

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F220/28

C08F 2/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99816868.8

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1169853C

[22] 申请日 1999.8.23 [21] 申请号 99816868.8

[86] 国际申请 PCT/JP1999/004528 1999.8.23

[87] 国际公布 WO2001/014438 日 2001.3.1

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.20

[71] 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 柴田贤吾 美纳晴也 佐藤治之

光野良直 浮穴俊直

审查员 寿建宏

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 沙永生

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 (甲基)丙烯酸系聚合物的制造方法

[57] 摘要

本发明提供了质量稳定的适于作为水泥用分散剂的(甲基)丙烯酸系聚合物的制造方法。也就是说,本发明提供了(甲基)丙烯酸系聚合物的制造方法,它包括下列步骤:在步骤1中加入摩尔比在3:1-50:1范围内的(甲基)丙烯酸和聚亚烷基二醇单烷基醚,使其在酸催化剂和阻聚剂的存在下进行酯化反应,然后,用碱性试剂使催化剂失活,从而获得含有(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸残余物的酯化产物,在步骤2中步骤1所制得的酯化产物于1.5-3.5的pH范围内使(甲基)丙烯酸酯与(甲基)丙烯酸残余物进行共聚。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. (甲基)丙烯酸系聚合物的制造方法, 它包括如下步骤:

5 步骤1 是以 3:1-50:1 范围内的摩尔比加入(甲基)丙烯酸和聚亚烷基二醇单烷基醚, 它们在酸催化剂和阻聚剂的存在下进行酯化反应, 用碱性试剂使酸催化剂失活, 由此获得含有(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸残余物的酯化产物;

步骤2 是(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸残余物在 pH 值为 1.5-3.5 的范围内进行共聚。

10 2. 如权利要求1所述的制造方法, 其特征在于在步骤1之后、步骤2之前蒸馏除去未反应的(甲基)丙烯酸、和/或在步骤2中使能与(甲基)丙烯酸酯和/或(甲基)丙烯酸残余物共聚的单体进行共聚, 得到具有所需单体比的共聚物。

3. 如权利要求1或2所述的制造方法, 其特征在于所述的步骤2中加入酸, 将酯化反应产物的 pH 值调节为 1.5-3.5。

4. 如权利要求3所述的制造方法, **其特征在于所述的酸是磷酸。**

15 5. 如权利要求2所述的制造方法, 其特征在于所述步骤2中能与(甲基)丙烯酸酯和/或(甲基)丙烯酸残余物发生共聚的单体是(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、或甲氧基聚单(甲基)丙烯酸乙二醇酯。

(甲基)丙烯酸系聚合物的制造方法

5 技术领域

本发明涉及用作使水泥浆料、灰浆、混凝土等水硬性组合物分散性增加的水泥用分散剂的(甲基)丙烯酸系聚合物的制造方法。

背景技术

- 10 聚羧酸类聚合物可用作水泥用分散剂,因此提出了各种有关的技术。作为这种水泥用分散剂,JP-B 59-18338号公报中,披露了含有由聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯系单体和(甲基)丙烯酸系单体、及能与这些单体共聚的单体以特定的比例反应所制成的共聚物的产物,JP-A 5-238795号公报中,披露了含有由带不饱和键的聚亚烷基二醇二酯系单体和带解离基的单体聚合而制成的共聚物的产物,特开平
- 15 8-12396号公报中,披露了含有带不饱和键的聚亚烷基二醇酯单体和特定单体的共聚物的产物。但是,这些已有技术中,未记载具体的聚合条件,例如特开平 8-12396号公报第4栏中记载,本发明的聚合物可用公知方法制造。

