



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 259**

51 Int. Cl.:

C08F 290/06 (2006.01)

C04B 22/16 (2006.01)

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C08F 2/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06797751 .2**

96 Fecha de presentación : **04.09.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1923409**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.05.2008**

54 Título: **Método para producir polímero de fosfato.**

30 Prioridad: **05.09.2005 JP 2005-256307**
05.09.2005 JP 2005-256308
16.09.2005 JP 2005-270182
20.09.2005 JP 2005-272282

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.04.2011

73 Titular/es: **KAO CORPORATION**
14-10, Nihonbashi-Kayabacho, 1-chome
Chuo-ku, Tokyo 103-8210, JP

72 Inventor/es: **Shimoda, Masaaki;**
Kono, Yoshinao;
Tanisho, Yoshiaki;
Hamai, Toshimasa;
Hamada, Daisuke;
Morii, Yoshikazu y
Naka, Yoshihito

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 356 259 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

Método para producir polímero de fosfato.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un método para producir un polímero a base de éster de ácido fosfórico y a un método para producir un dispersante para composiciones hidráulicas. Más particularmente, la invención se refiere a un polímero a base de éster de ácido fosfórico, a un dispersante para composición hidráulica que contiene el mismo y a una
10 composición hidráulica que contiene el mismo.

Antecedentes de la invención

15 Entre los aditivos para composiciones hidráulicas, existe un agente denominado agente reductor de agua de alto rendimiento, que es altamente eficaz para conferir fluidez. Los ejemplos representativos del mismo incluyen sales condensadas de ácido naftalenosulfónico-formaldehído (a base de naftaleno), sales condensadas de ácido melaminosulfónico-formaldehído (a base de melamina) o ácidos policarboxílicos que tienen una cadena de polioxalquilenoleno.

20 En los últimos años, la tendencia en lo que se refiere al hormigón, que es una composición hidráulica representativa, está más fuertemente orientada hacia un aumento en la durabilidad, y por ejemplo, se está logrando conferir alta resistencia reduciendo la cantidad de agua usada en el hormigón, mientras que se prevé que esta tendencia aumente cada vez más en el futuro. Se ha vuelto frecuente usar agentes reductores de agua a base de ácido policarboxílico que tienen excelentes propiedades reductoras de agua y capacidad de mantener la fluidez al reducir la cantidad de agua. Sin embargo, esta reducción de la cantidad de agua va acompañada de un aumento en la viscosidad del hormigón fresco (a continuación en el presente documento, también puede denominarse viscosidad del hormigón), provocando así problemas que implican el deterioro en la trabajabilidad y la capacidad de construcción tal como en el bombeo a presión, la estampación y el llenado para dar el encofrado. Este problema del aumento de la viscosidad no se ha tratado satisfactoriamente incluso con los agentes reductores de agua a base de ácido policarboxílico, y se desea un aditivo que tenga un mayor efector reductor de la viscosidad del hormigón.

30 En tales circunstancias, el documento JP-A 11-79811 da a conocer una mezcla de hormigón que contiene, como componente esencial, un copolímero de vinilo que tiene un grupo oxalquilenoleno con una longitud de cadena larga y un monómero específico.

35 Entretanto, el documento JP-A 2000-327386 propone usar un producto de polimerización de un monoéster o monoéter que tenga una cadena de polialquilenglicol con un monómero que tenga un enlace insaturado y un grupo ácido fosfórico, con el fin de obtener un dispersante para cemento que pueda mostrar excelentes propiedades de fluidez, buenos efectos de dispersión y propiedades de fraguado rápido, independientemente de la razón de mezclado de agua.

40 En cuanto al método para producir un dispersante de cemento mediante polimerización por radicales en presencia de un disolvente, por ejemplo, el documento JP-A 2001-146447 da a conocer un copolímero producido haciendo reaccionar un (met)acrilato de polialquilenglicol y/o (met)alil éter de polialquilenglicol con ácido (met)acrílico y/o ácido maleico, usando un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto de 0,01 a 4,0 mg/kg.

45 El documento JP-A 2001-31722 da a conocer un método de copolimerizar un polialquilenglicol insaturado y un ácido policarboxílico insaturado a una concentración de oxígeno disuelto de 5 ppm.

50 El documento JP-A 2001-146450 da a conocer un método para producir un dispersante de cemento sometiendo un monómero a base de polialquilenglicol y un monómero que contiene un monómero a base de ácido carboxílico a una reacción de copolimerización en presencia de un agente quelante a base de ácido fosfónico. En dispersantes para composiciones hidráulicas, obtenidas mediante una reacción de copolimerización, tales como dispersantes de ácido policarboxílico, un peso molecular del mismo puede tener una influencia significativa sobre el rendimiento obtenido del copolímero, incluso con la misma razón de composición (razón molar). Aunque el ajuste del peso molecular en una escala de laboratorio puede controlarse variando el tipo o la cantidad del agente de transferencia de cadena, y el tipo o la cantidad del iniciador de polimerización, el procedimiento en una escala industrial se asocia con muchas incertidumbres, y la fluctuación en el peso molecular tiende a aumentar.

55 Además, en la producción de polímeros de ácido policarboxílico, cuando se usa un compuesto de tiol soluble en agua como agente de transferencia de cadena, en muchos casos se queda un mal olor, que es probable que provoque putrefacción durante el almacenamiento. Por tanto, para evitar esto se necesita una purificación complicada.
60

El documento JP-A 1-226757 propone un método que no requiere el ajuste del peso molecular usando un compuesto de tiol soluble en agua, procedimiento que de otro modo necesitaría una purificación complicada.

Además, los polímeros obtenidos mediante un método de alimentar monómeros tal como se muestra en el método para producir dispersantes a base de ácido policarboxílico, presentan varianzas significativas en el rendimiento requerido para un dispersante de cemento.

5 El documento JP-A 1-226757 propone un método de realizar la polimerización introduciendo un componente monomérico y un componente de agente de transferencia de cadena en un recipiente de reacción por adelantado, y luego añadiendo un iniciador de polimerización.

10 El documento JP-A 9-86990 propone un método de realizar la polimerización mientras que se añade respectivamente gota a gota una disolución preparada por adelantado mezclando un componente monomérico y un agente de transferencia de cadena, y un iniciador de polimerización.

15 Los aditivos convencionales para composiciones hidráulicas a menudo necesitan almacenarse en tanques de almacenamiento hasta el momento de su uso. Si una sustancia orgánica como un aditivo para composiciones hidráulicas se estanca en el tanque de almacenamiento, gradualmente se desarrollan condiciones anaerobias en el mismo, y crecen bacterias anaerobias en grandes cantidades, lo que provoca la contaminación del tanque de almacenamiento y la generación del olor putrefacto. Además, muchos de los copolímeros como los agentes reductores de agua a base de ácido policarboxílico utilizan un agente de transferencia de cadena en el procedimiento de reacción. Cuando se usa un compuesto de tiol soluble en agua como agente de transferencia de cadena, en muchos casos se queda el mal olor, lo que es probable que provoque putrefacción durante el almacenamiento. Por tanto, para evitar esto se necesita una purificación complicada.

20 El documento JP-A 2003-12357 propone un agente de prevención de la degeneración o un agente de prevención para la generación de sulfuro de hidrógeno.

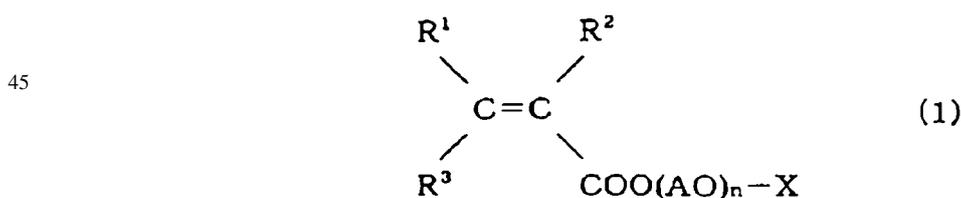
25

Sumario de la invención

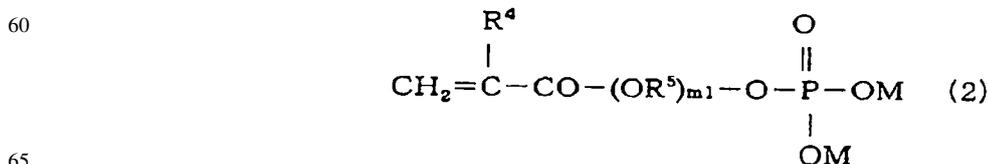
30 La invención se refiere a un método para producir un polímero a base de éster de ácido fosfórico, que incluye una etapa de mezclado de preparar una disolución mixta que contienen un monómero 1 representado por la siguiente fórmula (1), un monómero 2 representado por la siguiente fórmula (2), y un monómero 3 representado por la siguiente fórmula (3), y una etapa de copolimerización de copolimerizar el monómero 1, monómero 2 y monómero 3,

35 en el que la etapa de mezclado es mezclar los monómeros 1, 2 y 3 a una temperatura de 10 a 50°C, la etapa de copolimerización es copolimerizar los monómeros a pH 7 o inferior, en un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0 mg/kg, en presencia de un agente quelante de ácido fosfónico, la etapa de copolimerización se inicia en el plazo de 72 horas tras la etapa de mezclado y se mantiene la temperatura de la disolución mixta en el intervalo de 10 a 50°C hasta que se inicia la etapa de copolimerización:

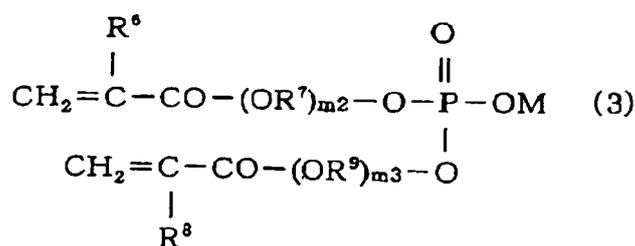
40



55 en la que R¹ y R² representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y R³ representa un átomo de hidrógeno o -COO(AO)_nX [en el que AO representa un grupo oxialquileno o grupo oxiestireno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; n representa un número promedio de moles añadidos de AO, y es un número desde 3 hasta 200; y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono],



en la que R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R⁵ representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono; m1 representa un número desde 1 hasta 30; y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, y



en la que R⁶ y R⁸ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R⁷ y R⁹ representan cada uno un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono; m2 y m3 representan cada uno un número desde 1 hasta 30; y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

La invención se refiere además a un método para la producción, que incluye añadir cantidades especificadas de peróxido de hidrógeno y un conservante, tras la copolimerización según el método de la invención.

Además, la invención se refiere al uso del polímero a base de éster de ácido fosfórico obtenido según el método descrito anteriormente, como dispersante para composiciones hidráulicas. La invención también se refiere a una composición hidráulica que contiene el polímero a base de éster de ácido fosfórico obtenido mediante el método descrito anteriormente, un polvo hidráulico y agua.

Descripción detallada de la invención

Sin embargo, cualquiera de los métodos de los documentos JP-A 2001-146447, JP-A 2000-327386, JP-A 2001-31722, JP-A 11-79811 y JP-A 2001-146450 mencionan sobre un método que corresponde a una tecnología relacionada con los denominados polímeros a base de ácido policarboxílico, y permite la producción estable (menos fluctuación en el peso molecular con el lote de producción) de un polímero a base de éster de ácido fosfórico que puede conferir un excelente efecto dispersante o un efecto reductor de la viscosidad y un efecto de proporcionar de manera excelente los dos efectos, a una composición hidráulica que contiene un polvo hidráulico, y por tanto puede usarse como dispersante para composiciones hidráulicas que tienen buen rendimiento, en un nivel práctico desde el punto de vista industrial con buena reproducibilidad.

La invención proporciona un método para producir de manera estable (menos fluctuación en el peso molecular con el lote de producción) un copolímero que puede conferir un excelente efecto de dispersión y un excelente efecto reductor de la viscosidad a una composición hidráulica que contiene un polvo hidráulico, y por tanto sirve como dispersante para composiciones hidráulicas que tienen buen rendimiento, en un nivel práctico desde el punto de vista industrial con buena reproducibilidad.

La invención también proporciona un método que puede producir un copolímero que puede almacenarse de manera estable sin putrefacción durante el almacenamiento.

La invención se refiere a un método para producir un polímero a base de éster de ácido fosfórico, conteniendo el método copolimerizar el monómero 1 representado por la fórmula (1), el monómero 2 representado por la fórmula (2) y el monómero 3 representado por la fórmula (3), en un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0 mg/kg, a pH 7 o inferior, en presencia de un agente quelante a base de ácido fosfónico, en el que se obtiene la disolución mixta mezclando los monómeros 1 a 3 a una temperatura de 10 a 50°C, la polimerización se inicia en el plazo de 72 horas tras mezclar los monómeros 1 a 3, y la temperatura de la disolución mixta se mantiene en el intervalo de 10 a 50°C hasta el momento en que se inicia la polimerización.

La invención se refiere además a un método para la producción, conteniendo el método añadir cantidades específicas de peróxido de hidrógeno y un conservante, tras la copolimerización según el método de la invención.

R⁵ en la fórmula (2), y R⁷ y R⁹ en la fórmula (3) son cada uno un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, que incluye un grupo polimetileno tal como un grupo trimetileno o un grupo tetrametileno.

Según la invención, se proporciona un método que permite la producción estable, con buena reproducibilidad, de un polímero a base de éster de ácido fosfórico que es adecuado como dispersante para composiciones hidráulicas que pueden inhibir un aumento en el peso molecular debido a reticulación o una disminución en el rendimiento, incluso en el caso de usar un monómero que contiene un éster de ácido fosfórico que forma muchos cuerpos de diéster. Además, en el método de producción de la invención, no se ven afectadas las características del polímero a base de éster de ácido fosfórico como dispersante para composiciones hidráulicas. El dispersante que contiene el polímero a base de

ES 2 356 259 T3

éster de ácido fosfórico obtenido mediante el método de producción de la invención, puede conferir un excelente efecto de dispersión y un excelente efecto reductor de la viscosidad a una composición hidráulica que contiene un polvo hidráulico, y así tiene un buen rendimiento.

5 *Método para producir polímero a base de éster de ácido fosfórico*

Los métodos para producir un polímero a base de éster de ácido fosfórico de la invención se describirán en detalle.

10 Los inventores de la invención encontraron que un polímero derivado de éster de ácido fosfórico específico es útil para reducir la viscosidad de composiciones hidráulicas. También encontraron un método apropiado para producir el polímero a una escala industrial.

15 A continuación en el presente documento, se describirá el método para producir un polímero a base de éster de ácido fosfórico usando los monómeros 1 a 3.

Desde un punto de vista industrial, los monómeros de éster de ácido fosfórico habitualmente están disponibles como mezclas que incluyen una especie de monoéster (monómero 2) y una especie de diéster (monómero 3).

