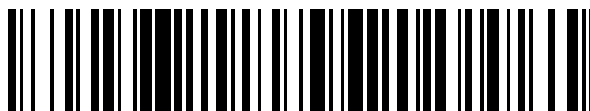


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 842**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

C08F 230/02 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C04B 103/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2005 E 05766531 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 1767504**

54 Título: **Polímero de éster fosfórico**

30 Prioridad:

15.07.2004 JP 2004209044

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

14.01.2014

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, Nihonbashi Kayaba-cho 1-chome, Chuo-ku
Tokyo 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**HAMADA, DAISUKE;
HAMAI, TOSHIMASA;
SHIMODA, MASAACKI;
KONO, YOSHINAO;
TANISHO, YOSHIAKI;
MORII, YOSHIKAZU y
NAKA, YOSHIHITO**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 437 842 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

Polímero de éster fosfórico

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para producir un polímero de fosfato, el uso de un dispersante para una composición hidráulica que comprende el mismo, y una composición hidráulica que comprende el mismo.

10 **Antecedentes de la invención**

Entre las mezclas para las composiciones hidráulicas, están los denominados un agente reductor de agua de alto rendimiento que tienen un alto efecto de otorgar fluidez. Los ejemplos típicos incluyen una sal condensada de naftaleno ácido sulfónico/formaldehído (agente reductor de agua basado en naftaleno), una sal condensada de melamina ácido sulfónico/formaldehído (agente reductor de agua basado en melamina) o un agente reductor de agua basado en un ácido policarboxílico que tiene una cadena de polioxialquileno.

En los últimos años, hay una tendencia creciente hacia una mayor durabilidad del hormigón como una composición hidráulica típica, y por ejemplo, y el hormigón se dota con alta resistencia mediante la reducción de la cantidad de agua usada en el mismo, y se estima que esta tendencia aumente también en el futuro. La reducción de la cantidad de agua se efectúa principalmente usando un agente reductor de agua basado en ácido policarboxílico excelente en propiedades de reducción de agua y propiedades de retención de fluidez. Sin embargo, según se reduce la cantidad de agua, la viscosidad de hormigón reciente (denominada de aquí en adelante como viscosidad del hormigón) aumenta, y por tanto hay un problema de deterioro en la manejabilidad y operatividad en el bombeo, colocación y relleno en un almacén de hormigón. Este problema de un aumento en la viscosidad no se resuelve por completo incluso mediante el agente reductor de agua basado en ácido policarboxílico, y existe la necesidad para un aditivo que tenga un mayor efecto de reducir la viscosidad del hormigón.

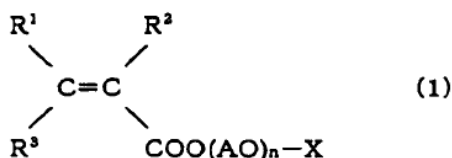
En estas circunstancias, el documento JP-A 11-79811 divulga una mezcla de hormigón que comprende, como un ingrediente esencial, un copolímero de vinilo que contiene un grupo oxialquileno de cadena larga y un monómero específico. El documento JP-A 2000-327386 propone el uso de un producto obtenido mediante polimerización de un monoéster o monoéter que tiene una cadena de polialquilenglicol con un monómero que tiene un enlace insaturado y un grupo ácido fosfórico, para obtener un dispersante para cemento capaz de mostrar excelente fluidez, un alto efecto de dispersión y aglomeración rápida independientemente de la relación de composición del agua.

El documento EP 1300426 A1 describe un polímero de tipo ácido (met)acrílico y copolímero de tipo polialquilenglicol insaturado. El primer polímero es un polímero soluble en agua que tiene un peso molecular bajo y un bajo contenido de impurezas.

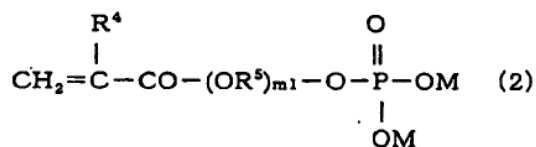
El documento WO 01/74909 A2 revela un tensioactivo éster polimerizable de una fórmula específica que es útil como el único tensioactivo en la producción de matrices poliméricas mediante polimerización por emulsión con otro monómero polimerizable.

45 **Compendio de la invención**

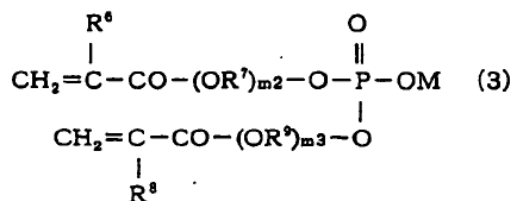
La presente invención se refiere a un proceso para producir un polímero de fosfato, que comprende la copolimerización de un monómero 1 representado por la siguiente fórmula (1) [denominado de aquí en adelante como monómero 1], un monómero 2 representado por la siguiente fórmula (2) [denominado de aquí en adelante como monómero 2] y un monómero 3 representado por la siguiente fórmula (3) [denominado de aquí en adelante como monómero 3] a pH 7 o menos y en presencia de un agente de transferencia de cadena,



en donde R^1 y R^2 representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^3 representa un átomo de hidrógeno o $-COO(AO)_nX$ en donde AO es un grupo oxialquileno de C2 a C4 o un grupo oxiestireno, n es un número de 3 a 200 que es el número medio de unidades totales de AO añadidas, y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C1 a C18,



5 en donde R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R⁵ representa un grupo alquileo de C2 a C12, m1 es un número de 1 a 30, M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo,



10 en donde R⁶ y R⁸ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R⁷ y R⁹ representan cada uno un grupo alquileo de C2 a C12, m2 y m3 representan cada uno un número de 1 a 30, y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

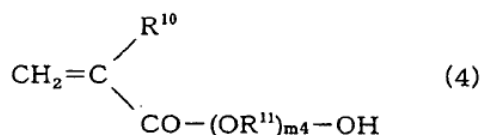
La presente invención también se refiere a una composición hidráulica, que comprende un polvo hidráulico, agua y el polímero de fosfato anteriormente definido.

15 Además, la presente invención se refiere al uso de dicho polímero de fosfato como un dispersante para una composición hidráulica.

20 Además, la presente invención se refiere a un copolímero de fosfato (denominado de aquí en adelante como el segundo polímero de fosfato) obtenido mediante copolimerización de los siguientes (X) e (Y) a pH 7 o menos,

(X) el monómero (1) representado por la fórmula (1), e

(Y) un fosfato obtenido haciendo reaccionar un compuesto hidroxilo orgánico representado por la siguiente fórmula general (4) con un agente de fosforilación:



25 en donde R¹⁰ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R¹¹ representa un grupo alquileo de C2 a C12, y m4 es un número de 1 a 30.

30 Además, la presente invención se refiere a un polímero de fosfato (denominado de aquí en adelante como tercer polímero de fosfato) que tiene un peso molecular medio en peso de 10.000 a 150.000 y una relación peso molecular medio en peso (denominado de aquí en adelante como Mw)/peso molecular medio en número (denominado de aquí en adelante Mn) (Mw/Mn) de 1,0 a 2,6, que se obtiene mediante copolimerización del monómero 1 representado por la fórmula (1), el monómero 2 representado por la fórmula (2) y el monómero 3 representado por la fórmula (3).

35 Además, la presente invención se refiere a un dispersante para una composición hidráulica, que comprende el polímero de fosfato según la presente invención. Además, la presente invención se refiere a una composición hidráulica, que comprende un polvo hidráulico, agua y el dispersante para una composición hidráulica según la presente invención.

40 La invención proporciona el uso del polímero de fosfato mostrado anteriormente para una composición hidráulica y un método de dispersión de una composición hidráulica con el polímero de fosfato mostrado anteriormente.

Explicación detallada de la invención

5 Sin embargo, hay un límite a la reducción de la viscosidad por el polímero en el documento JP-A 11-79811 anteriormente, y existe una necesidad para mejoras adicionales en la fluidez y la reducción de viscosidad por el polímero en el documento JP-A 2000-327386 anteriormente.

10 La presente invención se refiere a un proceso en donde un polímero capaz de dotar a una composición hidráulica que contiene un polvo hidráulico con un excelente efecto dispersante y/o un excelente efecto reductor de la viscosidad y utilizable como un dispersante para una composición hidráulica excelente en rendimiento se puede producir a un nivel industrialmente práctico.

15 Según la presente invención, se proporciona un proceso para producir un polímero de fosfato preferible como un dispersante para una composición hidráulica capaz de suprimir una reducción en el rendimiento y la polimerización debido al entrecruzamiento incluso si se usan monómeros que contienen una gran cantidad de diésteres fosfóricos. Además, las características del polímero de fosfato como un dispersante para una composición hidráulica no se deterioran en el proceso de la presente invención. Un dispersante que contiene el polímero de fosfato obtenido por el proceso de la presente invención puede otorgar un excelente efecto dispersante y efecto reductor de la viscosidad a una composición hidráulica que contiene un polvo hidráulico, y es excelente en rendimiento.

20 El polímero de fosfato de la presente invención puede mostrar fluidez y/o baja viscosidad igual a o mayor que la del agente reductor de agua basado en ácido policarboxílico, incluso en un composición hidráulica de alta duración y alta resistencia que contiene una gran cantidad de polvo hidráulico de bajo contenido en agua. Como resultado, puede otorgar manejabilidad y operatividad en excelente bombeo, colocación y relleno en un armazón de hormigón.

25 <<Primer polímero de fosfato>>

30 El primer polímero de fosfato de la presente invención es un polímero de fosfato obtenido mediante copolimerización del monómero 1 con una mezcla de monómeros que contiene los monómeros 2 y 3 a pH 7 o menos. Las estructuras de los monómeros 1 a 3 son preferiblemente las mismas que se describen posteriormente en el tercer polímero de fosfato.

35 Como la mezcla de monómeros que contiene los monómeros 2 y 3, se puede usar un producto comercial que contiene un monoéster y un diéster y está disponible como, por ejemplo, Phosmer M, Phosmer PE, Phosmer P (Uni-Chemical Co., Ltd.), JAMP514, JAMP514P, JMP100 (fabricados por Johoku Chemical Co., Ltd.), Light Ester P-1M, Light Acrylate P-1A (Kyoishisha Chemical Co., Ltd.), MR200 (Daihachi Chemical Industry Co., Ltd.), Kayamer (Nippon Kayaku Co., Ltd.), fosfato de metacrilato de etilenglicol (Aldrich) etc.

40 De forma alternativa, la mezcla de monómeros que contiene los monómeros 2 y 3 se puede producir como un producto de reacción por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto hidroxilo orgánico representado por la fórmula general (4), anhídrido fosfórico (P_2O_5) y agua en una relación de carga predeterminada.

45 Los monómeros 2 y 3 son productos fosforilados de monómeros que tienen un enlace insaturado y un grupo hidroxilo, y se ha confirmado que los productos comerciales descritos anteriormente y el producto de reacción contienen compuestos diferentes del monoéster (monómero 2) y el diéster (monómero 3). Se considera que estos otros compuestos contienen compuestos polimerizables y no polimerizables en una forma mezclada, y en la presente invención, tal mezcla (mezcla de monómeros) se puede usar como está.

50 El contenido de los monómeros 2 y 3 en la mezcla de monómeros se puede calcular según los resultados de medida de ^{31}P -RMN.

<Condiciones de medida de ^{31}P -RMN>

- 55 • Método de desacoplamiento restringido inverso
- Intervalo de medida 6459,9 Hz,
- Tiempo de retraso del pulso 30 segundos
- Punto de datos de observación 10336
- Amplitud del pulso (5,833 μ segundos) pulso de 35°
- Solvente CD_3OH (metanol pesado) (30% en peso)
- 60 • Frecuencia de integración 128

En estas condiciones, las señales en un gráfico obtenido se asignan a los siguientes compuestos, de modo que a partir de su relación de área, se puede determinar una relación relativa.

Por ejemplo, cuando el compuesto hidroxilo orgánico es un producto fosforilado "metacrilato de 2-hidroxietilo", se puede asignar como sigue:

- 5 • de 1,8 ppm a 2,6 ppm: ácido fosfórico
- de 0,5 ppm a 1,1 ppm: monómero 2 (monoéster)
- de -0,5 ppm a 0,1 ppm: monómero 3 (diéster)
- de -1,0 ppm a 0,6 ppm: triéster
- de -11,1 ppm a -10,9 ppm, de -12,4 ppm a -12,1 ppm: monoéster pirofosfórico
- 10 • de -12,0 ppm a -11,8 ppm: diéster pirofosfórico
- de -11,2 ppm a -11,1 ppm: ácido pirofosfórico
- otros picos: impurezas

15 En la presente invención, el contenido de ácido fosfórico en la mezcla de monómeros se cuantificó para determinar la relación de los monómeros 2 y 3 en la mezcla de monómeros. Específicamente, la relación se calcula de la siguiente manera.