发明内容

- 20 本发明目的是通过设置具体的聚合条件,提供能制成适于作为水泥用分散剂的质量稳定的(甲基)丙烯酸系聚合物的(甲基)丙烯酸系聚合物的制备方法。

本发明人发现在含有酸催化剂及阻聚剂的酯化反应产物中加入碱性试剂会使酸催化剂失活,并在特定的pH范围内再进行聚合反应,从而可达到上述目的,完成本发明。

- 25 本发明的(甲基)丙烯酸系聚合物的制造方法包括,步骤1是以3:1-50:1范围内的摩尔比加入(甲基)丙烯酸和聚亚烷基二醇单烷基醚,它们在酸催化剂和阻聚剂的存在下进行酯化反应,然后用碱性试剂使酸催化剂失活,由此获得含有(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸残余物的酯化产物;步骤2是(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸残余物在pH值为1.5-3.5的范围内进行共聚。上述制造方法还宜含有能与
- 30 所述单体共聚的单体。(甲基)丙烯酸残余物含有(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸的碱金属盐和碱土金属盐。这些盐是在用碱性试剂失活时由碱性试剂和(甲基)丙烯酸所

形成的。

步骤 2 的单体可含有步骤 1 的反应产物、(甲基)丙烯酸残余物、和新添加的单体。步骤 2 的(甲基)丙烯酸酯单体含有步骤 1 的反应产物。还可含有新添加的单体。(甲基)丙烯酸可含有步骤 1 的残余物、和新添加的单体。

- 5 步骤 1 的反应产物可直接聚合，或在蒸馏除去残留(甲基)丙烯酸后聚合。可由加入单体来聚合。或者，可以是这些聚合的组合。聚合于 pH1.5-3.5 的范围内进行。聚合反应可不加入酸而进行。

- 10 在步骤 1 之后、步骤 2 之前蒸馏除去全部或部分未反应的(甲基)丙烯酸、和/或在步骤 2 使可与(甲基)丙烯酸酯和/或(甲基)丙烯酸残余物共聚的单体进行共聚，得到所需单体比的共聚物，其中也可添加 2 种以上的单体。也就是说，聚合物的单体含有步骤 1 的反应产物和步骤 2 中添加的单体。在蒸馏除去未反应的(甲基)丙烯酸的情况下，除去后的(甲基)丙烯酸残余物作为(甲基)丙烯酸残余物。

步骤 2 中，可加入酸将酯化反应产物的 pH 值调节为 1.5-3.5。

- 15 步骤 2 中，可与(甲基)丙烯酸酯和/或(甲基)丙烯酸残余物共聚的单体优选是(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、或甲氧基聚单(甲基)丙烯酸乙二醇酯。

此外，本发明中“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和甲基丙烯酸两者。

具体实施方式

- 20 步骤 1 中，(甲基)丙烯酸和聚亚烷基二醇单烷基醚在酸催化剂和阻聚剂的存在下进行酯化反应。

酯化反应中所用的(甲基)丙烯酸没有特定的限制，可使用市售的含有阻聚剂的(甲基)丙烯酸等。

- 25 酯化反应中所用的聚亚烷基二醇单烷基醚例子可列举其聚亚烷基部分包括单用环氧乙烷的环氧烷加成物和用环氧乙烷与环氧丙烷混合物的环氧烷加成物的聚亚烷基二醇单烷基醚。加入环烷基的总摩尔数优选为 1-300。构成单烷基醚部分的烷基优选含有 1-3 个碳原子，可使用一种聚亚烷基二醇单烷基醚，或用环氧烷加入的摩尔数不同和/或烷基的碳原子数不同的两种或两种以上聚亚烷基二醇单烷基醚。

- 30 (甲基)丙烯酸和聚亚烷基二醇单烷基醚在反应体系内配比，为使酯化反应速度提高，在 3:1-50:1 的摩尔比范围内，优选为 10:1-40:1 的范围。

酯化反应所用的酸催化剂可列举对-甲苯磺酸、甲磺酸、苯磺酸等的磺酸类，

以及硫酸、磷酸等的无机酸类。

酸催化剂的用量以 100 重量份聚亚烷基二醇单烷基醚计，优选 0.1-10 重量份。因为用量在 0.1 重量份以上能保持合适的反应速度，在 10 重量份以下是经济的，并且使聚亚烷基二醇单烷基醚的环氧烷链不开裂就能顺利地进行反应，所以该范围是优选的。

酯化反应所用的阻聚剂的例子可列举，选自氢醌、苯醌、甲醌(メトキイソ)、BHT(丁基化羟基甲苯)等的一种以上按任意比组合的组合物。此外，在反应体系中通入含氧气体能使阻聚效果提高。

