



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 018**

51 Int. Cl.:

**C04B 24/26** (2006.01)

**C04B 28/02** (2006.01)

**C08F 220/26** (2006.01)

**C08F 290/06** (2006.01)

**C04B 103/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07713671 .1**

96 Fecha de presentación : **16.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1975136**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2008**

54 Título: **Agente dispersante para composición hidráulica.**

30 Prioridad: **17.01.2006 JP 2006-9155**  
**12.05.2006 JP 2006-13398**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.06.2011**

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

72 Inventor/es: **Shimoda, Masaaki;**  
**Hamada, Daisuke y**  
**Hamai, Toshimasa**

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 362 018 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**

Agente dispersante para composición hidráulica

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un dispersante para una composición hidráulica y una composición hidráulica.

Antecedentes de la invención

10

Entre los aditivos de composición hidráulica existen los denominados agentes reductores de agua de alto rendimiento que tienen un alto efecto para conferir fluidez. Los ejemplos típicos de los mismos incluyen un una sal de condensado de ácido naftalenosulfónico/formaldehído (en base de naftaleno), una sal de condensado de ácido melaminasulfónico/formaldehído (en base de melamina), y un ácido policarboxílico que tiene una cadena de polioxialquileno. Sin embargo, cuando se prepara hormigón con una cantidad muy reducida de agua usando un dispersante de cemento, la pérdida de asentamiento es significativa y existe un problema de deterioro en la funcionalidad con respecto a la propiedad de relleno y aplicabilidad.

15

Por consiguiente, se ha propuesto que se use un copolímero de vinilo soluble en agua que tiene pérdida de asentamiento evitando la funcionalidad por sí mismo en forma de un dispersante de cemento.

20

El hormigón preparado usando, como polvo hidráulico, cemento de alto contenido en belita (cemento con un alto contenido de  $C_2S$  como un componente de cemento), tal como cemento Pórtland de moderadamente térmico o cemento Pórtland de baja termicidad o un cemento de escoria preparado con cemento de escoria de alto horno puede disminuir el flujo de asentamiento con el tiempo debido a una cantidad reducida de un dispersante de cemento añadido para alcanzar la fluidez necesaria.

25

El hormigón de alta resistencia tiene un problema, tal como hormigón de alta viscosidad, ya que este hormigón se prepara por amasado en una proporción inferior de agua/polvo hidráulico (en lo sucesivo en este documento denominado como proporción agua/cemento) que en el hormigón de resistencia normal (resistencia general).

30

Este problema de aumento de la viscosidad todavía no se ha solucionado lo suficiente, incluso por el agente reductor de agua basado en ácido policarboxílico, por lo que se demanda un aditivo que tenga un efecto mayor en la reducción de la viscosidad del hormigón.

35

En este antecedente, el documento JP-A 11-157897 describe un aditivo excelente con la capacidad de reducir la viscosidad del hormigón de alta resistencia y de suprimir el retraso en el fraguado del hormigón, que contiene como un componente esencial un copolímero de vinilo que contiene un grupo oxialquileno de cadena larga, un grupo oxialquileno de cadena corta y un monómero específico.

40

El documento JP-A 2000-327386 propone que un polímero que tiene tanto un monoéster o un monoéter que tiene una cadena de polialquilenglicol como un monómero que tiene un enlace insaturado y un grupo fosfato se usen para obtener un dispersante de cemento capaz de mostrar excelentes características de flujo, un alto efecto dispersante y un rápido fraguado, independientemente de la proporción de agua utilizada para preparar el hormigón.

45

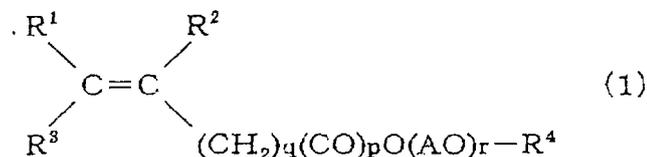
El documento WO-A 2006/006732 distribuido el 17 de enero de 2006 describe un polímero obtenido de 3 tipos de monómeros y el uso del mismo en una composición hidráulica.

Sumario de la invención

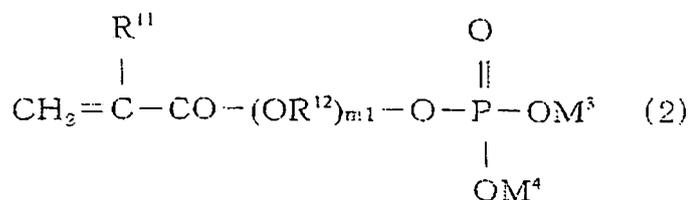
50

La presente invención se refiere a un dispersante para una composición hidráulica que contiene un polímero obtenido mediante la copolimerización del monómero 1 representado por la siguiente fórmula (1), el monómero 2 representado por la siguiente fórmula (2), el monómero 3 representado por la siguiente fórmula (3) y el monómero 4 representado por la siguiente fórmula (4), un pH 7 o menor, en el que la proporción (Pm/Mn) del peso molecular medio en peso (Pm) con respecto al peso molecular medio en número (Mn) del polímero es de 1,0 a 2,6:

55



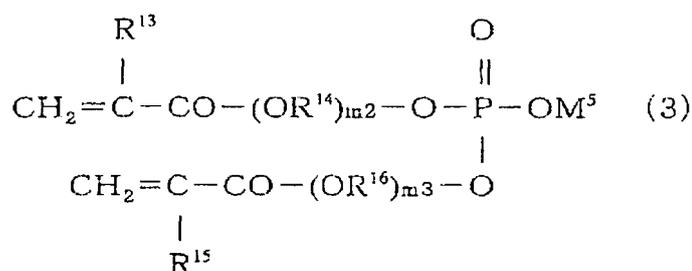
en la que cada uno de  $R^1$  y  $R^2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  $R^3$  representa un átomo de hidrógeno o  $-(CH_2)_q(CO)_pO(AO)_rR^4$  en la que AO representa un grupo oxialquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo oxiestireno, p representa un número de 0 o 1, q representa un número de 0 a 2, p y q no son simultáneamente 0, r representa el número molar de las unidades de AO añadidas sobre la media por molécula y representa un número de 3 a 300, y  $R^4$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono;



10

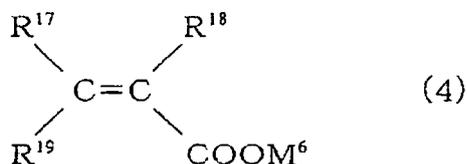
en la que  $R^{11}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  $R^{12}$  representa un grupo alquileno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono,  $m1$  representa un número de 1 a 30, y cada uno de  $M^3$  y  $M^4$  representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo;

15



en la que cada uno de  $R^{13}$  y  $R^{15}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, cada uno de  $R^{14}$  y  $R^{16}$  representa un grupo alquileno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, cada uno de  $m^2$  y  $m^3$  representa un número de 1 a 30, y  $M^5$  representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo; y

20



en la que cada uno de  $R^{17}$  a  $R^{19}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, estando  $(CH_2)_5COOM^7$  opcionalmente combinado con  $COOM^6$  u otro  $(CH_2)_5COOM^7$  para formar un anhídrido sin  $M^6$  y  $M^7$  en los grupos,  $s$  representa un número de 0 a 2, y cada uno de  $M^6$  y  $M^7$  representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un grupo amonio, un grupo alquilamonio, un grupo alquilamonio sustituido, un grupo alquilo, un grupo hidroxialquilo o un grupo alquenilo.

10 La presente invención también proporciona un procedimiento para producir un polímero basado en fosfato, que incluye la copolimerización del monómero 1 representado por la fórmula (1) anterior, el monómero 2 representado por la fórmula (2) anterior, el monómero 3 representado por la fórmula (3) anterior, y el monómero 4 representado por la fórmula (4) anterior, a pH 7 o menor en presencia de un agente de transferencia de cadena.

15 Además, la presente invención proporciona el uso del polímero que se ha descrito anteriormente o un polímero obtenido en el procedimiento que se ha descrito anteriormente como un dispersante para una composición hidráulica.

#### Descripción detallada de la invención

20 En las composiciones hidráulicas, tales como hormigón en una región de resistencia ultra alta se desean los polímeros del documento JP-A 11-157897 y el documento JP-A 2000-327386 para mejorar adicionalmente la fluidez y la reducción de la viscosidad. Desde el punto de vista de la ampliación de la versatilidad general de los materiales, tales como el cemento y el agregado, se desea que puedan usarse polímeros que tengan estructuras distintas de las mostradas en el documento JP-A 11-157897.

25 En la actualidad se usan muchos tipos de cementos en las composiciones hidráulicas representadas por hormigón, y no solo se usan cementos de diferente composición mineral, sino también cementos con alto contenido en belita, tales como cemento Pórtland de moderadamente térmico y cemento Pórtland de baja termicidad, o cementos especiales, tales como cemento de escoria compuestos con escoria de alto horno. El hormigón con una proporción de agua/polvo hidráulico que varía en un amplio intervalo, particularmente hormigón de alta resistencia con una proporción de agua/polvo hidráulico que varía del 20 al 35% en peso, y el hormigón general que tiene una proporción de agua/polvo hidráulico mayor que la del hormigón de alta resistencia, son diferentes entre sí en las características demandas. Para los fabricantes de composiciones hidráulicas, resulta problemático que los dispersantes usados en las composiciones hidráulicas que se van a fabricar cambien dependiendo de las composiciones y materiales de los mismos, y deben instalarse varios depósitos para diversos tipos de dispersantes (depósito de 2 a 10 m<sup>3</sup> para cada tipo) en el mismo suelo. Con estos antecedentes, es deseable que un dispersante usado en las composiciones hidráulicas muestre su efecto necesario universalmente en composiciones hidráulicas que tienen dicha formulación variable y materiales.

30 Para satisfacer dicha demanda, es concebible que en consideración de las características de los componentes que se van a añadir, se combinen una pluralidad de componentes para constituir un dispersante o aditivo para una composición hidráulica. En este caso, es concebible que se combinen un componente excelente en la funcionalidad dispersante inicial (componente dispersante inicial), se combinan un componente excelente en la retención de la dispersabilidad (componente de retención de dispersión), y un componente que conlleva algo de retardo en el fraguado adecuado (componente retardante) para conseguir el efecto de conferir dispersabilidad, fluidez y retención de la fluidez con un buen equilibrio. Sin embargo, los aditivos en los documentos JP-A 11-157897 y JP-A 2000-327386 apenas muestran un efecto suficiente para su uso desde un punto de vista de este tipo.

