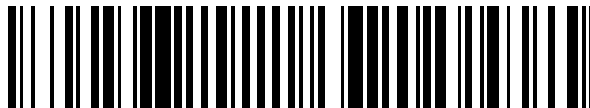


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 652**

51 Int. Cl.:

C07F 9/09 (2006.01)

C08F 30/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.12.2006 E 06843712 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 1967521**

54 Título: **Procedimiento de producción de éster de fosfato polimerizable**

30 Prioridad:

26.12.2005 JP 2005371244

06.07.2006 JP 2006186352

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

07.05.2013

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, NIHONBASHI-KAYABACHO, 1-CHOME
CHUO-KU
TOKYO 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**KURATA, MINORU y
SHIMOKAWA, KEISHI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 402 652 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de éster de fosfato polimerizable

Campo de la invención

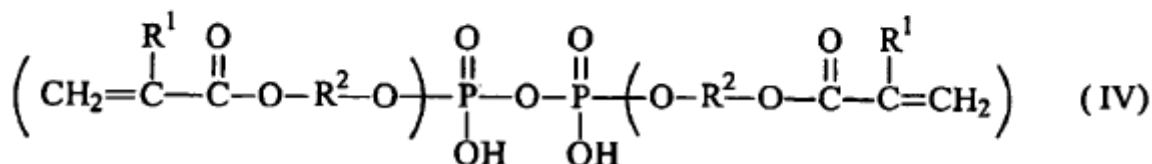
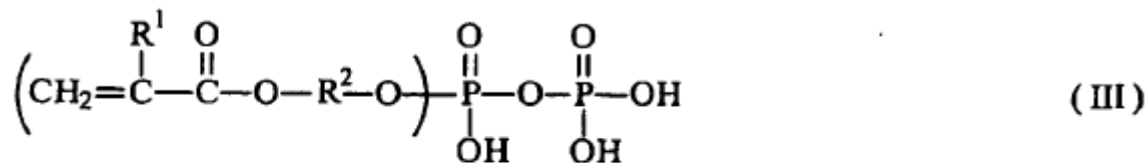
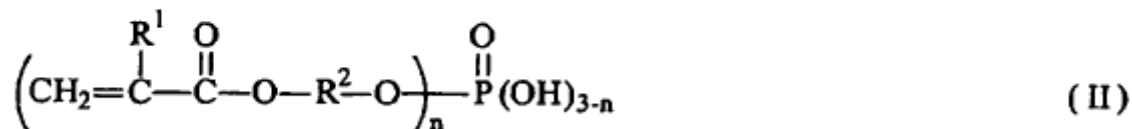
La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un fosfato polimerizable.

5 **Antecedentes de la invención**

Los fosfatos polimerizables se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar un alcohol que contiene un grupo insaturado con anhídrido de ácido fosfórico o ácido polifosfórico. El documento JP-A 2003-146992 divulga un procedimiento en el que se añade, gota a gota, una solución en suspensión de anhídrido de ácido fosfórico a un alcohol que contiene un grupo insaturado en presencia de un agente reductor, seguido de agitación continua para producir, de esta manera, un fosfato polimerizable con tonalidad mejorada. Además, el documento WO-A 2002/088151 divulga un procedimiento de producción de un fosfato polimerizable con un menor contenido de disolvente volátil y ácidos orgánicos polimerizables producidos como subproductos, permitiendo que un ácido polifosfórico y al menos un acrilato sustituido con α -hidroxialquilo sean sometidos a una reacción de esterificación usando un fosfato polimerizable como un disolvente de reacción.

15 **Resumen de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un fosfato polimerizable según la reivindicación 1 que contiene al menos uno seleccionado entre los fosfatos polimerizables representados por las Fórmulas (II), (III) o (IV) mediante una reacción por lotes, que incluye una etapa de adición de un compuesto representado por la Fórmula (I) en una mezcla de un producto de reacción de fosfato polimerizable que contiene al menos uno seleccionado entre los fosfatos polimerizables representados por las Fórmulas (II), (III) o (IV), obtenido mediante una reacción por lotes previa, y anhídrido de ácido fosfórico para hacerlos reaccionar:



en las que R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, R^2 representa un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y n representa un número entero de 1 a 3.

25 La presente invención se refiere también a un dispersante para composición hidráulica obtenido mediante la copolimerización del fosfato polimerizable producido anteriormente con un monómero representado por la Fórmula (V).

Descripción detallada de la invención

Los compuestos sintetizados en los documentos JP-A 2003-146992 y WO-A 2002/088151 van acompañados de productos secundarios obtenidos en diversas reacciones secundarias. Por lo tanto, estos compuestos contienen una gran cantidad de impurezas y, particularmente, compuestos que tienen un doble enlace no polimerizable y compuestos que no contienen ningún grupo ácido fosfórico aunque tienen dobles enlaces polimerizables.

Por lo tanto, existe el problema de que no se obtiene el rendimiento deseado cuando el fosfato polimerizable obtenido mediante los procedimientos actuales indicados anteriormente se polimeriza individualmente o se copolimeriza con un compuesto copolimerizable para obtener un producto deseado. Además, el fosfato polimerizable obtenido en el procedimiento actual indicado anteriormente puede ser purificado en un alto grado según la necesidad para aumentar, de esta manera, el contenido de componentes eficaces. Sin embargo, este procedimiento tiene el problema de que la reducción en el contenido de los componentes eficaces en la síntesis produce un aumento en el trabajo de refinamiento y una reducción en el rendimiento.

Por lo tanto, existe un deseo de establecer un procedimiento de síntesis de un fosfato polimerizable que tiene un alto contenido de componentes eficaces. Sin embargo, hasta ahora, no se ha divulgado ninguna enseñanza acerca de este procedimiento.

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un fosfato polimerizable que tiene un alto contenido de componentes eficaces mientras limita las reacciones secundarias.

Según la presente invención, puede obtenerse un fosfato que tiene un alto contenido de componentes eficaces. Un polímero del producto obtenido mediante la presente invención se usa como un dispersante de cemento.

Los componentes eficaces del fosfato polimerizable en la presente invención son un monoéster representado por la Fórmula (II) en la que $n = 1$, un diéster representado por la Fórmula (II) en la que $n = 2$, un triéster representado por la Fórmula (II) en la que $n = 3$, un piromonoéster representado por la Fórmula (III) y un pirodiéster representado por la Fórmula (IV). El producto de reacción de fosfato polimerizable contiene los componentes eficaces indicados anteriormente y componentes eficaces diferentes a los componentes eficaces indicados anteriormente. También, el contenido eficaz del fosfato polimerizable es el porcentaje en peso del peso total de los componentes eficaces del fosfato polimerizable indicado anteriormente en base al peso total de los productos de reacción.

En la presente invención, se usa anhídrido de ácido fosfórico como el agente de fosforilación y, en este caso, una parte o preferentemente el 20% en peso o menos del anhídrido de ácido fosfórico puede ser sustituido con entre el 60 y el 100% en peso y, preferentemente, el 75% en peso de ácido fosfórico.

En los compuestos representados por las Fórmulas (I) a (IV) y usados en la presente invención, R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y, preferentemente, es un grupo metilo. R^2 representa un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y, preferentemente, es un grupo etileno. El carácter n indica un número entero de 1 a 3 y, preferentemente, es 1 ó 2.

En la presente invención, el producto de reacción de fosfato polimerizable obtenido en la operación por lotes previa se mezcla, en primer lugar, con anhídrido de ácido fosfórico. Un fosfato polimerizable que tiene un mayor contenido eficaz que en el caso de la reacción de anhídrido de ácido fosfórico con el compuesto (I) haciendo reaccionar el compuesto (I) después de que el producto de reacción de fosfato polimerizable obtenido en la operación por lotes previa se mezcla con anhídrido de ácido fosfórico.

Cuando el peso del producto de reacción de fosfato polimerizable obtenido en la operación por lotes previa para la mezcla es A y el peso total de la agente de fosforilación y el compuesto (I) usado en una reacción de adición es B en la presente invención, la cantidad total T cargada al recipiente de reacción es la suma de A y B. La cantidad A es preferentemente, el 30% en peso o más, más preferentemente, el 50% en peso o más e, incluso más preferentemente, el 60% en peso o más desde el punto de vista de reducir la viscosidad obtenida después de que se mezcla con anhídrido de ácido fosfórico y aumentar el contenido efectivo del fosfato polimerizable. También, la cantidad A es preferentemente el 90% en peso o menos y, más preferentemente, el 80% en peso o menos desde el punto de vista de la productividad del fosfato polimerizable por volumen del recipiente de reacción.

