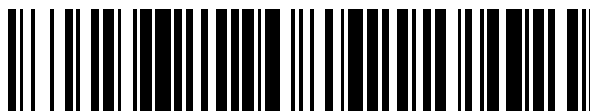


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 046**

51 Int. Cl.:

**C08F 290/06** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.1999** **E 99938587 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012** **EP 1209178**

54 Título: **Procedimiento de producción de polímeros (met) acrílicos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente:  
**18.02.2013**

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)**  
**14-10, NIHONBASHI-KAYABACHO 1-CHOME,**  
**CHUO-KU**  
**TOKYO 103-0025, JP**

72 Inventor/es:

**SHIBATA, KENGO;**  
**MINOU, HARUYA;**  
**SATO, HARUYUKI;**  
**UKENA, TOSHINAO y**  
**KONO, YOSHINAO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 396 046 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).

**DESCRIPCION**

Procedimiento de producción de polímeros (met) acrílicos

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero a base de ácido (met) acrílico que es útil como un dispersante para cemento con el fin de mejorar la dispersabilidad de las partículas de cemento en una composición hidráulica tal como pasta de cemento, mortero, u hormigón.

**Antecedente de la técnica**

Un polímero a base de ácido policarboxílico es útil como un dispersante para cemento y a este respecto se han propuesto diversas técnicas. Como tales dispersantes para cemento, el Documento JP-B 59-18338 divulga una sustancia que comprende un copolímero preparado mediante la reacción de un monómero a base de mono (met) acrilato de polialquilen glicol, un monómero a base de ácido (met) acrílico, y un monómero capaz de reaccionar con estos monómeros en proporciones específicas: el Documento JP-A 5-238795 divulga una sustancia que comprende un copolímero preparado mediante la polimerización de un monómero a base de diéster de polialquilen glicol que porta enlaces insaturados y un monómero que tiene un grupo de disociación; y el Documento JP-A 8-12396 divulga una sustancia que comprende un copolímero de un monómero de éster de polialquilen glicol que porta enlaces insaturados y un monómero específico. Sin embargo, no se describen condiciones específicas para la polimerización en la técnica anterior previamente mencionada y, por ejemplo, en el Documento JP-A 8-12396, columna 4, aparece la descripción de que el polímero en esta invención puede prepararse de acuerdo con un procedimiento conocido.

La Patente JP 53126093 se refiere a la preparación de una emulsión de polímero acuosa que tiene estabilidad modificada mediante la copolimerización de un (met) acrilato de polioxietileno con monómeros de vinilo en una solución acuosa. La Patente JP 01123813 se refiere a un diluyente para resina curable por radiación en la que se esterifica o transesterifica o compuesto poli(hidroxi con un ácido acrílico o un éster alquilo inferior del mismo en la presencia de un catalizador ácido o básico y un inhibidor de polimerización en un disolvente azeotrópico para obtener el diluyente para la resina curable por radiación. La Patente EP 0 884 290 se refiere a una mezcla de cemento que comprende un ácido policarboxílico y un procedimiento para la producción de dicho ácido. La mezcla de cemento comprende un ácido policarboxílico como un componente eficaz, en el que el ácido policarboxílico se obtiene mediante un procedimiento que incluye las etapas de: carga de "a" partes en peso de un polialquilen glicol y "b" partes en peso de un monómero de ácido (met) acrílico dentro de un reactor en un intervalo especificado, realización de una reacción de esterificación de la mezcla resultante en el reactor, obteniéndose, de esta forma, un (met) acrilato de polialquilen glicol, y copolimerización del compuesto resultante y del monómero de ácido (met) acrílico, obteniéndose, de esta forma, el ácido policarboxílico.

**Divulgación de la invención**

El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un polímero a base de ácido (met) acrílico que hace posible el obtener un polímero a base de ácido (met) acrílico que tiene una calidad estable y es adecuado como un dispersante para cemento mediante el ajuste de la condición para específicamente la polimerización.

Los inventores de la presente han establecido la invención en base al descubrimiento de que el objeto anteriormente mencionado puede lograrse mediante la adición de un agente alcalino a un producto de reacción de esterificación que contiene un catalizador ácido y un inhibidor de polimerización de manera tal que el catalizador ácido es desactivado y la posterior realización de una reacción de polimerización a un valor de pH dentro de un intervalo específico.

La invención es un procedimiento para la preparación de un polímero a base de ácido (met) acrílico, que comprende las etapas de la fase 1 de introducción de ácido (met) acrílico y un monoalquil éter de polialquilen glicol en una relación molar dentro de intervalo de 3:1 a 50:1, de exposición de los mismos a una reacción de esterificación en la presencia de un catalizador ácido y un inhibidor de polimerización y de desactivación del catalizador ácido con un agente alcalino con el fin de obtener un producto de esterificación que contenga un (met) acrilato de fórmula (I) tal como se define más adelante y restos de ácido (met) acrílico y la fase 2 de copolimerización del (met) acrilato y los restos de ácido (met) acrílico a un valor de pH dentro del intervalo de 1,5 a 3,5.

Igualmente, puede estar presente un monómero copolimerizable con estos monómeros. Los restos de ácido (met) acrílico incluyen ácido (met) acrílico, una sal de metal alcalino de ácido (met) acrílico, y una sal de metal alcalinotérrico de ácido (met) acrílico. Estas sales se forman mediante el agente alcalino y el ácido (met) acrílico cuando se lleva a cabo la desactivación por el agente alcalino.

