

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 953 328**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C07C 43/15 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 216/12 (2006.01)

C07C 41/58 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C08F 216/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2020** **E 20214389 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023** **EP 4015481**

54 Título: **Procedimiento de reducción de regioisómeros donde el doble enlace se desplaza desde alcoholes alcoxilados etilénicamente insaturados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.11.2023

73 Titular/es:

SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH

72 Inventor/es:

WEIDMANN, JÜRIG;
ZIMMERMANN, JÖRG y
GLAUS, JOACHIM

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 953 328 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 reducción de regioisómeros donde el doble enlace se desplaza desde alcoholes alcoxilados etilénicamente insaturados

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para reducir el contenido de regioisómeros donde el doble enlace se desplaza en alcoholes alcoxilados etilénicamente insaturados.

Antecedentes de la invención

- 10 Los dispersantes se usan en la industria de la construcción como plastificantes o agentes reductores de agua para aglutinantes minerales y/o composiciones de aglutinantes minerales, tales como hormigón, mortero, cementos, yeso y cal. Los polímeros orgánicos se usan generalmente como dispersantes. Tales polímeros orgánicos se agregan al agua de mezcla o se agregan como sólidos al aglutinante o composición de aglutinante. De esta manera, tanto la consistencia de la composición de aglutinante durante el procesamiento como las propiedades en el estado curado se pueden cambiar de manera ventajosa. La elección y dosificación de un dispersante apropiado depende en particular de la composición específica, la técnica de procesamiento y el uso previsto del aglutinante o la composición del aglutinante.

En la práctica, los plastificantes de alto rendimiento en forma de éteres de policarboxilato (PCE) se usan a menudo como dispersantes para aglutinantes minerales o composiciones de aglutinantes minerales, por ejemplo, para mejorar el comportamiento de flujo de las composiciones de aglutinantes minerales.

- 20 El PCE basado en ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y productos de alcoxilación de alcoholes etilénicamente insaturados, en particular alcohol alílico alcoxilado, alcohol metalílico y/o alcohol isoprenílico, son particularmente útiles en muchos aspectos. Tales PCE se describen, por ejemplo, en el documento EP1437330 (NipponShokubai).

- 25 Los documentos EP 2152771 (Nippon Shokubai) y EP 2465836 (Nippon Shokubai) enseñan que cuando un mayor contenido de regioisómeros donde el doble enlace está desplazado está comprendido en productos de alcoxilación de alcohol metalílico o alcohol isoprenílico, esto reduce el efecto de plastificación de los copolímeros preparados a partir de ácido acrílico y el alcohol alcoxilado respectivo en mezclas cementosas. En otras palabras, es deseable para un buen efecto de plastificación de los éteres de policarboxilato en mezclas cementosas controlar y/o reducir el contenido de regioisómeros donde el doble enlace está desplazado en los monómeros constituyentes. Los documentos EP 30 2152771 y EP 2465836 enseñan que una temperatura de reacción más baja en la reacción de alcoxilación de alcohol metalílico o alcohol isoprenílico conducirá a una cantidad reducida presente de los respectivos regioisómeros donde el doble enlace está desplazado. Sin embargo, no siempre es deseable una temperatura de reacción más baja, especialmente cuando se necesita una reacción rápida. Adicionalmente, puede ser deseable reducir aún más el contenido de regioisómeros en los que el doble enlace se desplaza en los productos de alcoxilación de alcoholes etilénicamente insaturados después de que finaliza la reacción de alcoxilación.

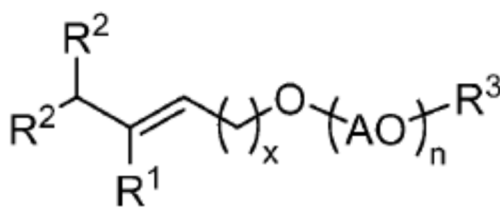
- 35 De este modo, existe la necesidad de procedimientos y métodos para controlar y reducir el contenido de regioisómeros en los que el doble enlace se desplaza en los productos de alcoxilación de alcoholes etilénicamente insaturados. Tales procedimientos y métodos son especialmente necesarios cuando los respectivos productos de alcoxilación se van a usar como monómeros para producir éteres de policarboxilato.