El producto de reacción de fosfato polimerizable obtenido en la operación de operación por lotes previa para la mezcla es preferentemente un fosfato polimerizable que tiene un alto contenido de materiales eficaces aunque no hay ninguna limitación particular para el producto de reacción. En relación al producto de reacción de fosfato polimerizable, se usa un fosfato polimerizable que tiene un contenido eficaz del 40% en peso o superior.

El contenido del agente de fosforilación en el producto de reacción de fosfato polimerizable y anhídrido de ácido fosfórico a ser mezclado es, preferentemente, del 2 al 30% en peso y, más preferentemente, del 5 al 20% en peso en

base al peso total de la mezcla desde el punto de vista de aumentar el contenido efectivo y limitar un aumento de la viscosidad del sistema.

5 En la presente invención, la relación de anhídrido de ácido fosfórico al compuesto (I) a ser cargado puede ser diseñada, opcionalmente, según la composición de un fosfato polimerizable deseado. En el caso, por ejemplo, de que se obtenga un monoéster como un componente principal, es preferente usar anhídrido de ácido fosfórico en una cantidad de 0,4 a 0,6 veces los moles del compuesto (I), más preferentemente 0,5 veces, y agua en una cantidad de 0,4 a 0,6 veces los moles del compuesto (I), más preferentemente 0,5 veces. Cuando se obtiene una gran cantidad de un diéster, es preferente usar anhídrido de ácido fosfórico en una cantidad de 0,25 a 0,4 veces los moles del compuesto (I), más preferentemente, de 1/3 veces. Si la relación de ácido fosfórico al agua a cargar es ajustada a una relación deseada, la relación de un monoéster a un diéster puede ser controlada. Sin embargo, cuando se usa un ácido polifosfórico en lugar del anhídrido de ácido fosforoso anterior, se reduce el grado de refinado de la composición del fosfato obtenido.

15 El anhídrido de ácido fosfórico anterior puede ser cargado suministrando un polvo directamente o suspendiéndolo en un disolvente orgánico inerte. Cuando se carga anhídrido de ácido fosforoso suspendiéndolo en un disolvente orgánico, es necesario eliminar el disolvente orgánico después de terminada la reacción y, por lo tanto, es preferente cargar el polvo directamente.

20 En el procedimiento de la presente invención, es preferente usar un inhibidor de polimerización para suprimir la polimerización en la reacción de fosforilación. Los ejemplos del inhibidor de polimerización incluyen hidroquinonas, tales como hidroquinona, metoxihidroquinona y di-t-butil hidroquinona; naftoles tales como α -naftol y β -naftol; catecoles tales como catecol y di-t-butylcatecol; parabenzoquinona; pirogaloles tales como pirogalol y feniletil pirogalol; anisoles tales como 2,6-di-t-butylanisol; tioldifenilamina e inhibidores de polimerización de tipo azufre, tales como un polvo de azufre.

El inhibidor de polimerización se usa en una cantidad de preferentemente 10 ppm al 1,0% en peso y, más preferentemente, de 10 a 2.000 ppm en base al peso total del compuesto (I) y anhídrido de ácido fosfórico.

25 En la presente invención, la temperatura a la que se añade el compuesto (I) para fosforilar es, preferentemente, de 100°C o menos, más preferentemente, de 90°C o menos y, aún más preferentemente, de 85°C o menos desde el punto de vista de suprimir la producción de impurezas causadas por reacciones secundarias. Además, la temperatura es, preferentemente, de 30°C o más, más preferentemente, de 40°C o más e, incluso más preferentemente, de 55°C o más desde el punto de vista de mejorar la capacidad de eliminación de calor por enfriamiento, para acortar, de esta manera, el tiempo requerido.

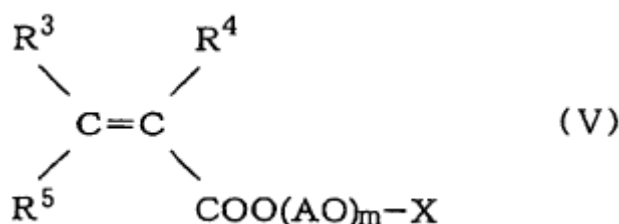
35 En la presente invención, es deseable inyectar oxígeno en la solución de reacción desde el punto de vista de prevenir la reacción de polimerización. La cantidad de oxígeno a inyectar es, preferentemente, de 0,05 Nm³/hora/m³ por recipiente de reacción o más, en base a la capacidad del recipiente de reacción. El procedimiento de soplado de oxígeno puede ser soplado de aire. También, desde el punto de vista de prevenir la explosión del componente (I), la concentración de oxígeno en la fase de vapor en el recipiente es, preferentemente, del 10% o menos. Es preferente inyectar gas inerte en el recipiente de reacción. La cantidad del gas inerte a inyectar es, preferentemente, de 2,1 a 3,0 veces los moles de oxígeno a inyectar. El gas inerte puede ser, por ejemplo, gas nitrógeno.

El tiempo necesario para añadir el compuesto (I) es, preferentemente, de aproximadamente 0,5 a 10 horas, aunque no se impone limitación particular para el tiempo.

40 Una reacción de envejecimiento puede ser llevada a cabo en sucesión a la adición del compuesto (I). El tiempo de envejecimiento es, preferentemente, de 0,5 a 10 horas y la temperatura de envejecimiento es, preferentemente, de 30 a 100°C.

Idealmente, la reacción por lotes en la presente invención se repite desde el punto de vista de aumentar el contenido efectivo del fosfato polimerizable.

45 Además, el fosfato polimerizable obtenido en la presente invención puede ser copolimerizado con un monómero representado por la Fórmula (V) siguiente para obtener un copolímero adecuado como un dispersante para composición hidráulica.



En la que R^3 y R^4 representan, respectivamente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^5 representa un átomo de hidrógeno o $-\text{COO}(\text{AO})_m\text{X}$, AO representa un grupo oxialquileno que tiene de 2 a 4 carbonos átomos o un grupo oxiestireno, m es el número total de adición molar de AOs, y es un número de 3 a 200 y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono.

5 En relación con el monómero (V), R^5 en la Fórmula (V) es, preferentemente, un átomo de hidrógeno y AO es, preferentemente, un grupo oxialquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y, preferentemente, contiene un grupo etilenoxi (en adelante, grupo EO), en el que el grupo EO es, preferentemente, el 70% en moles o más, más preferentemente, el 80% en moles o más, incluso más preferentemente, el 90% en moles o más, y es incluso más preferente que todo el AO sea un grupo EO. También, X es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene,
10 preferentemente, de 1 a 18, más preferentemente de 1 a 12, incluso más preferentemente, de 1 a 4, incluso más preferentemente, de 1 a 2 átomos de carbono y, aún más preferentemente, un grupo metilo. Los ejemplos específicos del monómero (V) incluyen ω -metoxipolioxialquilenometacrilato, ω -metoxipolioxialquilenoacrilato y similares, y ω -metoxipolioxialquilenometacrilato es más preferente. Aquí, m de la Fórmula (V) es de 3 a 200 y preferentemente de 4 a 120 en el punto de la capacidad de dispersión del polímero en la composición hidráulica y el efecto de impartir viscosidad. En las unidades repetidas m veces en promedio, AO pueden ser diferentes entre sí y $(\text{AO})_m$ puede ser una adición aleatoria, una adición en bloque o una mezcla de las mismas. AO puede contener un grupo propilenoxi o similar, además del grupo EO.

