



No. 13-156975-00000-0000

Fecha: 2013-07-03 16:00:38
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASE NACIONAL I
Folios: 27

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

13-156975

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO: PROCESO PARA PRODUCIR UN PRODUCTO DE POLICONDENSACION

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G 65/48

71. SOLICITANTE: CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH

DOMICILIO: Trostberg, Suiza

74. APODERADO SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ

22. BOGOTÁ, D.C.

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 13-156975- -00000-0000 Fecha: 2013-07-03 16:00:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 27
--	---

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL – PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No. PCT/CN2011/070632 Fecha 26 de Enero de 2011			
Publicación Internacional No. WO 2012/100417 A1 Fecha 02 de Agosto de 2012			
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
PROCESO PARA PRODUCIR UN PRODUCTO DE POLICONDENSACIÓN			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP) C08G 65/48		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN: Dr.-Albert-Frank-Str. 32 83308 No. TELÉFONO:			
CIUDAD: Trostberg, CORREO ELECTRONICO:			
PAÍS DE RESIDENCIA: Alemania LUGAR DE CONSTITUCIÓN: Alemania			
7	INVENTOR (ES)		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1.CHEN, 2.KLUEGGE,		Liyi Jan	Chino Alemán
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
DIRECCIÓN		CIUDAD	PAÍS RESIDENCIA
1.A-EBA, 300 Jiang Xin Sha Road 2. A-EBA, 300 Jiang Xin Sha Road		Shanghai 200137, Shanghai 200137,	China China
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
LÓPEZ DÍAZ		SILVANA MARIA	C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ
DIRECCIÓN Cra. 11 No. 86 – 53, Piso 6 No. TELÉFONO 6181088			
CIUDAD Bogotá, D.C. CORREO			
PAÍS Colombia ELECTRÓNICO notificaciones@clarkemodet.com.co			
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☐ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO
			(32) FECHA AAA/MM/DD

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N° 13-063524// 13-065104	Fecha 27/06/2013 02/07/2013
16	FIRMA DEL APODERADO :		
SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción N° de folios: 17		9. ☒ Poderes, si fuera el caso y Sustitución.	
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 15		10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.	
3. ☐ Dibujos y/o figuras N° folios:		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar	
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	
		P-3831	

PROCESO PARA PRODUCIR UN PRODUCTO DE POLICONDENSACIÓN

Campo de la Invención

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

Antecedentes de la invención

A las suspensiones acuosas de sustancias inorgánicas u orgánicas en polvo tales como aglutinantes hidráulicos (por ejemplo, cemento, cal, yeso o anhidrita), polvo de roca, silicato molido, tiza, arcillas, barbotina de porcelana, talco, pigmentos, negro de carbón o polvos de polímero, con frecuencia se le añaden aditivos en forma de dispersantes para mejorar su capacidad de procesamiento, es decir, de amasado, fluidez, capacidad de pulverización, capacidad de pintado o de bombeo. Estos aditivos son capaces de romper los aglomerados y dispersar las partículas formadas como consecuencia de la adsorción sobre la superficie de las partículas. Esto da lugar, en particular en el caso de dispersiones altamente concentradas, a una mejora significativa en la capacidad de procesamiento.

Los dispersantes o plastificantes de cemento convencionales que principalmente se han utilizado hasta ahora son sales de condensados de ácido naftalensulfónico-formaldehído (véase la patente EP-A 214 412, en adelante denominados naftalenosulfonatos), sales de condensados de ácido melaminsulfónico-formaldehído (véase la patente DE 16 71 017) y sales de ácidos policarboxílicos (véanse la patente de Estados Unidos N° 5.707.445 B1, patente EP 1 110 981 A2, y patente EP 1 142 847 A2).

Como sustituto de los dispersantes convencionales, la patente de Estados Unidos 2008/0108732A1 desvela 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 se sustituyen por heteroátomos en el caso del compuesto heteroaromático, el compuesto que 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 entre fenoles, éteres, naftoles, naftoléteres, anilinas, alcoholes furfurílicos y/o un derivado de aminoplástico seleccionado entre melamina (derivados), urea (derivados) y carboxamidas, y un componente (C), un compuesto de aldehído seleccionado del grupo que consiste en formaldehído, ácido glioxílico y benzaldehído y sus mezclas. En algunas realizaciones particulares, el producto de policondensación contiene un resto fosfato.

El producto de policondensación se produce por policondensación de los componentes (A) y (C) y el componente (B) opcional en solución acuosa en presencia de un catalizador de protonación. El catalizador utilizado en ese documento puede ser un ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico.

El proceso de acuerdo con la patente de Estados Unidos 2008/0108732A1 presenta desventajas en ciertos aspectos. En este proceso, el componente de aldehído (C) se utiliza preferentemente en forma de solución acuosa, tal como formalina. La solución acuosa introduce grandes cantidades de agua en el sistema de policondensación, lo que por una parte disminuye la concentración de catalizador, por ejemplo, la concentración de ácido sulfúrico en el sistema, y por otra requiere más energía para mantener una temperatura de reacción adecuada para el sistema, por ejemplo 105-110 °C. Como consecuencia, en general fue necesario un tiempo de polimerización prolongado 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 eficacia de la policondensación no es satisfactoria. A escala comercial, la gran cantidad de agua introducida con los componentes de aldehído (C) y el prolongado tiempo de residencia de los materiales de reacción generan la necesidad de un aparato de gran volumen. El coste se incrementa en consecuencia. Además, con un prolongado tiempo de policondensación, es inevitable la 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 de reacción a temperatura alta.

En el documento WO 2010/040612A1 se desvela un proceso para producir producto de policondensación fosforilado, en el que se utiliza al menos un ácido sulfónico como catalizador en lugar de ácido sulfúrico. Como se describe en dicho documento, el producto de policondensación fosforilado obtenido se puede utilizar como aditivo para una suspensión acuosa de aglutinantes hidráulicos y/o hidráulicos latentes. En el documento WO 2010/040612A1 también se desvela un producto de policondensación fosforilado, que se puede utilizar como promotor del flujo para aglutinantes hidráulicos.

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

Ambos procesos de acuerdo con los documentos de Estados Unidos 2008/0108732A1 y WO 2010/040611A1 presentan desventajas en el sentido de que el periodo de policondensación es relativamente prolongado. En general, fue necesario un periodo 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, era un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para producir un producto de policondensación como dispersante para aglutinantes inorgánicos, con una mejora de la eficacia de policondensación.