Sumario de la invención

- 40 Es un objeto de la presente invención proporcionar alcoholes alcoxilados etilénicamente insaturados, especialmente alcohol metalílico alcoxilado o alcohol isoprenílico alcoxilado, con un bajo contenido de regioisómeros donde el doble enlace está desplazado.

Sorprendentemente, este objeto podría lograrse mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

- 45 De este modo, el núcleo de la presente invención es un procedimiento para la reducción del contenido de un compuesto I de fórmula general (II)



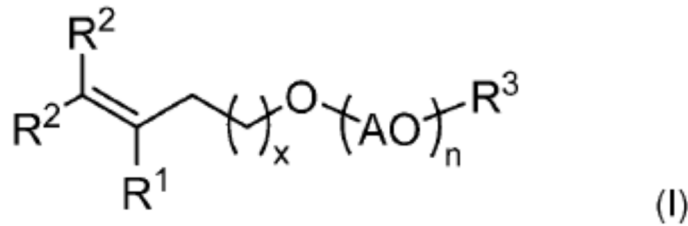
(II)

donde R¹ es hidrógeno o metilo, cada R², independientemente entre sí, es hidrógeno o metilo, R³ es hidrógeno o un hidrocarburo alifático o cicloalifático o aromático con 1 - 8 átomos de carbono, AO es un grupo oxialquileo C2 - C12,

x = 0 o 1, y

n = 2 - 350,

- 5 a partir de una mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I)



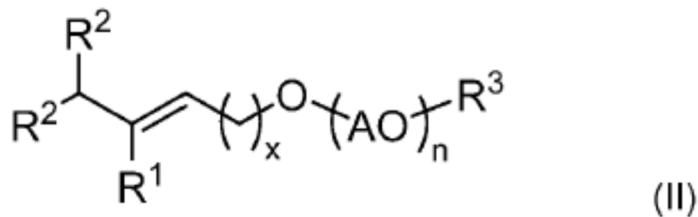
- 10 donde R¹, R², R³, AO, x, y y n son como se describen en la fórmula general (II) anterior, **caracterizado porque** dicho procedimiento comprende un tratamiento de dicha mezcla que comprende o consiste en un compuesto I y un alcohol alcoxilado A con un ácido.

- 15 Los alcoholes alcoxilados A de fórmula general (I) con un bajo contenido de un compuesto I de fórmula general (II) (que corresponde a un regioisómero donde el doble enlace está desplazado) se pueden usar como monómeros para la producción de éteres de policarboxilato (PCE), que no forma parte de la presente invención. Sorprendentemente, se encontró que el PCE producido a partir de dichos monómeros muestra un flujo de asentamiento inicial significativamente mayor en comparación con el PCE producido a partir de alcoholes alcoxilados A de fórmula general (I) con un contenido mayor de un compuesto I de fórmula general (II). En otras palabras, un contenido reducido de un compuesto I de fórmula general (II) en una mezcla de monómeros usada para la producción de PCE conduce a un flujo de asentamiento inicial más alto de una composición cementosa que comprende tal PCE.

- 20 Las realizaciones preferidas de la presente invención son objeto de las reivindicaciones dependientes. Aspectos adicionales de la presente invención son objeto de las reivindicaciones independientes.

Formas de llevar a cabo la invención

En un primer aspecto la presente invención se relaciona con un procedimiento para la reducción del contenido de un compuesto I de fórmula general (II)

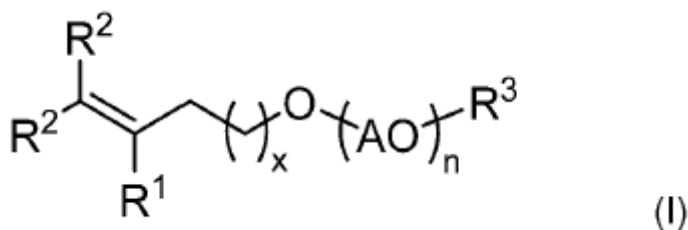


- 25 donde R¹ es hidrógeno o metilo, cada R², independientemente entre sí, es hidrógeno o metilo, R³ es hidrógeno o un hidrocarburo alifático o cicloalifático o aromático con 1 - 8 átomos de carbono, AO es un grupo oxialquileo C2 - C12,

x = 0 o 1, y

n = 2 - 350,

- 30 a partir de una mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I)



donde R¹, R², R³, AO, x, y y n son como se describen en la fórmula general (II) anterior, **caracterizado porque** dicho procedimiento comprende un tratamiento de dicha mezcla que comprende o consiste en un compuesto I y un alcohol alcoxilado A con un ácido.