20 Entre ellos, la especie de diéster es propensa a alcanzar altos pesos moleculares (gelificación) mediante reticulación, y por tanto, en los campos que utilizan esta propiedad, por ejemplo, en las aplicaciones como agente espesante, adhesivo, agente de recubrimiento, tales mezclas pueden usarse adecuadamente sin estar bajo demasiadas limitaciones en la producción. Por otra parte, en los aditivos (dispersante, agente reductor de agua y similares) para composiciones hidráulicas, se prefiere un copolímero que contenga un grupo ácido fosfórico porque tiene un excelente poder de absorción para materiales hidráulicos. Sin embargo, un aumento en el peso molecular da como resultado una disminución en la dispersabilidad o en el efecto reductor de la viscosidad, y por tanto no es preferible incluso en términos de manejabilidad. No obstante, desde el punto de vista de los usos de las composiciones hidráulicas o puntos económicos, es desventajoso industrialmente separar una especie de monoéster y una especie de diéster a partir de tal mezcla de un éster de ácido fosfórico, y usarlas como materiales de partida.

30 En el método de producción de la invención, se copolimerizan el monómero 1, el monómero 2 que es un monómero de éster de ácido fosfórico y el monómero 3 en un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0 mg/kg, a pH 7 o inferior, en presencia de un agente quelante a base de ácido fosfónico, a pH 7 o inferior, usando el método de producción una disolución mixta que contiene el monómero 1, el monómero 2 y el monómero 3, siendo la disolución mixta una disolución obtenida mezclando los monómeros 1 a 3 a una temperatura de 10 a 50°C, y la polimerización se inicia en el plazo de 72 horas tras el mezclado de los monómeros 1 a 3, mientras que se mantiene la temperatura de la disolución mixta en el intervalo de 10 a 50°C hasta que se inicie la polimerización.

40 Mediante este método de producción de la invención, puede producirse de manera estable un polímero con buena reproducibilidad, sin la aparición de reticulación (aumento del peso molecular, gelificación), incluso si se usa un material de partida que incluye una especie de diéster, y también, puede mantenerse el excelente rendimiento de un polímero a base de éster de ácido fosfórico como dispersante para composiciones hidráulicas. Por tanto, este método de producción es altamente ventajoso en el campo de la composición hidráulica.

45 Además, el método de producción de la invención implica la adición de cantidades específicas de peróxido de hidrógeno y un conservante, tras la copolimerización según el método de producción de la invención. De ese modo, se inhibe la putrefacción o generación del mal olor, y puede mantenerse el excelente rendimiento del polímero a base de éster de ácido fosfórico como dispersante para composición hidráulica. Por tanto, el método de producción es un método de producción altamente ventajoso en el campo de la composición hidráulica.

50 El polímero a base de éster de ácido fosfórico según la invención es un polímero obtenido copolimerizando el monómero que tiene un grupo oxialquileno representado por la fórmula (1), y los monómeros 2 y 3 que tienen un grupo ácido fosfórico representado por las fórmulas (2) y (3), respectivamente.

55 Ejemplos preferidos de los monómeros 1 a 3 usados en la invención son tal como siguen, y también pueden usarse productos comercialmente disponibles o productos de reacción.

Monómero 1

60 Con respecto al monómero 1, R³ en la fórmula (1) es preferiblemente un átomo de hidrógeno; y AO es preferiblemente un grupo oxialquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y más preferiblemente contiene un grupo etilenoxilo (a continuación en el presente documento, grupo EO), mientras que es preferible que el grupo EO ocupe el 70% en moles o más, más preferiblemente el 80% en moles o más, e incluso más preferiblemente el 90% en moles o más, de todos los AO. Es incluso más preferible que todos los AO sean grupos EO. Además, X es preferiblemente un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18, preferiblemente de 1 a 12, más preferiblemente de 1 a 4, e incluso más preferiblemente 1 ó 2, átomos de carbono, y es incluso más preferiblemente un grupo metilo. Específicamente, puede mencionarse éster de ácido metacrílico de ω -metoxipolioxialquileno, éster de ácido acrílico de ω -metoxipolioxialquileno, o similares, y se prefiere más éster de ácido metacrílico de ω -metoxipolioxialquileno. En este caso, n en la fórmula (1) es un número promedio de moles añadidos. En cuanto a los efectos que confieren

ES 2 356 259 T3

dispersabilidad y viscosidad del polímero en una composición hidráulica, n es de 3 a 200, y preferiblemente de 4 a 120. También es aceptable que los AO en un número promedio n de las unidades de repetición sean diferentes entre sí, y por tanto en el monómero se incluya la adición al azar o la adición de bloque, o una mezcla de estas. AO también puede incluir un grupo propilenoxilo o similares, además del grupo EO.

5 Monómero 2

En cuanto al monómero 2, puede mencionarse un monoéster de ácido fosfórico de un compuesto de hidroxilo orgánico. Específicamente, puede mencionarse ésteres de ácido fosfórico de ácido mono(met)acrílico de polialquilenglicol, 10 o similares. Los ejemplos de los mismos incluyen monoéster de [ácido (2-hidroxietil)metacrílico] de ácido fosfórico, mono-[éster de ácido (2-hidroxietil)acrílico] de ácido fosfórico y similares. Entre ellos, desde los puntos de vista de la facilidad de producción y la estabilidad en la calidad de producto de los productos, se prefiere monoéster de [ácido (2-hidroxietil)metacrílico] de ácido fosfórico.

15 Monómero 3

En cuanto al monómero 3, puede mencionarse un diéster de ácido fosfórico de un compuesto de hidroxilo orgánico. Específicamente, pueden mencionarse diésteres de ácido fosfórico de ácido di(met)acrílico de polialquilenglicol, o 20 similares. Los ejemplos de los mismos incluyen diéster de [ácido (2-hidroxietil)metacrílico] de ácido fosfórico, diéster de [ácido (2-hidroxietil)acrílico] de ácido fosfórico y similares. Entre ellos, desde los puntos de vista de la facilidad de producción y la estabilidad en la calidad de producto de los productos, se prefiere diéster de [ácido (2-hidroxietil)metacrílico] de ácido fosfórico.

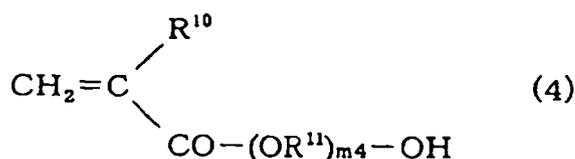
Cualquiera de los monómeros 2 y 3 puede ser una sal, y las sales pueden incluir sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio y sales de alquilamonio de estos compuestos.

m1 del monómero 2, y m2 y m3 del monómero 3 son cada uno preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10, e incluso más preferiblemente de 1 a 5.

En el método de producción de la invención, puede usarse una mezcla de monómeros que incluye el monómero 2 y el monómero 3.

En cuanto a tal mezcla de monómeros que incluye el monómero 2 y monómero 3, pueden usarse productos comercialmente disponibles que incluyen un especie de monoéster y una especie de diéster, y por ejemplo, se encuentran 35 disponibles Phosmer-M, Phosmer-PE, Phosmer-P (Unichemical Co., Ltd.), JAMP514, JAMP514P, JMP100 (todos de Johoku Chemical Co., Ltd.), Light Ester P-1M, Light Acrylate P-1A (todos de Kyoeisha Chemical Co., Ltd.), MR200 (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.), Kayamer (Nippon Kayaku Co., Ltd.), fosfato de metacrilato de etilenglicol (reactivo de Aldrich), y similares.

También puede producirse una mezcla de monómeros que incluye el monómero 2 y el monómero 3 como producto de reacción, por ejemplo, haciendo reaccionar el compuesto de hidroxilo orgánico representado por la fórmula (4) con un agente de fosforilación tal como anhídrido fosfórico (P₂O₅) o ácido ortofosfórico y agua a una razón de alimentación predeterminada.



en la que R¹⁰ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R¹¹ representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono; y m4 representa un número desde 1 hasta 30.

Por tanto, puede usarse el éster de ácido fosfórico obtenido haciendo reaccionar el compuesto de hidroxilo orgánico representado por la fórmula (4) con un agente de fosforilación.

Como agente de fosforilación, puede mencionarse ácido ortofosfórico, pentóxido de fósforo (anhídrido fosfórico), ácido polifosfórico, oxiclورو de fósforo y similares, y se prefieren ácido ortofosfórico y pentóxido de fósforo. Estos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más especies. Además, también es preferible el agente de fosforilación (Z) que va a describirse posteriormente. En la invención, la cantidad del agente de fosforilación que va usarse para hacer reaccionar el compuesto de hidroxilo orgánico con el agente de fosforilación, puede determinarse 65 apropiadamente en el momento adecuado según la composición de éster de ácido fosfórico deseada.

Los monómeros 2 y 3 son productos de esterificación de ácido fosfórico de monómeros que tienen un enlace insaturado y un grupo hidroxilo, y se ha reconocido que los productos comercialmente disponibles o los productos de

ES 2 356 259 T3

reacción mencionados anteriormente contienen compuestos distintos de la especie de monoéster (monómero 2) y la especie de diéster (monómero 3). Se cree que los otros compuestos son mezclas de compuestos polimerizables y no polimerizables, pero tales mezclas (mezclas de monómeros) pueden usarse directamente en la invención.

5 El contenido de los monómeros 2 y 3 en la mezcla de monómeros pueden calcularse basándose en los resultados de medición mediante ^{31}P -RMN.

Condiciones para la medición mediante ^{31}P -RMN

- 10 • Método de desacoplamiento restringido inverso.
- Rango de medición: 6459,9 Hz.
- 15 • Tiempo de retraso de impulsos: 30 s.
- Punto de datos de observación: 10336.
- Amplitud de impulso (5,833 μs), pulso a 35°.
- 20 • Disolvente: CD_3OH (metanol deuterado) (30% en peso).
- Número de integración: 128.

25 En estas condiciones, las señales del gráfico obtenido son atribuibles al siguiente compuesto, y por tanto pueden determinarse las razones de cantidades relativas a partir de las razones del área.

Por ejemplo, en el caso en el que el compuesto de hidroxilo orgánico sea un producto de fosforilación de “metacrilato de 2-hidroxietilo”, las señales pueden asignarse tal como sigue.

- 30 • De 1,8 ppm a 2,6 ppm: Ácido fosfórico.
- De 0,5 ppm a 1,1 ppm: Monómero 2 (especie de monoéster).
- 35 • De -0,5 ppm a 0,1 ppm: Monómero 3 (especie de diéster).
- De -1,0 ppm a 0,6 ppm: especie de triéster.
- De -11,1 ppm a 10,9 ppm, -12,4 ppm ~ -12,1 ppm: monoéster de ácido pirofosfórico.
- 40 • De -12,0 ppm a -11,8 ppm: diéster de ácido pirofosfórico.
- De -11,2 ppm a -11,1 ppm: ácido pirofosfórico.
- 45 • Picos distintos de estos: desconocido.

Según la invención, se cuantifica el contenido en ácido fosfórico en la mezcla de monómeros, y se determinan las proporciones del monómero 2 y el monómero 3 en la mezcla de monómeros. Específicamente, el cálculo se lleva a cabo tal como sigue.

50 La cantidad absoluta (% en peso) del contenido en ácido fosfórico en una muestra se determina mediante cromatografía de gases. Debido a las razones molares relativas de ácido fosfórico, la especie de monoéster y la especie de diéster en la muestra se determinan a partir de los resultados de ^{31}P -RMN, las cantidades absolutas de la especie de monoéster y la especie de diéster se calculan basándose la cantidad absoluta de ácido fosfórico.

55 *Contenido en ácido fosfórico*

Las condiciones para la cromatografía de gases son tal como sigue.

60 Muestra: metilada con diazometano.

Ejemplo) se añade de 1 a 1,5 cc de una disolución de dietil éter de diazometano a 0,1 g de una muestra para metilar la muestra.

65 Columna: Ultra ALLOY, 15 m x 0,25 mm (diámetro interno) x 0,15 μm de df.

Gas portador: He.

ES 2 356 259 T3

Razón de separación: 50:1.

Temperatura de la columna: 40°C (5 min.).

5 (Retención) → 10°C/min. (elevación de la temperatura) → tras hacer reaccionar a 300°C, retenido durante 15 min.

Temperatura de entrada: 300°C.

10 Temperatura de detector: 300°C.

Se detecta un pico derivado del ácido fosfórico aproximadamente a 9 minutos en las condiciones descritas anteriormente, y puede calcularse el contenido en ácido fosfórico en una muestra desconocida mediante un método de curva de calibración.

15 *Contenido de especie de monoéster y especie de diéster*

Aunque se toma como referencia el contenido en ácido fosfórico determinado tal como se describió anteriormente, la cantidad total de la especie de monoéster y la especie de diéster en el reactivo usado en los siguientes ejemplos o similares, se calculó tal como sigue. Además, se consideró que el monoéster de ácido pirofosfórico, el diéster de ácido pirofosfórico y el ácido pirofosfórico se sometieron a hidrólisis durante el procedimiento de polimerización, y por tanto se atribuyeron los productos de descomposición al ácido fosfórico y la especie de monoéster en el cálculo.

- Phosmer-M: 81,8% en peso.

25 Cuando se calculan las razones de alimentación de los monómeros a partir del resultado anterior y los resultados de RMN, basándose en los datos para la especie de monoéster y la especie de diéster, en el caso del ejemplo 1-1, se obtiene lo siguiente.

- Monometacrilaro de ω -metoxipolietilenglicol (número de moles añadidos de óxido de etileno: 9; NK Ester M90G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.) = 34% en moles.
- Éster de ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico de ácido fosfórico = 46% en moles.
- Éster de ácido di(2-hidroxietil)metacrílico de ácido fosfórico = 20% en moles.

35 Desde los puntos de vista de la fluidez y la reducción de la viscosidad, es favorable usar una mezcla de éster de ácido fosfórico que contiene la especie de monoéster en una cantidad mayor; sin embargo, incluso en el caso de una mezcla que contiene la especie de diéster en la mayor cantidad, cuando se controla la razón molar de copolimerización con respecto al monómero 1, puede ajustarse la reducción de la viscosidad o la fluidez.

40 Durante la copolimerización de monómeros, la razón molar del monómero 1 y los monómeros 2 y 3 es preferiblemente monómero 1/(monómero 2 + monómero 3) = de 5/95 a 95/5, y más preferiblemente de 10/90 a 90/10. Además, la razón molar del monómero 1 y el monómero 2 y el monómero 3 es preferiblemente monómero 1/monómero 2/monómero 3 = de 5 a 95/de 3 a 90/de 1 a 80, y más preferiblemente de 5 a 96/de 3 a 80/de 1 a 60 (siempre que la suma sea 100). Además, para el monómero 2 y el monómero 3, la razón molar o el porcentaje molar se ha de calcular basándose en el compuesto de tipo ácido (lo mismo se aplica para lo siguiente).

50 Según la invención, la proporción del monómero 3 en todos los monómeros usados en la reacción puede establecerse del 1 al 60% en moles, y preferiblemente del 1 al 30% en moles.

La razón molar del monómero 2 y el monómero 3 puede establecerse como monómero 2/monómero 3 = de 99/1 a 4/96, y preferiblemente de 99/1 a 5/95.

