5 moles de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (2000 g/moles), 13,9 moles de agua y 1,7 moles de H₂SO₄. A la solución clara así generada se añaden gota a gota 0,8 moles de formaldehído y 0,8 moles de ácido glicólico. Después de aumentar la temperatura hasta 110 °C se completa la policondensación a lo largo de un periodo de tiempo de 5 h. Tras finalizar la reacción se lleva la mezcla madre de reacción a un pH de 10,5 con solución acuosa de NaOH al 20 %. Después de 30 min más a 110 °C se enfría la mezcla madre hasta temperatura ambiente y se ajusta el contenido en sólidos a aproximadamente el 30 % en peso mediante adición de agua. Como peso molecular del producto de policondensación así obtenido se obtiene con ayuda de la cromatografía de permeación en gel un valor de 22.000 g/moles.

Ejemplo B.9 (Ejemplo comparativo)

- 15 Se disponen previamente 1,5 moles de fenol, 0,5 moles de ácido antranílico y 2 moles de ácido glicólico y se agita a 80 °C durante 1 h. A continuación se añaden 1 mol de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (1000 g/moles), 12,2 moles de agua y 1,5 moles de H₂SO₄. A la solución clara así generada se añaden gota a gota 1,7 moles de formaldehído y 1,7 moles de ácido glicólico. Después de aumentar la temperatura hasta 110 °C se completa la policondensación a lo largo de un periodo de tiempo de 5 h. Tras finalizar la reacción se lleva la mezcla madre de reacción a un pH de 10,5 con solución acuosa de NaOH al 20 %. Después de 30 min más a 110 °C se enfría la mezcla madre hasta temperatura ambiente y se ajusta el contenido en sólidos a aproximadamente el 30 % en peso mediante adición de agua. Como peso molecular del producto de policondensación así obtenido se obtiene con ayuda de la cromatografía de permeación en gel un valor de 20.000 g/moles.

Ejemplo B.10 (Ejemplo comparativo)

- 25 Se disponen previamente 1 mol de fenol, 1 mol de ácido fenolsulfónico y 2 moles de ácido glicólico y se agita a 80 °C durante 1 h. A continuación se añaden 1 mol de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (1000 g/moles), 12,2 moles de agua y 1,5 moles de H₂SO₄. A la solución clara así generada se añaden gota a gota 1,7 moles de formaldehído y 1,7 moles de ácido glicólico. Después de aumentar la temperatura hasta 110 °C se completa la policondensación a lo largo de un periodo de tiempo de 5 h. Tras finalizar la reacción se lleva la mezcla madre de reacción a un pH de 10,5 con solución acuosa de NaOH al 20 %. Después de 30 min más a 110 °C se enfría la mezcla madre hasta temperatura ambiente y se ajusta el contenido en sólidos a aproximadamente el 30 % en peso mediante adición de agua. Como peso molecular del producto de policondensación así obtenido se obtiene con ayuda de la cromatografía de permeación en gel un valor de 21.000 g/moles.

Ejemplo B.11 (Ejemplo comparativo)

- 35 Se disponen previamente con agitación 1 mol de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (1000 g/moles), 4 moles ácido fenoxiacético, 40,9 moles de agua y 5 moles de H₂SO₄. A la solución así generada se añaden gota a gota 6 moles de formaldehído en forma de una solución acuosa al 37 %. La reacción de policondensación se completa a 105 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 5 h. Tras finalizar la reacción se lleva la mezcla madre de reacción a un pH de 10,5 con solución acuosa de NaOH al 20 %. Después de 30 min más a 105 °C se enfría la mezcla madre hasta temperatura ambiente y se ajusta el contenido en sólidos a aproximadamente el 30 % en peso mediante adición de agua. Como peso molecular del producto de policondensación así obtenido se obtiene con ayuda de la cromatografía de permeación en gel un valor de 23.000 g/moles.

Ejemplo B.12 (Ejemplo comparativo)

- 45 Se disponen previamente con agitación 1 mol de poli(óxido de etileno)-monofenil éter (1000 g/moles), 5 moles ácido fenoxiacético, 49 moles de agua y 6 moles de H₂SO₄. A la solución así generada se añaden gota a gota 8 moles de formaldehído en forma de una solución acuosa al 37 %. La reacción de policondensación se completa a 105 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h. Tras finalizar la reacción se lleva la mezcla madre de reacción a un pH de 10,5 con solución acuosa de NaOH al 20 %. Después de 30 min más a 105 °C se enfría la mezcla madre hasta temperatura ambiente y se ajusta el contenido en sólidos a aproximadamente el 30 % en peso mediante adición de agua. Como peso molecular del producto de policondensación así obtenido se obtiene con ayuda de la cromatografía de permeación en gel un valor de 14.000 g/moles.