20 Se determinó el contenido absoluto (% en peso) de ácido fosfórico por cromatografía de gases. Puesto que la relación molar relativa de ácido fosfórico, monoéster y diéster en la muestra se puede determinar a partir de los resultados de P-RMN, las cantidades absolutas del monoéster y diéster se calcularon en base a la cantidad absoluta de ácido fosfórico como estándar.

[Contenido de ácido fosfórico]

25 Las condiciones en la cromatografía de gases son como sigue:

Muestra; metilada con diazometano

Ejemplo) Se metilan 0,1 g de muestra añadiendo de 1 a 1,5 ml de solución de diazometano en éter dietílico.

Columna: Ultra ALLOY, 15 m × 0,25 mm (diámetro interno) × 0,15 µm

Gas soporte: He, relación de separación 50:1

30 Temperatura de la columna: (mantenida a) 40°C (durante 5 min) → (aumentar la temperatura a) 10°C/min a 300°C → mantener a 300°C durante 15 min.

Temperatura de entrada: 300°C

Detector de temperatura: 300°C.

35 En las condiciones descritas anteriormente, se detecta un pico atribuible al ácido fosfórico a aproximadamente 9 minutos, y el contenido desconocido de ácido fosfórico en la muestra se puede calcular mediante un método de curva de calibración.

[Contenidos de monoéster y diéster]

40 Usando el contenido en ácido fosfórico determinado de esta manera como estándar, se calculó la cantidad total del monoéster y diéster en un reactivo usado en los ejemplo, etc., descritos posteriormente, como sigue. Considerando que el monoéster pirofosfórico, diéster pirofosfórico y ácido pirofosfórico se hidrolizan en el proceso de polimerización, la cantidad total se calculó asignando los productos descompuestos a ácido fosfórico y monoéster.

- 45 • Fosfato de metacrilato de etilenglicol (reactivo de Aldrich): 86,4% en peso
- Phosmer M: 81,8% en peso
- Light Ester P1M: 88,8% en peso

50 En el caso del ejemplo 1-1, la relación molar de cada monómero cargado, cuando se calcula para el monoéster y diéster de los resultados anteriores y resultados de RMN, es como sigue

- 55 • Monometacrilato de ω-metoxi polietilenglicol (número de unidades de óxido de etileno añadidas, 23; NK Ester M230G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.) = 33,6% molar
- Metacrilato fosfórico de mono (2-hidroxietilo) = 44,7% molar
- Metacrilato fosfórico de di-(2-hidroxietilo) = 21,7% molar

60 Como se ha descrito anteriormente, el monómero de fosfato se obtiene industrialmente como una mezcla que habitualmente contiene el monoéster (monómero 2) y el diéster (monómero 3). Entre estos, el diéster se polimeriza fácilmente (gelificado) a través de entrecruzamiento, de modo que para aplicaciones en campos que utilizan esta propiedad, tal como un espesante, un adhesivo, un recubrimiento etc., tal mezcla se puede usar preferiblemente sin experimentar limitación significativa en el proceso. Por otra parte, el uso de la misma como una mezcla (un dispersante, un agente reductor de agua, etc.) para una composición hidráulica es preferible porque el polímero que contiene el grupo ácido fosfórico es excelente en absorción de sustancia hidráulica, pero según aumenta el peso molecular del polímero, la mezcla reduce la dispersabilidad y el efecto reductor de la viscosidad, y por tanto no es

preferible con respecto al manejo. Desde el punto de vista de la aplicación a una composición hidráulica y las propiedades económicas, es sin embargo, industrialmente desventajoso que el monoéster y el diéster se separen de la mezcla de fosfato y se usen como el material de partida.

5 Aunque el uso de la mezcla de fosfatos que contiene una cantidad mayor de monoéster es preferible desde el punto de vista de fluidez y reducción en la viscosidad, una mezcla que contiene una cantidad mayor del diéster puede regular la fluidez y la reducción en la viscosidad regulando la relación molar de copolimerización del monómero 1.

<<Segundo polímero de fosfato>>

10 La presente invención proporciona un copolímero de fosfato (segundo polímero de fosfato) obtenido mediante copolimerización de los siguientes (X) e (Y) a pH 7 o menos. Para una estructura preferible del monómero 1 y una estructura preferible del fosfato (Y), la descripción del tercer polímero de fosfato se puede referir a

15 (X) Monómero 1 representado por la fórmula general (1)
(Y) Fosfato obtenido haciendo reaccionar un compuesto hidroxilo orgánico representado por la fórmula general (4) con un agente de fosforilación.

20 En la fórmula general (4), m4 es preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10, aún más preferiblemente de 1 a 5.

El fosfato (Y) se obtiene por fosforilación del compuesto hidroxilo orgánico de la fórmula (4) con un agente de fosforilación.

25 El agente de fosforilación incluye ácido ortofosfórico, pentaóxido de fósforo (anhídrido fosfórico), ácido polifosfórico, oxiclórico de fósforo, etc., entre los que el ácido ortofosfórico y pentaóxido de fósforo son preferibles. Estos se pueden usar solos o como una mezcla de dos o más de los mismos. Un agente de fosforilación (Z) descrito posteriormente también es preferible. En la presente invención, la cantidad del agente de fosforilación en la reacción del compuesto hidroxilo orgánico con el agente de fosforilación se puede determinar adecuadamente dependiendo del fosfato deseado.

30 El fosfato (Y) es preferiblemente el obtenido haciendo reaccionar el compuesto hidroxilo orgánico con el agente de fosforilación en condiciones donde la relación definida en la siguiente fórmula (I) es preferiblemente de 2,0 a 4,0, más preferiblemente de 2,5 a 3, 5, aún más preferiblemente de 2,8 a 3,2.

35
$$\frac{([\text{Número de moles de agua en el agente de fosforilación, incluyendo } n(\text{H}_2\text{O}) \text{ en el agente de fosforilación cuando se expresa como } \text{P}_2\text{O}_5 \cdot n(\text{H}_2\text{O})] + [\text{número de moles de compuesto hidroxilo orgánico}])}{(\text{número de moles del agente de fosforilación cuando se convierte en } \text{P}_2\text{O}_5)} \quad (\text{I})$$

40 En la presente invención, el agente de fosforilación en la fórmula (I) se tratará como $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ por conveniencia.

45 En particular, el agente de fosforilación es preferiblemente un agente de fosforilación [denominado de aquí en adelante como agente de fosforilación (Z)] que contiene pentaóxido de fósforo (Z-1), agua y al menos un miembro (Z-2) seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico y ácido polifosfórico, y en este caso también, en la fórmula (I), el agente de fosforilación (Z) que contiene pentaóxido de fósforo (Z-1), agua y al menos un miembro (Z-2) seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico y ácido polifosfórico se tratará también como $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ por conveniencia.

50 El número de moles del agente de fosforilación definido por la fórmula (I) se refiere a la cantidad de agente de fosforilación introducido como un material de partida en el sistema de reacción, particularmente a la cantidad (moles) de unidades de P_2O_5 derivadas del agente de fosforilación (Z). El número de moles de agua se refiere a la cantidad (moles) de agua (H_2O) derivada del agente de fosforilación (Z) introducido como un material de partida. Es decir, el agua incluye toda el agua incluyendo el agua presente en el sistema de reacción, es decir, agua en ácido polifosfórico cuando se expresa como $(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ y en ácido ortofosfórico cuando se expresa como $[1/2(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O})]$.

55 La temperatura para añadir el agente de fosforilación al compuesto hidroxilo orgánico es preferiblemente de 20 a 100°C, más preferiblemente de 40 a 90°C. El tiempo requerido para añadir el agente de fosforilación al sistema de reacción (es decir, el tiempo desde el principio hasta el final de la adición) es preferiblemente de 0,1 horas hasta 20 horas, más preferiblemente de 0,5 horas hasta 10 horas.

60 La temperatura del sistema de reacción después de añadir el agente de fosforilación es preferiblemente de 20 a 100°C, más preferiblemente de 40 a 90°C. La copolimerización se puede realizar en base al proceso para producir el polímero de fosfato descrito posteriormente.

65

Después de que la reacción de fosforilación se termine, el condensado de ácido fosfórico formado (compuesto orgánico que contiene un enlace de ácido pirofosfórico y ácido fosfórico) se puede reducir por hidrólisis, pero incluso si la hidrólisis no se realiza, el condensado es preferible como monómero para la producción del polímero de fosfato según al presente invención.

5

<<Tercer polímero de fosfato>>

El tercer polímero de fosfato de la presente invención es un polímero de fosfato que tiene un Mw de 10.000 a 150.000 y una relación Mw/Mn de 1,0 a 2,6, obtenido por copolimerización de los monómeros 1, 2 y 3. Desde el punto de vista de mostrar el efecto de dispersión y el efecto reductor de la viscosidad, el Mw de este polímero de fosfato es 10.000 o más, preferiblemente 12.000 o más, aún más preferiblemente 13.000 o más, además más preferiblemente 14.000 o más, incluso más preferiblemente 15.000 o más; desde el punto de vista de la prevención de la gelificación y polimerización debido a entrecruzamiento y rendimiento tal como el efecto de dispersión y efecto reductor de la viscosidad, el Mw es 150.000 o menos, preferiblemente 130.000 o menos, aún más preferiblemente 120.000 o menos, además más preferiblemente 110.000 o menos, incluso más preferiblemente 100.000 o menos; y desde ambos puntos de vista, el Mw es preferiblemente de 12.000 a 130.000, más preferiblemente de 13.000 a 120.000, aún más preferiblemente de 14.000 a 110.000, además más preferiblemente de 15.000 a 100.000. El polímero de fosfato tiene un Mw en este intervalo y una relación Mw/Mn de 1,0 a 2,6. El valor Mw/Mn es el grado de dispersión, y quiere decir que según el valor Mw/Mn se aproxima a 1, la distribución de peso molecular se aproxima a la monodispersión, mientras que según el valor Mw/Mn se separa (aumenta) de 1, la distribución de peso molecular se amplía.

10

15

20

25

Una característica distintiva del polímero de fosfato de la invención que tiene el valor Mw/Mn descrito anteriormente es que el polímero mientras que tiene una estructura ramificada basada en una estructura diéster tiene una distribución muy estrecha de peso molecular. Este polímero de fosfato en la presente invención se puede producir preferiblemente según el proceso de la presente invención descrito posteriormente.

30

35

El valor Mw/Mn del polímero de fosfato de la invención como se describe anteriormente es 1,0 o más desde el punto de vista de asegurar la facilidad en la producción práctica, dispersabilidad, un efecto reductor de la viscosidad, y aplicabilidad a una amplia gama de material y temperatura; el valor Mw/Mn es preferiblemente 2,6 o menos, preferiblemente 2,4 o menos, más preferiblemente 2,2 o menos, aún más preferiblemente 2,0 o menos, además mas preferiblemente 1,8 o menos, desde el punto de vista de satisfacer tanto la dispersabilidad como el efecto reductor de la viscosidad; y el valor Mw/Mn es preferiblemente de 1,0 a 2,4, más preferiblemente de 1,0 a 2,2, aún más preferiblemente de 1,0 a 2,0, además más preferiblemente de 1,0 a 1,8, desde el punto de vista completo de los dos anteriores.

40

El Mw y Mn del tercer polímero de fosfato de la presente invención se miden por cromatografía de permeación en gel (GPC) en las siguientes condiciones. El valor Mw/Mn del polímero de fosfato en la invención se calculará en base a un pico del polímero

[Condiciones de GPC]

Columnas: G4000PWXL + G2500PWXL (Tosoh Corporation)

Eluyente: tampón fosfato 0,2 M/CH₃CN = 9/1

45

Velocidad de flujo: 1,0 ml/min

Temperatura de la columna: 40°C

Detección: RI

Tamaño de la muestra: 0,2 mg/ml

Estándar: polietilenglicol

50

55

Se considera que el polímero de fosfato que satisface el valor Mw/Mn descrito anteriormente tiene una estructura ramificada adecuada suprimiendo el entrecruzamiento con el monómero diéster 3, para formar una estructura en donde los grupos de adsorción se dan densamente en la molécula. Se estima que limitando el grado de dispersión Mw/Mn en el intervalo predeterminado, las moléculas del mismo tamaño se hacen casi monodispersas en el sistema, y por tanto la cantidad de materiales que se van a adsorber (por ejemplo, partículas de cemento) podría aumentar. Se estima que satisfaciendo los dos, el empaquetamiento denso de materiales que se van a adsorber, tal como partículas de cemento, se hace posible y es eficaz en satisfacer tanto la dispersabilidad como el efecto reductor de la viscosidad.