35 La presente invención proporciona un dispersante para una composición hidráulica que muestra un efecto excelente en la dispersabilidad, fluidez y la retención de la fluidez para composiciones hidráulicas que tienen diversas formulaciones y materiales.

La presente invención también proporciona una composición hidráulica que contiene el dispersante para una composición hidráulica de la presente invención, polvo hidráulico y agua, en la que el polvo hidráulico es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que tiene cemento Pórtland normal, cemento Pórtland moderadamente térmico, cemento Pórtland de baja termicidad y cemento de escoria de alto horno.

5

Además, la presente invención proporciona una composición hidráulica que contiene el dispersante para una composición hidráulica de la presente invención, polvo hidráulico, agregado fino, agregado grueso y agua, en la que la proporción agua/polvo hidráulico es del 20 al 60% en peso, y la cantidad unitaria de agua es de 120 a 185 kg/m<sup>3</sup>.

10 Según la presente invención, se proporciona un dispersante para una composición hidráulica que muestra un efecto excelente en la dispersabilidad, fluidez y la retención de la fluidez para composiciones hidráulicas que tienen diversas formulaciones y materiales.

15 El polímero de la presente invención es un polímero obtenido mediante la copolimerización, a un pH de 7 o menor, del monómero 1 representado por la fórmula (1) anterior, el monómero 2 representado por la fórmula (2) anterior, el monómero 3 representado por la fórmula (3) anterior y el monómero 4 representado por la fórmula (4) anterior como los componentes esenciales. Se estima que el grupo carboxilo en la fórmula (4) y los grupos fosfato en las fórmulas (2) y (3) que se van a introducir en la función polimérica como grupos para adsorción sobre polvo hidráulico, y los grupos oxialquilenos en la fórmula (1) funcionan como grupos para repulsión entre partículas de polvo hidráulico.

20

Las características del grupo carboxilo y el grupo fosfato para la adsorción sobre polvo hidráulico no son evidentes, pero se estiman como se indica a continuación:

25 Generalmente, un dispersante de cemento se compone de un "componente de dispersión inicial" que muestra dispersabilidad justo después del amasado y de un "componente de retención de dispersión" que muestra dispersabilidad después de un lapso de cierto tiempo. En el dispersante basado en ácido policarboxílico convencional, la proporción de compuesto del componente de dispersión inicial con respecto al componente de retención de dispersión varía dependiendo de la composición deseada (proporción agua/cemento) y el material (tipo de cemento). Es decir, el cemento Pórtland normal y el hormigón de alta resistencia que requieren una cantidad relativamente grande del dispersante añadido satisfacen la retención aumentando el componente de dispersión inicial, mientras que el cemento de escoria, el cemento con alto contenido en belita (con un alto contenido de C<sub>2</sub>S) y el hormigón de resistencia general a los que se les añade el dispersante en una cantidad relativamente pequeña, satisfacen la retención de la dispersión aumentando el componente de retención de dispersión. Por lo tanto, la cantidad de cada componente en el dispersante de cemento varía dependiendo de la composición deseada y el material a fin de que los diferentes dispersantes deban usarse para adaptarse a los mismos.

30 En consideración de la cantidad de aditivo que es un factor variable dependiendo del tipo de cemento, los componentes químicos contenidos en el cemento son compuestos, tales como silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S), silicato dicálcico (C<sub>2</sub>S), aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) y ferrita aluminato tetracálcico (C<sub>4</sub>AF), dependiendo del quemador. El componente de dispersión inicial en un dispersante basado en ácido policarboxílico tiende a adsorberse específicamente en C<sub>3</sub>A contenido en una cantidad relativamente grande en el cemento Pórtland normal. De ello se deduce que cuando un dispersante basado en ácido policarboxílico en el que la proporción de composición del componente de dispersión inicial con respecto al componente de retención de dispersión se optimiza para el cemento con una cantidad relativamente pequeña de C<sub>3</sub>A, tal como cemento de escoria y cemento con alto contenido en belita, que se usa en cemento Pórtland normal, el componente de dispersión inicial en el dispersante basado en ácido policarboxílico se adsorbe específicamente en C<sub>3</sub>A experimentando una reacción de hidratación inicial vigorosa, y por lo tanto, una cantidad considerable del componente de dispersión inicial desaparece en pocos minutos en la fase inicial de la hidratación (debido a que el dispersante se quema en hidratos), y por lo tanto el dispersante no alcanza la fluidez inicial y tiende a mostrar fluidez con el tiempo mediante el componente de retención de dispersión (cuando la cantidad del componente de dispersión inicial añadida se aumenta para mostrar la fluidez inicial, el componente de retención de dispersión se vuelve excesivo para mostrar una fluidez adicional con el tiempo). Por otro lado, cuando el dispersante en el que la proporción de preparación del compuesto del componente de dispersión inicial con respecto al componente de retención de dispersión se optimiza para el cemento Pórtland normal que se usa en el cemento de escoria o el cemento con alto contenido en belita, la cantidad del dispersante añadido al mismo es insuficiente, por lo tanto dando como resultado no conseguir un efecto de retención de la fluidez.

55 El grupo fosfato, en comparación con el grupo carboxilo, no se adsorbe específicamente sobre minerales de cemento, pero, debido a una solubilidad en agua inferior, pueden verse influenciados por la concentración de una sal

que acompaña a una reacción de hidratación de cemento. Es decir, el cemento Pórtland normal que contiene una gran cantidad de C<sub>3</sub>A experimenta una reacción de hidratación inicial vigorosa, la velocidad de adsorción del grupo fosfato tiende a aumentar en el cemento con una concentración mayor de una sal en agua, mientras que la velocidad de adsorción del mismo tiende a disminuir en el cemento de escoria y el cemento con alto contenido en  
5 belita con una cantidad menor de C<sub>3</sub>A.

Por consiguiente, se estima que conteniendo una proporción optimizada del grupo carboxilo y el grupo fosfato que tienen diferentes características de adsorción, el dispersante puede mostrar su efecto necesario igualmente sobre composiciones hidráulicas que tienen diversas formulaciones y materiales.

10 (Monómero 1)

En el monómero 1, cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en la fórmula (1) representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>(CO)<sub>p</sub>O(AO)<sub>r</sub>R<sup>4</sup> y es preferentemente un átomo de hidrógeno. Los  
15 ejemplos del alqueno en la fórmula (1) incluyen un grupo alilo, un grupo metálico, etc. AO está unido con (CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub> mediante un enlace éter cuando p es 0 y con un enlace éster cuando p es 1. q representa un número de 0 a 2, preferentemente 0 ó 1 y más preferentemente 0. p y q no son simultáneamente 0. AO es un grupo oxialqueno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo oxiestireno. AO es preferentemente un grupo oxialqueno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y más preferentemente contiene un grupo etilenooxi (denominado en lo sucesivo en este  
20 documento como grupo EO) en el que la cantidad del grupo EO es preferentemente el 70% en mol o más, más preferentemente el 80% en mol o más, e incluso más preferentemente el 90% en mol o más. Es incluso más preferente que AO sea todos los grupos EO. r es el número de unidades AO añadidas en la media por molécula y representa un número de 3 a 300, y con respecto al efecto reductor de la dispersabilidad y la viscosidad del polímero en la composición hidráulica, r es de 3 a 300, preferentemente de 4 a 120, incluso más preferentemente de 4 a 80,  
25 incluso más preferentemente de 4 a 50 e incluso más preferentemente de 4 a 30. AO puede ser diferente entre sí en la unidad repetida por r en la media, que contiene una adición aleatoria, una adición en bloques o una combinación de adición aleatoria y adición en bloques. Por ejemplo, AO puede contener un grupo propilenooxi o similar, además del grupo EO.

30 R<sup>4</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 12, preferentemente de 1 a 4 y más preferentemente 1 ó 2 átomos de carbono y es incluso más preferentemente un grupo metilo.

Los ejemplos preferentes del monómero 1 incluyen un compuesto esterificado o un compuesto semi-esterificado de  
35 un polialquilenglicol protegido por un terminal de alquilo, tal como metoxipolietilenglicol, metoxipolipropilenglicol, metoxipolibutilenglicol, metoxipoliestirenglicol o etoxipolietilen polipropilenglicol con ácidos (met)acrílicos o ácido maleicos, compuestos esterificados de estos glicoles con alcoholes (met)alílicos, y aductos obtenidos añadiendo óxidos de alqueno que tienen de 2 a 4 átomos de carbono a ácido (met)acrílico, ácido maleico o alcohol (met)alílico. La expresión "ácido (met)acrílico" se refiere a ácido acrílico y/o ácido metacrílico, y la expresión "(met)alílico" se  
40 refiere a alilo y/o metalilo (esto se emplea en lo sucesivo en este documento).

Son más preferentes los compuestos alcoxi, especialmente, compuestos esterificados de metoxipolietilenglicol y ácido (met)acrílico. Los ejemplos específicos de estos compuestos esterificados pueden incluir metacrilato de ω-  
45 metoxipolioxialqueno y acrilato de ω-metoxipolioxialqueno. Entre estos compuestos, es más preferente metacrilato de ω-metoxipolioxialqueno.

El monómero 1 usado en la producción del polímero de la presente invención puede obtenerse, por ejemplo, mediante una reacción de esterificación de un alcoxipolialquilenglicol con un ácido (met)acrílico. El ácido (met)acrílico sin reaccionar en el producto esterificado puede usarse como el monómero 4. La cantidad de ácido  
50 (met)acrílico sin reaccionar en el producto esterificado es preferentemente del 5% en peso o menor, más preferentemente del 3% en peso o menor, incluso más preferentemente del 1,5% en peso o menor e incluso más preferentemente del 1% en peso o menor en base al monómero 1 convertido en un tipo de ácido, desde el punto de vista de la variación reductora en la cantidad del monómero 4 y de la preparación de su cantidad necesaria constante cuando se usa como un dispersante de hormigón. Los ejemplos de un procedimiento que reduce la  
55 cantidad de ácido (met)acrílico que queda sin retirar en la producción del monómero 1 incluyen acabado, vapor de agua y extracción del disolvente.

