

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 785**

51 Int. Cl.:

C04B 103/32 (2006.01)
C08G 65/48 (2006.01)
C08G 16/04 (2006.01)
C04B 24/24 (2006.01)
C04B 24/30 (2006.01)
C04B 24/32 (2006.01)
C08G 16/02 (2006.01)
C08G 65/331 (2006.01)
C04B 103/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2011** **PCT/CN2011/070632**
87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2012** **WO12100417**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2011** **E 11856765 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018** **EP 2668225**

54 Título: **Procedimiento de producción de un producto de policondensación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.12.2018

73 Titular/es:
**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Str. 32
83308 Trostberg , DE**

72 Inventor/es:

**CHEN, LIYI y
KLUEGGE, JAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 694 785 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de un producto de policondensación

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un producto de policondensación mediante la policondensación de monómeros que incluyen (A) un compuesto aromático o heteroaromático que contiene una cadena de poliéter, (B) opcionalmente un compuesto aromático o heteroaromático y (C) aldehído, en presencia de un catalizador de protonación.

Antecedentes de la invención

- 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, pasta de porcelana, talco, pigmentos, negro de carbón o humo o polvos poliméricos, frecuentemente se añaden mezclas en la forma de dispersantes para mejorar su procesabilidad, es decir, capacidad de amasamiento, fluidez, pulverización, pintabilidad o bombeabilidad. Estas mezclas son capaces de descomponer aglomerados y dispersar las partículas formadas como resultado de la adsorción sobre la superficie de las partículas. Esto conduce, particularmente en el caso de dispersiones altamente concentradas, a una mejora significativa en la procesabilidad.

- 15 Los dispersantes o plastificantes de cemento convencionales que se han usado principalmente hasta ahora son sales de condensados de ácido naftalensulfónico-formaldehído (véase el documento EP-A 214 412, en adelante denominados naftalensulfonatos), sales de condensados de ácido melaminasulfónico-formaldehído (véase el documento DE 16 71 017) y sales de ácidos policarboxílicos (véase la patente US N° 5.707.445 B1, el documento EP 1 110 981 A2 y el documento EP 1 142 847 A2).

- 20 Como un sustituto de los dispersantes convencionales, el documento US 2008/0108732A1 divulga un producto de policondensación que consiste en un componente (A) un compuesto aromático o heteroaromático que tiene de 5 a 10 átomos de carbono de los cuales algunos son reemplazados por heteroátomos en el caso de un compuesto heteroaromático, en el que el compuesto tiene al menos un grupo oxietileno u oxipropileno que une el compuesto aromático o heteroaromático a través de un átomo de O o N, un componente opcional (B) al menos un compuesto aromático seleccionado de entre fenoles, éteres de fenol, naftoles, éteres de naftol, anilinas, alcoholes furfurílicos y/o un formador de aminoplasto seleccionado de entre melamina (derivados), urea (derivados) y carboxamidas, y un componente (C) un compuesto aldehído seleccionado de entre el grupo que consiste en formaldehído, ácido glicoxílico y benzaldehído y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones particulares, el producto de policondensación contiene un resto fosfato.

- 30 El producto de policondensación se produce mediante policondensación de los componentes (A) y (C) y (B) opcional en solución acuosa en presencia de un catalizador de protonación. El catalizador usado en el mismo puede ser ácidos inorgánicos, tales como ácido sulfúrico.

- 35 El procedimiento según el documento US 2008/0108732A1 es desventajoso en ciertos aspectos. En este procedimiento, el componente aldehído (C) se usa preferentemente en forma de solución acuosa, tal como formalina. La solución acuosa introduce grandes cantidades de agua en el sistema de policondensación, lo que reduce la concentración de catalizador, por ejemplo, la concentración de ácido sulfúrico en el sistema, por un lado, y demanda más energía para mantener una temperatura de reacción adecuada, por ejemplo, 105-110°C, del sistema, por otro lado. Como consecuencia, generalmente se necesitaba un tiempo de polimerización largo, tal como 5 horas a 105-110°C, para obtener un polímero con un peso molecular práctico, por ejemplo, M_n en el intervalo de 18.000 a 35.000 g/mol, lo que significa que la eficiencia de la policondensación no es satisfactoria. A escala comercial, las grandes cantidades de agua introducidas con los componentes aldehído (C) y el largo tiempo de residencia de los materiales de reacción resultan en la necesidad de aparatos con gran volumen. El coste aumenta en consecuencia. Además, durante un tiempo de policondensación prolongado, son inevitables una pérdida de formaldehído en el caso de un reactor no presurizado debido a su bajo punto de ebullición (-21°C) y una descomposición parcial del producto a alta temperatura de reacción.

- 40 El documento GB 783.450 A divulga membranas de intercambio iónico de resina sintética, que comprenden productos de condensación insolubles de formaldehído y un éter de un compuesto hidroxilo aromático, pero no grupos hidroxilo fenólicos libres. Los grupos hidroxilo aromáticos están eterificados. Los materiales contienen grupos intercambiadores de iones. Debido a la ausencia de compuestos hidroxilo aromáticos y a la presencia de grupos hidroxilo eterificados, parece que se mejora la estabilidad mecánica de las resinas.

- 50 El documento WO 2009/150983 A1 y su documento equivalente EP 2 295 482 A1 describen un procedimiento de fabricación para resinas fenólicas novolac y arena revestida con resina. El objeto de la invención es proporcionar revestimientos de resina para moldes de arena, que se curan más rápido, ya que debe reducirse el tiempo de producción.

La denominada relación orto juega un papel importante para el tiempo de curado. La solución al problema es un procedimiento para producir novolacs de fenol haciendo reaccionar formaldehídos en presencia de un compuesto metálico como catalizador para la reacción descrita anteriormente, y un agente quelante. El agente quelante se añade para desactivar el compuesto metálico.

5 Un procedimiento de producción de un producto de policondensación fosforilado se divulga en el documento WO 2010/040611A1, en el que se usa al menos un ácido sulfónico como catalizador en lugar de ácido sulfúrico. Tal como se describe en dicho documento, el producto de policondensación fosforilado obtenido puede usarse como un aditivo para una suspensión acuosa de aglutinantes hidráulicos y/o hidráulicos latentes. Un producto de policondensación fosforilado se divulga también en el documento WO2010/040612A1, que puede usarse como promotor de flujo para aglutinantes hidráulicos.

En el procedimiento según el documento WO 2010/040611A1, no se genera sal insoluble de un catalizador, lo que hace que el procedimiento sea más económico en términos del procedimiento de elaboración. Sin embargo, es bien sabido que el coste del ácido sulfónico es mucho mayor que el del ácido sulfúrico.