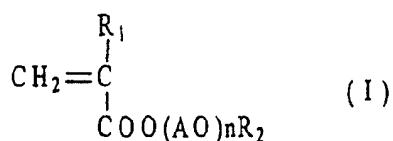
阻聚剂的用量以 100 重量份聚亚烷基二醇单烷基醚计，优选为 0.001-1 重量份。

酯化反应中的反应温度优选为 80-130℃。80℃以上能保持合适的反应速度，130℃以下能防止聚亚烷基二醇单烷基醚的品质变差，并使反应体系保持在适宜的粘度，因此该范围是优选的。

酯化反应中反应体系的压力没有特别的限制，但从将反应中生成的水排出体系外考虑低压是优选的。

步骤 1 中，在酯化反应后加入碱性试剂使酸催化剂失活。这些碱性试剂的例子可列举：氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物、和氢氧化钙等碱土金属氢氧化物。碱性试剂的用量优选为酸催化剂的 0.9-1.5 倍，更优选为 1.0-1.3 倍。

步骤 1 中，在使酸催化剂失活后蒸馏除去未反应的(甲基)丙烯酸、制得含有下述通式(I)所示的(甲基)丙烯酸酯为主要成分和下述通式(II)所示的(甲基)丙烯酸残余物的酯化反应产物。



式中， R_1 是表示氢原子或甲基， R_2 表示含有 1-3 个碳原子的烷基，AO 表示含有 2-3 个碳原子的氧化烯基，n 表示 1-300 的数字； R_3 表示氢原子或甲基，M 表示氢原子、碱金属原子或碱土金属原子等。

步骤 1 的酯化反应中,为使反应顺利进行而使用了大量过量的(甲基)丙烯酸。因此,当存在的(甲基)丙烯酸比步骤 2 中所需的(甲基)丙烯酸过量的情况下,要在步骤 1 之后、步骤 2 之前蒸馏除去未反应的(甲基)丙烯酸。该未反应(甲基)丙烯酸的除去程度根据以下步骤 2 中(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸的共聚摩尔比来合理地设定。

能适用于蒸馏除去未反应(甲基)丙烯酸的方法包括真空蒸馏法、水蒸汽蒸馏法、或在常压下将未反应(甲基)丙烯酸与载气一同蒸馏除去的方法。

步骤 2 中,由步骤 1 制得的酯化反应产物中所含的上述(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸残余物的 pH 值为 1.5-3.5 的范围内进行共聚反应。

共聚反应中,也可能使通式(I)所表示的(甲基)丙烯酸酯和/或(甲基)丙烯酸残余物与可共聚的单体进行共聚。所述可共聚单体的例子可列举:(甲基)丙烯酸系单体,如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和它们的碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或胺盐等;不饱和二元羧酸系单体,如马来酸酐、马来酸、衣康酸酐、衣康酸、柠康酸酐、柠康酸、富马酸和它们的碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或胺盐等;(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、甲氧基聚(甲基)丙烯酸乙二醇酯、甲氧基聚乙烯聚(甲基)丙烯酸丙二醇酯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸酰胺、丙烯腈、苯乙烯磺酸及其盐、(甲基)丙烯酸磺烷基酯和它们的盐、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸和它们的盐等,也可用 2 种以上的所述单体来进行共聚。

在步骤 2 中可与(甲基)丙烯酸酯和/或(甲基)丙烯酸残余物共聚的单体优选是(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、甲氧基聚单(甲基)丙烯酸乙二醇酯。

这种可与(甲基)丙烯酸酯和/或(甲基)丙烯酸残余物共聚的单体的用量以 100 重量份通式(I)所表示的(甲基)丙烯酸酯计优选为 0.3-170 重量份,特别优选为 0.3-100 重量份。

反应体系的 pH 范围是 1.5-3.5,优选是 pH2.0-3.0。如果 pH 值为 1.5 以上,能抑制(甲基)丙烯酸酯在聚合反应时发生水解反应。如果 pH 值为 3.5 以下,能保持高的共聚速度,并能适度控制共聚物中各单体的组成,结果获得用作质量稳定的水泥用分散剂的(甲基)丙烯酸系聚合物。此外,步骤 2 中的 pH 值是聚合反应体系混合物的 5 重量%水溶液的 pH 值。