Los monómeros de la fase 2 pueden incluir el producto de reacción de la fase 1, los restos de ácido (met) acrílico y un monómero recién agregado. El monómero de (met) acrilato en la fase 2 incluye el producto de reacción de la fase 1 y puede incluir además un monómero recién agregado. El ácido (met) acrílico puede incluir los restos de la fase 1 y un monómero recién agregado.

El producto de reacción de la fase 1 puede someterse directamente a la polimerización o puede someterse a la polimerización después de que el ácido (met) acrílico remanente se ha eliminado por destilación. La polimerización puede llevarse a cabo mediante la adición de un monómero. Como alternativa, la polimerización puede ser una combinación de estas polimerizaciones. La polimerización se lleva cabo a un valor de pH dentro del intervalo de 1,5 a 3,5. La polimerización puede llevarse a cabo sin la adición de ácido.

Puede obtenerse un copolímero que tiene una relación de monómero deseada mediante la eliminación por destilación de la totalidad o parte del ácido (met) acrílico sin reaccionar después de la fase 1, pero antes de la fase 2, y/o mediante la copolimerización de un monómero copolimerizable con el (met) acrilato y/o los restos de ácido (met) acrílico de la fase 2 en la que pueden agregarse dos o más tipos de los monómeros. Es decir, los monómeros del polímero incluyen el producto de reacción de la fase 1 y el monómero agregado en la fase 2. En el caso en que el ácido (met) acrílico sin reaccionar se elimine por destilación, el resto de ácido (met) acrílico después de la destilación se considera como el resto de ácido (met) acrílico.

Después de la fase 2, el pH puede ajustarse a un valor dentro del intervalo de 1,5 a 3,5 mediante la adición de un ácido al producto de la reacción de esterificación.

En la fase 2, es preferible que el monómero destinado para la copolimerización y copolimerizable con el (met) acrilato y/o los restos de ácido (met) acrílico sea ácido (met) acrílico, (met) acrilato de metilo, o mono (met) acrilato de metoxipolietileno glicol.

En la presente invención, "ácido (met) acrílico" significa tanto ácido acrílico como ácido metacrílico.

#### **Realizaciones de la implementación de la invención**

En la fase 1, el ácido (met) acrílico y un monoalquil éter de polialquilenos glicol son sometidos a una reacción de esterificación en la presencia de un catalizador ácido y un inhibidor de polimerización.

El ácido (met) acrílico para uso en la reacción de esterificación no está particularmente limitado y, en consecuencia, puede igualmente usarse ácido (met) acrílico comercialmente disponible, por ejemplo ácido (met) acrílico que contenga un inhibidor de polimerización.

Los ejemplos del monoalquil éter de polialquilenos glicol para uso en la reacción de esterificación incluyen un monoalquil éter de polialquilenos glicol cuya porción polialquileno comprenda un producto de adición de óxido de alquilenos de óxido de etileno únicamente y un monoalquil éter de polialquilenos glicol cuya porción polialquileno comprenda un producto de adición de óxido de alquilenos de una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. El número total de los moles del óxido de alquilenos es preferiblemente de 1 a 300. El grupo alquilo que constituye la porción de monoalquil éter es preferiblemente un grupo alquilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono. Es posible usar un tipo de monoalquil éter de polialquilenos glicol o usar dos o más tipos de monoalquil éteres de polialquilenos glicol en los cuales los números de moles de óxido de alquilenos agregados difieran y/o los números de los átomos de carbono de los grupos alquilo difieran.

La relación molar entre ácido (met) acrílico y el monoalquil éter de polialquilenos glicol en el sistema de reacción está dentro del intervalo de 3:1 a 50:1, preferiblemente dentro del intervalo de 10:1 a 40:1, con el fin de aumentar la velocidad de la reacción de esterificación.

Los ejemplos del catalizador ácido para uso en la reacción de esterificación incluyen ácidos sulfónicos tales como ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, y ácido bencenosulfónico y ácidos minerales tales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

La cantidad del catalizador ácido a usar está preferiblemente dentro del intervalo de 0,1 a 10 partes en peso en base a 100 partes en peso del monoalquil éter de polialquilenos glicol. Una cantidad de 0,1 partes en peso o más permite mantener una velocidad de reacción apropiada y una cantidad de 10 partes en peso o menor es económica. De acuerdo con ello, el intervalo de cantidades es preferible dado que la reacción puede llevarse a cabo de manera uniforme sin rotura de la cadena de óxido de alquilenos del monoalquil éter de polialquilenos glicol.

Los ejemplos del inhibidor de polimerización para uso en la reacción de esterificación incluyen uno o una combinación en relación arbitraria de los seleccionados entre hidroquinona, benzoquinona, metoquinona, BHT, etc. Igualmente, es posible aumentar además el efecto de la inhibición de polimerización mediante la introducción de un gas que contenga oxígeno dentro del sistema de reacción.

La cantidad del inhibidor de polimerización a usar está preferiblemente dentro del intervalo de 0,001 a 1 parte en peso en base a 100 partes en peso del monoalquil éter de polialquilenos glicol.