15 Ambos procedimientos según los documentos US 2008/0108732A1 y WO 2010/040611A1 son desventajosos en el sentido de que el período de policondensación es relativamente largo. En general, se necesitaba un período de 5 horas para obtener un producto de policondensación con un peso molecular práctico, por ejemplo, M_n en el intervalo de 18.000 a 35.000 g/mol.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de producción de un producto de policondensación como dispersante para aglutinantes inorgánicos, con una eficiencia de policondensación mejorada.

20 Sumario de la invención

Se ha encontrado sorprendentemente que el período de policondensación puede reducirse sustancialmente mediante el uso de una combinación de una fuente de aldehído de liberación rápida, que es formalina y una fuente de aldehído de liberación lenta, que es paraformaldehído, para proporcionar el aldehído deseado en la preparación del producto de policondensación.

25 Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un producto de policondensación y se refiere particularmente a los siguientes aspectos.

30 1. Un procedimiento de producción de un producto de policondensación mediante la policondensación de monómeros que incluyen (A) un compuesto aromático o heteroaromático que contiene una cadena de poliéter, (B) opcionalmente un compuesto aromático o heteroaromático que es diferente del monómero (A) y (C) un aldehído, en presencia de un catalizador de protonación, en el que el aldehído es proporcionado por una fuente de aldehído de liberación rápida y una fuente de aldehído de liberación lenta, y la fuente de aldehído de liberación rápida es formalina y la fuente de aldehído de liberación lenta es paraformaldehído.

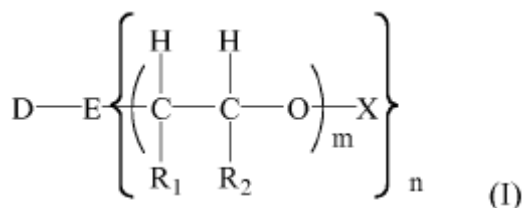
2. El procedimiento según el punto 1, en el que la relación molar de formalina y paraformaldehído está comprendida en el intervalo de 5:1 a 1:1.

35 3. El procedimiento según el punto 2 anterior, en el que la relación molar de formalina y paraformaldehído está comprendida en el intervalo de 2,5:1 a 2:1.

4. El procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 3 anteriores, en el que el catalizador son ácidos inorgánicos fuertes.

5. El procedimiento según el punto 4 anterior, en el que el catalizador es 95-98% de ácido sulfúrico concentrado.

40 6. El procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 5 anteriores, en el que el monómero (A) es un compuesto aromático o heteroaromático que contiene una cadena de polioialquileo, que se representa mediante la fórmula (I),



en la que

D es un grupo aromático o heteroaromático no sustituido o sustituido que tiene de 5 a 10 miembros de anillo;

R₁ es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₀ y heteroarilo de 5 a 10 miembros;

5 R₂ es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₀ y heteroarilo de 5 a 10 miembros;

X es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₀, heteroarilo de 5 a 10 miembros y alquilcarbonilo C₁-C₁₀;

E es -O-, -NH- o -N=;

10 n es 1, cuando E es -O- o -NH-; o n es 2, cuando E es -N=; y

m es un número entero de 1 a 300.

7. El procedimiento según el punto 6 anterior, en el que D en la fórmula (I) es fenilo o naftilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste en OH, -OR³, -NH₂, -NHR³, -NR₂³, alquilo C₁-C₁₀, -SO₃H, -COOH, -PO₃H₂, y -OPO₃H₂, en el que los alquilo C₁-C₁₀ están opcionalmente sustituidos con fenilo o 4-hidroxifenilo, R³ es un alquilo C₁-C₄.

8. El procedimiento según el punto 5 anterior, en el que D en la fórmula (I) se selecciona de entre fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo y 4-metoxinaftilo.

9. El procedimiento según el punto 8 anterior, en el que D en la fórmula (I) es fenilo.

20 10. El procedimiento según cualquiera de los puntos 6 a 9 anteriores, en el que R₁ en la fórmula (I) es H, metilo, etilo o fenilo.

11. El procedimiento según el punto 10 anterior, en el que R₁ en la fórmula (I) es H o metilo.

12. El procedimiento según el punto 11 anterior, en el que R₁ en la fórmula (I) es H.

25 13. El procedimiento según cualquiera de los puntos 6 a 12 anteriores, en el que R₂ en la fórmula (I) es H, metilo, etilo o fenilo.

14. El procedimiento según el punto 13 anterior, en el que R₂ en la fórmula (I) es H o metilo.

15. El procedimiento según el punto 14 anterior, en el que R₂ en la fórmula (I) es H.

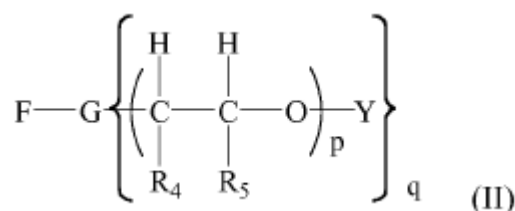
16. El procedimiento según cualquiera de los puntos 6 a 15 anteriores, en el que X en la fórmula (I) es H.

17. El procedimiento según cualquiera de los puntos 6 a 16 anteriores, en el que m es de 10 a 160.

30 18. El procedimiento según el punto 6 anterior, en el que el monómero (A) es un aducto de 1 mol de fenol, cresol, catecol, resorcinol, nonilfenol, metoxifenol, naftol, metilnaftol, butilnaftol, bisfenol A, anilina, metilanilina, hidroxianilina, metoxianilina y o ácido salicílico con de 1 a 300 moles de un óxido de alquileo.

19. El procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 18 anteriores, en el que el monómero (B) es un compuesto aromático o heteroaromático, que está representado por la fórmula (II),

35



40 F es un grupo aromático o heteroaromático no sustituido o sustituido que tiene de 5 a 10 miembros de anillo;

R₄ es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₀ y heteroarilo de 5 a 10

miembros;

R₅ es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₀ y heteroarilo de 5 a 10 miembros;

5 Y es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, -COOH, alquilo C₁-C₄-COOH, -SO₃H, alquilo C₁-C₄-SO₃H, -PO₃H₂ y alquilo C₁-C₄-PO₃H₂;

G es -O-, -NH- o -N=;

q es 1, cuando G es -O- o -NH-; o q es 2, cuando G es -N=; y

p es un número entero de 0 a 300.

10 20. El procedimiento según el punto 19 anterior, en el que F en la fórmula (II) es fenilo o naftilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste en OH, -OR³, -NH₂, -NHR³, -NR³₂, alquilo C₁-C₁₀, -SO₃H, -COOH, -PO₃H₂ y -OPO₃H₂, en los que los alquilo C₁-C₁₀ están opcionalmente sustituidos con fenilo o 4-hidroxifenilo, R³ es un alquilo C₁-C₄.

