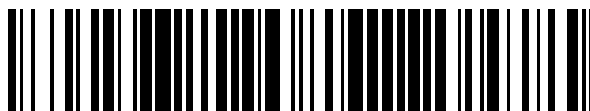


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 047**

51 Int. Cl.:

C04B 24/26 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2004** **E 04731733 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2012** **EP 1622845**

54 Título: **Aditivo para cemento y compuesto de aditivo para cemento**

30 Prioridad:

07.05.2003 JP 2003128594

03.10.2003 JP 2003346161

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

18.02.2013

73 Titular/es:

NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. (100.0%)
1-1, KORAIBASHI 4-CHOME CHUO-KU
OSAKA-SHI, OSAKA 541-0043, JP

72 Inventor/es:

NISHIKAWA, TOMOTAKA;
UETA, TOMIYASU;
TANAKA, HIROMICHI;
MIYAGAWA, MINORU y
IWAI, SHOGO

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 396 047 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

Aditivo para cemento y compuesto de aditivo para cemento.

CAMPO TÉCNICO

- 5 La presente invención se refiere a un aditivo para cemento y un compuesto de aditivo para cemento. Más particularmente, la presente invención se refiere a un aditivo para cemento y un compuesto de aditivo para cemento capaz de mostrar alto rendimiento de reducción de agua y, además, de proporcionar composiciones de cemento con excelentes propiedades de manipulación.

TÉCNICA ANTECEDENTE

- 10 Los aditivos para cemento que comprenden un polímero de ácido policarboxílico se han usado ampliamente para composiciones de cemento tales como pasta de cemento, mortero y hormigón. Actualmente, estos son esenciales en la construcción de ingeniería civil y estructuras de edificios a partir de una composición de cemento. Dichos aditivos para cemento se usan como un agente reductor de agua. Estos aumentan la fluidez de las composiciones de cemento para reducir, de este modo, el requisito de agua de las composiciones de cemento y, por lo tanto, son efectivos en la mejora de la resistencia y la durabilidad de productos de cementación. Como tales agentes reductores de agua, agentes reductores de agua de ácido policarboxílico que comprenden polímeros de ácido policarboxílico como componente principal, que son superiores en rendimiento de reducción de agua al naftaleno y otros agentes reductores de agua convencionales, ya han conducido a buenos resultados en muchos casos como aditivo incorporador de aire y reductor de agua de alto rango.

- 20 Sin embargo, se requiere que los aditivos para cemento sean capaces no solamente de mostrar rendimiento de reducción de agua en dichas composiciones de cemento, sino también de mejorar la viscosidad de las composiciones de cemento para facilitar, de este modo, los trabajos en los emplazamientos de su manipulación. Por lo tanto, se requiere, en los emplazamientos de construcción de ingeniería civil y estructuras de edificios, que no solamente sean capaces de mostrar rendimiento reductor de agua sino también de proporcionar una viscosidad en un nivel tal que se facilitarán los trabajos en los emplazamientos de su manipulación. Si un aditivo para cemento puede mostrar dichas características de rendimiento, mejorará la eficiencia de trabajo en la construcción de ingeniería civil y estructuras de edificios.

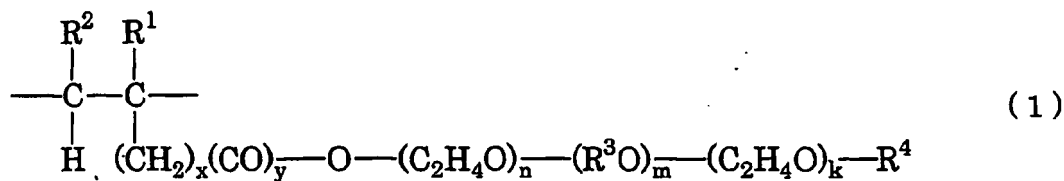
- 25 Con respecto a dichos requisitos, la publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-09-248438 propone un dispersante para reducir la viscosidad de composiciones hidráulicas tales como cemento. Sin embargo, en emplazamientos de construcción, se requiere hacer a las composiciones de cemento más fáciles de manipular, y que tengan rendimientos básicos mejorados. Por lo tanto, se ha solicitado la provisión de aditivos para cemento que cumplan dichos requisitos.

- 30 El documento JP-06-279082 describe aditivos para cemento que son polímeros derivados de monómeros que son monoésteres (met)acrílicos de restos de polioxialquileno $(PO)_{n1}(EO)_{n2}(PO)_{n3}$ (PO = óxido de propileno, EO = óxido de etileno). El documento JP-09-248438 desvela un polímero en el que se introducen una cadena polimerizada aleatoria de PO y/o BO (óxido de butileno) y EO, o esta cadena polimerizada aleatoria y una cadena de EO. El documento JP-07-126053 describe un éster (met)acrílico que tiene una cadena lateral en la que hay dos bloques de polioxialquileno, siendo estos un bloque de poli(oxietileno) y un bloque de poli(oxipropileno). Análogamente, el documento JP-10-194808 describe cadenas dibloque de poli(oxialquileno).

RESUMEN DE LA INVENCION

- 40 Es un objeto de la presente invención, que se ha realizado en vista del estado de la técnica mencionado anteriormente, proporcionar un aditivo para cemento capaz de mejorar la capacidad de reducción de agua de composiciones de cemento y aumentar la resistencia y la durabilidad de productos de cementación producidos a partir de ellas y capaz, además, de ajustar la viscosidad de dichas composiciones para facilitar los trabajos en los emplazamientos de manipulación de las mismas, así como un compuesto de aditivo para cemento.
- 45 En el curso de investigaciones realizadas por ellos en busca de aditivos para cementos de excelente capacidad de reducción de agua y mejora de la docilidad, los inventores de la presente invención prestaron atención en primer lugar al hecho de que un polímero de ácido policarboxílico que contiene una cadena de polietilenglicol puede mostrar características de rendimiento reductor de agua para composiciones de cemento, y descubrieron que la viscosidad de las composiciones de cemento se mejora de forma efectiva introduciendo un sitio de óxido de alquileno que contiene 3 o más átomos de carbono en una posición media, que es una posición especificada de la cadena de polietilenglicol y, por lo tanto, han llegado a una conclusión de que los problemas mencionados anteriormente pueden resolverse usando el aditivo para cemento. Los inventores de la presente invención han descubierto también que la mezcla de dos o más especies de los aditivos para cemento mencionados anteriormente con otra o la mezcla de una o dos o más especies de los aditivos para cemento mencionados anteriormente con una o dos o más especies de otros aditivos para cemento proporciona mezclas que contienen aditivos para cemento con diversas características de aditivos para cemento respectivos, de este modo sus capacidades se muestran suficiente y eficientemente, y finalmente han completado la presente invención.

Es decir, la presente invención se refiere a un aditivo para cemento que comprende un polímero de ácido policarboxílico, en el que dicho polímero de ácido policarboxílico tiene un sitio representado mediante la siguiente fórmula (1):



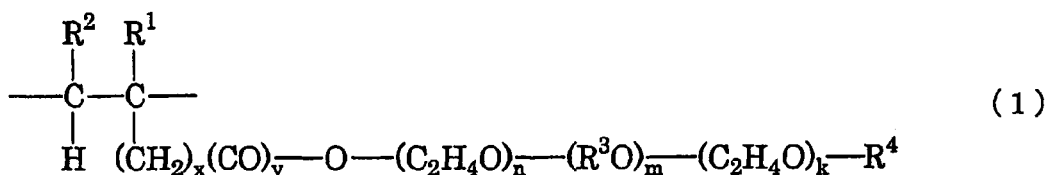
- 5 (en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R³ puede ser igual o diferente y representa un grupo alquileo que contiene de 3 a 18 átomos de carbono; x representa un número de 0 a 2; y representa 0 ó 1; n y k representan un número de adición molar promedio de un grupo oxietileno, en el que n es un número de 1 a 200 y k es un número de 1 a 200; m representa un número de adición molar promedio del grupo oxialquileo y es un número de 1 a 50; n+m+k es un número de 3 a 200; y R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono).

La presente invención también se refiere a un compuesto de aditivo para cemento que comprende dos o más especies de aditivos para cemento, en el que al menos una de las dos o más especies de aditivos para cemento es el aditivo para cemento.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

- 15 A continuación, la presente invención se describe en detalle.

El polímero de ácido policarboxílico comprendido en el aditivo para cemento de la presente invención es un polímero que comprende dos o más ácidos carboxílicos o sales de carboxilato en una molécula y en el que se introduce una estructura específica representada por la siguiente fórmula (1) en un sitio (resto) que constituye el polímero:

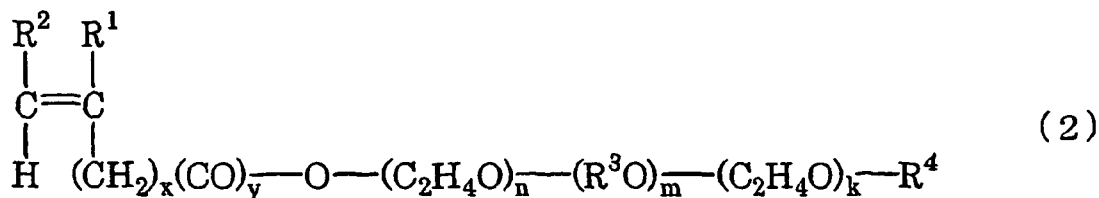


- 20 (en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R³ puede ser igual o diferente y representa un grupo alquileo que contiene de 3 a 18 átomos de carbono; x representa un número de 0 a 2; y representa 0 ó 1; n y k representan un número de adición molar promedio de un grupo oxietileno, en el que n es un número de 1 a 200 y k es un número de 1 a 200; m representa un número de adición molar promedio del grupo oxialquileo y es un número de 1 a 50; n+m+k es un número de 3 a 200; y R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono).

- 25 La cadena de polioxialquileo representada por el número que se repite de n, m y k en la fórmula anterior (1) es una forma del llamado copolímero de bloques A-B-A, y esta estructura específica es uno de los factores para una excelente capacidad de reducción de agua y una baja viscosidad. A está compuesto por oxietileno con alta hidrofilia y B está compuesto por un oxialquileo hidrófobo que contiene de 3 a 18 átomos de carbono, en el que la parte hidrófoba (la parte representada como B) existe dentro de la cadena hidrófila (las partes representadas como A). La presente invención se caracteriza por tener una parte hidrófoba dentro de esta cadena hidrófila, de este modo ejerce tanto capacidad de reducción de agua como baja viscosidad.

- 30 En la fórmula mencionada anteriormente (1), n y k pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un número de 1 a 200. Si superan 200, la viscosidad aumenta y la docilidad puede deteriorarse en algunos casos. Preferentemente, son de 1 a 60, y más preferentemente son de 1 a 20. m representa un número de 1 a 50, y si éste supera 50, la capacidad de reducción de agua puede deteriorarse o la hidrofobia puede aumentar en algunos casos para dar como resultado incompatibilidad con agua para amasado que se añadirá al cemento y una docilidad inferior. El intervalo de m es preferentemente de 1 a 20, más preferentemente de 1 a 5, y aún más preferentemente de 1 a 3. n+m+k, que es una suma de n, m y k, es un número de 3 a 200. Cuando n+m+k supera 200, la viscosidad se vuelve alta, y la docilidad puede volverse mala. Éste es preferentemente un número de 5 a 120, más preferentemente un número de 5 a 100, y aún más preferentemente un número de 5 a 50. R³ puede ser igual o diferente y cada uno representa un grupo alquileo que contiene de 3 a 18 átomos de carbono, y preferentemente representa un grupo 2-metiletileno (generalmente, el óxido de propileno es un precursor) que contiene 3 átomos de carbono. R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, y preferentemente representa un grupo metilo.

El polímero de ácido policarboxílico comprendido esencialmente en la presente invención puede obtenerse polimerizando, por ejemplo, una o dos o más especies de monómeros que tienen un ácido carboxílico o una sal de carboxilato y un doble enlace polimerizable en una molécula y una o dos o más especies de monómeros representados mediante la siguiente fórmula (2):



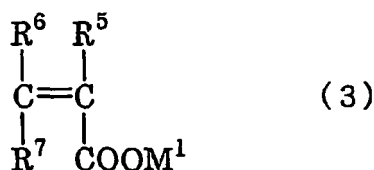
(en la que R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R^3 puede ser igual o diferente y representa un grupo alquileo que contiene de 3 a 18 átomos de carbono; x representa un número de 0 a 2; y representa 0 ó 1; n y k representan un número de adición molar promedio de un grupo oxietileno, en el que n es un número de 1 a 200 y k es un número de 1 a 200; m representa un número de adición molar promedio del grupo oxialquileo y es un número de 1 a 50; $n+m+k$ es un número de 3 a 200; y R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono). En el caso en el que se usa una sal de carboxilato, por ejemplo, puede usarse una sal de metal alcalino, una sal de metal alcalinotérreo o una sal de amonio, y puede obtenerse el polímero de ácido policarboxílico anterior polimerizando estas sales de carboxilato o formando una sal después de polimerizar monómeros de ácido carboxílico.

El monómero representado mediante la fórmula mencionada anteriormente (2) puede obtenerse añadiendo óxido de etileno en una cantidad apropiada para dar el número que se repite recomendado a un alcohol insaturado o un ácido carboxílico insaturado; añadiendo óxido de alquileo que contiene de 3 a 18 átomos de carbono en una cantidad apropiada para dar el número que se repite recomendado; y añadiendo óxido de etileno en una cantidad apropiada para dar el número que se repite recomendado. Además, el monómero también puede obtenerse mediante esterificación de un alcohol, que se obtiene añadiendo óxido de etileno en una cantidad apropiada para dar el número que se repite recomendado a un alcohol o un fenol que comprende un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, añadiendo óxido de alquileo de 3 a 18 átomos de carbono en una cantidad apropiada para dar el número que se repite recomendado, y añadiendo óxido de etileno en una cantidad apropiada para dar el número que se repite recomendado, con una reacción de intercambio de ácido carboxílico insaturado o éster del alcohol con un éster de ácido carboxílico insaturado.

La técnica analítica del copolímero en la presente invención (cadena lateral; por ejemplo, la cadena lateral de (óxido de etileno)-(óxido de alquileo que contiene de 3 a 18 átomos de carbono)-(óxido de etileno) en la fórmula anterior (1) y (2)) puede especificarse combinando espectrometría de resonancia magnética nuclear (H-RMN y C-RMN, cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (LC-MS), electroforesis capilar y otros diversos análisis.

Como los alcoholes insaturados mencionados anteriormente, pueden mencionarse alcohol vinílico, alcohol alílico, alcohol metalílico, 3-buten-1-ol, 3-metil-3-buten-1-ol, 3-metil-2-buten-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-2-buten-1-ol y 2-metil-3-buten-1-ol. Como el ácido carboxílico insaturado mencionado anteriormente, pueden mencionarse ácido acrílico y ácido metacrílico, y pueden usarse ésteres alquílicos de estos ácidos carboxílicos insaturados como el éster de ácido carboxílico insaturado mencionado anteriormente. Como el óxido de alquileo que contiene de 3 a 18 átomos de carbono, pueden mencionarse óxido de propileno, óxido de butileno o compuesto epoxi de hidrocarburo insaturado y, entre ellos, se prefiere el óxido de propileno. Se prefieren como el alcohol o fenoles que comprenden un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, alcoholes alquílicos tales como metanol, etanol y butanol; alcoholes que tienen un grupo arilo tales como alcohol bencílico; fenoles tales como fenol y para-metilfenol. Entre estos se prefieren alcoholes que contienen de 1 a 3 átomos de carbono tales como metanol, etanol y butanol.

Adecuado como el monómero que tiene un ácido carboxílico o una sal de carboxilato y un doble enlace polimerizable en una molécula, que es copolimerizable con el monómero representado por la fórmula anterior (2) es, por ejemplo, un monómero representado mediante la siguiente fórmula (3):



(en la que R^5 , R^6 y R^7 pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, o un grupo representado por $-(\text{CH}_2)_Z\text{COOM}^2$, y Z es un número de 0 a 2. El grupo representado por $-(\text{CH}_2)_Z\text{COOM}^2$ puede formar un anhídrido con $-\text{COOM}^1$ o el otro grupo representado por $-(\text{CH}_2)_Z\text{COOM}^2$; M^1 y M^2

pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un átomo metálico, un grupo amonio o un grupo amina orgánica (un grupo amonio orgánico)). Como tales monómeros, pueden mencionarse un monómero de ácido monocarboxílico insaturado o un monómero de ácido dicarboxílico insaturado.

Son adecuados como el átomo metálico en M^1 y M^2 en la fórmula anterior (3) átomos de metales univalentes, por ejemplo átomos de metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio; átomos de metales bivalentes, por ejemplo átomos de metales alcalinotérreos tales como calcio y magnesio; y átomos de metales trivalentes tales como aluminio y hierro. Adecuado como el grupo amina orgánica (grupo amonio orgánico), pueden mencionarse, grupos alcanolamina (grupo alcanolamónio) tales como un grupo etanolamina (grupo etanolamónio), grupo dietanolamina (grupo dietanolamónio) y grupo trietanolamina (grupo trietanolamónio), y grupo trietilamina (grupo trietilamónio). Además, puede ser un grupo amonio.

Como el monómero representado mediante la fórmula (3), pueden mencionarse ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico o ácido fumárico; sales de metales monovalentes, sales de metales divalentes, sales de amonio y sales de amonio orgánicas de los mismos. Entre éstas, ácido metacrílico; sales de metales monovalentes, sales de metales divalentes, sales de amonio y sales de amina orgánicas (sales de amonio orgánicas) del mismo se usan preferentemente desde el punto de vista de una capacidad de dispersión de cemento (dispersabilidad) mejorada.