Sumario de la invención

Sorprendentemente, se ha encontrado que el periodo de policondensación se puede reducir sustancialmente con el uso de una combinación de una fuente de aldehído de liberación rápida y una fuente de aldehído de liberación lenta para proporcionar el aldehído deseado en la preparación del producto de policondensación.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso para producir un producto de policondensación y se refiere en particular a los siguientes aspectos.

1. Un proceso para producir un producto de policondensación por policondensación de monómeros que incluye (A) un compuesto aromático o heteroaromático que contiene una cadena de poliéter, (B) opcionalmente un compuesto aromático o heteroaromático que es distinto del monómero (A), y (C) un aldehído, en presencia de un catalizador de protonación, en el que el aldehído se suministra mediante una fuente de aldehído de liberación rápida y una fuente de aldehído de liberación lenta.

2. El proceso de acuerdo con el punto 1 anterior, en el que el aldehído se selecciona del grupo que consiste en formaldehído, acetaldehído, benzaldehído, ácido benzaldehído-sulfónico y ácido benzaldehído-disulfónico.

3. El proceso de acuerdo con el punto 1 o 2 anterior, en el que la fuente de aldehído de liberación rápida comprende uno o más compuestos capaces de liberar físicamente el aldehído.

4. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3 anteriores, en el que la fuente de aldehído de liberación rápida es una solución de aldehído en un disolvente inerte.

5. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4 anteriores, en el que la fuente de aldehído de liberación lenta comprende uno o más compuestos capaces de liberar químicamente el aldehído de forma gradual.

6. El proceso de acuerdo con el punto 5 anterior, en el que el uno o más compuestos capaces de liberar químicamente el aldehído de forma gradual son paraformaldehído, tetra-acetaldehído o acetales.

7. El proceso de acuerdo con el punto 1 anterior, en el que la fuente de aldehído de liberación rápida es formalina y la fuente de aldehído de liberación lenta es paraformaldehído.

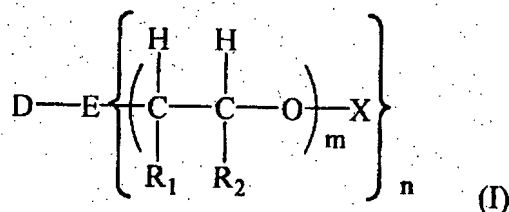
8. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 7 anteriores, en el que la relación molar del aldehído procedente de la fuente de aldehído de liberación rápida y el de la fuente de aldehído de liberación lenta está en el intervalo de 5:1 a 1:1.

9. El proceso de acuerdo con el punto 8 anterior, en el que la relación molar del aldehído procedente de la fuente de aldehído de liberación rápida y el de la fuente de aldehído de liberación lenta está en el intervalo de 2,5:1 a 2:1.

10. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 9 anteriores, en el que el catalizador se selecciona entre ácidos inorgánicos fuertes.

11. El proceso de acuerdo con el punto 10 anterior, en el que el catalizador es ácido sulfúrico concentrado al 95-98%.

12. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 11 anteriores, en el que el monómero (A) es un compuesto aromático o heteroaromático que contiene una cadena de polioxialquileo, que está representado 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 en el anillo;

5 R_1 es un grupo seleccionado entre H, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_8 , arilo C_6-C_{10} y heteroarilo de 5 a 10 miembros;

R_2 es un grupo seleccionado entre H, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_8 , arilo C_6-C_{10} y heteroarilo de 5 a 10 miembros;

10 X es un grupo seleccionado entre H, alquilo C_1-C_{10} , cicloalquilo C_3-C_8 , arilo C_6-C_{10} , heteroarilo de 5 a 10 miembros y alquilcarbonilo C_1-C_{10} ;

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.

13. El proceso de acuerdo con el punto 12 anterior, en el que D en la fórmula (I) es
15 fenilo o naftilo, cada uno de los cuales que está opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en OH, -OR³, -NH₂, -NHR³, -NR³₂, alquilo C_1-C_{10} , -SO₃H, -COOH, -PO₃H₂, y -OPO₃H₂, donde el alquilo C_1-C_{10} está opcionalmente sustituido por fenilo o 4-hidroxifenilo, y R³ es un alquilo C_1-C_4 .

14. El proceso de acuerdo con el punto 11 anterior, en el que D en la fórmula (I) se
20 selecciona entre fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo y 4-metoxinaftilo.

15. El proceso de acuerdo con el punto 14 anterior, en el que D en la fórmula (I) es fenilo.

25 16. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 12 a 15 anteriores, en el que R_1 en la fórmula (I) es H, metilo, etilo o fenilo.

17. El proceso de acuerdo con el punto 16 anterior, en el que R_1 en la fórmula (I) es H o metilo.

30 18. El proceso de acuerdo con el punto 17 anterior, en el que R_1 en la fórmula (I) es H.

19. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 12 a 18 anteriores, en el que R_2 en la fórmula (I) es H, metilo, etilo o fenilo.

20. El proceso de acuerdo con el punto 19 anterior, en el que R_2 en la fórmula (I) es H o metilo.

35 21. El proceso de acuerdo con el punto 20 anterior, en el que R_2 en la fórmula (I) es H.

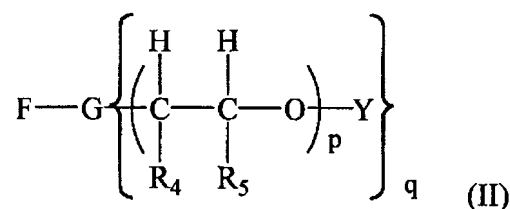
22. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 12 a 21 anteriores, en el que

X en la fórmula (I) es H.

23. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 12 a 22 anteriores, en el que m es de 10 a 160.

24. El proceso de acuerdo con el punto 12 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 1 a 300 moles de un óxido de alquileo.

25. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 24 anteriores, en el que 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 en el anillo;

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

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

Y es un grupo seleccionado 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.

26. El proceso de acuerdo con el punto 25 anterior, en el que F en la fórmula (II) es fenilo o naftilo, cada uno de los cuales que está opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en OH, -OR³, -NH₂, -NHR³, -NR³₂, alquilo C₁-C₁₀, -SO₃H, -COOH, -PO₃H₂ y -OPO₃H₂, donde el alquilo C₁-C₁₀ está opcionalmente sustituido por fenilo o 4-hidroxifenilo, y R³ es un alquilo C₁-C₄.

27. El proceso de acuerdo con el punto 25 anterior, en el que F en la fórmula (II) se selecciona entre fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo y 4-metoxinaftilo.

28. El proceso de acuerdo con el punto 27 anterior, en el que F en la fórmula (II) es fenilo.

29. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 25 a 28 anteriores, en el que R₄ es H, metilo, etilo o fenilo.