La temperatura de reacción en la reacción de esterificación está preferiblemente dentro del intervalo de 80 a 130°C. Una temperatura de 80°C o superior permite mantener una velocidad de reacción apropiada. Una temperatura de 130°C o inferior permite prevenir el deterioro de la calidad del monoalquil éter de polialquilenos glicol y mantener la

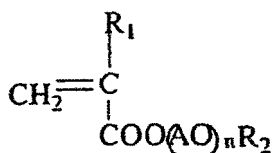
viscosidad del sistema de reacción en un valor apropiado. De acuerdo con ello, es preferible el intervalo de temperatura.

Aunque la presión del sistema de reacción en la reacción de esterificación no está particularmente limitada, es preferible una presión reducida desde el punto de vista de eliminar el agua formada en la reacción fuera del sistema mediante destilación.

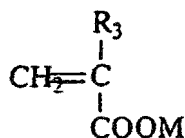
En la fase 1, después de completar la reacción de esterificación, el catalizador ácido se desactiva mediante la adición de un agente alcalino. Los ejemplos del agente alcalino incluyen hidróxidos de metal alcalino tal como hidróxido sódico e hidróxido potásico e hidróxidos de metal alcalinotérreo tal como hidróxido cálcico. La cantidad del agente alcalino a usar está preferiblemente dentro del intervalo de 0,9 a 1,5 veces, de manera particular preferiblemente dentro del intervalo de 1,0 a 1,3 veces, con relación al equivalente del catalizador ácido usado.

En la fase 1, la eliminación del ácido (met) acrílico sin reaccionar mediante destilación después de la desactivación del catalizador ácido proporciona un producto de reacción de esterificación que contiene un (met) acrilato representado por la fórmula general (I) siguiente, como un componente principal conjuntamente con un resto de ácido (met) acrílico representado por la fórmula general (II) siguiente.

Fórmula general (I)



Fórmula general (II)



en las que  $R_1$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;  $R_2$  representa un grupo alquilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono; AO representa un grupo oxialquileo que tiene 2 a 3 átomos de carbono; n representa un número de 1 a 300;  $R_3$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y M representa un átomo de hidrógeno, un átomo de metal alcalino, un átomo de metal alcalinotérreo, o similares.

En la reacción de esterificación de la fase 1, se usa un gran exceso de ácido (met) acrílico de manera tal que la reacción se desarrolla de manera uniforme. Por esta razón, cuando el ácido (met) acrílico está presente en una cantidad que excede a la cantidad de ácido (met) acrílico requerido para la fase 2, el ácido (met) acrílico sin reaccionar es eliminado mediante destilación después de la fase 1, pero antes de la fase 2. El grado de eliminación del ácido (met) acrílico sin reaccionar mediante destilación está determinado de manera apropiada por la relación molar en la copolimerización entre el (met) acrilato y el ácido (met) acrílico en la fase posterior 2.

Los ejemplos del procedimiento para la eliminación del ácido (met) acrílico sin reaccionar mediante destilación incluyen un procedimiento de destilación en vacío, un procedimiento de destilación por vapor, un procedimiento en el cual el ácido (met) acrílico sin reaccionar es eliminado por destilación conjuntamente con un gas soporte, y similares.

En la fase 2, el (met) acrilato y los restos de ácido (met) acrílico sin reaccionar, que están contenidos en el producto de la reacción de esterificación obtenido en la fase 1, son sometidos a una reacción de copolimerización a un valor de pH dentro del intervalo de 1,5 a 3,5.

En la copolimerización, puede igualmente copolimerizarse igualmente un monómero, el cual es copolimerizable con el (met) acrilato representado mediante la fórmula general (I) y/o restos de ácido (met) acrílico. Los ejemplos del monómero incluyen monómeros a base de ácido (met) acrílico tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, sales de metal de los mismos, sales de metal alcalinotérreo de los mismos, sales de amonio de los mismos, y sales de amina de los mismos; monómeros a base de ácido dicarboxílico insaturado tales como anhídrido maléico, ácido maléico, anhídrido itacónico, ácido itacónico, anhídrido citracónico, ácido citracónico, ácido fumárico, sales de metal alcalino de los mismos, sales de metal alcalinotérreo de los mismos, sales de amonio de los mismos, y sales de amina de los mismos; ésteres de alquilo de ácido (met) acrílico; ésteres de hidroxialquilo de ácido (met) acrílico; (met) acrilato de metoxipoli-etileno glicol; (met) acrilato de metoxipoli-propileno glicol; estireno; (met) acrilami-

da; acrilonitrilo; ácido estirenosulfónico y sales del mismo; (met) acrilato de sulfoalquilo y sales del mismo; y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sales del mismo. Pueden copolimerizarse dos o más tipos de los monómeros.

En la fase 2, es preferible que el monómero, el cual se va a usar para la copolimerización y es copolimerizable con el (met) acrilato y/o los restos de ácido (met) acrílico, sea ácido (met) acrílico, (met) acrilato de metilo, o mono (met) acrilato de metoxipolipropileno glicol.

La cantidad a usar del monómero, el cual es copolimerizable con el (met) acrilato y/o los restos de ácido (met) acrílico, está preferiblemente dentro del intervalo de 0,3 a 170 partes en peso, de manera particular preferiblemente dentro del intervalo de 0,3 a 100 partes en peso, en base a 100 partes en peso del (met) acrilato representado por la fórmula general (I).