La relación de masa del sitio representado mediante la fórmula (1) con respecto a la masa total del polímero de ácido policarboxílico mencionado anteriormente es preferentemente del 10 al 95% en masa. Más preferentemente, es del 50 al 90% en masa, y aún más preferentemente del 65 al 85% en masa. En casos en los que el polímero de ácido policarboxílico mencionado anteriormente se obtiene copolimerizando el monómero (a) representado mediante la fórmula anterior (2) y el monómero (b) representado mediante la fórmula anterior (3), (a) es preferentemente del 10 al 95% en masa con respecto al 100% en masa de la masa total de los monómeros (a) y (b). Más preferentemente, es del 50 al 90% en masa, y aún más preferentemente del 65 al 85% en masa. Los componentes monoméricos que contienen el monómero (a) y (b) pueden contener, además, otro monómero, como componente copolimerizable, la cantidad de dicho monómero es del 0 al 50% en masa con respecto al 100% en masa de la masa total de (a) y (b). Son adecuados como otro monómero o monómeros diferentes del monómero (a) y (b), por ejemplo, estireno, ésteres de ácido (met)acrílico, acrilonitrilo, acrilamida, (met)alilsulfonato, 2-(met)acriloxietilsulfonato, 3-(met)acriloxipropilsulfonato, 3-(met)acriloxi-2-hidroxipropilsulfonato, éter 3-(met)acriloxi-2-hidroxipropilsulfonilico, 3-(met)acriloxi-2-hidroxipropiloxisulfobenzato, 4-(met)acriloxibutilsulfonato, ácido (met)acrilamidometilsulfónico, ácido (met)acrilamidoetilsulfónico y (met)acrilamida del ácido 2-metilpropanosulfónico. Estos monómeros pueden usarse individualmente o pueden usarse dos o más de ellos en combinación.

El polímero de ácido policarboxílico mencionado anteriormente puede obtenerse polimerizando estos monómeros. Como método de polimerización, pueden usarse métodos conocidos tales como polimerización en solución acuosa, polimerización en disolventes orgánicos, polimerización en emulsión, o polimerización en masa usando un iniciador de la polimerización y opcionalmente un agente de transferencia de cadena. Como iniciador de la polimerización, pueden usarse los conocidos. También es posible usar de forma combinada sales de persulfato tales como persulfato de amonio, persulfato sódico y persulfato potásico; peróxido de hidrógeno; compuestos azo tales como clorhidrato de azobis-2-metilpropionamida y azoisobutironitrilo; peróxidos tales como peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo e hidroperóxido de cumeno; y demás. Además, como promotor, pueden usarse en combinación agentes reductores tales como hidrogenosulfito sódico, sulfito sódico, sal de Mohr, pirobisulfito sódico, formaldehído sulfoxilato sódico, ácido ascórbico y ácido eritórboico; y compuestos de amina tales como etilendiamina, etilendiaminatetraacetato sódico y glicina. Estos iniciadores y promotores de la polimerización pueden usarse individualmente o pueden usarse dos o más especies en combinación.

En el método de polimerización anterior, puede usarse un agente de transferencia de cadena según sea necesario. Son utilizables como dicho agente de transferencia de cadena una o dos o más especies de aquellos conocidos en la técnica. Son adecuados como el agente de transferencia de cadena hidrófobo anterior compuestos de tiol que tienen un grupo hidrocarburo que contiene no menos de 3 átomos de carbono o compuestos cuya solubilidad en agua a 25°C no es superior al 10%. Por ejemplo, pueden mencionarse agentes de transferencia de cadena de tiol tales como butanotiol, octanotiol, decanotiol, dodecanotiol, hexadecanotiol, octadecanotiol, ciclohexil mercaptano, tiofenol, tioglicolato de octilo, 2-mercaptopropionato de octilo, 3-mercaptopropionato de octilo, mercaptopropionato de 2-etilhexilo, octanoato de 2-mercaptoetilo, 1,8-dimercapto-3,6-dioxaoctano, decanotritiol y dodecil mercaptano; haluros tales como tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, cloruro de metileno, bromoformo y bromotricloroetano; y compuestos de hidrocarburo insaturados tales como dímero de α -metilestireno, α -terpineno, γ -terpineno, dipenteno y terpinoleno. Estos pueden usarse individualmente o pueden usarse dos o más especies en combinación. Además, como un agente de transferencia de cadena hidrófobo, pueden mencionarse agentes de transferencia de cadena de tiol tales como mercaptoetanol, tioglicerol, ácido tioglicólico, ácido mercaptopropiónico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido tiomálico y ácido 2-mercaptoetanosulfónico; alcoholes primarios tales como 2-aminopropano-1-ol; alcoholes secundarios tales como isopropanol; ácido fosforoso, ácido hipofosforoso y sales de los mismos (por ejemplo, hipofosfito sódico, hipofosfito potásico), ácido sulfuroso, ácido hidrosulfuroso, ácido ditionoso, ácido metabisulfuroso, y sales de los mismos (por ejemplo, sulfito sódico, hidrogenosulfito sódico, ditionito sódico, metabisulfito sódico, sulfito potásico, hidrogenosulfito potásico, ditionito

potásico, metabisulfito potásico), y óxidos inferiores y sales de los mismos. Estos pueden usarse individualmente o dos o más de ellos pueden usarse en combinación.

5 En cuanto el método de adición del agente de transferencia de cadena anterior al recipiente de reacción, puede aplicarse un método de carga continua tal como goteo y carga dividida. El agente de transferencia de cadena puede introducirse individualmente en el recipiente de reacción, o puede mezclarse por adelantado con el monómero o disolvente.

10 La polimerización anterior puede llevarse a cabo por lotes o de forma continua. Como disolvente que se usa donde sea necesario en la etapa de polimerización, puede usarse cualquiera de los conocidos y pueden mencionarse agua; alcoholes tales como alcohol metílico, alcohol etílico y alcohol isopropílico; hidrocarburos aromáticos o alifáticos tales como benceno, tolueno, xileno, ciclohexano y n-heptano; ésteres tales como acetato de etilo; y cetonas tales como acetona y metiletilcetona. Estos pueden usarse individualmente o dos o más especies pueden usarse en combinación. Entre ellos, uno o dos o más disolventes seleccionados entre el grupo constituido por agua y alcoholes inferiores que contienen de 1 a 4 átomos de carbono se usan preferentemente desde el punto de vista de la solubilidad de los componentes del monómero y el producto de polímero de ácido policarboxílico.

15 En cuanto al método de adición de los monómeros, el iniciador de la polimerización, etc., al recipiente de reacción en el método de polimerización mencionado anteriormente, son adecuados el método que comprende cargar el recipiente de reacción con todos los monómeros y a continuación añadirles el iniciador de la polimerización para realizar la (co)polimerización; el método que comprende cargar el recipiente de reacción con algunos de los monómeros y a continuación añadirles el iniciador de la polimerización y monómeros residuales para realizar la polimerización; y el método que comprende cargar el recipiente de reacción con el disolvente de polimerización y a continuación añadirle la cantidad total de los monómeros y el iniciador de la polimerización.

20 Entre dichos métodos, se prefiere el método que comprende llevar a cabo la polimerización añadiendo el iniciador de la polimerización y monómeros gota a gota sucesivamente al recipiente de reacción, dado que la distribución de peso molecular del polímero producto puede hacerse estrecha (cerrada) y la capacidad de dispersión de cemento para aumentar la fluidez de las composiciones de cemento puede mejorarse de este modo. Además, la reacción de (co)polimerización se lleva a cabo preferentemente manteniendo la concentración de un disolvente en el recipiente de reacción durante la polimerización en no superior al 50%, dado que la estabilidad de preservación del polímero obtenido mejora más mediante la mejora de la capacidad de polimerización de los monómeros. Más preferentemente, no es superior al 40%, aún más preferentemente no superior al 30%.

30 En el anterior método de polimerización, la temperatura de polimerización y otras condiciones de polimerización se seleccionan apropiadamente de acuerdo con el método de polimerización, el disolvente, el iniciador de la polimerización, y el agente de transferencia de cadena empleados. Generalmente, la temperatura de polimerización es preferentemente no inferior a 0°C y no superior a 150°C. Más preferentemente, está en el intervalo de 40 a 120°C, aún más preferentemente de 50 a 100°C y de forma especialmente preferente de 60 a 85°C.

35 El polímero obtenido mediante el método de polimerización anterior como tal puede usarse como componente principal de aditivos para cemento. Cuando sea necesario, puede usarse después de una neutralización adicional con una sustancia alcalina. Se usan preferentemente como sustancia alcalina sales inorgánicas tales como hidróxidos, cloruros y carbonatos de metales monovalentes y divalentes; amoníaco; y aminas orgánicas.

40 En cuanto al peso molecular promedio en peso del polímero de ácido policarboxílico de la presente invención, el peso molecular promedio en peso (M_w) según se determina mediante cromatografía de permeación en gel (denominada en lo sucesivo en este documento como "GPC") y expresado sobre la base equivalente de polietilenglicol, es preferentemente de 3000 a 100000. Más preferentemente, es de 5000 a 80000 y aún más preferentemente de 7000 a 40000.

(Condiciones de medición de peso molecular de GPC)

45 Columna usada: Precolumna Tosoh TSK SWXL + gel TSK G4000SWXL + G3000SWXL + G2000SWXL

Eluyente: Se disuelve acetato sódico trihidrato (115,6 g) en un disolvente mixto compuesto por 10999 g de agua y 6001 g de acetonitrilo, y la solución se ajusta adicionalmente a pH 6,0 con ácido acético y se usa como solución del eluyente. Volumen de inyección: 100 μ l de la solución al 0,5% del eluyente

Caudal de eluyente: 0,8 ml/min

50 Temperatura de la columna: 40°C

Muestras patrón: Polietilenglicol, pesos moleculares máximos (Mp) 272500, 219300, 85000, 46000, 24000, 12600, 4250, 7100, 1470

Orden de la curva de calibración: 3° orden

Detector: Waters, detector del índice de refracción diferencial 410 de Japan

Software de análisis: Waters, MILLENNIUM de Japan Ver. 3.21

El aditivo para cemento de la presente invención comprende el polímero de ácido policarboxílico obtenido mediante el método mencionado anteriormente, y está preferentemente en el estado de una solución acuosa en vista de una manipulación de forma apropiada. El aditivo para cemento de la presente invención también puede contener otros aditivos. Es permisible añadir los aditivos cuando el aditivo para cemento está mezclado con el cemento. Como dichos otros aditivos de cemento, pueden usarse aquellos otros aditivos (ingredientes) de cemento conocidos que se muestran a continuación.

(a) sustancias macromoleculares solubles en agua; polímeros de ácido carboxílico insaturados tales como ácido poliacrílico (sal de sodio), ácido polimetacrílico (sal de sodio), ácido polimaleico (sal de sodio) y sal de sodio del copolímero de ácido acrílico-ácido maleico; polímeros de polioxitileno o polioxiopropileno o copolímeros de los mismos, tales como polietilenglicol y polipropilenglicol; éteres de celulosa no iónicos tales como metilcelulosa, etilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa e hidroxipropilcelulosa; polisacáridos producidos mediante fermentación microbiana, tales como glucanos de levadura, goma xantana, β -1,3-glucanos (que pueden ser de cadena lineal o ramificados; por ejemplo, curdlano, paramilo, paquimano, escleroglucano, laminarano); poliacrilamida; alcohol polivinílico; almidón; fosfato de almidón; alginato sódico; gelatina; copolímeros de ácido acrílico que contienen amino y productos de cuaternización derivados de los mismos;

(b) Emulsiones poliméricas; copolímeros de diversos monómeros de vinilo tales como (met)acrilatos de alquilo;

(c) Retardantes; ácidos oxicarboxílicos (o sales de los mismos) y sales inorgánicas u orgánicas, tales como ácido glucónico, ácido glucoheptónico, ácido arábico, ácido málico y ácido cítrico, y sales de sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio y trietanolamina de los mismos; sacáridos, por ejemplo monosacáridos, disacáridos, trisacáridos y oligosacáridos, tales como glucosa, fructosa, galactosa, sacarosa, xilosa, apiosa, ribosa y sacárido isomerizado, oligosacáridos tales como dextrina, polisacáridos tales como dextrano, melazas y mezclas que las contienen; alcoholes de azúcar tales como sorbitol; fluorosilicato de magnesio; ácido fosfórico y sales del mismo o ésteres de borato; ácidos aminocarboxílicos y sales de los mismos; proteínas solubles en álcali; ácido húmico; ácido tánico; fenoles; alcoholes polihídricos tales como glicerol; ácidos fosfóricos y derivados de los mismos, tales como ácido (aminotri)metilfosfónico, ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfórico, ácido (etilendiaminotetra)metilfosfónico, ácido (dietiltri(aminopenta)metilfosfónico y sales de metales alcalinotérreos de estos;

(d) Agentes de alta resistencia a corto plazo o acelerantes; sales de calcio solubles tales como cloruro cálcico, nitrito cálcico, nitrato cálcico, bromuro cálcico y yoduro cálcico; cloruros tales como cloruro de hierro y cloruro de magnesio; sales de sulfato; hidróxido potásico; hidróxido sódico; sales de carbonato; sales de tiosulfato; ácido fórmico y sales de formiato tales como formiato cálcico; alcanolaminas; cemento de alúmina; aluminosilicato cálcico;

(e) Agentes antiespumantes de aceite mineral; queroseno, parafina líquida;

(f) Agentes antiespumantes de grasa o aceite; aceites animales/vegetales, aceite de sésamo, aceite de ricino, aductos de óxido de alquileo derivados de estos;

(g) Agentes antiespumantes de ácido graso; ácido oleico, ácido esteárico, aductos de óxido de alquileo derivados de estos;

(h) Agentes antiespumantes de éster de ácido graso; monorricinolato de glicerina, derivados de ácido alquenilsuccínico, monolaurato de sorbitol, trioleato de sorbitol, ceras naturales;

(i) Agentes antiespumantes de oxialquileo; polioxialquileos tales como aductos de (poli)oxietileno-(poli)oxipropileno; éteres (poli)oxialquílicos tales como éter heptílico de dietilenglicol, éter oleílico de polioxietileno, éter butílico de polioxipropileno, éter 2-etilhexílico de polioxietileno-polioxipropileno y aductos de oxietileno-oxipropileno de alcoholes superiores que contienen de 12 a 14 átomos de carbono; éteres (alquil)arílicos de (poli)oxialquileo tales como éter fenílico de polioxipropileno y éter monofenílico de polioxietileno; éteres acetilénicos derivados de alcohol acetilénico mediante la polimerización por adición de un óxido de alquileo, tal como 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, 2,5-dimetil-3-hexino-2,5-diol y 3-metil-1-buten-3-ol; ésteres de ácidos grasos de (poli)oxialquileo tales como oleato de dietilenglicol, laurato de dietilenglicol y diestearato de etilenglicol; ésteres de ácidos grasos de (poli)oxialquileosorbital tales como monolaurato de polioxietilensorbital y trioleato de polioxietilensorbital; sales de éster de sulfato de éter alquil(arílico) de (poli)oxialquileo tales como sulfato de éter polioxipropilenoetilílico de sodio y sulfato de éter polioxietilendodecifenílico de sodio; ésteres de fosfato de (poli)oxialquilenalquilo tales como fosfato de (poli)oxietilenestearilo; (poli)oxialquilenalquilaminas tales como polioxietilenlaurilamina; polioxialquilenamidas;

(j) Agentes antiespumantes de alcohol; alcohol octílico, alcohol hexadecílico, alcohol acetilénico, glicoles;

(k) Agentes antiespumantes de amida; poliaminas de acrilato;

(l) Agentes antiespumantes de éster de fosfato; fosfato de tributilo, octilfosfato sódico;

(m) Agentes antiespumantes de jabón metálico; estearato de aluminio, oleato cálcico;

(n) Agentes antiespumantes de silicona; aceites de dimetilsilicona, pastas de silicona, emulsiones de silicona, polisiloxanos modificados orgánicos (poliorganosiloxanos tales como dimetilpolisiloxano), aceites de fluorosilicona;

(o) Agentes AE (introdutores de aire); jabones de resina, ácidos grasos saturados o insaturados, hidroxiestearato sódico, sulfato de laurilo, ABS (alquilbencenosulfonatos), LAS (alquilbencenosulfonatos lineales), alcanosulfonatos, ésteres (alqui)fenílicos de polioxietileno, sulfatos de éter alqui(fenílico) de polioxietileno y sales de los mismos, fosfatos de éter alqui(fenílico) de polioxietileno y sales de los mismos, materiales proteínicos, ácidos alquienilsulfosuccínicos, α -olefinsulfonatos;

(p) Otros tensioactivos; derivados de óxido de polialquileño producidos mediante adición de no menos de 10 moles de un óxido de alquileño, tal como óxido de etileno y/o óxido de propileno a un alcohol alifático monohídrico que contiene de 6 a 30 átomos de carbono, tal como alcohol octadecílico o alcohol estearílico, un alcohol alicíclico monohídrico que contiene de 6 a 30 átomos de carbono, tal como alcohol abietílico, un monomercaptano que contiene de 6 a 30 átomos de carbono, tal como dodecil mercaptano, un alquilfenol que contiene de 6 a 30 átomos de carbono, tal como nonilfenol, una amina que contiene de 6 a 30 átomos de carbono, tal como dodecilamina, o un ácido carboxílico que contiene de 6 a 30 átomos de carbono, tal como ácido láurico o ácido esteárico; sales de sulfonato de éter alquildifenílico que contienen dos grupos fenilo que contienen sulfo, que pueden tener un grupo alquilo o alcoxi como sustituyente, enlazados juntos mediante un enlace éter; diversos tensioactivos aniónicos, diversos tensioactivos catiónicos tales como acetatos de alquilamina y cloruros de alquiltrimetilamonio; diversos tensioactivos no iónicos; diversas sustancias anfóteras;

(q) Agentes impermeables; (sales de) ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, grasas y aceites, siliconas, parafinas, asfaltos, ceras;

(r) Inhibidores de la corrosión; sales de nitrito, sales de fosfato, óxido de zinc;

(s) Inhibidores del agrietamiento; éteres de polioxialquilo; alcanodiolos tales como 2-metil-2,4-pentanodiol;

(t) Aditivos expansivos; materiales de etringita, carbones.