60

Para la dispersabilidad (para reducir la cantidad necesaria del polímero) y el efecto reductor de la viscosidad, es más preferible que en un patrón gráfico que muestra la distribución de peso molecular obtenida por GPC en las condiciones descritas anteriormente, un área de pesos moleculares de 100.000 o más no sea mayor del 5% del área total en el gráfico.

[Monómero 1]

5 En el monómero 1, R³ en la fórmula general (1) es preferiblemente un átomo de hidrógeno, AO es preferiblemente un grupo oxialquileo de C2 a C4 y más preferiblemente contiene un grupo etilenoxi (denominado de aquí en adelante grupo EO), en donde el grupo EO es preferiblemente el 70% molar o más, más preferiblemente el 80% molar o más, aún más preferiblemente el 90% molar o más, y en particular preferiblemente cada grupo AO es un grupo OE. X es preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C1 a C18, particularmente de C1 a C12, especialmente de C1 a C4, especialmente C1 o C2, en particular preferiblemente un grupo metilo. Los ejemplos específicos incluyen metacrilato de ω-metoxi polioxialquileo, acrilato de ω-metoxi polioxialquileo, etc., entre los que metacrilato de ω-metoxi polioxialquileo es preferible. En la fórmula (1), n es de 3 a 200, preferiblemente de 4 a 120, desde el punto de vista de la dispersabilidad del polímero en una composición hidráulica y el efecto de otorgar viscosidad. El monómero 1 puede ser un monómero en donde los AO en unidades repetitivas cuyo número es n de media pueden ser diferentes y añadirse al azar y/o en bloque. AO puede incluir un grupo propilenoxi, etc. además de un grupo EO.

[Monómero 2]

20 El monómero 2 incluye metacrilato fosfórico de mono (2-hidroxietilo), acrilato fosfórico de mono (2-hidroxietilo), fosfato ácido de mono(met)acrilato de polialquilenglicol, etc. Desde el punto de vista de la facilidad de producción y estabilidad de las calidades del producto metacrilato fosfórico de mono (2-hidroxietilo) es preferible.

[Monómero 3]

25 El monómero 3 incluye éster fosfórico de di-[ácido (2-hidroxietil) metacrílico], éster fosfórico de di-[ácido (2-hidroxietil) acrílico], etc. En particular, el éster fosfórico de di-[ácido (2-hidroxietil) metacrílico] es preferible desde el punto de vista de la facilidad de producción y estabilidad de las calidades del producto.

30 Tanto los monómeros 2 como 3 pueden estar en forma de sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio o sales de alquilamonio.

Cada uno de m1 en el monómero 2 y m2 y m3 en el monómero 3 es preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10, aún más preferiblemente de 1 a 5.

35 Se sugiere que debido a que los dobles enlaces derivados de los monómeros desaparecen según ¹H-RMN en las condiciones descritas posteriormente, el tercer polímero de fosfato de la presente invención tiene unidades constitucionales derivadas de los monómeros 1, 2 y 3, respectivamente.

[Condiciones de ¹H-RMN]

40 El polímero se disuelve en agua, después se seca a presión reducida, se disuelve a una concentración del 3 al 4% en peso en metanol pesado, y se mide por ¹H-RMN. El grado de dobles enlaces restantes se determina mediante un valor integrado de 5,5 a 6,2 ppm. La medida de ¹H-RMN se puede realizar usando RMN Mercury 400 fabricado por Varian, en condiciones donde el número de puntos de datos es 42052, el intervalo de medida es 6410,3 Hz, la amplitud del pulso es 4,5 μs, el tiempo de espera del pulso es 10S, y la temperatura de medida es 25,0°C.

50 Es decir, el tercer polímero de fosfato de la presente invención que tiene el valor Mw/Mn descrito anteriormente tiene, como sus unidades constitucionales, una unidad constitucional derivada del monómero 1, una unidad constitucional derivada del monómero 2 y una unidad constitucional derivada del monómero 3. Estas unidades constitucionales son unidades constitucionales derivadas de los monómeros 1, 2 y 3 incorporadas en el polímero mediante polimerización de adición de los respectivos monómeros después del corte de sus enlaces etilénicamente insaturados. La proporción de estos elementos constitucionales en el polímero depende de la relación de carga, y cuando los monómeros usados en la copolimerización son los monómeros 1 a 3 solo, la relación molar de cada unidad constitucional se considera que coincide casi con la relación molar del monómero cargado.

<<Proceso para producir el polímero de fosfato>>

60 La presente invención se refiere a un proceso para producir un polímero de fosfato, que comprende copolimerizar el monómero 1, el monómero 2 y el monómero 3 a pH 7 o menos. El polímero de fosfato de la presente invención se puede producir por este proceso. El uso de una mezcla de monómeros que contiene los monómeros 2 y 3 también es preferible.

65 Los inventores presentes encontraron que un polímero derivado de fosfatos específicos es útil para la reducción de la viscosidad de una composición hidráulica como uno de los fines de la presente invención. Sin embargo, se reveló que para el fin de industrialización de tal polímero, no hay suficiente divulgación en la técnica anterior.

El documento JP-A 11-79811 anteriormente, divulga que el ácido metalilsulfónico se copolimeriza volviéndose por tanto útil para la regulación del peso molecular, pero en un método de polimerizarlo después de la neutralización divulgado en los ejemplos en el mismo, una solución de reacción se hace heterogénea, y el polímero de rendimiento industrialmente estable apenas se produce. Por otra parte, el documento JP-A 2000-327386 anteriormente, usa, como fosfato, un monoéster que solo corresponde al monómero 2 en la presente invención, pero para obtener el monoéster solo, es necesario un proceso de separación y purificación haciendo de esta manera la producción industrial desventajosa en consideración de la aplicación a una composición hidráulica y eficacia de producción.

De aquí en adelante, se describe en más detalle el proceso para producir el polímero de fosfato obtenido usando los monómeros 1 a 3.

Como se ha descrito anteriormente, los monómeros de fosfato obtenidos industrialmente como una mezcla apenas son utilizables en una composición hidráulica, mientras que en el proceso de la presente invención, una solución de monómeros que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 se usa en una reacción en un intervalo de pH específico, por lo cual el monómero 1 se copolimeriza con los monómeros 2 y 3 como monómeros de fosfato suprimiendo de esta manera la generación de entrecruzamiento (polimerización, gelificación) incluso aunque el materia de partida contiene el diéster, y el polímero de fosfato resultante puede mantener excelente rendimiento como dispersante para una composición hidráulica, y por tanto el proceso es extremadamente útil en el campo de una composición hidráulica.

El polímero de fosfato obtenido según la presente invención es un polímero obtenido por copolimerización de un monómero 1 que contiene un grupo oxialquileo representado por la fórmula general (1) con los monómeros que contienen un grupo ácido fosfórico 2 y 3 representados por las fórmulas generales (2) y (3).

Los ejemplos preferibles de los monómeros 1 a 3 son como se han descrito anteriormente, y los productos comerciales y los productos de reacción descritos anteriormente también se pueden usar.

En la copolimerización de los monómeros, la relación molar del monómero 1 respecto a los monómeros 2 y 3, es decir, monómero 1/(monómero 2 + monómero 3) es preferiblemente de 5/95 a 95/5, más preferiblemente de 10/90 a 90/10. La relación molar entre los monómeros 1, 2 y 3, es decir, monómero 1/monómero 2/monómero 3 es preferiblemente de 5 a 95/3 a 90/1 a 80, más preferiblemente de 5 a 96/3 a 80/1 a 60, siempre que el total sea 100. La relación molar y el % molar de los monómeros 2 y 3 se calculará en base al compuesto en forma ácida (esto aplica de aquí en adelante).

En la presente invención, la relación del monómero 3 respecto a los monómeros totales usados en la reacción puede ser del 1 al 60% molar, particularmente del 1 a 30% molar.

La relación molar del monómero 2 respecto al monómero 3 (monómero 2/monómero 3) puede ser de 99/1 a 4/96, particularmente de 99/1 a 5/95.

Puesto que generalmente se espera que el material monomérico que contiene el monómero 3 en tal intervalo esté significativamente gelificado, tal material monomérico generalmente no se usa como material de partida para producir un polímero como un dispersante para una composición hidráulica. En la presente invención, sin embargo, el pH de la solución de monómeros que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 se usa a pH 7 o menos en la reacción, por lo cual la gelificación se inhibe y se puede producir un polímero de fosfato preferible como un dispersante para una composición hidráulica a un nivel industrialmente práctico.

De aquí en adelante, se describen en detalle condiciones de producción preferibles adicionales desde el punto de vista de inhibición de la gelificación, regulación de peso molecular adecuado y diseño de rendimiento de un dispersante para una composición hidráulica. Desde este punto de vista, se usa un agente de transferencia de cadena en la copolimerización en una cantidad de preferiblemente el 4% molar o más, más preferiblemente el 6% molar o más, aún más preferiblemente el 8% molar o más, basado en el número de moles de los monómeros 1 a 3 en total. El límite superior de la cantidad del agente de transferencia de cadena usado es preferiblemente el 100% molar o menos, más preferiblemente el 60% molar o menos, aún más preferiblemente el 30% molar o menos, incluso más preferiblemente el 15% molar o menos, basado en el número de moles de los monómeros 1 a 3 en total.

Específicamente, es preferible en el caso (1) donde n en el monómero 1 es de 3 a 30 que:

(1-1) cuando la relación molar de los monómeros 2 y 3 respecto a los monómeros 1 a 3 es el 50% molar o más, el agente de transferencia de cadena se use en una cantidad del 6 al 100% molar, particularmente del 8 al 60% molar, basado en los monómeros 1 a 3, y

(1-2) cuando la relación molar de los monómeros 2 y 3 respecto a los monómeros 1 a 3 es menos del 50% molar, el agente de transferencia de cadena se usa en una cantidad del 4 al 60% molar, particularmente del 5 al 30% molar, basado en los monómeros 1 a 3.

En el caso (2) donde n en el monómero 1 es mayor de 30, es preferible que el agente de transferencia de cadena se use en una cantidad del 6 al 50% molar, particularmente del 8 al 40% molar, basado en los monómeros 1 a 3.

5 El proceso de la presente invención se realiza preferiblemente de modo que grado de conversión de los monómeros 2 y 3 alcanza el 60% o más, preferiblemente el 70% o más, más preferiblemente el 80% o más, aún más preferiblemente el 90% o más, además más preferiblemente el 95% o más, y la cantidad del agente de transferencia de cadena usado se puede seleccionar desde este punto de vista. El grado de conversión de los monómeros 2 y 3 se calcula según la siguiente ecuación:

10 $\text{Grado de conversión (\%)} = [1 - Q/P] \times 100$

Q: la relación de los monómeros 2 y 3 respecto a X derivado del monómero 1 en el sistema de reacción después de que la reacción termina; y

15 P: la relación de los monómeros 2 y 3 respecto a X derivado del monómero 1 en el sistema de reacción cuando la reacción se inicia.

20 La relación (% molar) de los monómeros 2 y 3 en los compuestos que contienen fósforo en el sistema de reacción cuando la reacción se inicia o después de que la reacción termine se puede determinar en base a resultados de medidas de $^1\text{H-RMN}$ mencionada anteriormente.

25 En la producción del polímero de fosfato según la presente invención, se pueden usar monómeros copolimerizables además de los monómeros 1 a 3. Los otros monómeros copolimerizables pueden incluir ácido alilsulfónico y ácido metalilsulfónico o sus sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio y sales de amina. Los monómeros también pueden incluir monómeros acrílicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico, o el monómero puede ser al menos un tipo de sal de metal alcalino, sal de metal alcalinotérreo, sal de amonio, sal de amina, éster metílico o éster etílico de los mismos o un compuesto anhídrido tal como anhídrido maleico. El monómero puede incluir además (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, ácido 2-(met)acrilamida-2-
30 metasulfónico, ácido 2-(met)acrilamida-2-etanosulfónico, ácido 2-(met)acrilamida-2-propanosulfónico, estireno, ácido estirenosulfónico etc. La cantidad total de los monómeros 1 a 3 en el total de los monómeros es preferiblemente del 30 al 100% molar, más preferiblemente del 50 al 100% molar, aún más preferiblemente del 75 al 100% molar, y desde el punto de vista de alcanzar el rendimiento del primer, segundo y tercer polímeros de fosfato de la invención como un dispersante, la cantidad de monómeros 1 a 3 puede ser más del 95 al 100% molar, particularmente del 97
35 al 100% molar, especialmente el 100% molar.