(Monómero 2)

En el monómero 2,  $R^{11}$  en la fórmula (2) es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y  $R^{12}$  es un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono.  $m_1$  es un número de 1 a 30, y  $M^3$  y  $M^4$  son respectivamente un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.  $m_1$  en la fórmula (2) es preferentemente de 1 a 20, más preferentemente de 1 a 10 e incluso más preferentemente de 1 a 5.

Los ejemplos específicos del monómero 2 incluyendo fosfato de monoéster de compuestos hidroxilo orgánicos. Los ejemplos específicos incluyen fosfato del ácido de mono(met)acrilato de polialquilenglicol. Los ejemplos incluyen fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico y fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)acrílico. Entre estos compuestos, se prefiere fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico desde el punto de vista de la facilidad de producción y la estabilidad de la calidad del producto. El monómero 2 puede ser una sal de metales alcalinos, una sal de metales alcalinotérreos, una sal de amonio o una sal de alquilamonio de un compuesto de este tipo.

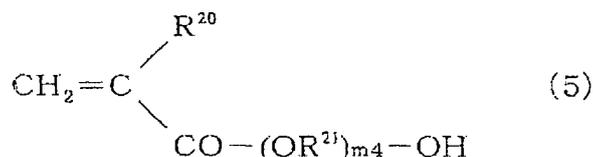
(Monómero 3)

En la fórmula (3) del monómero 3, cada uno de  $R^{13}$  y  $R^{15}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y cada uno de  $R^{14}$  y  $R^{16}$  representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono. Cada uno de  $m_2$  y  $m_3$  representa un número de 1 a 30, y  $M^5$  es un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. Cada uno de  $m_2$  y  $m_3$  en la fórmula (3) es preferentemente de 1 a 20, más preferentemente de 1 a 10 e incluso más preferentemente de 1 a 5.

Los ejemplos específicos del monómero 3 incluyen fosfatos de diéster de compuestos hidroxilo orgánicos. Los ejemplos específicos incluyen fosfato de diéster del ácido de di(met)acrilato de polialquilenglicol. Los ejemplos incluyen fosfato de di-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] y fosfato de di-[ácido (2-hidroxietil)acrílico]. Entre estos compuestos es preferente fosfato de di-[ácido (2-hidroxietil)acrílico] desde el punto de vista de la facilidad de producción y la estabilidad de la calidad del producto. El monómero 3 puede ser una sal de metales alcalinos, una sal de metales alcalinotérreos, una sal de amonio o una sal de alquilamonio de dicho compuesto.

Los monómeros 2 y 3 pueden usarse como una mezcla monomérica que contiene los monómeros 2 y 3. Como el monómero 2 y el monómero 3, puede usarse un fosfato obtenido haciendo reaccionar un compuesto hidroxilo orgánico representado por la fórmula (5) con un agente de fosforilación.

La mezcla monomérica de los monómeros 2 y 3 puede producirse como un producto de reacción haciendo reaccionar un compuesto hidroxilo orgánico representado por la fórmula (5) con un agente de fosforilación en una proporción de carga predeterminada.



en la que  $R^{20}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  $R^{23}$  representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono y  $m_4$  representa un número de 1 a 30.

$m_4$  en la fórmula (5) es preferentemente de 1 a 20, más preferentemente de 1 a 10 e incluso más preferentemente de 1 a 5.

El agente de fosforilación incluye ácido ortofosfórico, pentóxido de fósforo (anhídrido fosfórico), ácido polifosfórico, oxiclórico de fósforo y similares, entre los cuales son preferentes ácido ortofosfórico y pentóxido de fósforo. Estos pueden usarse solos o en forma de mezcla de dos o más de los mismos. La cantidad del agente de fosforilación cuando reacciona con el compuesto hidroxilo orgánico puede determinarse adecuadamente dependiendo de la composición de fosfato deseada.

Cuando una mezcla de fosfato del ácido mono(2-hidroxietil)metacrílico y fosfato de di-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] se produce en forma del fosfato, puede sintetizarse mediante procedimientos tecnológicos conocidos (por ejemplo, el documento JP-A 57-180618).

5 Como la mezcla monomérica que contiene los monómeros 2 y 3, puede usarse un producto disponible en el mercado que contiene un monoéster y un diéster. Estos productos están disponibles con el nombre de Phosmer M, Phosmer PE y Phosmer P (Unichemical), JAMP514, JAMP514P y JMP100 (todos estos productos se fabrican por Johoku Chemical Co., Ltd.), Light Ester P-1M, Light Acrylate P-1A (todos estos productos se fabrican por Kyoelsha Formula Kogyo), MR200 (Dalhachi Chemical Industry Co., Ltd.), Kayamer (Nippon Kayaku Co., Ltd.) y fosfato de metacrilato de etilenglicol (reactivo Aldrich).

10

Los monómeros 2 y 3 son fosfatos de monómeros que tienen un enlace insaturado y un grupo hidroxilo y se ha confirmado que los productos disponibles en el mercado y los productos de reacción anteriores contienen productos distintos de un monoéster (monómero 2) y un diéster (monómero 3). Aunque se considera que los compuestos polimerizables y los compuestos no polimerizables se van a mezclar en estos otros compuestos, puede usarse una

15 mezcla de este tipo (mezcla monomérica) como tal en la presente invención.

(Monómero 4)

20 En el monómero 4, cada uno de  $R^{17}$  a  $R^{19}$  en la fórmula (4) representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o  $(CH_2)_sCOOM^7$  que puede combinarse con  $COOM^6$  u otro  $(CH_2)_sCOOM^7$  para formar un anhídrido. En este caso,  $M^6$  y  $M^7$  en estos grupos no están presentes.  $s$  representa un número de 0 a 2.  $R^{17}$  es preferentemente un átomo de hidrógeno y  $R^{18}$  es preferentemente un grupo metilo.  $R^{19}$  es preferentemente un átomo de hidrógeno o  $(CH_2)_sCOOM^7$ .

25 cada uno de  $M^6$  y  $M^7$  representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un grupo amonio, un grupo alquilamonio, un grupo alquilamonio sustituido, un grupo alquilo, un grupo hidroxialquilo o un grupo alquenilo. Cada uno de  $M^6$  y  $M^7$  es preferentemente un átomo de hidrógeno o un metal alcalino.

30 Los ejemplos específicos del monómero 4 incluyen monómeros basados en ácido monocarboxílico, tales como ácido (met)acrílico y ácido crotonico, monómeros basados en ácido dicarboxílico, tales como ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico, o anhídridos o sales (por ejemplo, sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos o sales de amonio, sales de amonio mono, di o trialquilo (de 2 a 8 átomos de carbono) cuyo grupo hidroxilo puede estar sustituido) o ésteres. Los ejemplos preferentes del monómero 4 incluyen ácidos (met)acrílicos, ácido maleico y anhídridos de ácido maleico. Los ejemplos más preferentes del monómero 4 incluyen ácidos  
35 (met)acrílicos o sales de metales alcalinos de estos ácidos. El ácido (met)acrílico se refiere a ácido acrílico y/o ácido metacrílico (este se emplea en lo sucesivo en este documento).

40 El polímero según la presente invención es un polímero complejo de grupo fosfato/grupo carboxilo obtenido copolimerizando los monómeros 1, 2, 3 y 4 a pH 7 o menor. Es preferente usar una mezcla monomérica que contenga los monómeros 2 y 3.

45 Los compuestos preferentes como los monómeros 1, 2, 3 y 4 son los que se han descrito anteriormente. Además, pueden usarse los productos y los productos de reacción disponibles en el mercado que se han mencionado anteriormente.

45

En la copolimerización de monómeros, la proporción del monómero 1 en los monómeros totales usados en la polimerización es preferentemente del 60 al 98% en peso, más preferentemente del 70 al 95% en peso, incluso más preferentemente del 70 al 90% en peso. La suma total de los monómeros 2 y 3 es preferentemente del 1 al 39% en peso, más preferentemente del 2 al 28% en peso, incluso más preferentemente del 5 al 25% en peso. La proporción  
50 del monómero 4 es preferentemente del 1 al 39% en peso, más preferentemente del 1 al 28% en peso, incluso más preferentemente del 1 al 15% en peso.

55 La proporción molar del monómero 1 con respecto a los monómeros 2, 3 y 4 (es decir, monómero 1/(monómero 2 + monómero 3 + monómero 4)) es preferentemente de 5/95 a 95/5, más preferentemente de 10/90 a 90/10. La proporción molar de los monómeros 2 y 3 con respecto al monómero 4 (es decir, (monómero 2 + monómero 3)/monómero 4) es preferentemente de 5/95 a 95/5, más preferentemente de 10/90 a 90/10. Con respecto a los monómeros 2, 3 y 4 en la invención, cada proporción en peso, % en peso, proporción molar y % en mol se calcula en base a los compuestos basados en ácido, que se emplean en lo sucesivo en este documento.

En la producción del polímero, la proporción del monómero 3 en todos los monómeros usados en la reacción es preferentemente del 1 al 15% en peso, más preferentemente del 1 al 12% en peso, incluso más preferentemente del 2 al 10% en peso e incluso más preferentemente del 3 al 6% en peso.

5 El monómero 3 da una estructura ramificada al polímero resultante. El polímero de la presente invención tiene una estructura ramificada adecuada a fin de que tras la adsorción sobre polvo hidráulico, el polímero pueda reducir su espacio en el polvo hidráulico. Por consiguiente, puede adsorberse un gran número de polímeros sobre el polvo hidráulico, y cuando el valor Pm/Mn está en un intervalo específico y la distribución del peso molecular es estrecha, pueden adsorberse un gran número adicional de polímeros sobre el polvo hidráulico. Como resultado, se considerará que muestran una excelente dispersabilidad, fluidez y retención de la fluidez.

10 Además, la proporción molar del monómero 2 con respecto al monómero 3 (monómero 2/monómero 3) es preferentemente de 99/1 a 4/96 y más preferentemente de 99/1 a 5/95.

15 Desde el punto de vista de la gelificación de supresión, la disolución monomérica que contiene el monómero 3 se usa preferentemente a pH 7 o menor en la reacción.