En la copolimerización del monómero, la relación molar del monómero (V) al fosfato polimerizable, concretamente, (monómero (V) / fosfato polimerizable) es, preferentemente, de 5/95 a 95/5 y, más preferentemente, de 10/90 a 90/10.
20 En este caso, en relación al fosfato polimerizable, está diseñado de manera que la relación molar y el % en moles se calculan en base a un compuesto de tipo ácido. (en adelante, iguales)

El fosfato polimerizable obtenido en este procedimiento contiene un diéster en una relación alta y, por lo tanto, se espera que esté significativamente gelificado. Por lo tanto, este fosfato polimerizable no se usa generalmente como materia prima para la producción de polímeros para dispersante para composición hidráulica. Sin embargo, cuando la solución de monómero que tiene un pH de 7 o inferior se usa en la reacción, la gelificación se suprime y un polímero de fosfato adecuado como dispersante para composición hidráulica puede ser fabricado a un nivel industrialmente práctico.
25

Las condiciones de producción más preferentes se describen a continuación desde el punto de vista de la supresión de gelificación, controlando un peso molecular apropiado y diseñando el rendimiento del dispersante para composición hidráulica. Desde este punto de vista, un agente de transferencia de cadena se usa, preferentemente, en una cantidad de preferentemente el 4% en moles o superior, más preferentemente, del 6% en moles o superior y, aún más preferentemente, del 8% en moles o superior en base a los moles totales del fosfato polimerizable y el monómero (V). El límite superior de la cantidad de agente de transferencia de cadena a usar es, preferentemente, del 100% en moles o inferior, más preferentemente, del 60% en moles o inferior, incluso más preferentemente, del 30% en moles o inferior y, aún más preferentemente, del 15% en moles o inferior. Más detalladamente:
30

(1) en el caso en el que m en el monómero (V) es de 3 a 30;

(1-1) cuando la relación molar del fosfato polimerizable en el fosfato polimerizable y el monómero (V) excede el 50% en moles, el agente de transferencia de cadena se usa en una cantidad de, preferentemente, del 6 al 100% en moles y, más preferentemente, del 8 al 60 % moles en base al fosfato polimerizable y el monómero (V);
40

(1-2) cuando la relación molar del fosfato polimerizable en el fosfato polimerizable y el monómero (V) es menor que el 50% en moles, el agente de transferencia de cadena se usa en una cantidad de, preferentemente, del 4 al 60% en moles y, más preferentemente, del 5 al 30% en moles en base al fosfato polimerizable y el monómero (V); y

45 (2) en el caso en que m en el monómero (V) excede de 30;

el agente de transferencia de cadena se usa en una cantidad, preferentemente, del 6 al 50% en moles y, más preferentemente, del 8 al 40% en moles en base al fosfato polimerizable y el monómero (V) en el fosfato polimerizable.

En el procedimiento de producción en la presente invención, es preferente llevar a cabo la reacción del fosfato polimerizable a una velocidad de reacción objetivo de, preferentemente, el 60% o superior, más preferentemente, el 70% o superior, incluso más preferentemente, el 80% o superior, incluso más preferentemente, el 90% o superior y, aún más preferentemente, el 95% o superior. La cantidad del agente de transferencia de cadena puede ser seleccionada desde este punto de vista. Aquí, la velocidad de reacción del fosfato polimerizable puede ser calculada mediante la ecuación siguiente.
50

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

en la que;

Q: proporción de los fosfatos polimerizables representados por las Fórmulas (II), (III) y (IV) para X derivados del monómero (V) en el sistema de reacción después de terminada la reacción, y

- 5 P: proporción de fosfatos polimerizables representados por las Fórmulas (II), (III) y (IV) para X derivados del monómero (V) en el sistema de reacción después de iniciada la reacción.

La proporción (% en moles) del fosfato polimerizable en un compuesto que contiene fósforo en un sistema de reacción cuando la reacción se ha iniciado o terminado puede ser calculada en base a los resultados anteriores de ¹H-RMN.

- 10 En la producción del polímero de fosfato según la presente invención, pueden usarse otros monómeros polimerizables diferentes al fosfato polimerizable y el monómero (V) anteriores. Los ejemplos de estos monómeros polimerizables pueden incluir ácido alilsulfónico y ácido metalilsulfónico, sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio y sales de amina de cualquiera de estos ácidos. También, los ejemplos de estos otros monómeros polimerizables pueden incluir monómeros de tipo ácido acrílico, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico y también, una o más sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio, sales de amina, ésteres metílicos y ésteres etílicos de estos ácidos y compuestos anhidros tales como anhídrido de ácido maleico. Además, los ejemplos de estos otros monómeros polimerizables pueden incluir (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 relación de la cantidad total del fosfato polimerizable y el monómero (V) en todos los monómeros es, preferentemente, del 30 al 100% en moles, más preferentemente, del 50 al 100% en moles e, incluso más preferentemente, del 75 al 100% en moles. La relación de la cantidad total del fosfato polimerizable y el monómero (V) en todos los monómeros es, preferentemente, una cantidad inferior o igual al 95% en moles al 100% en moles, más preferentemente, del 97 al 100% en moles e, incluso más preferentemente, del 100% en moles.

En el procedimiento de producción de la presente invención, la temperatura de reacción del fosfato polimerizable y el monómero (V) es, preferentemente, de 40 a 100°C y, más preferentemente, de 60 a 90°C, y la presión de reacción (presión manométrica) es, preferentemente, de 101,3 a 111,5 kPa (1 a 1,1 atm) y, más preferentemente, de 101,3 a 106,4 kPa (1 a 1,05 atm).

- 30 En el procedimiento de producción de la presente invención, una solución de monómero que contiene el fosfato polimerizable anterior preparado usando un disolvente apropiado se copolimeriza, preferentemente, en presencia de una cantidad fija de un agente de transferencia de cadena. Pueden usarse otros monómeros copolimerizables y un iniciador de polimerización.

- 35 En la presente invención, el fosfato polimerizable a ser polimerizado y el monómero (V) se hacen reaccionar, preferentemente, a un pH de 7 o inferior. En la presente invención, el pH (a 20°C) de la solución de reacción recogida durante el curso de la reacción (desde el inicio hasta el final de la reacción) se define como el pH en la reacción. Normalmente, sólo se requiere iniciar la reacción en dicha condición (relación del monómero, un disolvente y otros componentes) en la que el sistema en la reacción está claramente ajustado a pH 7 o inferior.

- 40 En este caso, cuando el sistema de reacción es un sistema no acuoso, puede añadirse suficiente agua al sistema de reacción a medir para medir el pH del sistema.

- 45 En el caso de usar el fosfato polimerizable y el monómero (V), que son el tema de la presente invención, el pH del sistema en la reacción es también, normalmente, 7 o inferior en consideración de otras condiciones si la reacción se realiza en la condición ejemplificada en los puntos (1) y (2) siguientes. Asimismo, el caso en el que el pH del sistema excede temporalmente el valor 7, se permite siempre que la reacción completa no se vea afectada negativamente, de modo que, por ejemplo, no se produzca gel en el sistema.

(1) Se usa una solución de monómero que contiene el fosfato polimerizable y el monómero (V) y que tiene un pH de 7 o inferior para la reacción de copolimerización del fosfato polimerizable y el monómero (V).

- (2) La reacción de copolimerización del fosfato polimerizable y el monómero (V) se inicia a un pH de 7 o inferior. Específicamente, un sistema de reacción que contiene el fosfato polimerizable y el monómero (V) se ajusta a pH 7 o inferior y, a continuación, se permite que se inicie la reacción.
- 50

Más específicamente:

- (i) la solución de monómero que contiene el fosfato polimerizable y el monómero (V) se ajusta a pH 7 o inferior para iniciar la reacción de copolimerización;
- 5 (ii) una solución de monómero (pH es opcional y preferentemente 7 o inferior) que contiene el fosfato polimerizable y el monómero (V) se añade, gota a gota, al sistema de reacción;
- (iii) una solución de monómero (pH es opcional y preferentemente 7 o inferior) que contiene el monómero (V) y el fosfato polimerizable (pH es opcional y preferentemente 7 o inferior) se añade por separado al sistema de reacción; y
- 10 (iv) los procedimientos anteriores se combinan apropiadamente para llevar a cabo la reacción. Por ejemplo, una parte de la solución de monómero (pH es opcional y preferentemente 7 o inferior) que contiene el fosfato polimerizable y el monómero (V) se carga en el sistema de reacción y la solución de monómero restante se añade, gota a gota, al sistema de reacción.

En los apartados (iii) y (iv) anteriores, es necesario controlar la condición de adición de la solución de monómero a añadir, gota a gota, al sistema de manera que la cantidad del monómero sea controlada sin apartarse de la relación molar predeterminada del monómero. Además, en los apartados (ii) a (iv) anteriores, se consideran otras condiciones de reacción de manera que el sistema de reacción que contiene el fosfato polimerizable y el monómero (V) añadidos se ajusta a pH 7 o inferior y, preferentemente, 4 o inferior.

El pH del sistema de reacción puede ajustarse usando un ácido inorgánico (ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido sulfúrico), NaOH, KOH, trietanolamina o similares según la necesidad.