40 En el proceso de la presente invención, la temperatura de reacción de los monómeros 1 a 3 es preferiblemente de 40 a 100°C, más preferiblemente de 60 a 90°C, y la presión de reacción en términos de presión manométrica es preferiblemente de 101,3 a 111,5 kPa (de 1 a 1,1 atm), más preferiblemente de 101,3 a 106,4 kPa (de 1 a 1,05 atm).

45 En el proceso de la presente invención, una solución de monómeros que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 preparada en un solvente adecuado se copolimeriza con otro monómero a pH 7 o menos, en presencia de una cantidad adecuada de un agente de transferencia de cadena. También se pueden usar otro monómero copolimerizable, un iniciador de polimerización etc.

50 En la presente invención, los monómeros 1, 2 y 3 se hacen reaccionar a pH 7 o menos. En la presente invención, el pH a 20°C de la solución de reacción recogida durante la reacción (desde el principio hasta el final de la reacción) será el pH durante la reacción. Habitualmente, la reacción se puede iniciar en condiciones (relación de monómeros, solvente, otros componentes, etc.) donde el pH se hace claramente 7 o menos durante la reacción.

55 Cuando el sistema de reacción es un sistema no acuoso, la solución de reacción se puede medir después de añadir agua al sistema de reacción en una cantidad que permita la medida del pH.

Se considera que cuando los monómeros 1 a 3 en la presente invención se hacen reaccionar en las condiciones ejemplificadas en los siguientes (1) y (2), el pH durante la reacción se hace habitualmente 7 o menos en consideración a otras condiciones. El pH puede ser transitoriamente mayor de 7 en una fase temprana de la reacción a menos que la reacción esté adversamente afectada para formar un gel.

60 (1) Una solución de monómeros que contiene todos los monómeros 1 a 3 a pH 7 o menos se usa en la reacción de copolimerización de los monómeros 1 a 3.

(2) La reacción de copolimerización de los monómeros 1 a 3 se inicia a pH 7 o menos. Es decir, el pH del sistema de reacción que contiene los monómeros 1 a 3 se reduce a 7 o menos antes de que se inicie la reacción.

65 La reacción se realiza específicamente como sigue:

- (i) Una solución de monómeros que contiene los monómeros 1 a 3 se ajusta a pH 7 o menos antes de que se inicie la reacción de copolimerización.
- (ii) Una solución de monómeros que contiene los monómeros 1 a 3 (el pH es arbitrario, pero es preferiblemente 7 o menos) se deja caer en el sistema de reacción.
- 5 (iii) Una solución de monómeros que contiene el monómero 1 (el pH es arbitrario, pero es preferiblemente 7 o menos), una solución de monómeros que contiene el monómero 2 (el pH es arbitrario, pero es preferiblemente 7 o menos) y una solución de monómeros que contiene el monómero 3 (el pH es arbitrario, pero es preferiblemente 7 o menos) se dejan caer por separado en el sistema de reacción.
- 10 (iv) La reacción se lleva a cabo en una combinación adecuada de los anteriores (i) a (iii). Por ejemplo, se carga una parte de la solución de monómeros que contiene los monómeros 1 a 3 (el pH es arbitrario, pero es preferiblemente 7 o menos) en el sistema de reacción, y el resto de la solución de monómeros se deja caer en el sistema de reacción.

15 En los anteriormente mencionados (iii) y (iv), las condiciones para dejar caer la solución de monómeros se deben regular de modo que la relación molar de los monómeros no se desvíe de la relación predeterminada. En los anteriormente mencionados (ii) a (iv), se deben considerar otras condiciones de reacción de modo que el pH del sistema de reacción que contiene los monómeros dejados caer 1 a 3 se vuelva 7 o menos, preferiblemente 4 o menos.

20 El pH del sistema de reacción se puede regular si es necesario usando un ácido inorgánico (ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, etc.) o NaOH, KOH, trietanolamina, etc.

25 Entre las soluciones de monómeros usadas en la reacción, la solución de monómeros que contiene al menos uno de los monómeros 2 y 3 se regula preferiblemente en el intervalo de pH 7 o menos como se ha descrito anteriormente para reducir el pH del sistema de reacción a 7 o menos durante la reacción. La solución de monómeros a pH 7 o menos contiene al menos uno de los monómeros 2 y 3 y puede ser una solución que contenga además el monómero 1 o un agente de transferencia de cadena u otro monómero. La solución de monómeros que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 preferiblemente es un sistema que contiene agua (es decir, un solvente que contiene agua) para medir su pH, y en el caso de un sistema no acuoso, se puede añadir una cantidad necesaria de agua para la medida del pH. Desde el punto de vista de la uniformidad de la solución de monómeros, la prevención de la gelificación y la prevención del deterioro del rendimiento, el pH es 7 o menos, preferiblemente de 0,1 a 6, más preferiblemente de 0,2 a 4,5. El monómero 1 también se usa preferiblemente como una solución de monómeros a pH 7 o menos. Este pH es el determinado a 20°C.

35 Desde el punto de vista de la estabilidad en la regulación del peso molecular del polímero y la facilidad en la regulación del pH durante la reacción, el pH del sistema de reacción (sistema de polimerización) cargado finalmente con los monómeros antes de la reacción es preferiblemente 6 o menos a 20°C, más preferiblemente 5 o menos, aún más preferiblemente 4 o menos, además más preferiblemente 2 o menos. Preferiblemente, el pH de la solución de monómeros que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 (el pH del sistema de reacción cuando la reacción se inicia), el pH del sistema de reacción durante la reacción, y el pH del sistema de reacción cuando la reacción termina, son 7 o menos.

45 Cuando se usan estos monómeros 1 a 3 en un estado sin agua (es decir, se añaden directamente como componentes líquidos), el pH del sistema de polimerización inevitablemente se reduce a 7 o menos, y por tanto tal método también es preferible. El pH del sistema de polimerización final antes de la neutralización es preferiblemente 6 o menos, más preferiblemente 5 o menos, aún más preferiblemente 4 o menos, además más preferiblemente 2 o menos.

50 [Agente de transferencia de cadena]

55 El agente de transferencia de cadena es una sustancia añadida con el fin de transferir la cadena de los monómeros, que tiene una función de producir la reacción de transferencia de cadena en la polimerización por radicales (reacción en la que un radical del polímero en crecimiento reacciona con otra molécula para transferir un sitio activo de radical).

El agente de transferencia de cadena incluye un agente de transferencia de cadena basado en tiol, un agente de transferencia de cadena basado en hidrocarburo halogenado, etc., entre los que el agente de cadena basado en tiol es preferible.

60 El agente de transferencia de cadena basado en tiol es preferiblemente el que tiene un grupo -SH, en particular preferiblemente el representado por la fórmula general HS-R-Eg en donde R representa un grupo derivado de un hidrocarburo de C1 a C4, E representa -OH, -COOM, -COOR' o un grupo -SO₃M, M representa un átomo de hidrógeno, un metal monovalente, un metal divalente, un grupo amonio o un grupo amino orgánico, R' representa un grupo alquilo de C1 a C10, y g es un número entero de 1 a 2, y los ejemplos incluyen mercaptoetanol, tioglicerol, ácido tioglicólico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tiomálico, tioglicolato de octilo, 3-mercaptopropionato de octilo, etc., y desde el punto de vista del efecto de transferencia de cadena sobre los

monómeros 1 a 3 en la reacción de copolimerización, el ácido mercaptopropiónico y mercaptoetanol son preferibles, y el ácido mercaptopropiónico es más preferible. Se puede usar uno o más de estos agentes de transferencia de cadena.

5 El agente de transferencia de cadena basado en hidrocarburo halogenado incluye tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, etc.

10 Otros agentes de transferencia de cadena pueden incluir dímero de α -metilestireno, terpinoleno, α -terpineno, γ -terpineno, dipenteno, 2-aminopropan-1-ol, etc. Se puede usar uno o más tipos de estos agentes de transferencia de cadena.

[Iniciador de polimerización]

15 En el proceso de la presente invención, preferiblemente se usa un iniciador de polimerización, y el iniciador de polimerización se usa en particular preferiblemente en una cantidad del 5% molar o más, particularmente del 7 al 50% molar, especialmente del 10 al 30% molar, basado en el número de moles de los monómeros 1 a 3 en total.

20 Como iniciador de polimerización en un sistema acuoso, se hace uso de una sal de amonio o sal de metal alcalino de ácido persulfúrico, peróxido de hidrógeno o un compuesto azo soluble en agua tal como diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) o 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) deshidratada. Además, también se puede usar un acelerador tal como hidrogenosulfito de sodio o un compuesto amina en combinación con el iniciador de polimerización.

[Solvente]

25 El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo en polimerización en solución, y el solvente usado en este proceso incluye agua, o un solvente hídrico que contiene agua y alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, acetona o metil-etil-cetona. En consideración al manejo y las facilidades de reacción, el solvente es preferiblemente agua. Particularmente cuando se usa un solvente acuoso, es preferible desde el punto de vista de la
30 uniformidad (manejo) de la mezcla de monómeros, el grado de reacción de los monómeros, y la prevención de entrecruzamiento debido a la hidrólisis de un compuesto de tipo ácido pirofosfórico que la solución de monómeros que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 se use en la reacción de copolimerización a pH 7 o menos, particularmente a pH de 0,1 a 6, especialmente pH de 0,2 a 4.

35 Ahora, se ilustra un ejemplo del proceso de la presente invención. Un recipiente de reacción se carga con una cantidad predeterminada de agua, se enjuaga con un gas inerte tal como nitrógeno, y se calienta. Una mezcla de los monómeros 1, 2 y 3 y un agente de transferencia de cadena disueltos en agua, y una solución de un iniciador de polimerización en agua, se preparan y añaden gota a gota a lo largo de 0,5 a 5 horas al recipiente de reacción. Para esta adición, los monómeros respectivos, el agente de transferencia de cadena y el iniciador de polimerización se
40 pueden añadir por separado, o de forma alternativa, una solución mezcla de los monómeros se carga previamente en el recipiente de reacción, y solo el iniciador de polimerización se puede añadir gota a gota a la mezcla. Es decir, el agente de transferencia de cadena, el iniciador de polimerización y otros aditivos se pueden añadir como una solución aditiva diferente de la solución de monómeros, o se pueden incorporar en la solución de monómeros antes de la adición, pero desde el punto de vista de la estabilidad de la polimerización, es preferible que la solución aditiva se añada por separado de la solución de monómeros al sistema de reacción. En cualquier caso, el pH de la solución que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 es preferiblemente 7 o menos. La reacción de copolimerización se
45 lleva a cabo mientras que el pH se mantiene a 7 o menos mediante un ácido o similar, y preferiblemente se realiza envejecimiento durante un tiempo predeterminado. El iniciador de polimerización se puede dejar caer todo de una vez simultáneamente con los monómeros o añadirse en porciones divididas, y preferiblemente la polimerización se añade en porciones divididas para reducir los monómeros sin reaccionar. Por ejemplo, Es preferible que el iniciador de polimerización se añada en una cantidad de 1/2 a 2/3 relativa a la cantidad total de iniciador de polimerización finalmente usado, simultáneamente con los monómeros, y después de que se añadan los monómeros y después de envejecer durante 1 a 2 horas, se añade el resto del iniciador de polimerización. Si es necesario, la mezcla después del envejecimiento se neutraliza con un álcali, tal como hidróxido de sodio o similar, para dar el polímero de fosfato de la presente invención. El proceso de la presente invención es preferible como un proceso para producir un dispersante para una composición hidráulica que contiene el polímero de fosfato de la presente invención.

60 La cantidad total de los monómeros 1, 2 y 3 y otros monómeros copolimerizables en el sistema de reacción es preferiblemente del 5 al 80% en peso, más preferiblemente del 10 al 65% en peso, aún más preferiblemente del 20 al 50% en peso.

<<Dispersante para una composición hidráulica>>

65 Como dispersante para una composición hidráulica, el polímero de fosfato de la presente invención se puede usar en todo polvo hidráulico inorgánico (incluyendo varios tipos de cemento) que muestren propiedades de curado por reacción de hidratación. El dispersante para una composición hidráulica que contiene el polímero de la presente

invención puede estar en forma de polvo o líquido. El líquido es preferiblemente uno (solución acuosa o similar) que contiene agua como solvente o como un medio de dispersión desde el punto de vista de operatividad y reducción en su carga en el medio ambiente. El contenido del polímero de la presente invención es preferiblemente del 10 al 100% en peso, más preferiblemente del 15 al 100% en peso, además más preferiblemente del 20 al 100% en peso en los sólidos del dispersante de la presente invención. El contenido en sólidos del líquido es preferiblemente del 5 al 40% en peso, más preferiblemente del 10 al 40% en peso, aún más preferiblemente del 20 al 35% en peso desde el punto de vista de facilidad en la producción y operatividad. El dispersante de la presente invención se usa preferiblemente de 0,02 a 1 parte en peso, más preferiblemente de 0,04 a 0,4 partes en peso en términos de contenido en sólidos del polímero, basado en 100 partes en peso de polvo hidráulico.