15 21. El procedimiento según el punto 19 anterior, en el que F en la fórmula (II) se selecciona de entre fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo y 4-metoxinaftilo.

22. El procedimiento según el punto 21 anterior, en el que F en la fórmula (II) es fenilo.

23. El procedimiento según cualquiera de los puntos 19 a 22 anteriores, en el que R₄ Es H, metilo, etilo o fenilo.

24. El procedimiento según el punto 23 anterior, en el que R₄ es H o metilo.

25. El procedimiento según el punto 24 anterior, en el que R₄ es H.

20 26. El procedimiento según cualquiera de los puntos 19 a 25 anteriores, en el que R₅ Es H, metilo, etilo o fenilo.

27. El procedimiento según el punto 26 anterior, en el que R₅ es H o metilo.

28. El procedimiento según el punto 27 anterior, en el que R₅ es H.

29. El procedimiento según cualquiera de los puntos 19 a 28 anteriores, en el que Y es H.

25 30. El procedimiento según el punto 19 anterior, donde el monómero (B) se selecciona de entre el grupo que consiste en fenol, ácido fenoxiacético, fenoxietanol, fosfatos de fenoxietanol, fenoxidiglicol, fenoxi(poli)etilenglicol fosfatos, fenoxidiglicol fosfato, metoxifenol, resorcinol, cresol, bisfenol A, nonilfenol, anilina, metilanilina, N-fenildietanolamina, N,N-di(carboxietil)anilina, N,N-di(carboximetil)anilina, difosfato de N-fenildietanolamina, ácido fenolsulfónico y ácido antranílico.

31. El procedimiento según el punto 19 anterior, en el que el monómero (B) es fosfato de 2-fenoxietanol.

30 32. El procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 31 anteriores, en el que la relación molar de monómeros (C): (A)+(B) está comprendida en el intervalo de 100:1 a 1:10.

33. El procedimiento según el punto 32 anterior, en el que la relación molar de monómeros (C): (A)+(B) está comprendida en el intervalo de 10:1 a 1:1.

35 34. El procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 33 anteriores, en el que la relación molar de monómeros (A): (B) está comprendida en el intervalo de 10:1 a 1:10 cuando se usa monómero (B).

35. El procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 34 anteriores, en el que la policondensación se lleva a cabo a una temperatura comprendida en el intervalo de 20 a 140°C.

36. El procedimiento según el punto 35 anterior, en el que la policondensación se lleva a cabo a una temperatura comprendida en el intervalo de 60 a 140°C.

40 37. El procedimiento según el punto 36 anterior, en el que la policondensación se lleva a cabo a una temperatura comprendida en el intervalo de 100 a 120°C.

38. El procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 37 anteriores, en el que la policondensación se lleva a cabo a una presión comprendida en el intervalo de 1 x 10⁵ Pa a 10 x 10⁵ Pa.

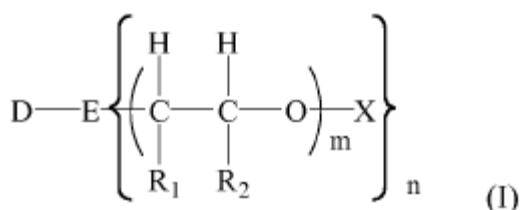
39. El procedimiento según el punto 38 anterior, en el que la policondensación se lleva a cabo a presión atmosférica.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un producto de policondensación mediante la policondensación de monómeros que incluyen (A) un compuesto aromático o heteroaromático que contiene una cadena de poliéter, (B) opcionalmente un compuesto aromático o heteroaromático que es diferente del monómero (A) y (C) un aldehído, en presencia de un catalizador de protonación, en el que el aldehído es proporcionado por una fuente de aldehído de liberación rápida y una fuente de aldehído de liberación lenta, y la fuente de aldehído de liberación rápida es formalina y la fuente de aldehído de liberación lenta es paraformaldehído.

El monómero (A) es un compuesto aromático o heteroaromático que contiene una cadena de poliéter.

En una realización particular, el monómero (A) es un compuesto aromático o heteroaromático que contiene una cadena de polioxialquileo, que está representada mediante la fórmula (I),



en la que

D es un grupo aromático o heteroaromático no sustituido o sustituido que tiene de 5 a 10 miembros de anillo;

R₁ es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, preferentemente alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₀ y heteroarilo de 5 a 10 miembros;

R₂ es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, preferentemente alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₀ y heteroarilo de 5 a 10 miembros;

X es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₀, heteroarilo de 5 a 10 miembros y alquilcarbonilo C₁-C₁₀, preferentemente alquilcarbonilo C₁-C₄;

E es -O-, -NH- o -N=;

n es 1, cuando E es -O- o -NH-; o n es 2, cuando E es -N=; y

m es un número entero de 1 a 300.

Se entenderá que cada m puede ser igual o diferente cuando n es 2, y lo mismo es aplicable a X, R₁ y R₂. Es decir, las dos cadenas pueden ser iguales o diferentes cuando n es 2.

Se entenderá también que cada R₁ puede ser igual o diferente cuando m es más de 1, y lo mismo es aplicable a R₂. Es decir, la cadena o las cadenas de polioxialquileo pueden ser una cadena homopolimérica constituida por un único tipo de unidad oxialquileo o una cadena copolimérica constituida por dos o más tipos de unidades oxialquileo en orden aleatorio o en forma de una estructura de bloque.

En el contexto de la presente invención, el término alquilo C₁-C₁₀ denota alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, n-hexilo, isohexilo, sec-hexilo, neohexilo, 3-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 1-metil-1-etilpropilo, n-heptilo y sus isómeros, n-octilo y sus isómeros, n-nonilo y sus isómeros, y n-decilo y sus isómeros.

En el contexto de la presente invención, la expresión alquilo C₁-C₄ denota alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y tert-butilo.

En el contexto de la presente invención, la expresión cicloalquilo C₃-C₈ denota cicloalquilo que contiene uno o dos anillos que pueden unirse entre sí de manera pendiente o pueden fusionarse y que tienen de 3 a 8 átomos de carbono en el anillo o los anillos, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, cualquiera de los cuales puede ser sustituido por uno o más, generalmente uno o dos, alquilo C₁-C₄.

En el contexto de la presente invención, la expresión arilo C₆-C₁₀ denota arilo que contiene uno o dos anillos que pueden unirse entre sí de manera pendiente o pueden fusionarse y que tienen de 6 a 10 átomos de carbono en el anillo o los anillos, por ejemplo, fenilo, o-tolilo, m-tolilo, p-tolilo, 1-naftilo, 2-naftilo e indenilo.