30. El proceso de acuerdo con el punto 29 anterior, en el que R₄ es H o metilo.

31. El proceso de acuerdo con el punto 30 anterior, en el que R₄ es H.

32. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 25 a 31 anteriores, en el que R_5 es H, metilo, etilo o fenilo.

33. El proceso de acuerdo con el punto 32 anterior, en el que R_5 es H o metilo.

34. El proceso de acuerdo con el punto 33 anterior, en el que R_5 es H.

5 35. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 25 a 34 anteriores, en el que Y es H.

36. El proceso de acuerdo con el punto 25 anterior, en el que el monómero (B) se selecciona del grupo que consiste en fenol, ácido fenoxiacético, fenoxietanol, fenoxietanol fosfatos, fenoxidiglicol, fenoxi(poli)etilenglicol fosfatos, fenoxidiglicol fosfato, 10 metoxifenol, resorcinol, cresol, bisfenol A, nonilfenol, anilina, metilanilina, N-fenildietanolamina, N,N-di(carboxietil)anilina, N,N-di(carboximetil)anilina, N-fenildietanolamina difosfato, ácido fenolsulfónico y ácido antranílico.

37. El proceso de acuerdo con el punto 25 anterior, en el que el monómero (B) es 2-fenoxietanol fosfato.

15 38. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 37 anteriores, en el que la relación molar de los monómeros (C):(A) + (B) está en el intervalo de 100:1 a 1:10.

39. El proceso de acuerdo con el punto 38 anterior, en el que la relación molar de los monómeros (C):(A) + (B) está en el intervalo de 10:1 a 1:1.

20 40. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 39 anteriores, en el que la relación molar de los monómeros (A):(B) está en el intervalo de 10:1 a 1:10 cuando se utiliza monómero (B).

41. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 40 anteriores, en el que la policondensación se realiza a una temperatura en el intervalo de 20 a 140 °C.

25 42. El proceso de acuerdo con el punto 41 anterior, en el que la policondensación se realiza a una temperatura en el intervalo de 60 a 140 °C.

43. El proceso de acuerdo con el punto 42 anterior, en el que la policondensación se realiza a una temperatura en el intervalo de 100 a 120 °C.

44. El proceso de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 43 anteriores, en el que la policondensación se realiza a una presión en el intervalo de 1×10^5 Pa a 10×10^5 Pa.

30 45. El proceso de acuerdo con el punto 44 anterior, en el que la policondensación se realiza a presión atmosférica.

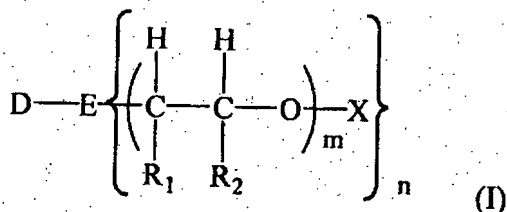
Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para producir un producto de policondensación por policondensación de monómeros que incluye (A) un compuesto 35 aromático o heteroaromático que contiene una cadena de poliéter, (B) opcionalmente un compuesto aromático o heteroaromático que es distinto del monómero (A), y (C) un aldehído, en presencia de un catalizador de protonación, en el que el aldehído se suministra mediante una fuente de aldehído de liberación rápida y una fuente de aldehído de liberación lenta.

40 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 polioxialquileno, 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 en el anillo;

R₁ es un grupo seleccionado 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 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 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 entiende 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.

También se entiende que cada R₁ puede ser igual o diferente cuando m es superior a 1, y lo mismo es aplicable a R₂. Es decir, la(s) cadena(s) de polioxialquileno puede ser una cadena homopolimérica constituida de un solo tipo de unidad de oxialquileno o una cadena copolimérica constituida de dos o más tipos de unidades de oxialquileno en orden aleatorio o en forma de 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, *terc*-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, el término 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 *terc*-butilo.

En el contexto de la presente invención, el término cicloalquilo C₃-C₈ denota cicloalquilo que contiene uno o dos anillos que pueden estar unidos de manera pendiente o pueden estar condensados y que tienen de 3 a 8 átomos de carbono en el anillo(s), por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, cualquiera de los ellos que puede estar sustituido por uno o más, normalmente uno o dos, grupos alquilo C₁-C₄.

En el contexto de la presente invención, el término arilo C₆-C₁₀ denota arilo que contiene uno o dos anillos que pueden estar unidos de manera pendiente o pueden estar condensados y que tienen de 6 a 10 átomos de carbono en el anillo(s), 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 en el anillo, que tiene al menos un anillo aromático que contiene uno, dos, o tres heteroátomos seleccionados entre N, O, S o P, con el resto de átomos del anillo que son átomos de C, entendiendo que el punto de unión del heteroarilo estará en el anillo aromático, por ejemplo, furilo, tienilo, imidazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxadiazolilo, tiadiazolilo, piracinilo, tienilo, benzotienilo, furilo, piranilo, piridilo, pirrolilo, pirazolilo, pirimidilo, quinolinilo, isoquinolinilo, benzofurilo, benzotienilo, benzotiopirano, bencimidazolilo, benzoxazolilo, benzoxadiazolilo, benzotiazolilo, benzotiadiazolilo, benzopirano, indolilo, isoindolilo, triazolilo, triacinilo, quinoxalinilo, purinilo, quinazolinilo, quinolicinilo, naftiridilo.

En el contexto de la presente invención, el término "no sustituido o sustituido" significa no sustituido o sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del 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 lo contrario.

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

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

En una realización preferida, el grupo D es fenilo o naftilo, cada uno de los cuales que está opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en OH, -OR³, -NH₂, -NHR³, -NR³₂, alquilo C₁-C₁₀, -SO₃H, -COOH, -PO₃H₂ y -OPO₃H₂, donde el alquilo C₁-C₁₀ está opcionalmente sustituido por fenilo o 4-hidroxifenilo, y R³ es un alquilo C₁-C₄. Más preferentemente, D se selecciona entre fenilo, 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, 4-hidroxifenilo, 2-metoxifenilo, 3-metoxifenilo, 4-

metoxifenilo, naftilo, 2-hidroxinaftilo, 4-hidroxinaftilo, 2-metoxinaftilo y 4-metoxinaftilo. Lo más preferentemente, D es fenilo.

R₁ y R₂, independientemente el uno del otro, se seleccionan preferentemente entre H, metilo, etilo y fenilo, entre los cuales es más preferible H o metilo, en especial H.