Como otros aditivos (ingredientes) de cemento conocidos, pueden mencionarse agentes humectantes de cemento, agentes espesantes, inhibidores de segregación, floculantes, agentes para reducir la retracción de fraguado, agentes para aumentar la resistencia, agentes autonivelantes, inhibidores de la corrosión, agentes de diferencia de color, agentes antifúngicos, escoria de alto horno, cenizas volantes, ceniza de brasas, ceniza de clinker, ceniza de la cáscara, humo de sílice, polvo de sílice o yeso. Estos aditivos (ingredientes) de cemento conocidos pueden usarse individualmente o dos o más de ellos pueden usarse en combinación.

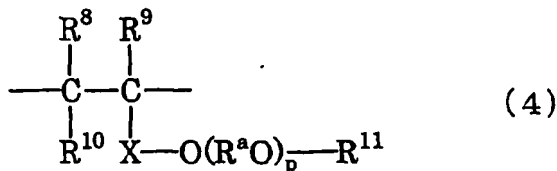
Además, el aditivo para cemento de la presente invención puede usarse en combinación con cualquiera de aquellos dispersantes de cemento que son de uso general y se conocen bien en la técnica. Como los dispersantes de cemento anteriores, los siguientes son adecuados.

Ligninsulfonatos; derivados de poliol; condensados de ácido naftalenosulfónico-formalina; condensados de ácido melaminosulfónico-formalina; sales del ácido poliestirenosulfónico; compuestos de ácido aminosulfónico tales como condensados de ácido aminoarilsulfónico-fenol-formaldehído tal como se describen en la Publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-01-113419; dispersantes de cemento que comprenden, como componente (a), un copolímero de un compuesto de mono(met)acrilato de polialquilenglicol y un compuesto de ácido (met)acrílico y/o una sal de dicho copolímero, como componente (b), un copolímero de un compuesto de éter mono(met)arílico de polialquilenglicol y anhídrido maleico y/o un hidrolizado de dicho copolímero y/o una sal del mismo y, como componente (c), un copolímero de un compuesto de éter mono(met)alílico de polialquilenglicol y un éster de ácido maleico de un compuesto de polialquilenglicol, y/o una sal del mismo, tal como se describe en la Publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-07-267705; aditivos para hormigón que comprenden, como componente A, un copolímero de un (met)acrilato de polialquilenglicol y ácido (met)acrílico (o una sal del mismo), como componente B, un compuesto de polietilenglicol-polipropilenglicol específico y, como componente C, un tensioactivo específico, tal como se describe en la Patente Japonesa N° 2508113; copolímeros de (met)acrilato de polietilen(propilen)glicol o éter mono(met)alílico de polietilen(propilen)glicol, ácido (met)alilsulfónico (o una sal del mismo) y ácido (met)acrílico (o una sal del mismo), tal como se describe en la Publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Sho-62-216950;

copolímeros de (met)acrilato de polietilen(propilen)glicol, ácido (met)alilsulfónico (o una sal del mismo) y ácido (met)acrílico (o una sal del mismo), tal como se describe en la Publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-01-226757; copolímeros de (met)acrilato de polietilen(propilen)glicol, ácido (met)alilsulfónico (o una sal del mismo) o ácido p-(met)alilobencenosulfónico (o una sal del mismo) y ácido (met)acrílico (o una sal del mismo), tal como se describe en la Publicación Kokoku de patente japonesa Hei-05-36377; copolímeros de éter

- mono(met)alílico de polietilenglicol y ácido maleico (o una sal del mismo), tal como se describe en la Publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-04-149056; copolímeros de (met)acrilato de polietilenglicol, ácido (met)alilsulfónico (o una sal del mismo), ácido (met)acrílico (o una sal del mismo), y mono(met)acrilato de alcanodiol, un mono(met)acrilato de polialquilenglicol y un monómero α,β -insaturado que tiene un grupo amida dentro de la molécula, tal como se describe en la Publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-05-170501; copolímeros de éter mono(met)alílico de polietilenglicol, mono(met)acrilato de polietilenglicol, un (met)acrilato de alquilo, ácido (met)acrílico (o una sal del mismo) y ácido (met)alilsulfónico (o una sal del mismo) o ácido p-(met)aliloxibenzenosulfónico (o una sal del mismo), tal como se describe en la Publicación Kokai de solicitud de patente japonesa H06-191918; copolímeros de un éter monoalílico de alcoxipolialquilenglicol y anhídrido maleico, o hidrolizados de los mismos, o sales de los mismos, tal como se describe en la Publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-05-43288; copolímeros de éter monoalílico de polietilenglicol, ácido maleico y un monómero copolimerizable con estos monómeros, o sales de los mismos, o ésteres de los mismos, tal como se describe en la Publicación Kokoku de patente japonesa Sho-58-38380;
- copolímeros de un monómero de mono(met)acrilato de polialquilenglicol, un monómero de ácido (met)acrílico y un monómero copolimerizable con estos monómeros, tal como se describe en la Publicación Kokoku de patente japonesa Sho-59-18338; copolímeros de un éster de ácido (met)acrílico que tienen un grupo ácido sulfónico y un monómero copolimerizable con estos según sea necesario, o sales de los mismos, tal como se describe en la Publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Sho-62-119147; producto de reacción de esterificación de un copolímero de un éter monoalílico de alcoxipolialquilenglicol y anhídrido maleico y un derivado de polioxialquilen terminado en alqueno, tal como se describe en la Publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-06-271347; producto de reacción de esterificación de un copolímero de un éter monoalílico de alcoxipolialquilenglicol y anhídrido maleico y un derivado de polioxialquilen terminado en hidroxilo, tal como se describe en la Publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Hei-06-298555; copolímeros de monómero de éter alquénico obtenidos mediante adición de un óxido de etileno a un alcohol insaturado específico, tal como 3-metil-3-buten-1-ol, un monómero de ácido carboxílico insaturado y un monómero copolimerizable con estos, o sales de los mismos tal como se describe en la Publicación Kokai de solicitud de patente japonesa Sho-62-68806 o ácidos policarboxílicos (o sales de los mismos). Estos dispersantes de cemento pueden usarse individualmente o dos o más de ellos pueden usarse en combinación.
- La presente invención también se refiere a un compuesto de aditivo para cemento que comprende dos o más especies de aditivos para cemento, en el que al menos una de las dos o más especies de aditivos para cemento es el aditivo para cemento de la presente invención.
- El compuesto de aditivo para cemento mencionado anteriormente llega a tener diversas propiedades características de los aditivos para cemento mezclados; por lo tanto, la adición a composiciones de cemento conduce a la mejora de la capacidad de reducción de agua de composiciones de cemento y a una mayor resistencia y durabilidad de productos endurecidos obtenidos a partir de ellas y proporciona, además, un nivel de viscosidad que facilita los trabajos en los emplazamientos de su manipulación. Dicho compuesto de aditivo para cemento puede formarse en una mezcla mezclando (combinando) el aditivo para cemento antes de la adición a composiciones de cemento. Como alternativa, el aditivo para cemento puede añadirse por separado a composiciones de cemento y de este modo formarse en una mezcla en las composiciones de cemento.
- El compuesto de aditivo para cemento mencionado anteriormente puede estar en forma de una mezcla en la que se mezclan el aditivo para cemento mencionado anteriormente de la presente invención y otro aditivo para cemento. Los ejemplos de la misma incluyen (I) una mezcla que comprende dos o más especies del aditivo para cemento de la presente invención, y (II) una mezcla que comprende una o dos o más especies del aditivo para cemento de la presente invención y una o dos o más especies de aditivos para cemento diferentes de la presente invención.
- En la realización de (I) o (II) mencionada anteriormente, en el caso en el que están contenidas dos o más especies de los aditivos para cemento de la presente invención están contenidos, dos o más especies de polímeros de ácido policarboxílico que tienen el sitio representado mediante la fórmula mencionada anteriormente (1) con diferente longitud de la cadena de óxido de alquilen o diferentes composiciones copoliméricas.
- Además, como el método para separar el polímero de ácido policarboxílico, se ejemplifican procesos de separación por punto de enturbiamiento, preparación por cromatografía de permeación en gel (GPC), preparación por cromatografía de líquidos (LC), electroforesis por capilaridad, y diálisis, y el polímero de ácido policarboxílico puede separarse combinando estos métodos adecuadamente.
- En la realización de (II), la relación de mezclado (en términos de materias sólidas) del aditivo para cemento de la presente invención es preferentemente del 0,1% en masa como límite inferior con respecto al 100% en masa de las materias sólidas de los polímeros completos en el aditivo para cemento. Más preferentemente, el valor del límite inferior es del 1% en masa, aún más preferentemente, el 5% en masa, y de forma especialmente preferente el 10% en masa. Por otro lado, el valor del límite superior es preferentemente del 99,9% en masa, más preferentemente del 70% en masa, aún más preferentemente del 60% en masa, y de forma especialmente preferente del 50% en masa.

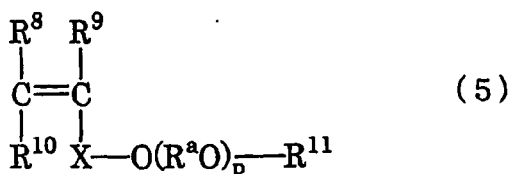
En la realización mencionada anteriormente (II), el aditivo para cemento diferente del aditivo para cemento de la presente invención en el compuesto de aditivo para cemento comprende preferentemente un polímero, que está compuesto por componentes monoméricos que contienen un monómero insaturado de polialquilenglicol. Preferentemente éste comprende un polímero que tiene un sitio representado mediante la siguiente fórmula (4):



(en la que R^8 , R^9 y R^{10} pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R^{11} representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono; R^a puede ser igual o diferente y representa un grupo alquileo que contiene de 2 a 18 átomos de carbono; p representa un número de adición molar promedio del grupo oxialquileo y es un número de 1 a 300; X representa un grupo alquileo divalente que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, un enlace $-\text{CO}-$, un enlace $-\text{R}^b-\text{CO}-$, o un enlace directo; y R^b representa un grupo alquileo divalente que contiene de 1 a 5 átomos de carbono). En el caso en el que X representa un enlace directo, un átomo de carbono y un átomo de oxígeno enlazado a X están enlazados de forma diferente entre sí. Además, también se prefiere una realización en la que está comprendido un polímero que tiene un átomo de nitrógeno o un polímero que contiene una estructura ramificada y un grupo oxialquileo.

Es decir, el aditivo para cemento en el compuesto de aditivo para cemento de la presente invención preferentemente comprende al menos una especie de polímero seleccionada entre el grupo constituido por un polímero que contiene un sitio representado mediante la siguiente fórmula (4), un polímero que tiene un átomo de nitrógeno, y un polímero que contiene una estructura ramificada y un grupo oxialquileo. Estos polímeros y materias primas para producirlos pueden usarse individualmente o dos o más de ellos pueden usarse en combinación.

El polímero mencionado anteriormente compuesto por componentes monoméricos que contienen esencialmente el monómero insaturado de polialquilenglicol puede ser cualquier polímero obtenido polimerizando componentes monoméricos que comprenden el monómero insaturado de polialquilenglicol. Y dicho monómero insaturado de polialquilenglicol es, preferentemente, un monómero representado mediante la siguiente fórmula (5):



(en la que R^8 , R^9 y R^{10} pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R^{11} representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono; R^a pueden ser igual o diferente y cada uno representa un grupo alquileo que contiene de 2 a 18 átomos de carbono, y p representa el número de adición molar promedio del grupo oxialquileo y es un número de 1 a 300; X representa un grupo alquileo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, un enlace $-\text{CO}-$, un enlace $-\text{R}^b-\text{CO}-$, o un enlace directo, en el caso en el que X representa un enlace directo, el átomo de carbono y el átomo de oxígeno enlazados a X están enlazados directamente entre sí; R^b representa un grupo alquileo divalente que contiene de 1 a 5 átomos de carbono). Además, es preferible que el polímero contenga un monómero de ácido carboxílico insaturado como componente monomérico, y puede contener opcionalmente otro monómero copolimerizable.

Además, R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^a , R^b , p y X en la fórmula (5) los iguales a los mencionados anteriormente en la fórmula (4).

La relación de contenido del monómero insaturado de polialquilenglicol y el monómero de ácido carboxílico insaturado en los componentes monoméricos mencionados anteriormente es, preferentemente, no inferior a 0,1 y no superior a 2 en base a (monómero insaturado de polialquilenglicol)/(monómero de ácido carboxílico insaturado) (relación molar). Más preferentemente, es no inferior a 0,3 y no superior a 1,2...

El peso molecular promedio en peso del polímero compuesto por componentes monoméricos que contienen esencialmente el monómero insaturado de polialquilenglicol es, preferentemente, no inferior a 1000 según lo determinado mediante GPC y se expresa en base a equivalentes de polietilenglicol. Éste es más preferentemente no inferior a 3000, aún más preferentemente no inferior a 5000, y de forma especialmente preferente no inferior a 7000. Por otro lado, es preferentemente no superior a 500000. Es más preferentemente no superior a 30000, aún más preferentemente no superior a 100000, y de forma especialmente preferente no superior a 80000. Cuando el peso

molecular promedio en peso es inferior a 1000, o cuando es superior a 500000, la capacidad de dispersión puede reducirse.

El monómero carboxílico insaturado mencionado anteriormente es, preferentemente, un monómero que tiene un ácido carboxílico o una sal de carboxilato y un doble enlace polimerizable en una molécula tal como se ha descrito anteriormente. Además de estos, también son adecuados como monómero de ácido carboxílico insaturado semiéster de monómero de ácido dicarboxílico insaturado con un alcohol que contiene de 1 a 22 átomos de carbono, semiamidas de ácido dicarboxílico insaturado con una amina que contiene de 1 a 22 átomos de carbono, semiéster de monómero de ácido dicarboxílico insaturado con un glicol que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, y semiamida de ácido maleámico con glicol que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, y demás.

El monómero insaturado de polialquilenglicol mencionado anteriormente es, preferentemente, el monómero representado mediante la fórmula (5) tal como se ha descrito anteriormente y, por ejemplo, se prefiere un aducto de alcohol insaturado-polialquilenglicol y un monómero de éster de polialquilenglicol. El aducto de alcohol insaturado-polialquilenglicol puede ser un compuesto que tiene una estructura tal que una cadena de polialquilenglicol se añade a un alcohol que tiene un grupo insaturado. El monómero de éster de polialquilenglicol puede ser cualquiera de aquellos monómeros que tienen una estructura en la que un grupo insaturado está enlazado a una cadena de polialquilenglicol mediante un enlace éster, son adecuados un compuesto de éster de polialquilenglicol de ácido carboxílico insaturado, en particular éster mono(met)acrílico de (alcoxi)polialquilenglicol.

En casos en los que dos o más especies del grupo oxialquileo representadas mediante $-(R^aO)-$ en la fórmula anterior (5) se producen en uno y el mismo monómero, los grupos oxialquileo representados mediante $-(R^aO)-$ pueden estar en cualquier modo de adición, concretamente adición aleatoria, adición en bloques o adición alternativa.

El grupo o grupos oxialquileo representados mediante $-(R^aO)-$, tal como se ha mencionado anteriormente, son un aducto de óxido de alquileo que contiene de 2 a 18 átomos de carbono. Dicho aducto de óxido de alquileo tiene una estructura formada por uno o dos o más óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de isobutileno, óxido de 1-buteno y óxido de 2-buteno. Entre dichos aductos de óxido de alquileo, se prefieren aductos de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. Aún más preferentemente, éste está formado principalmente por óxidos de etileno. Es decir, éste es preferentemente un grupo formado principalmente por un grupo o grupos oxietileno. En este caso, "principalmente" significa que el grupo oxietileno supone una mayoría con respecto al número de todos los grupos oxialquileo presentes. Cuando el grupo oxietileno supone "una mayoría", en el sentido anterior, de los grupos oxialquileo anteriores, la proporción del mismo según se expresa en términos de % en moles (porcentaje molar) con respecto al 100% en moles de todos los grupos oxialquileo es preferentemente del 50 al 100% en moles. Si ésta es inferior al 50% en moles, la hidrofilia de los grupos oxialquileo puede reducirse posiblemente. Más preferentemente, ésta es no inferior al 60% en moles, aún más preferentemente no inferior al 70% en moles, de forma especialmente preferente no inferior al 80% en moles, y de la forma más preferente no inferior al 90% en moles.