5 El término "reducción del contenido de un compuesto I" dentro del presente contexto significa que el contenido de dicho compuesto I en la mezcla respectiva se reduce después de llevar a cabo el procedimiento de la presente invención en comparación con el contenido de tal compuesto I antes de llevar a cabo el procedimiento de la presente invención. Según las realizaciones preferidas, el contenido de un compuesto I de fórmula general (II) como se describe anteriormente en una mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) como se describe anteriormente se reduce a no más del 10 % en peso, preferiblemente no más del 5 % en peso, más preferiblemente no más del 1 % en peso, aún más preferiblemente no más del 0.5 % en peso, especialmente no más del 0.1 % en peso, en cada caso relativo al peso seco total del alcohol alcoxilado A de fórmula general (I).

15 El contenido del compuesto I de fórmula general (II) en una mezcla que comprende un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) puede medirse por HPLC. Cualquier método de HPLC apropiado conocido para el experto en la técnica puede usarse dentro del presente contexto. Un protocolo de HPLC preferido es el siguiente: fase estacionaria: columna MGII 100 Å, 5 µm, 10 mm (I. D.) X 250 mm fabricada por Shiseido Fine Chemicals; fase móvil: mezcla de acetonitrilo y agua (45:55 en volumen); preparación de la muestra: solución al 10 % de la muestra en el eluyente; modo: inyectar 100 µL de muestra, medir a un caudal de 1.0 mL/min, a una temperatura de columna de 40 °C; detector: detector IR Waters 2414; software de análisis: Empower 2 de Waters.

Otro método para medir el contenido del compuesto I de fórmula general (II) en una mezcla que comprende un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) es ¹H-RMN.

25 En el presente contexto, el compuesto I de fórmula general (II) así como el alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) pretenden abarcar ambos, los respectivos isómeros cis y trans. Eso significa que el compuesto I, así como el alcohol alcoxilado A, comprende un doble enlace que está ya sea en la configuración cis o la configuración trans o una mezcla de configuración cis y trans.

30 Según las realizaciones preferidas, en las fórmulas (I) y (II) anteriores, R¹ es metilo, R² son hidrógeno, R³ es hidrógeno, AO es un grupo oxietileno o un grupo oxipropileno, x = 0 o 1, y n = 2 - 350. De este modo, se prefiere que el alcohol alcoxilado A sea un alcohol metálico etoxilado o un alcohol isoprenílico etoxilado o un alcohol metálico propoxilado o un alcohol isoprenílico propoxilado. El compuesto I es de este modo preferiblemente un alcohol isometalílico etoxilado o un alcohol prenilico etoxilado o un alcohol isometalílico propoxilado o un alcohol prenilico propoxilado.

35 Es posible llevar a cabo un procedimiento de la presente invención en sustancia. Es decir, es posible que un procedimiento de la presente invención sea un procedimiento para la reducción del contenido de un compuesto I de fórmula general (II) como se describe anteriormente a partir de una mezcla que consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) como se ha descrito anteriormente donde dicha mezcla se trata con un ácido. Cuando una mezcla que consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) es un sólido a temperatura ambiente, tal sólido preferiblemente se calienta por encima de su punto de fusión o reblandecimiento para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención. Sin embargo, generalmente se prefiere que un procedimiento de la presente invención se lleve a cabo en una solución o dispersión de la mezcla de un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) en un medio líquido, preferiblemente agua. Esto permite una reacción especialmente eficiente.

40 Según las realizaciones preferidas, el procedimiento de la presente invención se caracteriza de este modo, porque la mezcla que comprende un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) es una solución o una dispersión de un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) en un líquido, preferiblemente agua.

Según las realizaciones, el ácido que se va a usar en un procedimiento de la presente invención tiene un valor de pKa de no más de 4.5, preferiblemente no más de 2, más preferiblemente no más de 0.

El ácido puede ser un ácido mineral, un ácido orgánico o una mezcla de los mismos. Se prefiere que el ácido sea un ácido no oxidante.