5 X es preferentemente H.

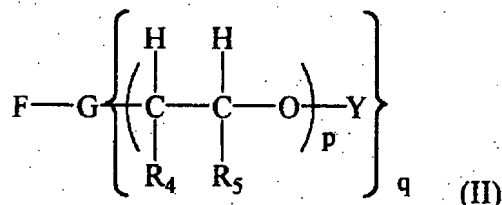
El monómero (A) es por ejemplo un aducto de 1 mol de fenol, cresol, catecol, resorcinol, nonilfenol, metoxifenol, naftol, metilnaftol, butilnaftol, bisfenol A, anilina, metilanilina, hidroxianilina, metoxianilina y/o ácido salicílico con 1 a 300 moles, preferentemente de 5 a 280, más preferentemente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

Desde el punto de vista de una condensación con el aldehído, que es fácil de realizar, el monómero (A) es preferentemente un aducto de un derivado de benceno que está opcionalmente sustituido por un alquilo C₁-C₁₀ y con un óxido de alquileo, en particular preferentemente un aducto de fenol con un óxido de alquileo. Más en particular, el alquileo es, por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno.

El monómero más preferido (A) es monofeniléter de polioxietileno con 10 a 160, preferentemente de 12 a 120 unidades de oxietileno.

El monómero (B) es un compuesto aromático o heteroaromático que es distinto del monómero (A). El monómero (B) es opcional en el proceso para la preparación de un producto de policondensación de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, el monómero (B), si se utiliza, puede actuar como enlace sobre el esqueleto del producto policondensado obtenido, a través del cual se puede mejorar relativamente la afinidad de la cadena de polímero en el producto policondensado por la superficie de granos inorgánicos.

25 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 en el anillo;

30 R₄ es un grupo seleccionado 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 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 entre H, alquilo C₁-C₁₀, -COOH, alquilo C₁-C₄-COOH, 35 -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 entiende 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.

5 También se entiende que cada R₄ puede ser igual o diferente cuando p es superior a 1, y lo mismo es aplicable a R₅. Es decir, la(s) cadena(s) de polioxialquileno puede ser una cadena homopolimérica constituida de un solo tipo de unidad de oxialquileno o una cadena copolimérica constituida de dos o más tipos de unidades de oxialquileno en orden aleatorio o en forma de estructura de bloque.

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

El grupo F se selecciona, por ejemplo, entre fenilo, naftilo, furilo, tienilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, isotiazolilo, tiazolilo, isoxazolilo, oxazolilo, triazolilo, tiadiazolilo, 15 piridilo, pirazolilo, pirimidinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, quinoxalinilo, naftiridilo, benzotienilo, benzofurilo, indolilo y benzoxadiazolilo no sustituidos o sustituidos.

En una realización preferida, el grupo F es fenilo o naftilo, cada uno de los cuales que está opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en OH, -OR³, -NH₂, -NHR³, -NR₂³, alquilo C₁-C₁₀, -SO₃H, -COOH, -PO₃H₂ y - 20 OPO₃H₂, donde el alquilo C₁-C₁₀ está opcionalmente sustituido por fenilo o 4-hidroxifenilo, y R³ es un alquilo C₁-C₄. Más preferentemente, F se selecciona 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.

25 R₄ y R₅, independientemente el uno del otro, se seleccionan preferentemente entre H, metilo, etilo y fenilo, entre los cuales es más preferible H o metilo, en especial H.

Y es preferentemente H.

En una realización preferida, el monómero (B) es un compuesto aromático o un compuesto heteroaromático seleccionado del grupo que consiste en fenoles no sustituidos o 30 sustituidos, fenoléteres sustituidos o no sustituidos, naftoles sustituidos o no sustituidos, naftoléteres sustituidos o no sustituidos, y anilinas no sustituidas o sustituidas.

Los ejemplos específicos del monómero (B) son fenol, ácido fenoxiacético, fenoxietanol, fenoxietanol fosfatos, fenoxidiglicol, fenoxi(poli)etilenglicol fosfatos, fenoxidiglicol fosfato, metoxifenol, resorcinol, cresol, bisfenol A, nonilfenol, anilina, 35 metilanilina, N-fenildietanolamina, N,N-di(carboxietil)anilina, N,N-di(carboximetil)anilina, N-fenildietanolamina difosfato, ácido fenolsulfónico y ácido antranílico. Preferentemente, el monómero (B) es 2-fenoxietanol fosfato.

El monómero (C) es un aldehído, que se suministra mediante una fuente de aldehído de liberación rápida y una fuente de aldehído de liberación lenta.

40 El aldehído puede ser cualquiera que sea útil para preparar el producto de

policondensación conocido en la técnica.

En una realización específica de la presente invención, el aldehído incluye, pero no está limitado a, formaldehído, acetaldehído, ácido glioxílico y benzaldehído. Dicho benzaldehído puede llevar opcionalmente uno o más grupos ácidos de las fórmulas
5 COOM_w, SO₃M_w o PO₃M_w en las que M = H, un metal alcalino o metal alcalino-térreo, amonio o un radical amina orgánica y w puede ser 1/2, 1 o 2. Más en particular, dicho metal alcalino se selecciona entre Li, Na, K, Rb o Cs, en particular, Na y K. Dicho metal alcalino-térreo se selecciona entre Mg, Ca, Sr y Ba. El benzaldehído que lleva uno o más grupos ácidos es por ejemplo ácido benzaldehído-sulfónico o ácido benzaldehído-
10 disulfónico.

En el presente documento, la fuente de aldehído de liberación rápida se debe entender como un reactivo que comprende uno o más compuestos capaces de liberar físicamente el aldehído en las condiciones de policondensación, preferentemente en forma de solución de aldehído en un disolvente inerte, lo que simplifica considerablemente la
15 dosificación o la mezcla de los monómeros, en especial para la producción industrial; más preferentemente en forma de soluciones acuosas. En general, la concentración del aldehído en la solución es del 30-70% en peso. Sin embargo, también es posible utilizar aldehídos cristalinos o pulverulentos puros o sus hidratos.

En consecuencia, se prefiere formalina o soluciones de acetaldehído, ácido
20 glioxílico, benzaldehído, ácido benzaldehído-sulfónico o ácido benzaldehído-disulfónico.

La fuente de aldehído de liberación lenta se debe entender como un reactivo que comprende uno o más compuestos capaces de liberar químicamente el aldehído de forma gradual en las condiciones de policondensación. Dichos uno o más compuestos capaces de liberar químicamente el aldehído de forma gradual puede ser cualquier compuesto que
25 libere el aldehído en las condiciones de policondensación mediante reacción química, tal como hidrólisis.

En una realización específica, dichos uno o más compuestos capaces de liberar químicamente el aldehído de forma gradual es paraformaldehído, tetra-acetaldehído y similares, o acetales, por ejemplo, los acetales derivados de formaldehído, acetaldehído,
30 benzaldehído, ácido benzaldehído-sulfónico, ácido benzaldehído-disulfónico o similares.