En el contexto de la presente invención, el término heteroarilo de 5 a 10 miembros denota un radical monocíclico o bicíclico de 5 a 10 átomos de anillo que tiene al menos un anillo aromático que contiene uno, dos o tres heteroátomos seleccionados de entre N, O, S o P, en el que los átomos restantes del anillo son C, entendiéndose que el punto de unión del heteroarilo estará en el anillo aromático, por ejemplo, furilo, tienilo, imidazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxadiazolilo, tiadiazolilo, pirazinilo, tienilo, benzotienilo, furilo, piranilo, piridilo, pirrolilo, pirazolilo, pirimidilo, quinolinilo, isoquinolinilo, benzofurilo, benzotienilo, benzotipiranilo, benzimidazolilo, benzoxazolilo, benzoxadiazolilo, benzotiazolilo, benzotiadiazolilo, benzopiranilo, indolilo, isoindolilo, triazolilo, triazinilo, quinoxalinilo, purinilo, quinazolinilo, quinolizininilo, naftiridilo.

En el contexto de la presente invención, la expresión "no sustituido o sustituido" significa no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₀, preferentemente alquilo C₁-C₄; halógeno, tal como flúor, cloro o bromo; hidroxilo; alcoxi C₁-C₁₀, preferentemente alcoxi C₁-C₄, tal como metoxi, etoxi, propoxi y butoxi; amino, alquilamino C₁-C₄, di-alquilamino C₁-C₄, -SO₃H, -COOH, -PO₃H₂, -OPO₃H₂, a menos que se indique en contra.

El número m en la fórmula (I) es preferentemente al menos 1, 5, 10, 12 o 20 y como máximo 300, 280, 200, 160 o 120. En una realización particular, m está comprendido en el intervalo de 1 a 300, preferentemente de 5 a 280, más preferentemente de 10 a 200, incluso más preferentemente de 10 a 160, y más preferentemente de 12 a 120.

El grupo D se selecciona, por ejemplo, de entre fenilo no sustituido o sustituido, naftilo, furilo, tienilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, isotiazolilo, tiazolilo, isoxazolilo, oxazolilo, triazolilo, tiadiazolilo, piridilo, pirazolilo, pirimidinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, quinoxalinilo, naftiridilo, benzotienilo, benzofurilo, indolilo y benzoxadiazolilo.

En una realización preferente, el grupo D es fenilo o naftilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste en OH, -OR³, -NH₂, -NHR³, -NR₂³, alquilo C₁-C₁₀, -SO₃H, -COOH, -PO₃H₂ y -OPO₃H₂, en los que los alquilo C₁-C₁₀ están opcionalmente sustituidos con fenilo o 4-hidroxifenilo, R³ es un alquilo C₁-C₄. Más preferentemente, D se selecciona de entre fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo y 4-metoxinaftilo. Más preferentemente, D es fenilo.

R₁ y R₂, de manera independiente entre sí, se seleccionan preferentemente de entre H, metilo, etilo y fenilo, en el que H o metilo, especialmente H, es más preferente.

X es preferentemente H.

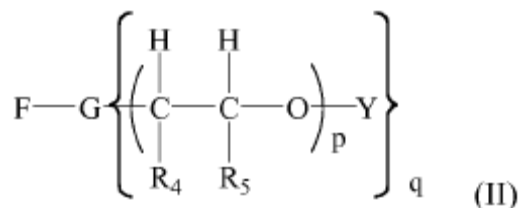
El monómero (A) es, por ejemplo, un aducto de 1 mol de fenol, cresol, catecol, resorcinol, nonilfenol, metoxifenol, naftol, metilnaftol, butilnaftol, bisfenol A, anilina, metilanilina, hidroxianilina, metoxianilina y/o ácido salicílico con de 1 a 300 mol, preferentemente de 5 a 280, más preferentemente de 10 a 200, incluso preferentemente de 10 a 160, y más preferentemente de 12 a 120 mol de un óxido de alquilenol, preferentemente óxido de etileno u óxido de propileno.

Desde el punto de vista de una condensación con aldehído que sea fácil de llevar a cabo, el monómero (A) es preferentemente un aducto de un derivado de benceno que está opcionalmente sustituido con un alquilo C₁-C₁₀ con un óxido de alquilenol, de manera particularmente preferente un aducto de fenol con un óxido de alquilenol. Más particularmente, el alquilenol es, por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno.

El monómero (A) más preferente es polioxitileno monofenil éter con de 10 a 160, preferentemente de 12 a 120 unidades oxietileno.

El monómero (B) es un compuesto aromático o heteroaromático que es diferente del monómero (A). El monómero (B) es opcional en el procedimiento de preparación de un producto de policondensación según la presente invención. Sin embargo, el monómero (B), si se usa, puede actuar como un anclaje en la estructura principal del producto policondensado obtenido, a través del cual puede mejorarse relativamente la afinidad de la cadena polimérica del producto de policondensado para la superficie de los granos inorgánicos.

En una realización particular, el monómero (B) es un compuesto aromático o heteroaromático, que está representado por la fórmula (II),



F es un grupo aromático o heteroaromático no sustituido o sustituido que tiene de 5 a 10 miembros de anillo;

R₄ es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, preferentemente alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₀ y heteroarilo de 5 a 10 miembros;

R₅ es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, preferentemente alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₀ y heteroarilo de 5 a 10 miembros;

Y es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, -COOH, alquilo C₁-C₄-COOH, -SO₃H, alquilo C₁-C₄-SO₃H, -PO₃H₂ y alquilo C₁-C₄-PO₃H₂;

G es -O-, -NH- o -N=;

q es 1, cuando G es -O- o -NH-; o q es 2, cuando G es -N=; y

p es un número entero de 0 a 300.

Se entenderá que cada p puede ser igual o diferente cuando q es 2, y lo mismo es aplicable a Y, R₄ y R₅. Es decir, las dos cadenas pueden ser iguales o diferentes cuando q es 2.

Se entenderá también que cada R₄ puede ser igual o diferente cuando p es más de 1, y lo mismo es aplicable a R₅. Es decir, la cadena o las cadenas de polioxialquilenos pueden ser una cadena homopolimérica que consiste en un solo tipo de unidad oxialquilenos o una cadena copolimérica que consiste en dos o más tipos de unidades oxialquilenos en orden aleatorio o en forma de una estructura de bloque.

Para las expresiones "alquilo C₁-C₁₀", "alquilo C₁-C₄", "cicloalquilo C₃-C₈", "arilo C₆-C₁₀", "heteroarilo de 5 a 10 miembros" y "no sustituido o sustituido", las definiciones proporcionadas para el monómero (A) son aplicables aquí.