El número p de adición molar promedio del grupo oxialquileo representado mediante el R^aO anterior es un número de 1 a 300. Cuando p supera 300, la capacidad de polimerización del monómero puede reducirse. Un intervalo preferido de p es no inferior a 2 y, en $-(R^aO)_p-$, el número de adición molar promedio del grupo o grupos oxietileno es preferentemente no inferior a 2. Cuando p es inferior a 2 o el número de adición molar promedio del grupo o grupos oxietileno es inferior a 2, no pueden obtenerse niveles suficientes de hidrofilia e impedimento estérico para dispersar partículas de cemento, por lo tanto puede ser imposible obtener una excelente fluidez. Para obtener una excelente fluidez, un intervalo preferido de p es no inferior a 3 pero no superior a 280. Más preferentemente, p es no inferior a 5, aún más preferentemente no inferior a 10, de forma especialmente preferente no inferior a 20. Por otro lado, p es más preferentemente no superior a 250, de forma especialmente preferente no superior a 150. En cuanto al número de adición molar promedio del grupo o grupos oxietileno, éste es preferentemente no inferior a 3 pero no superior a 280. Más preferentemente, éste es no inferior a 10, aún más preferentemente no inferior a 20. Por otro lado, éste es más preferentemente no superior a 250, aún más preferentemente no superior a 200, de forma especialmente preferente no superior a 150. El número de adición molar promedio significa el valor promedio para el número molar del grupo oxialquileo en cuestión añadido en cada mol del grupo formado por el grupo o grupos oxialquileo. Para preparar hormigón bajo en viscosidad, en cuando al intervalo de p , éste es preferentemente no inferior a 3 pero no superior a 100, más preferentemente no inferior a 4 pero no superior a 50, aún más preferentemente no inferior a 4 pero no superior a 30, de la forma más preferente no inferior a 5 pero no superior a 25.

Es posible usar, como monómero representado mediante la fórmula (5), una combinación de dos o más especies monoméricas que difieren en el número p de adición molar promedio del grupo o grupos oxialquileo. Como combinación adecuada, por ejemplo, una combinación de dos especies monoméricas que difieren en el número p de adición molar promedio en no más de 10 (preferentemente una diferencia p no superior a 5), una combinación de dos especies monoméricas que difieren en el número p de adición molar promedio en no más de 10 (preferentemente una diferencia en p no inferior a 20), o una combinación de no menos de tres especies monoméricas que difieren en p en no menos de 10 (preferentemente una diferencia en m no inferior a 20) entre sí. Además, en cuanto al intervalo de p para uso combinado, es posible combinar un monómero que tiene un número p de adición molar promedio en el intervalo de 40 a 300 con un monómero que tiene el intervalo de 1 a 40 (siendo la

diferencia en p no inferior a 10, preferentemente no inferior a 20), o combinar un monómero que tiene un número p de adición molar promedio en el intervalo de 20 a 300 con un monómero que tiene el intervalo de 1 a 20 (siendo la diferencia en m no inferior a 10, preferentemente no inferior a 20).

5 En el caso en el que el monómero representado mediante la fórmula (5) es un monómero de éster de polialquilenglicol, en cuanto al grupo oxalquileo representado mediante $-(R^9O)_p-$, se prefiere que el sitio de óxido de etileno se añada al sitio del enlace éster con ácido (met)acrílico ($R^8R^9C=CR^{10}-COOH$) desde el punto de vista de la mejora de la productividad de esterificación con ácido (met)acrílico.

10 En cuanto al R^{11} anterior, si el número de átomos de carbono supera 30, la hidrofobia del compuesto de aditivo para cemento de la presente invención se vuelve excesivamente fuerte, de modo que no puede obtenerse una buena capacidad de dispersión. Desde el punto de vista de la capacidad de dispersión, una realización preferida de R^{11} es un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono o un hidrógeno, más preferentemente un grupo hidrocarburo que contiene no más de 10 átomos de carbono, aún más preferentemente no más de 5 átomos de carbono, todavía más preferentemente no más de 3 átomos de carbono, y de forma especialmente preferente no más de 2 átomos de carbono. Entre los grupos hidrocarburo, se prefieren grupos alquilo saturados y grupos alquilo insaturados. Estos grupos alquilo puede ser de cadena lineal o ramificados. Para alcanzar una excelente capacidad de prevenir la segregación y hacer a la cantidad de aire introducida en las composiciones de cemento adecuada, se prefieren grupos hidrocarburo que contienen no menos de 5 átomos de carbono, y se prefieren grupos hidrocarburo que contienen no más de 20 átomos de carbono. Se prefieren más grupos hidrocarburo que contienen de 5 a 10 átomos de carbono. Entre los grupos hidrocarburo, se prefieren grupos alquilo saturados y grupos alquilo insaturados. Estos grupos alquilo pueden ser de cadena lineal o ramificados.

20 Son adecuados como el aducto de alcohol insaturado-polialquilenglicol mencionado anteriormente, por ejemplo, aductos de alcohol vinílico-óxido de alquileo, aductos de alcohol (met)alílico-óxido de alquileo, aductos de 3-buten-1-ol-óxido de alquileo, aductos de alcohol de isopreno (3-metil-3-buten-1-ol)-óxido de alquileo, aductos de 3-metil-2-buten-1-ol-óxido de alquileo, aductos de 2-metil-3-buten-2-ol-óxido de alquileo, aductos de 2-metil-2-buten-1-ol-óxido de alquileo y aductos de 2-metil-3-buten-1-ol-óxido de alquileo.

25 Son adecuados como el aducto de alcohol insaturado-polialquilenglicol mencionado anteriormente también éter monovinílico de polietilenglicol, éter monovinílico de metoxipolietilenglicol, éter mono(met)alílico de polietilenglicol, éter mono(met)alílico de metoxipolietilenglicol, éter mono(2-metil-2-propenílico) de polietilenglicol, éter mono(2-butenílico) de polietilenglicol, éter mono(3-metil-3-butenílico) de polietilenglicol, éter mono(3-metil-2-butenílico) de polietilenglicol, éter mono(2-metil-3-butenílico) de polietilenglicol, éter mono(2-metil-2-butenílico) de polietilenglicol, éter mono(1,1-dimetil-3-propenílico) de polietilenglicol, éter mono(3-metil-3-butenílico) de polietilenglicol, éter mono(3-metil-3-butenílico) de metoxipolietilenglicol, éter mono(3-metil-3-butenílico) de etoxipolietilenglicol, éter mono(3-metil-3-butenílico) de 1-propoxipolietilenglicol, éter mono(3-metil-3-butenílico) de ciclohexiloxipolietilenglicol, éter mono(3-metil-3-butenílico) de 1-octiloxipolietilenglicol, éter mono(3-metil-3-butenílico) de nonilalcoxipolietilenglicol, éter mono(3-metil-3-butenílico) de laurilalcoxipolietilenglicol, éter mono(3-metil-3-butenílico) de estearilalcoxipolietilenglicol, éter mono(3-metil-3-butenílico) de fenoxipolietilenglicol, éter mono(3-metil-3-butenílico) de naftoxipolietilenglicol, éter monoalílico de metoxipolietilenglicol, éter monoalílico de etoxipolietilenglicol, éter monoalílico de fenoxipolietilenglicol, éter mono(2-metil-2-propenílico) de metoxipolietilenglicol, éter mono(2-metil-2-propenílico) de etoxipolietilenglicol o éter mono(2-metil-2-propenílico) de fenoxipolietilenglicol.

30 Son adecuados como el (alcoxi)mono(met)acrilato de polialquilenglicol mencionado anteriormente productos de esterificación de ácido (met)acrílico con alcoxipolialquilenglicoles, de forma especialmente preferente alcoxipolialquilenglicoles que están formados principalmente por un grupo o grupos de óxido de etileno, obtenidos mediante adición de 1 a 300 moles de un grupo o grupos óxido de alquileo que contienen de 2 a 18 átomos de carbono a cualquiera de alcoholes alifáticos que contienen de 1 a 30 átomos de carbono tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, octanol, 2-etil-1-hexanol, alcohol nonílico, alcohol luarílico, alcohol cetílico y alcohol estearílico; alcoholes alicíclicos que contienen de 3 a 30 átomos de carbono tales como alcohol (met)alílico, 3-buten-1-ol y 3-metil-3-buten-1-ol.

35 Son adecuados como dichos productos de esterificación aquellos (met)acrilatos de (alcoxi)polietilenglicol (poli)(alquilenglicol que contienen de 2 a 4 átomos de carbono) que se dan a continuación:

40 Mono(met)acrilato de metoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de metoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de metoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de metoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de etoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de etoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de etoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de etoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de propoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de propoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de propoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de propoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol},

- 5 mono(met)acrilato de butoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de butoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de butoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de butoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de pentoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de pentoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de pentoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de pentoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de hexoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de hexoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de hexoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de hexoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol},
- 10 mono(met)acrilato de heptoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de heptoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de heptoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de heptoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de octoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de octoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de octoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de octoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de nonanoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de nonanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de nonanoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de nonanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol},
- 15 mono(met)acrilato de decanoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de decanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de decanoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de decanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de undecanoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de undecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de undecanoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de undecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de dodecanoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de dodecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de dodecanoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de dodecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol},
- 20 mono(met)acrilato de tridecanoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de tridecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de tridecanoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de tridecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de tetradecanoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de tetradecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de tetradecanoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de tetradecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de pentadecanoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de pentadecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de pentadecanoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de pentadecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol},
- 25 mono(met)acrilato de hexadecanoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de hexadecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de hexadecanoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de hexadecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de heptadecanoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de heptadecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de heptadecanoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de heptadecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de octadecanoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de octadecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de octadecanoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de octadecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol},
- 30 mono(met)acrilato de nonadecanoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de nonadecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de nonadecanoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de nonadecanoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de ciclopentoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de ciclopentoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de ciclopentoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de ciclopentoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de ciclohexoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de ciclohexoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de ciclohexoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de ciclohexoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}.
- 35 Como el mono(met)acrilato de (alcoxi)polialquilenglicol mencionado anteriormente, no solamente los compuestos descritos anteriormente, sino que también son adecuados mono(met)acrilato de fenoxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de fenoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de fenoxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de fenoxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}, mono(met)acrilato de (met)aliloxipolietilenglicol, mono(met)acrilato de (met)aliloxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol}, mono(met)acrilato de (met)aliloxi{polietilenglicol-(poli)butilenglicol} y mono(met)acrilato de (met)aliloxi{polietilenglicol-(poli)propilenglicol-(poli)butilenglicol}.
- 40
- 45
- 50
- 55

Son adecuados como el monómero insaturado de polialquilenglicol anterior, no solamente los descritos anteriormente, sino también monomaleato de (alcoxi)polialquilenglicol o dimaleato de (alcoxi)polialquilenglicol. Como dichos monómeros, los siguientes son adecuados.

- 5 Semiésteres y diésteres derivados de alquil(poli)alquilenglicoles obtenidos mediante adición de de 1 a 500 moles de un oxialquileo que contiene de 2 a 18 átomos de carbono a un alcohol que contiene de 1 a 30 átomos de carbono o una amina que contiene de 1 a 30 átomos de carbono y los monómeros de ácido dicarboxílico insaturado mencionados anteriormente; semiésteres y diésteres derivados de los monómeros de ácido dicarboxílico insaturado mencionados anteriormente y polialquilenglicoles que tienen un número promedio de moles de un glicol o glicoles que contienen de 2 a 18 átomos de carbono según se añada de 2 a 500; semiamidas de ácido maleámico con polialquilenglicoles que tienen un número promedio de moles de un glicol o glicoles que contienen de 2 a 18 átomos de carbono según se añada de 2 a 500; di(met)acrilatos de (poli)alquilenglicol tales como di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de (poli)etilenglicol, di(met)acrilato de polipropilenglicol y di(met)acrilato de (poli)etilenglicol-(poli)propilenglicol; dimaleatos de (poli)alquilenglicol tales como dimaleato de trietilenglicol y dimaleato de polietilenglicol.
- 10
- 15 En cuanto al monómero o monómeros copolimerizables, que pueden ser el componente monomérico del polímero compuesto por componentes monoméricos que contienen un monómero insaturado de polialquilenglicol, pueden usarse los siguientes compuestos.

Ésteres de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de decilo y (met)acrilato de laurilo; (met)acrilato bifuncional tal como di(met)acrilato de hexanodiol; compuestos de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de etoxietilo, (met)acrilato de butoxietiletilo y (met)acrilato de metoxipropilo.
- 20
- 25 Semiésteres y diésteres derivados de ácido dicarboxílico insaturado tal como se ha mencionado anteriormente y alcoholes que contienen de 1 a 30 átomos de carbono; semiamidas y diamidas derivadas del monómero de ácido dicarboxílico insaturado mencionado anteriormente y una amina que contiene de 1 a 30 átomos de carbono; semiésteres derivados del monómero de ácido dicarboxílico insaturado mencionado anteriormente y glicol que contiene de 2 a 18 átomos de carbono; semiamida derivada de ácido maleamínico y glicol que contiene de 2 a 18 átomos de carbono; (met)acrilato multifuncional tal como di(met)acrilato de hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano y di(met)acrilato de trimetilolpropano; ácidos sulfónicos insaturados y sal de metal monovalente, sal de metal divalente, sal de amonio y sal de amonio orgánica de los mismos, por ejemplo, vinilsulfonato, (met)alilsulfonato, 2-(met)acriloxietilsulfonato, 3-(met)acriloxipropilsulfonato, 3-(met)acriloxi-2-hidroxipropilsulfonato, éter sulfufenílico de 3-(met)acriloxi-2-hidroxipropilo, 3-(met)acriloxi-2-hidroxipropiloxisulfobenzoato, 4-(met)acriloxibutilsulfonato, (met)acrilamidometilsulfonato, (met)acrilamidoetilsulfonato, (met)acrilamida del ácido 2-metilpropanosulfónico, y ácido estirenosulfónico; amidas derivadas de ácido monocarboxílico insaturado y aminas que contienen de 1 a 30 átomos de carbono, por ejemplo, metil(met)acrilamida; compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno, α -metilestireno, bromoestireno, cloroestireno, viniltolueno y p-metilestireno; α -olefinas tales como hexeno, hepteno y deceno; éteres alquilvinílicos tales como éter metilvinílico, éter etilvinílico y éter butilvinílico; ésteres de alilo tales como acetato de alilo; alilos tales como alcohol alílico;
- 30
- 35
- 40 mono(met)acrilatos de alcanodiol tales como mono(met)acrilatos de 1,4-butanodiol, mono(met)acrilato de 1,5-pentanodiol y mono(met)acrilato de 1,6-hexanodiol; dienos tales como butadieno, isopreno, isobutireno, 2-metil-1,3-butadieno y 2-cloro-1,3-butadieno; amidas insaturadas tales como (met)acrilamida, (met)acrilalquilamida, N-metilol(met)acrilamida y N,N-dimetil(met)acrilamida; compuestos de ciano insaturados tales como (met)acrilonitrilo y α -cloroacrilonitrilo; ésteres insaturados tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; aminas insaturadas tales como (met)acrilato de aminoetilo, (met)acrilato de metilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de dibutilaminoetilo y vinilpiridina; compuestos aromáticos de divinilo tales como divinilbenceno; cianuratos tales como cianurato de trialilo; y derivados de siloxano tales como ácido polidimetilsiloxanoaminopropilenaminomaleamídico, ácido polidimetilsiloxano-bis(propilaminomaleamídico), ácido polidimetilsiloxano-bis(dipropilenaminomaleamídico), polidimetilsiloxano-(1-propil-3-acrilato), polidimetilsiloxano-(1-propil-3-metacrilato), polidimetilsiloxano-bis(1-propil-3-acrilato) y polidimetilsiloxano-bis(1-propil-3-metacrilato).
- 45
- 50
- 55 Como el otro monómero copolimerizable mencionado anteriormente, pueden usarse los siguientes monómeros de etileno que contienen un grupo polioxialquileo multiramificado (1) a (3): (1) un macrómero obtenido añadiendo metacrilato de glicidilo a un polímero multi-ramificado obtenido añadiendo óxido de alquileo a polialquilenimina; (2) un macrómero de éster (met)acrílico de un polímero multi-ramificado obtenido añadiendo óxido de alquileo a polialquilenimina; y (3) un macrómero de éster de ácido maleico de un polímero multi-ramificado obtenido añadiendo óxido de alquileo a polialquilenimina. Como polímero multiramificado mencionado anteriormente, también pueden usarse aquellos obtenidos añadiendo óxido de alquileo a poliamidopoliimina y un alcohol polihídrico.
- 60
- Como la polialquilenimina mencionada anteriormente, puede mencionarse, por ejemplo, un homopolímero y un copolímero obtenido mediante polimerización, de la manera convencional, de una o dos o más de alquileniminas que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, tales como etilenimina, propilenimina, 1,2-butilenimina, 2,3-butilenimina y

1,1-dimetiltilenimina. Dicha polialquilenimina puede tener cualquiera de la estructura de cadena lineal, estructura de cadena ramificada y estructura reticulada de forma tridimensional. Además, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina o tetraetilenpentaamina también pueden usarse. Dichas polialquileniminas tienen generalmente, en su estructura, no solamente un grupo amino terciario sino también grupos amino primario y amino secundario (imino) que tienen un átomo de hidrógeno activo, respectivamente.

El peso molecular promedio en peso de la polialquilenimina es preferentemente de 100 a 100000. Más preferentemente, es de 300 a 50000, y aún más preferentemente de 600 a 10000.

Son adecuados para su uso como el óxido de alquileo anterior óxido de alquileo que contiene de 2 a 8 átomos de carbono tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de isobutileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2-buteno, óxido de trimetileno, óxido de tetrametileno, óxido de tetrametileno, monóxido de butadieno y óxido de octileno y, además, epóxidos alifáticos tales como óxido de dipentanoetileno y óxido de dihexanoetileno; epóxidos alicíclicos tales como óxido de trimetileno, óxido de tetrametileno, tetrahidrofurano, tetrahidropirano y óxido de octileno; y epóxidos aromáticos tales como óxido de estireno u óxido de 1,1-difeniletileno. Entre ellos, se prefieren óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. Más preferentemente, éste está formado principalmente por óxidos de etileno.