20 Las condiciones de producción más preferentes se explicarán desde el punto de vista de la gelificación y el control limitante del peso molecular preferente y también desde el punto de vista del diseño de funcionalidad del dispersante para una composición hidráulica. Desde estos puntos de vista, se usa un agente de transferencia de cadena en una cantidad de preferentemente el 4% en mol o más, más preferentemente del 6% en mol o más e incluso más preferentemente del 8% en mol o más, en base al número de moles totales de los monómeros 1, 2, 3 y 4 en la copolimerización. Además, el límite superior de la cantidad del agente de transferencia de cadena que se va a usar es preferentemente del 100% en mol o menor, más preferentemente del 60% en mol o menor, incluso más preferentemente del 30% en mol o menor e incluso más preferentemente del 15% en mol o menor en base al

25 número de moles totales de los monómeros 1, 2, 3 y 4. La cantidad del agente de transferencia de cadena es preferentemente del 4 al 60% en mol, más preferentemente del 6 al 30% en mol e incluso más preferentemente del 8 al 15% en mol.

30 La reacción de los monómeros 2, 3 y 4 se realiza a un índice diana de, preferentemente, el 60% o más, más preferentemente el 70% o más, incluso más preferentemente el 80% o más, incluso más preferentemente el 90% o más e incluso más preferentemente el 95% o más. La cantidad del agente de transferencia de cadena que se va a usar puede seleccionarse entre el punto de vista anterior. En este documento, la velocidad de la reacción de los monómeros 2, 3 y 4 se calcula mediante la siguiente ecuación.

35 
$$\text{Velocidad de Reacción (\%)} = (1 - Q/P) \times 100$$

Q: Proporción de enlaces etilénicos insaturados de los monómeros 2, 3 y 4 con respecto a R<sup>4</sup> obtenidos a partir del monómero 1 en el sistema de reacción después de que la reacción haya finalizado

40 P: Proporción de enlaces etilénicos insaturados de los monómeros 2, 3 y 4 con respecto a R<sup>4</sup> obtenidos a partir del monómero 1 en el sistema de reacción al inicio de la reacción.

45 Las proporciones (% en mol) de enlaces etilénicos insaturados de los monómeros 2, 3 y 4 en un compuesto que contiene fósforo en el sistema de reacción al inicio y al final de la reacción pueden calcularse en base al resultado de la siguiente medición de <sup>1</sup>H RMN.

(Condición de <sup>1</sup>H-RMN)

50 Un material obtenido a presión reducida secando el polímero disuelto en agua se disuelve en una concentración del 3 al 4% en peso en metanol pesado para la medición de <sup>1</sup>H-RMN. La tasa residual de enlaces etilénicos insaturados se mide calculando un valor integral en el intervalo de 5,5 a 6,2 ppm. La medición de <sup>1</sup>H-RMN se realiza usando "Mercury 400 RMN" fabricado por Varian Company en las siguientes condiciones: el número de puntos de datos: 42052, intervalo de medición: 6410,3 Hz, anchura del pulso: 4,5 μs, tiempo de espera del pulso: 10 x y temperatura de la medición: 25,0°C.

55 En la producción del polímero, pueden usarse otros monómeros polimerizables además de los monómeros 1, 2, 3 y 4 que se han mencionado anteriormente. Los ejemplos de los demás monómeros polimerizables pueden incluir ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico o sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio o sales de amina de cualquiera de estos ácidos. Además, los ejemplos de los demás monómeros

polimerizables pueden incluir monómeros de ácidos acrílicos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico. Los demás monómeros polimerizables pueden ser sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio, sales de amina, ésteres metílicos, éster etílico o anhídridos, tales como anhídrido maleico, de al menos un ácido. Los ejemplos de los demás monómeros polimerizables también incluyen (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 y ácido estirenosulfónico. La proporción total de los monómeros 1, 2 y 3 es preferentemente del 30 al 100% en mol, más preferentemente del 50 al 100% en mol, incluso más preferentemente del 75 al 100% en mol, incluso más preferentemente del 95 al 100% en mol, incluso más preferentemente del 97 al 100% en mol e incluso más preferentemente el 100% en mol en todos los monómeros.

En la producción del polímero, los monómeros anteriores se copolimerizan preferentemente en presencia de una cantidad predeterminada de un agente de transferencia de cadena. Además, pueden usarse otros monómeros copolimerizables, un iniciador de polimerización y similares.

La temperatura de la reacción entre los monómeros 1, 2, 3 y 4 es preferentemente de 40 a 100°C y más preferentemente de 60 a 90°C y la presión de la reacción es una reacción como una presión manométrica es preferentemente de 101,3 a 111,5 kPa (de 1 a 1,1 atm) y más preferentemente de 101,3 a 106,4 kPa (de 1 a 1,05 atm).

El pH del sistema de reacción puede ajustarse usando ácidos inorgánicos (por ejemplo, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico) y NaOH, KOH, trietanolamina y similares según sea necesario.

En este documento, una disolución monomérica que contiene el monómero 3 es preferentemente un sistema que contiene agua (específicamente, el disolvente contiene agua) en vista de la medición del pH. En el caso de un sistema no acuoso, puede añadirse una cantidad necesaria de agua para realizar la medición. El pH de la disolución monomérica es preferentemente 7 o menor, más preferentemente de 0,1 a 6, incluso más preferentemente de 0,2 a 4,5 e incluso más preferentemente de 0,5 a 3 desde el punto de vista de la uniformidad de la disolución monomérica, la prevención de la gelificación y la restricción en la reducción de las funcionalidades. Además, el monómero 1 se usa preferentemente en forma de una disolución monomérica que tiene un pH de 7 o menor. Este pH es uno medido a 20°C.

En la presente invención, el pH de una disolución de reacción a 20°C muestreado durante el transcurso de la reacción (desde el inicio de la reacción hasta el final de la reacción) es el pH durante la reacción. Es preferente comenzar la reacción en una condición de este tipo de modo que el pH de la disolución durante la reacción sea claramente 7 o menor (proporción de los monómeros, disolvente y otros componentes).

Cuando el sistema de reacción es de tipo no acuoso puede añadirse agua en una cantidad medible de pH al sistema de reacción para medir su pH.

Si la reacción de monómeros 1, 2, 3 y 4 se realiza en las condiciones mostradas en los siguientes puntos (1) y (2) en el procedimiento de producción del polímero, se considera que el pH en la reacción normalmente es de 7 o menor en consideración de otras condiciones.

(1) Una disolución monomérica que contiene todos los monómeros 1, 2, 3 y 4 y que tiene un pH de 7 o menor se usa para la reacción de copolimerización de los monómeros 1, 2, 3 y 4.

(2) La reacción de copolimerización de los monómeros 1, 2, 3 y 4 comienza a un pH de 7 o menor. Específicamente, después de que el sistema de reacción que contiene los monómeros 1, 2, 3 y 4 se disminuya a un pH de 7 o menor, comienza la reacción.

(Agente de transferencia de cadena)

El agente de transferencia de cadena es un material que tiene la función de iniciar una reacción de transferencia de cadena (una reacción en la que los radicales poliméricos que están en crecimiento, se hacen reaccionar con otras moléculas para provocar que los puntos activos de radicales que se van a transferir) y se añade con la intención de transferir una unidad de cadena.

Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen agentes de transferencia de cadena basados en tiol y

agentes de transferencia de cadena basados en haluro de hidrocarburo. Entre estos agentes, se prefieren los agentes de transferencia de cadena basados en tiol.

5 Como el agente de transferencia de cadena basado en tiol, preferentemente aquellos que tienen un grupo -SH y, especialmente, aquellos representados por la fórmula HS-R-Eg (en la que R representa un grupo obtenido a partir de un hidrocarburo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, E representa un grupo -OH, -COOM, -COOR' o -SO<sub>3</sub>M, en los que M representa un átomo de hidrógeno, un metal monovalente, un metal divalente, un grupo amonio o un grupo de amina orgánica, R' representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y g representa un número entero de 1 a 2). Los ejemplos del agente de transferencia de cadena basado en tiol incluyen

10 mercaptoetanol, tioglicerol, ácido tioglicólico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tiomálico, tioglicolato de octilo y 3-mercaptopropionato de octilo. Se prefieren ácido mercaptopropiónico y mercaptoetanol y es más preferente ácido mercaptopropiónico desde el punto de vista de un efecto de transferencia de cadena en la reacción de copolimerización del sistema que contiene los monómeros 1 a 3. Pueden usarse uno o dos o más de estos compuestos.

15 Los ejemplos de agente de transferencia de cadena basado en haluro de hidrocarburo incluyen tetracloruro de carbono y tetrabromuro de carbono.

20 Los ejemplos de otros agentes de transferencia de cadena pueden incluir dímero de  $\alpha$ -metilestireno, terpinoleno,  $\alpha$ -terpineno,  $\gamma$ -terpineno, dipenteno y 2-aminopropano-1-ol. Estos agentes de transferencia de cadena pueden usarse solos o en combinaciones de dos o más.

(Iniciador de polimerización)

25 En el procedimiento de producción del polímero, es preferente usar un iniciador de polimerización, y particularmente el iniciador de polimerización se usa preferentemente en una cantidad de preferentemente el 5% en mol o más, más preferentemente del 7 al 50% en mol e incluso más preferentemente del 10 al 30% en mol en base al número de moles totales de los monómeros 1, 2, 3 y 4.

30 Como un iniciador de tipo acuoso pueden usarse persulfato de amonio o una sal de metales alcalinos, peróxido de hidrógeno o un compuesto azo soluble en agua, tal como diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) y 2,2'-azobis(2-metilapropanoamida)dihidrato. Además, puede usarse un promotor, tal como hidrógeno sulfito sódico o un compuesto amina junto con el iniciador de polimerización.

35 (Disolvente)

En la producción del polímero puede realizarse un procedimiento de polimerización en disolución. Los ejemplos del disolvente usado en este caso incluyen agua o disolventes del tipo de los que contienen agua que contienen agua y alcohol metílico, alcohol etílico, acetona alcohol isopropílico, metil etil cetona o similares. Se prefiere agua en

40 consideración con las características de manejo y del equipo de reacción. En el caso de que se use, particularmente, un disolvente acuoso, el pH de la disolución monomérica que contiene el 3 es preferentemente 7 o menor, más preferentemente de 0,1 a 6 e incluso más preferentemente de 0,2 a 4 para realizar la reacción de copolimerización en el punto de la uniformidad (características de manejo) de la disolución de la mezcla monomérica, la tasa de reacción de los monómeros y desde el punto de vista de limitar la reticulación por hidrólisis de una forma piro de un

45 compuesto basado en ácido fosfórico.