Especialmente, el ácido se puede seleccionar del grupo que consiste en ácidos hidrohálicos, preferiblemente ácido clorhídrico o ácido bromhídrico, ácido perclórico, ácido clórico, ácido yódico, ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, preferiblemente ácido metanosulfónico o ácido para-tolueno sulfónico, ácido nitroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido cloroacético, ácido trifluoroacético, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido láctico, ácido ascórbico, ácido benzoico, ácido pícrico, ácido maleico, ácido acrílico, silicatos, preferiblemente zeolitas H. Se prefiere especialmente que el ácido se elija del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido cítrico y ácido ascórbico.

Según las realizaciones, el ácido se puede usar en forma líquida. Una forma líquida puede ser el ácido puro en forma líquida o una solución o dispersión del ácido en un líquido, especialmente en agua. Los ácidos preferidos en forma líquida son ácido clorhídrico en agua, ácido fosfórico en agua, ácido maleico en agua, ácido oxálico, ácido fórmico y ácido acrílico. Según otras realizaciones, el ácido también puede estar en forma de un sólido. El uso de un ácido sólido puede ser ventajoso ya que su eliminación de una mezcla que comprende un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) es simple. Un ácido sólido puede ser un ácido puro que es sólido en las condiciones de reacción de un procedimiento de la presente invención. Un ácido sólido también puede ser un ácido unido a un soporte sólido o un ácido adsorbido sobre un soporte sólido. Los materiales de soporte sólido apropiados incluyen poliestireno, polietilenglicol, poliacrilato, celulosa, sílice, vidrio y silicatos laminares. Los ácidos preferidos en forma sólida son ácidos para-tolueno sulfónico sobre soporte sólido, ácido cítrico, ácido maleico y zeolitas H.

Cuando el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en solución o dispersión de la mezcla de un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) en agua, se prefiere que el pH durante el tratamiento con ácido sea igual o inferior a 3.5, preferiblemente 3.0, más preferiblemente 2.5, especialmente 2.0.

El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo por cualquier medio conocido para el experto en la técnica. Generalmente se prefiere agregar el ácido a la mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I). La adición del ácido puede realizarse por cualquier medio convencional. Es posible, por ejemplo, agregar el ácido para el tratamiento a la mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) en un tanque de almacenamiento, en un envase, o en un recipiente de reacción. El procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo con o sin agitación. Se prefiere que el procedimiento de la presente invención se lleve a cabo con agitación. La agitación se refiere a la agitación de la mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A antes de la adición del ácido, durante la adición del ácido y/o durante un período de reacción definido después de la adición del ácido. La duración del tratamiento con ácido no está particularmente limitada. Según las realizaciones, el tratamiento de la mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A con un ácido se lleva a cabo con una duración entre 5 min y 24 horas, preferiblemente 10 min y 12 horas, especialmente 30 min y 6 horas. Es posible realizar el tratamiento de la mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A con un ácido en un amplio intervalo de temperatura y especialmente a temperatura elevada. Sin embargo, es preferible llevar a cabo el tratamiento de la mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A con un ácido a una temperatura entre 15 - 100 °C y a una presión de 1013 mbar. Según las realizaciones, un procedimiento de la presente invención se caracteriza de este modo porque el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura de entre 15 - 100 °C y una presión de aprox. 1013 mbar. También es posible realizar el tratamiento ácido a presión reducida.

Un procedimiento de la presente invención puede consistir en un tratamiento de la mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A con un ácido. Sin embargo, también es posible que un procedimiento de la presente invención comprenda etapas adicionales. Tales etapas adicionales pueden, en particular, seleccionarse de uno o más de los siguientes:

- (i) alcoxilación de un alcohol para obtener un alcohol alcoxilado de fórmula general (I),
- (ii) fusión de una mezcla que consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de la fórmula general (I),
- (iii) preparación de una solución o dispersión de una mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de la fórmula general (I) en un líquido, especialmente en agua,
- (iv) neutralización del ácido.

Según las realizaciones preferidas, un procedimiento de la presente invención se caracteriza de este modo porque comprende o consiste en las siguientes etapas:

- (i) opcionalmente alcoxilación de un alcohol para obtener un alcohol alcoxilado de fórmula general (I),
- (ii) opcionalmente fusión de una mezcla que consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de la fórmula general (I),

(iii) opcionalmente preparación de una solución o dispersión de una mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de la fórmula general (I) en un líquido, especialmente en agua,

5 (iv) tratamiento de la mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A con un ácido,

(v) opcionalmente neutralización del ácido.