El grupo F se selecciona, por ejemplo, de entre fenilo no sustituido o sustituido, naftilo, furilo, tienilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, isotiazolilo, tiazolilo, isoxazolilo, oxazolilo, triazolilo, tiadiazolilo, piridilo, pirazolilo, pirimidinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, quinoxalinilo, naftiridilo, benzotienilo, benzofurilo, indolilo y benzoxadiazolilo.

En una realización preferente, el grupo F es fenilo o naftilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste en OH, -OR³, -NH₂, -NHR³, -NR₂³, alquilo C₁-C₁₀, -SO₃H, -COOH, -PO₃H₂ y -OPO₃H₂, en los que los alquilo C₁-C₁₀ están opcionalmente sustituidos con fenilo o 4-hidroxifenilo, R³ es un alquilo C₁-C₄. Más preferentemente, F se selecciona de entre fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo y 4-metoxinaftilo, más preferentemente, F es fenilo.

R₄ y R₅, independientemente entre sí, se seleccionan preferentemente de entre H, metilo, etilo y fenilo, en los que H o metilo, especialmente H, es más preferente.

Y es preferentemente H.

En una realización preferente, el monómero (B) es un compuesto aromático o un compuesto heteroaromático seleccionado de entre el grupo que consiste en fenoles no sustituidos o sustituidos, éteres fenólicos no sustituidos o sustituidos, naftoles no sustituidos o sustituidos, éteres naftólicos no sustituidos o sustituidos y anilinas no sustituidas o sustituidas.

Los ejemplos específicos del monómero (B) son fenol, ácido fenoxiacético, fenoxietanol, fosfatos de fenoxietanol, fenoxidiglicol, fosfatos de fenoxi(poli)etilenglicol, fosfato de fenoxidiglicol, metoxifenol, resorcinol, cresol, bisfenol A, nonilfenol, anilina, metilanilina, N-fenildietanolamida, N,N-di(carboxietil)anilina, N,N-di(carboximetil)anilina, difosfato de N-fenildietanolamida, ácido fenolsulfónico y ácido antranílico. Preferentemente, el monómero (B) es fosfato de 2-fenoxietanol.

El monómero (C) es un aldehído, que es proporcionado por una fuente de aldehído de liberación rápida y una fuente de

aldehído de liberación lenta, en el que la fuente de aldehído de liberación rápida es formalina y la fuente de aldehído de liberación lenta es paraformaldehído.

Debe entenderse que las dos fuentes de aldehído proporcionan el aldehído deseado liberando el aldehído en el sistema de policondensación a diferentes velocidades.

- 5 Las dos fuentes de aldehído pueden introducirse en el sistema de policondensación de manera simultánea, por ejemplo, como una mezcla, o de manera sucesiva, especialmente en el orden de la fuente de aldehído de liberación lenta seguido de la fuente de aldehído de liberación rápida.

Desde el punto de vista de la industria, es preferente que al menos una de las fuentes de aldehído esté en forma líquida. Más preferentemente, las dos fuentes de aldehído se mezclan como una solución o suspensión antes de introducirlas en el sistema de policondensación.

10

La relación molar entre el aldehído de la fuente de aldehído de liberación rápida y el de la fuente de aldehído de liberación lenta está comprendida en el intervalo de 5:1 a 1:1, preferentemente de 2,5:1-2:1.

- 15 El monómero (A), el monómero (B) opcional y el monómero (C) pueden usarse en una relación molar variada dentro de un amplio intervalo. Por ejemplo, la relación molar de monómeros (C): (A)+(B) está comprendida en el intervalo de 100:1 a 1:10, preferentemente de 10:1 a 1:1, y la relación molar de monómeros (A):(B) está comprendida en el intervalo de 10:1 a 1:10 cuando se usa el monómero (B).

El procedimiento de polimerización específico y las condiciones correspondientes no están particularmente limitados. El procedimiento de polimerización puede llevarse a cabo según el procedimiento de producción de un producto de policondensación conocido en la técnica.

- 20 El procedimiento de policondensación de la presente invención puede llevarse a cabo policondensando los monómeros (A), (B) y (C) a una temperatura comprendida en el intervalo de 20 a 140°C, preferentemente de 60 a 140°C, más preferentemente de 80 a 130°C, más preferentemente de 100 a 120°C. La presión a la que se lleva a cabo la policondensación está comprendida, por ejemplo, en el intervalo de 1×10^5 Pa a 10×10^5 Pa, preferentemente de 1×10^5 Pa a 3×10^5 Pa, más preferentemente la presión atmosférica.

- 25 Puede usarse cualquier catalizador para policondensación conocido en la técnica en el procedimiento de la presente invención. El catalizador es, por ejemplo, ácidos de Bronsted. Preferentemente, el catalizador son ácidos inorgánicos fuertes, tales como ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o similares. Se da particular preferencia al ácido sulfúrico, por ejemplo, ácido sulfúrico concentrado, especialmente ácido sulfúrico concentrado al 95-98%. Pueden usarse también ácidos orgánicos en el procedimiento de la presente invención, tales como ácido sulfónico. Entre los ácidos de Bronsted útiles, el ácido sulfúrico concentrado es el más preferente debido al hecho de que tiene la capacidad de deshidratación o de absorción de agua, lo que puede ayudar a la eliminación de agua durante la policondensación.

30

En una realización específica de la presente invención, el ácido sulfúrico concentrado al 95-98% se usa como catalizador. La relación molar del ácido sulfúrico concentrado al 95-98% al monómero (A) está comprendida en el intervalo de 1:5 a 5:1, preferentemente de 1:3 a 1:1, más preferentemente de 1:2 a 1:1.

- 35 Por ejemplo, el procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo añadiendo los monómeros (A) y opcional (B) en cualquier orden, preferentemente en el orden del monómero (A) seguido del monómero (B) si se usa, a un reactor con agitación, y a continuación añadiendo las dos fuentes de aldehído proporcionando el monómero (C) a la mezcla de monómeros (A) y opcional (B), seguido de la adición gradual de catalizador. De manera alternativa, las dos fuentes de aldehído se añaden al reactor como una mezcla, por ejemplo, en forma de solución o suspensión. En este caso, el catalizador puede añadirse al reactor por separado o en una mezcla con las dos fuentes de aldehído.

40

Puede usarse cualquier reactor habitual en el procedimiento de la presente invención, por ejemplo, un reactor de vidrio o un reactor de cerámica para policondensación, un reactor de acero inoxidable o un reactor de acero al carbono para neutralización.