El cemento incluye cemento Portland normal, cemento Portland de endurecimiento rápido, cemento Portland de endurecimiento ultrarrápido y ecocemento, por ejemplo, JIS R5214 etc. La composición hidráulica de la presente invención puede contener escoria de alto horno, cenizas volantes, humo de sílice, etc., como polvo hidráulico diferente del cemento, o puede contener polvo de piedra caliza fino no hidráulico, etc. También se puede usar cemento de humo de sílice o cemento de escoria de alto horno mezclado con cemento.

El dispersante para una composición hidráulica según la presente invención puede contener otros aditivos (materiales). Se puede mencionar agentes AE tales como jabón de resina, ácidos alifáticos saturados o insaturados, hidroxistearato de sodio, sulfato de laurilo, ácido alquilbencenosulfónico (sal), sulfonato de alcano, polioxialquilenalquil (fenil) éter, sulfato de polioxialquilenalquil (fenil) éter (sal), fosfato de polioxialquilenalquil (fenil) éter (sal), material proteináceo, ácido alquenilsuccínico, y sulfonato de α -olefina; retardantes basados en ácidos oxicarboxílicos tales como ácido glucónico, ácido glucoheptónico, ácido arabónico, ácido málico o ácido cítrico y retardantes basados en azúcares o alcoholes de azúcar tales como dextrina, monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos; espumadores; espesantes; arena silícea; agentes reductores de agua AE; agentes de endurecimiento rápido o aceleradores, por ejemplo, sales de calcio solubles tal como cloruro de calcio, nitrito de calcio, nitrato de calcio, bromuro de calcio y yoduro de calcio, cloruros tal como cloruro de hierro y cloruro de magnesio, sulfato, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, carbonato, tiosulfato, ácido fórmico (sal), y alcanolamina; agentes espumantes; agentes de impermeabilización tales como ácido resínico (sal), éster graso, grasa y aceite, silicona, parafina, asfalto y cera; escoria de alto horno; agentes desespumantes basados en dimetilpolisiloxano, éster graso de polialquilenoglicol, aceite mineral, grasa y aceite, oxialquileno, alcohol y amida; agentes de prevención de espuma; cenizas volantes; agentes reductores de agua de alto rendimiento basados en condensado melamina ácido sulfónico/formalina, ácido aminosulfónico y ácidos policarboxílicos incluyendo ácido polimaleico; humo de sílice; preventivos de oxidación tal como nitrato de zinc, fosfato y óxido de zinc; polímeros solubles en agua basados en celulosa tal como metilcelulosa e hidroxietilcelulosa, productos naturales tal como β -1,3-glucano y goma xantana, y productos sintéticos, tal como amida poliacrílica, polietilenglicol o un aducto de alcohol oleico y óxido de etileno o un producto de reacción del mismo con diepóxido de vinilciclohexano; y emulsión polimérica de (met)acrilato de metilo, etc.

El dispersante para una composición hidráulica según la presente invención también es útil no solo en el campo del hormigón reciente y productos de hormigón vibrado sino también en cualquier campo de varios tipos de hormigón tal como hormigón autonivelante, hormigón resistente, hormigón panelado, lechada de yeso, hormigón ligero o pesado, hormigón AE, hormigón de reparación, hormigón preempacado, hormigón tremie, hormigón de molido mejorado, hormigón de lechada y hormigón en frío.

<<Composición hidráulica>>

En la composición hidráulica como el objeto del dispersante de la presente invención, la relación agua/polvo hidráulico [porcentaje en peso (% p) de agua respecto al polvo hidráulico en la composición hidráulica, denominado de aquí en adelante W/P] puede ser del 65% o menos, particularmente del 10 al 60%, más particularmente del 12 al 57%, especialmente del 15 al 55%, más especialmente del 20 al 55%.

La composición hidráulica de la presente invención es una pasta que contiene agua y polvo hidráulico (cemento), mortero, hormigón o similares, y puede contener agregado. El agregado incluye agregado pequeño y agregado en grano, y el agregado pequeño es preferible arena de montaña, arena de tierra, arena de río o arena triturada y el agregado en grano es preferiblemente grava de montaña, grava de tierra, grava de río o piedra triturada. Dependiendo de las aplicaciones, también se puede usar agregado de peso ligero. Los términos de agregado están en conformidad con "Koncrete Soran" (Bibliografía Completa sobre Hormigón) (publicado el 10 de junio, 1998 por Gijutsushoin).

Según la presente invención descrita anteriormente, se proporciona un proceso para producir un dispersante para una composición hidráulica, que comprende copolimerizar el monómero 1 representado por la fórmula general (1), el monómero 2 representado por la fórmula general (2) y el monómero 3 representado por la fórmula general (3) a pH 7 o menos.

Según la presente invención descrita anteriormente, se proporciona un proceso para producir un dispersante para una composición hidráulica, que comprende copolimerizar el monómero 1 con una mezcla de monómeros que comprende los monómeros 2 y 3 a pH 7 o menos.

5 Según la presente invención descrita anteriormente, se proporciona un proceso para producir una composición que comprende un polímero de fosfato (composición de polímero de fosfato), que comprende copolimerizar el monómero 1 con una mezcla que contiene los monómeros 2 y 3 a pH 7 o menos.

10 Según la presente invención descrita anteriormente, se proporciona un dispersante para una composición hidráulica que comprende un producto de reacción obtenido por copolimerización del monómero 1 con una mezcla de monómeros que contiene los monómeros 2 y 3 a pH 7 o menos.

Descripción detallada de las figuras

15 La figura 1 es una vista esquemática de una máquina para ensayar el torque y un contador usada en la medida de la viscosidad en los ejemplos y ejemplos comparativos.

La figura 2 es una relación torque/viscosidad usando polietilenglicol (Mw 20.000) usada en el cálculo de la viscosidad en los ejemplos y ejemplos comparativos.

20 Ejemplos

La presente invención se describe en más detalle mediante referencia a los ejemplos. Los ejemplos ilustran la presente invención y no se pretende que limiten la presente invención.

25 <Ejemplos 1-1 a 1-3 y ejemplos comparativos 1-1 a 1-3>

Un recipiente de reacción de vidrio (un matraz de cuatro cuellos) equipado con un agitador se cargó con 246 g de agua, después se purgó con agitación con nitrógeno y se calentó a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. 55 g de monometacrilato de ω -metoxipolietilenglicol (número de unidades de óxido de etileno añadidas: 23; NK Ester M230G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 27,9 g de mezcla (fosfato de metacrilato de etilenglicol fabricado por Aldrich) de metacrilato fosfórico de mono (2-hidroxietilo) (también denominado de aquí en adelante como metacrilato de hidroxietilo monofosfato) y éster fosfórico de di-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] (también denominado de aquí en adelante metacrilato de hidroxietilo difosfato) y 2,0 g (o 1,0 g) de ácido 3-mercaptopropiónico se mezclaron con y se disolvieron en 55 g de agua, seguido por la adición de una cantidad predeterminada de solución acuosa de hidróxido de sodio al 20% para ajustar el pH (tabla 1) para dar una solución de monómeros. Esta solución de monómeros y una solución de 3,36 g de persulfato de amonio en 45 g de agua se añadieron gota a gota a lo largo de 1,5 minutos respectivamente. Después de envejecer durante 1 hora, una solución de 1,68 g de persulfato de amonio en 15 g de agua se añadió gota a gota a lo largo de 30 minutos y después se envejeció durante 1,5 horas a la misma temperatura (80°C). Después de que se terminara el envejecimiento, la mezcla de reacción se neutralizó con solución de hidróxido de sodio al 20% para dar un copolímero.

<Ejemplos comparativos 1-4 a 1-5>

45 Un recipiente de reacción de vidrio (un matraz de cuatro cuellos) equipado con un agitador se cargó con 205 g de agua, 118 g de monometacrilato de ω -metoxipolietilenglicol (número de unidades de óxido de etileno añadidas: 23; NK Ester M230G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 34,5 g de mezcla (fosfato de metacrilato de etilenglicol fabricado por Aldrich) de metacrilato fosfórico de mono (2-hidroxietilo) y éster fosfórico de di-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] y 1,5 g (o 5,6 g) de ácido 3-mercaptopropiónico, y además se añadió solución acuosa de hidróxido de sodio al 30% para ajustar el pH a 9,4 (o 8,4). A continuación, la mezcla se enjuagó con agitación con nitrógeno y se calentó a 60°C en una atmósfera de nitrógeno. Después de ello, una solución de 1,8 g de persulfato de amonio en 9,0 agua se añadió gota a gota con agitación. Durante esta adición gota a gota, el producto de reacción gelificó.

55 Los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores se resumieron en la tabla 1. En la tabla 1, Mw es el peso molecular medio en peso, EO es óxido de etileno cuyo número es el número medio de unidades de EO añadidas, y el grado de conversión de los monómeros de fosfato es el grado de conversión de los monómeros 2 y 3 (esto aplica de aquí en adelante). Se usaron un agente de transferencia de cadena y un iniciador de polimerización cargados que son materiales de partida cargados en la relación molar en la tabla respecto a 100 moles de los componentes monoméricos totales tal como los monómeros 1 a 3 etc. (esto de aplica de aquí en adelante).

60

Tabla 1

	Materiales de partida cargados	Relación molar	pH de la solución de monómeros (20°C)	Mw	Grado de conversión de los monómeros de fosfato
Ejemplo 1-1	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (EO=23)	33,6	0,9	51000	99,7%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	44,7			
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	21,7			
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	6,25			
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15			
Ejemplo 1-2	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (EO=23)	33,6	3,4	23000	99,5%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	44,7			
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	21,7			
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	12,5			
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15			
Ejemplo 1-3	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (EO=23)	33,6	6,0	34000	99,7%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	44,7			
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	21,7			
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	12,5			
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15			
Ejemplo comparativo 1-1	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (EO=23)	33,6	7,5	151000	99,9%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	44,7			
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	21,7			
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	12,5			
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15			
Ejemplo comparativo 1-2	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (EO=23)	33,6	8,1	gelificado	-
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	44,7			
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	21,7			
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	6,25			
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15			
Ejemplo comparativo 1-3	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (EO=23)	33,6	9,1	gelificado	-
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	44,7			
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	21,7			
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	12,5			
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15			
Ejemplo comparativo 1-4	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (EO=23)	46,5	9,4	gelificado	-
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	36,0			
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	17,5			
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	6,25			
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	3,5			
Ejemplo comparativo 1-5	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (EO=23)	46,5	8,4	gelificado	-
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	36,0			
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	17,5			
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	23,2			
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	3,5			

5 <Ejemplo de prueba 1>

Los copolímeros en la tabla 1 obtenidos en los ejemplos 1-1 a 1-3 y los ejemplos comparativos 1-1 a 1-5 se usaron para examinar mortero con la formulación en la tabla 2. Los resultados se muestran en la tabla 3. La dispersabilidad y la viscosidad se evaluaron por los siguientes métodos.

(1) Formulación de mortero

Tabla 2

5

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

Los materiales usados en la tabla 2 son como sigue.

C: Cemento normal (mezcla 1:1 de cemento Portland normal fabricado por Taiheyo Cement Co., Ltd. y cemento Portland normal fabricado por Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.)

W: Agua desionizada

S: Arena de montaña de Kimitsu en la Prefectura de Chiba, JP (arena que pasa a través de un cedazo que tiene aperturas de 3,5 mm)

W/C: relación agua (W)/ cemento (C) (% en peso) (Esto aplica de aquí en adelante).

15

(2) Preparación del mortero

20

Se introdujo S en una cantidad de aproximadamente 1/2 en la formulación mostrada en la tabla 2 en un recipiente (vaso de acero inoxidable de 1 litro: diámetro interno de 120 mm), después se introdujo C en él, y el resto de S se introdujo en él. La mezcla resultante se agitó a 200 rpm durante 25 segundos con una máquina de agitación Z-2310 (Tokyo Rika Kikai Co., Ltd., hojas de agitación, 50 mm de altura; diámetro interno 5 mm × 6 hojas/longitud, 110 mm) fabricada por EYELA, y después la mezcla previamente mezclada del dispersante y agua se introdujo sobre ello a lo largo de 5 segundos, y durante 30 segundos después de la introducción, el material en la superficie de la pared o entre las hojas de agitación se raspó, y después de la introducción del agua, la mezcla se amasó durante 3 minutos para preparar mortero. Si es necesario, se añadió un agente desespumante de modo que se reguló que la cantidad de aire atrapado fuese del 2% o menos.