C. Pruebas de mortero para la determinación del comportamiento de reducción de agua y mantenimiento de la fluidez a lo largo de un periodo de tiempo de 90 min

- 55 La realización de la prueba tuvo lugar de acuerdo con la norma DIN EN 1015-3
Cemento: CEM I 42,5 R Karlstadt

Tabla 1: Resultados de los ensayos de extensión de mortero

Mezcladora Rilem; cemento: Karlstadt; S/Z = 2,2; arena estándar = 70 %; arena de cuarzo = 30%				Expansión del mortero				
Ejemplo	Fluidificante	p/z	Dos. [%]	0 min [cm]	30 min [cm]	60 min [cm]	90 min [cm]	Δ [cm]
C.1	B.1	0,45	0,2	23,7	21,5	20,6	20,4	2,8
C.2	B.2	0,47	0,2	24	22,8	22,4	22	2
C.3	B.3	0,44	0,2	23,5	21,4	21,2	20,5	3
C.4	B.4	0,45	0,2	23,3	21,6	20,8	20,6	2,7
C.5	B.5	0,44	0,2	24,3	23	22,6	21,6	2,7
C.6	*B.6	0,44	0,2	23,8	21,5	20,7	19,9	3,9
C.7	*B.7	0,47	0,2	24,6	22,9	22,6	21,6	3
C.8	*B.8	0,48	0,2	24,5	24,1	22	21,4	3,1
C.9	*B.9	0,46	0,2	24,2	22,1	21,3	21	3,2
C.10	*B.10	0,44	0,2	24,2	21,8	20,9	20,5	3,7
C.11	*B.11	0,48	0,2	24	23,1	22,4	21,7	2,3
C.12	*B.12	0,48	0,2	23,9	22,9	22,5	22,1	1,8
C.13	sin aditivo	0,48	-	20	-	-	-	-
C.14	Melment® L10	0,48	0,4	23,8	21,2	20	18	5,8
C.15	Lomar® D	0,48	0,4	24	21,6	21	19,2	4,8

*: ejemplo comparativo

Como sustancias de referencia sirvieron la resina de melamina-formaldehído sulfonada comercialmente disponible Melment L10®, así como la resina de naftaleno-formaldehído sulfonada comercialmente disponible Lomar® D.

- 5 En el mortero, los polímeros de acuerdo con la invención muestran un claro efecto de fluidificación. Este se consigue, en el caso de los polímeros de acuerdo con la invención ya con una dosificación claramente menor de lo que es el caso en las resinas de condensación de formaldehído comercialmente disponibles. Además, la procesabilidad de la mezcla de mortero, en el caso de los polímeros de acuerdo con la invención, en comparación con los productos comercialmente disponibles, se mantiene durante un periodo de tiempo en parte claramente más largo.
- 10

D. Pruebas de hormigón para la determinación de la capacidad de reducción de agua y mantenimiento de la fluidez durante un periodo de tiempo de 90 min

La realización de las pruebas tuvo lugar de acuerdo con las normas DIN EN 206-1, DIN EN 12350-2 y DIN EN 12350-5. Cemento: CEM I 52,5 R Bernburger, temperatura 20 °C. Los resultados están resumidos en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de las pruebas de hormigón; D-1 - D-8, D-10 - D-12: Dos. 0,24 % con respecto a sólido; D-9: Dos. 0,18 % con respecto a sólido; D-13, D-14: Dos. 0,40 % con respecto a sólido

Ejemplo	Fluidificante	p/z	Asentamiento en cm				Flujo de asentamiento en cm				Expansión en cm			
			0	10	40	60	0	10	40	60	0	10	40	60
D.1	B.1	0,45	20,5	18,5	9	-	33	28	20	-	57	52	41	-
D.2	B.2	0,47	21	18	7,5	-	35	29	21	-	58	53	43	-
D.3	B.3	0,44	20,5	17,5	8,5	-	34	27	20	-	57	50	39	-
D.4	B.4	0,45	20	16,5	6,5	-	34	27	20	-	56	48	40	-
D.5	B.5	0,44	21	18	9	-	36	29	22	-	58	51	44	-
D.6	*B.6	0,45	20	15,5	6,5	-	33	27	20	-	53	48	39	-
D.7	*B.7	0,47	21	17	8	-	35	28	22	-	54	47	40	-
D.8	*B.8	0,48	21	20	12	8	35	27	21	-	56	50	41	-
D.9	*B.9	0,46	21,5	19,5	8,5	-	36	29	21	-	56	51	45	-
D.10	*B.10	0,44	21	17,5	5	-	31	26	20	-	51	47	41	-
D.11	*B.11	0,48	19,5	19	14	10	33,5	31	27	21	59	55	49	46
D.12	*B.12	0,48	19	19	16	10	33	30	27	20	58	53	48	46
D.13	Melment®L10	0,48	22,5	17,5	6	-	39	28	20	-	58	51	40	-
D.14	Lomar® D	0,48	23	18	7	-	39	29	21	-	59	53	42	-

*. ejemplo comparativo

*: ejemplo comparativo

En esta serie de pruebas la relación de agua-cemento se seleccionó de modo que todas las muestras, después de finalizar el proceso de mezclado, se alcanzó un valor de asentamiento unitario de aproximadamente 20 cm. También en este caso, la resina de melamina-formaldehído sulfonada comercialmente disponible Melment L10®, así como la resina de naftaleno-formaldehído sulfonada comercialmente disponible Lomar® D sirvieron como sustancias de referencia.