- 45 El progreso de la policondensación se caracteriza por un claro aumento de la viscosidad. Cuando se ha alcanzado la viscosidad deseada, la policondensación se detiene enfriando y neutralizando con un compuesto básico. La neutralización del sistema de policondensación se lleva a cabo utilizando los compuestos o sales alcalinas habituales, en particular los hidróxidos alcalinos. Se da preferencia al uso de hidróxido de sodio, por ejemplo, como solución acuosa. Preferentemente, la neutralización se lleva a cabo para ajustar la mezcla de reacción a un pH comprendido en el intervalo de 6 a 11.

- 50 También es posible, dentro del alcance de la presente invención, que la sal tal como sulfato de sodio formado en la neutralización sea separada después de la conclusión de la reacción de policondensación desde el fondo, para cuyo propósito puede recurrirse a varias posibilidades, por ejemplo, a las descritas en el documento US 2008/0108732A1.

Es concebible para una persona experta en la materia que el procedimiento de policondensación de la presente invención pueda llevarse a cabo también como un procedimiento continuo, especialmente a escala industrial.

La presente invención se refiere también al uso de los productos de policondensación obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención como dispersante para aglutinante inorgánico, especialmente en materiales de construcción tales como hormigón, mortero o lechada, para aumentar su procesabilidad.

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que exponen una realización particularmente ventajosa.

Ejemplos

1. Ejemplos de preparación

Ejemplo comparativo 1.1 (solo con formalina)

Se añadió 2-fenoxietanol (96%, 16,92 g) a un reactor equipado con una camisa ajustada a 70°C y un impulsor mecánico. Se añadió ácido polifosfórico (80% en P_2O_5 , 9,60 g) al reactor mientras se agitaba el 2-fenoxietanol. La mezcla se agitó a 80°C durante 30 minutos, seguido de suministro de polioxietileno monofenil éter (96%, $M_n = 5.000$ g/mol, 200 g). La mezcla se calentó a continuación a 100°C. Se añadieron ácido sulfúrico concentrado (96%, 6,10 g) y formalina (37%, 14,04 g) a la mezcla y a continuación la mezcla se calentó a 110-115°C y se agitó durante 2 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó enfriar a 60°C y se añadió una solución acuosa al 32% en peso de hidróxido de sodio para neutralizar la mezcla a pH 8,4. El policondensado obtenido tenía un peso molecular $M_n = 16.700$ g/mol con $M_w/M_n = 1,38$, determinado mediante cromatografía de permeación en gel.

Ejemplo comparativo 1.2 (solo con paraformaldehído)

Se añadió 2-fenoxietanol (96%, 16,92 g) a un reactor equipado con una camisa ajustada a 70°C y un impulsor mecánico. Se añadió ácido polifosfórico (80% en P_2O_5 , 9,60 g) al reactor mientras se agitaba el 2-fenoxietanol. La mezcla se agitó a 80°C durante 30 minutos, seguido de suministro de polioxietileno monofenil éter (96%, $M_n = 5.000$ g/mol, 200 g). La mezcla se calentó a continuación a 100°C. Se añadieron ácido metanosulfónico (70%, 8,40 g) y paraformaldehído (94%, 5,75 g) a la mezcla y, a continuación, la mezcla se calentó a 110-115°C y se agitó durante 4 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó enfriar a 60°C y se añadió una solución acuosa al 32% en peso de hidróxido de sodio para neutralizar la mezcla a pH 9,1. El policondensado obtenido tenía un peso molecular $M_n = 20.800$ g/mol con $M_w/M_n = 1,67$, determinado mediante cromatografía de permeación en gel.

Ejemplo 1.1

Se añadió 2-fenoxietanol (96%, 16,92 g) a un reactor equipado con una camisa ajustada a 70°C y un impulsor mecánico. Se añadió ácido polifosfórico (80% en P_2O_5 , 9,60 g) al reactor mientras se agitaba el 2-fenoxietanol. La mezcla se agitó a 80°C durante 30 minutos, seguido de suministro de polioxietileno monofenil éter (96%, $M_n = 5.000$ g/mol, 200 g). La mezcla se calentó a continuación a 100°C. Se añadieron a la mezcla ácido sulfúrico concentrado (96%, 6,10 g), formalina (37%, 9,36 g) y paraformaldehído (94%, 1,92 g) y, a continuación, la mezcla se calentó a 110-115°C y se agitó durante 2 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó enfriar a 60°C y se añadió una solución acuosa al 32% en peso de hidróxido de sodio para neutralizar la mezcla a pH 9,1. El policondensado obtenido tenía un peso molecular $M_n = 21.800$ g/mol con $M_w/M_n = 1,80$, determinado mediante cromatografía de permeación en gel.

Ejemplo 1.2

Se añadió 2-fenoxietanol (96%, 16,92 g) a un reactor equipado con una camisa ajustada a 70°C y un impulsor mecánico. Se añadió ácido polifosfórico (80% en P_2O_5 , 9,60 g) al reactor mientras se agitaba el 2-fenoxietanol. La mezcla se agitó a 80°C durante 30 minutos, seguido de suministro de polioxietileno monofenil éter (96%, $M_n = 5.000$ g/mol, 200 g). La mezcla se calentó a continuación a 100°C. Se añadieron a la mezcla ácido sulfúrico concentrado (96%, 4,57 g), formalina (37%, 9,36 g) y paraformaldehído (94%, 1,92 g) y, a continuación, la mezcla se calentó a 110-115°C y se agitó durante 2,5 horas. Posteriormente, la mezcla se dejó enfriar a 60°C y se añadió una solución acuosa al 32% en peso de hidróxido de sodio para neutralizar la mezcla a pH 10,6. El policondensado obtenido tenía un peso molecular $M_n = 20.300$ g/mol con $M_w/M_n = 1,67$, determinado mediante cromatografía de permeación en gel.

Ejemplo 1.3

Se añadió 2-fenoxietanol (96%, 16,92 g) a un reactor equipado con una camisa ajustada a 70°C y un impulsor mecánico. Se añadió ácido polifosfórico (80% en P_2O_5 , 9,60 g) al reactor mientras se agitaba el 2-fenoxietanol. La mezcla se agitó a 80°C durante 30 minutos, seguido de suministro de polioxietileno monofenil éter (96%, $M_n = 5.000$ g/mol, 200 g). La mezcla se calentó a continuación a 100°C. Se añadieron a la mezcla ácido sulfúrico concentrado (96%, 6,10 g), formalina (37%, 11,70 g) y paraformaldehído (94%, 1,92 g) y, a continuación, la mezcla se calentó a 110-115°C y se agitó durante 2

horas. A continuación, la mezcla se dejó enfriar a 60°C y se añadió una solución acuosa al 32% en peso de hidróxido de sodio para neutralizar la mezcla a pH 9,7. El policondensado obtenido tenía un peso molecular $M_n = 19.700$ g/mol con $M_w/M_n = 1,65$, determinado mediante cromatografía de permeación en gel.