El número de adición molar promedio del grupo oxialquileo en el aducto de óxido de alquileo mencionado anteriormente es, preferentemente, no inferior a 0,5 y no superior a 300. Más preferentemente, es no inferior a 1, aún más preferentemente no inferior a 1,5, de forma especialmente preferente no inferior a 2, y de la forma más preferente 3. Por otro lado, éste es más preferentemente no superior a 200, aún más preferentemente no superior a 150, de forma especialmente preferente no superior a 100, y de la forma más preferente no superior a 50. Cuando el número de adición molar promedio del grupo oxialquileo en el aducto de óxido de alquileo mencionado anteriormente está fuera del intervalo, la hidrofobia del polímero a producir puede no llegar a ser suficiente.

Como una realización preferible del polímero que comprende el monómero insaturado de polialquilenglicol de la presente invención, pueden mencionarse: (i) un polímero de ácido policarboxílico que tiene el sitio representado mediante la fórmula (1) anterior tal como se ha mencionado anteriormente; (ii) un polímero obtenido copolimerizando componentes monoméricos que contienen un monómero insaturado de mono(polioxialquileo) (A), un monómero de ácido carboxílico insaturado (B), un monómero insaturado de poli(polioxialquileo) (C) y un monómero derivado de ácido carboxílico insaturado (D); y (iii) un polímero obtenido polimerizando componentes monoméricos que comprenden del 20 al 90% en moles de un monómero de (met)acrilato de alquilo, del 5 al 60% en moles de un monómero insaturado de polialquilenglicol y del 5 al 70% en moles de un monómero de ácido carboxílico insaturado. Dos o más de estas realizaciones pueden usarse en combinación.

En lo sucesivo en este documento, se describirá la realización (ii) mencionada anteriormente.

En la realización (ii) mencionada anteriormente, las relaciones de contenido de los monómeros respectivos de los componentes monoméricos son, preferentemente, del 20 al 99% en masa del monómero insaturado de mono(polioxialquileo) (A), del 0,1 al 50% en masa del monómero de ácido carboxílico insaturado (B), del 0,1 al 60% en masa del monómero insaturado de poli(polioxialquileo) (C), y del 0,1 al 30% en masa del monómero derivado de ácido carboxílico insaturado (D). Las relaciones de contenido de los monómeros mencionados anteriormente son los valores en el caso en el que se determina que la cantidad total de componentes monoméricos a copolimerizar es del 100% en masa.

La relación de contenido del monómero insaturado de mono(polioxialquileo) (A) mencionado anteriormente es, preferentemente, no inferior al 20% en masa, más preferentemente no inferior al 25% en masa, aún más preferentemente no inferior al 35% en masa, y de forma especialmente preferente no inferior al 45% en masa. Además, ésta es, preferentemente, no superior al 99% en masa, más preferentemente no superior al 90% en masa, aún más preferentemente no superior al 80% en masa, y de forma especialmente preferente no superior al 70% en masa.

La relación de contenido del monómero de ácido carboxílico insaturado (B) mencionado anteriormente es preferentemente no inferior al 0,1% en masa, más preferentemente no inferior al 1% en masa, aún más preferentemente no inferior al 3% en masa, de forma especialmente preferente no inferior al 5% en masa, y de la forma más preferente no inferior al 10% en masa. Además, ésta es preferentemente no superior al 50% en masa, más preferentemente no superior al 40% en masa, aún más preferentemente no superior al 35% en masa, y de forma especialmente preferente no superior al 30% en masa.

La relación de contenido del monómero insaturado de poli(polioxialquileo) (C) mencionado anteriormente es preferentemente no inferior al 0,1% en masa, más preferentemente no inferior al 3% en masa, aún más preferentemente no inferior al 5% en masa, y de forma especialmente preferente no inferior al 10% en masa. Además, ésta es preferentemente no superior al 60% en masa, más preferentemente no superior al 50% en masa, aún más preferentemente no superior al 40% en masa, y de forma especialmente preferente no superior al 30% en masa.

La relación de contenido del monómero derivado de ácido carboxílico insaturado (D) mencionado anteriormente es preferentemente no inferior al 0,1% en masa, más preferentemente no inferior al 2% en masa, y aún más preferentemente no inferior al 3% en masa, y de forma especialmente preferente no inferior al 5% en masa. Además, ésta es preferentemente no superior al 30% en masa, más preferentemente no superior al 25% en masa, aún más preferentemente no superior al 20% en masa, y de forma especialmente preferente no superior al 15% en masa.

Además de los monómeros mencionados anteriormente (A) a (D), puede usarse en combinación un monómero (E) copolimerizable con los monómeros (A) a (D). En el caso en el que se usa el monómero (E), la relación es preferentemente la siguiente: el total de monómeros (A) a (D)/el monómero (E) = del 100 al 60/del 40 al 0 (% en masa).

Más preferentemente, el total de monómeros (A) a (D)/el monómero (E) = del 100 al 65/del 35 al 0 (% en masa), aún más preferentemente el total de monómeros (A) a (D)/el monómero (E) = del 100 al 75/del 25 al 0 (% en masa), y de forma especialmente preferente el total de monómeros (A) a (D)/el monómero (E) = del 100 al 85/del 15 al 0 (% en masa).

El monómero insaturado de mono(polioxialquilenos) (A) es, preferentemente, similar al monómero insaturado de polialquilenglicol mencionado anteriormente. El monómero de ácido carboxílico insaturado (B) es, preferentemente, similar al monómero de ácido carboxílico insaturado mencionado anteriormente. El monómero derivado de ácido carboxílico insaturado (D) es, preferentemente, un compuesto derivado de un ácido carboxílico insaturado de los otros monómeros copolimerizables mencionados anteriormente. Como monómero mencionado anteriormente (E), son preferibles los otros monómeros copolimerizables mencionados anteriormente, excepto el monómero (D).

Como el monómero insaturado de poli(polioxialquilenos) (C), puede usarse cualquier monómero sin ninguna limitación particular, siempre que contenga un grupo insaturado y dos o más grupos polioxialquilenos en una molécula. Los ejemplos preferibles de los mismos puede incluir un monómero de polialquilenimina que contiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo polioxialquilenos, y un monómero que tiene una estructura resultante de la unión de un grupo oxialquilenos al residuo de un alcohol polihídrico. Además, pueden emplearse los monómeros de etileno que contienen un grupo polioxialquilenos polirramificado (1) a (3) mencionados anteriormente descritos como otros monómeros copolimerizables.

El monómero de polialquilenimina mencionado anteriormente que contiene un grupo insaturado y un grupo polioxialquilenos puede obtenerse mediante la reacción de un compuesto, que se obtiene añadiendo óxido de alquilenos a un átomo de nitrógeno de un grupo amino o un grupo imino de polialquilenimina, con un compuesto insaturado que contiene un grupo funcional reactivo con un grupo hidroxilo, amino o imino. El átomo de nitrógeno del grupo amino o grupo imino a los que se añade óxido de alquilenos tiene un átomo de hidrógeno activo.

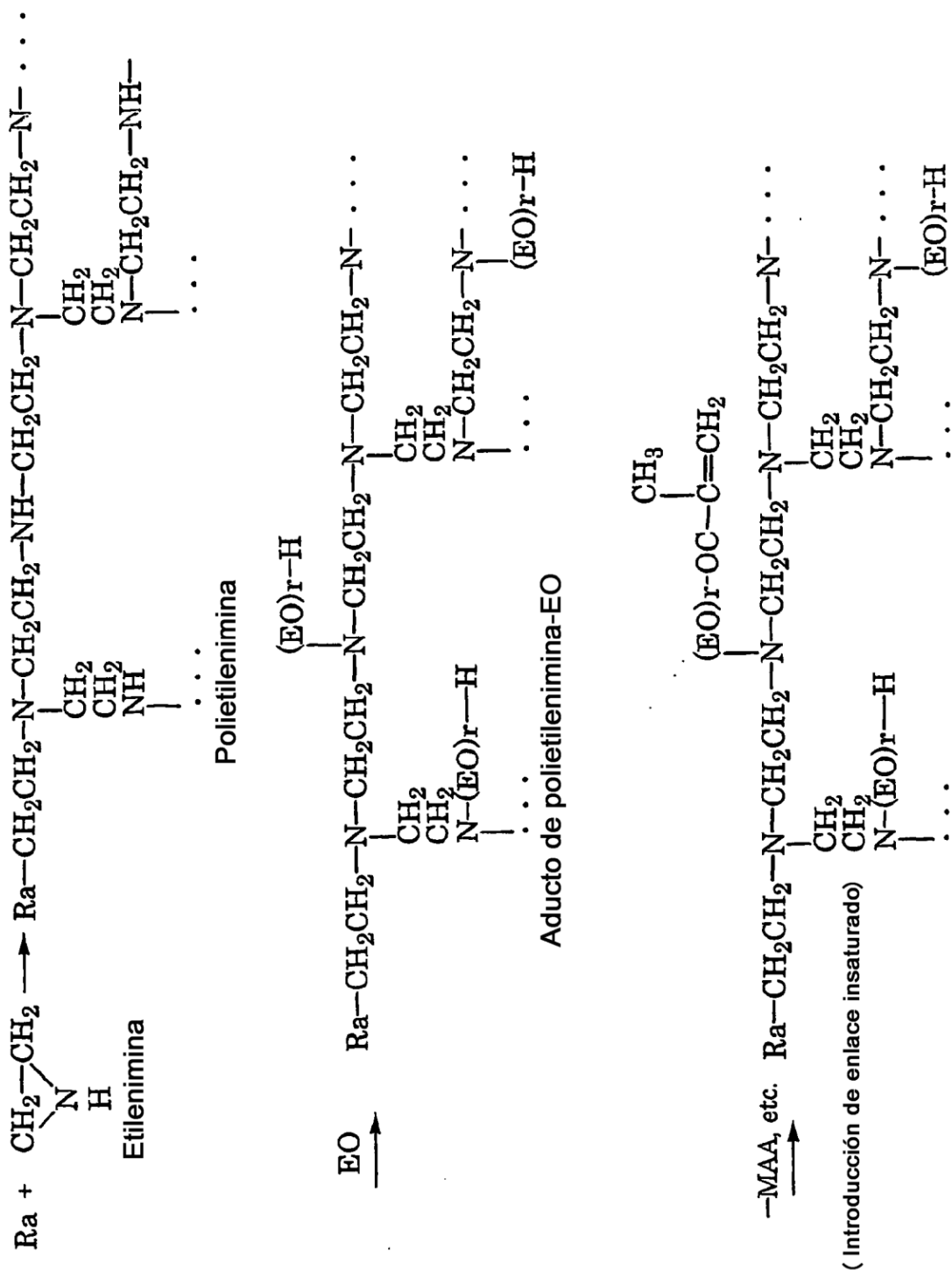
En el caso en el que se obtiene el monómero de polialquilenimina que contiene un grupo insaturado y un grupo polioxialquilenos, adecuado para introducir un grupo o grupos insaturados en el compuesto mencionado anteriormente resultante de la adición de un óxido de alquilenos a una polialquilenimina, por ejemplo, el método de introducción del grupo insaturado que comprende someter al grupo o grupos hidroxilo del compuesto resultante de la adición de un óxido de alquilenos a una polialquilenimina para transesterificación con un compuesto insaturado tal como ácido (met)acrílico o éster alquílico del ácido (met)acrílico; el método de introducción del grupo insaturado que comprende amidar el grupo amino del compuesto resultante de la adición de un óxido de alquilenos a una polialquilenimina con un compuesto insaturado tal como ácido (met)acrílico o un éster alquílico del ácido (met)acrílico; y el método de introducción del grupo insaturado que comprende hacer reaccionar al grupo o grupos hidroxilo del compuesto resultante de la adición de un óxido de alquilenos a una polialquilenimina con un compuesto epoxi tal como (met)acrilato de glicidilo o éter (met)alilglicidílico.

La polialquilenimina mencionada anteriormente es, preferentemente, la misma que se menciona a continuación, y el óxido de alquilenos que se añadirá a la polialquilenimina es, preferentemente, el mismo que se menciona a continuación.

Como el compuesto insaturado anterior, pueden mencionarse, por ejemplo, ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido citracónico; anhídridos de ácido carboxílico insaturado tales como anhídrido (met)acrílico y anhídrido maleico; haluros de ácido carboxílico insaturado tales como cloruro (met)acrílico; ésteres de ácido carboxílico insaturado tales como (met)acrilatos de alquilo que tienen un grupo alquilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, un monoéster de ácido maleico que tiene un grupo alquilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono y un diéster de ácido maleico que tienen un grupo alquilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono; y compuestos epoxi tales como (met)acrilato de glicidilo y éter (met)alilglicidílico.

A continuación se muestra, como ejemplo de la fórmula de la reacción para obtener el monómero de polialquilenimina que tiene un grupo insaturado y un grupo polioxialquilenos mencionado anteriormente, la fórmula de reacción de acuerdo con la cual se sintetiza polietilenimina a partir de etilenimina usando un iniciador, un aducto de polietilenimina-óxido de etileno se produce a continuación mediante la adición de óxido de etileno a átomos de nitrógeno que portan átomos de hidrógeno activo de la polietilenimina y la realización de transesterificación con se lleva a cabo. También está disponible el método que comprende sintetizar polietilenimina, haciendo a continuación

que el óxido de etileno se añada a átomos de nitrógeno que portan un átomo o átomos de hidrógeno activo de la polietilenimina y a continuación haciendo reaccionar al aducto de polietilenimina-óxido de etileno resultante con metacrilato de glicidilo.



En la fórmula de reacción anterior, Ra representa un iniciador, EO representa óxido de etileno, -(EO)r-H indica que el grupo es un resultado de la adición de r moléculas de óxido de etileno a átomos de nitrógeno que portan un átomo o átomos de hidrógeno activo de la polietilenimina, y MAA representa ácido metacrílico. El símbolo “...” en la fórmula química significa que la cadena polimérica continúa de la misma manera.

El monómero de polialquilenimina mencionado anteriormente que tiene un grupo insaturado y un grupo polioxialquilenilo tiene una cadena de polialquilenimina. Preferentemente, dicha cadena de polialquilenimina está formada principalmente por etilenimina.

5 En cuanto al monómero de polialquilenimina mencionado anteriormente que contiene un grupo insaturado y un grupo polioxialquilenilo, el número de polimerización promedio de la alquilenimina en cada cadena de polialquilenimina es, preferentemente, por ejemplo, de 2 a 300. Cuando es inferior a 2, las funciones del monómero de polialquilenimina pueden no realizarse completamente, cuando supera 300, la capacidad de polimerización del monómero de polialquilenimina puede reducirse posiblemente. Más preferentemente, es de 2 a 100, aún más preferentemente de 3 a 100, todavía más preferentemente de 5 a 100, de forma especialmente preferente de 5 a 75, y de la forma más preferente de 5 a 50. En este caso, el número de polimerización promedio de dietilentriamina se considera como 2 y el número de polimerización promedio de trietilentetraamina se considera como 3.

15 El monómero de polialquilenimina mencionado anteriormente que contiene un grupo insaturado y un grupo polioxialquilenilo tiene un grupo o grupos formados por un grupo oxialquilenilo o un grupo o grupos resultantes de la adición de dos o más grupos oxialquilenilo. El grupo o grupos resultantes de la adición de dos o más grupos oxialquilenilo están compuestos por una o dos o más especies de grupo oxialquilenilo y, cuando están compuestos por dos o más especies de grupo oxialquilenilo, las dos o más especies de grupo oxialquilenilo pueden estar en cualquier modo de adición, por ejemplo en un modo de adición aleatorio, en bloques o alterno. En casos en los que una pluralidad de grupos formados por el grupo o grupos oxialquilenilo mencionados anteriormente se producen en una y la misma molécula, estos pueden ser iguales o diferentes. Preferentemente, dichos grupos formados por el grupo o grupos oxialquilenilo mencionados anteriormente están formados principalmente por un grupo o grupos oxietileno.

20 El número de adición molar promedio del grupo o grupos oxietileno en el monómero de polialquilenimina mencionado anteriormente que tiene un grupo insaturado y un grupo polioxialquilenilo es, preferentemente, por ejemplo, de 0 a 300. Cuando supera 300, la capacidad de polimerización del monómero insaturado de polialquilenimina puede reducirse posiblemente. Más preferentemente, éste es de 0,3 a 270, aún más preferentemente de 0,5 a 250, de forma especialmente preferente de 1 a 220, y de la forma más preferente de 2 a 200. Cuando el número de adición molar promedio del grupo oxialquilenilo en el monómero insaturado de polialquilenimina está fuera de dicho intervalo, los efectos funcionales del copolímero de ácido policarboxílico para mejorar la fluidez de una composición de cemento no pueden realizarse suficientemente. Además, el monómero de polialquilenimina con el número de adición molar promedio anterior de 0 no contiene un grupo oxialquilenilo.

30 El peso molecular promedio en peso del monómero de polialquilenimina que tiene un grupo insaturado y un grupo polioxialquilenilo es, preferentemente, por ejemplo, de 1000 a 500000. Más preferentemente, es de 3000 a 300000, aún más preferentemente de 8000 a 200000, todavía más preferentemente de 10000 a 100000, y de forma especialmente preferente de 15000 a 80000.

35 El monómero mencionado anteriormente que tiene una estructura resultante de la unión de un grupo oxialquilenilo al residuo de un alcohol polihídrico puede producirse, por ejemplo, haciendo reaccionar a un compuesto resultante de la adición de un óxido de alquilenilo al grupo o grupos hidroxilo de un alcohol polihídrico con un compuesto insaturado que contiene un grupo funcional reactivo con el grupo hidroxilo de dicho compuesto.

40 El residuo de alcohol polihídrico mencionado anteriormente significa un grupo que tiene una estructura tal que un átomo o átomos de hidrógeno activo son retirados de un grupo o grupos hidroxilo de un alcohol polihídrico pero no está particularmente limitado a grupos formados durante la reacción con el alcohol polihídrico. En cuanto al óxido u óxidos de alquilenilo a añadir al grupo o grupos hidroxilo del alcohol polihídrico, pueden mencionarse los mismos que los mencionados anteriormente en este documento.