55 A continuación en el presente documento, se describirán condiciones de producción más preferidas desde los puntos de vista de inhibición de la gelificación, ajuste de pesos moleculares apropiados, y el diseño del rendimiento de un dispersante para composiciones hidráulicas. Desde tal punto de vista, es preferible en la invención usar un agente de transferencia de cadena durante la copolimerización, en una cantidad del 4% en moles o más, preferiblemente del 6% en moles o más, y más preferiblemente del 8% en moles o más, basándose en el número total de moles de los monómeros 1 a 3. El límite superior de la cantidad de uso del agente de transferencia de cadena puede establecerse para que sea preferiblemente del 100% en moles o menos, más preferiblemente del 60% en moles o menos, incluso más preferiblemente del 30% en moles o menos, e incluso más preferiblemente del 15% en moles o menos, en relación con el porcentaje molar total de los monómeros 1 a 3. Más específicamente,

65 (1) en el caso en el que n del monómero 1 es de 3 a 30,

(1-1) si la razón molar del monómero 2 y el monómero 3 entre los monómeros 1 a 3 sea del 50% en moles o más, es preferible usar el agente de transferencia de cadena en una cantidad del 6 al 100% en moles, y preferiblemente del 8 al 60% en moles, basándose en los monómeros 1 a 3,

ES 2 356 259 T3

(1-2) si la razón molar del monómero 2 y el monómero 3 entre los monómeros 1 a 3 es menos del 50% en moles, es preferible usar el agente de transferencia de cadena en una cantidad del 4 al 60% en moles, y preferiblemente del 5 al 30% en moles, basándose en los monómeros 1 a 3, mientras que

5 (2) en el caso en el que n del monómero 1 exceda 30, es preferible usar el agente de transferencia de cadena en una cantidad del 6 al 50% en moles, y preferiblemente del 8 al 40% en moles, basándose en los monómeros 1 a 3.

10 Con respecto al método de producción de la invención, es preferible llevar a cabo el método mientras que se tiene por objetivo una tasa de reacción para los monómeros 2 y 3 del 60% o más, preferiblemente del 70% o más, más preferiblemente del 80% o más, incluso más preferiblemente del 90% o más, e incluso más preferiblemente del 95% o más. La cantidad de uso del agente de transferencia de cadena puede seleccionarse desde este punto de vista. En este caso, se calcula la tasa de reacción para los monómeros 2 y 3 mediante la siguiente ecuación:

15
$$\text{Tasa de reacción (\%)} = \left[1 - \frac{Q}{P} \right] \times 100$$

20 Q: Proporción del monómero 2 y el monómero 3 con respecto a X derivada del monómero 1 en el sistema de reacción tras la finalización de la reacción.

P: Proporción del monómero 2 y el monómero 3 con respecto a X derivada del monómero 1 en el sistema de reacción tras la iniciación de la reacción.

25 Además, pueden calcularse las proporciones (% en moles) del monómero 2 y el monómero 3 en el compuesto que contiene fósforo el sistema de reacción tras la iniciación de la reacción y tras la finalización de la reacción, basándose en los resultados de la medición por ¹H-RMN.

30 Además, se cree que el primer polímero a base de éster de ácido fosfórico de la invención tiene unidades constituyentes derivadas respectivamente de los monómeros 1, 2 y 3, dado que ha desaparecido el doble enlace derivado del monómero cuando se analiza mediante ¹H-RMN en las siguientes condiciones.

Condiciones de ¹H-RMN

35 Se disuelve un polímero en agua, se seca a presión reducida, y entonces se disuelve en metanol deuterado a una concentración del 3 al 4% en peso, y se mide la ¹H-RMN. Se mide la proporción residual del doble enlace a partir de los valores de integración a de 5,5 a 6,2 ppm. Además, la medición de ¹H-RMN se realiza usando "Mercury 400 NMR" fabricado por Varian, Inc. en las condiciones de varios puntos de datos de 42052, un rango de medición de 6410,3 Hz, una amplitud de impulso de 4,5 μs, un tiempo de retraso de impulsos de 10 S, y una temperatura de medición de 25,0°C.

45 Es decir, el primer polímero a base de éster de ácido fosfórico de la invención que tiene un Mw tal como se describió anteriormente contiene, como unidades constituyentes, una unidad constituyente derivada del monómero 1, una unidad constituyente derivada del monómero 2, y una unidad constituyente derivada del monómero 3. Estas unidades constituyentes derivadas de los monómeros respectivos, que se han introducido en el polímero mediante la apertura de anillo de los enlaces insaturados etilénicos en los monómeros 1, 2 y 3, seguido de la polimerización por adición. Las razones de estas unidades constituyentes en el polímero dependen de las razones de alimentación, y por tanto si los monómeros usados en la copolimerización son sólo los monómeros 1 a 3, se considera que las razones molares de las unidades constituyentes respectivas concuerdan prácticamente con las razones de los monómeros.

50 Desde el punto de vista de la manifestación de la dispersabilidad, el contenido en monómero 2 sin reaccionar y el monómero 3 sin reaccionar en el producto de reacción es preferiblemente del 5% en moles o menos, más preferiblemente del 3% en moles o menos, e incluso más preferiblemente del 2% en moles o menos, basándose en el total de las cantidades de alimentación del monómero 2 y el monómero 3.

55 Para la producción del polímero a base de éster de ácido fosfórico según la invención, también pueden usarse otros monómeros copolimerizables además de los monómeros 1 a 3. Como los otros monómeros copolimerizables, pueden mencionarse un ácido sulfónico o ácido carboxílico que tiene un grupo insaturado, y sales de los mismos. Por ejemplo, pueden mencionarse ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico y una sal de metal alcalino, una sal de metal alcalinotérreo, una sal de amonio o una sal de amina de uno cualquiera de los dos ácidos. También, pueden mencionarse un monómero de ácido acrílico tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o ácido citracónico, y también pueden usarse una sal de metal alcalino, una sal de metal alcalinotérreo, una sal de amonio, una sal de amina, un éster metílico o un éster etílico de al menos uno de los ácidos, o un compuesto anhidro tal como anhídrido maleico. Además, pueden mencionarse (met)acrilamida, N-metil-(met)acrilamida, N,N-dimetil-(met)acrilamida, ácido 2-(met)acrilamida-2-metasulfónico, ácido 2-(met)acrilamida-2-etanosulfónico, ácido 2-(met)acrilamida-2-propanosulfónico, estireno, ácido estirenosulfónico y similares. La proporción de los monómeros 1 a 3 en total en la cantidad total de monómeros es preferiblemente del 30 al 100% en moles, más

ES 2 356 259 T3

preferiblemente del 50 al 100% en moles, e incluso más preferiblemente del 75 al 100% en moles, y desde el punto de vista de lograr el rendimiento como dispersante tal como se describe para los polímeros primero y segundo a base de éster de ácido fosfórico de la invención, la proporción es preferiblemente más del 95% en moles al 100% en moles, y más preferiblemente del 97 al 100% en moles.

5

El otro monómero copolimerizable puede introducirse en el sistema de reacción mientras está contenido en la disolución mixta, puede introducirse en el sistema de reacción por separado con la disolución mixta, o puede introducirse en el sistema de reacción de manera que los combine.

10 La cantidad total de los monómeros 1, 2 y 3, y el otro monómero copolimerizable en el sistema de reacción es preferiblemente del 5 al 80% en peso, más preferiblemente del 10 al 65% en peso, e incluso más preferiblemente del 20 al 50% en peso, en el sistema de reacción.

15 En el método de producción de la invención, la temperatura de reacción para los monómeros 1, 2 y 3 es preferiblemente de 40 a 100°C, y más preferiblemente de 60 a 90°C, y la presión de reacción es, como presión manométrica, preferiblemente de 101,3 a 111,5 kPa (de 1 a 1,1 atm), y más preferiblemente de 101,3 a 106,4 kPa (de 1 a 1,05 atm).

20 En el método de producción de la invención, una disolución de monómeros que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3, preparada con un disolvente apropiado, se somete a copolimerización con otros monómeros incluyendo el monómero 1, a pH 7 o inferior, preferiblemente en presencia de una cantidad predeterminada de un agente de transferencia de cadena. También pueden usarse otros monómeros copolimerizables, un iniciador de polimerización y similares.

25 En la invención, se hacen reaccionar el monómero 1, el monómero 2 y el monómero 3 a pH 7 o inferior. Según la invención, el valor de pH a 20°C del líquido de reacción recogido en la mitad de la reacción (desde la iniciación de la reacción hasta la finalización de la reacción) se toma como el pH durante la reacción. Habitualmente, es favorable iniciar la reacción en las condiciones (razón de monómeros, disolvente, otros componentes, etc.) que sin duda conducirán el pH durante la reacción a un valor de 7 o inferior.

30 Además, en el caso en el que el sistema de reacción es un sistema no acuoso, puede añadirse agua al sistema de reacción en una cantidad que permita la medición del pH, y pueda medirse el pH.

35 Con los monómeros 1 a 3, que son el contenido de la invención, se cree que si se realiza la reacción en las condiciones ilustradas en los siguientes (1) y (2), considerando condiciones distintas de estas, el pH durante la reacción habitualmente será 7 o inferior. Además, es aceptable tener casos en los que el pH exceda transitoriamente 7 en la fase temprana de la reacción, dentro del alcance de que la reacción en general no se vea afectada, tal como en el caso en el que no se produzca gelificación.

40 (1) Se usa una disolución de monómeros a pH 7 o inferior, que contiene todos los monómeros 1 a 3, en la reacción de copolimerización de los monómeros 1 a 3.

(2) La reacción de copolimerización de los monómeros 1 a 3 se inicia a pH 7 o inferior. Es decir, se ajusta el sistema de reacción que contiene los monómeros 1 a 3 a pH 7 o inferior, y entonces se inicia la reacción.

45 Específicamente, por ejemplo, pueden mencionarse los siguientes métodos de producción.

(i) Se ajusta el pH de una disolución de monómeros que contiene los monómeros 1 a 3, a 7 o inferior, y se inicia la reacción de copolimerización.

50 (ii) Se añade gota a gota una disolución de monómeros que contiene los monómeros 1 a 3 (el pH puede ser arbitrario, pero preferiblemente es 7 o inferior) al sistema de reacción.

55 (iii) Al sistema de reacción se le añaden gota a gota por separado una disolución de monómeros que contiene el monómero 1 (el pH puede ser arbitrario, pero preferiblemente es 7 o inferior), una disolución de monómeros que contiene el monómero 2 (el pH puede ser arbitrario, pero preferiblemente es 7 o inferior), y una disolución de monómeros que contiene el monómero 3 (el pH puede ser arbitrario, pero preferiblemente es 7 o inferior).

60 (iv) Los métodos descritos anteriormente se combinan apropiadamente, y se realiza la reacción en un disolvente de polimerización. Por ejemplo, primero se introduce al sistema de reacción una porción de una disolución de monómeros que contiene los monómeros 1 a 3 (el pH puede ser arbitrario, pero preferiblemente es 7 o inferior), y se añade gota a gota la porción restante de la disolución de monómeros al sistema de reacción.

65 En los métodos (iii) y (iv), es necesario controlar las condiciones para la adición gota a gota de la disolución de monómeros que va a añadirse gota a gota, de modo que no se excedan los valores establecidos de la razón molar de los monómeros. Además, en los métodos (ii) a (iv), las otras condiciones de reacción se consideran de manera que el pH del sistema de reacción que contiene los monómeros 1 a 3 añadidos gota a gota sea 7 o inferior, y preferiblemente 4 o inferior.

ES 2 356 259 T3

Además, puede ajustarse el pH del sistema de reacción, si es necesario, usando un ácido inorgánico (ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, etc.), o NaOH, KOH, trietanolamina o similares.

Tal como se comentó anteriormente, en la invención, es preferible que la una disolución de monómeros que contiene al menos uno del monómero 2 y el monómero 3 entre las disoluciones de monómeros usadas en la reacción, tenga un valor de pH de 7 o inferior, con el fin de hacer que el pH del sistema de reacción durante la reacción sea 7 o inferior. Esta disolución de monómeros a pH 7 o inferior puede ser una disolución que contiene al menos uno del monómero 2 y el monómero 3, o puede ser una disolución que contiene el monómero 1, o puede ser una disolución que contiene un agente de transferencia de cadena y los otros monómeros. En este caso, la disolución de monómeros que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 es preferiblemente un sistema que contiene agua (es decir, el disolvente contiene agua) desde el punto de vista de la medición del pH, pero si la disolución es un sistema no acuoso, puede añadirse una cantidad necesaria de agua para la medición. En cuanto a la uniformidad de la disolución de monómeros, la prevención de la gelificación y la inhibición del deterioro del rendimiento, el pH es preferiblemente 7 o inferior, más preferiblemente de 0,1 a 6, e incluso más preferiblemente de 0,2 a 4,5. También es preferible que se use el monómero 1 como una disolución de monómeros a pH 7 o inferior. Este pH es un valor tomado a 20°C.

El pH del sistema de reacción (sistema de polimerización) antes de la reacción, al que se han introducido finalmente los monómeros, es preferiblemente 6 o inferior a 20°C, más preferiblemente 5 o inferior, incluso más preferiblemente 4 o inferior, e incluso más preferiblemente 2 o inferior, desde los puntos de vista de la estabilidad al controlar el peso molecular del polímero, y la facilidad del control de pH durante la reacción. Preferiblemente, el pH de la disolución de monómeros que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 (pH del sistema de reacción en la iniciación de la reacción), el pH del sistema de reacción en la mitad de la reacción, y el pH del sistema de reacción tras la finalización de la reacción son todos 7 o inferior.

Además, en el caso de usar estos monómeros 1 a 3 en un estado que no contiene agua (es decir, se añaden gota a gota los monómeros directamente como componentes líquidos), el pH del sistema de polimerización necesariamente se vuelve 7 o inferior, y por tanto este método también es adecuado. El pH del sistema de polimerización final antes de la polimerización es preferiblemente 6 o inferior, más preferiblemente 5 o inferior, incluso más preferiblemente 4 o inferior, e incluso más preferiblemente 2 o inferior.

Agente de transferencia de cadena

Un agente de transferencia de cadena es un material cuya función es inducir una reacción de transferencia de cadena en la polimerización por radicales (una reacción en la que un radical de polímero en crecimiento reacciona con otra molécula para dar como resultado una transferencia del sitio activo de radical), y se añade para el fin de transferir los cuerpos de cadena.

El agente de transferencia de cadena se usa preferiblemente en una cantidad del 4% en moles o más, más preferiblemente del 6% en moles o más, e incluso más preferiblemente del 8% en moles o más, basándose en el número total de moles de los monómeros 1 a 3, desde el punto de vista de la inhibición de la gelificación y el ajuste para el peso molecular apropiado.

Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen agentes de transferencia de cadena a base de tiol, agentes de transferencia de cadena a base de hidrocarburo halogenado, y similares, y se prefieren los agentes de transferencia de cadena a base de tiol.

Un agente de transferencia de cadena a base de tiol preferiblemente tiene un grupo -SH, y más preferiblemente, el compuesto se representa por la fórmula: HS-R-Eg (en la que R representa un grupo derivado de un hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; E representa un grupo -OH, -COOM, -COOR' o -SO₃M; M representa un átomo de hidrógeno, un metal monovalente, un metal divalente, un grupo amonio o un grupo amina orgánico; R' representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; y g representa un número entero desde 1 hasta 2). Los ejemplos de los mismos incluyen mercaptoetanol, tioglicerol, ácido tioglicólico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tiomálico, tioglicolato de octilo, 3-mercaptopropionato de octilo y similares. Desde el punto de vista del efecto de transferencia de cadena en la reacción de copolimerización que contiene los monómeros 1 a 3, se prefieren ácido mercaptopropiónico y mercaptoetanol, y se prefiere más ácido mercaptopropiónico. Estos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más especies.

Como agente de transferencia de cadena a base de hidrocarburo halogenado, pueden mencionarse tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono y similares.