在酯化反应产物的 pH 值为 1.5-3.5 以外、或在 pH 范围内但有此需要的情况下,优选加入酸或碱来调节 pH 值。

作为用于调节 pH 值的酸的例子,可列举磷酸、硫酸、硝酸、烷基磷酸、

烷基硫酸、烷基磺酸、烷基苯磺酸、苯磺酸等。其中，由于具有 pH 缓冲作用，易于将 pH 值调节为规定范围，并抑制聚合反应体系发泡，优选用磷酸。作为碱的例子，有氢氧化钠、氢氧化钾等。

步骤 2 中，为使聚合反应体系的粘度下降，可在溶剂存在下进行反应。所述溶剂可列举水、甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇等低级醇；苯、甲苯、二甲苯等芳香烃；环己烷等环脂族烃；正己烷等脂肪族烃；醋酸乙酯等酯类；丙酮、甲基乙基酮等酮类。其中，水和低级醇是优选的，因为容易处理、容易蒸馏除去。

步骤 2 中，可加入聚合引发剂。作为聚合引发剂的例子，可列举有机过氧化物、无机过氧化物、腈类化合物、偶氮类化合物、重氮类化合物、亚磺酸类化合物等。聚合引发剂的加入量优选为通式(I)、通式(II)所表示的单体以及其它单体总量的 1-50 摩尔倍。

步骤 2 中，可加入链转移剂。作为链转移剂的例子，可列举低级烷基硫醇、低级巯基脂肪酸、硫甘油、硫代苹果酸、2-巯基乙醇等。特别是用水作为溶剂的情况下，加入这些链转移剂能更稳定地进行分子量调节。

步骤 2 中，共聚反应的反应温度优选是 0-120℃。

经过上述步骤 1 和步骤 2 的处理所制得的(甲基)丙烯酸系聚合物必要时可进行除臭处理。特别是用巯基乙醇等硫醇作为链转移剂的情况下，由于聚合物中残留令人不快的臭味，所以需要进行除臭处理。

用硫醇作为链转移剂的情况下的除臭处理的方法可列举用氧化剂将硫醇转变为二硫化物的方法。这种方法中所用的氧化剂可列举过氧化氢、空气、氧气等。优选通过氧化来除臭效果高的过氧化氢。过氧化氢的加入量以聚合物计优选为 100-2000ppm，特别优选为 100-1000ppm。在 100ppm 以上能充分进行除臭处理，在 2000ppm 以下，则不会产生残余过氧化氢过多、从而使其作为聚合引发剂而使聚合反应进行、过氧化氢分解产生氧、以及金属容器中的聚合溶液胶化等问题。除臭温度优选为 70-100℃，特别优选为 80-90℃。在 70℃ 以上除臭效果增加，100℃ 以下能防止因聚合物的热分解而生成副产物。

由本发明的制造方法制成的(甲基)丙烯酸系聚合物可以酸性状态用作水泥用分散剂，但从用酸来抑制酯的水解这一观点来看，优选经碱中和后形成盐的状态。作为所述碱的例子，可以是碱金属或碱土金属的氢氧化物、铵、烷基铵、烷醇胺、N-烷基取代聚胺、乙二胺、聚乙烯聚胺等。在用(甲基)丙烯酸系聚合物作为水泥用分散剂的情况下，优选通过中和将 pH 值调节为 5-7。

为获得作为水泥用分散剂的充分分散性，由本发明的制造方法制成的(甲基)丙烯酸系聚合物的重均分子量(凝胶渗透色谱法。洗脱液：0.2M 磷酸缓冲剂(pH7:Na₂HP04/KH₂PO₄)/丙烯腈=7/3(体积/体积)。以聚环氧乙烷计)优选为10,000-200,000，特别优选为20,000-100,000。

- 5 由本发明的制造方法获得的(甲基)丙烯酸系聚合物可用作卜特兰水泥、氧化铝水泥和各种混合水泥等水硬性水泥、以及除石膏等水泥以外的水硬性材料等的分散剂。

由本发明的制造方法，可制得质量稳定、水泥分散性高、并适于作为水泥用分散剂的(甲基)丙烯酸系聚合物。

10

实施例

以下实施例中的[%]表示[重量%]