45 Como el método de producción del monómero que tiene una estructura resultante de la unión de un grupo oxialquilenilo al residuo de un alcohol polihídrico, pueden mencionarse, por ejemplo, (1) el método que comprende introducir un compuesto obtenido mediante la adición de un óxido u óxidos de alquilenilo en un alcohol polihídrico, y (2) el método que comprende someter a no menos de 1 moles de glicidol a la reacción de adición a cada mol de un aducto de alcohol insaturado-polialquilenglicol de un alcohol insaturado para generar dos o más grupos hidroxilo en cada molécula, seguida por la adición de un óxido u óxidos de alquilenilo.

50 En el método anterior (1), la introducción del grupo insaturado se realiza, preferentemente, por ejemplo, mediante el método que comprende esterificar o transesterificar el grupo o grupos hidroxilo del compuesto resultante de la adición de un óxido u óxidos de alquilenilo al residuo de un alcohol polihídrico con un compuesto insaturado tal como ácido (met)acrílico o un éster alquílico del ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de metilo para la introducción del grupo insaturado; el método que comprende hacer reaccionar al grupo o grupos hidroxilo del compuesto que resulta de la adición de un óxido u óxidos de alquilenilo a un alcohol polihídrico con un compuesto epoxi que contiene de 2 a 5 átomos de carbono, tal como (met)acrilato de glicidilo o éter (met)alilglicidílico, para la introducción del grupo insaturado; o el método que comprende esterificar con un haluro de alquilenilo que contiene de 2 a 5 átomos de carbono, tal como cloruro de (met)alilo para la introducción del grupo insaturado. Como el grupo o grupos insaturados de compuestos de alquilenilo, es preferible un grupo insaturado que contiene no menos de 4 átomos de carbono, más preferentemente un grupo insaturado que contiene no menos de 5 átomos de carbono. Y son

preferibles el grupo metalilo y el grupo isoprenil(3-metil-3-butenilo) al grupo alilo. Además, también es preferible el grupo (met)acrilóilo.

5 El alcohol polihídrico mencionado anteriormente no está particularmente restringido sino que puede ser cualquiera de aquellos compuestos que tienen, como promedio, tres o más grupos hidroxilo en cada molécula. Una forma preferida es el compuesto cuyo residuo de alcohol polihídrico está constituido por tres elementos, concretamente carbono, hidrógeno y oxígeno.

10 El alcohol polihídrico anterior contiene preferentemente tres o más grupos hidroxilo pero no más de 300 grupos hidroxilo. Cuando el número de dichos grupos hidroxilo es inferior a 3, el monómero que tiene una estructura resultante de la unión de un grupo oxialquileo al residuo de un alcohol polihídrico puede no conseguir realizar sus funciones en un grado satisfactorio. Cuando éste supera 300, la capacidad de polimerización del monómero que tiene una estructura resultante de la unión de un grupo oxialquileo al residuo de un alcohol polihídrico puede reducirse posiblemente. El número de dichos grupos hidroxilo es, más preferentemente, no inferior a 4, aún más preferentemente no inferior a 5, y de la forma más preferente no inferior a 6. Por otro lado, es, más preferentemente, no superior a 100, aún más preferentemente no superior a 50, y de la forma más preferente no superior a 25.

15 Son adecuados para su uso como el alcohol polihídrico poliglicidol, glicerina, poliglicerina, trimetiloetano, trimetilopropano, 1,3,5-pentatriol, eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, sorbitán, condensados de sorbitol-glicerina, adonitol, arabitól, xilitol o manitol.

20 También son adecuados para su uso sacáridos, por ejemplo sacáridos de hexosa tales como glucosa, fructosa, manosa, indosa, sorbosa, gulosa, talosa, tagatosa, galactosa, alosa, psicosa y atosia; sacáridos de pentosa tales como arabinosa, ribulosa, ribosa, xilosa, xilulosa y lixosa; sacáridos de tetrosa tales como treosa, eritrolulosa y eritrosa; otros sacáridos tales como ramnosa, celobiosa, maltosa, isomaltosa, trehalosa, sacarosa, rafinosa, gentianosa y melecitosa; alcoholes de azúcar y ácidos de azúcar derivados de estos (sacárido: glucosa; alcohol de azúcar: glucitol; ácido de azúcar: ácido glucónico). Además, también son adecuados derivados parcialmente eterificados o parcialmente esterificados de los compuestos mencionados específicamente anteriormente.

25 A continuación, se describirá la realización (iii) mencionada anteriormente.

En la realización mencionada anteriormente (iii), el monómero se obtiene polimerizando compuestos monoméricos que contienen del 20 al 90% en moles de un monómero de (met)acrilato de alquilo, del 5 al 60% en moles de un monómero insaturado de polialquilenglicol y del 5 al 70% en moles de un monómero de ácido carboxílico insaturado.

30 En los componentes monoméricos, la relación de un monómero de (met)acrilato de alquilo es del 20 al 90% en moles. Si la relación del monómero de (met)acrilato de alquilo es inferior al 20% en moles, la viscosidad de la composición de cemento puede no reducirse suficientemente. El intervalo preferible es del 20 al 70% en moles. Más preferentemente, es del 20 al 60% en moles, y aún más preferentemente del 22 al 55% en moles. La relación de un monómero insaturado de polialquilenglicol es del 5 al 60% en moles, pero es preferentemente del 10 al 50% en moles. Más preferentemente, es del 15 al 40% en moles. La relación de un monómero de ácido carboxílico insaturado es del 5 al 70% en moles, pero es preferentemente del 19 al 65% en moles. Más preferentemente, es del 30 al 60% en moles. Además, en el caso en el que el cuarto componente está contenido además del monómero de (met)acrilato de alquilo mencionado anteriormente, el monómero insaturado de polialquilenglicol, y el monómero de ácido carboxílico insaturado, la relación del mismo está preferentemente en un intervalo del 0 al 30% en moles. Estos valores de "% en moles (porcentaje)" son aquellos calculados sobre la base del 100% en moles del total del monómero de (met)acrilato de alquilo, el monómero insaturado de polialquilenglicol, el monómero de ácido carboxílico insaturado y el cuarto componente.

45 El peso molecular promedio en peso del polímero en la realización mencionada anteriormente (iii) es preferentemente no superior a 20000. Cuando supera 20000, la capacidad de retención del asentamiento de las composiciones de cemento puede no mejorarse suficientemente, y no pueden proporcionarse composiciones de cemento fáciles de manipular. Éste es preferentemente de 4000 a 18000, más preferentemente de 5000 a 14000, y aún más preferentemente de 6000 a 12000.

El monómero carboxílico insaturado es el mismo que el monómero carboxílico insaturado mencionado anteriormente, y el (met)acrilato de alquilo es, preferentemente, el (met)acrilato de alquilo en el otro monómero copolimerizable mencionado anteriormente.

50 Como el monómero insaturado de polialquilenglicol, se usan preferentemente los mencionados anteriormente, y son preferibles aquellos que tienen una longitud de la cadena de polialquilenglicol no superior a 25 moles. Por consiguiente, la función de mejora de la capacidad de dispersado de una composición de cemento debido a la hidrofilia del grupo oxialquileo y el polialquilenglicol de repulsión estérica puede realizarse suficientemente.

55 En tal caso, el número p de adición molar promedio de grupos oxialquileo representados mediante el R^aO anterior en la fórmula mencionada anteriormente (5) es un número de 25 o menos. Un intervalo preferido de p es no inferior a 2 y el número de adición molar promedio del grupo o grupos oxietileno en -(R^aO)_p- es, preferentemente, no inferior a 2. Cuando p es inferior al número molar anterior, pueden no obtenerse niveles suficientes de impedimento estérico

para dispersar partículas de cemento. Cuando el número de adición molar promedio del grupo o grupos oxietileno es inferior al número molar anterior, pueden no obtenerse niveles suficientes de hidrofilia para dispersar partículas de cemento. El límite superior de p y el número de adición molar promedio del grupo o grupos oxietileno es, preferentemente, no superior a 24, más preferentemente no superior a 20, y aún más preferentemente no superior a 15. El intervalo de p , y el intervalo del número de adición molar promedio del grupo o grupos oxietileno en $-(R^aO)_p$ -es, preferentemente, de 2 a 25. Más preferentemente, son de 2 a 24, y aún más preferentemente de 6 a 20.

Es posible usar, como monómero insaturado de polialquilenglicol, una combinación de dos o más especies monoméricas que difieren en el número p de adición molar promedio del grupo o grupos oxialquilenos. Como una combinación adecuada, por ejemplo, una combinación de dos especies monoméricas que difieren en el número p de adición molar promedio en no más de 5 (preferentemente una diferencia en p no superior a 3), una combinación de dos especies monoméricas que difieren en el número p de adición molar promedio en no menos de 5 (preferentemente una diferencia en p no inferior a 10), o una combinación de no menos de tres especies monoméricas que difieren en p no menos de 5 entre sí. Además, en cuanto al intervalo de p para uso combinado, es posible combinar un monómero que tiene un número p de adición molar promedio en el intervalo de 20 a 25 con un monómero que tiene el intervalo de 1 a 20 (siendo la diferencia en p no inferior a 10, y preferentemente no inferior a 20).

El polímero compuesto por componentes monoméricos que contienen un monómero insaturado de polialquilenglicol en la presente invención puede obtenerse mediante los mismos métodos que los métodos de polimerización del polímero de ácido policarboxílico a usar para el aditivo para cemento de la presente invención y, preferentemente, los métodos pueden incluir etapas de (i) cambiar la relación molar de los componentes monoméricos al menos una vez en un recipiente de reacción durante la reacción y/o (ii) llevar a cabo la polimerización usando una mezcla que contiene un polímero soluble en agua y agua como disolvente.

El método (i) implica preferentemente una etapa de cambiar la relación molar A/C al menos una vez durante la polimerización de un monómero insaturado de polioxialquilenos (A), un monómero de ácido carboxílico insaturado (B), y otro monómero insaturado (C), en el que los números molares de los monómeros respectivos (A), (B) y (C) cargados desde la fase inicial hasta ese punto se representan como A, B y C, respectivamente. Además, el método anterior implica, preferentemente, una etapa de cambiar al menos una de las relaciones molares A/C1 y A/C2 al menos una vez durante la polimerización, en la que C1 y C2 representan respectivamente los números molares de un monómero de éster del ácido (met)acrílico y un monómero de etileno que contiene un grupo polioxialquilenos multirramificado, que son preferibles como el monómero (C), cargado desde la fase inicial hasta ese momento. En este caso, la relación molar C1/C2 puede cambiarse o puede no cambiarse durante la polimerización si tanto el monómero de éster del ácido (met)acrílico como el monómero de etileno que contiene un grupo polioxialquilenos multirramificado se usan como el monómero (C). Además, la relación molar B/C puede cambiarse o puede no cambiarse durante la polimerización.

En el método (i), la relación molar del monómero (A) y el monómero (B) se mantiene preferentemente constante durante la polimerización. En este caso, la relación molar A/B es constante durante la polimerización, y al menos una de las relaciones molares A/C1 y A/C2 se cambia, preferentemente, al menos una vez durante la polimerización.

El cambio de la relación molar mencionado anteriormente puede llevarse a cabo aumentando la relación molar, reduciendo la relación molar, o combinando el aumento y la reducción de las relaciones y cambiando los grados de alteración. La relación molar puede cambiarse por etapas o de forma continua. Como un método para cambiar la relación molar durante la polimerización en dicha manera, puede llevarse a cabo un método de añadir gota a gota uno o todos del monómero (A), el monómero (B) y el monómero (C) a un recipiente de polimerización y cambiar la tasa de valoración del monómero por etapas o de forma continua. Preferentemente, la tasa de valoración del otro monómero insaturado (C) se cambia. Por consiguiente, la relación molar A/C se cambia al menos una vez durante la polimerización para dar un copolímero.

Por cierto, dado que la relación molar A/C puede cambiarse al menos una vez durante la polimerización, por ejemplo, la relación molar puede cambiarse llevando a cabo la polimerización del monómero (A) y el monómero (B) y la polimerización del monómero (A), el monómero (B), y el monómero (C). En este caso, existe el periodo de polimerización para producir un copolímero del monómero (A) y el monómero (B) y el periodo de polimerización para producir un copolímero del monómero (A), el monómero (B), y el monómero (C). En el caso en el que el monómero (C) se añade gota a gota, después de que la polimerización del monómero (A) y el monómero (B) se lleve a cabo, la polimerización del monómero (A), el monómero (B) y el monómero (C) se lleva cabo añadiendo el monómero (C) gota a gota para cambiar la relación molar A/C al menos una vez durante la polimerización.

Como el monómero de éster de ácido acrílico mencionado anteriormente (C1), son preferibles los ésteres de ácido (met)acrílico ejemplificados como los otros monómeros copolimerizables mencionados anteriormente. Como el monómero de etileno que contiene un grupo polioxialquilenos multirramificado mencionado anteriormente (C2), son preferibles los monómeros de etileno que contienen un grupo polioxialquilenos multirramificado ejemplificados como los otros monómeros copolimerizables mencionados anteriormente. Con respecto a la relación de uso de los monómeros, la relación de uso del monómero de éster del ácido (met)acrílico (C1) es, preferentemente, no inferior al 0,1% en moles y no superior al 100% en moles en el caso en el que se determina que la relación de uso del

monómero de ácido carboxílico insaturado (B) es el 100% en moles. Más preferentemente, ésta es no inferior al 1% en moles, y no inferior al 60% en moles. Aún más preferentemente, ésta es no inferior al 3% en moles, y no inferior al 30% en moles.

- 5 Además, la relación de monómero de etileno que contiene un grupo polioialquileno multirramificado (C2) es, preferentemente, no inferior al 0,01% en moles y no superior al 10% en moles. Más preferentemente, ésta es no inferior al 0,05% en moles, y no superior al 5% en moles. Aún más preferentemente, ésta es no inferior al 0,1% en moles, y no inferior al 3% en moles.

- 10 En los métodos mencionados anteriormente para cambiar la relación molar, están contenidos al menos dos copolímeros diferentes con diferente relación molar A/B/C de las unidades monoméricas respectivas. Desde el punto de vista de que el aditivo para cemento que usa los copolímeros tenga diversas características de los respectivos copolímeros, y se muestren los efectos suficientes de la presente invención, es preferible formar una mezcla de tres o más diferentes tipos de copolímeros con diferente relación molar A/B/C cambiando la relación molar de los componentes monoméricos respectivos durante la polimerización.

- 15 Además, es preferible formar una mezcla de copolímeros que contiene al menos tres tipos de copolímeros entre los copolímeros obtenidos mediante polimerización de componentes monoméricos que contienen tres o más tipos de monómeros, el monómero (A), el monómero (B) y el monómero (C), y copolímeros obtenidos mediante polimerización de componentes monoméricos que contienen dos tipos de monómeros, el monómero (A) y el monómero (B). Es decir, es preferible formar una mezcla de copolímeros que contiene tres o más tipos de copolímeros con diferente relación molar de A/B/C, o una mezcla de copolímeros que contiene dos o más tipos de copolímeros con diferente relación molar de A/B/C y uno o más tipos de copolímeros obtenidos usando dos tipos de monómeros, el monómero (A) y el monómero (B).

- 20 En el método mencionado anteriormente (ii), el polímero soluble en agua es, preferentemente, un polímero soluble en agua que tiene una estructura ramificada y/o un polímero de ácido policarboxílico. Es decir, la polimerización de los componentes monoméricos se lleva a cabo, preferentemente, usando cualquiera de los siguientes (1) a (3) como disolvente: (1) una mezcla del polímero soluble en agua que tiene una estructura ramificada y agua; (2) una mezcla del polímero de ácido policarboxílico y agua; y (3) una mezcla del polímero soluble en agua que tiene una estructura ramificada, el polímero de ácido policarboxílico y agua.

- 25 Tal como se ha descrito, en el método (ii), en el caso en el que el disolvente a utilizar para la polimerización contenga de forma indispensable agua, una mezcla que contiene un polímero soluble en agua y agua se usa como disolvente para la polimerización y como el polímero soluble en agua a usar como disolvente, son preferibles aquellos que no tienen ningún doble enlace insaturado polimerizable y por lo tanto no son captados en el polímero. Por ejemplo, se usan preferentemente polímeros solubles en agua diferentes de los llamados macromonómeros.

- 30 El polímero de ácido policarboxílico puede usarse en forma de un aditivo para cemento, o el monómero de ácido policarboxílico puede ser el polímero soluble en agua que tiene la estructura ramificada.

- 35 La concentración del polímero soluble en agua a usar como disolvente en la polimerización mencionada anteriormente es, preferentemente, no inferior al 1% en masa y no superior al 80% en masa en el total 100% en masa del polímero soluble en agua y agua para mostrar de forma suficiente el efecto del polímero soluble en agua como un agente que mejora la solubilidad. Más preferentemente, ésta es no inferior al 3% en masa y no superior al 60% en masa, y aún más preferentemente no inferior al 5% en masa y no superior al 40% en masa.

- 40 La cantidad del polímero soluble en agua a usar como disolvente para el polímero a sintetizar es, preferentemente, del 1 al 500% en masa en el caso en el que se supone que la cantidad del polímero a sintetizar es del 100% en masa. Más preferentemente, ésta es del 1 al 300% en masa, aún más preferentemente del 1 al 80% en masa, de forma especialmente preferente del 5 al 60% en masa, y de la forma más preferente del 10 al 40% en masa.