Otros agentes de transferencia de cadena incluyen dímero de α -metilestireno, terpinoleno, α -terpineno, γ -terpineno, dipenteno, 2-aminopropan-1-ol y similares. Los agentes de transferencia de cadena pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más especies.

El agente de transferencia de cadena preferiblemente se usa como una disolución, y es más preferible mantener la temperatura de disolución en el intervalo de 10 a 50°C hasta que se inicie la polimerización. Es incluso más preferible que se añada el agente de transferencia de cadena para coexistir en la disolución de monómeros que contiene el

ES 2 356 259 T3

monómero 2 y/o el monómero 3 o en la disolución mixta de los monómeros 1 a 3, y se mantiene la temperatura de la disolución en el intervalo de 10 a 50°C hasta que se inicie la polimerización.

Iniciador de polimerización

5 En el método de producción de la invención, es preferible usar un iniciador de polimerización desde el punto de vista de la eficacia de la polimerización tal como la iniciación de la polimerización, mejora de la tasa de reacción, reducción del tiempo de polimerización, y es más preferible usar el iniciador de polimerización en una cantidad del 5% en moles o más, más preferiblemente del 7 al 50% en moles, e incluso más preferiblemente del 10 al 30% en moles, basándose en el número total de moles de los monómeros 1 a 3. El iniciador de polimerización se introduce preferiblemente al sistema de reacción por separado de la disolución de monómeros que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 o la disolución mixta de los monómeros 1 a 3.

15 Como iniciador de polimerización a base de agua, se usa una sal de amonio o sal de metal alcalino de ácido persulfúrico, peróxido de hidrógeno, o un compuesto azo soluble en agua tal como diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) o 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) deshidratada. Además, también puede usarse un agente promotor tal como hidrogenosulfito sódico o un compuesto de amina en combinación con el iniciador de polimerización.

Disolvente

20 El método de producción de la invención se lleva a cabo mediante un método de polimerización con disolvente. El disolvente usado en el mismo puede ser agua, o un disolvente orgánico soluble en agua tal como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, acetona o metil etil cetona. Al considerar el manejo y las instalaciones de la reacción, se prefiere agua. Particularmente, en el caso de usar una disolución a base de agua, es preferible realizar la reacción de copolimerización usando la disolución de monómeros que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 en la reacción a pH 7 o inferior, preferiblemente a pH de 0,1 a 6, y más preferiblemente a pH de 0,2 a 4, desde los puntos de vista de la uniformidad de la disolución de monómeros (manejo) y la tasa de reacción del monómero, o en cuanto a inhibir la reticulación mediante hidrólisis de la especie piro del compuesto a base de ácido fosfórico. Para el método de producción de la invención, el disolvente de polimerización se usa preferiblemente a una razón de 0,1 a 5 veces en peso, y más preferiblemente de 0,5 a 4 veces en peso, basándose en el peso total de los monómeros.

30 En este caso, la disolución a base de agua es agua o una disolución que contiene el 50% en peso o más de agua, y también puede incorporarse a la misma un alcohol inferior tal como metanol o isopropanol, o una cetona tal como acetona o metil etil cetona, que puede mezclarse uniformemente con agua.

35 Se ilustrará un método de producción a modo de ejemplo de la invención. Se introduce una cantidad predeterminada de agua en un recipiente de reacción, y se pasa a su través nitrógeno de manera suficiente mientras se agita. Además, se purga la atmósfera con un gas inerte tal como nitrógeno, y se eleva la temperatura. Se proporcionan una disolución mixta del monómero 1, monómero 2, monómero 3 y un agente de transferencia de cadena en agua, y una disolución de un iniciador de polimerización en agua, ambos preparados por adelantado, y se añaden gota a gota al recipiente de reacción a lo largo de 0,5 a 5 horas. En ese momento, pueden añadirse por separado gota a gota cada uno de los monómeros, el agente de transferencia de cadena y el iniciador de polimerización, o también es posible introducir de manera preliminar una disolución mixta de los monómeros en el recipiente de reacción, y entonces añadir gota a gota sólo el iniciador de polimerización. Es decir, pueden añadirse el agente de transferencia de cadena, el iniciador de polimerización y los otros aditivos como una disolución aditiva por separado de la disolución de monómeros, o puede mezclarse en la disolución de monómeros y añadirse. Sin embargo, desde el punto de vista de la estabilidad de la reacción de polimerización, es preferible suministrarlos al sistema de reacción como una disolución aditiva por separado de la disolución de monómeros. En todos los casos, la disolución que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 preferiblemente está a pH 7 o inferior, y se realiza la reacción de copolimerización mientras que se mantiene el pH a 7 o inferior usando un ácido o similar, preferiblemente seguido del envejecimiento durante un tiempo predeterminado. Además, puede añadirse el iniciador de polimerización de manera que se añada simultáneamente gota a gota toda la cantidad junto con los monómeros, o puede añadirse en porciones divididas. Sin embargo, se prefiere añadir porciones divididas en cuanto a reducir los monómeros sin reaccionar. Por ejemplo, es preferible que se añada simultáneamente de 1/2 a 2/3 de la cantidad total del iniciador de polimerización que finalmente va a usarse con los monómeros, y tras la finalización de la adición gota a gota de los monómeros, se envejece el sistema desde 1 hasta 2 horas, seguido de la adición de la porción restante. Si es necesario, se neutraliza el sistema con un agente alcalino (hidróxido de sodio o similar) tras la finalización del envejecimiento, y por tanto se obtiene el polímero a base de éster de ácido fosfórico según la invención. El método de producción de la invención es adecuado como método para producir un dispersante para composiciones hidráulicas que contienen el polímero a base de éster de ácido fosfórico de la invención.

60 El polímero a base de éster de ácido fosfórico obtenido mediante el método de producción de la invención puede usarse como dispersante para composiciones hidráulicas mientras que sea de tipo ácido, pero desde el punto de vista de inhibir la hidrólisis del éster provocada por la acidez, es preferible convertir el polímero en una forma salina mediante la neutralización con un álcali. Este álcali puede mostrarse a modo de ejemplo mediante una sal de metal alcalino o un hidróxido de un metal alcalinotérreo, amoníaco, un mono-, di- o trialcanol (preferiblemente que tiene de 2 a 6 átomos de carbono)-amina, o similares.

ES 2 356 259 T3

Según el método de producción de la invención, pueden obtenerse el primer polímero a base de éster de ácido fosfórico y el segundo polímero a base de éster de ácido fosfórico que van a describirse a continuación.

Primer polímero a base de éster de ácido fosfórico

El primer polímero a base de éster de ácido fosfórico de la invención es un polímero a base de éster de ácido fosfórico obtenido copolimerizando una mezcla de monómeros que contiene el monómero 1, el monómero 2 y el monómero 3 a pH 7 o inferior. Las estructuras preferidas de los monómeros 1 a 3 son tal como se describieron en lo anterior.

El primer polímero a base de éster de ácido fosfórico de la invención tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso (a continuación en el presente documento, indicado como Mw) de 10.000 a 150.000. Desde el punto de vista de la manifestación del efecto de dispersión o el efecto reductor de la viscosidad, Mw es 10.000 o más, preferiblemente 12.000 o más, más preferiblemente 13.000 o más, incluso más preferiblemente 14.000 o más, e incluso más preferiblemente 15.000 o más; y desde el punto de vista de un aumento en el peso molecular provocado por reticulación, la inhibición de la gelificación, o el efecto de dispersión o el efecto reductor de la viscosidad en cuanto al rendimiento, Mw es 150.000 o menos, preferiblemente 130.000 o menos, más preferiblemente 120.000 o menos, incluso más preferiblemente 110.000 o menos, e incluso más preferiblemente 100.000. Desde ambos puntos de vista mostrados anteriormente, Mw es preferiblemente de 12.000 a 130.000, más preferiblemente de 13.000 a 120.000, incluso más preferiblemente de 14.000 a 110.000, e incluso más preferiblemente de 15.000 a 100.000.

El Mw del primer polímero a base de éster de ácido fosfórico de la invención se mide por cromatografía de permeación en gel (GPC) en las siguientes condiciones.

Condiciones de GPC

Columna: G4000PWXL + G2500PWXL (Tosoh Corp.).

Eluyente: tampón ácido fosfórico 0,2 M/CH₃CN = 9/1.

Velocidad de flujo: 1,0 ml/min.

Temperatura de la columna: 40°C.

Detección: IR.

Tamaño de muestra: 0,2 mg/ml.

Material de referencia: reducido basándose en polietilenglicol.

En el patrón de un gráfico que muestra la distribución del peso molecular obtenida mediante el método de GPC en las condiciones descritas anteriormente, es más preferible que el área que representa un peso molecular de 100.000 o más corresponda al 5% o menos del área total en el gráfico, desde el punto de vista de dispersabilidad (la reducción en la cantidad requerida de adición) o el efecto reductor de la viscosidad.

Segundo polímero a base de éster de ácido fosfórico

La invención proporciona un copolímero a base de éster de ácido fosfórico obtenido copolimerizando los siguientes (X) e (Y) a pH 7 o inferior (segundo polímero a base de éster de ácido fosfórico). Para una estructura preferida del monómero 1 y una estructura preferida del éster de ácido fosfórico (Y), puede hacerse referencia a la descripción facilitada anteriormente. Además, es preferible que el segundo polímero a base de éster de ácido fosfórico también tenga un valor de Mw tal como se describió anteriormente.

(X) Un monómero 1 representado por la fórmula (1) anterior.

(Y) Un éster de ácido fosfórico obtenido haciendo reaccionar el compuesto de hidroxilo orgánico representado por la fórmula (4) anterior con un agente de fosforilación.

m₄ en la fórmula (4) es preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10, e incluso más preferiblemente de 1 a 5.

Este éster de ácido fosfórico (Y) se obtiene fosforilando el compuesto de hidroxilo orgánico representado por la fórmula (4) con un agente de fosforilación.

El agente de fosforilación puede ser ácido ortofosfórico, pentóxido de fósforo (anhídrido fosfórico), ácido polifosfórico, oxiclورو de fósforo o similares, y se prefiere ácido ortofosfórico o pentóxido de fósforo. Éstos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más especies. También es preferible el agente de fosforilación (Z) que

ES 2 356 259 T3

va a describirse más adelante. Según la invención, la cantidad del agente de fosforilación usado para hacer reaccionar el compuesto de hidroxilo orgánico y el agente de fosforilación, puede determinarse apropiadamente en el momento adecuado según la composición de éster de ácido fosfórico deseada.

5 Es preferible que se obtenga el éster de ácido fosfórico (Y) haciendo reaccionar el compuesto de hidroxilo orgánico y el agente de fosforilación en las condiciones tales que la razón definida por la siguiente fórmula (I) sea de 2,0 a 4,0, preferiblemente de 2,5 a 3,5, e incluso más preferiblemente de 2,8 a 3,2.

$$10 \quad \frac{[\text{Número de moles de agua en el agente de fosforilación que contiene } n(\text{H}_2\text{O}) \text{ cuando se representa el agente de fosforilación como } \text{P}_2\text{O}_5 \cdot n(\text{H}_2\text{O})] + [\text{número de moles del compuesto de hidroxilo orgánico}]}{[\text{número de moles del agente de fosforilación en cuanto a } \text{P}_2\text{O}_5]} \quad (\text{I})$$

15 En la invención, con respecto a la fórmula (I), el agente de fosforilación ha de considerarse convenientemente como $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$.

20 En particular, el agente de fosforilación es preferiblemente un agente de fosforilación que contiene pentóxido de fósforo (Z-1), y al menos uno (Z-2) seleccionado de agua, ácido fosfórico y ácido polifosfórico [a continuación en el presente documento, puede denominarse agente de fosforilación (Z)], y en este caso, también, con respecto a la fórmula (I), un agente de fosforilación (Z) que contiene pentóxido de fósforo (Z-1) y al menos uno (Z-2) seleccionado de agua, ácido fosfórico y ácido polifosfórico, que ha considerarse convenientemente como $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$.

25 El número de moles del agente de fosforilación tal como se define en la fórmula (I) representa la cantidad (en moles) de la unidad P_2O_5 derivada del agente de fosforilación introducido al sistema de reacción como material de partida, particularmente del agente de fosforilación (Z). El número de moles de agua representa la cantidad (en moles) de agua (H_2O) derivada del agente de fosforilación (Z) introducido al sistema de reacción como material de partida. Es decir, el agua incluye toda el agua presente en el sistema de reacción que contiene agua, en el caso de indicar ácido polifosfórico como ($\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y ácido ortofosfórico [$1/2(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$].

30 Además, la temperatura a la que se añade el agente de fosforilación al compuesto de hidroxilo orgánico es preferiblemente de 20 a 100°C, y más preferiblemente de 40 a 90°C. El tiempo requerido para la adición del agente de fosforilación al sistema de reacción (tiempo tomado desde la iniciación de la adición hasta la finalización de la adición) es preferiblemente de 0,1 horas a 20 horas, y más preferiblemente es de 0,5 horas a 10 horas.

35 La temperatura del sistema de reacción tras la finalización de la introducción del agente de fosforilación es preferiblemente de 20 a 100°C, y más preferiblemente de 40 a 90°C. Además, la copolimerización puede realizarse basándose en el método para producir el polímero a base de éster de ácido fosfórico descrito anteriormente.

40 Tras la finalización de la reacción de fosforilación, el condensado del ácido fosfórico generado (compuesto orgánico o ácido fosfórico que tiene un enlace de ácido pirofosfórico) puede reducirse mediante hidrólisis, e incluso si no se realiza la hidrólisis, el condensado es adecuado como monómero para la producción del polímero a base de éster de ácido fosfórico de la invención.

45 El método para producir un polímero a base de éster de ácido fosfórico de esta invención se refiere a un método tal como se define en la reivindicación 1. Se describirán en detalle las realizaciones de la invención.

En la invención, la proporción del monómero 3 puede fijarse en del 1 al 60% en moles entre todos los monómeros usados en la reacción.

50 Además, la razón molar del monómero 2 y el monómero 3 pueden establecerse como monómero 2/monómero 3 = de 99/1 a 4/96.

55 Dado que generalmente se espera que un material de partida monomérico que contiene el monómero 3 en tal intervalo muestre gelificación significativa, el material de partida monomérico habitualmente se considera que no es adecuado como material de partida para la producción del polímero para el dispersante para composiciones hidráulicas. Sin embargo, en la invención, cuando se hacen reaccionar los monómeros a pH 7 o inferior, en un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0 mg/kg, se inhibe la gelificación, y por tanto un polímero a base de éster de ácido fosfórico que es adecuado como dispersante para composiciones hidráulicas, puede producirse de manera estable a un nivel práctico desde el punto de vista industrial con buena reproducibilidad.

60 En el método de producción de la invención, se copolimeriza una disolución de monómeros que contiene el monómero 2 y/o monómero 3 preparada con un disolvente apropiado, con otros monómeros incluyendo el monómero 1 a pH 7 o inferior, en un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0 mg/kg, preferiblemente en presencia de una cantidad predeterminada de un agente de transferencia de cadena. Además, también pueden usarse otros monómeros copolimerizables o iniciadores de polimerización.