Se explicará un ejemplo del procedimiento de producción del polímero. Un reactor se carga con una cantidad predeterminada de agua, la atmósfera en el reactor se sustituye con gas inerte, tal como nitrógeno, y la temperatura del reactor se eleva. Una mezcla obtenida mezclando y disolviendo los monómeros 1, 2, 3 y 4 y el agente de

50 transferencia de cadena en agua y una mezcla obtenida disolviendo el iniciador de polimerización en agua se preparan con antelación y se añaden gota a gota en el reactor durante 0,5 a 5 horas. En este momento, cada monómero, el agente de transferencia de cadena y el iniciador de polimerización pueden añadirse gota a gota por separado. Además, puede adoptarse un procedimiento en el que un reactor se carga con una disolución de mezcla monomérica a la que solo se le añade gota a gota el iniciador de polimerización. Específicamente, el agente de

55 transferencia de cadena, el iniciador de polimerización y otros aditivos pueden añadirse como una disolución de aditivos por separado de la disolución monomérica o componiéndolos en la disolución monomérica. Sin embargo, se administran preferentemente al sistema de reacción como la disolución de aditivos por separado de la disolución monomérica en vista de la estabilidad de la polimerización. En cualquier caso, el pH de la disolución que contiene el monómero 3 es preferentemente 7 o menor. Además, se realiza una reacción de copolimerización manteniendo un

pH de, preferentemente, 7 o menor usando un agente ácido, etc. y la disolución de reacción se madura preferentemente durante un tiempo predeterminado. En este caso, el iniciador de polimerización puede añadirse gota a gota toda su cantidad simultáneamente con los monómeros o en lotes. Sin embargo, es preferente añadir el iniciador de polimerización en lotes en vista de reducir los monómeros sin reaccionar. Por ejemplo, es preferente  
 5 añadir el iniciador de polimerización en una cantidad de 1/2 a 2/3 con respecto a la cantidad total que se va a añadir finalmente de forma simultánea con los monómeros y añadir el iniciador restante sucesivamente para su maduración durante 1 a 2 horas después de que finalice la adición gota a gota de los monómeros. Después de que la maduración finaliza, la disolución madurada se neutraliza mediante un agente alcalino (por ejemplo, hidróxido sódico) según sea necesario para obtener el polímero de la presente invención. Este ejemplo de producción es  
 10 preferente según el procedimiento de producción del polímero A según la presente invención.

La cantidad total de los monómeros 1, 2, 3 y 4 y los demás monómeros copolimerizables es preferentemente del 5 al 80% en peso, más preferentemente del 10 al 65% en peso e incluso más preferentemente del 20 al 50% en peso.

15 El peso molecular medio en peso (Pm) del polímero es preferentemente de 10.000 a 100.000. El polímero A tiene un Pm de 10.000 o más, preferentemente de 12.000 o más, más preferentemente de 13.000 o más, incluso más preferentemente de 14.000 o más e incluso más preferentemente de 15.000 o más desde el punto de vista del efecto dispersante y el efecto reductor de la viscosidad, y 100.000 o menor, preferentemente de 95.000 o menor, más preferentemente de 90.000 o menor, incluso más preferentemente de 85.000 o menor e incluso más  
 20 preferentemente de 80.000 o menor desde el punto de vista de la supresión de un aumento en el peso molecular debido a la reticulación y la limitación de la gelificación y desde el punto de vista de mejorar los rendimientos, incluyen un efecto dispersante y un efecto reductor de la viscosidad. El Pm del polímero es preferentemente de 12.000 a 950.000, más preferentemente de 13.000 a 90.000, incluso más preferentemente de 14.000 a 85.000 e incluso más preferentemente de 15.000 a 80.000. El Pm es incluso más preferentemente de 20.000 a 60.000 e  
 25 incluso más preferentemente de 30.000 a 50.000 desde ambos de los puntos de vista que se han mencionado anteriormente. El polímero preferentemente tiene un Pm en este intervalo.

En la presente invención, el Pm/Mn es de 1,0 a 2,6, en el que el Mn es el peso molecular medio en número. Pm/Mn es el grado de dispersión, y como Pm/Mn está más cercano a 1, la distribución del peso molecular se enfoca a la  
 30 monodispersidad, y como el Pm/Mn se aumenta (hecho a partir de 1), la distribución del peso molecular se amplía.

El Pm/Mn del polímero es preferentemente de 1,0 a 2,4, más preferentemente de 1,0 a 2,2, incluso más preferentemente de 1,0 a 2,0 e incluso más preferentemente de 1,0 a 1,8, desde el punto de vista de la dispersabilidad y el efecto reductor de la viscosidad.  
 35

El polímero de la presente invención que tiene el valor del Pm/Mn que se ha descrito anteriormente se caracteriza principalmente por ser un polímero, aunque tiene una estructura ramificada en base a la estructura del éster del monómero 3, que tiene una distribución del peso molecular muy limitada. El polímero de la presente invención puede producirse preferentemente regulando, por ejemplo, la cantidad de un agente de transferencia de cadena. Según la  
 40 cantidad de un agente de transferencia de cadena aumenta, el valor del Pm/Mn disminuye.

El Pm y el Mn del polímero son valores medidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) en las siguientes condiciones. Se ha de apreciar que el Pm/Mn del polímero en la presente invención se calcula en base a picos del polímero.  
 45

(Condición del Análisis por GPC)

Columnas: G4000PWXL + G2500PWXL (Tosoh)

50 Eluyente: tampón de ácido fosfórico 0,2 M/CH<sub>3</sub>CN = 9/1

Caudal: 1,0 ml/min

Temperatura de la columna: 40°C

55

Detección: RI

Tamaño de la muestra: 0,2 mg/ml

Material convencional: Polietilenglicol

- Además, en el patrón de un gráfico que muestra la distribución de los pesos moleculares obtenidos por un procedimiento de GPC en las condiciones anteriores, es más preferente que el área de la distribución de pesos moleculares de 100.000 o más sea del 5% o menor del área completa en vista de la dispersabilidad (reducción en la cantidad necesaria) y el efecto reductor de la viscosidad.

<Dispersante para una composición hidráulica>

- 10 Desde el punto de vista de mostrar la fluidez y el efecto reductor de la viscosidad, el dispersante para una composición hidráulica de la presente invención se usa en una cantidad de preferentemente de 0,1 a 5 partes en peso en términos de un contenido sólido, más preferentemente de 0,2 a 3 partes en peso, en base a 100 partes de polvo hidráulico, particularmente cemento.
- 15 El dispersante para una composición hidráulica de la presente invención puede contener otros aditivos (materiales). Los ejemplos de estos aditivos incluyen agentes AE, tales como jabón de resina, ácido graso saturado o insaturado, hidroxistearato sódico, lauril sulfato, ácido alquilbencenosulfónico (sal), alcano sulfonato, polioxialquileo alquil(fenil) éter, polioxialquileo alquil(fenil) éter sulfato (sal), polioxialquileo alquilo (fenil) éter fosfato (sal), material de proteínas, ácido alquenilsuccínico y sulfonato de  $\alpha$ -olefina; agentes espumantes; espesantes; arena de sílice;
- 20 agentes reductores de AE agua; agentes o promotores de resistencia inicial, tales como sales cálcicas solubles, por ejemplo, cloruro cálcico, nitrito cálcico, nitrato cálcico, bromuro cálcico y yoduro cálcico, cloruros, por ejemplo, cloruro de hierro y cloruro de magnesio, sulfatos, hidróxido potásico, hidróxido sódico, carbonatos, tiosulfatos, ácido fórmico (sal) y alcanolamina; agentes espumantes; agentes impermeables, tales como ácido resinoso (sal), ésteres de ácidos grasos, ácidos grasos, silicona, parafina, asfalto y cera; escoria de alto horno; agentes fluidizantes;
- 25 agentes antiespumantes, tales como un tipo de dimetilpolisiloxano, un tipo de ésteres de ácidos grasos de polialquilenglicol, un tipo de aceite mineral, un tipo de ácido graso, un tipo de oxialquileo, un tipo de alcohol y un tipo de amida; antiespumantes; ceniza volante; agentes reductores de agua de alto rendimiento, tales como un tipo de condensado de ácido melaminasulfónico formalina, un tipo de ácido aminosulfónico y un tipo de ácido polimaleico; humo de sílice; antioxidantes, tales como nitritos, fosfatos y óxido de cinc; polímeros solubles en agua,
- 30 tales como los de tipo sintético, por ejemplo, amida del ácido poliácrico, polietilenglicol y aductos EO para alcohol oleílico o productos de reacción de los aductos EO y diepóxido de vinilciclohexeno; y emulsiones de polímeros, tales como alquil(met)acrilatos. La concentración del polímero es del 20 al 100% en peso, preferentemente del 20 al 80% en peso, más preferentemente del 25 al 70% en peso e incluso más preferentemente del 30 al 70% en peso en el sólido total del dispersante de hormigón de la presente invención.
- 35 El polímero de la presente invención puede usarse de forma individual, pero se usa preferentemente junto con el "componente de retención de dispersión" (en lo sucesivo en este documento denominado como agente de retención) desde el punto de vista de la mejora del rendimiento de la retención. En este caso, el polímero de la invención/el agente de retención es preferentemente de 20/80 a 90/10, más preferentemente de 25/75 a 80/20. El agente de
- 40 retención no está limitado, pero es preferentemente un polímero que no contiene el monómero 4 y que se obtiene mediante la copolimerización a pH 7 o menor de los monómeros 1, 2 y 3.
- El agente de retención es un agente que se adsorbe sobre el polvo hidráulico con tiempo para exhibir la fluidez de una composición hidráulica. Usando el polímero de la presente invención junto con el agente de retención, la fluidez
- 45 de la composición hidráulica puede mantenerse incluso si ha transcurrido el tiempo después de que se hayan amasado.
- Cuando el polímero de la presente invención se usa junto con el agente de retención, la composición hidráulica posee fluidez incluso si ha transcurrido el tiempo después de que se hayan amasado, y por lo tanto, la composición
- 50 es útil en el caso de que el tiempo desde que el hormigón recién preparado (el hormigón todavía no está solidificado) se produce en una fábrica hasta cuando el hormigón recién preparado se transporta a un sitio en el que el hormigón se va a encofrar sea largo, por ejemplo 30 minutos o más.
- Por otro lado, el polímero de la presente invención se usa preferentemente solo en el caso de que el hormigón
- 55 recién preparado se produzca en el mismo suelo o de que el tiempo desde que el hormigón recién preparado se produce hasta cuando el hormigón recién preparado se transporta al lugar de aplicación sea corto, por ejemplo menos de 30 minutos.