Se debe entender que las dos fuentes de aldehído proporcionan el aldehído deseado mediante la liberación del aldehído en el sistema de policondensación a diferentes velocidades.

Las dos fuentes de aldehído se pueden introducir en el sistema de policondensación de forma simultánea, por ejemplo, como una mezcla, o sucesivamente, sobre todo con la
35 fuente de aldehído de liberación lenta en primer lugar, seguida por la fuente de aldehído de liberación rápida.

Desde un punto de vista industrial, es preferible que al menos una de las fuentes de aldehído esté en forma líquida. Más preferentemente, las dos fuentes de aldehído se
40 mezclan como solución o suspensión antes de su introducción en el sistema de

policondensación.

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

5 En una realización específica preferible, la fuente de aldehído de liberación rápida es formalina, y la fuente de aldehído de liberación lenta es paraformaldehído.

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

El procedimiento de polimerización específico y sus correspondientes condiciones no están particularmente limitados. El proceso de polimerización se puede realizar de acuerdo con el proceso para producir un producto de policondensación conocido en la técnica.

El proceso de policondensación de la presente invención se puede realizar por policondensación de los monómeros (A), (B) y (C) a una temperatura en el intervalo de 20 a 140 °C, preferentemente de 60 a 140 °C, más preferentemente de 80 a 130 °C, lo más preferentemente de 100 a 120 °C. La presión a la que se realiza la policondensación se encuentra 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 a presión atmosférica.

En el proceso de la presente invención se puede utilizar cualquier catalizador de policondensación conocido en la técnica. El catalizador se selecciona entre, por ejemplo, ácidos de Bronsted. Preferentemente, el catalizador se selecciona entre ácidos inorgánicos fuertes, tales como ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o similares. Se da preferencia particular al ácido sulfúrico, por ejemplo, ácido sulfúrico concentrado, en especial ácido sulfúrico concentrado al 95-98%. En el proceso de la presente invención también se pueden utilizar ácidos orgánicos, tal como el ácido sulfónico. Entre los ácidos de Bronsted útiles, el ácido sulfúrico concentrado es el más preferido en vista de que tiene capacidad para la deshidratación o absorción de agua, que puede ayudar a la eliminación de agua durante la policondensación.

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

Por ejemplo, el proceso de la presente invención se puede realizar mediante la adición de los monómeros (A) y (B) opcional en cualquier orden, preferentemente en el orden del monómero (A), seguido por el monómero (B), si se utiliza, en un reactor con agitación, y a continuación la adición de las dos fuentes de aldehído que proporcionan el monómero (C) en la mezcla de monómeros (A) y (B) opcional, seguido de la adición del

catalizador de forma gradual. De forma alternativa, las dos fuentes de aldehído se añaden como una mezcla en el reactor, por ejemplo en forma de solución o suspensión. En este caso, el catalizador se puede añadir en el reactor por separado o en una mezcla con las dos fuentes de aldehído.

5 En el proceso de la presente invención se puede utilizar cualquier reactor habitual, por ejemplo, un reactor de vidrio o de cerámica para la policondensación, un reactor de acero inoxidable o un reactor de acero al carbono para la neutralización.

10 El progreso de la policondensación se caracteriza por un aumento distintivo de la viscosidad. Cuando se ha alcanzado la viscosidad deseada, la policondensación se detiene por enfriamiento y neutralización con un compuesto básico. La neutralización del sistema de policondensación se realiza utilizando los compuestos o sales alcalinas habituales, en particular hidróxidos alcalinos. Se da preferencia a la utilización de hidróxido de sodio, por ejemplo en forma de solución acuosa. Preferentemente, se realiza la neutralización para ajustar la mezcla de reacción a un pH en el intervalo de 6 a 11.

15 También es posible, dentro del alcance de la presente invención, que la sal, tal como sulfato de sodio formado en la neutralización, se separe después de la conclusión de la reacción de policondensación por la parte inferior, para cuyo propósito se puede recurrir a varias posibilidades, por ejemplo las descritas en la patente de Estados Unidos 2008/0108732A1.

20 La persona experta en la materia también puede concebir que el proceso de policondensación de la presente invención se realice en forma de proceso continuo, en especial a escala industrial.

25 La presente invención también se refiere al uso de los productos de policondensación obtenidos por el proceso de acuerdo con la presente invención como dispersante para el aglutinante inorgánico, en especial en materiales de construcción tales como hormigón, argamasa o lechada de cemento, para incrementar su capacidad de procesamiento.

30 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que exponen realizaciones particularmente ventajosas, aunque los ejemplos se ofrecen para ilustrar la presente invención, y no están destinados a limitarla.

Ejemplos

1. Ejemplos de Preparación

Ejemplo Comparativo 1.1 (sólo con formalina)

35 Se añade 2-fenoxietanol (96%, 16,92 g) a un reactor equipado con una camisa ajustada a 70 °C y con un impulsor mecánico. Se añade ácido polifosfórico (80% en P_2O_5 , 9,60 g) al reactor mientras se agita el 2-fenoxietanol. La mezcla se agita a 80 °C durante 30 min seguido por la alimentación de monofeniléter de polioxietileno (96%, $M_n = 5000$ g/mol, 200 g). A continuación la mezcla se calienta a 100 °C. Se añade ácido sulfúrico concentrado (96%, 6,10 g) y formalina (37%, 14,04 g) a la mezcla y a continuación la
40 mezcla se calienta a 110-115 °C y se agita durante 2 horas. Después la mezcla se deja

enfriar a 60 °C y se añade una solución acuosa de hidróxido de sodio al 32% en peso para neutralizar la mezcla a pH 8,4. El policondensado obtenido tiene un peso molecular $M_n = 16.700$ g/mol con $M_w/M_n = 1,38$, determinado por cromatografía de exclusión molecular.

Ejemplo comparativo 1.2 (sólo con paraformaldehído)

5 Se añade 2-fenoxietanol (96%, 16,92 g) a un reactor equipado con una camisa ajustada a 70 °C y con un impulsor mecánico. Se añade ácido polifosfórico (80% en P_2O_5 , 9,60 g) al reactor mientras se agita el 2-fenoxietanol. La mezcla se agita a 80 °C durante 30 min seguido por la alimentación de monofeniléter de polioxietileno (96%, $M_n = 5000$ g/mol, 200 g). A continuación la mezcla se calienta a 100 °C. Se añade ácido metanosulfónico (70%, 8,40 g) y paraformaldehído (94%, 5,75 g) a la mezcla y a 10 continuación la mezcla se calienta a 110-115 °C y se agita durante 4 horas. Después la mezcla se deja enfriar a 60 °C y se añade una solución acuosa de hidróxido de sodio al 32% en peso para neutralizar la mezcla a pH 9,1. El policondensado obtenido tiene un peso molecular $M_n = 20.800$ g/mol con $M_w/M_n = 1,67$, determinado por cromatografía de exclusión molecular.