25

(3) Evaluación

30

(3-1) Dispersabilidad

Usando un cono que tiene diámetro de apertura superior de 70 mm, un diámetro de apertura inferior de 100 mm y una altura de 60 mm, se evaluó la dispersabilidad en términos de la cantidad (% en peso del componente eficaz relativo al cemento, que se muestra en % en la tabla) del copolímero requerido para que el valor de flujo del mortero se hiciera 200 mm. 200 mm de este valor de flujo de mortero es un valor medio entre el valor de flujo de mortero máximo y el valor de flujo de mortero medido en una dirección perpendicular en una longitud de 1/2 respecto a un segmento que da el valor máximo. Una cantidad menor de copolímero añadido es indicativa de una mayor dispersabilidad.

35

40

(3-2) Viscosidad

Con un contador conectado a una máquina de prueba de torque mostrada en la figura 1, se midió el torque del mortero. Según una relación torque/viscosidad en la figura 2 preparada previamente usando polietilenglicol (Mw 20.000), la viscosidad se calculó a partir del torque del mortero. Cuando la relación torque/viscosidad se prepara usando polietilenglicol, la diferencia de potencial de salida del torque (mV) se registra con un contador en la salida de un monitor de 60 W y una señal de salida DC de 0 a 5 V.

45

Tabla 3

		Copolímero	Dispersabilidad (%)	Viscosidad (mPa·s)
Ejemplo de prueba	1-1	Ejemplo 1-1	0,16	3417
	1-2	Ejemplo 1-2	0,12	3503
	1-3	Ejemplo 1-3	1,13	3383
Ejemplo de prueba comparativo	1-1	Ejemplo comparativo 1-1	0,26	3469
	1-2	Ejemplo comparativo 1-2	no evaluado debido a gelificación	
	1-3	Ejemplo comparativo 1-3	no evaluado debido a gelificación	
	1-4	Ejemplo comparativo 1-4	no evaluado debido a gelificación	
	1-5	Ejemplo comparativo 1-5	no evaluado debido a gelificación	

50

Como se puede ver de los resultados en la tabla 3, los polímeros de fosfato producidos por copolimerización de una solución de monómeros que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 a pH 7 o menos en los ejemplos 1-1 a 1-3 muestran mayor dispersabilidad. Por otra parte, cuando la solución que contiene los monómeros 2 y 3 se

copolimeriza a pH 7 o más, la mezcla de reacción gelifica, o incluso si el copolímero se obtiene, es malo en dispersabilidad. Los copolímeros en los ejemplos dan viscosidad de mortero igual a o mayor que la de los ejemplos comparativos y sirve como un dispersante bien equilibrado.

5 <Ejemplos 2-1 a 2-12>

Un recipiente de reacción de vidrio (un matraz de cuatro cuellos) equipado con un agitador se cargó con 260 g de agua, después se purgó con agitación con nitrógeno y se calentó a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. 75 g de monometacrilato de ω -metoxipoli-etilenglicol (número de unidades de óxido de etileno añadidas: 23; NK Ester M230G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 18,9 g de mezcla (Phosmer M fabricado por Uni-Chemical Co., Ltd.) de metacrilato fosfórico de mono (2-hidroxietilo) y éster fosfórico de di-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] y 0,88 g de ácido 3-mercaptopropiónico se mezclaron con y se disolvieron en 75 g de agua. La solución resultante (cuyo pH se muestra en la tabla 4) y una solución de 3,00 g de persulfato de amonio en 45 g de agua se añadieron gota a gota a lo largo de 1,5 horas respectivamente. El pH durante la reacción se muestra en las tablas 4 y 5, y este pH se determinó recogiendo la solución de reacción después de terminar la adición gota a gota, enfriando la solución a temperatura normal (20°C) y midiendo el pH de la solución. Después de envejecer durante 1 hora, una solución de 1,50 g de persulfato de amonio en 15 g de agua se añadió gota a gota a lo largo de 30 minutos y después se envejeció durante 1,5 horas a la misma temperatura (80°C). Después de que se terminara el envejecimiento, la mezcla de reacción se neutralizó con 25 g solución de hidróxido de sodio al 20% para dar un copolímero que tiene un Mw de 37000. Los copolímeros en los ejemplos 2-2 y 2-12 se sintetizaron por el mismo método que se ha descrito anteriormente.

<Ejemplo comparativo 2-1>

25 Un recipiente de reacción de vidrio (un matraz de cuatro cuellos) equipado con un agitador se cargó con 247 g de agua, se enjuagó con agitación con nitrógeno y se calentó a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. 55 g de monometacrilato de ω -metoxipoli-etilenglicol (número de unidades de óxido de etileno añadidas: 23; NK Ester M230G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 29,8 g de mezcla (Light Ester P1M fabricado por Kyoeshia Chemical Co., Ltd.) de metacrilato fosfórico de mono (2-hidroxietilo) y éster fosfórico de di-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] y 1,06 g de ácido 3-mercaptopropiónico se mezclaron con y se disolvieron en 55 g de agua se guiado por la adición de 57,5 g de solución acuosa de hidróxido de sodio al 20% para ajustar el pH a 8,0. La solución de monómeros resultante y una solución de 5,43 g de persulfato de amonio en 45 g de agua se añadieron gota a gota a lo largo de 1,5 horas respectivamente. Puesto que la solución de monómeros era heterogénea, la solución de monómeros se agitó durante la adición gota a gota de las dos soluciones. Después de terminar la adición gota a gota, el producto de reacción gelificó.

<Ejemplo comparativo 2-2>

40 Un recipiente de reacción de vidrio (un matraz de cuatro cuellos) equipado con un agitador se cargó con 180 g de agua, 94 g de monometacrilato de ω -metoxipoli-etilenglicol (número de unidades de óxido de etileno añadidas: 23; NK Ester M230G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 8,8 g de metalilsulfonato de sodio (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 32,1 g de mezcla (fosfato de metacrilato de etilenglicol fabricado por Aldrich) de metacrilato fosfórico de mono (2-hidroxietilo) y éster fosfórico de di-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico], seguido por la adición de 36,9 g de solución acuosa del hidróxido de sodio al 30% para ajustar el pH a 8,9. La solución mezclada permaneció turbia. Después de ello, la mezcla se enjuagó con agitación con nitrógeno y se calentó a 60°C en una atmósfera de nitrógeno. Después de ello, una solución de 8,10 g de persulfato de amonio en 36 g de agua se añadió gota a gota a lo largo de 1 hora. Después de haber terminado la adición gota a gota, la mezcla de reacción se hizo reaccionar durante 3 horas y se envejeció a la misma temperatura para dar un copolímero que tiene un Mw de 47000.

<Ejemplo comparativo 2-3>

55 Un recipiente de reacción de vidrio (un matraz de cuatro cuellos) equipado con un agitador se cargó con 152 g de agua, después se enjuagó con agitación con nitrógeno y se calentó a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. 225,6 g de monometacrilato de ω -metoxipoli-etilenglicol (número de unidades de óxido de etileno añadidas: 23; NK Ester M230G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 11,6 g de ácido metacrílico y 1,8 g de ácido 3-mercaptopropiónico se disolvieron en 56,4 g de agua para dar una solución (cuyo pH se muestra en la tabla 5). Esta solución y una solución de 2,6 g de persulfato de amonio en 45 g de agua se añadieron gota a gota a lo largo de 4 horas respectivamente. Después de ello, la mezcla de reacción se envejeció durante 1 hora a la misma temperatura (80°C). Después de que terminara el envejecimiento, la mezcla de reacción se neutralizó con 7,9 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 48% para dar un copolímero que tiene un Mw de 42000.

Los ejemplos 2-1 a 2-12 y los ejemplos comparativos 2-1 a 2-3 se resumieron en las tablas 4 y 5. El pH durante la reacción (20°C) es el de cuando la reacción acabó.

Tabla 4

	Materiales de partida cargados	Relación molar	pH		Mw	Grado de conversión de los monómeros de fosfato
			solución de monómeros (20°C)	Durante la reacción (20°C)		
Ejemplo 2-1	Monometacrilato de metoxipolietilenglicol (EO=23)	51,3	1,4	1,3	37000	99,8%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	35,0				
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	13,7				
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	6,3				
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15				
Ejemplo 2-2	Monometacrilato de metoxipolietilenglicol (EO=9)	35,2	1,0	0,9	29000	99,6%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	46,6				
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	18,2				
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	12,5				
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15				
Ejemplo 2-3	Monometacrilato de metoxipolietilenglicol (EO=9)	51,3	1,2	1,1	42000	99,8%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	35,0				
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	13,7				
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	6,3				
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15				
Ejemplo 2-4	Monometacrilato de metoxipolietilenglicol (EO=9)	76,0	1,4	1,3	28500	99,8%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	17,3				
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	6,7				
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	6,3				
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15				
Ejemplo 2-5	Monometacrilato de metoxipolietilenglicol (EO=23)	31,1	1,1	1,0	51000	99,9%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	49,5				
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	19,4				
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	6,3				
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15				
Ejemplo 2-6	Monometacrilato de metoxipolietilenglicol (EO=23)	76,0	1,7	1,6	33000	99,9%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	17,3				
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	6,7				
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	6,3				
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15				
Ejemplo 2-7	Monometacrilato de metoxipolietilenglicol (EO=60)	51,3	1,8	1,7	37000	99,8%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	35,0				
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	13,7				
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	12,5				
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15				
Ejemplo 2-8	Monometacrilato de metoxipolietilenglicol (EO=60)	20,1	1,7	1,6	45000	99,8%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	35,0				
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	13,7				
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	31,2				
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15				
Ejemplo 2-9	Monometacrilato de metoxipolietilenglicol (EO=9)	35,2	1,0	0,9	51000	99,7%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	46,6				
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	18,2				
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	6,3				
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15				

Tabla 5

	Materiales de partida cargados	Relación molar	pH		Mw	Grado de conversión de los monómeros de fosfato
			solución de monómeros (20°C)	Durante la reacción (20°C)		
Ejemplo 2-10	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (EO=23)	35,2	1,0	0,9	21000	96,7%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	46,6				
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	18,2				
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	25,0				
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15				
Ejemplo 2-11	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (EO=23)	35,2	1,0	0,9	21000	89,7%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	46,6				
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	18,2				
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	50,0				
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15				
Ejemplo 2-12	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (EO=23)	35,2	1,0	0,9	19000	78,2%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	46,6				
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	18,2				
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	100,0				
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15				
Ejemplo comparativo 2-1	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (EO=23)	31,1	9,5	8,0	gelificado	-
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	49,5				
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	19,4				
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	6,3				
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15				
Ejemplo comparativo 2-2	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (EO=23)	35,6	9,6	8,1	47000	99,8%
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	27,5				
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	13,4				
	Metaliisulfonato de Na	23,5				
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15				
Ejemplo comparativo 2-3	Monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (EO=23)	60,0	3,8	3,0	42000	-
	Ácido metacrílico	40,0				
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	5,0				
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	3,4				

5 <Ejemplo de prueba 2>

Se examinó la dispersabilidad y la viscosidad de los copolímeros en las tablas 4 y 5 obtenidos en los ejemplos 2-1 a 2-12 y los ejemplos comparativos 2-1 a 2-3 de la misma manera que en el ejemplo 1-1 etc. Los resultados se muestran en la tabla 6. Sin embargo, la dispersabilidad se evaluó en términos de la cantidad del copolímero requerida para que el valor de flujo del mortero fuera 180 mm.

Tabla 6

		Copolímero	Dispersabilidad (%)	Viscosidad (mPa·s)
Ejemplo de prueba	2-1	Ejemplo 2-1	0,11	2731
	2-2	Ejemplo 2-2	0,23	2670
	2-3	Ejemplo 2-3	0,20	2614
	2-4	Ejemplo 2-4	0,21	2946
	2-5	Ejemplo 2-5	0,17	2359
	2-6	Ejemplo 2-6	0,34	3000
	2-7	Ejemplo 2-7	0,14	3160
	2-8	Ejemplo 2-8	0,17	3266
	2-9	Ejemplo 2-9	0,32	2854
	2-10	Ejemplo 2-10	0,21	2926
	2-11	Ejemplo 2-11	0,23	2759
	2-12	Ejemplo 2-12	0,45	2992
Ejemplo de prueba comparativo	2-1	Ejemplo comparativo 2-1	no evaluado debido a gelificación	
	2-2	Ejemplo comparativo 2-2	0,52	3275
	2-3	Ejemplo comparativo 2-3	1,0	-

5 Como se puede ver a partir de los resultados en la tabla 6, los polímeros de fosfato producidos por copolimerización de una solución de monómeros que contiene el monómero 2 y/o el monómero 3 a pH 7 o menos en los ejemplos 2-1 a 2-12 muestran mayor dispersabilidad. Estos polímeros sirven como un dispersante excelente en equilibrio entre dispersabilidad y el efecto reductor de la viscosidad. En el ejemplo comparativo 2-3, el flujo de mortero fue solo 120 mm incluso si la cantidad de polímero añadido era del 1,0%, y por tanto la medida de la viscosidad del mortero no se realizó.