Un procedimiento particularmente preferido de la presente invención que consiste en las siguientes etapas:

(i) alcoxilación de un alcohol para obtener un alcohol alcoxilado de fórmula general (I),

10 (ii) preparación de una solución o dispersión de una mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) en un líquido, especialmente en agua,

(iii) tratamiento de la mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A con un ácido, y

(iv) opcionalmente neutralización del ácido.

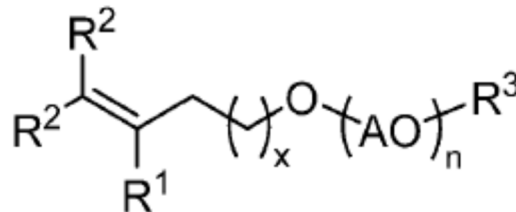
15 Todas las características descritas anteriormente como preferidas en el tratamiento de la mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A con un ácido también deben entenderse como características preferidas de un procedimiento que comprende o consiste en las etapas (i) - (v) como se ha descrito anteriormente.

20 Un aspecto que no forma parte de la presente invención es una mezcla de monómeros, especialmente una mezcla de monómeros para la producción de éter de policarboxilato (PCE), obtenible mediante un procedimiento como el descrito anteriormente.

Especialmente, en una mezcla de monómeros, el contenido de un compuesto I de fórmula general (II) no es más del 10 % en peso, preferiblemente no más del 5 % en peso, más preferiblemente no más del 1 % en peso, aún más preferiblemente no más del 0.5 % en peso, especialmente no más del 0.1 % en peso, en cada caso con respecto al peso seco total del alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) en dicha mezcla de monómeros.

25 La mezcla de monómeros puede contener otros monómeros además de un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) como se ha descrito anteriormente. Tales monómeros adicionales son especialmente ácidos carboxílicos que comprenden un enlace etilénicamente insaturado. Tales ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se seleccionan preferiblemente a partir de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y mezclas de los mismos. Opcionalmente, la mezcla de monómeros puede contener monómeros adicionales
30 seleccionados del grupo que consiste en ésteres de alquilo y ésteres de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, amidas de ácido acrílico o ácido metacrílico, estireno y sus derivados, alcoholes vinílicos, vinilpirrolidona y mezclas de los mismos. Por lo tanto, una mezcla de monómeros comprende o consiste en monómeros seleccionados del grupo que consiste en un compuesto I de fórmula general (II), un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I), al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente ácido acrílico, ácido metacrílico y/o ácido maleico, y opcionalmente otros monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de alquilo y ésteres de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, amidas de ácido acrílico o ácido metacrílico, estireno y sus derivados, alcoholes vinílicos y/o vinilpirrolidona.

Según las realizaciones, la mezcla de monómeros comprende o consiste de este modo esencialmente en un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I)

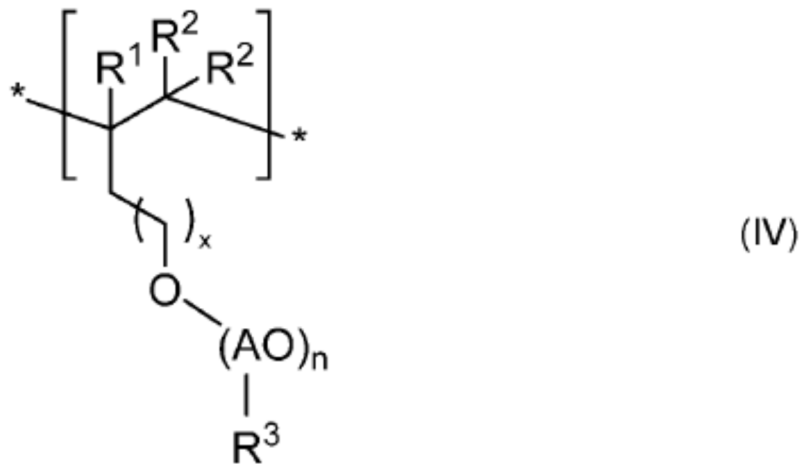


40 donde R¹ es hidrógeno o metilo, cada R², independientemente entre sí, es hidrógeno o metilo, R³ es hidrógeno o un hidrocarburo alifático o cicloalifático o aromático con 1 - 8 átomos de carbono, AO es un grupo oxialquileo C2 - C12,

x = 0 o 1, y

n = 2 - 350,

45 y en la que el contenido de un compuesto I de fórmula general (II)