实施例 1

- 15 (步骤 1)

将 80℃熔融的 1000 重量份含有加入量为 120 摩尔的环氧乙烷的聚乙二醇单烷基醚(重均分子量为 5344)，装入配置有温度计、搅拌机、滴液漏斗、氮气导入管和冷凝器的玻璃反应容器中。然后加入 3 重量份的氢醌和 32 重量份的对甲苯磺酸。接着，加入 483 重量份(其用量为聚乙二醇单甲基醚的 30 摩尔
20 倍)甲基丙烯酸，同时向反应溶液中通入流量相当于每 1 千克聚乙二醇单甲基醚和甲基丙烯酸总重量为 6 毫升/分钟的空气，再向反应容器的气相部分通入流量为 12 毫升/分钟的氮气。加热并开始对反应器减压。压力控制为 26.7 千帕，反应液温度达 105℃时视作反应起始时刻，继续加热使反应温度保持 110℃，蒸馏除去反应生成的水和甲基丙烯酸以使反应进行。反应开始 1 小时后，
25 将压力减压至 12-13.3 千帕，然后维持不变。从反应开始到 6 小时后，压力回复到常压，加入为对甲苯磺酸 1.05 倍当量的 48%氢氧化钠水溶液来进行中和，使反应终止。

步骤 1 结束后，反应液温度维持在 130℃以下，通过真空蒸馏法回收未反应的甲基丙烯酸，得到酯化反应产物(A)-1。这种(A)-1 含有浓度为 91.2%的
30 甲基丙烯酸酯、浓度为 2.8%的未反应聚乙二醇单甲基醚、浓度为 0.3%的阻聚剂、浓度为 3.4%的催化剂盐(对甲苯磺酸酯)、浓度为 2.3%的甲基丙烯酸

残余物。

(步骤 2)

在用回流冷凝器代替冷凝器的相同于步骤 1 的玻璃反应容器中，加入 485 重量份的水边搅拌，边用氮气置换反应容器气相部分，于氮气氛下升温至 80
5 °C。然后，将含有 600 重量份酯化反应产物(A)-1、21 重量份甲基丙烯酸、0.7 重量份 DIQUEST(磷酸类螯合剂；日本 Monsanto Inc. 制)、5 重量份 85%磷酸和 400 重量份水的混合溶解所形成溶液、3 重量份的 2-巯基乙醇、39 重量份的 15 %过硫酸铵水溶液这三种溶液同时滴入，这三种溶液的滴加时间为 90 分钟。然后，滴入 15 重量份的 15%过硫酸铵水溶液，滴加时间为 30 分钟，反应液于
10 80°C 熟化一小时左右。聚合反应中，滴加溶液和熟化时的 pH 值为 2.5。再加入 30 重量份的 48%氢氧化钠水溶液来进行中和，然后滴入 0.7 重量份的 35%过氧化氢，之后反应液于 90°C 熟化一小时，获得(甲基)丙烯酸系聚合物。测定所述(甲基)丙烯酸系聚合物的粘度(东京计量仪器制造所社制 B 型粘度计，转子 No. 2, 30 转/分)为 420 毫帕·秒。

15 用由此制得的(甲基)丙烯酸系聚合物作为水泥用分散剂，根据下述方法对它进行作为水泥用分散剂的评价试验，结果示于表 1。

(浆料流动值的测定)

在 700 克普通卜特兰水泥和 210 克水中，加入 0.9 克 40%的(甲基)丙烯酸系聚合物的水溶液，用灰浆搅拌机(三英制作所制)以 63 转/分使其混合 1 分钟，
20 此后再以 126 转/分使其混合 2 分钟。在混合结束后，从下部开口处于压在平面上的状态下的测定灰浆流量用芯管(上部直径为 76 毫米，下部直径为 86 毫米，高 40 毫米)的上部开口倒入上述混合物，从垂直于平面的方向上拉测定用芯管，将该芯管取出后，并测定以圆形铺展于平面上的水泥浆料的两条直径，其平均值就是浆料流动值(毫米)。该浆料流动值为 240-260，显示出优越的分散性。
25