5

Como en el caso del mortero, los productos de policondensación de acuerdo con la invención muestran también en el hormigón un claro efecto de fluidificación. Este se consigue, en el caso de los productos de policondensación de acuerdo con la invención ya con una dosificación claramente menor de lo que es caso en las resinas de condensación de formaldehído comercialmente disponibles. Además, la procesabilidad de la mezcla de hormigón, en el caso de los polímeros de acuerdo con la invención, en comparación con los productos comercialmente disponibles, se mantiene en parte a lo largo de un periodo de tiempo claramente más largo.

10

REIVINDICACIONES

1. Producto de policondensación que se compone de

- A) un compuesto aromático o heteroaromático con 5 a 10 átomos de C o heteroátomos, en donde este compuesto tiene en promedio de 2 a 280 grupos oxietileno y/u oxipropileno por molécula, que están enlazados a través de un átomo de O o N con el compuesto aromático o heteroaromático y
- B) al menos un compuesto aromático seleccionado del grupo de fenol éteres, naftoles, ésteres de naftol, anilinas, alcoholes furfurílicos y/o de un formador de aminoplasto seleccionado de amidas de ácido carboxílico y
- C) formaldehído,

en el que el componente A) puede presentar también sustituyentes adicionales seleccionados del grupo de OH, OR¹, NH₂, NHR¹, NR¹₂, alquilo C₁-C₁₀, PO₃H₂, OPO₃H₂, en donde los restos alquilo C₁-C₁₀ pueden tener a su vez restos fenilo o 4-hidroxifenilo y R¹ significa un resto C₁-C₄, y en donde el compuesto aromático B) puede presentar sustituyentes seleccionados del grupo de OH, NH₂, OR₂, NHR₂, NR₂R₂, alquilo C₁-C₄, PO₃H₂, OPO₃H₂, en donde los restos alquilo pueden tener a su vez restos fenilo o 4-hidroxifenilo y R₂ significa un resto alquilo C₁-C₄, que por su parte puede presentar un sustituyente, seleccionado del grupo de OH, PO₃H₂, OPO₃H₂.

2. Producto de policondensación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente A) se compone de un derivado de fenol, naftol, anilina o alcohol furfurílico.

3. Producto de policondensación según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el componente A) se deriva de un compuesto seleccionado del grupo de fenol, cresol, resorcinol, nonilfenol, metoxifenol, naftol, metilnaftol, butilnaftol, bisfenol A, anilina, metilanilina, hidroxianilina, metoxianilina, alcohol furfurílico y ácido salicílico.

4. Producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el componente B) representa un compuesto seleccionado del grupo de fenoxietanol, fosfato de fenoxietanol, metoxifenol, anilina, metilanilina, monoamida de ácido succínico, alcohol furfurílico.

5. Producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la relación molar de componente C) : A) + B) asciende a 1 : 0,01 a 10.

6. Producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado porque** la relación molar de componente C) : A) + B) asciende a 1 : 0,1 a 8.

7. Producto de policondensación según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la relación molar de los componentes A) : B) asciende a de 10 : 1 a 1 : 10.

8. Procedimiento para la preparación del producto de condensación según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** se condensan los componentes A), B) y C) en solución acuosa en presencia de un catalizador de acción deshidratante a una temperatura de 20 a 140 °C y una presión de 1 a 10 bares.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque**

- a) el componente B) y una solución acuosa del componente de aldehído C) se condensan previamente a una temperatura de 20 a 95 °C
- y
- b) entonces se añaden el componente A) así como una solución acuosa del componente de aldehído C) y se termina de condensar en presencia del catalizador a una temperatura de 20 a 140 °C.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** como catalizador de acción deshidratante se emplea ácido sulfúrico.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** la mezcla de reacción, después de finalizar la reacción de condensación se somete también a un tratamiento térmico posterior a un valor de pH de 8,0 a 13,0 y a una temperatura de 60 a 120 °C.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado porque** se separa el sulfato de sodio formado durante la neutralización.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado porque** la solución de reacción, para precipitar el producto de policondensación, se ajusta a un valor de pH de 1,0 a 4,0, se separa la solución salina acuosa y el producto de policondensación libre de sal se disuelve en una cantidad de agua tal que se ajusta el contenido en sólidos deseado.

14. Uso del producto de condensación según una de las reivindicaciones 1 a 7 como aditivo para suspensiones acuosas de aglutinantes inorgánicos.

15. Uso según la reivindicación 14, **caracterizado porque** el producto de condensación se emplea en una cantidad del 0,01 al 10 % en peso, con respecto al peso del aglutinante inorgánico.