5 donde cada R^v independientemente uno del otro es hidrógeno o COOM, donde M es hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, cada R^1 y R^u independientemente uno del otro es hidrógeno o metilo, cada R^2 , independientemente uno del otro, es hidrógeno o metilo, R^3 es hidrógeno o un hidrocarburo alifático o cicloalifático o aromático con 1 - 8 átomos de carbono, AO es un grupo oxialquileo C2 - C12,

$$x = 0 \text{ o } 1, y$$

$$n = 2 - 350,$$

y donde la relación molar de unidades repetidas M1 a unidades repetidas M-2 en el copolímero está entre 90 : 10 - 10 : 90.

10 Las unidades repetitivas M-1 y/o M-2 pueden disponerse a lo largo de la estructura del copolímero de manera aleatoria, estadística, o en bloques, o en una mezcla de forma aleatoria y en bloques, por ejemplo, en forma de gradiente.

Un aspecto que no forma parte de la presente invención se refiere al uso de un copolímero como el descrito anteriormente como dispersante para aglutinantes minerales y/o composiciones de aglutinantes minerales.

15 En el contexto de la presente invención, una "composición de aglutinante mineral" es una composición que comprende al menos un aglutinante mineral. El término "aglutinante mineral" se refiere en particular a un aglutinante que reacciona en presencia de agua en una reacción de hidratación para formar hidratos sólidos o fases hidratadas. Puede ser un aglutinante hidráulico (por ejemplo, cemento o cal mineral) o un aglutinante no hidráulico (por ejemplo, cal blanca).

Los ejemplos de aglutinantes minerales son cementos tales como cemento Portland, cementos combinados, cementos de aluminato de calcio, cementos de sulfoaluminato de calcio, así como yeso y/o cal.

20 En particular, el aglutinante mineral o composición de aglutinante comprende un aglutinante hidráulico, especialmente cemento. El cemento se elige preferiblemente entre al menos un cemento del grupo formado por CEM I, II, III, IV o V (según la norma EN 197-1), cemento de aluminato de calcio (según la norma EN 14647:2006-01) y cemento de sulfoaluminato de calcio (CSA). Por supuesto, los cementos producidos según los estándares alternativos relevantes, por ejemplo, los estándares ASTM o chinos relevantes, también son apropiados.

25 También puede ser ventajoso si el aglutinante mineral o la composición de aglutinante mineral comprende otros aglutinantes además de o en lugar de un aglutinante hidráulico. Estos son en particular aglutinantes hidráulicos latentes y/o aglutinantes puzolánicos. Se puede agregar sulfato de calcio a una composición de aglutinante mineral de la presente invención en pequeñas cantidades para compensar la pérdida de sulfato durante la hidratación. Pequeñas cantidades significan 0.1 - 5 % en peso, preferiblemente 0.1 - 1.5 % en peso de sulfato de calcio, basado en el peso total del aglomerante mineral.

30 Se pretende que el yeso abarque sulfato de calcio dihidratado, sulfato de α y β calcio hemihidratado y/o anhidrita.

La cal es cualquier material tal como se describe en la norma EN 459-1:2015.

35 Además del aglutinante mineral, una composición de aglutinante mineral por lo general también comprende sustancias inertes tales como agregados, especialmente grava y/o arena, y/o cargas tales como piedra caliza o harina de cuarzo. El agua también puede estar presente.

Un aspecto que no forma parte de la presente invención se refiere a un aglutinante mineral o a una composición de aglutinante mineral que comprende un copolímero como se ha descrito anteriormente. Especialmente, el aglutinante mineral o la composición de aglutinante mineral es como se describe anteriormente.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos y proporcionarán al experto en la técnica información adicional para llevar a cabo la presente invención. No pretenden limitar la presente invención de ninguna manera.