Como se ha descrito anteriormente, el agente de retención no es limitado ya que el polímero de la presente

invención se adsorbe sobre polvo hidráulico durante la reacción de hidratación inicial inmediatamente después del amasado del polvo hidráulico con agua, mostrando de esta manera el efecto de la presente invención, y por lo tanto, se estima que el agente de retención que se adsorbe sobre polvo de hidratación con tiempo para mostrar la fluidez no afecta a la adsorción durante la reacción de hidratación inicial justo después de que el polímero de la presente invención se amase con polvo hidráulico y agua.

Para que el polímero se adsorba sobre polvo hidráulico con tiempo para expresar la fluidez de la composición hidráulica, el polímero basado en fosfato obtenido copolimerizando los monómeros 1, 2 y 3 a pH 7 o menor es un polímero que usa los monómeros en el que la proporción del monómero 1 en los monómeros totales usados en la polimerización es de preferentemente el 60 al 90% en mol, más preferentemente del 60 al 85% en mol e incluso más preferentemente del 65 al 80% en mol, y la suma total de los monómeros 2 y 3 es preferentemente del 10 al 40% en mol, más preferentemente del 15 al 40% en mol e incluso más preferentemente del 20 al 35% en mol. La proporción de los monómeros 2 y 3 puede ser la misma proporción molar que se usa en el polímero de la presente invención.

El uso simultáneo de un agente de retención para el dispersante basado en ácido policarboxílico también es eficaz. Los ejemplos del agente de retención para el dispersante basado en ácido policarboxílico incluyen un polímero obtenido copolimerizando el monómero 1 con el monómero 4. Para que el agente de retención se adsorba sobre polvo hidráulico con tiempo para expresar la fluidez de la composición hidráulica, el polímero usa los monómeros en los que la proporción del monómero 1 en los monómeros usados en la polimerización es preferentemente del 20 al 70% en mol, más preferentemente del 25 al 60% en mol e incluso más preferentemente del 30 al 50% en mol, y la proporción del monómero 4 es preferentemente del 30 al 80% en mol, más preferentemente del 40 al 75% en mol e incluso más preferentemente del 50 al 70% en mol. Entre estos, es preferible una gente de retención de un polímero basado en fosfato desde el punto de vista de la supresión del espesor de la composición hidráulica con el tiempo.

#### 25 <Composición hidráulica>

La composición hidráulica como el objeto de la presente invención es una composición hidráulica que contiene polvo hidráulico y agua, y el polvo hidráulico es un polvo que tiene unas propiedades físicas de tal forma que se madure por una reacción de hidratación. Los ejemplos del polvo hidráulico incluyen cementos y yeso. Los ejemplos preferentes del polvo hidráulico incluyen cementos, tales como cemento Pórtland normal, cemento con belita, cemento moderadamente térmico, cemento de resistencia inicial rápida, cemento de resistencia inicial súper rápida y cemento anti-ácido sulfúrico. Además, a estos cementos se les puede añadir escoria de alto horno, ceniza voladora, humo de sílice, polvo de piedra (polvo de carbonato cálcico) o similares. Las composiciones hidráulicas que se obtienen finalmente añadiendo arena o arena y balasto como agregados (agregados finos, agregados gruesos) a estos polvos se denominan mortero u hormigón. El dispersante y la composición hidráulica de la presente invención son útiles en los campos de los productos de hormigón recién mezclados y la vibración del hormigón y también en todos los demás campos de diversos hormigones, tales como hormigón de auto-nivelación, productos de hormigón retardantes al fuego, hormigón de argamasa, hormigón de suspensión de yeso, hormigón de peso ligero u hormigón pesado, hormigón AE, hormigón de reparación, hormigón precargado, hormigón tremie, hormigón de cemento blanco, hormigón de mejora de la cimentación, y hormigones usados en tiempos de heladas.

La proporción de la proporción en peso de agua/polvo hidráulico (porcentaje de agua/polvo hidráulico en la suspensión, normalmente abreviado como A/P, o a veces como A/C cuando el polvo es cemento) en la composición hidráulica (particularmente hormigón) como el sujeto de la presente invención es del 65% o menor, preferentemente del 10 al 60%, más preferentemente del 12 al 57%, incluso más preferentemente del 15 al 55% e incluso más preferentemente del 20 al 55%. Particularmente, cuando se incorpora a una alta intensidad del 20 al 35%, el efecto del dispersante de la presente invención se muestra significativamente en diversos cementos.

Desde el punto de vista de la supresión de la cantidad de cemento (eficiencia económica), la cantidad de agua por  $m^3$  de la composición hidráulica de la presente invención, es decir, la cantidad unitaria de agua, es preferentemente de 120 a 185  $kg/m^3$ . Cuando la proporción A/P es del 20 al 60% en peso, la cantidad unitaria de agua es particularmente preferentemente en este intervalo.

#### 55 Ejemplos

En lo sucesivo en este documento, la presente invención se describe por referencia a los Ejemplos, pero el alcance de la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo de Producción (R-1)

Un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador se cargó con 367 g de agua, la atmósfera del reactor se sustituyó con nitrógeno con agitación, y la temperatura del agua se elevó a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. Al agua se le añadieron gota a gota dos disoluciones, es decir, una disolución monomérica preparada  
 5 mezclando 426 g (contenido eficaz, al 60,8% en peso; contenido en agua, al 35% en peso) de monometacrilato de  $\omega$ -metoxipoli(etilenglicol) (número de unidades de óxido de etileno añadidas en la media por molécula, 23), 64,2 g de ácido metacrílico y 3,2 g de ácido 3-mercaptopropiónico y después ajustando la mezcla a pH 2,0 con ácido fosfórico al 85%, y una disolución preparada añadiendo 11,4 g de persulfato de amonio en 64 g de agua, respectivamente  
 10 durante 1,5 horas. Después de que la mezcla se madurara durante 1 hora, a la mezcla resultante se le añadió una disolución preparada disolviendo 5,7 g de persulfato de amonio persulfato en 32 g de agua durante 30 minutos, que después se maduró a la misma temperatura (80°C) durante 1,5 horas. Después de que la mezcla se madurara durante 1 hora, a la mezcla resultante se le añadió una disolución preparada disolviendo 5,7 g de persulfato de amonio en 32 g de agua durante 30 minutos. Después, la mezcla se maduró a la misma temperatura (80°C) durante 1,5 horas. Después de que la maduración de la mezcla finalizara, la mezcla se neutralizó a pH 6,0 añadiendo por  
 15 goteo una disolución acuosa al 32% de hidróxido sódico para obtener un polímero R-1 que tenía un peso molecular medio en peso de 48000 (coeficiente de reacción: 100%).

Los tipos de los monómeros, el % en mol y el % en peso de los mismos, la proporción del monómero 3 en los monómeros totales, el pH durante la reacción, el peso molecular medio y la proporción (Pm/Mn) del peso molecular  
 20 medio en peso con respecto al peso molecular medio en número del polímero resultante se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo de Producción (R-2)

Un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador se cargó con 352 g de agua, la atmósfera en  
 25 el reactor se sustituyó con nitrógeno con agitación, y la temperatura del agua se elevó a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. Al agua se le añadieron gota a gota dos disoluciones, es decir, una mezcla preparada mezclando 397 g (contenido eficaz, al 60,8% en peso; contenido en agua, al 35% en peso) de monometacrilato de  $\omega$ -metoxipoli(etilenglicol) (número de unidades de óxido de etileno añadidas en la media por molécula, 23), 123,4 g de un fosfato (A) de una mezcla de éster fosfato de mono-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] y éster fosfato de di-[ácido (2-  
 30 hidroxietil)metacrílico], y 6,1 g de ácido 3-mercaptopropiónico, y una disolución preparada disolviendo 11,9 g de persulfato de amonio en 67 g de agua, respectivamente durante 1,5 horas. Después de que la mezcla se madurara durante 1 hora, a la mezcla resultante se le añadió una disolución preparada disolviendo 2,6 g de persulfato de amonio en 15 g de agua durante 30 minutos, que después se maduró a la misma temperatura (80°C) durante 1,5 horas. Después de que la maduración de la mezcla finalizara, la mezcla se neutralizó a pH 6,0 añadiendo por goteo  
 35 una disolución acuosa al 32% de hidróxido sódico para obtener un polímero R-2 que tenía un peso molecular medio en peso de 36000 (coeficiente de reacción: 99%).

El fosfato (A) usado en este ejemplo se obtiene mediante el siguiente procedimiento de producción. Un reactor se cargó con 200 g de metacrilato de 2-hidroxietilo y 36,0 g de ácido fosfórico al 85% ( $H_3PO_4$ ). A la mezcla se le  
 40 añadieron gradualmente 89,1 g de pentóxido de difósforo ( $P_2O_5$ ) con refrigeración de la mezcla de tal forma que la temperatura no excediera de 60°C. Después de que se finalizara la adición, la reacción temperatura se ajustó a 80°C para realizar la reacción durante 6 horas y la disolución de reacción se enfrió para obtener el fosfato (A). En algunos de los siguientes ejemplos de producción se usó el fosfato (A).