Ejemplo 1.1

Se añade 2-fenoxietanol (96%, 16,92 g) a un reactor equipado con una camisa ajustada a 70 °C y con un impulsor mecánico. Se añade ácido polifosfórico (80% en P_2O_5 , 9,60 g) al reactor mientras se agita el 2-fenoxietanol. La mezcla se agita a 80 °C durante 30 min seguido por la alimentación de monofeniléter de polioxietileno (96%, $M_n = 5000$ g/mol, 200 g). A continuación la mezcla se calienta a 100 °C. Se añade ácido sulfúrico concentrado (96%, 6,10 g), formalina (37%, 9,36 g) y paraformaldehído (94%, 1,92 g) a la mezcla y a continuación la mezcla se calienta a 110-115 °C y se agita durante 2 horas. Después la mezcla se deja enfriar a 60 °C y se añade una solución acuosa de hidróxido de sodio al 32% en peso para neutralizar la mezcla a pH 9,1. El policondensado obtenido tiene un peso molecular $M_n = 21.800$ g/mol con $M_w/M_n = 1,80$, determinado por cromatografía de exclusión molecular.

Ejemplo 1.2

Se añade 2-fenoxietanol (96%, 16,92 g) a un reactor equipado con una camisa ajustada a 70 °C y con un impulsor mecánico. Se añade ácido polifosfórico (80% en P_2O_5 , 9,60 g) al reactor mientras se agita el 2-fenoxietanol. La mezcla se agita a 80 °C durante 30 min seguido por la alimentación de monofeniléter de polioxietileno (96%, $M_n = 5000$ g/mol, 200 g). A continuación la mezcla se calienta a 100 °C. Se añade ácido sulfúrico concentrado (96%, 4,57 g), formalina (37%, 9,36 g) y paraformaldehído (94%, 1,92 g) a la mezcla y a continuación la mezcla se calienta a 110-115 °C y se agita durante 2,5 horas. Después la mezcla se deja enfriar a 60 °C y se añade una solución acuosa de hidróxido de sodio al 32% en peso para neutralizar la mezcla a pH 10,6. El policondensado obtenido tiene un peso molecular $M_n = 20.300$ g/mol con $M_w/M_n = 1,67$, determinado por cromatografía de exclusión molecular.

40 Ejemplo 1.3

Se añade 2-fenoxietanol (96%, 16,92 g) a un reactor equipado con una camisa ajustada a 70 °C y con un impulsor mecánico. Se añade ácido polifosfórico (80% en P₂O₅, 9,60 g) al reactor mientras se agita el 2-fenoxietanol. La mezcla se agita a 80 °C durante 30 min seguido por la alimentación de monofeniléter de polioxietileno (96%, M_n = 5000 g/mol, 200 g). A continuación la mezcla se calienta a 100 °C. Se añade ácido sulfúrico concentrado (96%, 6,10 g), formalina (37%, 11,70 g) y paraformaldehído (94%, 1,92 g) a la mezcla y a continuación la mezcla se calienta a 110-115 °C y se agita durante 2 horas. Después la mezcla se deja enfriar a 60 °C y se añade una solución acuosa de hidróxido de sodio al 32% en peso para neutralizar la mezcla a pH 9,7. El policondensado obtenido tiene un peso molecular M_n = 19.700 g/mol con M_w/M_n = 1,65, determinado por cromatografía de exclusión molecular.

Ejemplo 1.4

Se añade 2-fenoxietanol (96%, 16,92 g) a un reactor equipado con una camisa ajustada a 70 °C y con un impulsor mecánico. Se añade ácido polifosfórico (80% en P₂O₅, 9,60 g) al reactor mientras se agita el 2-fenoxietanol. La mezcla se agita a 80 °C durante 30 min seguido por la alimentación de monofeniléter de polioxietileno (96%, M_n = 5000 g/mol, 200 g). A continuación la mezcla se calienta a 100 °C. Se añade ácido sulfúrico concentrado (96%, 9,15 g), formalina (37%, 11,70 g) y paraformaldehído (94%, 0,96 g) a la mezcla y a continuación la mezcla se calienta a 110-115 °C y se agita durante 1,5 horas. Después la mezcla se deja enfriar a 60 °C y se añade una solución acuosa de hidróxido de sodio al 32% en peso para neutralizar la mezcla a pH 8,9. El policondensado obtenido tiene un peso molecular M_n = 22.600 g/mol con M_w/M_n = 1,78, determinado por cromatografía de exclusión molecular.

En el Ejemplo Comparativo 1.1 que utiliza formalina sola, se obtiene un producto de policondensación con un peso molecular más bajo en 2 horas, en comparación con el producto de policondensación obtenido por el proceso de la presente invención. En el Ejemplo Comparativo 1.2 que utiliza paraformaldehído, el periodo de policondensación es mucho más largo, casi el doble que el proceso de la presente invención, aunque se consiguen productos de policondensación de pesos moleculares similares. Es evidente a partir de los Ejemplos que con el proceso de la presente invención, el periodo de policondensación se reduce a 1,5-2,5 horas para obtener un producto de policondensación con un peso molecular práctico M_n en el intervalo de 18.000 a 35.000 g/mol.

Con el periodo de policondensación reducido significativamente, mediante el proceso de la presente invención se consigue un producto con un comportamiento muy similar o incluso mejor en el ensayo de hormigón como se muestra en la Tabla 1-2 a continuación.

2. Ensayo de hormigón para el comportamiento de los productos de policondensación obtenidos por el proceso 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).

El ensayo de asentamiento y el ensayo de fluidez-asentamiento son dos métodos

importantes para evaluar la consistencia y la viabilidad de una mezcla de hormigón fresco. En un ensayo de asentamiento, la capacidad de retención del asentamiento de un dispersante tal como un producto de policondensación de la presente invención en una mezcla de hormigón fresco se caracteriza por el cambio de su altura de asentamiento en una escala de tiempo cada vez mayor. En un ensayo de fluidez-asentamiento, la fluidez de una mezcla de hormigón fresco se caracteriza por el diámetro de la parte fluida de forma redondeada de la muestra de hormigón en una escala de tiempo cada vez mayor. En general, al aumentar el tiempo después de la mezcla del hormigón, la muestra de hormigón se vuelve más y más rígida debido a la hidratación de cemento; por tanto su altura de asentamiento y su diámetro de fluidez-asentamiento se hacen más pequeños. Los dispersantes utilizados en el hormigón pueden impedir que dichos valores se reduzcan rápidamente.