ES 2 356 259 T3

En la invención, se hacen reaccionar el monómero 1, el monómero 2 y el monómero 3 a pH 7 o inferior, en un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0 mg/kg. En la invención, la concentración de oxígeno disuelto a 25°C es la concentración en el momento de iniciación de la reacción, y se toma el pH a 20°C del líquido de reacción recogido a la mitad de la reacción (desde la iniciación de la reacción hasta la finalización de la reacción) como el pH durante la reacción. Normalmente, es favorable iniciar la reacción en las condiciones (razón de monómeros, disolvente, otros componentes) que sin duda conducirán el pH durante la reacción a un valor de 7 o inferior.

Específicamente, por ejemplo, pueden mencionarse los siguientes métodos de producción.

(i') Se ajusta el pH de una disolución de monómeros que contiene los monómeros 1 a 3, a 7 o inferior, y se inicia la reacción de copolimerización.

(ii') Se añade gota a gota una disolución de monómeros que contiene los monómeros 1 a 3 (el pH puede ser arbitrario, pero preferiblemente es 7 o inferior) al sistema de reacción (un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0 mg/kg).

(iii') Se añaden por separado gota a gota una disolución de monómeros que contiene el monómero 1 (el pH puede ser arbitrario, pero preferiblemente es 7 o inferior), una disolución de monómeros que contiene el monómero 2 (el pH puede ser arbitrario, pero preferiblemente es 7 o inferior), y una disolución de monómeros que contiene el monómero 3 (el pH puede ser arbitrario, pero preferiblemente es 7 o inferior) al sistema de reacción (un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0 mg/kg).

(iv') Los métodos descritos anteriormente se combinan apropiadamente, y la reacción se realiza en un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0 mg/kg. Por ejemplo, primero se introduce una porción de una disolución de monómeros que contiene los monómeros 1 a 3 (el pH puede ser arbitrario, pero preferiblemente es 7 o inferior) al sistema de reacción, y se añade gota a gota la porción restante de la disolución de monómeros al sistema de reacción.

En la invención, se usa un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0 mg/kg, preferiblemente de 0,05 a 2,5 mg/kg. En este caso, la concentración de oxígeno disuelto se refiere a la concentración medida por un sensor de oxígeno de fluorescencia (FO-960: fabricado por A.S.R. Co., Ltd.) a 25°C. Además, en el caso de realizar purga de nitrógeno o similar tras añadir los monómeros al disolvente de polimerización, se toma la concentración de oxígeno disuelto para un sistema que contiene también los monómeros. Además, una disolución a base de agua es agua o una disolución que contiene el 50% en peso de agua, y puede mezclarse en la misma un alcohol inferior tal como metanol o isopropanol, o una cetona tal como acetona o metil etil cetona, que puede mezclarse uniformemente con agua.

El ajuste de la concentración de oxígeno disuelto del disolvente de polimerización puede realizarse en el tanque de reacción de polimerización, o puede usarse un disolvente en el que se ha ajustado la cantidad de oxígeno disuelto por adelantado. En estos casos, el ajuste puede realizarse mediante un método de pasar suficientemente nitrógeno mientras se agita, un método de repetir suficientemente la reducción de la presión y la purga de nitrógeno, o similares. Desde el punto de vista de la eficacia de funcionamiento, es preferible mezclar nitrógeno dentro de una tubería para transportar el disolvente de polimerización hacia el recipiente de polimerización para ajustar la concentración de oxígeno disuelto, y es más preferible instalar una mezcladora estática en el centro de la tubería. En cuanto a esta mezcladora estática, puede usarse una mezcladora comercialmente disponible tal como New Static Mixer (fabricada por Tokyo Nisshin Jabara Co., Ltd.), supermezcladora Ramond (fabricada por Kankyokagaku Corp.), o mezcladora estática Noritake (fabricada por Noritake Co., Ltd.).

Es preferible mantener la concentración de oxígeno disuelto a 25°C en de 0,01 a 4,0 mg/kg de purga de nitrógeno o similares, hasta que se complete la reacción de polimerización.

En la invención, es preferible iniciar la reacción usando un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0 mg/kg, y realizar la reacción en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, en una atmósfera de nitrógeno, de modo que se mantenga esta concentración de oxígeno disuelto durante la reacción. También es preferible purgar la atmósfera con un gas inerte antes de la reacción. En el caso de usar gas nitrógeno como gas inerte, cuando se introduce el gas nitrógeno en el tanque de reacción durante la reacción a una proporción de 0,01 a 0,3 l/h por 1 l de fase gaseosa, la concentración de oxígeno disuelto en el disolvente de polimerización se mantiene dentro del intervalo mencionado anteriormente. Tal operación se considera que permite la inhibición de la aparición de reticulación (aumento en peso molecular, gelificación) aunque se usen materiales de partida que incluyen especies de diéster, de modo que el excelente rendimiento del polímero a base de éster de ácido fosfórico como dispersante para composiciones hidráulicas, y por tanto se considera que es más preferible para el método de producción de la invención.

Además, la concentración de oxígeno disuelto en el disolvente de polimerización durante la reacción no necesita ninguna detección especial dado que se mantiene la concentración casi igual que la del tiempo de iniciación de la reacción bajo tal introducción de un gas inerte tal como se describió anteriormente; sin embargo, también es posible medir directamente la concentración de oxígeno disuelto en el disolvente de polimerización durante la reacción

ES 2 356 259 T3

usando un medio de medición apropiado. Por ejemplo, puede usarse un aparato equipado con un electrodo sensor de oxígeno disuelto que es resistente a ácido, en la medición de la concentración de oxígeno disuelto en el disolvente de polimerización durante la reacción incluso en la región de pH de la invención.

5 Se describirán condiciones de producción más preferidas desde los puntos de vista de inhibición de la gelificación, ajuste a pesos moleculares apropiados, y el diseño del rendimiento de un dispersante para composiciones hidráulicas. Desde tal punto de vista, es preferible en la invención usar un agente de transferencia de cadena durante la copolimerización en una cantidad del 4% en moles o más, más preferiblemente el 6% en moles o más, e incluso más preferiblemente el 8% en moles o más, basándose en el número total de moles de los monómeros 1 a 3. El límite superior de la cantidad de uso del agente de transferencia de cadena puede establecerse preferiblemente al 100% en moles o menos, más preferiblemente al 60% en moles o menos, incluso más preferiblemente al 30% en moles o menos, e incluso más preferiblemente al 15% en moles o menos, basándose en número total de moles de los monómeros 1 a 3. En términos generales, la cantidad de uso del agente de transferencia de cadena es preferiblemente del 4 al 100% en moles, más preferiblemente del 6 al 60% en moles, e incluso más preferiblemente del 8 al 30% en moles.

15 Se ilustrará un ejemplo del método de producción. Se introduce una cantidad predeterminada de agua en un recipiente de reacción, entonces se ajusta la concentración de oxígeno disuelto en el agua a 25°C a de 0,01 a 4,0 mg/kg pasando nitrógeno de manera suficiente con agitación, repitiendo suficientemente una reducción de la presión y una purga de nitrógeno o similar, y se purga la atmósfera con un gas inerte tal como nitrógeno, mientras que se eleva la temperatura. Posteriormente, se proporcionan una disolución mixta del monómero 1, el monómero 2, el monómero 3 y un agente de transferencia de cadena en agua, y una disolución de un iniciador de polimerización en agua, ambas preparadas por adelantado, y se someten a un procedimiento de añadir estas disoluciones gota a gota al recipiente de reacción a lo largo de 0,5 a 5 horas. Esta invención proporciona un polímero a base de éster de ácido fosfórico obtenido copolimerizando el monómero 1, el monómero 2 y el monómero 3 a pH 7 o inferior en un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0 mg/kg (primer polímero a base de éster de ácido fosfórico). Las estructuras preferidas de los monómeros 1 a 3 son tal como se describieron anteriormente.

20 Además, la invención proporciona un copolímero a base de éster de ácido fosfórico obtenido copolimerizando los (X) y (Y) descritos anteriormente a pH 7 o inferior, en un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0 mg/kg (segundo polímero a base de éster de ácido fosfórico). Para una estructura preferida del monómero 1 y una estructura preferida del éster de ácido fosfórico (Y), puede hacerse referencia a la descripción de lo anterior. Es preferible que el segundo polímero a base de éster de ácido fosfórico tenga un valor de Mw tal como se describió anteriormente.

35 En un método industrial para la producción de polímeros, cuando se incorporan iones de metales de transición (iones de hierro, etc.) a un sistema de reacción de polimerización, la polimerización se inicia por medio de complejos, y la polimerización avanza, dando así como resultado la fluctuación en el peso molecular. Puede considerarse que la incorporación de iones de metales de transición (iones de hierro) se origina a partir de materiales de partida monoméricos, agua diluyente, la corrosión del tanque de almacenamiento del material de partida, tanque de reacción y tuberías, o similares, pero es difícil de predecir la cantidad de incorporación. Incluso en un caso de este tipo, la fluctuación en el peso molecular puede inhibirse en la invención, realizando la polimerización en presencia de un agente quelante a base de ácido fosfónico.

45 En el caso de producir el polímero a base de éster de ácido fosfórico según la invención usando un compuesto de tiol soluble en agua como agente de transferencia de cadena, el copolímero resultante se somete a desactivación del compuesto de tiol soluble en agua con el fin de reducir el mal olor o la putrefacción. El tratamiento de desactivación puede llevarse a cabo añadiendo peróxido de hidrógeno al producto de reacción, y de ese modo se elimina el problema del mal olor o la putrefacción. Por otra parte, existen casos en los que la adición de peróxido de hidrógeno conduce a una reacción entre el peróxido de hidrógeno y los átomos de metales de transición, y entonces avanza una reacción de reticulación, conduciendo así a la fluctuación en el peso molecular. La fluctuación en el peso molecular generada por tal mecanismo también puede inhibirse mediante polimerización en presencia de un agente quelante a base de ácido fosfónico, como en el caso de la invención.

55 Además, en la invención, la proporción del monómero 3 puede fijarse en del 1 al 60% en moles de la cantidad total de monómeros.

La razón molar del monómero 2 y el monómero 3 puede establecerse como monómero 2/monómero 3 = de 99/1 a 4/96.

60 Dado que el material de partida monomérico que contiene el monómero 3 en el intervalo como tal generalmente se espera que vaya acompañado de gelificación significativa, el material de partida monomérico habitualmente se considera que no es adecuado como material de partida en la producción de un polímero como dispersante para composiciones hidráulicas.

65 Se usan agentes quelantes de ácido fosfónico, desde el punto de vista de que los agentes tienen una alta capacidad quelante y pueden capturar iones de metales de transición en el sistema de reacción de polimerización, incluso en una pequeña cantidad de los mismos. Éstos son preferiblemente ácidos fosfónicos representados por las siguientes fórmulas (a) a (d), o sales de los mismos.

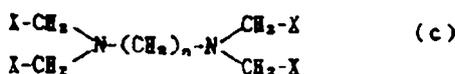
ES 2 356 259 T3



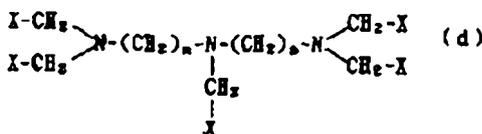
5



10



15



20

25

30 en las que n es un número desde 1 hasta 8, y X representa un grupo ácido fosfónico o grupo fosfonato representado por la siguiente fórmula (e):



35

40

y M y M' representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, amonio, o mono-, di- o trialquilamonio que pueden sustituirse con un grupo hidroxilo.

45

Entre ellos, se prefieren los compuestos de fórmulas (a), (c) y (d), y se prefieren más los compuestos de fórmulas (c) y (d), mientras que se prefieren aún más los compuestos para las fórmulas (c) y (d) en las que n = 2. Además, M y M' (contraiones) en el grupo fosfonato representado por la fórmula (e) son cada uno preferiblemente un átomo de hidrógeno, sodio o potasio. Estos compuestos representados por las fórmulas (a) a (d) están disponibles como, por ejemplo, la serie "DEQUEST" de Solutia, Inc., específicamente, Dequest 2006 [sal de aminotri(ácido metilfosfónico)pentasodio], Dequest 2010 (ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico), Dequest 2041 [ácido etilendiaminotetra(ácido metilfosfónico)], Dequest 2066 (sal de dietielentriaminopenta(ácido metilfosfónico)de heptasodio).

50

55 En la invención, se añade preferiblemente el agente quelante de ácido fosfónico a una razón de 1 a 10000 mg/kg, más preferiblemente de 50 a 800 mg/kg, basándose en el sistema de reacción de polimerización. El momento de la adición puede ser o bien antes de la reacción o bien durante la reacción, pero es preferible añadir el agente antes de la reacción.

60

65 Se describirán condiciones más preferidas para la producción desde el punto de vista de la inhibición de la gelificación, el ajuste a pesos moleculares apropiados, y el diseño de rendimiento de un dispersante para composiciones hidráulicas. Desde tal punto de vista, en la invención, es preferible usar un agente de transferencia de cadena durante la copolimerización, en una cantidad del 4% en moles o más, más preferiblemente del 6% en moles o más, e incluso más preferiblemente del 8% en moles o más, basándose en el número total de moles de los monómeros 1 a 3. Además, puede establecerse el límite superior de la cantidad de uso para el agente de transferencia de cadena preferiblemente al 100% en moles o menos, más preferiblemente al 60% en moles o menos, incluso más preferiblemente al 30% en moles o menos, e incluso más preferiblemente al 15% en moles o menos, basándose en el número total de moles de los monómeros 1 a 3. La cantidad global de uso del agente de transferencia de cadena preferiblemente es del 4 al 100% en moles, más preferiblemente del 6 al 60% en moles, e incluso más preferiblemente del 8 al 30% en moles.

ES 2 356 259 T3

En la invención, es preferible tener un procedimiento para tratar el producto de la reacción de copolimerización con peróxido de hidrógeno. Tal como se describió anteriormente, particularmente en el caso de usar un agente de transferencia de cadena tal como un compuesto de tiol soluble en agua, es preferible el procedimiento porque el procedimiento desactiva el compuesto. La cantidad de uso de peróxido de hidrógeno es preferiblemente de 50 a 3000 mg/kg, y más preferiblemente de 100 a 1800 mg/kg, basándose en el producto de copolimerización (aproximado al sistema de reacción de polimerización).

En el método de producción de la invención, se mezclan los monómeros 1 a 3 a de 10 a 50°C para preparar una disolución mixta (etapa de mezclado), y se realiza la polimerización de la disolución mixta (etapa de polimerización). Mientras tanto, se mantiene la temperatura de la disolución mixta de 10 a 50°C hasta que el momento en que se inicia la polimerización. Es decir, la invención se refiere a un método de producción que contiene mantener los monómeros 1 a 3 a una temperatura de 10 a 50°C (dejándose reposar en un ambiente a la temperatura), desde el momento en que las tres partes de los monómeros 1 a 3 se presentan conjuntamente en el momento en que se inicia la polimerización, y realizar una reacción de polimerización. En el caso en el que se han calentado los componentes para formar una disolución mixta, se usan los componentes que han alcanzado de 10 a 50°C. Por ejemplo, es preferible en vista de la manejabilidad que el monómero 1 se use tras calentarse y disolverse en agua, y en ese caso, se enfría la disolución del monómero 1 hasta de 10 a 50°C y entonces se usa en el mezclado con los monómeros 2 y 3. También es preferible que el disolvente usado en la producción de la disolución mixta se ajuste también a una temperatura de 10 a 50°C por adelantado, y entonces se use en la mezcla. Cuando la temperatura de mezclado es 10°C o superior, la posibilidad de que aparezca el punto de congelación del monómero 1 es baja, y cuando la temperatura de mezclado es 50°C o inferior, puede inhibirse la hidrólisis de los monómeros 2 y 3, y se potencian el efecto de dispersión y el efecto reductor de la viscosidad del polímero a base de éster de ácido fosfórico resultante.