10 Como se puede ver de los resultados en los ejemplos 2-2 y los ejemplos 2-9 a 2-12, la relación del agente de transferencia de cadena es preferiblemente del 4% molar o más relativo al número de moles de los monómeros 1 a 3 en total, y el polímero en el ejemplo 2-2 donde la relación del agente de transferencia de cadena es del 12,5% molar relativo al número de moles de los monómeros 1 a 3 en total, y el polímero en el ejemplo 2-10 donde la relación es del 25% molar son excelentes en el grado de conversión de monómeros de fosfato, estando el peso molecular del polímero en un intervalo adecuado, y por tanto son preferibles desde el punto de vista completo de dispersabilidad y el efecto reductor de la viscosidad.

<Ejemplo 3>

20 Un recipiente de reacción de vidrio (un matraz de cuatro cuellos) equipado con un agitador se cargó con 100 g de agua, después se enjuagó con agitación con nitrógeno y se calentó a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. 110 g de monometacrilato de ω-metoxipoli-etilenglicol (número de unidades de óxido de etileno añadidas: 23; NK Ester M230G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 64,6 g de mezcla (Phosmer M fabricado por Uni-Chemical Co., Ltd.) de metacrilato fosfórico de mono (2-hidroxietilo) y éster fosfórico de di-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] y 4,26 g de ácido 3-mercaptopropiónico se mezclaron con y se disolvieron en 110 g de agua para dar una solución (pH 0,9/20°C). Esta solución y una solución de 7,04 g de persulfato de amonio en 45 g de agua se añadieron gota a gota a lo largo de 1,5 horas respectivamente. Después de envejecer durante 1 hora, una solución de 3,52 g de persulfato de amonio en 15 g de agua se añadió gota a gota a lo largo de 30 minutos y después se envejeció durante 1,5 horas a la misma temperatura (80°C). Antes de envejecer, se midió el pH durante la reacción de la misma manera que en el ejemplo 2-1 etc. Después de que se terminara el envejecimiento, la mezcla de reacción se neutralizó con 34 g solución de hidróxido de sodio al 48% para dar un copolímero que tiene un Mw de 35000.

Usando el copolímero obtenido en el ejemplo 3, se evaluaron la dispersabilidad y la viscosidad de la misma manera que en el ejemplo 1-1 etc. Los resultados se muestran en la tabla 7.

35 Tabla 7

	Materiales de partida cargados	Relación molar	pH		Mw	Grado de conversión de monómeros de fosfato	Dispersabilidad (%)	Viscosidad del mortero (mPa·s)
			Solución de monómeros (20°C)	Durante la reacción (20°C)				
Ejemplo 3	Monometacrilato de metoxipoli-etilenglicol (EO=23)	32	0,9	0,8	35000	99,2	0,17	2410
	Metacrilato de hidroxietilo monofosfato	49						
	Metacrilato de hidroxietilo difosfato	19						
	Agente de transferencia de cadena: ácido mercaptopropiónico	13						
	Iniciador de polimerización: persulfato amónico	15						

<Ejemplos 4-1 a 4-6 y ejemplos comparativos 3-1 a 3-3>

40 Se examinó la dispersabilidad y la viscosidad para mortero de los copolímeros en la tabla 9 obtenidos por copolimerización de monómeros en una relación de carga mostrada en la tabla 9 por métodos mostrados posteriormente. El Mw y la Mw/Mn de cada copolímero se midieron por GPC en las condiciones descritas anteriormente. La producción de los copolímeros se realizó de la misma manera que en el ejemplo de producción I a continuación.

45 [Ejemplo de producción I]

50 Un recipiente de reacción de vidrio (un matraz de cuatro cuellos) equipado con un agitador se cargó con 297,0 g de agua, se enjuagó con agitación con nitrógeno y se calentó a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. 35,0 g de monometacrilato de ω-metoxipoli-etilenglicol (número de unidades de óxido de etileno añadidas: 9; NK Ester M90G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 38,3 g de mezcla (Phosmer M fabricado por Uni-Chemical Co., Ltd.) de metacrilato fosfórico de mono (2-hidroxietilo) y éster fosfórico de di-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] y 11,0 g de ácido mercaptopropiónico se mezclaron entre sí. Esta mezcla y una solución de 4,73 g de persulfato de amonio

en 45,0 g de agua se añadieron gota a gota a lo largo de 1,5 horas respectivamente. Después de envejecer durante 1 hora, una solución de 2,36 g de persulfato de amonio en 15,0 g de agua se añadió gota a gota a lo largo de 30 minutos y después se envejeció durante 1,5 horas a la misma temperatura (80°C). Cuando se terminó la reacción, el pH era 0,9. Después de terminar el envejecimiento, la mezcla de reacción se neutralizó a pH 5,0 con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 20% para dar un copolímero que tiene un peso molecular medio en peso de 21000 en el ejemplo 4-1. Se produjeron los copolímeros en los ejemplos 4-2 a 4-6 de la misma manera. Los copolímeros en los ejemplos comparativos 3-1 a 3-3 se produjeron de la misma manera que en el ejemplo comparativo 2-3 anteriormente.

10 (1) Formulación de mortero

Tabla 8

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

15 Los materiales usados en la tabla 8 son como sigue.

C: Cemento normal (mezcla 1:1 de cemento Portland normal fabricado por Taiheyo Cement Co., Ltd. y cemento Portland normal fabricado por Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.)

W: Agua desionizada

20 S: Arena de montaña de Kimitsu en la Prefectura de Chiba, JP (arena que pasa a través de un cedazo que tiene aperturas de 3,5 mm)

(2) Preparación del mortero

25 Se introdujo S en una cantidad de aproximadamente 1/2 en la formulación mostrada en la tabla 2 en un recipiente (vaso de acero inoxidable de 1 litro: diámetro interno de 120 mm), después se introdujo C en él, y el resto de S se introdujo en él. La mezcla resultante se agitó a 200 rpm durante 25 segundos con una máquina de agitación Z-2310 (Tokyo Rika Kikai Co., Ltd., hojas de agitación, 50 mm de altura; diámetro interno 5 mm × 6 hojas/longitud, 110 mm) fabricada por EYELA, y después la mezcla previamente mezclada del dispersante y agua se introdujo sobre ello a lo largo de 5 segundos, y durante 30 segundos después de la introducción, el material en la superficie de la pared o entre las hojas de agitación se raspó, y después de la introducción del agua, la mezcla se amasó durante 3 minutos para preparar el mortero. Si es necesario, se añadió un agente desespumante de modo que se reguló que la cantidad de aire atrapado fuese del 2% o menos.

35 (3) Evaluación

(3-1) Dispersabilidad

40 Usando un cono que tiene diámetro de apertura superior de 70 mm, un diámetro de apertura inferior de 100 mm y una altura de 60 mm, se evaluó la dispersabilidad en términos de la cantidad (% en peso del componente eficaz relativo al cemento, que se muestra en % en la tabla) del copolímero requerido para que el valor de flujo del mortero se hiciera 200 mm. 200 mm de este valor de flujo de mortero es un valor medio entre el valor de flujo de mortero máximo y el valor de flujo de mortero medido en una dirección perpendicular en una longitud de 1/2 respecto a un segmento que da el valor máximo. Una cantidad menor de copolímero añadido es indicativa de una mayor dispersabilidad. En esta evaluación, la cantidad de polímero añadida es deseablemente del 0,3% o menos.

(3-2) Viscosidad

50 Con un contador conectado a una máquina de prueba de torque mostrada en la figura 1, se midió el torque del mortero. Según una relación torque/viscosidad en la figura 2 preparada previamente usando polietilenglicol (Mw 20.000), la viscosidad se calculó a partir del torque del mortero. Cuando la relación torque/viscosidad se prepara usando polietilenglicol, la diferencia de potencial de salida del torque (mV) se registra con un contador en la salida de un monitor de 60 W y una señal de salida DC de 0 a 5 V. En esta evaluación, la viscosidad del mortero es deseablemente 4200 mPa·s o menos.

Tabla 9

	Materiales de partida cargados										Copolímero		Viscosidad del mortero (mPa·s)
	Monómero 1		Monómero 2	Monómero 3	Relación cargada de monómeros (% en moles)			Mw (GPC)	Mw/Mn (GPC)	Dispersabilidad (%)			
	Estructura	n en la fórmula (l)			1	2	3				Otros		
Ejemplo 4-1	MEPEG-E	9	HEMA-MPE	HEMA-DPE	35	46	19	0	21.000	1,14	0,243	2675	
Ejemplo 4-2	MEPEG-E	9	HEMA-MPE	HEMA-DPE	35	46	19	0	51.000	1,51	0,324	2854	
Ejemplo 4-3	MEPEG-E	23	HEMA-MPE	HEMA-DPE	31	48	21	0	51.000	1,50	0,166	2359	
Ejemplo 4-4	MEPEG-E	23	HEMA-MPE	HEMA-DPE	51	34	15	0	43.000	1,46	0,105	2731	
Ejemplo 4-5	MEPEG-E	23	HEMA-MPE	HEMA-DPE	51	25	24	0	45.000	1,50	0,128	2774	
Ejemplo 4-6	MEPEG-E	120	HEMA-MPE	HEMA-DPE	31	48	21	0	41.000	1,23	0,119	2938	
Ejemplo comparativo 3-1	MEPEG-E	9	MAA		35		65	0	42.000	1,72	0,100	3122	
Ejemplo comparativo 3-2	MEPEG-E	23	MAA		25		75	0	52.000	1,71	0,082	3173	
Ejemplo comparativo 3-3	MEPEG-E	120	MAA		20		80	0	72.000	1,77	0,100	4048	

Los símbolos en la tabla quieren decir lo siguiente:

- MEPEG-E: monometacrilato de ω -metoxipoliethylenglicol
- HEMA-MPE: metacrilato fosfórico de mono (2-hidroxietilo)
- HEMA-DPE: éster fosfórico de di-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico]
- MAA: ácido metacrílico
- Mw: peso molecular medio en peso
- Mn: peso molecular medio en número

<Ejemplos 5-1 a 5-3>

Los copolímeros en la tabla 11 obtenidos por copolimerización de monómeros en una relación de carga mostrada en la tabla 11 se usaron en la siguiente prueba de hormigón. El Mw y la Mw/Mn de cada copolímero se midieron por GPC en las condiciones descritas anteriormente. Los símbolos en la tabla 11 se refieren a lo mismo que en el ejemplo 4-1 etc. La producción de los copolímeros como se muestra el ejemplo de producción II a continuación.

[Ejemplo de producción II]

Un recipiente de reacción de vidrio (un matraz de cuatro cuellos) equipado con un agitador se cargó con 726,3 g de agua, se enjuagó con agitación con nitrógeno y se calentó a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. 150,0 g de monometacrilato de ω -metoxipoliethylenglicol (número de unidades de óxido de etileno añadidas: 9; NK Ester M90G fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), 28,2 g de mezcla (Phosmer M fabricado por Uni-Chemical Co., Ltd.) de metacrilato fosfórico de mono (2-hidroxietilo) y éster fosfórico de di-[ácido (2-hidroxietil)metacrílico] y 5,34 g de ácido 3-mercaptopropiónico se mezclaron entre sí. Esta mezcla y una solución de 9,19 g de persulfato de amonio en 45,0 g de agua se añadieron gota a gota a lo largo de 1,5 horas respectivamente. Después de envejecer durante 1 hora, una solución de 4,59 g de persulfato de amonio en 15,0 g de agua se añadió gota a gota a lo largo de 30 minutos y después se envejeció durante 1,5 horas a la misma temperatura (80°C). Cuando se terminó la reacción, el pH era 1,3. Después de terminar el envejecimiento, la mezcla de reacción se neutralizó a pH 5,5 con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 20% para dar un copolímero que tiene un peso molecular medio en peso de 27000 en el ejemplo 5-1. Se forma similar, se produjeron los copolímeros en los ejemplos 5-2 a 5-3.