Aunque el pH del sistema de reacción está dentro del intervalo de 1,5 a 3,5, es preferible un valor de pH dentro del intervalo de 2,0 a 3,0. Si el pH es de 1,5 o mayor, puede inhibirse la incidencia de una reacción de hidrólisis en el momento de la reacción de polimerización. Si el pH es de 3,5 o menor, puede mantenerse la velocidad de copolimerización a una alta velocidad y la composición de los monómeros en el copolímero puede controlarse de manera apropiada. Como un resultado de ello, puede obtenerse un polímero a base de ácido (met) acrílico de calidad estable útil como un dispersante para cemento. El pH en la fase 2 es el pH de una solución acuosa al 5% en peso de la mezcla de reacción de polimerización.

Con el fin de ajustar del pH, es preferible agregar un ácido o base cuando el pH de los reactantes de esterificación está fuera del intervalo de 1,5 a 3,5, o, si se desea, incluso cuando el pH está dentro de este intervalo.

Los ejemplos del ácido a usar para el ajuste del pH incluyen ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido alquilfosfórico, ácido alquilsulfúrico, ácido alquilbencenosulfónico, o ácido bencenosulfónico. Entre estos ácidos, el ácido fosfórico es el preferible dado que muestra una acción tamponante del pH, ajusta fácilmente el pH a un valor dentro de un intervalo deseado, e inhibe la espumación del sistema de reacción de polimerización. Los ejemplos de la base incluyen hidróxido sódico o hidróxido potásico.

En la fase 2, la reacción puede llevarse a cabo en la presencia de un disolvente con el fin de reducir la viscosidad del sistema de reacción de polimerización. Los ejemplos del disolvente incluyen agua; alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, isopropanol, y butanol; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, y xileno; hidrocarburos cicloalifáticos tal como ciclohexano; hidrocarburos alifáticos tal como n-hexano; ésteres tal como acetato de etilo; y cetonas tales como acetona y metil etil cetona. Entre estos disolventes, el agua y alcohol inferior son preferibles debido a la facilidad de manipulación y de eliminación por destilación.

En la fase 2, puede agregarse un iniciador de polimerización. Los ejemplos del iniciador de polimerización incluyen un peróxido orgánico, un peróxido inorgánico, un compuesto a base de nitrilo, un compuesto a base de azo, un compuesto a base de diazo, un compuesto a base de ácido sulfínico. La cantidad del iniciador de polimerización a agregar está preferiblemente dentro del intervalo de 1 a 50 veces molar con relación al total del monómero representado por la fórmula general (I), el monómero representado por la fórmula general (II), y otros monómeros.

En la fase 2, puede agregarse un agente de transferencia de cadena. Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen un alquilmercaptano inferior, un ácido mercaptograso inferior, tioglicerina, ácido tiomálico o 2-mercaptoetanol. En particular, cuando se usa agua como un disolvente, la adición del agente de transferencia de cadena permite llevar a cabo el ajuste de peso molecular de una manera más estable.

La temperatura de reacción en la fase 2 está preferiblemente dentro del intervalo de 0 a 120°C.

El polímero a base de ácido (met) acrílico obtenido después de los tratamientos de la fase 1 y la fase 2 puede someterse a un tratamiento desodorizante, si es necesario. En particular, cuando se usa un tiol tal como mercaptoetanol como el agente de transferencia de cadena, es deseable el tratamiento desodorizante debido a un olor desagradable que permanece en el polímero.

Cuando se usa un tiol como el agente de transferencia de cadena, un ejemplo del tratamiento desodorizante es un procedimiento en el cual el tiol se convierte en un disulfuro mediante un agente oxidante. Los ejemplos del agente oxidante a usar en este procedimiento incluyen peróxido de hidrógeno, aire u oxígeno. Entre estos agentes oxidantes, el peróxido de hidrógeno es preferible desde el punto de vista del alto efecto desodorizante por oxidación. La cantidad del peróxido de hidrógeno a agregar está preferiblemente dentro del intervalo de 100 a 2000 ppm, de modo particular preferiblemente dentro del intervalo de 100 a 1000 ppm, en base al polímero. Una cantidad de 100 ppm o más permite llevar a cabo un tratamiento desodorizante suficiente. Si la cantidad es de 2000 ppm o menor, la adición no causa problemas asociados con la retención de un exceso de peróxido de hidrógeno. Los ejemplos de estos problemas incluyen el problema de que el peróxido de hidrógeno actúe como un iniciador para dar lugar a que la polimerización se produzca; el problema de que el peróxido de hidrógeno se descomponga generando oxígeno; y el problema de que el peróxido de hidrógeno cause la gelación de la solución del polímero en un recipiente metálico. La temperatura de desodorización está preferiblemente dentro del intervalo de 70 a 100°C y de manera particular preferiblemente dentro del intervalo de 80 a 90°C. El efecto desodorizante aumenta si la temperatura es de 70°C o

superior y la formación de subproductos debidos a la descomposición térmica del polímero pueden prevenirse si la temperatura es de 100°C o inferior.