20 En la presente invención, tal como se ha indicado anteriormente, el pH de la solución de monómero que contiene el fosfato polimerizable entre las soluciones de monómero usadas para la reacción es, preferentemente, de 7 o inferior para ajustar el sistema de reacción en la reacción a un pH de 7 o inferior. La solución de monómero que tiene un pH de 7 o inferior contiene el fosfato polimerizable obtenido en la presente invención, y puede ser una que contiene el monómero (V) o una que contiene además un agente de transferencia de cadena y otros monómeros. Aquí, la solución de monómero polimerizable que contiene el fosfato polimerizable es, preferentemente, un tipo hidratado (específicamente, el disolvente contiene agua) en consideración de la medición del pH. Sin embargo, en el caso de un tipo no acuoso, se puede añadir agua en una cantidad necesaria para realizar la medición. El pH del sistema es de 7 o inferior, preferentemente, de 0,1 a 6 y, más preferentemente, de 0,2 a 4,5 desde el punto de vista de la uniformidad de la solución de monómero, la prevención de la gelificación y la limitación a una reducción en el rendimiento. Además, el monómero (V) se usa preferentemente en el estado de una solución de monómero que tiene un pH de 7 o inferior. Este pH es un pH medido a 20°C.

35 El pH del sistema de reacción (sistema de polimerización) que se carga finalmente con el monómero es, preferentemente, de 6 o inferior, más preferentemente, 5 o inferior, incluso más preferentemente, de 4 o inferior y, aún más preferentemente, de 2 o inferior a 20°C desde el punto de vista de la estabilidad cuando el peso molecular del polímero se controla y la facilidad de control del pH en la reacción. Es preferente que el pH de la solución de monómero que contiene el fosfato polimerizable (pH del sistema de reacción al comienzo de la reacción), el pH del sistema de reacción durante la reacción y el pH del sistema de reacción cuando la reacción ha terminado, sean todos de 7 o inferiores.

40 Cuando estos fosfato polimerizable y monómero (V) no se usan en un estado hidratado (concretamente, se añaden, gota a gota, como un componente líquido), el pH del sistema de polimerización es, inevitablemente, de 7 o inferior. Por lo tanto, dicho un procedimiento es preferente. El pH del sistema de polimerización final antes de que el sistema es neutralizado es, preferentemente, de 6 o inferior, más preferentemente, de 5 o inferior, incluso más preferentemente, de 4 o inferior y, aún más preferentemente, de 2 o inferior.

(Agente de transferencia de cadena)

45 El agente de transferencia de cadena tiene la capacidad de iniciar una reacción de transferencia de cadena (los radicales poliméricos crecientes reaccionan con otras moléculas, causando la transferencia de un punto radical activo) y es un material añadido para el propósito de transferir unidades de cadena.

50 Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen un agente de transferencia de cadena de tipo tiol y un agente de tipo de transferencia de tipo haluro de hidrocarburo, siendo preferente el agente de transferencia de cadena de tipo tiol.

Como el agente de transferencia de cadena de tipo tiol, aquellos que tienen un grupo -SH son preferentes, y aquellos que tienen un grupo representado por la Fórmula HS-R-Eg (en la que R representa un grupo derivado de hidrocarburos

que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, E representa un grupo -OH, -COOM, -COOR' o -SO₃M, M representa un átomo de hidrógeno, un metal monovalente, un metal divalente, un grupo amonio o un grupo amina orgánico, R' representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y g denota un número entero de 1 ó 2). Los ejemplos del agente de transferencia de cadena de tipo tiol incluyen mercaptoetanol, tioglicerol, ácido tioglicólico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tiomálico, tioglicolato de octilo y 3-mercaptopropionato de octilo. El ácido mercaptopropiónico y mercaptoetanol son preferentes y el ácido mercaptopropiónico es más preferente desde el punto de vista del efecto de transferencia de cadena en la reacción de copolimerización del sistema, incluyendo el fosfato polimerizable y el monómero (V). Estos compuestos pueden usarse solos o en combinaciones de dos o más.

Los ejemplos del agente de transferencia de cadena de tipo haluro de hidrocarburo incluyen tetracloruro de carbono y tetrabromuro de carbono.

Los ejemplos de otros agentes de transferencia de cadena pueden incluir un dímero de α -metilestireno, terpinoleno, α -terpineno, γ -terpineno, dipeneteneno y 2-aminopropan-1-ol. Estos agentes de transferencia de cadena pueden usarse solos o en combinaciones de dos o más.

(Iniciador)

En el procedimiento de producción de la presente invención, es preferente usar un iniciador y el iniciador se usa en una cantidad de, preferentemente, el 5% en moles o superior, más preferentemente, del 7 al 50% en moles e, incluso más preferentemente, del 10 al 30% en moles en base a los moles totales del fosfato polimerizable y el monómero (V).

Como el iniciador de tipo acuoso, se usan sales de amonio o sales de metales alcalinos de ácido persulfúrico, peróxido de hidrógeno o compuestos azo solubles en agua, tales como diclorhidrato de 2,2'-azobis (2-amidinopropano) y dihidrato de 2,2'-azobis (2-metilpropionamida). Además, puede usarse un promotor, tal como hidrógeno sulfito de sodio o compuestos amina en combinación con el iniciador.

(Disolvente)

El procedimiento de producción de la presente invención puede llevarse a cabo mediante el procedimiento de polimerización en solución. Los ejemplos del disolvente usado en este momento incluyen agua y los disolventes de tipo disolvente que contiene agua que contienen agua y alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico acetona o metil etil cetona. El agua es preferente cuando se tienen en cuenta las características de manipulación y el equipo de reacción. Cuando particularmente, se usa un disolvente de tipo acuoso, se usa una solución de monómero que contiene el fosfato polimerizable a un pH de 7 o inferior, preferentemente, de 0,1 a 6 y, más preferentemente, de 0,2 a 4 en la reacción, para llevar a cabo una reacción de copolimerización desde el punto de vista de la uniformidad de la solución de la mezcla de monómeros (capacidad de manipulación) y la velocidad de reacción del monómero y desde el punto de vista de la supresión de la reticulación mediante la hidrólisis de un piro-forma de un compuesto de ácido fosfórico.

A continuación, se mostrará un ejemplo del procedimiento de producción de la presente invención. Un reactor se carga con una cantidad fija de agua, la atmósfera en el reactor se sustituye con un gas inerte, tal como nitrógeno, y la temperatura en el reactor se eleva. Una solución obtenida mezclando y disolviendo el fosfato polimerizable, el monómero (V) y un agente de transferencia de cadena en agua y una solución obtenida disolviendo un iniciador en agua se preparan, por adelantado. Estas soluciones se añaden, gota a gota, al reactor durante 0,5 a 5 horas. En este momento, cada monómero, el agente de transferencia de cadena y el iniciador pueden añadirse, gota a gota, por separado. Además, una solución de mezcla que contiene el monómero se carga en el reactor y sólo puede añadirse, gota a gota, el iniciador. En otras palabras, el agente de transferencia de cadena, el iniciador y otros aditivos pueden añadirse en forma de una solución de aditivo que es diferente de la solución de monómero. Como alternativa, pueden añadirse a la solución de monómero. Por otra parte, desde el punto de vista de una polimerización estable, se añaden preferentemente en forma de una solución de aditivo al sistema de reacción, separada de la solución de monómero. En cualquier caso, cada solución que contiene fosfato polimerizable tiene, preferentemente, un pH de 7 o inferior. Además, el sistema se mantiene a un pH de 7 o inferior para llevar a cabo la reacción de copolimerización usando un agente ácido y, preferentemente, se envejece durante un tiempo fijo. En este caso, toda la cantidad del iniciador puede añadirse, gota a gota, simultáneamente con el monómero. Como alternativa, puede añadirse por separado en cantidades divididas. Es preferente su adición en cantidades divididas, desde el punto de vista de la reducción de monómeros no reaccionados. Por ejemplo, es preferente que 1/2 a 2/3 del peso total del iniciador que se usa finalmente se añada simultáneamente cuando se añade el monómero y el resto se añade después de que el sistema ha sido envejecido durante 1 a 2 horas después de añadir el monómero. La mezcla de reacción se neutraliza adicionalmente mediante un agente alcalino (por ejemplo, hidróxido de sodio) después de terminado el envejecimiento según se necesite para obtener un polímero de fosfato según la presente invención. El procedimiento de producción de la presente invención es adecuado para un procedimiento de producción de un dispersante para composición hidráulica que contiene el polímero de fosfato anterior de la presente invención.