#### 45 Ejemplo de Producción (A-1)

Un reactor de vidrio (matraz de cuatro bocas) equipado con un agitador se cargó con 346 g de agua, la atmósfera en  
 el reactor se sustituyó con nitrógeno con agitación, y la temperatura del agua se elevó a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. Al agua se le añadieron gota a gota dos disoluciones, es decir, una mezcla preparada mezclando 391 g  
 50 (contenido eficaz, al 60,8% en peso; contenido en agua, al 35% en peso) de monometacrilato de  $\omega$ -metoxipoli(etilenglicol) (número de unidades de óxido de etileno añadidas en la media por molécula, 23), 64,9 g de un fosfato (A) que tenía una mezcla de éster fosfato de mono-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] y ésteres de fosfato de di-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico], 43,2 g de ácido metacrílico y 4,9 g de ácido 3-mercaptopropiónico, y una disolución preparada disolviendo 14,6 g de persulfato de amonio en 83 g de agua, respectivamente durante 1,5  
 55 horas. Después de la mezcla se maduró durante 1 hora, a la mezcla resultante se le añadió gota a gota una disolución preparada disolviendo 4,2 g de persulfato de amonio en 24 g de agua durante 30 minutos, que después se maduró a la misma temperatura (80°C) durante 1,5 horas. Después de que finalizara la maduración de la mezcla, la mezcla se neutralizó a pH 6,0 añadiendo por goteo una disolución acuosa al 32% de hidróxido sódico para obtener un polímero A-1 que tenía un peso molecular medio en peso de 42000 (coeficiente de reacción: 100%).

Ejemplo de Producción (A-2)

Se preparó un polímero A-2 de la misma manera que para el polímero A-1, con la excepción de que se usaron los monómeros mostrados en la Tabla 1 en la proporción de la Tabla 1.

Se muestran conjuntamente la proporción de carga monomérica, etc. en los ejemplos de producción de la Tabla 1.

Tabla 1

10

Polímero Nº	Material cargado				Proporción del monómero 3 en todos los monómeros (% en peso)	pH durante la reacción	Pm	Pm/Mn
	Tipo (hilera superior)/proporción de carga (hilera central: % en mol), (hilera inferior: % en peso)							
	Monómero 1	Monómero 2	Monómero 3	Monómero 4				
R-1	MEPEG- E(23)	-	-	MAA	0	2,0	48000	1,51
	25	-	-	75				
	81	-	-	19				
R-2	MEPEG- E(23)	HEMA- MPE	HEMA- MPE	-	5,7	1,1	36000	1,29
	40	42	18	-				
	76		24	-				
A-1	MEPEG- E(23)	HEMA- MPE	HEMA- MPE	MAA	3,0	1,5	42000	1,40
	25	14	6	55				
	74		13	13				
A-2	MEPEG- E(23)	HEMA- MPE	HEMA- MPE	MAA	4,9	1,2	38000	1,28
	40	35	15	10				
	77,5		21	1,5				

Los símbolos de la tabla son como se indican a continuación. En la tabla, los números entre paréntesis son los números de unidades EO añadidas sobre la media por molécula (esto se emplea en lo sucesivo en este documento).

15 • MEPEG-E: Monometacrilato de ω-metoxipolietilenglicol

• MAA: Ácido metacrílico

20 • HEMA-MPE: Monofosfato de metacrilato de 2-hidroxietilo

• HEMA-DPE: Difosfato de metacrilato de 2-hidroxietilo

• Pm: Peso molecular medio en peso

25 Ejemplos de Producción (B-1 y B-2)

Los polímeros B-1 y B-2 se prepararon de la misma manera que para el polímero R-2, con la excepción de que los monómeros mostrados en la Tabla 2 se usaron en las proporciones de la Tabla 2. La proporción de carga monomérica, etc. en los ejemplos de producción se muestran conjuntamente en la Tabla 2.

30

Tabla 2

Polímero N°	Materia prima que se va a Cargar			pH durante la reacción	Pm
	Tipo (hilera superior)/proporción de carga (hilera inferior: % en mol)				
	Monómero 1	Monómero 2	Monómero 3		
B-1	MEPEG-E(9)	HEMA-MPE	HEMA-DPE	1,1	24000
	75	17	8		
B-2	MEPEG-E(23)	HEMA-MPE	HEMA-DPE	1,2	39000
	75	17	8		

<Ejemplo de ensayo> Ensayo de hormigón

5

(1) Dispersantes de Cemento

Los polímeros, etc. en las Tablas 1 y 2 se usaron en las proporciones en peso de las Tablas 4 a 6 para preparar dispersantes de cemento. Cada uno de los dispersantes de cemento se usó en un ensayo sobre la preparación de

10

compuestos de hormigón como se muestra en la Tabla 3. Los resultados se muestran en las Tablas 4 a 6. S-1 es sacarosa (retardante).

(2) Composiciones de Hormigón

15 Las composiciones de hormigón son como se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Composición	A/C (% en peso)	Cantidad unitaria (kg/m <sup>3</sup> )							Cantidad de aire (% en volumen)
		A	C1	C2	S1	S2	S3	G	
I	30	175	583	-	304	191	266	868	3,0
II	30	175	-	583	307	191	269	868	3,0
III	45	170	378	-	335	210	292	933	4,5

20 Los materiales usados en la Tabla 3 son como se indican a continuación:

A: Agua desionizada

25 C1: Cemento Pórtland Normal (mezcla de cemento Pórtland normal fabricado por Taiheiyo Cement Corporation y cemento Pórtland normal fabricado por Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd. (1:1)).

C2: Cemento Pórtland de baja termicidad (cemento Pórtland de baja termicidad fabricado por Taiheiyo Cement Corporation).

30 S1: Agregado fino, arena de tierra de Kodama-gun, Saitama Pref. (densidad: 2,62 g/cm<sup>3</sup>)

S2: Agregado fino, arena triturada de Aso-gun, Tochigi Pref. (densidad: 2,62 g/cm<sup>3</sup>)

35 S3: Agregado fino, arena de miga (tamaño moderado) de Kimitsu, Ciba Pref. (densidad: 2,61 g/cm<sup>3</sup>)

G: Agregado grueso, piedra triturada de 2005 de Aso-gun, Tochigi Pref. (densidad: 2,70 g/cm<sup>3</sup>)  
 (3) Preparación de Hormigón

El hormigón se preparó usando un mezclador forzado de dos ejes fabricado por IHI con las siguientes condiciones:  
 5 capacidad de hormigón: 30 litros, tiempo de agitación, mezcla en seco durante 10 segundos, y 90 segundos después de verter el agua de amasado. En el caso de las Composiciones I y II, la cantidad del dispersante (composición polimérica) que se iba a añadir se controló de tal forma que el valor del flujo de asentamiento fuera de 600 a 680 mm después de 30 minutos de la preparación. En el caso de la Composición III, la cantidad del dispersante de cemento que se añadió se controló de tal forma que el asentamiento fuera de 20 a 22 cm justo  
 10 después de la preparación. El valor del flujo de asentamiento en las Composiciones I y II el la medio del valor del flujo de asentamiento máximo y un valor de flujo de asentamiento medido en una dirección perpendicular, a una longitud de 1/2 del segmento dando el valor máximo, en la dirección en la que el valor máximo se obtuvo. El ensayo del flujo de asentamiento del hormigón se realizó de la misma manera que en el documento JIS A 1150, con la excepción de que cada capa se insertó uniformemente 5 veces con una varilla de compactación (dimensión máxima  
 15 de los agregados gruesos (G), 20 mm; temperatura del hormigón de 20 a 22°C; procedimiento de compactación de la muestra: la muestra se compactó en tres capas divididas). El valor de asentamiento en la Composición III se examinó según un ensayo de asentamiento (documento JIS A 1101). Además, la cantidad de aire en el cemento (documento JIS A 1128) se controló de al forma que la cantidad de aire que entrase fuera del 3,0% en volumen o menor para las Composiciones I y II o del 4,0 al 5,0% en volumen para la Composición III añadiendo un agente  
 20 antiespumante.

(4) Evaluación del Hormigón

El hormigón preparado al que se le había añadido dispersante se midió por su fluidez (flujo de asentamiento o  
 25 asentamiento) justo después del amasado y 15 ó 30 minutos después del amasado y por su fluidez (flujo de asentamiento o asentamiento) después del amasado con una pala. Los resultados se muestran en las Tablas 4 a 6. La Tabla 4 muestra los resultados de la Composición I (cemento Pórtland normal, A/C = al 30% en peso), la Tabla 5 muestra los resultados de la Composición II (cemento Pórtland de baja termicidad, A/C = al 30% en peso), y la Tabla 6 muestra los resultados de la Composición III (cemento Pórtland normal, A/C = al 45% en peso). En las  
 30 Composiciones I y II, el flujo de asentamiento se midió para el hormigón de alta resistencia, y en la Composición III, el asentamiento se midió para el hormigón de resistencia general.

Tabla 4

	Proporción de Preparación del Dispersante (proporción en peso)	Ensayo de hormigón (Composición I)			
		Justo después del amasado		Después de 15 minutos	
		Dosificación (%)	Flujo de asentamiento (mm)	Flujo de asentamiento (mm)	Diferencia en el Flujo de asentamiento (mm)
Ejemplo de ensayo 1	R-1/B-2 = 70/30	0,180	480	620	+140
Ejemplo de ensayo 2	R-2/B-2 = 70/30	0,170	620	610	-10
Ejemplo de ensayo 3	A-1/B-2 = 70/30	0,174	610	625	+15
Ejemplo de ensayo 4	A-2/B-2 = 70/30	0,172	620	615	-5
Ejemplo de ensayo 5	A-1/B-1/B-2/S-1 = 30/30/30/10	0,352	600	615	+15

35 En la Tabla 4, la cantidad de aditivo es la cantidad (contenido sólido, % en peso) del dispersante con respecto al peso del cemento (esto se emplea en lo sucesivo en este documento).