El polímero a base de ácido (met) acrílico obtenido de acuerdo con el procedimiento de la presente invención puede usarse en el estado ácido como un dispersante para cemento. Sin embargo, desde el punto de vista de la inhibición de la hidrólisis del éster por el ácido, es preferible que el polímero se convierta en una sal mediante neutralización con un álcali. Los ejemplos del álcali incluyen hidróxidos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, amonio, alquilamonio, alcanolamina, poliamina N-alquilsubstituida, etilenodiamina o polietilenopoliamina. Cuando el polímero a base de ácido (met) acrílico se usa como un dispersante para cemento, es preferible ajustar el pH a un valor dentro del intervalo de 5 a 7 mediante neutralización.

El peso molecular promedio en peso (cromatografía de permeación de gel, eluyente: tampón de ácido fosfórico 0,2 M (pH 7: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)/acetonitrilo = 7/3 (v/v), en base al óxido de polietileno) del polímero a base de ácido (met) acrílico obtenido de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, está preferiblemente dentro del intervalo de 10.000 a 200.000, de modo particular preferiblemente dentro del intervalo de 20.000 a 100.000, con el fin de obtener una propiedad dispersante suficiente como un dispersante para cemento.

El polímero a base de ácido (met) acrílico obtenido de acuerdo con el procedimiento de la presente invención puede usarse como un dispersante para cemento hidráulico tal como cemento Portland, cemento de alúmina, y diversos tipos de cemento mezclado y un material hidráulico distinto del cemento tal como yeso.

### **Aplicabilidad industrial**

De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, es posible obtener un polímero a base de ácido (met) acrílico que tiene una calidad estable y un alto nivel de propiedad de dispersión del cemento y es adecuado como un dispersante para cemento.

### **Ejemplos**

En los ejemplos siguientes, “%” significa “% en peso”.

#### **Ejemplo 1**

(Fase 1)

Se cargaron 1000 partes en peso de monometil éter de polietileno glicol (peso molecular promedio en peso: 5344), que comprenden 120 moles de óxido de etileno agregado y fundido a 80°C, dentro de un matraz de reacción de vidrio provisto con un termómetro, un agitador, un embudo de goteo, una tubería de entrada de nitrógeno, y un condensador de enfriamiento. A continuación, se agregaron 3 partes en peso de hidroquinona y 32 partes en peso de ácido p-toluenosulfónico. Después de esto, se agregaron 483 partes en peso (una cantidad tal que fue 30 veces molar la del monometil éter de polietileno glicol) de ácido metacrílico, al tiempo que se introdujo aire a una velocidad de flujo equivalente a 6 ml/min por kg del peso total del monometil éter de polietileno glicol y ácido metacrílico dentro del líquido de reacción y se introdujo nitrógeno a una velocidad de flujo de 12 ml/min dentro de la fase vapor del recipiente de reacción, y se inició el calentamiento y la reducción de presión del interior del recipiente de reacción. La presión se controló a 26,7 kPa. El punto de tiempo en el que la temperatura del líquido de reacción alcanzó los 105°C se consideró como el tiempo de inicio de la reacción. La temperatura del líquido de reacción se mantuvo a 110°C mediante calentamiento adicional y la reacción se dejó desarrollar eliminado por destilación el agua de reacción y el ácido metacrílico. Una hora después del inicio de la reacción, la presión se redujo a un valor dentro del intervalo de 12 a 13,3 kPa y, a continuación, se mantuvo a dicho valor. Seis horas después del inicio de la reacción, la presión se volvió a presión normal y el líquido de reacción se neutralizó mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido sódico al 48% en una cantidad que fue de 1,05 veces con relación al equivalente del ácido p-toluenosulfónico. De esta forma, se completó la reacción.

Después de completar la fase 1, mientras se mantenía la temperatura del líquido de reacción a 130°C o inferior, se recuperó el ácido metacrílico sin reaccionar mediante destilación en vacío y se obtuvo un producto de esterificación (A)-1. El producto de la reacción de esterificación (A)-1 estaba formado por metacrilato a una concentración del 91,2%, monometil éter de polietileno glicol sin reaccionar a una concentración del 2,8%, inhibidor de polimerización a una concentración del 0,3%, sal del catalizador (p-toluenosulfonato sódico) a una concentración del 3,4%, y restos de ácido metacrílico a una concentración del 2,3%.

(Fase 2)

Se cargaron 485 partes en peso de agua dentro del mismo reactor de reacción de vidrio que el de la fase 1, excepto que el condensador de enfriamiento se reemplazó por un condensador de reflujo. Mientras se agitaba el agua, la fase vapor del recipiente de reacción se reemplazó con nitrógeno y la temperatura del agua se aumentó a 80°C bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se agregaron simultáneamente dentro del recipiente de reacción tres líquidos, es decir, una solución que comprendía 600 partes en peso del producto de reacción de esterificación (A)-1, 21 partes en peso de ácido metacrílico, 0,7 partes en peso de DIQUEST (agente de quelación a base de ácido

fosfónico fabricado por Nihon Monsanto Inc.), 5 partes en peso de ácido fosfórico al 85%, y 400 partes en peso de agua todos ellos disueltos por mezclado, 3 partes en peso de 2-mercaptoetanol, y 39 partes en peso de una solución acuosa de persulfato amónico al 15%. La adición gota a gota de los tres líquidos se llevó a cabo a lo largo de un periodo de 90 minutos. A continuación, se agregaron gota a gota a lo largo de un periodo de 30 minutos 15 partes en peso de una solución acuosa de persulfato amónico al 15%. Después de esto, se llevó a cabo el envejecimiento del líquido de reacción durante aproximadamente una hora a 80°C. Durante la reacción de polimerización, la adición gota a gota, y el envejecimiento, el pH fue de 2,5. A continuación, se agregaron para neutralización 30 partes en peso de una solución acuosa de hidróxido sódico al 48%. Después de la neutralización, se agregaron gota a gota 0,7 partes en peso de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 35% y, a continuación, el líquido de reacción se envejeció durante una hora a 90°C. De esta forma, se obtuvo un polímero a base de ácido (met) acrílico. La viscosidad de este polímero a base de ácido (met) acrílico se encontró que era de 420 mPa·s como resultado de la medición (viscosímetro tipo B, rotor No. 2, 30 rpm, fabricado por Tokyo Keiki Seizosho Co., Ltd.).