Ejemplos

Mediciones de HPLC

- 5 Las medidas de HPLC se realizaron usando una columna MGII 100 Å, 5 µm, 10 mm (I.D.) X 250 mm fabricada por Shiseido Fine Chemicals. El eluyente fue una mezcla de acetonitrilo y agua (45:55 en volumen). La muestra que se va analizar era una solución al 10 % en el eluyente. Se inyectaron 100 µL de muestra y la medición se realizó a un caudal de 1.0 mL/min a una temperatura de columna de 40 °C. El detector usado fue un detector IR Waters 2414. El software de análisis fue Empower 2 de Waters Sampling. Generalmente, el compuesto I de fórmula general (II) tiene un mayor tiempo de retención en comparación con el alcohol alcoxilado A de la fórmula general (I).

El contenido del compuesto I de fórmula general (II) se puede calcular a partir de la proporción de área superficial en el cromatograma usando la siguiente ecuación:

$$c_I = [SA_I / (SA_I + SA_A)] * 100$$

- 15 donde c_I = contenido del compuesto I de fórmula general (II), SA_I = área superficial del compuesto I de fórmula general (II), SA_A = área superficial del alcohol alcoxilado A de fórmula general (I).

Preparación de las soluciones HPEG 1 - 5

- 20 Se prepararon soluciones acuosas de polietilenoóxido iniciado con metalilo (HPEG con masa molecular $M_w = 2400$ g/mol) disolviendo 220 g de HPEG en 220 g de agua. A estas soluciones se les agregó HCl acuoso (1 M) para ajustar el pH a los valores que se indican en la siguiente tabla 1. Las soluciones respectivas se agitaron durante 12 h a 23 °C para producir las soluciones HPEG 1 - 5 y luego se realizaron las mediciones de HPLC como se ha descrito anteriormente para determinar el contenido de isómeros. En el cromatograma de HPLC, el isómero isometalilo de HPEG fue visible a aproximadamente 26.2 minutos de tiempo de retención y el isómero principal de HPEG fue visible a aproximadamente 20.5 minutos. El contenido de isómeros de las soluciones de HPEG 1 - 5 se indica en la siguiente tabla 1.

- 25 Las soluciones de HPEG 1 y 5 tratadas se usaron posteriormente para preparar los polímeros P1 y P5. Se usó una solución acuosa de HPEG (50 % contenido de sólidos, $M_w = 2400$ g/mol) sin tratamiento ácido (referencia, no según la invención, pH = 7) para preparar el polímero de referencia P_{ref} .

Preparación de polímeros P1, P5 y P_{ref}

- 30 Se cargó un reactor de vidrio con termómetro, agitador, embudo de goteo y condensador de reflujo con 460 g de la respectiva solución acuosa de HPEG 1, 5 o la referencia preparada como se describe anteriormente. El pH de la solución respectiva se ajustó con NaOH 1 M o HCl 1 M a 4.5. A esto, se le agregó en paralelo durante un período de 60 minutos, una mezcla de 3 g de peróxido de hidrógeno (35 %) y 7 g de agua, una mezcla de 34 g de ácido acrílico y 55 g de agua, y una mezcla de 2 g de hidroximetansulfonato de sodio y 11 g de agua. Posteriormente, la temperatura se elevó a 65 °C y se mantuvo durante 60 minutos para completar la reacción de polimerización. De este modo, se obtuvieron los polímeros P1, P5 y P_{ref} en solución acuosa. P_{ref} no está según la presente invención. Las soluciones acuosas de los polímeros P1, P5 y P_{ref} se diluyeron adicionalmente con agua hasta un contenido de sólidos del 20 %.

Preparación de mezclas de mortero 1, 5 y referencia

- 40 Las mezclas de mortero 1, 5 y referencia se prepararon mezclando 750 g de cemento (CEM II A-LL 42.5 N de Vigier), 141 g de piedra caliza (Nekafill 15 de Kalkfabrik Netstal AG) y 3000 g de agregados (tamaño de partícula 0-8 mm) en estado seco durante 30 segundos en un mezclador Hobart. Se agregaron a la mezcla seca 37.5 g de la solución acuosa respectiva de los polímeros P1, P5 y P_{ref} como se ha descrito anteriormente (la proporción a/c resultante fue de 0.42, la dosificación resultante del polímero respectivo fue del 1 % en peso de cemento). Las mezclas de mortero 1 y 5 corresponden a los ejemplos 1 y 5 de la siguiente tabla 1 que son según la presente invención. La mezcla de mortero de referencia corresponde a la referencia en la tabla 1 a continuación que no es según la presente invención.