[Prueba de hormigón]

(1) Formulación de hormigón

Tabla 10

W/C (%)	Cantidad de unidades (kg/m ³)			
	W	C	S	G
40	165	413	793	960

Los materiales usados en la tabla 10 son como sigue.

C: Cemento Portland normal (mezcla 1:1 de cemento Portland normal fabricado por Taiheyo Cement Co., Ltd. y cemento Portland normal fabricado por Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.)

W: Agua desionizada

S: Agregado pequeño, arena de montaña de Kimitsu en la Prefectura de Chiba, JP.

G: Agregado en grano, cal molida de Monte Chokey en la Prefectura de Kochi, JP.

(2) Preparación de hormigón

Se prepararon 30 litros de hormigón agitando durante 10 segundos sin agua y durante 90 segundos después de la introducción de agua de mezcla en un mezclador con husillo doble forzado fabricado por IHI. La cantidad de copolímero añadido se reguló de modo que el valor del flujo de asentamiento fuera de 35,0 a 42,0 cm. El valor del flujo de asentamiento es un valor medio entre el valor máximo del flujo de asentamiento y el valor del flujo de asentamiento medido en una dirección perpendicular en una longitud de 1/2 respecto a un segmento que da el valor máximo. La cantidad del copolímero requerido para lograr este flujo de asentamiento se muestra en la tabla 14. La prueba del flujo de asentamiento del hormigón se hizo según JIS A 1150 (máxima dimensión del agregado en grano (G), 20 mm; temperatura del hormigón, de 20 a 22°C; empaquetamiento de la muestra, el hormigón se dividió en 3 capas, y cada una de las capas se rellenó y allanó uniformemente 25 veces con un rodillo de allanamiento). El hormigón con el copolímero añadido se examinó en una prueba de asentamiento (JIS A 1101). La cantidad de aire en el hormigón (JIS A 1128) se reguló de modo que la cantidad de aire atrapada fuera de 3,5 al 5,5% en volumen añadiendo un agente desespumante y un agente AE.

(3) Evaluación del hormigón

5 El hormigón al que se había añadido el copolímero preparado anteriormente se examinó por un método de prueba de la resistencia a la compresión del hormigón (JIS A 1108, envejecimiento en agua, resistencia en 7 días). Los resultados se muestran en la tabla 11.

Tabla 11

	Material de carga de partida										Copolímero		Resistencia a la compresión (N/mm ²)		
	Monómero 1		Monómero 2	Monómero 3	Relación de carga de monómeros (% mol)			Mw (GPC)	Mw/Mn (GPC)	Cantidad de copolímero añadido (%)	Cantidad de aire (%)	Asentamiento (cm)		Flujo de asentamiento (cm)	
	Estructura	n en la fórmula (l)			1	2	3								
Ejemplos 11	5-1	MEPEG-E	9	HEMA-MPE	HEMA-DPE	76	17	7	27000	1,31	0,340	5,1	22,5	38,0	40,7
	5-2	MEPEG-E	23	HEMA-MPE	HEMA-DPE	61	27	12	39000	1,34	0,160	5,3	22,5	40,5	42,2
	5-3	MEPEG-E	23	HEMA-MPE	HEMA-DPE	51	34	15	43000	1,46	0,130	4,7	21,5	36,5	43,0

Ejemplos 6-1 a 6-2

(1) Producción de productos fosforilados

5 Se hicieron reaccionar metacrilato de 2-hidroxietilo, anhídrido fosfórico (P_2O_5) y agua en una relación predeterminada para dar los productos fosforilados (A) y (B). Los detalles son como sigue:

(1-1) Producción del producto fosforilado (A)

10 Se cargó un recipiente de reacción con 200 g de metacrilato de 2-hidroxietilo y 36,0g de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85%, y se añadieron en el mismo gradualmente 89,1 g de pentaóxido de difósforo(anhídrido fosfórico) (P_2O_5) con enfriamiento de modo que la temperatura no superara 60°C. Después de ello, la temperatura de reacción se ajustó a 80°C, y la mezcla se hizo reaccionar durante 6 horas y después se enfrió para dar el producto fosforilado (A).

15 (1-2) Producción del producto fosforilado (B)

Se cargó un recipiente de reacción con 300 g de metacrilato de 2-hidroxietilo y 113,9 de pentaóxido fosfórico (anhídrido fosfórico) (P_2O_5) se añadieron gradualmente al mismo con enfriamiento de modo que la temperatura no superara 60°C. Después de ello, la temperatura de reacción se ajustó a 80°C, y la mezcla se hizo reaccionar durante 6 horas y después se enfrió para dar el producto fosforilado (B).

(2) Producción de polímeros de fosfato

(2-1) Ejemplo 6-1

25 Un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro cuellos) equipado con un agitador se cargó con 398,5 g de agua, después se purgó agitando con nitrógeno y se calentó a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. Una mezcla de 410,4 g (componente efectivo al 60,8%, agua al 35%) de metacrilato de ω -metoxipolietilenglicol (número de unidades de óxido de etileno añadidas, 23), 62,6 g de producto fosforilado (A) y 4,14 g de ácido 3-mercaptopropiónico, y una solución de 7,68 g de persulfato de amonio en 43,5 g de agua, se añadieron gota a gota en el mismo a lo largo de 1,5 horas respectivamente y después se envejeció durante 1,5 horas a la misma temperatura (80°C). Después de terminar el envejecimiento, la mezcla de reacción se neutralizó con 59,35 g de hidróxido de sodio al 32% para dar un polímero de fosfato que tiene un peso molecular medio en peso de 36000 (ejemplo 6-1). Durante la polimerización de los monómeros, el pH fue 1,2, y el grado de conversión fue del 100%.

(2-2) Ejemplo 6-2

40 Un recipiente de reacción de vidrio (matraz de cuatro cuellos) equipado con un agitador se cargó con 335,3 g de agua, después se purgó agitando con nitrógeno y se calentó a 80°C en una atmósfera de nitrógeno. Una mezcla de 75 g de metacrilato de ω -metoxipolietilenglicol (número de unidades de óxido de etileno añadidas, 9), 14,1 g de producto fosforilado (B) y 3,21 g de ácido 3-mercaptopropiónico, y una solución de 4,59 g de persulfato de amonio en 45 g de agua, se añadieron gota a gota en el mismo a lo largo de 1,5 horas respectivamente. Después de envejecer la mezcla durante 1 hora, una solución de 2,30 g de persulfato de amonio en 15 g de agua se añadió al mismo gota a gota a lo largo de 30 minutos y después se envejeció durante 2 horas a la misma temperatura (80°C). Después de terminar el envejecimiento, la mezcla de reacción se neutralizó con 19 g de hidróxido de sodio al 20% para dar un polímero de fosfato que tiene un peso molecular medio en peso de 16000 (ejemplo 6-2). Durante la polimerización de los monómeros, el pH fue 1,3, y el grado de conversión fue del 99%.

(3) Evaluación

50 Se evaluó la dispersabilidad y la viscosidad de los polímeros de fosfato resultantes como en el ejemplo 4-1 etc. Los resultados se muestran en la tabla 12.

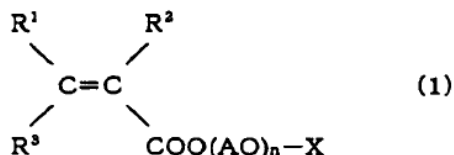
Tabla 12

55

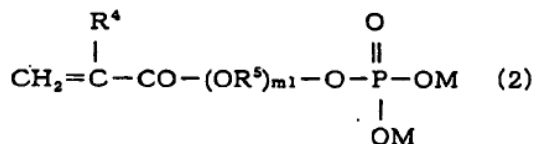
Copolímero de fosfato	Dispersabilidad (%)	Viscosidad del mortero (mPa·s)
Ejemplo 6-1	0,13	2794
Ejemplo 6-2	0,25	3877

REIVINDICACIONES

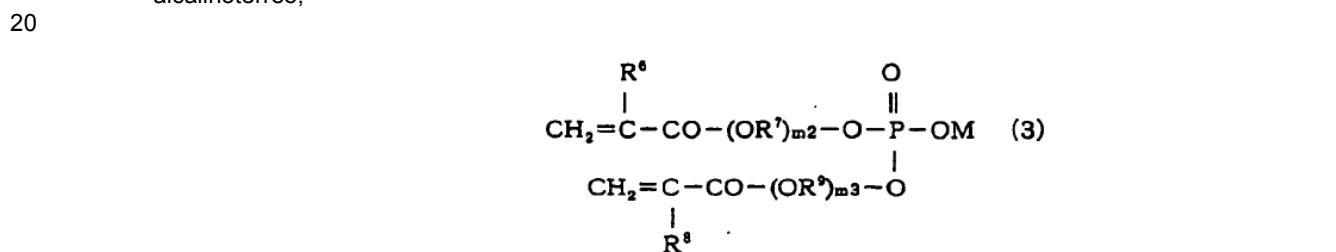
1. Un proceso para producir un polímero de fosfato, que comprende la copolimerización de un monómero 1 representado por la siguiente fórmula (1), un monómero 2 representado por la siguiente fórmula (2) y un monómero 3 representado por la siguiente fórmula (3) a pH 7 o menos y en presencia de un agente de transferencia de cadena,



- 10 en donde R^1 y R^2 representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^3 representa un átomo de hidrógeno o $-COO(AO)_nX$ en donde AO es un grupo oxialquileo de C2 a C4 o un grupo oxiestireno, n es un número de 3 a 200 que es el número medio de unidades totales de AO añadidas, y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C1 a C18,



- 15 en donde R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^5 representa un grupo alquileo de C2 a C12, $m1$ es un número de 1 a 30, M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo,



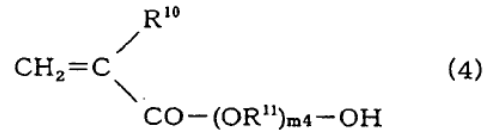
- 25 en donde R^6 y R^8 representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^7 y R^9 representan cada uno un grupo alquileo de C2 a C12, $m2$ y $m3$ representan cada uno un número de 1 a 30, y M representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

2. El proceso para producir un polímero de fosfato según la reivindicación 1, en donde el agente de transferencia de cadena se usa en una cantidad del 4% molar o más basado en el número de moles de los monómeros 1, 2 y 3 en total.
3. El proceso para producir un polímero de fosfato según la reivindicación 1 o 2, en donde los monómeros 1 a 3 se copolimerizan en presencia de un iniciador de polimerización en una cantidad del 5% molar o más basado en el número de moles de los monómeros 1, 2 y 3 en total.
- 35 4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el grado de conversión de los monómeros 2 y 3 es del 95% o más, calculado según la siguiente ecuación:

$$\text{Grado de conversión (\%)} = [1-Q/P] \times 100$$

- 40 en donde Q es la relación de los monómeros 2 y 3 respecto a X derivado del monómero 1 en el sistema de reacción después de que la reacción termine y P es la relación de los monómeros 2 y 3 respecto a X derivado del monómero 1 en el sistema de reacción cuando la reacción se inicia, en donde la relación (% molar) de los monómeros 2 y 3 en los compuestos que contienen fósforo en el sistema de reacción cuando la reacción termina se determina en base a los resultados de medidas de 1H -RMN.

5. Un proceso según la reivindicación 1, en donde los monómeros 2 y 3 se obtienen haciendo reaccionar un compuesto hidroxilo orgánico representado por la fórmula general (4), anhídrido fosfórico (P₂O₅) y agua:



5

en donde R¹⁰ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R¹¹ representa un grupo alquileo de C2 a C12, y m4 es un número de 1 a 30.

- 10 6. El proceso según la reivindicación 1, en donde el agente de transferencia de cadena es un agente de transferencia de cadena basado en tiol.
7. El proceso como se define en la reivindicación 1 en donde el polímero de fosfato tiene un peso molecular medio en peso de 10.000 a 150.000 determinado por cromatografía de permeación en gel y una relación peso molecular medio en peso (Mw) / peso molecular medio en número (Mn) (Mw/Mn) de 1,0 a 2,6.
- 15 8. Una composición hidráulica, que comprende un polvo hidráulico, agua y el polímero de fosfato obtenido por el proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 20 9. Uso del polímero de fosfato obtenido por el proceso como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, como un dispersante para una composición hidráulica.

Fig. 1

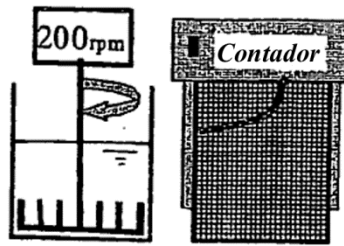


Fig. 2