2.1 Prueba de conformidad con la norma ASTM C143

Cemento: Onoda Cement (52.5), Jiang Nan-Onoda Cement Co., Ltd,
Temperatura: 25 °C,
Relación de agua a cemento (a/c): 0,37:1, en peso
Dosis: 0,14% en peso, correspondiente a la relación del dispersante en forma de sólido con respecto a la cantidad de cemento.
Los resultados se resumen en la 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
30	20,5	22,0	24,0	24,0	22,5
60	16,0	21,0	21,0	23,0	20,5
Ensayo de fluidez-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

De acuerdo con los datos de la Tabla 1, los productos de policondensación de los Ej. 1.1-1.3 muestran un comportamiento muy similar o incluso mejor tanto en el ensayo de asentamiento como en el ensayo de fluidez-asentamiento, en comparación con los Ej. Com. 1.1-1.2.

2.2 Prueba de conformidad con la norma JIS A 1101 (un ensayo de asentamiento, que se ha modificado ligeramente con respecto a la norma ISO 4109) y JIS A 1150 (un ensayo de fluidez-asentamiento, que se ha modificado ligeramente con respecto a la norma ISO 1920-2).

~~17~~

Cemento: Taiheiyo OPC (52.5), Taiheiyo Cement Corporation,
 Temperatura: 20 °C.
 Los resultados se resumen en la Tabla 2.

5

Tabla 2

	Ensayo de asentamiento, cm (a/c: 0,45:1, en peso; dosis*: 0,100% en peso)			Ensayo de fluidez-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

*: como se define en el ensayo 2.1 anterior

10

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

15

Mediante el proceso de la presente invención, se obtiene un producto de policondensación en un periodo de reacción sustancialmente reducido, lo que significa que la eficacia de la policondensación se mejora sustancialmente. El producto tiene un comportamiento similar o incluso mejor en comparación con el polímero preparado utilizando formalina sola o utilizando paraformaldehído. Además, en comparación con el proceso que utiliza ácido sulfónico y paraformaldehído, el coste del proceso de la presente invención se verá significativamente reducido.

20

REIVINDICACIONES

1.- Un proceso para producir un producto de policondensación por policondensación de monómeros que incluye (A) un compuesto aromático o heteroaromático que contiene una cadena de poliéter, (B) opcionalmente un compuesto aromático o heteroaromático que es distinto del monómero (A), y (C) un aldehído, en presencia de un catalizador de protonación, en el que el aldehído se suministra mediante una fuente de aldehído de liberación rápida y una fuente de aldehído de liberación lenta, preferentemente el aldehído que se selecciona del grupo que consiste en formaldehído, acetaldehído, benzaldehído, ácido benzaldehído-sulfónico y ácido benzaldehído-disulfónico.

2.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fuente de aldehído de liberación rápida comprende uno o más compuestos capaces de liberar físicamente el aldehído, preferentemente la fuente de aldehído de liberación rápida es una solución de aldehído en un disolvente inerte.

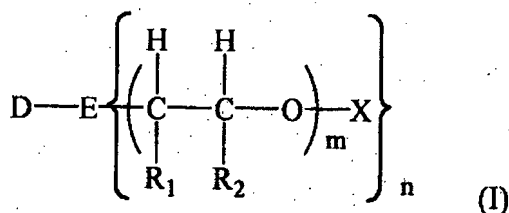
3.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fuente de aldehído de liberación lenta comprende uno o más compuestos capaces de liberar químicamente el aldehído de forma gradual, preferentemente paraformaldehído, tetra-acetaldehído o acetales.

4.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fuente de aldehído de liberación rápida es formalina y la fuente de aldehído de liberación lenta es paraformaldehído.

5.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación molar del aldehído procedente de la fuente de aldehído de liberación rápida y el de la fuente de aldehído de liberación lenta está en el intervalo de 5:1 a 1:1, preferentemente de 2,5:1 a 2:1.

6.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador se selecciona entre ácidos inorgánicos fuertes, preferentemente ácido sulfúrico concentrado al 95-98%.

7.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero (A) es un compuesto aromático o heteroaromático que contiene una cadena de polioxialquileo, que está representado 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 en el anillo, preferentemente fenilo o naftilo cada uno de los cuales que está
5 opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en OH, -OR³, -NH₂, -NHR³, -NR³₂, alquilo C₁-C₁₀, -SO₃H, -COOH, -PO₃H₂, y -OPO₃H₂, donde el alquilo C₁-C₁₀ está opcionalmente sustituido por fenilo o 4-hidroxifenilo, y R³ es un alquilo C₁-C₄;

R₁ es un grupo seleccionado 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
10 metilo, más preferentemente H;

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

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

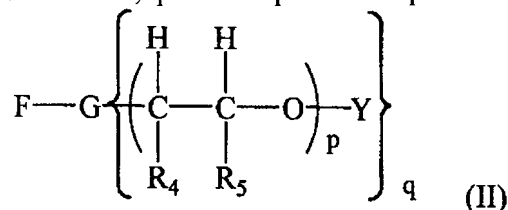
n es 1, cuando E es -O- o -NH-; o n es 2, cuando E es -N=; y

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

8.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que D en la fórmula (I) se selecciona 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.

9.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, 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 1 a 300 moles de un óxido de alquileo.

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero (B) es un
30 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 en el anillo, preferentemente fenilo o naftilo, cada uno de los cuales que está opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en OH, -OR³, -NH₂, -NHR³, -NR³₂, alquilo C₁-C₁₀, -SO₃H, -COOH, -PO₃H₂ y -OPO₃H₂, donde el alquilo C₁-C₁₀ está opcionalmente sustituido por fenilo o 4-hidroxifenilo, y R³ es un alquilo C₁-C₄;

5 R₄ es un grupo seleccionado 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 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;

10 Y es un grupo seleccionado 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

15 p es un número entero de 0 a 300.

11.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que F en la fórmula (II) se selecciona 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.

12.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el monómero (B) se selecciona del grupo que consiste en fenol, ácido fenoxiacético, fenoxietanol, fenoxietanol fosfatos, fenoxidiglicol, fenoxi(poli)etilenglicol fosfatos, fenoxidiglicol fosfato, metoxifenol, resorcinol, 25 cresol, bisfenol A, nonilfenol, anilina, metilanilina, N-fenildietanolamina, N,N-di(carboxietil)anilina, N,N-di(carboximetil)anilina, N-fenildietanolamina difosfato, ácido fenolsulfónico y ácido antranílico, preferentemente 2-fenoxietanol fosfato.