- 45 Se midió el flujo de asentamiento de las respectivas mezclas de mortero según EN 12350-5 después de los tiempos indicados en la tabla 1.

Tabla 1: resultados de las mediciones

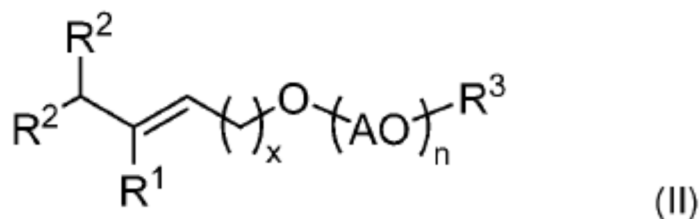
Ejemplo	pH de solución de HPEG	Contenido de isómero de HPEG [% mol]	Flujo de asentamiento de la mezcla de mortero [mm]			
			0 min	30 min	60 min	90 min
1	2.0	0	238	225	190	155
2	2.5	0.7	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
3	3.0	2.2	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
4	3.5	3.0	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
5	4.5	4.8	225	216	189	159
Referencia*	7	10.2	210	202	185	161

* la referencia es la solución acuosa de HPEG (50 % de contenido de sólidos, Mw = 2400 g/mol) sin ningún tratamiento ácido
n.m.: no medido

5 Como puede verse en la tabla 1 anterior, un contenido reducido de isómeros en la solución de HPEG de partida conduce a un flujo de asentamiento mejorado en una mezcla de mortero cuando se usan polímeros que se basan en esta solución de HPEG. Especialmente, el flujo de asentamiento inicial aumenta a medida que se reduce el contenido de isómeros.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la reducción del contenido de un compuesto I de fórmula general (II)

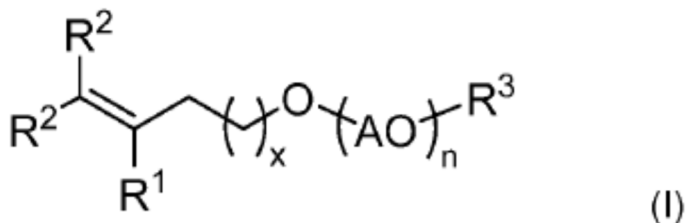


5 donde R¹ es hidrógeno o metilo, cada R², independientemente entre sí, es hidrógeno o metilo, R³ es hidrógeno o un hidrocarburo alifático o cicloalifático o aromático con 1 - 8 átomos de carbono, AO es un grupo oxialquileo C2 - C12,

x = 0 o 1, y

n = 2 - 350,

a partir de una mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I)



10 donde R¹, R², R³, AO, x, y y n son como se describen en la fórmula general (II) anterior, **caracterizado porque** dicho procedimiento comprende un tratamiento de dicha mezcla que comprende o consiste en un compuesto I y un alcohol alcoxilado A con un ácido.

15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla que comprende un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) es una solución o una dispersión de un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) en un líquido, preferiblemente agua.

3. Un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** R¹ es metilo, R² son hidrógeno, R³ es hidrógeno, AO es un grupo oxietileno, x = 0 o 1, y n = 2 - 350.

20 4. Un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ácido tiene un valor de pKa de no más de 4.5, preferiblemente de no más de 2, más preferiblemente de no más de 0.

25 5. Un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácidos hidrohálcos, preferiblemente ácido clorhídrico o ácido bromhídrico, ácido perclórico, ácido clórico, ácido yódico, ácidos sulfónicos, preferiblemente ácido metanosulfónico o ácido para-tolueno sulfónico, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido cloroacético, ácido trifluoroacético, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido láctico, ácido ascórbico, ácido benzoico, ácido pícrico, ácido maleico y ácido acrílico.

6. Un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura de entre 15 - 100 °C y una presión de aprox. 1013 mbar.

30 7. Un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el contenido de un compuesto I de fórmula general (II) en una mezcla que comprende o consiste en un compuesto I de fórmula general (II) y un alcohol alcoxilado A de fórmula general (I) se reduce a no más del 10 % en peso, preferiblemente no más del 5 % en peso, más preferiblemente no más del 1 % en peso, aún más preferiblemente no más del 0.5 % en peso, especialmente no más del 0.1 % en peso, en cada caso con respecto al peso seco total del alcohol alcoxilado A de fórmula general (I).