En la invención, es preferible que la temperatura de todos los componentes usados para obtener una disolución mixta, incluyendo los monómeros 1 a 3, el disolvente, el agente de transferencia de cadena y similares, esté en el intervalo de 10 a 50°C.

También es preferible que se mantenga la temperatura de la disolución mixta de 10 a 45°C, y más preferiblemente de 10 a 35°C, hasta el momento en que se inicia la polimerización. Además, la temperatura para preparar la disolución mixta y la temperatura que va a mantenerse hasta la iniciación de la polimerización puede ser igual o diferente.

Es preferible que se prepare la disolución mixta mezclando una disolución que contiene el monómero 1 y una disolución que contiene el monómero 2 y el monómero 3. En ese caso, la temperatura de cada una de las disoluciones es preferiblemente de 10 a 50°C.

La temperatura de la disolución mixta antes de la iniciación de la reacción es preferiblemente una temperatura que no es mayor que el punto de enturbiamiento. Cuando se usa a una temperatura del punto de enturbiamiento o inferior, la distribución de monómeros en el sistema de reacción se vuelve uniforme y se generan parcialmente algunos que tienen alto peso molecular. Por tanto, sólo puede inhibirse la polimerización del mismo componente monomérico y puede obtenerse un polímero que tiene la razón de composición prevista.

La disolución mixta tiene preferiblemente una viscosidad de 500 mPa·s o menos, para el fin de hacer más fácil la introducción (por ejemplo, adición gota a gota) al sistema de reacción. Es preferible ajustar tal viscosidad diluyendo con agua, y desde el punto de vista de solubilidad o dispersabilidad uniforme en el momento de la introducción al sistema de reacción, la viscosidad más preferiblemente es 300 mPa·s e incluso más preferiblemente 200 mPa·s.

Además, se somete la disolución mixta a la iniciación de la polimerización en el plazo de 72 horas tras la preparación, desde el punto de vista de inhibir la hidrólisis de los monómeros. Por ejemplo, es preferible introducir la disolución mixta al sistema de reacción que contiene agua en el plazo de 72 horas. Se prefiere más la introducción en el plazo de 48 horas, y se prefiere aún más la introducción en el plazo de 24 horas.

La invención de la presente invención se refiere además a un método para producir un polímero a base de éster de ácido fosfórico, conteniendo el método copolimerizar el monómero 1, el monómero 2 y el monómero 3 mediante un método de polimerización en disolución en presencia de un agente de transferencia de cadena, en el que se añaden de 50 a 3000 mg de peróxido de hidrógeno y de 100 a 3000 mg de un conservante, en relación con 1 kg del líquido de reacción tras la reacción de copolimerización.

El polímero a base de éster de ácido fosfórico de la invención se produce según el método de producción de la invención.

Los inventores de la presente invención encontraron que un polímero derivado de un éster de ácido fosfórico específico es útil para reducir la viscosidad de una composición hidráulica. Sin embargo, en el caso en el que se almacena un polímero de este tipo tras la producción y luego se usa, puede producirse putrefacción provocada por bacterias anaerobias o el mal olor provocado por el tiol usado en la producción. El método de producción adicional de la invención puede evitar esto sin afectar al efecto de reducir la viscosidad de una composición hidráulica.

En el método de producción según la reivindicación 5, cuando se copolimeriza el monómero 1 con el monómero 2 que es un monómero de éster de ácido fosfórico, o con el monómero 2 y el monómero 3, mediante un método

ES 2 356 259 T3

polimerización en disolución en presencia de un agente de transferencia de cadena (etapa de copolimerización), y se añaden peróxido de hidrógeno y un conservante en cantidades específicas (etapa de postratamiento), se inhibe la putrefacción o la generación del mal olor, y puede mantenerse el excelente rendimiento del polímero a base de éster de ácido fosfórico como dispersante para composiciones hidráulicas. Por tanto, el método de producción sirve como método de producción muy ventajoso en el campo de la composición hidráulica. En el método de producción según la reivindicación 5, cuando se añaden de 50 a 3000 mg de peróxido de hidrógeno por 1 kg del líquido de reacción al líquido de reacción tras la reacción de copolimerización, se desactiva el agente de transferencia de cadena residual, y por tanto no se altera el efecto de añadir un conservante.

El método de producción según la reivindicación 5 incluye un procedimiento de añadir peróxido de hidrógeno al líquido de reacción tras la reacción de copolimerización. La adición de peróxido de hidrógeno puede llevarse a cabo o bien antes o bien después de la neutralización del copolímero, pero se prefiere después de la neutralización. El pH del líquido de reacción al que se añade el peróxido de hidrógeno preferiblemente está en el intervalo de 4,5 a 7,0, desde el punto de vista de que el agente de transferencia de cadena puede desactivarse completamente. Se añade el peróxido de hidrógeno a una razón de 50 a 3000 mg/kg basándose en el líquido de reacción, y preferiblemente se añade a una razón de 50 a 2500 mg/kg, más preferiblemente de 80 a 2000 mg/kg, e incluso más preferiblemente de 100 a 1800 mg/kg. Cuando la cantidad de peróxido de hidrógeno está en este intervalo, puede desactivarse completamente el agente de transferencia de cadena residual, y no se perjudica el efecto de añadir un conservante. Además, el peróxido de hidrógeno en exceso se descompone durante el almacenamiento, y no hay ningún riesgo de generación de gas oxígeno. El tratamiento usando peróxido de hidrógeno puede realizarse añadiendo peróxido de hidrógeno acuoso a una concentración predeterminada con respecto al líquido de reacción, y manteniendo el líquido de reacción a una temperatura predeterminada (preferiblemente, de 40 a 90°C) durante un tiempo predeterminado (preferiblemente, de 0,5 a 2,0 horas). Desde el punto de vista de que el agente de transferencia de cadena puede desactivarse completamente, la temperatura del líquido de reacción a la que se añade el peróxido de hidrógeno preferiblemente es de 50 a 70°C, y también es preferible agitar el líquido de reacción durante de 20 a 30 minutos tras añadir peróxido de hidrógeno.

Además, la expresión “tras la reacción de copolimerización” se refiere al punto de tiempo en el que la cantidad residual de los monómeros 1 a 3 en total es del 10% en moles o menos de la cantidad total de monómeros (tasa de reacción del 90% o más), y preferiblemente se refiere al punto de tiempo que corresponde al 5% en moles o menos, y más preferiblemente el 3% en moles o menos.

La cantidad residual de peróxido de hidrógeno en el líquido de reacción final es preferiblemente de menos de 100 gm/kg, desde el punto de vista de inhibir la generación de gas oxígeno.

En la invención según la reivindicación 5, se añade peróxido de hidrógeno al líquido de reacción y se mezcla, y entonces se añaden de 100 a 3000 mg de un conservante en relación con 1 kg del líquido de reacción. La cantidad de adición del conservante es preferiblemente de 200 a 2500 mg, más preferiblemente de 300 a 2000 mg, e incluso más preferiblemente de 500 a 1500 mg, en relación con 1 kg del líquido de reacción, en vista de la sostenibilidad del efecto conservante. En la invención según la reivindicación 5, dado que el agente de transferencia de cadena se desactiva mediante peróxido de hidrógeno, incluso en el caso de usar un conservante a base de tiazolina que se considera que tiene dificultades en mostrar el efecto en presencia de un agente de transferencia de cadena que tiene un alto efecto conservante, se obtiene un efecto conservante suficiente. Debido a esto, es preferible usar conservantes a base de tiazolina como conservante. Ejemplos de conservante a base de tiazolina incluyen 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, 2-octil-4-isotiazolin-3-ona, 1,2-bencimsotiazolin-3-ona, 2-metil-4,5-trimetilen-4-isotiazolin-3-ona y similares, y preferiblemente se usan individualmente o en combinación de una pluralidad. Específicamente, pueden mencionarse Topside 240, Topside 250 (fabricados por Permachem Asia, Ltd.), Fineside C-7A, Fineside C-3800 (producidos por Tokyo Fine Chemical Co., Ltd.), y similares.

Desde el punto de vista de que es adecuado para mantener un efecto conservante, la temperatura del líquido de reacción al que se añade el conservante es preferiblemente de 20 a 40°C, y es preferible agitar el líquido de reacción durante de 10 a 20 minutos tras añadir el conservante.

Se ilustrará un método de producción a modo de ejemplo de la invención según la reivindicación 5. Se realiza una reacción de copolimerización mediante el método de producción de la invención y preferiblemente se realiza el envejecimiento durante un tiempo predeterminado. Según la necesidad, se neutraliza adicionalmente el líquido de reacción con un agente alcalino (hidróxido de sodio) tras la finalización del envejecimiento, y se realiza un postratamiento que usa peróxido de hidrógeno. Además, se lleva a cabo la adición de un conservante para obtener el polímero a base de éster de ácido fosfórico según la presente invención. El método de producción de la invención es adecuado como un método para producir un dispersante para composiciones hidráulicas que contiene el polímero a base de éster de ácido fosfórico.

Además, el método para producir un polímero a base de éster de ácido fosfórico de la invención es un método para producir un polímero a base de éster de ácido fosfórico, conteniendo el método una etapa de mezclado acondicionando una disolución mixta que contiene un monómero 1 representado por la fórmula (1), un monómero 2 representado por la fórmula (2), y un monómero 3 representado por la fórmula (3), y una etapa de copolimerizar el monómero 1, el monómero 2 y el monómero 3, en la que el mezclado implica un procedimiento de mezclar los monómeros 1, 2 y 3 a una temperatura de 10 a 50°C, la copolimerización implica un procedimiento de realizar la copolimerización a pH 7 o inferior en un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0

ES 2 356 259 T3

mg/kg en presencia de un agente quelante a base de ácido fosfónico, la etapa de copolimerización se inicia en el plazo de 72 horas tras el mezclado, y se mantiene la temperatura de la disolución mixta en el intervalo de 10 a 50°C hasta el momento en el que se inicia la etapa de copolimerización.

5 Dado que generalmente se espera que el material de partida monomérico que contiene el monómero 3 se vea acompañado por una gelificación significativa, habitualmente se considera que el material de partida no es adecuado como material de partida de la producción de un polímero para un dispersante para composiciones hidráulicas. Sin embargo, cuando se emplean todas las condiciones esenciales de esta realización, se inhibe adicionalmente la gelificación provocada por el monómero 3, y puede producirse de manera estable un polímero a base de éster de ácido
10 fosfórico que es adecuado como dispersante para composiciones hidráulicas en un nivel industrialmente práctico con buena reproducibilidad, incluso en una producción a gran escala en la que el total del peso monomérico excede las 10 toneladas.

En cuanto a las condiciones adecuadas, pueden aplicarse los detalles de la invención.

15 Se describirán condiciones de producción más preferidas desde los puntos de vista de inhibición de la gelificación, ajuste a un peso molecular adecuado, y diseño de rendimiento del dispersante para composiciones hidráulicas. Desde tal punto de vista, en la presente invención, es preferible usar un agente de transferencia de cadena durante la copolimerización en una cantidad del 4% en moles o más, más preferiblemente del 6% en moles o más, e incluso más preferiblemente del 8% en moles o más, basándose en el número total de moles de los monómeros 1 a 3. El límite superior de la cantidad de uso del agente de transferencia de cadena puede establecerse preferiblemente al 100% en moles o menos, más preferiblemente al 60% en moles o menos, incluso más preferiblemente al 30% en moles o menos, e incluso más preferiblemente al 15% en moles o menos, basándose en el número total de moles de los monómeros 1 a 3. En términos generales, la cantidad de uso del agente de transferencia de cadena es preferiblemente del 4 al 100%
20 en moles, más preferiblemente del 6 al 60% en moles, e incluso más preferiblemente del 8 al 30% en moles.

La realización anterior proporciona un método de producir un polímero a base de éster de ácido fosfórico con una disolución mixta que contiene el monómero 1, el monómero 2 y el monómero 3, habiéndose obtenido la disolución mixta mezclando los monómeros 1 a 3 a una temperatura de 10 a 50°C, y proporciona un polímero a base de éster de ácido fosfórico iniciando la polimerización en el plazo de 72 horas tras el mezclado de los monómeros 1 a 3, realizando la copolimerización a pH 7 o inferior en un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0 mg/kg, en presencia de un agente quelante a base de ácido fosfónico, y manteniendo la temperatura de la disolución mixta en el intervalo de 10 a 50°C hasta el momento en el que se inicia la polimerización. Las estructuras preferidas de los monómeros 1 a 3 son tal como se describieron anteriormente.

35 *Dispersante para composiciones hidráulicas*

El polímero a base de éster de ácido fosfórico obtenido mediante los métodos de producción de la presente invención puede usarse en todos los polvos hidráulicos inorgánicos que muestran curabilidad mediante una reacción de hidratación como dispersantes para composiciones hidráulicas, que incluyen diversos cementos. El dispersante para composiciones hidráulicas que contiene el polímero de la invención puede estar en forma de polvo o líquido. En el caso de una forma líquida, se prefiere un dispersante que usa agua como disolvente o medio de dispersión (por ejemplo, disolución acuosa) desde el punto de vista de trabajabilidad y la reducción de la carga ambiental. En el dispersante de la invención, el contenido del polímero de la invención preferiblemente es del 10 al 100% en peso, más preferiblemente del 15 al 100% en peso, e incluso más preferiblemente del 20 al 100% en peso, de la fracción de sólidos. Además, en el caso de una forma líquida, la concentración en sólidos es preferiblemente del 5 al 40% en peso, más preferiblemente del 10 al 40% en peso, e incluso más preferiblemente del 20 al 35% en peso, desde el punto de vista de la facilidad de producción y trabajabilidad. Es preferible en términos del efecto de dispersión que el dispersante de la invención se use a una razón de 0,02 a 1 parte en peso, y más preferiblemente de 0,04 a 0,4 partes en peso, como la concentración en sólidos del polímero, basándose en 100 partes en peso del polvo hidráulico. Para el polímero a base de éster de ácido fosfórico de la invención, la temperatura de almacenamiento está preferiblemente en el intervalo de 15 a 50°C, desde el punto de vista de inhibir la hidrólisis de los enlaces éster. Si la temperatura de almacenamiento es mayor de 50°C, es preferible establecer el periodo de almacenamiento para que esté dentro del plazo de 3 meses.

55 Como cemento, pueden mencionarse cemento Portland habitual, cemento Portland de alta resistencia temprana, cemento Portland de ultraalta resistencia temprana, o Eco-cemento (por ejemplo, JIS R5214, etc.). Los polvos hidráulicos distintos del cemento pueden incluir escoria de alto horno, cenizas finas, vapor de sílice y similares, y también pueden incluir polvos finos no hidráulicos de piedra caliza y similares. También puede usarse el cemento de vapor de sílice mezclado con cemento, o cemento de alto horno.