La cantidad total del fosfato polimerizable, monómero (V) y otros monómeros copolimerizables en el sistema de reacción es, preferentemente, del 5 al 80% en peso, más preferentemente, del 10 al 65% en peso y, aún más preferentemente, del 20 al 50% en peso.

Dispersante para composición hidráulica

5 El polímero de fosfato de la presente invención puede usarse como el dispersante para composición hidráulica para todos los polvos inorgánicos de tipo hidráulico, incluyendo diversos cementos, que exhiben una capacidad de curado mediante una reacción de hidratación. Un dispersante para composición hidráulica que contiene el polímero de la presente invención puede tener una forma de polvo o una forma líquida. Cuando el dispersante para
10 composición hidráulica tiene una forma líquida, es preferentemente uno que usa agua como disolvente o medio de dispersión (por ejemplo, una solución acuosa) desde el punto de vista de la trabajabilidad y desde el punto de vista de la reducción de la carga ambiental. El contenido del polímero de la presente invención en el dispersante de la presente invención es preferentemente del 10 al 100% en peso, más preferentemente, del 15 al 100% en peso y, aún más preferentemente, del 20 al 100% en peso en base al sólido. También, en el caso de una forma líquida, la concentración de sólidos es, preferentemente, del 5 al 40% en peso, más preferentemente, del 10 al 40% en peso
15 y, aún más preferentemente, del 20 al 35% en peso, desde el punto de vista de facilidad de producción y la trabajabilidad. El dispersante en la presente invención se usa en una relación en peso de 0,02 a 1 parte en peso y 0,04 a 0,4 partes en peso como el contenido de sólidos del polímero en base a 100 partes en peso del polvo hidráulico desde el punto de vista del efecto de dispersión.

20 Los ejemplos del cemento incluyen cemento Portland normal, cemento Portland de alta resistencia temprana, cemento Portland de ultra alta resistencia temprana y eco-cemento (por ejemplo, JIS R5214). Como polvos hidráulicos diferentes del cemento, pueden estar contenidos escoria de alto horno, cenizas volantes y humo de sílice y, además, pueden formarse compuestos con micropolvo de piedra caliza, no hidráulico. Puede usarse cemento de humo de sílice mezclado con cemento o cemento de alto horno.

25 El dispersante para composición hidráulica en la presente invención puede contener otros aditivos (materiales). Los ejemplos de estos aditivos pueden incluir agentes AE, tales como un jabón de resina, ácidos grasos saturados o insaturados, hidroxistearato de sodio, lauril sulfato, ácido alquilbencenosulfónico (sal), sulfonato de alcano, polioxialquilen alquil (fenil) éter, polioxialquilen alquil (fenil) éter sulfato (sal), polioxialquilen alquil (fenil) éter fosfato (sal), materiales proteicos, ácido alquenilsuccínico y sulfonato de α -olefina; retardantes, tales como tipos ácido oxicarboxílico, tales como ácido glucónico, ácido glucoheptónico, ácido arabónico, ácido málico y ácido cítrico, tipos de
30 azúcares, tales como dextrina, monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos y alcoholes de azúcar; agente espumante; espesante; arena de cuarzo; agente AE reductor de agua; agentes o promotores de alta resistencia temprana, por ejemplo, sales de calcio solubles en agua, tales como cloruro de calcio, nitrito de calcio, nitrato de calcio, bromuro de calcio y yoduro de calcio, cloruros tales como cloruro de hierro y cloruro de magnesio, sulfatos, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, carbonatos, tiosulfatos, ácido fórmico (sales) y alcanolamina; agentes espumantes; agentes impermeabilizantes, tales como ácidos de resina (sales), ésteres de ácidos grasos, aceites y grasas, silicona, parafina, asfalto y cera; escoria de alto horno; agentes fluidificantes; agentes antiespumantes, por ejemplo, de tipo dimetilpolisiloxano, de tipo éster de ácido graso de polialquilenglicol, de tipo aceite mineral, de tipo aceite y grasa, de tipo oxialquileno, de tipo alcohol y de tipo amida; agentes a prueba de espuma; cenizas volantes, agentes reductores de agua de alto rendimiento, por ejemplo, de tipo ácido policarboxílico de tipo incluyendo de tipo condensado de
35 formalina de ácido melaminasulfónico, de tipo ácido aminosulfónico y de tipo de ácido maleico; humo de sílice; agentes anticorrosivos, tales como nitritos, fosfatos y óxido de zinc; polímeros solubles en agua, por ejemplo, tipo de producto natural, tal como un tipo de celulosa tal como metil celulosa e hidroxietil celulosa, γ -1,3-glucano y goma de xantano, un tipo sintético, tal como amida de ácido poliacrílico, polietilenglicol, aducto de óxido de etileno de alcohol oleílico o productos de reacción obtenidos haciendo reaccionar el aducto de óxido de etileno con diepóxido de vinilciclohexeno; y
40 emulsiones de polímeros tales como (met) acrilato de alquilo.

Además, el dispersante para composición hidráulica de la presente invención es útil en todos los campos de diversos hormigones para un uso de auto-nivelación, uso ignífugo, uso de yeso, uso de suspensión de yeso, uso de hormigón de peso ligero o pesado, uso de AE, uso de reparación, uso de preenvasado, uso de tremie, uso de mejora de fundación, uso de lechada y uso con tiempo frío, además de los campos de hormigón premezclado y productos de vibración de hormigón.
50

Composición hidráulica

En la composición hidráulica que es el objeto del dispersante de la presente invención, la relación de agua/polvo hidráulico (la relación de porcentaje (% en peso) de agua a polvo hidráulico en la composición hidráulica, que se indica mediante como W/P en adelante, en la presente invención) es, preferentemente, del 65% o inferior, más preferentemente, del 10 al 60%, incluso más preferentemente, del 12 al 57%, incluso más preferentemente, del 15 al 55% y, aún más preferentemente, del 20 al 55%.
55

La composición hidráulica de la presente invención es una pasta, mortero u hormigón que contiene agua y un polvo hidráulico (cemento), y puede contener un agregado. Los ejemplos del agregado incluyen agregados finos y agregados gruesos. Como los agregados finos, la arena de pozo, arena de tierra, arena de río y arena triturada son preferentes, como los agregados gruesos, gravilla de pozo, gravilla de tierra, gravilla de río y piedra triturada son preferentes. Dependiendo del uso, pueden usarse agregados de peso ligero. Cada término de estos agregados ha sido tomado de "Comprehensive Bibliography of Concrete" (publicado el 10 de junio de 1998 por Gijutsu Shoin).

Según la presente invención, explicada anteriormente, la presente invención es un procedimiento de producción de un fosfato polimerizable que contiene al menos un fosfato seleccionado de entre fosfatos polimerizables representados por la Fórmula (II), (III) o (IV) mediante una reacción por lotes, incluyendo la adición de un compuesto representado por la Fórmula (I) en una mezcla de un producto de reacción de fosfato polimerizable que contiene al menos un fosfato seleccionado de entre fosfatos polimerizables representados por la Fórmula (II), (III) o (IV), obtenido mediante una reacción por lotes previa, y anhídrido de ácido fosfórico para hacerlos reaccionar.

Además, la presente invención proporciona un dispersante para composición hidráulica obtenido copolimerizando el fosfato polimerizable producido en el procedimiento anterior con un monómero representado por la Fórmula (V).

Además, se obtiene un polímero de fosfato en presencia de un agente de transferencia de cadena a un pH de 7 o inferior y se proporciona la composición hidráulica anterior en la que la relación Mw/Mn del peso molecular promedio en peso (Mw) al peso molecular promedio en número del polímero de fosfato obtenido es de 1,0 a 2,6.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una vista esquemática de un medidor de par de torsión y un registrador usado en la medición de la viscosidad en los ejemplos de ensayo.

La Fig. 2 es una vista que muestra la relación de par de torsión-viscosidad de polietilén glicol (Mw: 20.000) usado para el cálculo de la viscosidad en los ejemplos de ensayo.

Ejemplos

A continuación, se describen los ejemplos. Sin embargo, el ámbito de la presente invención no está limitado por los ejemplos siguientes.