实施例 2

除了用 5 重量份的硫酸代替实施例 1 步骤 2 中的 5 重量份磷酸外，按实施例 1 的相同方法，制得(甲基)丙烯酸系聚合物。此外，步骤 2 中聚合反应时的
30 pH 值为 2.2-2.8。制得的(甲基)丙烯酸系聚合物的粘度为 450 毫帕·秒。采用和实施例 1 相同的方法求出该(甲基)丙烯酸系聚合物的浆料流动值。结果示于

表 1。

实施例 3

在实施例 1 的步骤 2 中，在和步骤 1 相同的玻璃反应容器中加入 485 重量份的水，边搅拌边用氮气置换反应容器的气相部分，于氮气气氛下升温至 80℃。然后，将由 269 重量份的酯化反应产物(A)-1、76 重量份的甲基丙烯酸、118 重量份甲氧基聚单甲基丙烯酸乙二醇酯(新中村化学社制，所加入的环氧乙烷的平均摩尔数为 9)、2 重量份的 85%磷酸、和 200 重量份的水混合溶解所形成的溶液、3 重量份的 2-巯基乙醇、以及 19 重量份的 15%过硫酸铵水溶液这三种溶液同时滴入反应器中，这三种溶液的滴加时间为 90 分钟。接着，滴入 9 重量份的 15%过硫酸铵，其滴加时间为 30 分钟，溶液于 80℃熟化 1 小时来。聚合反应中的 pH 值为 2.6。再加入 34 重量份的 48%氢氧化钠水溶液进行中和后，滴入 0.7 重量份的 35%过氧化氢、溶液于 90℃熟化 1 小时，从而制得(甲基)丙烯酸系聚合物。该(甲基)丙烯酸系聚合物的粘度为 380 毫帕·秒。采用和实施例 1 相同的方法求出该(甲基)丙烯酸系聚合物的浆料流动值。结果示于表 1。

实施例 4

在实施例 1 的步骤 2 中，在和步骤 1 相同的玻璃反应容器中加入 485 重量份的水，边搅拌边用氮气置换反应容器的气相部分，于氮气气氛下升温至 80℃。然后，将由 600 重量份的酯化反应产物(A)-1、3.6 重量份的甲基丙烯酸、61 重量份的丙烯酸甲酯、2.5 重量份的 85%磷酸、和 400 重量份的水混合溶解所形成的溶液、3 重量份的 2-巯基乙醇、以及 46 重量份的 15%过硫酸铵水溶液这三种溶液同时滴入反应器中，这三种溶液的滴加时间为 90 分钟。接着，滴入 15 重量份的 15%过硫酸铵，其滴加时间为 30 分钟，溶液于 80℃熟化 1 小时。聚合反应中的 pH 值为 3.0。再加入 15 重量份的 48%氢氧化钠水溶液进行中和，从而制得(甲基)丙烯酸系聚合物。该(甲基)丙烯酸系聚合物的粘度为 450 毫帕·秒。采用和实施例 1 相同的方法求出该(甲基)丙烯酸系聚合物的浆料流动值。结果示于表 1。

30

实施例 5

(步骤 1)

除了 in 实施例 1 的步骤 1 中使用 1000 重量份的聚乙二醇单甲基醚(所加入的环氧乙烷的平均摩尔数为 200, 重均分子量为 8864)和 291 重量份的甲基丙烯酸外, 按实施例 1 的相同方法, 制得酯化反应产物(A)-2。该(A)-2 包含浓度为 90.5%的甲基丙烯酸酯、2.7%的未反应聚乙二醇单甲基醚、浓度为 0.3%的阻聚剂、浓度为 3.0%的催化剂盐(对甲苯磺酸钠)、和浓度为 3.5%的甲基丙烯酸残余物。

(步骤 2)

使用酯化反应产物(A)-2, 除了不加实施例 1 步骤 2 中的 21 重量份甲基丙烯酸外, 按实施例 1 的相同方法, 制得(甲基)丙烯酸系聚合物。此外, 步骤 2 中聚合反应时的 pH 值为 3.1。制得的(甲基)丙烯酸系聚合物的粘度为 455 毫帕·秒。采用和实施例 1 相同的方法求出该(甲基)丙烯酸系聚合物的浆料流动值。结果示于表 1。