60 El dispersante para composiciones hidráulicas de la invención también puede contener otros aditivos (materiales) Por ejemplo, pueden mencionarse agentes AE tales como jabones de resina, ácidos grasos saturados o insaturados, hidroxisterato de sodio, laurilsulfato, ácido alquilbencensulfónico (sales), alcanosulfonato, polioxialquilen alquil (fenil) éter, ésteres de ácido sulfúrico de polioxialquilen alquil(fenil) éter (sales), ésteres de ácido fosfórico de polioxialquilen alquil(fenil) éter (sales), materiales proteicos, ácidos alquenilsuccínicos y sulfonatos de α -olefinas; retardantes, tales como ácidos oxicarboxílicos tales como ácido glucónico, ácido glucoheptónico, ácido arabónico, ácido málico y ácido cítrico, azúcares tales como dextrina, monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos, y alcoholes de azúcar; agentes espumantes; agentes espesantes; sílice, agentes reductores de agua AE; agentes de resistencia temprana-

ES 2 356 259 T3

na o agentes promotores tales como sales de calcio solubles tales como cloruro de calcio, nitrito de calcio, nitrato de calcio, bromuro de calcio y yoduro de calcio, cloruros tales como cloruro de hierro y cloruro de magnesio, sulfatos, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, carbonatos, tiosulfatos, ácido fórmico (sales) y alcanolamina; agentes de expansión; agentes impermeabilizantes tales como ácidos de resinas (sales), ésteres de ácido graso, aceites y grasas, siliconas, parafinas, asfalto y ceras; escoria de alto horno; agentes de fluidificación; agentes desespumantes tales como dimetilpolisiloxanos, ésteres de ácidos grasos de polialquilenglicol, aceites minerales, aceites y grasas, oxialquilenos, alcoholes y amidas; agentes antiespumantes; cenizas finas; agentes reductores de agua de alto rendimiento tales como condensados de ácido melaminsulfónico-formalina, y poli(ácidos carboxílicos) que incluyen poli(ácidos maleicos); vapor de sílice; agente antioxidante tal como nitritos, fosfatos y óxido de zinc; polímeros solubles en agua, tales como celulosas tales como metilcelulosa e hidroxietilcelulosa, productos naturales tales como β -1,3-glucano y goma xantana, productos sintéticos tales amida de ácido poliacrílico, polietilenglicol, aducto de óxido de etileno de alcohol olefílico o un producto de reacción de los mismos con diepóxido de vinilciclohexeno; emulsiones de polímeros de (met)acrilato de alquilo.

15 El dispersante para composiciones hidráulicas de la invención es útil en los campos del hormigón elaborado y productos de vibrado de hormigón así como en cualquiera de los campos para diversos hormigones para las aplicaciones tales como para autonivelación, productos refractarios, enlucido, lechadas de yeso, hormigón ligero o pesado, AE, mantenimiento, preempacado, hormigonado con tolva, mejora de la cimentación, llenado con mortero y clima frío.

20 *Composición hidráulica*

La composición hidráulica que es un objeto del dispersante de la invención puede tener una razón de agua/polvo hidráulico [porcentaje en peso (% en peso) de agua y polvo hidráulico en una composición hidráulica, a continuación en el presente documento, indicado como W/P] del 65% o menos, más preferiblemente del 10 al 60%, incluso más preferiblemente del 12 al 57%, y en vista de mostrar un efecto de baja viscosidad, incluso más preferiblemente del 15 al 55%, e incluso más preferiblemente del 20 al 55%.

La composición hidráulica de la invención puede ser una pasta, un mortero, hormigón o similares que contiene agua y un polvo hidráulico (cemento), pero también puede contener agregados. Como agregados, pueden mencionarse agregados finos o agregados gruesos. Los agregados finos son preferiblemente arena de cantera, arena de tierra, arena de río o arena triturada, mientras que los agregados gruesos son preferiblemente grava de cantera, grava de tierra, grava de río o piedra triturada. Según los usos, también pueden usarse agregados ligeros. Además, se ha hecho referencia a los términos para agregados a partir de "Concrete Review" (10 de junio de 1998, publicado por GIJUTUSYOIN).

35 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es un diagrama esquemático del registrador y comprobador del par de torsión usados en la medición de la viscosidad en los ejemplos y ejemplos comparativos.

40 La figura 2 muestra la relación de par de torsión-viscosidad de polietilenglicol (Mw 20.000) usado en el cálculo de la viscosidad en los ejemplos y los ejemplos comparativos.

Ejemplos

45 Los siguientes ejemplos describirán la implementación de la presente invención.

Se combinaron la composición de monómeros en la tabla 1-1 y los siguientes ejemplos de síntesis tal como se indica en la tabla 1-3 para producir los polímeros a base de éster de ácido fosfórico. Con respecto a cada combinación, se realizó la polimerización tres veces, y se evaluó la fluctuación en el rendimiento del polímero de éster de ácido fosfórico como dispersante para composiciones hidráulicas.

(1) *Método de producción*

(1-1) *Ejemplos de síntesis de 1-A1 a 1-A4 usando la composición n.º A*

55 Síntesis de 1-A1

Se introdujeron 197 g de agua en un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro cuellos) equipado con un agitador, y se repitieron la reducción de la presión y la purga de nitrógeno mientras se agitaba, para ajustar la concentración de oxígeno disuelto del agua a 0,2 mg/kg con respecto a 25°C. Posteriormente, mientras se introducían 3 ml/min de nitrógeno por 1000 partes en peso de la alimentación total, se elevó la temperatura hasta 80°C en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron gota a gota tanto una disolución preparada disolviendo 38 g de monometacrilato de ω -metoxipolietilenglicol (número de moles añadidos de óxido de etileno: 9; NK Ester-M90G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 41,6 g de una mezcla de éster de ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico de ácido fosfórico y éster de di[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] (Phosmer-M; Unichemical Co., Ltd.), y 6,0 g de ácido 3-mercaptopropiónico en 38 g de agua, como una disolución preparada disolviendo 5,1 g de persulfato de amonio en 59 g de agua, durante 1,5 horas para cada una. Tras el envejecimiento durante 1 hora, se añadió gota a gota una disolución preparada disolviendo 2,6 g de persulfato de amonio en 30 g de agua durante 30 minutos, y entonces se envejeció

ES 2 356 259 T3

la mezcla a la misma temperatura (80°C) durante 1,5 horas. Tras la finalización del envejecimiento, se neutralizó el sistema con 51,7 g de una disolución acuosa al 20% de hidróxido de sodio, para obtener un polímero a base de éster de ácido fosfórico (el pH al momento de la polimerización del monómero fue de 1,2).

5 Ejemplo de síntesis 1-A2

Se obtuvo un polímero a base de éster de ácido fosfórico de la misma manera como en el ejemplo de síntesis 1-A1, excepto porque se ajustó la concentración de oxígeno disuelto del agua a 2,1 mg/kg (el pH en el momento de la polimerización del monómero fue de 1,2).

10

Ejemplo de síntesis 1-A3

Se obtuvo un polímero a base de éster de ácido fosfórico de la misma manera que en el ejemplo de síntesis 1-A1, excepto porque se ajustó la concentración de oxígeno disuelto del agua a 3,8 mg/kg (el pH en el momento de la polimerización del monómero fue de 1,2).

15

Ejemplo de síntesis 1-A4

Se obtuvo un polímero a base de éster de ácido fosfórico de la misma manera que en el ejemplo de síntesis 1-A1, excepto porque se ajustó la concentración de oxígeno disuelto del agua a 4,5 mg/kg (el pH en el momento de la polimerización del monómero fue de 1,2).

20

(1-2) Ejemplos de síntesis de 1-B1 a 1-B2 usando la composición n.º B

25 Ejemplo de síntesis 1-B1

Se introdujeron 366 g de agua en un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro cuellos) equipado con un agitador, y se repitieron la reducción de la presión y la purga de nitrógeno mientras se agitaba, para ajustar la concentración de oxígeno disuelto del agua a 0,2 mg/kg con respecto a 25°C. Posteriormente, mientras se introducían 3 ml/min de nitrógeno por 1000 partes en peso de la alimentación total, se elevó la temperatura hasta 80°C en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron gota a gota tanto una mezcla de 450 g (fracción eficaz del 60,8%, fracción de agua del 35%) de monometacrilato de ω -metoxipolietilenglicol (número de moles añadidos de óxido de etileno: 23), 71,6 g de un producto esterificación de ácido fosfórico (A), que era una mezcla de éster de ácido mono(2-hidroxi)etil metacrílico de ácido fosfórico y éster de di[ácido (2-hidroxi)etil]metacrílico, y 4,5 g de ácido 3-mercaptopropiónico, como una disolución preparada disolviendo 8,4 g de persulfato de amonio en 48 g de agua, durante 1,5 horas para cada una. Tras el envejecimiento durante 1 hora, se añadió gota a gota una disolución preparada disolviendo 1,8 g de persulfato de amonio en 10 g de agua durante 30 minutos, y entonces se envejeció la mezcla a la misma temperatura (80°C) durante 1,5 horas. Tras la finalización del envejecimiento, se neutralizó el sistema con 44,4 g de una disolución acuosa al 32% de hidróxido de sodio, para obtener un polímero a base de éster de ácido fosfórico (el pH en el momento de polimerización del monómero fue de 1,0).

30

35

40

Ejemplo de preparación 1-1

Producción del producto de esterificación de ácido fosfórico (A)

45

Se obtuvo el producto de esterificación de ácido fosfórico (A) usado en el presente documento introduciendo 200 g de metacrilato de 2-hidroxi)etil y 36,0 de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85% en un recipiente de reacción, añadiendo lentamente 89,1 g de pentóxido de difósforo (anhídrido fosfórico) (P_2O_5) mientras se enfriaba el sistema de modo que la temperatura no excedió de 60°C, estableciendo la temperatura de reacción a 80°C, permitiendo que el sistema reaccionara durante 6 horas, y enfriando el sistema.

50

Síntesis 1-B2

Se obtuvo un polímero a base de éster de ácido fosfórico de la misma manera que en el ejemplo de síntesis 1-B1, excepto porque se ajustó la concentración de oxígeno disuelto del agua a 4,5 mg/kg (el pH en el momento de polimerización del monómero fue de 1,0).

55

(1-3) Ejemplos de síntesis de 1-C1 a 1-C2 usando la composición n.º C

60 Ejemplo de síntesis 1-C1

Se introdujeron 218 g de agua en un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro cuellos) equipado con un agitador, se repitieron la reducción de la presión y la purga de nitrógeno mientras se agitaba, para ajustar la concentración de oxígeno disuelto del agua a 0,2 mg/kg con respecto a 25°C. Posteriormente, mientras se introducían 3 ml/min de nitrógeno por 1000 partes en peso de la alimentación total, se elevó la temperatura hasta 80°C en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron gota a gota tanto una disolución preparada disolviendo 55 g de monometacrilato de ω -metoxipolietilenglicol (número de moles añadidos de óxido de etileno: 23; NK Ester-M230G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd., 32,3 g de una mezcla de éster de ácido mono(2-hidroxi)etil)metacrílico de ácido fosfórico y éster

65

ES 2 356 259 T3

de di[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] (Phosmer-M; Unichemical Co., Ltd.), y 1,1 g de ácido 3-mercaptopropiónico en 55 g de agua, como una disolución preparada disolviendo 3,8 g de persulfato de amonio en 43 g de agua, durante 1,5 horas para cada una. Tras el envejecimiento durante 1 hora, se añadió gota a gota una disolución preparada disolviendo 1,9 g de persulfato de amonio en 22 g de agua durante 30 minutos, y entonces se envejeció la mezcla a la misma temperatura (80°C) durante 1,5 horas. Tras la finalización del envejecimiento, se neutralizó el sistema con 40,1 g de una disolución acuosa al 20% de hidróxido de sodio, para obtener un polímero a base de éster de ácido fosfórico (el pH en el momento de polimerización del monómero fue de 1,3).

Ejemplo de síntesis 1-C2

Se obtuvo un polímero a base de éster de ácido fosfórico de la misma manera que en el ejemplo de síntesis 1-C1, excepto porque se ajustó la concentración de oxígeno disuelto del agua a 4,5 mg/kg (el pH en el momento de polimerización del monómero fue de 1,3).

(2) Composición de monómeros

En la tabla 1-1 se presentan los materiales de partida alimentados y las razones de alimentación de los monómeros 1 a 3.

TABLA 1-1

Composición	Materiales de partida						
	Monómero 1		Monó- mero 2	Monó- mero 3	Razón de alimentación (% en moles)		
	Estruc- tura	n en la fórmula (1)			Monómero 1	Monómero 2	Monómero 3
A	MEPEG-E	9	HEMA- MPE	HEMA- DPE	34	46	20
B	MEPEG-E	23	HEMA- MPE	HEMA- DPE	50	35	15
C	MEPEG-E	23	HEMA- MPE	HEMA- DPE	30	49	21

Las abreviaturas en la tabla son tal como siguen.

- MEPEG-E: monometacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol).
- HEMA-MPE: éster de ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico de ácido fosfórico.
- HEMA-DPE: éster de di[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] de ácido fosfórico.
- Mw: peso molecular promedio de peso del polímero a base de éster de ácido fosfórico.

(3) Método de evaluación

Usando el polímero a base de éster de ácido fosfórico obtenido mediante el método de producción descrito anteriormente, se realizó una prueba en el mortero de la mezcla en la tabla 1-2. Los resultados se presentan en la tabla 1-3. Se realizó la evaluación sobre la dispersibilidad y viscosidad de los siguiente métodos.

ES 2 356 259 T3

(3-1) Mezcla mortero

TABLA 1-2

W/C (%)	Cantidad de unidades (g/lote)		
	W	C	S
40	160	400	700

Los materiales usados en la tabla 1-2 son los siguientes.

C: cemento habitual (una mezcla de cemento Portland habitual fabricado por Taiheiyo Cement Corp. y cemento Portland habitual fabricado por Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd. a una razón en peso de 1:1).

W: agua sometida a intercambio de iones.

S: arena de cantera producida por Kimitsu, Chiba-Prefecture (producto que pasa 3,5 mm).

W/C: porcentaje en peso (% en peso) de agua (W) y cemento (C) (lo mismo se aplica a continuación en el presente documento).

(3-2) Preparación del mortero

Se introdujo S en aproximadamente 1/2 de la cantidad de la mezcla indicada en la tabla 2 en un recipiente (vaso de precipitados de acero inoxidable de 1 l: diámetro interno de 120 mm), entonces se introdujo C, y luego se introdujo el S restante. Como un agitador, se usó un equipo Z-2310 fabricado por EYELA (Tokyo Rikagaku Kikai Co., Ltd.; varilla de agitación: altura de 50 mm, diámetro interno de 5 mm x 6 varillas/longitud de 110 mm) para amasar en vacío a 200 rpm durante 25 segundos, y entonces se introdujo durante 5 segundos una disolución mixta preparada por adelantado mezclando un dispersante y agua, que se usó durante 30 segundos tras la introducción para rascar cualquier material presente en la pared o entre las varillas de agitación. Se introdujo agua, y durante 3 minutos tras de eso, se realizó el amasado a 200 rpm, para preparar un mortero. Además, se añadió un agente desespumante si era necesario, para ajustar la cantidad de aire arrastrado para que fuera del 2% o menos.