13.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación molar de los 30 monómeros (C):(A) + (B) está en el intervalo de 100:1 a 1:10, preferentemente de 10:1 a 1:1.

14.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación molar de los monómeros (A):(B) está en el intervalo de 10:1 a 1:10 cuando se utiliza monómero (B).

35 15.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la policondensación se realiza 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 x 10⁵ Pa a 10 x 10⁵ Pa, preferentemente a presión atmosférica.

RESUMEN

La presente invención se refiere a un proceso para producir un producto de policondensación por policondensación de monómeros que incluye (A) un compuesto
5 aromático o heteroaromático que contiene una cadena de poliéter, (B) opcionalmente un compuesto aromático o heteroaromático que es distinto del monómero (A), y (C) un aldehído, en presencia de un catalizador de protonación, en el que el aldehído se suministra mediante una fuente de aldehído de liberación rápida y una fuente de aldehído de liberación
lenta.

10

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(10) International Publication Number
WO 2012/100417 A1

(43) International Publication Date
2 August 2012 (02.08.2012)

- (51) International Patent Classification:
C08G 65/48 (2006.01) *C08G 16/04* (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/CN2011/070632
- (22) International Filing Date:
26 January 2011 (26.01.2011)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (71) Applicant (for all designated States except US): **CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH** [DE/DE]; Dr. Albert-Frank-Strasse 32, 83308 Trostberg (DE).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): **CHEN, Liyi** [CN/CN]; A-EBA, 300 Jiang Xin Sha Road, Shanghai 200137 (CN). **KLUEGGE, Jan** [DE/CN]; A-EBA, 300 Jiang Xin Sha Road, Shanghai 200137 (CN).
- (74) Agent: **ZHONGZI LAW OFFICE**; 7F, New Era Building, 26 Pinganli Xidajie, Xicheng District, Beijing 100034 (CN).

- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report (Art. 21(3))



WO 2012/100417 A1

(54) Title: A PROCESS FOR PRODUCING POLYCONDENSATION PRODUCT

(57) Abstract: The present invention relates to a process for producing a polycondensation product by polycondensing monomers including (A) an aromatic or heteroaromatic compound containing a polyether chain, (B) optionally an aromatic or heteroaromatic compound which is different from monomer (A), and (C) an aldehyde, in the presence of a protonation catalyst, wherein the aldehyde is provided by a fast-releasing aldehyde source and a slow-releasing aldehyde source.

90
6

Clarke, Modet & C^o
COLOMBIA

Carrera 11 n° 86-53, Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 618 1088 Fax: (57 1) 6350824 Email: clarkemodet@clarke.com.co MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO MED. AMILIA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

05/585

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistirse, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistirse a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los _____ días de _____

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

Dr.M.Ebner and Dr.K.Arlt
legal representative(s) of

CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH

an organization existing under the laws of

GERMANY

and in present execution of its business activity, domiciled at
Dr.-Albert-Frank-Str. 32
83308 Trostberg, Germany

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially, before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, extensions, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or extensions, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related, with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extra-judicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

Granted and signed at

on this 15. day of September of 2005

Firma / signature

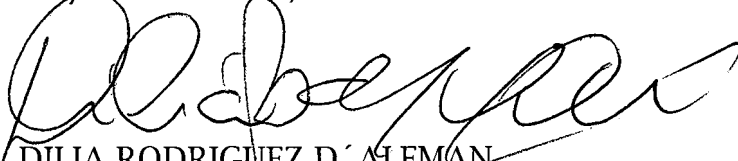
Construction Research & Technology GmbH

Dr. Martin Ebner

Dr. Klaus Arlt

Yo, **DILIA RODRÍGUEZ D´ALEMAN**, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53 Piso 6, Edificio Segovia Bogotá, Colombia, atentamente informo a usted que sustituyo el poder con que obro a la doctora **SILVANA MARÍA LÓPEZ DÍAZ**, domiciliada en Bogotá, identificada con la Cédula de Ciudadanía No. 22.468.787 y portadora de la tarjeta profesional No. 147.463 del CSJ, con las mismas facultades con que me fueron conferidas para este caso.

Muy atentamente,


DILIA RODRIGUEZ D´ALEMAN
C.C. 41.654.882 de Bogotá
TP 20824 CSJ

Acepto sustitución

SILVANA MARÍA LÓPEZ DÍAZ
C.C. No. 22.468.787
TP 147463 CSJ

PRESENTACION PERSONAL

El anterior escrito fue presentado ante el
NOTARIO ONCE DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.

personalmente por Dña. Rodríguez

D. Alvarado

quien exhibió la c.c. 4165482

y Tarjeta Profesional No. 20824 C.S.J.

Fecha 18 JUN 2013

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

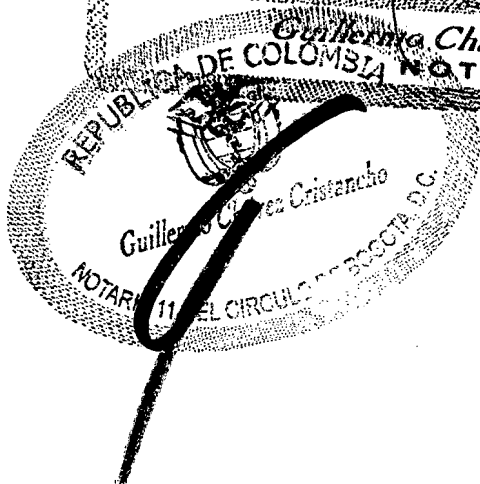
[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0063524
		Bogotá D.C., Junio 27 de 2013 - 11:43:41

RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	559956051	27/06/2013	74.410.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO Vr. CONCEPTO
1 50005-01-01	SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00 500.000.00
			===== \$500.000.00 =====

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 
--
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 13-156975- -00000-0000
Fecha: 2013-07-03 16:00:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 27

3871

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0065104
		Bogotá D.C., Julio 02 de 2013 - 14:48:13

RECIBIDO DE : CLARKE MODET					NI 83.008.643	
*** Soporte del Pago ***						
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO	
RECIBO DE CA	999999999	63459	27/06/2013		530.000.00	

*** Conceptos Pagados ***				
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
5	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	150.000.00
				<u>\$150.000.00</u>
=====				

SON: **CIENTO CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 13-156975- -00000-0000
Fecha: 2013-07-03 16:00:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 27

27



No. 13-156975- -00000-0000

Fecha: 2013-07-03 16:00:38 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 27

PATENTE DE INVENCION ☐

MODEL C

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐	Indicación que se solicita una PCT
☐	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