Ejemplo 1.4

- 5 Se añadió 2-fenoxietanol (96%, 16,92 g) a un reactor equipado con una camisa ajustada a 70°C y un impulsor mecánico. Se añadió ácido polifosfórico (80% en P_2O_5 , 9,60 g) al reactor mientras se agitaba el 2-fenoxietanol. La mezcla se agitó a 80°C durante 30 minutos, seguido de suministro de polioxietileno monofenil éter (96%, $M_n = 5.000$ g/mol, 200 g). La mezcla se calentó a continuación a 100°C. Se añadieron a la mezcla ácido sulfúrico concentrado (96%, 9,15 g), formalina (37%, 11,70 g) y paraformaldehído (94%, 0,96 g) y, a continuación, la mezcla se calentó a 110-115°C y se agitó durante 1.5 horas. A continuación, la mezcla se dejó enfriar a 60°C y se añadió una solución acuosa al 32% en peso de hidróxido de sodio para neutralizar la mezcla a pH 8,9. El policondensado obtenido tenía un peso molecular $M_n = 22.600$ g/mol con $M_w/M_n = 1,78$, determinado mediante cromatografía de permeación en gel.

- 15 En el Ejemplo comparativo 1.1 que usa formalina sola, un producto de policondensación con un peso molecular más bajo se obtuvo durante 2 horas, en comparación con el producto de policondensación obtenido mediante el procedimiento de la presente invención. En el Ejemplo comparativo 1.2 que usa paraformaldehído solo, el período de policondensación fue mucho más largo, casi dos veces más largo que el del procedimiento de la presente invención, aunque se consiguieron pesos moleculares similares de los productos de policondensación. A partir de los Ejemplos, es evidente que, mediante el procedimiento de la presente invención, el período de policondensación se reduce a 1,5-2,5 horas para obtener un producto de policondensación con un peso molecular M_n práctico comprendido en el intervalo de 18.000 a 35.000 g/mol.

- 20 Con el período de policondensación significativamente reducido, se consigue un rendimiento de producto muy comparable o incluso mejor en un ensayo de hormigón, tal como se muestra en la Tabla 1-2 a continuación, mediante el procedimiento de la presente invención.

- 25 2. Ensayo de hormigón para los rendimientos de los productos de policondensación obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención (Ej. 1.1-1.4) y los productos de policondensación obtenidos en los Ejemplos Comparativos 1.1 y 1.2 (Ej. Com. 1.1 y 1.2).

- 30 El ensayo de asentamiento y el ensayo de flujo de asentamiento son dos procedimientos importantes para evaluar la consistencia y la trabajabilidad de una mezcla de hormigón fresco. En un ensayo de asentamiento, la capacidad de retención de asentamiento de un dispersante, tal como el producto de policondensación de la presente invención, en una mezcla de hormigón fresco se caracteriza por el cambio de su altura de asentamiento con una escala de tiempo creciente. En un ensayo de flujo de asentamiento, la fluidez de una mezcla de hormigón fresco se caracteriza por el diámetro de un flujo de forma redonda de la muestra de hormigón con una escala de tiempo creciente. Generalmente, cuando aumenta el tiempo después del mezclado del hormigón, una muestra de hormigón se vuelve cada vez más rígida debido a la hidratación del cemento; por lo tanto, su altura de asentamiento y su diámetro del flujo de asentamiento se hacen más pequeños. Los dispersantes usados en el hormigón pueden prevenir que dichos valores disminuyan rápidamente.

- 35 2.1 Ensayo según ASTM C143

Cemento: Cemento Onoda (52.5), Jiang Nan-Onoda Cement Co., Ltd,

Temperatura: 25°C,

Agua a cemento (w/c): 0,37:1, en peso

Dosificación: 0,14% en peso, correspondiente a la relación del dispersante como sólido a la cantidad de cemento.

- 40 Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Ensayo de asentamiento, cm					
Tiempo (min)	Ej. Com.1.1	Ej. Com.1.2	Ej.1.1	Ej.1.2	Ej.1.3
3	23,0	24,5	25,5	25,5	25,0
(Cont.)					
30	20,5	22,0	24,0	24,0	22,5

60	16,0	21,0	21,0	23,0	20,5
Ensayo de flujo de asentamiento, cm					
Tiempo (min)	Ej. Com.1.1	Ej. Com.1.2	Ej.1.1	Ej.1.2	Ej.1.3
3	44,5	57,5	61,0	64,0	63,5
30	34,0	42,0	52,5	49,0	41,5
60	27,0	32,5	35,5	39,5	33,0

Según los datos en la Tabla 1, los productos de policondensación de los Ej. 1.1-1.3 muestran un rendimiento muy comparable o incluso mejor en el ensayo de asentamiento y el ensayo de flujo de asentamiento, en comparación con los Ej. Com. 1.1-1.2.

- 5 2.2 Ensayo según JIS A 1101 (un ensayo de asentamiento, que está ligeramente modificado con relación a ISO 4109) y JIS A 1150 (un ensayo de flujo de asentamiento, que está ligeramente modificado con relación a ISO 1920-2).

Cemento: Taiheiyo OPC (52.5), Taiheiyo Cement Corporation,

Temperatura: 20°C.

Los resultados se resumen en la Tabla 2.

10

Tabla 2

	Ensayo de asentamiento, cm (a/c: 0,45:1, en peso; dosis*: 0,100% en peso)			Ensayo de flujo de asentamiento, cm (a/c: 0,30:1, en peso; dosis*: 0,205% en peso)		
Tiempo (min)	Ej. Com.1.2	Ej.1.1	Ej.1.4	Ej. Com.1.2	Ej.1.1	Ej.1.4
0	20,5	20,5	20,5	51,5	52,5	52,0
5	17,0	17,0	17,5	59,0	59,5	60,0
15	11,0	10,5	11,5	45,0	44,5	45,3
30	6,5	7,0	6,5	31,0	30,5	33,0
*: según se ha definido en el ensayo 2.1 anterior						

Según los datos en la Tabla 2, es evidente que a una mayor relación agua/cemento (a/c) (0,45), los productos de policondensación del Ej. 1.1 y del Ej. 1.4 mostraron un comportamiento de retención de asentamiento muy similar al del Ej. Com. 1.2. A una menor relación a/c (0,30), los productos de policondensación del Ej. 1.1 y del Ej. 1.4 mostraron una fluidez de asentamiento ligeramente mejor que el Ej. Com. 1.2.