Ejemplo Comparativo 1

Un matraz de 2 l equipado con un agitador, medidor de temperatura, un condensador Dimroth y un embudo de goteo se cargó con 742 g de metacrilato de hidroxietilo (en adelante abreviado como HEMA), 1,2 g de metoxihidroquinona y 120 g de ácido fosfórico al 75% y estos componentes se mezclaron con agitación. Después de eso, la temperatura de la mezcla en el matraz se elevó a 80°C mientras se agitaba y se vertieron 336 g de anhídrido de ácido fosfórico en el matraz desde un embudo de polvo durante más de 2 horas mientras se usaba un baño de agua para eliminar el calor de reacción producido por una reacción de fosforilación. A continuación, la mezcla en el matraz se mantuvo a 80°C usando agua caliente durante 2 horas para llevar a cabo el envejecimiento.

La composición del producto de reacción se midió usando una combinación de ^{31}P -RMN y cromatografía de gases, para determinar que el contenido efectivo del fosfato polimerizable era del 49,3% en peso.

<Procedimiento de medición de contenido efectivo>

Es conocido, en general, que los compuestos de fósforo pueden ser analizados mediante ^{31}P -NMR. En cuanto a la composición del producto de reacción, se usaron ^{31}P -RMN y cromatografía de gases para realizar el análisis en la condición siguiente, calculando, de esta manera, la composición porcentual. En la síntesis del fosfato polimerizable, el dimetacrilato de etilenglicol producido mediante la reacción de intercambio de éster de HEMA existe como un material no detectable mediante ^{31}P -NMR. Este material se analizó mediante cromatografía de gases en las condiciones siguientes.

<Condición de medición de ^{31}P -RMN>

Instrumento de medición: Mercury 400, 500 MHz

Disolvente: Metanol pesado

Temperatura de medición: Temperatura ambiente (20°C)

Procedimiento de medición: Procedimiento de desacoplamiento de puerta inversa

Puntos de datos observados: 10.336

Ancho de pulso: (5.833 μ s) pulso 35°

Rango de medición: 6.459,9 Hz

Número integrado: 128

5 <Condición de medición de cromatografía de gases>

Muestra: metilada usando diazometano

Columna: Ultra ALLOY, 15 m X 0,25 mm id x 0,15 μ m df

Gas portador: He, relación de división 50:1

Temperatura de columna: 40°C (5 min) → 10°C/min → 300°C/15 min

10 Temperatura del puerto de inyección: 300°C

Temperatura del detector: 300°C

Ejemplo Comparativo 2

Un reactor SUS de 3.800 l, que estaba equipado con un agitador, un medidor de temperatura, un condensador y un alimentador de goteo y que podía ser enfriado por medio de una camisa, se cargó con 1.984 kg de HEMA, 3,2 kg de metoxihidroquinona y 269 kg de ácido fosfórico al 75% y estos componentes se mezclaron con agitación. A continuación, el agua de refrigeración mantenida a 7°C, se hizo circular a través de la camisa para enfriar la solución en el reactor mientras se agitaba continuamente. Se inyectaron nitrógeno y oxígeno al reactor a una velocidad de 2,70 Nm³-N₂/hora/m³ por reactor y a una velocidad de 0,05 Nm³-O₂/hora/m³ por reactor, respectivamente, en base al volumen del reactor, y se vertieron 950 kg de anhídrido de ácido fosfórico en el reactor durante 6 horas mientras se eliminaba el calor de reacción producido por la reacción de fosforilación de manera que la temperatura en el reactor no excedió 60°C. Después de eso, la temperatura de la mezcla en el reactor se mantuvo a 80°C para llevar a cabo el envejecimiento durante 2 horas.

La composición del producto de reacción obtenida mediante el envejecimiento se midió de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, para determinar que el contenido efectivo del fosfato polimerizable era del 47,4% en peso.

25 Ejemplo 1

Un matraz de 2 l se cargó con 839 g de un producto de reacción de fosfato polimerizable obtenido con el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 1. El contenido efectivo del fosfato polimerizable en el producto de reacción era del 48,4% en peso. Se añadieron 36 g de ácido fosfórico al 75% y 101 g de anhídrido de ácido fosfórico al fosfato polimerizable anterior mientras se agitaba.

30 Después de eso, la temperatura de la mezcla en el matraz se elevó hasta 80°C mediante un baño de agua. Después de que la temperatura en el recipiente alcanzó 80°C, se añadieron, gota a gota, 223 g de HEMA mediante el embudo de goteo durante 3 horas, bajo agitación, mientras se mantenía la mezcla a una temperatura fija. Después de eso, la temperatura de la mezcla en el reactor se mantuvo a 80°C para llevar a cabo el envejecimiento durante 2 horas.

35 La composición del producto de reacción obtenido mediante el envejecimiento se midió de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, para encontrar que el contenido efectivo del fosfato polimerizable era del 52,7% en peso.

El producto de reacción del fosfato polimerizable obtenido mediante el envejecimiento contenía el producto de reacción de fosfato polimerizable cargado en la primera etapa y, por lo tanto, el fosfato polimerizable cargado fue eliminado mediante cálculo, para calcular la relación entre el contenido efectivo del fosfato polimerizable al peso total (B) del ácido fosfórico al 75%, anhídrido de ácido fosfórico y HEMA, con el resultado de que la relación era del 62,7% en peso

40 Ejemplo 2

Un matraz de 2 l se cargó con 875 g de un producto de reacción de fosfato polimerizable obtenido en el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 1. El contenido efectivo del fosfato polimerizable en el producto de reacción era del 48,4% en peso. Se añadieron 101 g de anhídrido de ácido fosfórico al fosfato polimerizable anterior mientras se agitaba.

45 Después de eso, la temperatura de la mezcla en el matraz se elevó hasta 80°C mediante un baño de agua. Después de que la temperatura en el recipiente alcanzó 80°C, se añadieron, gota a gota, 223 g de HEMA mediante el embudo

de goteo, durante 3 horas, con agitación, mientras se mantenía la mezcla a una temperatura fija. Después de eso, la temperatura de la mezcla en el matraz se mantuvo a 80°C para llevar a cabo el envejecimiento durante 2 horas.

La composición del producto de reacción obtenido mediante el envejecimiento se midió de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, para encontrar que el contenido efectivo del fosfato polimerizable era del 53,3% en peso.

- 5 El producto de reacción del fosfato polimerizable obtenido mediante el envejecimiento contenía el producto de reacción de fosfato polimerizable cargado en la primera etapa y, por lo tanto, el fosfato polimerizable cargado fue eliminado mediante cálculo, para calcular la relación entre el contenido efectivo del fosfato polimerizable al peso total (B) del anhídrido de ácido fosfórico cargado y HEMA, con el resultado de que la relación era del 66,5% en peso.

Ejemplo 3

- 10 Un matraz de 2 l se cargó con 594 g de un producto de reacción de fosfato polimerizable obtenido con el mismo procedimiento que en el Ejemplo Comparativo 1. El contenido efectivo del fosfato polimerizable en el producto de reacción era del 52,9% en peso. Se añadieron 52,0 g de ácido fosfórico al 75% y 67,3 g de anhídrido de ácido fosfórico al fosfato polimerizable anterior mientras se agitaba.

- 15 Después de eso, la temperatura de la mezcla en el matraz se elevó hasta 80°C mediante un baño de agua. Después de que la temperatura en el recipiente alcanzó 80°C, se añadieron, gota a gota, 151,0 g de HEMA mediante el embudo de goteo, durante 3 horas, bajo agitación, mientras se mantenía la mezcla a una temperatura fija.

Se añadieron además 95,5 g de anhídrido de ácido fosfórico a este producto de reacción de fosfato polimerizable mientras se agitaba.

- 20 Después de eso, la temperatura de la mezcla en el matraz se elevó hasta 80°C mediante un baño de agua. Después de que la temperatura en el recipiente alcanzó 80°C, se añadieron, gota a gota, 206,7 g de HEMA mediante el embudo de goteo, durante 3 horas, bajo agitación, mientras la mezcla se mantenía a una temperatura fija.

Después de eso, la temperatura de la mezcla en el matraz se mantuvo a 80°C para llevar a cabo el envejecimiento durante 2 horas.

- 25 La composición del producto de reacción obtenido mediante el envejecimiento se midió de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, para encontrar que el contenido efectivo del fosfato polimerizable era del 61,5% en peso.

- 30 El producto de reacción de fosfato polimerizable obtenido mediante el envejecimiento contenía el producto de reacción de fosfato polimerizable cargado en la primera etapa y, por lo tanto, el fosfato polimerizable cargado fue eliminado mediante cálculo, para calcular la relación entre el contenido efectivo del fosfato polimerizable al peso total (B) del anhídrido de ácido fosfórico cargado y HEMA, con el resultado de que la relación era del 69,8% en peso.