Mediante el uso del polímero a base de ácido (met) acrílico así obtenido, se realizó un ensayo para evaluación como un dispersante para cemento de acuerdo con el procedimiento siguiente. En la Tabla 1 muestran los resultados.

(Medición del valor de flujo de una pasta)

Se agregaron 0,9 g de una solución acuosa al 40% del polímero a base de ácido (met) acrílico a 700 g de cemento Portland ordinario y 210 g de agua. Estos materiales se mezclaron a 63 rpm durante 1 minuto y, después de esto, se mezclaron a 126 rpm durante 2 minutos mediante un mezclador de mortero (fabricado por Sanei Seisakusho Co., Ltd.). Después de la operación de mezclado, la mezcla se vertió dentro de un embudo para medición del flujo de la pasta (con un diámetro superior de 76 mm, un diámetro inferior de 86 mm, y una altura de 40 mm) desde la abertura superior del embudo mientras la abertura inferior del embudo se mantuvo presionada sobre un plano. A continuación, el embudo para la medición se retiró tirando de él en dirección perpendicular al plano, y se midieron dos diámetros de la pasta de cemento esparcidos en forma redondeada sobre el plano. El promedio de los dos diámetros se tomó como un valor de flujo de la pasta. (mm) Un valor de flujo de la pasta dentro del intervalo de 240 a 260 indica que la dispersabilidad es excelente.

### Ejemplo 2

Se obtuvo un polímero a base de ácido (met) acrílico de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 5 partes en peso de ácido sulfúrico en lugar de las 5 partes en peso de ácido fosfórico en la fase 2 del Ejemplo 1. En la fase 2, el pH estuvo dentro del intervalo de 2,2 a 2,8 durante la reacción de polimerización. La viscosidad del polímero a base de ácido (met) acrílico obtenido fue de 450 mPa·s. El valor de flujo de la pasta de este polímero a base de ácido (met) acrílico se obtuvo de acuerdo con el mismo procedimiento usado en el Ejemplo 1. En la Tabla 1 se muestran los resultados.

### Ejemplo 3

La fase 2 del Ejemplo 1 se cambió tal como sigue. Se cargaron 485 partes en peso de agua dentro del mismo recipiente de reacción de vidrio que el de la fase 1. Mientras se agitaba el agua, la fase vapor del recipiente de reacción se substituyó con nitrógeno y la temperatura del agua se elevó a 80°C bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se agregaron simultáneamente dentro del recipiente de reacción tres líquidos, es decir, una solución que comprendía 269 partes en peso del producto de la reacción de esterificación (A)-1, 76 partes en peso de ácido metacrílico, 118 partes en peso de monometacrilato de metoxipoliétileno glicol (fabricado por Shin Nakamura Kagaku Co., Inc., número molar promedio de óxido de etileno agregado: 9), 2 partes en peso de ácido fosfórico al 85%, y 200 partes en peso de agua todos ellos disueltos por mezclado, 3 partes en peso de 2-mercaptoetanol, y 19 partes en peso de una solución acuosa de persulfato amónico al 15%. La adición gota a gota de los tres líquidos se llevó a cabo a lo largo de un periodo de 90 minutos. A continuación, se agregaron a lo largo de un periodo de 30 minutos 9 partes en peso de una solución acuosa de persulfato amónico al 15%. Después de esto, se llevó a cabo el envejecimiento del líquido de reacción durante una hora a 80°C. Durante la reacción de polimerización, el pH fue de 2,6. A continuación, se agregaron para neutralización 34 partes en peso de una solución acuosa de hidróxido sódico al 48%. Después de la neutralización, se agregaron gota a gota 0,7 partes en peso de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 35% y, a continuación, el líquido de reacción se envejeció durante una hora a 90°C. De esta forma, se obtuvo un polímero a base de ácido (met) acrílico. La viscosidad de este polímero a base de ácido (met) acrílico fue de 380 mPa·s. El valor de flujo de la pasta de este polímero a base de ácido (met) acrílico se obtuvo de acuerdo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1. En la Tabla 1 se muestran los resultados.