15

Con el procedimiento de la presente invención, el producto de policondensación se obtiene en un período de reacción sustancialmente reducido, lo que significa que se mejora sustancialmente la eficiencia de la policondensación. El producto tiene un rendimiento comparable o incluso mejor en comparación con el polímero preparado usando formalina sola o usando paraformaldehído. Además, en comparación con el procedimiento que usa ácido sulfónico y paraformaldehído, el coste del procedimiento de la presente invención se reducirá significativamente.

20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un producto de policondensación mediante policondensación de monómeros que incluyen (A) un compuesto aromático o heteroaromático que contiene una cadena poliéter, (B) opcionalmente un compuesto aromático o heteroaromático que es diferente del monómero (A) y (C) un aldehído, en presencia de un catalizador de protonación, en el que el aldehído es proporcionado por una fuente de aldehído de liberación rápida y una fuente de aldehído de liberación lenta, y la fuente de aldehído de liberación rápida es formalina y la fuente de aldehído de liberación lenta es paraformaldehído.

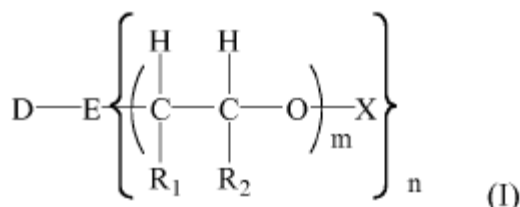
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación molar de formalina y paraformaldehído está comprendida en el intervalo de 5:1 a 1:1.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la relación molar de formalina y paraformaldehído está comprendida en el intervalo de 2,5:1 a 2:1.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador es ácidos inorgánicos fuertes.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el catalizador es ácido sulfúrico concentrado al 95-98%.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el monómero (A) es un compuesto aromático o heteroaromático que contiene una cadena de polioxialquileo, que está representada por la fórmula (I),



en la que

D es un grupo aromático o heteroaromático no sustituido o sustituido que tiene de 5 a 10 miembros de anillo, preferentemente fenilo o naftilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste en OH, -OR³, -NH₂, -NHR³, -NR₂³, alquilo C₁-C₁₀, -SO₃H, -COOH, -PO₃H₂ y -OPO₃H₂, en las que los alquilo C₁-C₁₀ están opcionalmente sustituidos con fenilo o 4-hidroxifenilo, R³ es un alquilo C₁-C₄;

R₁ es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₀ y heteroarilo de 5 a 10 miembros, preferentemente H, metilo, etilo o fenilo, más preferentemente H o metilo, más preferentemente H;

R₂ es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₀ y heteroarilo de 5 a 10 miembros, preferentemente H, metilo, etilo o fenilo, más preferentemente H o metilo, más preferentemente H;

X es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₀, heteroarilo de 5 a 10 miembros y alquilcarbonilo C₁-C₁₀, preferentemente H;

E es -O-, -NH- o -N=;

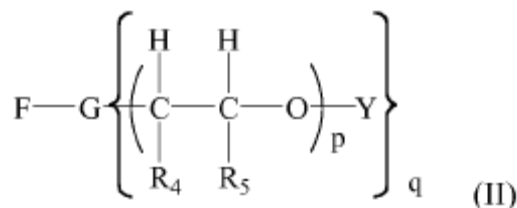
n es 1, cuando E es -O- o -NH-; o n es 2, cuando E es -N=; y

m es un número entero de 1 a 300, preferentemente de 10 a 160.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que D en la fórmula (I) se selecciona de entre fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo y 4-metoxinaftilo, preferentemente fenilo.

8. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el monómero (A) es un aducto de 1 mol de fenol, cresol, catecol, resorcinol, nonilfenol, metoxifenol, naftol, metilnaftol, butilnaftol, bisfenol A, anilina, metilanilina, hidroxianilina, metoxianilina y/o ácido salicílico con de 1 a 300 mol de un óxido de alquileo.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el monómero (B) es un compuesto aromático o heteroaromático, representado por la fórmula (II).



5

F es un grupo aromático o heteroaromático no sustituido o sustituido que tiene de 5 a 10 miembros de anillo, preferentemente fenilo o naftilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste en OH, -OR³, -NH₂, -NHR³, -NR₂³, alquilo C₁-C₁₀, -SO₃H, -COOH, -PO₃H₂ y -OPO₃H₂, en las que los alquilo C₁-C₁₀ están opcionalmente sustituidos con fenilo o 4-hidroxifenilo, R³ es un alquilo C₁-C₄;

10

R₄ es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₀ y heteroarilo de 5 a 10 miembros, preferentemente H, metilo, etilo o fenilo, más preferentemente H o metilo, más preferentemente H;

R₅ es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₀ y heteroarilo de 5 a 10 miembros, preferentemente H, metilo, etilo o fenilo, más preferentemente H o metilo, más preferentemente H;

15

Y es un grupo seleccionado de entre H, alquilo C₁-C₁₀, -COOH, alquilo C₁-C₄-COOH, -SO₃H, alquilo C₁-C₄-SO₃H, -PO₃H₂ y alquilo C₁-C₄-PO₃H₂, preferentemente H;

G es -O-, -NH- o -N=;

q es 1, cuando G es -O- o -NH-; o q es 2, cuando G es -N=; y

p es un número entero de 0 a 300.

20

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que F en la fórmula (II) se selecciona de entre fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo y 4-metoxinaftilo, preferentemente fenilo.

25

11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el monómero (B) se selecciona de entre el grupo que consiste en fenol, ácido fenoxiacético, fenoxietanol, fosfatos de fenoxietanol, fenoxidiglicol, fosfatos de fenoxi(poli)etilenglicol, fosfato de fenoxidiglicol, metoxifenol, resorcinol, cresol, bisfenol A, nonilfenol, anilina, metilanilina, N-fenildietanolamina, N,N-di(carboxietil)anilina, N,N-di(carboximetil)anilina, difosfato de N-fenildietanolamina, ácido fenolsulfónico y ácido antranílico, preferentemente fosfato de 2-fenoxietanol.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación molar de monómeros (C): (A)+(B) está en el intervalo de 100:1 a 1:10.

30

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la relación molar de monómeros (C): (A)+(B) está en el intervalo de 10:1 a 1:1.

14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación molar de monómeros (A): (B) está en el intervalo de 10:1 a 1:10 cuando se usa monómero (B).

35

15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la policondensación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 140°C, preferentemente de 60 a 140°C, más preferentemente de 100 a 120°C, y a una presión en el intervalo de 1×10⁵ Pa a 10×10⁵ Pa, preferentemente a presión atmosférica.