- 45 Además, la cantidad del polímero soluble en agua a usar como disolvente para los componentes monoméricos a usar para la polimerización es, preferentemente, no inferior al 2% en masa en el caso en el que se supone que la cantidad total de todos de los componentes monoméricos a usar para la polimerización es del 100% en masa, y más preferentemente superando la cantidad el 10% en masa.

- 50 Con respecto al polímero soluble en agua mencionado anteriormente a usar como disolvente, el polímero soluble en agua que tiene una estructura ramificada puede ser una o dos o más especies de polímeros que tienen una estructura en la que las cadenas que forman polímeros están ramificadas y al menos una especie de polímeros seleccionada entre el grupo constituido por óxido de alquileno añadido a polialquilenimina (un aducto de polialquilenimina-óxido de alquileno), óxido de alquileno añadido a un alcohol polihídrico (un aducto de alcohol polihídrico-óxido de alquileno), otro óxido de alquileno que tiene una estructura ramificada (óxido de alquileno que tiene una estructura ramificada diferente del aducto de polialquilenimina-óxido de alquileno y un aducto de alcohol polihídrico-óxido de alquileno), y se usa preferentemente poliamidopoliamina que tiene una estructura ramificada.

- 55 Además, como polímero de ácido policarboxílico a usar como disolvente, éste es preferentemente soluble en agua y preferentemente contiene 10 o más de número de adición molar promedio de los grupos polioialquileno. Por

consiguiente, el polímero puede mostrar de forma suficiente el efecto como un agente que mejora la solubilidad. Más preferentemente, éste es no inferior a 25 y no superior a 200, aún más preferentemente es no inferior a 25 y no superior a 100.

- 5 Con respecto a la solubilidad en agua del polímero soluble en agua a usar como disolvente, es preferible especificar la solubilidad en agua mediante HLB (Equilibrio Hidrófilo-Lipófilo). Es preferible que el polímero de ácido policarboxílico a usar como disolvente tenga 19 o más HLB, y es preferible que otro polímero soluble en agua tenga un HLB de 15 o más.

- 10 El método mencionado anteriormente (ii) puede aplicarse adecuadamente para el caso en el que la solubilidad en agua de los componentes monoméricos a usar para la polimerización es baja y/o el caso en el que la hidrofobia del polímero a producir es alta, y la formación de gel durante la polimerización puede suprimirse de forma eficiente. En tal caso, el polímero a usar como disolvente funciona de forma efectiva como agente que mejora la solubilidad. También en este caso, los grados de la solubilidad en agua y la hidrofobia se especifican preferentemente sobre la base de HLB y el valor promedio de HLB de los componentes monoméricos y/o HLB del polímero a producir es, preferentemente, inferior a 19,5.

- 15 Si el HLB de los componentes monoméricos y el polímero a producir es inferior a 19,5, el método (ii) puede suprimir de forma efectiva la formación de gel en dicho sistema de polimerización, mientras que un método de producción convencional posiblemente produce mucho gel. El HLB es, más preferentemente, no superior a 19, más preferentemente no superior a 18,5. En un método de producción convencional, si el HLB de los componentes monoméricos y el polímero a producir es de 18,5 a 19, se produce una gran cantidad de gel. Si éste es no superior a 18,5, existe una alta posibilidad de que la polimerización se vuelva difícil. Por ejemplo, los componentes monoméricos se reúnen en el sistema de polimerización, de modo que se vuelve imposible llevar a cabo la polimerización de forma uniforme: el polímero a producir tiene un peso molecular demasiado alto para ser insoluble en agua; y se promueve la polimerización de solamente componentes monoméricos con alta hidrofilia y la copolimerización no se promueve suficientemente.

- 25 El método (ii) también puede aplicarse preferentemente si el pH del sistema de polimerización, es decir el pH de la solución de polimerización es no inferior a 1,5 y no superior a 7. El pH es más preferentemente no superior a 5. Si el pH supera dicho intervalo, la solubilidad en agua del polímero a producir aumenta; por lo tanto, incluso en el caso en el que el pH es alto y el HLB de los componentes monoméricos y el polímero a producir es bajo, la formación en gel probablemente se vuelve difícil y el método (ii) no puede mostrar suficientemente el efecto ventajoso en algunos casos. Sin embargo, si el pH es demasiado alto, la relación de polimerización de los monómeros ácidos entre los componentes monoméricos probablemente disminuye. Por consiguiente, para mostrar de forma efectiva el efecto del método (ii), el pH está preferentemente controlado para estar en el intervalo mencionado anteriormente.

El HLB mencionado anteriormente se calcula preferentemente de acuerdo con el HLB de Griffin y se calcula a partir de la siguiente ecuación:

- 35 **$$\text{HLB} = (\text{peso molecular de un grupo hidrófilo})/(\text{peso molecular de todo el cuerpo}) \times 100/5 = (\% \text{ en masa del grupo hidrófilo})/5$$**

- 40 En el HLB de Griffin mencionado anteriormente, por ejemplo, un grupo alquilo es un grupo hidrófobo y $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ es un grupo hidrófilo y el cálculo debe realizarse usando 44 como peso molecular. Por cierto, en el caso de una cadena de óxido de propileno ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$), un grupo metilo se considera un grupo hidrófobo y los demás se consideran los grupos hidrófilos (esto no se determina de acuerdo con el HLB de Griffin).

Con respecto al polímero de ácido policarboxílico a usar como disolventes en el método (ii), se aplica el HLB a la cadena lateral (excepto para ácido carboxílico). Sin embargo, una parte éster (COO) no está incluida.

Por ejemplo, el cálculo puede llevarse a cabo de la siguiente manera.

- 45 En el caso de metacrilato de metilo (MMA), la cadena lateral es un grupo metilo y el valor de HLB es 0. En el caso de monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (el número de adición molar promedio de óxido de etileno: 10), la cadena lateral es metoxipoli(etilenglicol) (metoxi PEG) y el HLB es el siguiente.

$$\text{HLB} = (44 \times 10)/(15 + 44 \times 10) \times 100/5 = 19,34$$

En el caso en el que la composición de los componentes monoméricos es MMA/monometacrilato de metoxipoli(etilenglicol) (relación molar 60/40), el HLB es el siguiente.

- 50 **$$\text{HLB} = (44 \times 10 \times 40)/\{15 \times 60 + (15 + 44 \times 10) \times 40\} \times 100/5 = 18,4$$**

Por cierto, la cadena lateral significa la parte representada por "(cadena lateral)" cuando un monómero se representa mediante "X-(cadena lateral)" (X representa, por ejemplo, $\text{C}=\text{C}-\text{COO}$, $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$ o $\text{C}=\text{C}-\text{C}$).

En el método mencionado anteriormente (ii), como manera de existencia del polímero soluble en agua y el método de polimerización, la polimerización puede llevarse a cabo rellenando un recipiente de reacción con un polímero a

usar como disolvente o componentes monoméricos o la polimerización puede llevarse a cabo añadiéndolos gota a gota al recipiente de reacción. Por ejemplo, los siguientes métodos (1) a (3) son preferibles: (1) un recipiente de reacción se llena con agua y el polímero soluble en agua, y los componentes monoméricos se le añaden gota a gota para llevar a cabo la polimerización; (2) un recipiente de reacción se llena con agua, y los componentes monoméricos y el polímero soluble en agua se le añaden gota a gota para llevar a cabo la polimerización; y (3) un recipiente de reacción se llena con agua, el polímero soluble en agua, y los componentes monoméricos para llevar a cabo la polimerización.

En el recipiente de reacción en el que se obtiene el polímero soluble en agua mediante polimerización, los componentes monoméricos pueden añadirse recientemente, preferentemente los componentes monoméricos pueden añadirse recientemente gota a gota, para llevar a cabo la polimerización. En tal caso, es preferible usar un polímero soluble en agua como disolvente diferente de un polímero de ácido policarboxílico y es más preferible usar un polímero soluble en agua que tiene una estructura ramificada como disolvente. Además, es preferible llevar a cabo la polimerización de tal manera que se suprima de forma suficiente la formación de gel debida a la función del polímero como disolvente.

En el método mencionado anteriormente (ii), puede suprimirse la formación de gel. La cantidad del gel está, preferentemente, en un intervalo de no más del 5% en masa, más preferentemente no más del 0,1% en masa, en el caso en el que se supone que la cantidad total de los componentes monoméricos a polimerizar es del 100% en masa. Por consiguiente, la calidad del compuesto de aditivo para cemento de la presente invención puede mejorar. La masa del gel puede calcularse midiendo la masa total del gel que queda en un tamiz cuando la solución de la reacción de polimerización se filtra mediante un tamiz estandarizado (tamaño de malla 1 mm) de acuerdo con la norma JIS Z 8801 y el gel en estado que contiene agua que se adhiere al recipiente de reacción, palas de agitación, termómetro.

En cuanto al polímero soluble en agua mencionado anteriormente que tiene una estructura ramificada, es preferible usar al menos un polímero seleccionado entre el grupo constituido por un aducto de polialquilenimina-óxido de alquilenos, un aducto de alcohol polihídrico-óxido de alquilenos, óxido de alquilenos que tiene una estructura ramificada diferente de estos, y poliamidopoliamina que tiene una estructura ramificada tal como se ha descrito anteriormente.

El aducto de polialquilenimina-óxido de alquilenos puede ser cualquier polialquilenimina que contiene un grupo oxialquilenos, y es preferentemente el compuesto resultante de la adición de un óxido de alquilenos al átomo o átomos de nitrógeno del grupo o grupos amino y/o imino de una polialquilenimina, que se describe en el monómero insaturado de poli(polioxialquilenos) mencionado anteriormente (C).

El aducto de alcohol polihídrico-óxido de alquilenos puede ser cualquier compuesto que tiene una estructura que resulta de la unión de un grupo oxialquilenos al residuo de un alcohol polihídrico, y es, preferentemente, el compuesto resultante de la adición de un óxido de alquilenos al grupo o grupos hidroxilo de un alcohol polihídrico, que se describe en el monómero insaturado de poli(polioxialquilenos) mencionado anteriormente (C).

Como el óxido de alquilenos mencionado anteriormente que tiene una estructura ramificada diferente de éstas, puede mencionarse un compuesto determinado obtenido haciendo reaccionar óxido de alquilenos. El compuesto dendrímico es un compuesto que tiene una estructura ramificada que comprende una pluralidad de sitios de cadena lineal que se extienden radialmente desde la parte del centro de la molécula. Por ejemplo, puede mencionarse un compuesto que tiene una estructura dendrímica compuesta por una parte de rama central que comprende al menos un punto de ramificación y partes de cadena lineal que se extienden radialmente desde éste y, a continuación, al menos tres partes de cadena lineal en cada molécula individual o un compuesto que tiene su estructura reticulada. El número de las partes de cadena lineal en el compuesto dendrímico es, preferentemente, de 3 a 500, y más preferentemente de 10 a 200.

Como un método para producir el compuesto dendrímico mencionado anteriormente, puede mencionarse un método que comprende usar un compuesto que contiene al menos un hidrógeno activo en una molécula como sustancia de partida y llevar a cabo la reacción añadiendo un agente de prolongación de la cadena. Si fuera necesario, puede añadirse un agente de ramificación y, en tal caso, la sustancia de partida, el agente de ramificación y el agente de prolongación de la cadena pueden añadirse sucesiva o simultáneamente para llevar a cabo la reacción.

Como la sustancia de partida mencionada anteriormente, por ejemplo, en el caso en el que la reacción se lleva a cabo añadiendo solamente el agente de prolongación de la cadena sin usar el agente de ramificación, se prefiere un compuesto que contiene tres o más grupos funcionales reactivos con el agente de prolongación de la cadena en una molécula. Además, en el caso en el que la ramificación se promueve usando el agente de ramificación, la sustancia de partida es, preferentemente, un compuesto que contiene uno o más grupos funcionales reactivos con el agente de ramificación o el agente de prolongación de la cadena en una molécula. Como tal sustancia de partida, puede mencionarse, por ejemplo, un polisacárido tal como sorbitol; un ácido policarboxílico tal como ácido cítrico; una poliamina tal como etilendiamina y dietilentriamina.

El agente de prolongación de la cadena mencionado anteriormente puede ser cualquier compuesto capaz de

- desarrollar cadenas moleculares mientras deja uno o más átomos de hidrógeno activos en el extremo mediante la reacción de adición continua a los átomos de hidrógeno activos. Se usa, preferentemente, óxido de alquileo y pueden usarse los compuestos mencionados anteriormente. El agente de ramificación mencionado anteriormente puede ser cualquier compuesto capaz de modificarse en una forma molecular que recientemente tiene dos o más átomos de hidrógeno activos mediante la reacción con un átomo de hidrógeno activo y el agente puede ser un compuesto reactivo u usar para ramificación mediante reacción con el extremo de principalmente una cadena molecular lineal y que se vuelve una parte de la cadena molecular. Como tal agente de ramificación, por ejemplo, se usa preferentemente glicidol capaz de añadir dos grupos hidroxilo mediante una adición de molécula mediante una reacción de apertura del anillo de un grupo epoxi.
- En los compuestos que resultan de la adición de un óxido de alquileo, el número de adición molar promedio del óxido de alquileo es, preferentemente, no inferior a 10 y no superior a 300. Cuando éste supera 300, la capacidad de polimerización del monómero que proporciona estos compuestos puede disminuir. Más preferentemente, éste es no inferior a 15, y aún más preferentemente no inferior a 20. Por otro lado, éste es más preferentemente no superior a 270, aún más preferentemente no superior a 250, de forma especialmente preferente no superior a 220, y de la forma más preferente no superior a 200.
- La poliamidopoliamina que tiene una estructura ramificada puede ser cualquier compuesto que tiene dos o más grupos amino y dos o más enlaces amida en cada molécula, y es preferentemente un compuesto de poliamidopoliamina que resulta de la adición de 0 a 8 moles de un óxido u óxidos de alquileo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono a cada molécula del total de los grupos amino e imino de la poliamidopoliamina obtenida haciendo reaccionar 1,0 mol de una polialquilpoliamina (en lo sucesivo en este documento denominado como "compuesto (d1)") con de 0,8 a 0,95 moles de un ácido dibásico y/o un éster de un ácido dibásico con un alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono (en lo sucesivo en este documento denominado como "compuesto (d2)"). En este caso, el producto obtenido mediante polimerización por condensación del compuesto (d1) y el compuesto (d2) se convierte en una poliamidopoliamina que tiene un intervalo constante de longitud de la cadena formada mediante polimerización por condensación en una relación molar de compuesto (d1)/compuesto (d2) de 5/4 a 20/19 como promedio. Y la adición de 0 a 8 moles de un óxido u óxidos de alquileo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono a 1 mol de la suma de los grupos amino e imino de esta poliamidopoliamina es para proporcionar el compuesto de poliamidopoliamina.
- Son adecuados como el óxido u óxidos de alquileo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono una o dos o más especies de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno.
- El compuesto (d1) anterior puede ser cualquier compuesto que tiene una pluralidad de grupos alquileo y una pluralidad de grupos amino y/o imino en cada molécula. Son adecuados para su uso una o dos o más especies de dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, pentaetilenhexaamina, dipropilentriamina, tripropilentetraamina y tetrapropilenpentaamina. Entre estas, se usan dietilentriamina y trietilentetraamina preferentemente en vista de su fácil disponibilidad y su coste de producción.
- Son adecuados para su uso como el compuesto (d2) anterior (un ácido dibásico y/o un éster de un ácido dibásico con un alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono) una o dos o más especies de ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido ftálico, ácido azelaico y ácido sebácico, y ésteres de estos con un alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. Entre estos, se usa preferentemente ácido adípico en vista de su fácil disponibilidad y su coste de producción.
- Son adecuados como el alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y que sirve para formar el compuesto anterior (d2) una o dos o más especies de metanol, etanol, propanol y butanol, incluyendo isómeros de los mismos.
- La poliamidopoliamina se obtiene haciendo reaccionar al compuesto (d1) con el compuesto (d2), con o sin el uso de un compuesto o compuestos adicionales diferentes de estos compuestos. Para obtener la poliamidopoliamina mencionada anteriormente, es esencial someter al compuesto (d1) y al compuesto (d2) a polimerización por condensación y, en ese caso, por ejemplo, pueden usarse técnicas de polimerización por condensación. En este método de reacción, los compuestos respectivos pueden someterse a reacción todos de una vez o pueden someterse a reacción por etapas o sucesivamente.
- Como el polímero de ácido policarboxílico a usar como disolvente, se usan, preferentemente, un polímero obtenido mediante polimerización de componentes monoméricos que contienen un monómero insaturado de polialquilenglicol, un monómero de ácido carboxílico insaturado y, si fuera necesario, otros monómeros insaturados.
- Como la relación molar de componentes monoméricos en el polímero de ácido policarboxílico mencionado anteriormente usado como disolvente, la relación molar de (el monómero insaturado de polialquilenglicol/el monómero carboxílico insaturado/el otro monómero insaturado) es preferentemente de 3 a 60/20 a de 95/0 a 50. Ésta es más preferentemente de 5 a 50/30 a de 90/0 a 20.
- El peso molecular promedio en peso del polímero soluble en agua que tiene una estructura ramificada y/o el polímero de ácido policarboxílico es, preferentemente, de 5000 a 100000, más preferentemente de 10000 a 40000, y aún más preferentemente de 15000 a 20000.

En cuanto al polímero que tiene un átomo de nitrógeno, que puede estar contenido en el compuesto de aditivo para cemento de la presente invención, son adecuados un aducto de óxido de alquileo de polietilenimina, polietilenimina, poliamidopoliamina, polivinilpirrolidona), un copolímero de vinilpirrolidona, poliacrilamida, un copolímero de poliacrilamida, un copolímero de un monómero que tiene un átomo de nitrógeno y un monómero copolimerizable. Además, como el polímero que tiene un átomo de nitrógeno, también es posible usar el polímero que tiene un átomo de nitrógeno descrito en el polímero soluble en agua mencionado anteriormente en el método mencionado anteriormente (ii).