Ejemplo 4

- 35 Un reactor SUS de 3.800 l, que estaba equipado con un agitador, un medidor de temperatura, un condensador y un alimentador de goteo y que podía ser enfriado por medio de una camisa, se cargó con 1.972,6 kg de HEMA, 3,74 kg de methoxihidroquinona y 314,6 kg de ácido fosfórico al 75% y estos componentes se mezclaron con agitación. A continuación, el agua de refrigeración mantenida a 7°C se hizo circular a través de la camisa para enfriar la solución en el reactor mientras se agitaba continuamente. Se inyectaron nitrógeno y oxígeno en el reactor a una velocidad de 2,70 Nm³-N₂/hora/m³ por reactor a una velocidad de 0,05 Nm³-O₂/hora/m³ por reactor, respectivamente, en base al volumen del reactor, y se vertieron 945,0 kg de anhídrido de ácido fosfórico en el reactor mientras se eliminaba el calor de reacción producido por la reacción de fosforilación de manera que la temperatura en el reactor no excediera 60°C.
- 40 Después de eso, el agua de refrigeración mantenida a 7°C se hizo circular a través de la camisa para enfriar la solución en el reactor mientras se agitaba continuamente, y se vertieron 165,0 kg de anhídrido de ácido fosfórico en el reactor de manera que la temperatura en el reactor no excediera 80°C.

- 45 Después de eso, agua caliente mantenida a 80°C o más se hizo circular a través de la camisa para elevar la temperatura de la mezcla en el reactor a 80°C. Después de que la temperatura en el reactor alcanzó 80°C, se añadieron, por goteo, 344 kg de HEMA desde el alimentador de goteo durante 2,3 horas mientras se agitaba, mientras se mantenía la mezcla a 80°C. Después de eso, la temperatura de la mezcla en el reactor se mantuvo a 80°C para llevar a cabo el envejecimiento durante 2 horas.

La composición del producto de reacción obtenida mediante el envejecimiento se midió de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, para encontrar que el contenido efectivo del fosfato polimerizable era del 52,9% en peso.

- 50 El producto de reacción de fosfato polimerizable obtenido mediante el envejecimiento contenía el producto de reacción de fosfato polimerizable cargado en la primera etapa y, por lo tanto, el fosfato polimerizable cargado fue eliminado

mediante cálculo, para calcular la relación entre el contenido efectivo del fosfato polimerizable al peso total (B) del anhídrido de ácido fosfórico cargado y HEMA, con el resultado de que la relación era del 63,4% en peso.

Ejemplo 5

- 5 Un reactor SUS de 3.800 l, que estaba equipado con un agitador, un medidor de temperatura, un condensador y un alimentador de goteo y que podía ser enfriado por medio de una camisa, se cargó con 1.691,3 kg de HEMA, 3,74 kg de metoxihidroquinona y 314,6 kg de ácido fosfórico al 75% y estos componentes se mezclaron con agitación. A continuación, el agua de refrigeración mantenida a 7°C se hizo circular a través de la camisa para enfriar la solución en el reactor mientras se agitaba continuamente. Se inyectaron nitrógeno y oxígeno en el reactor a una velocidad de 2,70 Nm³-N₂/hora/m³ por reactor a una velocidad de 0,05 Nm³-O₂/hora/m³ por reactor, respectivamente, en base al volumen del reactor, y se vertieron 810,0 kg de anhídrido de ácido fosfórico en el reactor mientras se eliminaba el calor de reacción producido por la reacción de fosforilación de manera que la temperatura en el reactor no excediera 60°C. Después de eso, el agua de refrigeración mantenida a 7°C se hizo circular a través de la camisa para enfriar la solución en el reactor mientras se agitaba continuamente, y se vertieron 300,0 kg de anhídrido de ácido fosfórico en el reactor de manera que la temperatura en el reactor no excediera 80°C.
- 10
- 15 Después de eso, el agua caliente mantenida a 80°C o más se hizo circular a través de la camisa para elevar la temperatura de la mezcla en el reactor a 80°C. Después de que la temperatura en el reactor alcanzó 80°C, se añadieron, gota a gota, 626,4 kg de HEMA desde el alimentador de goteo durante 2,3 horas mientras se agitaba, mientras la mezcla se mantenía a 80°C. Después de esto, la temperatura de la mezcla en el reactor se mantuvo a 80°C para llevar a cabo el envejecimiento durante 2 horas.
- 20 La composición del producto de reacción obtenido mediante el envejecimiento se midió de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, para encontrar que el contenido efectivo del fosfato polimerizable era del 52,9% en peso.
- 25 El producto de reacción de fosfato polimerizable obtenido mediante el envejecimiento contenía el producto de reacción de fosfato polimerizable cargado en la primera etapa y, por lo tanto, el fosfato polimerizable cargado fue eliminado mediante cálculo, para calcular la relación entre el contenido efectivo del fosfato polimerizable al peso total (B) del anhídrido de ácido fosfórico cargado y HEMA, con el resultado de que la relación era del 64,3% en peso.

Las condiciones de reacción y los resultados de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 y los Ejemplos 1 a 5 se muestran colectivamente en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4 (§ 3)	Ejemplo comparativo 2 (§ 3)	Ejemplo 5 (§ 3)
Carga							
Producto de reacción de fosfato polimerizable (A) (g)	-	839	875	594	3.236	-	2.820
(Contenido efectivo del fosfato polimerizable) (% en peso)		(48,4)	(48,4)	(52,9)	(48,4)		(48,4)
HEMA (1) (g)	742	223	223	358	344	1.984	626
Metoxihidroquinona (2) (g)	1,2	-	-	-	-	3,2	-
Ácido fosfórico al 75% (3) (g)	120	36	0	52	0	269	0
Anhidrido de ácido fosfórico (4) (g)	336	101	101	162	165	950	300
Total del material crudo añadido (B = (1) + (2) + (3) + (4)) (g)	1.199	360	324	572	509	2.934	926
Total de la carga (T=A+B) (g)	1.199	1.199	1.199	1.166	3.745	2.934	3.746
A/T x 100 (% en peso)	0	70	70	51	86	0	75

(Cont.)

Reacción de fosforilación		80	80	80	80	80	60	80
Temperatura de envejecimiento (°C)		2,0	3,0	6,0	2,3	6,0		80
Tiempo de reacción (hr)								2,3
Reacción de envejecimiento		80	80	80	80	80	80	80
Temperatura de envejecimiento (°C)		2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Tiempo de envejecimiento (hr)								
Contenido efectivo del fosfato polimerizable después del envejecimiento (*1)		-	52,7	53,3	61,5	52,9	-	52,9
Reacción de envejecimiento		49,3	62,7	66,5	69,8	63,4	47,4	64,3
Contenido efectivo del fosfato polimerizable después del envejecimiento (*2)								
*1: Contenido efectivo del fosfato polimerizable en base a la carga total (T)								
*2: Contenido efectivo del fosfato polimerizable en base a la cantidad total del material (B) crudo añadido								
*3: Cada unidad de peso es kg.								

(1) Producción de un dispersante

Un contenedor de 1.000 ml (matraz de cuatro bocas) se cargó con 397,2 g de agua, la atmósfera en el contenedor se sustituyó con nitrógeno mientras se agitaba y la temperatura del sistema se elevó a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. Una solución obtenida mezclando y disolviendo 247,3 g de monometacrilato de ω -metoxipoliethylenglicol (número de adición molar de óxidos de etileno: 23), 64,7 g de la composición de fosfato polimerizable obtenida en el Ejemplo 5 o el Ejemplo Comparativo 2 y 4,1 g de mercaptopropiona en 159,5 g de agua de intercambio iónico y una solución obtenida disolviendo 7,61 g de persulfato de amonio en 43,1 g de agua se añadieron, gota a gota, respectivamente, al recipiente durante 1,5 horas. Después de que la mezcla se envejeció durante una hora, una solución obtenida disolviendo 1,67 g de persulfato amónico en 9,5 g de agua se añadió, gota a gota, a la mezcla durante 30 minutos y la mezcla se envejeció a 80°C durante 2 horas. Después de terminado el envejecimiento, la mezcla se ajustó a pH 5,5 mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30% para obtener un copolímero A de Ejemplo y un copolímero B del Ejemplo Comparativo que iban a ser dispersantes.