### Ejemplo 4

La fase 2 del Ejemplo 1 se cambió tal como sigue. Se cargaron 485 partes en peso de agua dentro del mismo recipiente de reacción de vidrio que el de la fase 1. Mientras se agitaba el agua, la fase vapor del recipiente de reacción se substituyó con nitrógeno y la temperatura del agua se elevó a 80°C bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se agregaron simultáneamente dentro del recipiente de reacción tres líquidos, es decir, una solución que comprendía 600 partes en peso del producto de la reacción de esterificación (A)-1, 3,6 partes en peso de ácido metacrílico, 61 partes en peso de acrilato de metilo, 2,5 partes en peso de ácido fosfórico al 85%, y 400 partes en peso de

agua todos ellos disueltos por mezclado, 3 partes en peso de 2-mercaptoetanol, y 46 partes en peso de una solución acuosa de persulfato amónico al 15%. La adición gota a gota de los tres líquidos se llevó a cabo a lo largo de un periodo de 90 minutos. A continuación, se agregaron a lo largo de un periodo de 30 minutos 15 partes en peso de una solución acuosa de persulfato amónico al 15%. Después de esto, se llevó a cabo el envejecimiento del líquido de reacción durante una hora a 80°C. Durante la reacción de polimerización, el pH fue de 3,0. A continuación, se agregaron para neutralización 15 partes en peso de una solución acuosa de hidróxido sódico al 48%. De esta forma, se obtuvo un polímero a base de ácido (met) acrílico. La viscosidad de este polímero a base de ácido (met) acrílico fue de 450 mPa·s. El valor de flujo de la pasta de este polímero a base de ácido (met) acrílico se obtuvo de acuerdo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1. En la Tabla 1 se muestran los resultados.

## Ejemplo 5

(Fase 1)

Se obtuvo un producto de reacción de esterificación (A)-2 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 1000 partes en peso de monometil éter de polietileno glicol (número molar promedio de óxido de etileno agregado: 200, peso molecular promedio en peso: 8864) y 291 partes en peso de ácido metacrílico. Este producto de reacción de esterificación (A)-2 estaba compuesto por metacrilato a una concentración del 90,5%, monometil éter de polietileno glicol sin reaccionar a una concentración del 2,7%, inhibidor de polimerización a una concentración del 0,3%, sal del catalizador (p-toluenosulfonato sódico) a una concentración del 3,0%, y restos de ácido metacrílico a una concentración del 3,5%.

(Fase 2)

Se obtuvo un polímero a base de ácido (met) acrílico de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el producto de reacción de esterificación (A)-2 y que no se agregaron las 21 partes en peso de ácido metacrílico en la fase 2 del Ejemplo 1. Durante la reacción de polimerización en la fase 2, el pH fue de 3,1. La viscosidad del polímero a base de ácido (met) acrílico obtenido fue de 455 mPa·s. El valor de flujo de la pasta de este polímero a base de ácido (met) acrílico se obtuvo de acuerdo con el mismo procedimiento usado en el Ejemplo 1. En la Tabla 1 se muestran los resultados.

## Ejemplo 6

(Fase 1)

Se obtuvo un producto de reacción de esterificación (A)-3 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 1000 partes en peso de monometil éter de polietileno glicol en la fase 1 del Ejemplo 1 (número molar promedio de óxido de etileno agregado: 9, peso molecular promedio en peso: 429), 1200 partes en peso de ácido metacrílico y 40 partes en peso de ácido p-toluenosulfónico. Este producto de reacción de esterificación (A)-3 estaba compuesto por metacrilato a una concentración del 91,5%, monometil éter de polietileno glicol sin reaccionar a una concentración del 2,4%, inhibidor de polimerización a una concentración del 0,2%, sal del catalizador (p-toluenosulfonato sódico) a una concentración del 3,4%, y restos de ácido metacrílico a una concentración del 2,5%.

(Fase 2)

Se cargaron 546 partes en peso de agua dentro del mismo recipiente de reacción de vidrio que el de la fase 1. Mientras se agitaba el agua, la fase vapor del recipiente de reacción se substituyó con nitrógeno y la temperatura del agua se elevó a 80°C bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se agregaron simultáneamente dentro del recipiente de reacción tres líquidos, es decir, una solución que comprendía 585 partes en peso del producto de la reacción de esterificación (A)-3, 158 partes en peso de ácido metacrílico, y 550 partes en peso de agua todos ellos disueltos mediante mezclado, 4 partes en peso de 2-mercaptoetanol, y 19 partes en peso de una solución acuosa de persulfato amónico al 15%. La adición gota a gota de los tres líquidos se llevó a cabo a lo largo de un periodo de 90 minutos. A continuación, se agregaron a lo largo de un periodo de 30 minutos 5 partes en peso de una solución acuosa de persulfato amónico al 15%. Después de esto, se llevó a cabo el envejecimiento del líquido de reacción durante una hora a 80°C. Durante la reacción de polimerización, el pH fue de 2,8. A continuación, se agregaron para neutralización 116 partes en peso de una solución acuosa de hidróxido sódico al 48%. De esta forma, se obtuvo un polímero a base de ácido (met) acrílico. La viscosidad de este polímero a base de ácido (met) acrílico fue de 320 mPa·s. El valor de flujo de la pasta de este polímero a base de ácido (met) acrílico se obtuvo de acuerdo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1. En la Tabla 1 se muestran los resultados.

## Ejemplo Comparativo 1

Se obtuvo un polímero a base de ácido (met) acrílico de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 16 partes en peso de una solución acuosa de hidróxido sódico al 48% en lugar de 5 partes en peso de ácido fosfórico al 85% en la fase 2 del Ejemplo 1. Durante la reacción de polimerización en la fase 2, el pH fue del 4,4. La viscosidad del polímero a base de ácido (met) acrílico fue de 480 mPa·s. El valor de flujo de la pasta de este polímero a base de ácido (met) acrílico se obtuvo de acuerdo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1. En la Tabla 1 se muestran los resultados.