(3-3) Evaluación

(3-3-1) Dispersibilidad

Usando un cono que tenía un diámetro de abertura superior de 70 mm, un diámetro de abertura inferior de 100 mm y una altura de 60 mm, se evaluó la dispersibilidad inmediatamente tras el amasado mediante la cantidad de adición (% en peso de la fracción eficaz basada en cemento, expresada en % en la tabla) de un polímero a base de éster de ácido fosfórico requerido para conseguir un valor de flujo de mortero de 200 mm. Adicionalmente, este valor de flujo de mortero de 200 mm es un valor promedio del valor de flujo de mortero máximo y un valor de flujo de mortero medido en la dirección perpendicular a la mitad de la longitud del segmento de línea que da el valor máximo. Una cantidad más pequeña de adición representa una mayor dispersibilidad.

(3-3-2) Viscosidad

Se conectó un registrador a un sensor de par de torsión mostrado en la figura 1, y se midió el par de torsión del mortero inmediatamente tras el amasado. A partir de la relación de par de torsión-viscosidad preparada por adelantado usando polietilenglicol (Mw 20.000) tal como se muestra en la figura 2, se calculó la viscosidad del par de torsión del mortero. Al preparar la relación par de torsión-viscosidad del polietilenglicol, el registrador registra el valor del voltaje de salida del par de torsión (mV), en una salida de monitorización de 60 W y una señal de salida de CC de 0 a 5 V.

Tabla 1-3

	Método	Composición n.º	Concentración de oxígeno disuelto (mg/kg)	Número de polimerización realizado	Mw	Cantidad de adición (%)	Viscosidad de mortero (mPa.s)
Ejemplo 1-1	Ejemplo de síntesis 1-A1	A	0,2	primero	24.000	0,288	2800
				segundo	24.000	0,227	2824
				tercero	23.000	0,230	2784
Ejemplo 1-2	Ejemplo de síntesis 1-A2	A	2,1	primero	25.000	0,225	2864
				segundo	24.000	0,228	2842
				tercero	25.000	0,220	2922
Ejemplo 1-3	Ejemplo de síntesis 1-A3	A	3,8	primero	24.000	0,230	2864
				segundo	27.000	0,215	2915
				tercero	25.000	0,228	2955
Ejemplo comparativo 1-1	Ejemplo de síntesis 1-A4	A	4,5	primero	31.000	0,204	3355
				segundo	25.000	0,225	2955
				tercero	24.000	0,228	3022
Ejemplo 1-4	Ejemplo de	B	0,2	primero	34.000	0,110	2774

ES 2 356 259 T3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

	síntesis 1-B1			segundo	36.000	0,104	2785
				tercero	33.000	0,112	2755
Ejemplo comparativo 1-2	Ejemplo de síntesis 1-B2	B	4,5	primero	35.000	0,115	2842
				segundo	44.000	0,108	3245
				tercero	42.000	0,131	3187
Ejemplo 1-5	Ejemplo de síntesis 1-C1	C	0,2	primero	35.000	0,118	2359
				segundo	38.000	0,120	2385
				tercero	34.000	0,118	2362
Ejemplo comparativo 1-3	Ejemplo de síntesis 1-C2	C	4,5	primero	34.000	0,122	2455
				segundo	52.000	0,105	2845
				tercero	48.000	0,142	2788

ES 2 356 259 T3

Se realizó la reacción de polimerización en la tabla 1-3 de tal manera que se realizaron las reacciones de primera a tercera de manera no consecutiva, sino en diferentes días, y se usaron diferentes materiales de partida para cada uno de los lotes de monómeros. En los ejemplos de 1-1 a 1-5, la fluctuación en el peso molecular fue pequeña, y por consiguiente, en cuanto al rendimiento resultante (cantidad necesaria de adición, viscosidad del mortero), podía obtenerse el mismo rendimiento con buena reproducibilidad.

Ejemplo de preparación 2-1

Se purgó con nitrógeno un tanque de reacción equipado con un agitador (se redujo la presión hasta 13,0 kPa, y se devolvió la presión a la presión ambiente de 101,3 kPa con nitrógeno). Bajo una corriente de gas nitrógeno (fase gaseosa de 3,0 Nm³/h), se alimentaron 10731 kg de agua caliente a 70°C mientras se mezclaba con nitrógeno en una mezcladora estática (fabricada por Tokyo Nisshin Jabara Co., Ltd.), para ajustar la concentración de oxígeno disuelto en agua a 25°C hasta 0,1 mg/kg (valor medido tras enfriar el agua hasta 25°C en una atmósfera de nitrógeno). Entonces, se calentó el agua hasta 78°C.

Etapa de mezclado

Mientras tanto, se mezclaron 10975 kg (fracción eficaz: 60,8%, fracción de agua: 35%) de monometacrilato de ω -metoxipoli(etilenglicol) (número promedio de moles añadidos de óxido de etileno: 23) y 1744 kg de un producto de esterificación de ácido fosfórico (A) [producido por el mismo método que en el ejemplo de síntesis 1-B1], que es una mezcla de un éster de ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico de ácido fosfórico y éster de ácido di(2-hidroxietil)metacrílico de ácido fosfórico en un tanque de disolución mixta. Se mezcló adicionalmente la mezcla resultante con 9 kg de Dequest 2066 (agente quelante de ácido fosfónico, fabricado por Solutia, Inc., fracción eficaz: 25%), para condicionar la disolución mixta. La temperatura de cada uno de los componentes al momento del mezclado fue de 30°C.

Etapa de copolimerización

Se añadieron gota a gota, todos, la disolución mixta que se preparó en el tanque de disolución mixta y después se mantuvo a 30°C durante 2 horas, una disolución acuosa preparada disolviendo 205 kg de peróxido de amonio en 821 kg de agua, y 111 kg de ácido 3-mercaptopropiónico, a un tanque de reacción mantenido a 78°C, cada una durante 1,5 horas. En ese momento, se mantuvo la disolución mixta a una temperatura de 30°C hasta que se introdujo la disolución al sistema de reacción. Tras la finalización de la adición gota a gota, se alimentaron 700 kg de agua al tanque de disolución mixta, y se introdujo rápidamente el agua al tanque de reacción. Posteriormente, al tanque de reacción mantenido a 78°C, se le añadió gota a gota una disolución acuosa preparada disolviendo 45 kg de peróxido de amonio en 180 kg de agua durante 30 minutos, y tras la finalización de la adición gota a gota, se envejeció la mezcla durante 1 hora a 80°C. Tras la finalización del envejecimiento, se neutralizó el sistema con 1542 kg de una disolución de hidróxido de sodio al 30%, mientras se enfriaba, y se introdujo hidróxido de sodio al 30%, mientras se comprobaba el pH, para obtener así una disolución acuosa de un polímero a base de éster de ácido fosfórico a pH 5,8. El contenido del monómero 2 y monómero 3 sin reaccionar en el producto de reacción fue del 0,5% en moles basándose en el total de la cantidad de alimentación del monómero 2 y monómero 3.

Etapa postratamiento

Se enfrió una disolución acuosa del polímero a base de éster de ácido fosfórico resultante hasta 70°C, se añadieron 11 kg de peróxido de hidrógeno al 35% (400 mg basándose en 1 kg de líquido de reacción), y entonces se mezcló la mezcla con agitación durante 60 minutos a 70°C. La cantidad de peróxido de hidrógeno residual tras el mezclado y la agitación fue de menos de 100 mg/kg. Además, se enfrió el líquido de reacción hasta alcanzar 60°C o inferior, se confirmó que la temperatura era de 60°C o inferior, y entonces se añadieron 27 kg de Topside 240 (conservante, fabricado por Permachem Asia, Ltd.) (1000 mg basándose en 1 kg de líquido de reacción), mezclando durante 10 minutos, para obtener así una mezcla que contenía un copolímero (mezcla de copolímeros).

Ejemplo de preparación 2-2

Se obtuvo una mezcla de copolímeros de la misma manera que en el ejemplo de preparación 2-1, excepto porque no se llevó a cabo la etapa de postratamiento.

Ejemplo de preparación 2-3

Se obtuvo una mezcla de copolímeros de la misma manera que en el ejemplo de preparación 2-1, excepto porque se usó una disolución mixta mantenida a 30°C durante 11,5 horas en vez de la disolución mixta mantenida a 30°C durante 2 horas tras la preparación en la disolución mixta mediante la etapa de copolimerización.

El Mw y la viscosidad convertida de los polímeros obtenidos en los ejemplos de preparación de 2-1 a 2-3 se presentan en la tabla 5-1 como ejemplos, junto con las condiciones de reacción en los ejemplos de preparación respectivos.

Tabla 5-1

Ejemplo	PAD n.º	Composición n.º	Concentración de oxígeno disuelto mg/kg	Concentración de iones de hierro mg/kg	Agente quelante		Disolución mixta de monómeros				Número de polimerización realizada	Mw
					Tipo	Cantidad de adición mg/kg	Método de polimerización	Temperatura de preparación (°C)	Tiempo (hora)	Temperatura de mantenimiento °C		
Ejemplo 2-1	5023	Ejemplo de preparación 5-1	0,1	0	Dequest 2066	180	Disolución mixta añadida gota a gota	30	2	30	Primero	34.000
Ejemplo 2-2	5023	Ejemplo de preparación 5-2	0,1	0	Dequest 2066	180	Disolución mixta añadida gota a gota	30	2	30	Segundo	33.000
Ejemplo 2-3	5023	Ejemplo de preparación 5-3	0,1	0	Dequest 2066	180	Disolución mixta añadida gota a gota	30	11,5	30	Tercero	32.000
											Primero	35.000

ES 2 356 259 T3

Si

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Ejemplo	Peróxido de hidrógeno		Conservante		Cantidad de adición de adición	Viscosidad convertida
	Cantidad adición mg/kg	Cantidad residual mg/Kg	Tipo	Cantidad de adición		
Ejemplo 2-1	400	100>	Topside 240	1000	0,106	2857
Ejemplo 2-2	-	-	-	-	0,108	2828
Ejemplo 2-3	400	100>	Topside 240	1000	0,106	2828

ES 2 356 259 T3

En los ejemplos 2-1 y 2-2, la fluctuación en el peso molecular fue pequeña, y por consiguiente, en cuanto al rendimiento obtenido (cantidad necesaria de adición, viscosidad de mortero), se obtuvo el mismo rendimiento con buena reproducibilidad. Se sospecha que el ejemplo 2-1 muestra el rendimiento del conservante.

5 Tras la preparación en el tanque de la disolución mixta, el peso molecular y rendimiento (cantidad necesaria de adición, viscosidad de mortero) del ejemplo 2-3 mantenido durante 11,5 horas fueron casi iguales a los del ejemplo 2-1 mantenido durante 2 horas. Se sospecha que pueden obtenerse polímeros que tienen igual rendimiento con buena reproducibilidad, en aproximadamente 72 horas, y al menos en aproximadamente 36 horas, tras la preparación en el tanque de disolución mixta.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

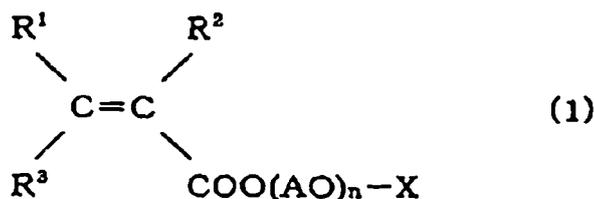
55

60

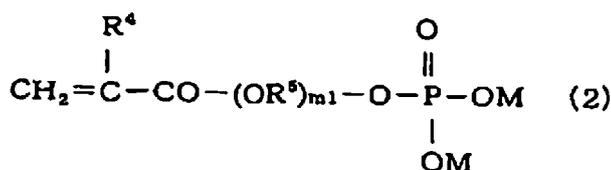
65

REIVINDICACIONES

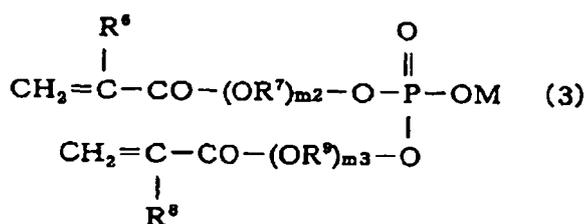
1. Método para producir un polímero a base de éster de ácido fosfórico, que comprende una etapa de mezclado de preparar una disolución mixta que comprende un monómero 1 representado por la siguiente fórmula (1), un monómero 2 representado por la siguiente fórmula (2), y un monómero 3 representado por la siguiente fórmula (3) y una etapa de copolimerización de copolimerizar el monómero 1, monómero 2 y monómero 3, en el que la etapa de mezclado es mezclar los monómeros 1, 2 y 3 a una temperatura de 10 a 50°C, la etapa de copolimerización es copolimerizar los monómeros a pH 7 o inferior, en un disolvente de polimerización que tiene una concentración de oxígeno disuelto a 25°C de 0,01 a 4,0 mg/kg, en presencia de un agente quelante de ácido fosfónico, la etapa de copolimerización se inicia en el plazo de 72 horas tras la etapa de mezclado y la temperatura de la disolución mixta se mantiene en el intervalo de 10 a 50°C hasta que se inicia la etapa de copolimerización:



en la que R¹ y R² representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y R³ representa un átomo de hidrógeno o -COO(AO)_nX [en el que AO representa un grupo oxialquileno o grupo oxiestireno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; n representa un número promedio de moles añadidos de AO, y es un número desde 3 hasta 200; y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono],

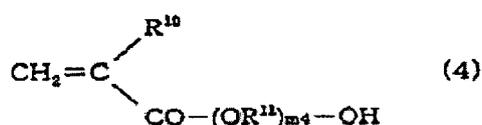


en la que R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R⁵ representa un grupo alquileno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono; m1 representa un número desde 1 hasta 30; y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, y



en la que R⁶ y R⁸ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R⁷ y R⁹ representan cada uno un grupo alquileno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono; m2 y m3 representan cada uno un número desde 1 hasta 30; y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

2. Método según la reivindicación 1, en el que los monómeros 2 y 3 se obtienen haciendo reaccionar un compuesto de hidroxilo orgánico representado por la siguiente fórmula (4) con un agente de fosforilación:



en la que R¹⁰ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R¹¹ representa un grupo alquileno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono; y m4 representa un número desde 1 hasta 30.

ES 2 356 259 T3

3. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que se copolimerizan los monómeros 1 a 3 en presencia de un agente de transferencia de cadena.

5 4. Método según la reivindicación 3, en el que el agente de transferencia de cadena se usa en una cantidad del 4% en moles o superior basándose en el número total de moles de los monómeros 1 a 3.

10 5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se añaden de 50 a 3000 mg de peróxido de hidrógeno basándose en 1 kg del líquido de reacción tras la reacción de copolimerización, y entonces se añaden adicionalmente de 100 a 3000 mg de un conservante basándose en 1 kg del líquido de reacción.

15 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el total del peso monomérico excede las 10 toneladas.

15 7. Uso del polímero a base de éster de ácido fosfórico obtenido mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, como dispersante para una composición hidráulica.

20 8. Composición hidráulica que comprende el polímero a base de éster de ácido fosfórico obtenido mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, un polvo hidráulico y agua.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

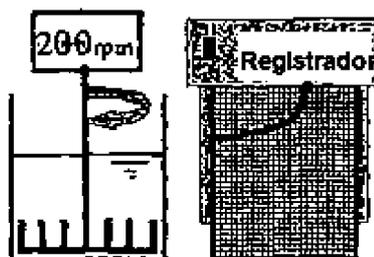


Fig. 2