15 实施例 6

(步骤 1)

除了 in 实施例 1 的步骤 1 中使用 1000 重量份的聚乙二醇单甲基醚(所加入的环氧乙烷的平均摩尔数为 9, 重均分子量为 429)、1200 重量份的甲基丙烯酸和 40 重量份的对甲苯磺酸外, 按实施例 1 的相同方法, 制得酯化反应产物(A)-3。该(A)-3 包含浓度为 91.5%的甲基丙烯酸酯、2.4%的未反应聚乙二醇单甲基醚、浓度为 0.2%的阻聚剂、浓度为 3.4%的催化剂盐(对甲苯磺酸钠)、和浓度为 2.5%的甲基丙烯酸残余物。

(步骤 2)

在和步骤 1 相同的玻璃反应容器中加入 546 重量份的水, 边搅拌边用氮气置换反应容器的气相部分, 于氮气气氛下升温至 80℃。然后, 将由 585 重量份的酯化反应产物(A)-3、158 重量份的甲基丙烯酸、550 重量份的水混合溶解所形成的溶液、4 重量份的 2-巯基乙醇、以及 19 重量份的 15%过硫酸铵这三种溶液同时滴入反应器中, 这三种溶液的滴加时间为 90 分钟。接着, 滴入 5 重量份的 15%过硫酸铵, 其滴加时间为 30 分钟, 溶液于 80℃熟化 1 小时。聚合反应中的 pH 值为 2.8。再加入 116 重量份的 48%氢氧化钠水溶液进行中和, 从而制得(甲基)丙烯酸系聚合物。该(甲基)丙烯酸系聚合物的粘度为 320 毫

帕·秒。采用和实施例 1 相同的方法，求出该(甲基)丙烯酸系聚合物的浆料流动值。结果示于表 1。

比较例 1

- 5 除了用 16 重量份的 48%氢氧化钠代替实施例 1 步骤 2 中的 5 重量份 85%磷酸外，按实施例 1 的相同方法，制得(甲基)丙烯酸系聚合物。步骤 2 中聚合反应时的 pH 值为 4.4。制得的(甲基)丙烯酸系聚合物的粘度为 480 毫帕·秒。采用和实施例 1 相同的方法求出该(甲基)丙烯酸系聚合的浆料流动值。结果示于表 1。

10

比较例 2

- 除了不用实施例 5 步骤 2 中的 5 重量份磷酸外，按实施例 5 的相同方法，制得(甲基)丙烯酸系聚合物。而步骤 2 中聚合反应时的 pH 值为 4.1。所制得的(甲基)丙烯酸系聚合物的粘度为 500 毫帕·秒。采用和实施例 1 相同的方法求出该(甲基)丙烯酸系聚合物的浆料流动值。结果示于表 1。
- 15

表 1

		实施例				比较例			
		1	2	3	4	5	6	1	2
酯化反应产物*1		(A)-1 600	(A)-1 600	(A)-1 269	(A)-1 600	(A)-2 600	(A)-3 585	(A)-1 600	(A)-2 600
单体	甲基丙烯酸	21	21	76	3.6		158	21	
种类	甲氧基聚单甲 基丙烯酸乙二 醇酯			118					
*1	丙烯酸甲酯				61				
pH 调	85%磷酸	5		2	2.5	5			
节剂	硫酸		5						
*1	48%氢氧化钠							16	
聚合反应中的 pH 值		2.5	2.2-2.8	2.6	3.0	3.1	2.8	4.4	4.1
聚合物的粘度 (毫帕·秒)		420	450	380	450	455	320	480	500
浆料流动值 (毫米)		250	248	245	243	240	245	175	188

*1: 以重量份表示

由实施例 1-5 的制造方法制得的(甲基)丙烯酸系聚合物的浆料流动值都很高, 该结果证明能提供高质量的水泥用分散剂。

相反地, 由比较例 1、2 的制造方法所制得的(甲基)丙烯酸系聚合物由于步骤 2 中聚合反应体系的 pH 值在本发明的规定范围之外, 所以浆料流动值很差。因此证明在不适用本发明制造方法的情况下会制得浆料流动值低的(甲基)丙烯酸系聚合物, 并且不能提供高质量的水泥用分散剂。