Tabla 5

	Proporción de Preparación del Dispersante (proporción en peso)	Ensayo de hormigón (Composición II)			
		Justo después del amasado	Justo después del amasado	Después de 15 minutos	
		Dosificación (%)	Flujo de asentamiento (mm)	Flujo de asentamiento (mm)	diferencia en el flujo de asentamiento (mm)
Ejemplo de ensayo 6	R-1/B-2 = 70/30	0,171	670	640	-30
Ejemplo de ensayo 7	R-2/B-2 = 70/30	0,171	540	650	+110
Ejemplo de ensayo 8	A-1/B-2 = 70/30	0,171	650	645	-5
Ejemplo de ensayo 9	A-2/B-2 = 70/30	0,171	630	645	+15
Ejemplo de ensayo 10	A-1/B-1/B-2/S-1 = 30/30/30/10	0,345	650	645	-5

Tabla 6

	Proporción de Preparación del Dispersante (proporción en peso)	Ensayo de hormigón (Composición III)			
		Justo después de la reacción		Después de 30 minutos	
		Dosificación (%)	asentamiento (cm)	asentamiento (cm)	diferencia en asentamiento (cm)
Ejemplo de ensayo 11	A-2/B-1/B-2/S-1 = 30/30/30/10	0,235	2,1,0	20,0	-1,0

Los Ejemplos de Ensayo 1 y 6 son ensayos sobre los dispersantes usando polímeros basados en ácido policarboxílico, y los Ejemplos de Ensayo 3 y 8, los Ejemplos de Ensayo 4 y 9 y los Ejemplos de Ensayo 5, 10 y 11 son ensayos sobre los dispersantes usando los polímeros de la presente invención. En todos los ejemplos de ensayo, se usó simultáneamente el polímero basado en fosfato.

- 10 Puede observarse que en los ejemplos de ensayo que usan los polímeros de la presente invención, cualquier composición justo después del amasado y 15 minutos o 30 minutos después del amasado muestra menor cambio en la fluidez y muestra su efecto necesario igualmente sobre las composiciones hidráulicas con un amplio intervalo de formulaciones (proporción agua/cemento) y materiales (tipo de cemento). Por otro lado, puede observarse que el valor del flujo de asentamiento de la Composición I (Tabla 4) usando cemento Pórtland normal con A/C = al 30% en peso en el sistema en el que se usó simultáneamente polímero basado en ácido policarboxílico (Ejemplo de ensayo 1) es pequeño justo después del amasado y tiende a aumentar 15 minutos después del amasado. Puede observarse que en el Ejemplo de ensayo 7, el valor del flujo de asentamiento de la Composición II (Tabla 5) usando cemento Pórtland de baja termicidad con A/C = al 30% en peso es pequeño justo después del amasado y tiende a aumentar 15 minutos después del amasado.
- 20 El polímero R-2 según la presente invención, y A-2 sin usar el monómero 4, tiene casi el mismo peso molecular medio en peso y Pm/Mn. Los Ejemplos de ensayo 4 y 2 usando los polímeros respectivos en la Composición I no son significativamente diferentes con respecto a las diferentes en el flujo de asentamiento 15 minutos después del amasado, mientras que los Ejemplos de ensayo 9 y 7 usando la Composición II son significativamente diferentes con respecto a la diferencia en el flujo de asentamiento 15 minutos después de asentamiento. A partir de este resultado,
- 25 puede observarse que los polímeros de la presente invención son superiores en versatilidad general para polvos hidráulicos diferentes en composición y material.

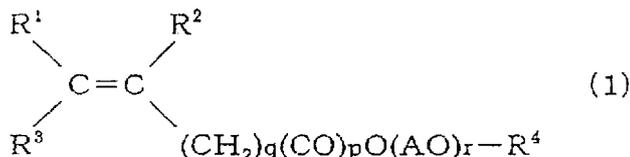
Ejemplo de ensayo 12

El polímero B-3 se preparó según el Ejemplo de Producción (R-1) usando monometacrilato de  $\omega$ -metoxipolietilenglicol al 40% en mol (número de unidades de óxido de etileno añadidas sobre la media por molécula: 5 23) como el monómero 1 y ácido metacrílico al 60% en mol como el monómero 4.

Se usó el polímero B-3 en lugar del polímero B-2 en Ejemplo de ensayo 3 y se evaluó de la misma manera. La composición hidráulica 15 minutos después del amasado tiene más viscosidad que en el Ejemplo de ensayo 3, pero se estima que con respecto al flujo de asentamiento, se obtiene casi el mismo resultado que en el Ejemplo de 10 ensayo 3.

## REIVINDICACIONES

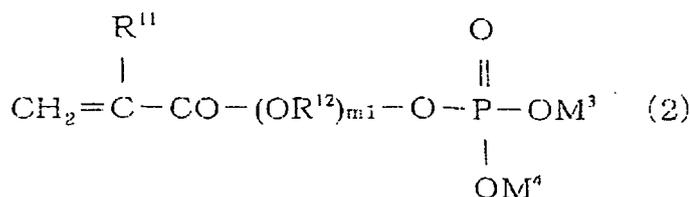
1. Un dispersante para una composición hidráulica, que comprende un polímero obtenido mediante la copolimerización del monómero 1 representado por la siguiente fórmula (1), el monómero 2 representado por la siguiente fórmula (2), el monómero 3 representado por la siguiente fórmula (3) y el monómero 4 representado por la siguiente fórmula (4), a pH 7 o menor, en el que la proporción (Pm/Mn) del peso molecular medio en peso (Pm) con respecto al peso molecular medio en número (Mn) del polímero es de 1,0 a 2,6:



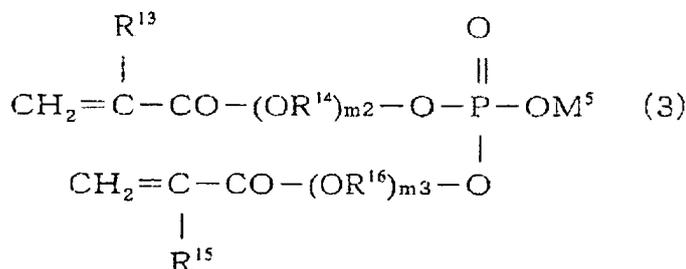
10

en la que cada uno de  $R^1$  y  $R^2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  $R^3$  representa un átomo de hidrógeno o  $-(CH_2)_q(CO)_pO(AO)_r - R^4$  en la que AO representa un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo oxiestireno, p representa un número de 0 o 1, q representa un número de 0 a 2, p y q no son simultáneamente 0, r representa el número molar de las unidades AO añadidas sobre la media por molécula y representa un número de 3 a 300, y  $R^4$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono;

15

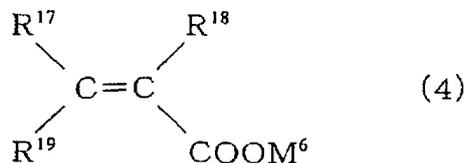


- 20 en la que  $R^{11}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,  $R^{12}$  representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono,  $m1$  representa un número de 1 a 30, y cada uno de  $M^3$  y  $M^4$  representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo;



25

en la que cada uno de  $R^{13}$  y  $R^{15}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, cada uno de  $R^{14}$  y  $R^{16}$  representa un grupo alquileo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, cada uno de  $m2$  y  $m3$  representa un número de 1 a 30, y  $M^5$  representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo; y



- en la que cada uno de  $R^{17}$  a  $R^{19}$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, estando  $(CH_2)_5COOM^7$  opcionalmente combinado con  $COOM^6$  u otro  $(CH_2)_5COOM^7$  para formar un anhídrido sin  $M^6$  y  $M^7$  en los grupos, s
- 5 representa un número de 0 a 2, y cada uno de  $M^6$  y  $M^7$  representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un grupo amonio, un grupo alquilamonio, un grupo alquilamonio sustituido, un grupo alquilo, un grupo hidroxialquilo o un grupo alquenilo.
2. El dispersante para una composición hidráulica según la reivindicación 1, en el que el polímero se
- 10 obtiene mediante la copolimerización de los monómeros, en la que la proporción del monómero 1 es del 60 al 98% en peso, la proporción total de los monómeros 2 y 3 es del 1 al 39% en peso, y la proporción del monómero 4 es del 1 al 39% en peso, en base a los monómeros totales que constituyen el polímero.
3. El dispersante para una composición hidráulica según la reivindicación 1 ó 2, en la que el peso medio
- 15 molecular en peso (Pm) del polímero es de 15.000 a 80.000.
4. El dispersante para una composición hidráulica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende adicionalmente un agente de retención.
- 20 5. Una composición hidráulica que comprende el dispersante de una composición hidráulica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, un polvo hidráulico y agua, en la que el polvo hidráulico es al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en cemento de Pórtland normal, cemento Pórtland moderadamente térmico, cemento Pórtland de baja termicidad y cemento de escoria de alto horno.
- 25 6. Una composición hidráulica que comprende el dispersante para una composición hidráulica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, un polvo hidráulico, agregados finos, agregados gruesos y agua, en la que la proporción en peso de agua/polvo hidráulico es del 10 al 60%, y la cantidad unitaria de agua es de 120 a 185  $kg/m^3$ .
- 30 7. Un procedimiento para producir un polímero basado en fosfato, que comprende la copolimerización del monómero 1 representado por la fórmula (1) en la reivindicación 1, el monómero 2 representado por la fórmula (2) en la reivindicación 1, el monómero 3 representado por la fórmula (3) en la reivindicación 1, y el monómero 4 representado por la fórmula (4) en la reivindicación 1, a pH 7 o menor en presencia de un agente de transferencia de cadena.
- 35 8. El procedimiento para producir un polímero basado en fosfato según la reivindicación 7, en el que la proporción (Pm/Mn) del peso molecular medio en peso (Pm) con respecto al peso molecular medio en número (Mn) del polímero obtenido es de 1,0 a 2,6.
- 40 9. El procedimiento para producir un polímero basado en fosfato según la reivindicación 7 u 8, en la que el peso molecular medio en peso (Pm) del polímero obtenido es de 15.000 a 80.000.
10. El procedimiento para producir un polímero basado en fosfato según una cualquiera de las
- 45 reivindicaciones 7 a 9, en el que el agente de transferencia de cadena es un agente de transferencia de cadena basado en tiol.
11. El procedimiento para producir un polímero basado en fosfato según una cualquiera de las
- 50 reivindicaciones 7 a 10, en el que la proporción del monómero 1 es del 60 al 98% en peso, la proporción total de los monómeros 2 y 3 es del 1 al 39% en peso, y la proporción del monómero 4 es del 1 al 39% en peso, en base a los monómeros totales usados en el polímero.
12. El procedimiento para producir un polímero basado en fosfato según una cualquiera de las

reivindicaciones 7 a 11, en el que la proporción de monómero 3 es del 1 al 15% en peso en base a los monómeros totales usados en el polímero.

13. Uso del polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o un polímero obtenido en el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12 en forma de un dispersante para una composición hidráulica.