**Ejemplo Comparativo 2**

Se obtuvo un polímero a base de ácido (met) acrílico de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto que no se usaron las 5 partes en peso de ácido fosfórico al 85% en la fase 2 del Ejemplo 5. Durante la reacción de polimerización en la fase 2, el pH fue del 4,1. La viscosidad del polímero a base de ácido (met) acrílico fue de 500 mPa·s. El valor de flujo de la pasta de este polímero a base de ácido (met) acrílico se obtuvo de acuerdo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1. En la Tabla 1 se muestran los resultados.

Tabla 1

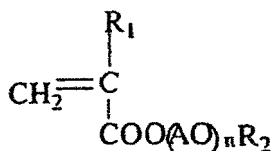
|                                                      |                                             | Ejemplo      |              |              |              |              |              | Ejemplo Comparativo |              |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|--------------|
|                                                      |                                             | 1            | 2            | 3            | 4            | 5            | 6            | 1                   | 2            |
| Producto de reacción de esterificación <sup>*1</sup> |                                             | (A)-1<br>600 | (A)-1<br>600 | (A)-1<br>269 | (A)-1<br>600 | (A)-2<br>600 | (A)-3<br>585 | (A)-1<br>600        | (A)-2<br>600 |
| Tipos de monómero <sup>*1</sup>                      | Ácido metacrílico                           | 21           | 21           | 76           | 3,6          |              | 158          | 21                  |              |
|                                                      | Monometacrilato de metoxipolietileno glicol |              |              | 118          |              |              |              |                     |              |
|                                                      | Metacrilato de metilo                       |              |              |              | 61           |              |              |                     |              |
| Agente de ajuste del pH <sup>*1</sup>                | Acido fosfórico al 85%                      | 5            |              | 2            | 2,5          | 5            |              |                     |              |
|                                                      | Acido sulfúrico                             |              | 5            |              |              |              |              |                     |              |
|                                                      | Hidróxido sódico al 48%                     |              |              |              |              |              |              | 16                  |              |
| pH durante la reacción de polimerización             |                                             | 2,5          | 2,2-2,8      | 2,6          | 3            | 3,1          | 2,8          | 4,4                 | 4,1          |
| Viscosidad del polímero (mPa·s)                      |                                             | 420          | 450          | 380          | 450          | 455          | 320          | 480                 | 500          |
| Valor de flujo de la pasta (mm)                      |                                             | 250          | 248          | 245          | 243          | 240          | 245          | 175                 | 188          |
| *1: indicado en partes en peso                       |                                             |              |              |              |              |              |              |                     |              |

Todos los polímeros a base de ácido (met) acrílico obtenidos de acuerdo con los procedimientos de fabricación descritos en los Ejemplos 1 a 5 proporcionaron altos valores de flujo de pasta. Como resultado de ello, se confirmó que podrían proporcionar dispersantes de alta calidad para cemento.

Por el contrario, los polímeros a base de ácido (met) acrílico obtenidos de acuerdo con los procedimientos de fabricación descritos en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 proporcionaron valores de flujo de pasta muy pobres debido al pH del sistema de reacción en la fase 2 cae fuera del intervalo especificado en la presente invención. De acuerdo con ello, se confirmó que los procedimientos de fabricación diferentes de los de la presente invención proporcionaron polímeros a base de ácido (met) acrílico que tiene bajos valores de flujo de pasta y, en consecuencia, no pudieron proporcionar dispersantes de alta calidad para cemento.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la preparación de un polímero a base de ácido (met) acrílico, que comprende las etapas de la fase 1 de introducción de ácido (met) acrílico y un monoalquil éter de polialquilen glicol en una relación molar dentro de intervalo de 3:1 a 50:1, de exposición de los mismos a una reacción de esterificación en la presencia de un catalizador ácido y un inhibidor de polimerización y la desactivación del catalizador ácido con un agente alcalino con el fin de obtener un producto de esterificación que contiene un (met) acrilato que tiene la fórmula (I)



- 10 en la que  $R_1$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;  $R_2$  representa un grupo alquilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono; AO representa un grupo oxalquileno que tiene 2 a 3 átomos de carbono; n representa un número de 1 a 300; y restos de ácido (met) acrílico y la fase 2 de copolimerización del (met) acrilato y los restos de ácido (met) acrílico a un valor de pH dentro del intervalo de 1,5 a 3,5.
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero que tiene una relación de monómero deseada se obtiene mediante la eliminación por destilación del ácido (met) acrílico sin reaccionar después de la fase 1, pero antes de la fase 2, y/o mediante copolimerización de un monómero copolimerizable con el (met) acrilato y/o los restos de ácido (met) acrílico en la fase 2.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el pH se ajusta a un valor dentro del intervalo de 1,5 a 3,5 mediante la adición de ácido al producto de reacción de esterificación en la fase 2.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el ácido es ácido fosfórico.
- 20 5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el monómero copolimerizable con el (met) acrilato y/o los restos de ácido (met) acrílico para coplimerizar en la fase 2 es (met) acrilato de metilo o mono (met) acrilato de metoxipolietileno glicol.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la fase 2 el pH se ajusta dentro de un intervalo de 2,0 a 3,0.