(2) Evaluación de la dispersibilidad y viscosidad

Usando el copolímero A obtenido, se realizó un ensayo para la formulación de mortero mostrada a continuación para evaluar la capacidad de dispersión y la viscosidad de cada formulación. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

(1) Los materiales usados para la formulación de mortero se muestran en la Tabla 2.

W/C (%)	Cantidad de unidad (g/lote)		
	W	C	S
40	160	400	700
C: cemento Portland normal (mezcla de cementos fabricados por Taiheiyo Cement Corporation y Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.) W: Agua de intercambio iónico S: Arena de pozo de Kimitsu en la prefectura de Chiba (agregados finos que se ajustan a los ensayos de cribado de agregado de JIS A 1102 (todos los agregados pasaron a través de un tamiz con una abertura de 10 mm y el 85% o más de los agregados pasaron a través de un tamiz que tenía una abertura de 5 mm))			

(2) Preparación de mortero

Los ingredientes mostrados en la Tabla 1 se vertieron en un contenedor (vaso de precipitados de acero inoxidable, de 1 l) y se usó un agitador (EYELA Z-2310, fabricado por Tokyo RikaKikai Co., Ltd., barra de agitación: altura 50 mm X 6 bares/longitud 110 mm) para llevar a cabo el amasado de la mezcla a 200 rpm durante 3 minutos, preparando, de esta manera, el mortero. Se añadió un agente antiespumante según la necesidad de ajustar la mezcla, de manera que la cantidad de aire a ser atrapado era del 2% o inferior.

* Evaluación de la capacidad de dispersión

Se usó un harinero que tenía un diámetro de abertura superior de 70 mm, un diámetro de abertura inferior de 100 mm y una altura de 60 mm para evaluar la capacidad de dispersión de cada mortero por la cantidad (contenido efectivo (% en peso) en base al cemento) del copolímero necesario para alcanzar un valor de flujo de mortero de 220 mm. Este valor de flujo de mortero (220 mm) es un promedio del valor máximo del valor de flujo de mortero y un valor de flujo de mortero medido usando un segmento de línea que tiene una longitud de 1/2 de la del segmento de línea en una dirección perpendicular a la dirección en la que se obtiene el valor máximo de flujo de mortero. Cuanto menor es la cantidad del copolímero, más fuerte es la capacidad de dispersión. En la Tabla 3, la cantidad necesaria del copolímero A obtenido en cada ejemplo se muestra aquí cuando la cantidad necesaria del copolímero B del Ejemplo Comparativo se establece en 100.

* Evaluación de la viscosidad

5 Un registrador se conectó a un medidor de par de torsión mostrado en la Fig. 1 para medir el par de torsión del mortero. La viscosidad del mortero se calculó a partir del par de torsión del mortero en base a la ecuación que muestra la relación entre el par de torsión y la viscosidad de un polietilenglicol (peso molecular promedio en peso: 20.000) mostrado en la Fig. 2. Cuando se produce la ecuación de la característica par de torsión-viscosidad de un polietilenglicol, el registrador registró el voltaje de salida de par (mV) en la siguiente condición: salida de monitor: 60 W y señal de salida: DC-0-5 V. Cuanto menor es la viscosidad, más fuerte es el efecto de reducción de la viscosidad.

En la Tabla 3, la viscosidad del copolímero A del Ejemplo se muestra cuando la viscosidad del copolímero B obtenido en el Ejemplo Comparativo.

10

Tabla 3

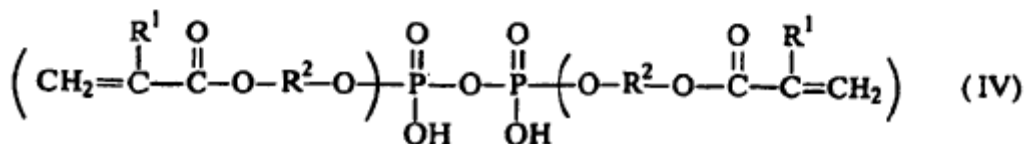
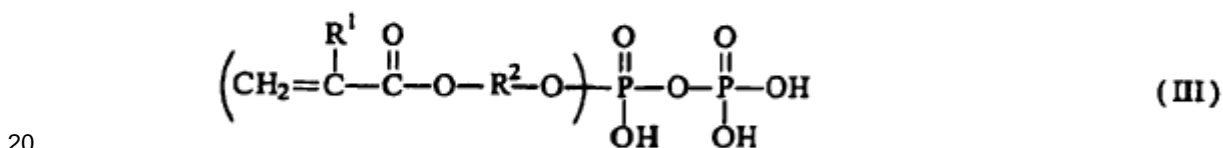
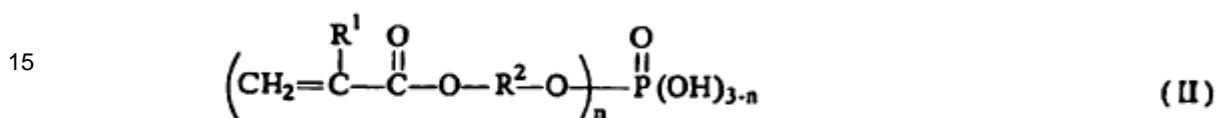
Copolímero	Capacidad de dispersión (cantidad necesaria a añadir) %	Viscosidad del mortero %
Copolímero A del Ejemplo	89	77
Copolímero B del Ejemplo Comparativo	100	100

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un fosfato polimerizable, que comprende al menos uno o más grupos seleccionados entre el grupo que consiste en fosfatos polimerizables representados por la Fórmula (II), (III) o (IV) mediante una reacción por lotes,

5 que comprende, una etapa de adición de anhídrido de ácido fosfórico a una mezcla (A) de un producto de reacción de fosfato polimerizable que comprende al menos uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en fosfatos polimerizables representados por la Fórmula (II), (III) o (IV), obtenido mediante una reacción por lotes previa y, a continuación, añadiendo un compuesto representado por la Fórmula (I) para hacerlos reaccionar,

10 en la que la cantidad de la mezcla (A) es del 50% en peso o superior en base a la cantidad total de la mezcla (A), el compuesto de fórmula (I) y anhídrido de ácido fosfórico:



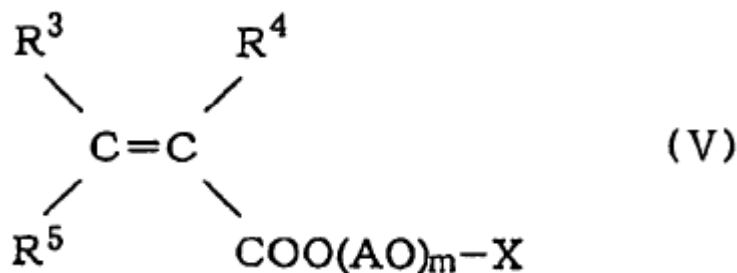
25 en la que R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, R² representa un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y n representa un número entero de 1 a 3.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende la repetición de la reacción por lotes.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que R¹ de las Fórmulas (I) a (IV) es un grupo metilo.

30 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R² de las Fórmulas (I) a (IV) es un grupo etileno.

5. Uso de un copolímero, producido copolimerizando el fosfato polimerizable producido mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 con un monómero representado por la Fórmula (V) como un dispersante para composición hidráulica:



en la que R^3 y R^4 representan, respectivamente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^5 representa un átomo de hidrógeno o $-\text{COO}(\text{AO})_m\text{X}$, AO representa un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo oxiestireno, m indica el número molar de adición total de AO, y es un número de 3 a 200 y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono.

- 5 6. Uso según la reivindicación 5, en el que se obtiene un polímero de fosfato en presencia de un agente de transferencia de cadena a un pH de 7 o inferior y el polímero de fosfato obtenido tiene una relación M_w/M_n de un peso molecular promedio en peso (M_w) a un peso molecular promedio en número (M_n) de 1,0 a 2,6.

Fig. 1

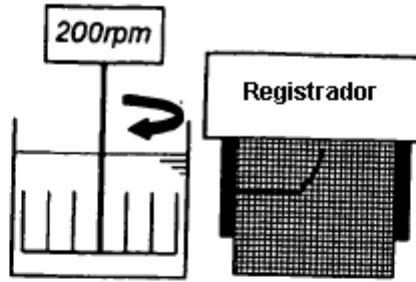


Fig. 2