Son adecuados como el óxido de alquileo en el aducto de óxido de alquileo de polietilenimina mencionado anteriormente, los mismos mencionados anteriormente, y el número de adición molar promedio del grupo oxialquileo es, preferentemente, no inferior a 1 y no superior a 100. Más preferentemente, es no superior a 50, aún más preferentemente no superior a 20, y de la forma más preferente no superior a 10. El peso molecular promedio en peso del polímero mencionado anteriormente que tiene un átomo de nitrógeno es, preferentemente, no inferior a 1000 y no superior a 1000000. Más preferentemente, es no inferior a 5000 y no superior a 100000, aún más preferentemente no inferior a 10000 y no superior a 50000.

Como el polímero que tiene una estructura ramificada y un grupo oxialquileo, que puede estar contenido en el compuesto de aditivo para cemento de la presente invención, se usan preferentemente el óxido de alquileo añadido a un alcohol polihídrico (el aducto de alcohol polihídrico-óxido de alquileo) y el óxido de alquileo que tiene una estructura ramificada (el óxido de alquileo que tiene una estructura ramificada diferente del aducto de polialquilenimina-óxido de alquileo y aductos de alcohol polihídrico-óxido de alquileo). Además, también es posible usar aquellos diferentes de polímeros que tienen átomos de nitrógeno entre los polímeros solubles en agua en el método mencionado anteriormente (ii).

El aditivo para cemento y el compuesto de aditivo para cemento de la presente invención pueden añadirse a composiciones de cemento tales como pasta de cemento, mortero, hormigón y usarse de la misma manera que aditivos para cemento conocidos. Y estos pueden usarse adecuadamente también en hormigón de ultra-alta resistencia.

Son adecuadas como la composición de cemento anterior unas en uso general que contienen cemento, agua, agregado fino y agregado grueso. Estos pueden añadirse con polvos finos, tales como cenizas volantes, escoria de alto horno, humo de sílice, y piedra caliza. La expresión "hormigón de ultra-alta resistencia" significa la llamada generalmente en el campo de las composiciones de cemento, concretamente ese tipo de hormigón que, en resistencia de los productos de cementación del mismo, es comparable con o superior a la de especies de hormigón convencionales incluso cuando la relación agua/cemento se reduce en comparación con niveles convencionales. Por ejemplo, incluso cuando la relación agua/cemento es no superior al 25% en masa, además no superior al 20% en masa, en particular no superior al 18% en masa, particularmente no superior al 14% en masa, especialmente de aproximadamente el 12% en masa, ese tipo de hormigón muestra ese nivel de docilidad en el cual no surgirá ningún problema en el uso ordinario, y los productos de cementación muestran una resistencia a la compresión no inferior a 60 N/mm², además no inferior a 80 N/mm², aún más no inferior a 100 N/mm², en particular no inferior a 120 N/mm², particularmente no inferior a 160 N/mm², especialmente no inferior a 200 N/mm².

Son adecuados como el cemento anterior ordinario, de alta resistencia inicial, de ultra-alta resistencia inicial, calor moderado, cemento Portland blanco; y especies de cemento Portland mezclado tales como cemento de alto contenido de alúmina, cemento de calcio-alúmina, cemento Portland de cenizas volantes, cemento Portland de escoria de cenizas volantes o cemento de sílice. Como la cantidad de formulación y el contenido de humedad unitario de dicho cemento por 1 m³ de hormigón es, por ejemplo, para producir hormigón de alta durabilidad y alta resistencia, el contenido de humedad unitario es, preferentemente, de 100 a 185 kg/m³ y la relación agua/cemento es preferentemente del 10 al 70%. Más preferentemente, el contenido de humedad unitario es de 120 a 175 kg/m³, y la relación agua/cemento es del 20 al 65%.

En cuanto a la relación de la cantidad de adición del aditivo para cemento y el compuesto de aditivo para cemento de la presente invención a la composición de cemento, se prefiere que el polímero de ácido policarboxílico, que está contenido en la presente invención, suponga no menos del 0,01% en masa pero más del 10% en masa con respecto a la masa total del cemento tomándose como el 100% en masa. Si éste es inferior al 0,01% en masa, pueden producirse características de rendimiento insuficiente. Si éste supera el 10% en masa, el ahorro será malo. Más preferentemente, ésta es no inferior al 0,05% en masa pero superior al 8% en masa, aún más preferentemente no inferior al 0,1% en masa pero superior al 5% en masa. Dichos valores de porcentaje en masa son valores reducidos de la materia sólida.

Las siguientes combinaciones (1) a (6) de constituyentes diferentes de cemento y agua en la composición de cemento mencionada anteriormente pueden mencionarse como realizaciones particularmente preferidas:

(1) Combinación de <1> el aditivo para cemento de la presente invención y <2> un agente antiespumante de oxialquileo como dos constituyentes esenciales. La relación de masa de mezclado del agente antiespumante de oxialquileo <2> es, preferentemente, del 0,01 al 20% en masa con respecto al aditivo para cemento <1>.

(2) Combinación de <1> el aditivo para cemento de la presente invención, <2> el agente antiespumante de oxialquileno, y <3> un agente AE (de introducción de aire) como tres constituyentes esenciales. Son utilizables como los agentes antiespumantes de oxialquileno polioxialquilenos, éteres alquílicos de polioxialquileno, éteres acetilénicos de polioxialquileno, alquilaminas de polioxialquileno. Entre ellos, son especialmente preferibles las alquilaminas de polioxialquileno. Como la relación de masa de mezclado del aditivo para cemento <1> y el agente antiespumante <2>, la relación de masa de mezclado del agente antiespumante <2> es, preferentemente, del 0,01 al 20% en masa con respecto al aditivo para cemento <1>. Mientras tanto, la relación de masa de mezclado del agente AE <3> es, preferentemente, del 0,001 al 2% en masa con respecto al cemento.

(3) Combinación de <1> el aditivo para cemento de la presente invención y <2> un agente reductor de la segregación del material como dos constituyentes esenciales. Son utilizables como los agentes reductores de la segregación del material diversos agentes espesantes tales como éteres de celulosa no iónicos, y compuestos que contienen, como estructuras parciales, un constituyente hidrófobo que comprende una cadena de hidrocarburo que contiene de 4 a 30 átomos de carbono y una cadena de polioxialquileno que resulta de la adición de 2 a 300 moles, de promedio, de un óxido u óxidos de alquileno que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, entre otros. La relación de masa de mezclado entre el aditivo para cemento <1> y el agente reductor de la segregación del material <2> es, preferentemente, de 10/90 a 99,99/0,01, y más preferentemente de 50/50 a 99,9/0,1. Las composiciones de cemento que contienen esta combinación son adecuadas para su uso como hormigón de alta fluidez, hormigón de auto-llenado y composiciones autonivelantes.

(4) Combinación de <1> el aditivo para cemento de la presente invención y <2> un retardante como dos constituyentes esenciales. Utilizables como los retardantes con ácidos oxicarboxílicos tales como ácido glucónico (sales) y ácido cítrico (sales), sacáridos tales como glucosa, alcoholes de azúcar tales como sorbitol, y ácidos fosfónicos tales como ácido (aminotri)metilfosfónico, entre otros. Se prefieren particularmente ácidos oxicarboxílicos. La relación de masa de mezclado entre el aditivo para cemento <1> y el retardante <2> es, preferentemente, de 10/90 a 99,9/0,1, y más preferentemente de 20/80 a 99/1.

(5) Combinación de <1> el aditivo para cemento de la presente invención y <2> un acelerante como dos constituyentes esenciales. Utilizables como los acelerantes son sales de calcio solubles tales como cloruro cálcico, nitrito cálcico y nitrato cálcico, cloruros tales como cloruro de hierro y cloruro de magnesio, sales de tiosulfato, ácido fórmico, y sales de formiato tales como formiato cálcico, entre otros. La relación de masa de mezclado entre el aditivo para cemento <1> y el acelerante <2> es, preferentemente, de 0,1/99,9 a 90/10, y más preferentemente de 1/99 a 70/30.

(6) Combinación de <1> el aditivo para cemento de la presente invención y <2> un dispersante (de tipo) ácido sulfónico que contiene un grupo ácido sulfónico en la molécula como dos constituyentes esenciales. Utilizables como los dispersantes de ácido sulfónico son ligninsulfonatos, condensados de ácido naftalenosulfónico-formalina, condensados de ácido melaminosulfónico-formalina, sales de ácido poliestirenosulfónico o condensados de ácido aminoarilsulfónico-fenol-formaldehído. La relación de masa de mezclado entre el aditivo para cemento <1> y el dispersante de ácido sulfónico <2> es preferentemente de 5/95 a 95/5, y más preferentemente de 10/90 a 90/10.

En la presente invención, cuando se usa el compuesto de aditivo para cemento en la composición de cemento, es preferible cambiar las formas de formulación (formas de mezclado) del polímero de acuerdo con las propiedades requeridas y las condiciones de mezclado de la composición de cemento. Por ejemplo, en vista de la resistencia a la compresión, es preferible mezclar dos especies de polímeros introducidos con un esqueleto de PPG (polipropirenglicol) en lugar de mezclar una especie de dicho polímero. De este modo, se vuelve posible mejorar la resistencia a la compresión en del 3 al 15% en comparación con el caso de mezclado de una especie del polímero. Además, el estado y la capacidad de retención del asentamiento también se vuelven superiores. La relación molar de PO (óxido de propireno) en una especie del polímero es, preferentemente, del 3 al 20% en moles, de forma especialmente preferente del 8 al 15% en moles. Por otro lado, en vista de la capacidad de reducción de agua, es preferible mezclar una especie de polímero introducida con un esqueleto de PPG. Cuando se mezclan dos especies de los polímeros, la cantidad de adición del compuesto de aditivo para cemento posiblemente tiende a aumentar. La relación molar de PO en una especie del polímero preferentemente del 3 al 20% en moles, de forma especialmente preferente del 8 al 15% en moles.

El aditivo para cemento y el compuesto de aditivo para cemento de la presente invención, que tiene la constitución descrita anteriormente en este documento, pueden aplicarse adecuadamente a diversas composiciones de cemento y, además, pueden proporcionar un nivel de viscosidad tal que facilite los trabajos en los emplazamientos de su manipulación, de modo que el uso del aditivo para cemento de la presente invención conduce a una mejora de la capacidad de reducción de agua de composiciones de cemento y a una resistencia y durabilidad aumentadas de productos endurecidos obtenidos a partir de ellos y, además, a una viscosidad que facilita los trabajos en los emplazamientos de manipulación de las composiciones de cemento, con lo cual la eficiencia de trabajo en la construcción de ingeniería civil y estructuras de edificios mejora.

MEJORES MODOS DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención de forma más específica. No son, sin embargo, en absoluto limitantes del alcance de la invención. En los ejemplos, "parte o partes" significa "parte o partes en masa" y "%" representa el "% en masa", a no ser que se especifique otra cosa.

En los siguientes Ejemplos, el peso molecular promedio en peso del polímero se midió mediante las siguientes condiciones.

<Condiciones de medición de peso molecular mediante GPC>

Columna usada: precolumna Tosoh TSK SWXL + gel TSK G4000SWXL + G3000SWXL + G2000SWXL

Eluyente: acetato sódico trihidrato (115,6 g) se disuelve en un disolvente mixto compuesto por 10999 g de agua y 6001 g de acetonitrilo, y la solución se ajusta adicionalmente a pH 6,0 con ácido acético y se usa como la solución del eluyente.

Volumen de inyección: 100 µl de la solución del eluyente con una concentración de polímero del 0,5%

Caudal de eluyente: 0,8 ml/min

Temperatura de la columna: 40°C

Muestras patrón: Polietilenglicol, pesos moleculares máximos (Mp) 272500, 219300, 85000, 46000, 24000, 12600, 4250, 7100, 1470

Orden de la curva de calibración: 3º orden

Detector: Waters, detector de índice de refracción diferencial de Japan 410

Software de análisis: Waters, MILLENNIUM Ver. 3.21 de Japan

Ejemplo de producción 1

(Producción de $H-(OC_2H_4)_{13}-(OC_3H_6)_2-(OC_2H_4)_{10}-OCH_3$)

Un aparato de reacción equipado con un termómetro, agitador, tubo de entrada de materia prima y tubo de entrada de nitrógeno se cargó con 1100 g de éter monometílico de polietilenglicol ($n = 10$) y 0,5 g de hidróxido potásico. El interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno, y se calentó a 120°C. Mientras se mantenía esta temperatura, se añadieron 235 g de óxido de propileno durante 3 horas. Después de la adición, la solución de reacción se maduró a 120°C durante 2 horas, y el recipiente de reacción se purgó de nuevo con nitrógeno y a 120°C. A continuación, se añadieron 1165 g de óxido de etileno durante 3 horas. Después de la adición, la solución de reacción se envejeció adicionalmente a 120°C durante 1 hora para obtener éter monometílico de alquilenglicol con un valor de hidroxilo de 48 mg-KOH/g.

Ejemplo de producción 2

(Producción del monómero (a))

Un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador, tubo de entrada de materia prima y tubo de separación de agua condensada se cargó con 2203 g del éter monometílico de alquilenglicol obtenido en el Ejemplo de producción 1. 450 g de ácido metacrílico, 59 g de ácido para-toluenosulfónico monohidrato, 0,5 g de fenotiazina y, como disolvente azeotrópico, 265 g de ciclohexano. Mientras se mantiene la temperatura a 115°C durante 20 horas, la esterificación se llevó a cabo separando el agua condensada. A la eficiencia de esterificación del 99% (la relación de conversión de éter monometílico de alquilenglicol), se añadieron 556 g de agua destilada y 46 g de solución de hidróxido sódico al 30%. A continuación, el recipiente de reacción se calentó de nuevo para retirar ciclohexano mediante ebullición azeotrópica, y se añadió agua destilada para obtener una solución acuosa de una mezcla del 70% del compuesto de éster (a-1) que tiene una estructura del monómero (a) y el 10% de ácido metacrílico sin reaccionar.

Ejemplo A

Un recipiente de reacción equipado con un termómetro, agitador, dispositivo de goteo, tubo de entrada de nitrógeno y condensador de reflujo se cargó con 50 g de agua destilada, y el contenido se calentó a 80°C. A continuación, una solución compuesta por 203 g de una mezcla de producto de esterificación (a-1) y ácido metacrílico obtenido en el Ejemplo de producción 2, 17,6 g de ácido metacrílico, 76,6 g de agua destilada y 2,8 g de ácido 3-mercaptopropiónico se añadió gota a gota durante 4 horas, y una solución compuesta por 47,9 g de agua destilada y 2,1 g de persulfato de amonio se añadió gota a gota durante 5 horas al recipiente de reacción. La mezcla de reacción se maduró a continuación manteniendo la temperatura en el recipiente a 80°C durante 1 hora y se enfrió, y la mezcla se neutralizó con una solución acuosa de hidróxido sódico al 30% a pH 7. Además, se le añadió agua destilada para dar un aditivo para cemento (1) (concentración de materia sólida del 20%) que contiene un polímero

que tiene el 75% del sitio derivado del producto de esterificación (a-1) con un peso molecular promedio en peso de 14000.

Ejemplo B

- 5 Un recipiente de reacción equipado con un termómetro, agitador, dispositivo de goteo, tubo de entrada de nitrógeno y condensador de reflujo se cargó con 50 g de agua destilada, y el contenido se calentó a 80°C. A continuación, una solución compuesta por 214 g de una mezcla de producto de esterificación (a-1) y ácido metacrílico obtenido en el Ejemplo de producción 2, 8,6 g de ácido metacrílico, 74,8 g de agua destilada y 2.4 g de ácido 3-mercaptopropiónico se añadió gota a gota durante 4 horas, y una solución compuesta por 47,9 g de agua destilada y 2,1 g de persulfato de amonio se añadió gota a gota durante 5 horas al recipiente de reacción. La mezcla de reacción se maduró a continuación manteniendo la temperatura en el recipiente a 80°C durante 1 hora y se enfrió, y la mezcla se neutralizó con una solución acuosa de hidróxido sódico al 30% a pH 7. Además, se le añadió agua destilada para dar un aditivo para cemento (2) (concentración de materia sólida del 20%) que contiene un polímero que tiene el 80% del sitio derivado del producto de esterificación (a-1) con un peso molecular promedio en peso de 15000.

Ejemplo C

- 15 Un recipiente de reacción equipado con un termómetro, agitador, dispositivo de goteo, tubo de entrada de nitrógeno y condensador de reflujo se cargó con 50 g de agua destilada, y el contenido se calentó a 80°C. A continuación, una solución compuesta por 214 g de una mezcla de producto de esterificación (a-1) y ácido metacrílico obtenido en el Ejemplo de producción 2, 8,6 g de ácido metacrílico, 74,8 g de agua destilada y 1,3 g de ácido 3-mercaptopropiónico se añadió gota a gota durante 4 horas, y una solución compuesta por 47,9 g de agua destilada y 2,1 g de persulfato de amonio se añadió gota a gota durante 5 horas al recipiente de reacción. La mezcla de reacción se maduró a continuación manteniendo la temperatura en el recipiente a 80°C durante 1 hora y se enfrió, y la mezcla se neutralizó con una solución acuosa de hidróxido sódico al 30% a pH 7. Además, se le añadió agua destilada para dar un aditivo para cemento (3) (concentración de materia sólida del 20%) que contiene un polímero que tiene el 80% del sitio derivado del producto de esterificación (a-1) con un peso molecular promedio en peso de 20000.

25 Ejemplo comparativo A

- Un recipiente de reacción equipado con un termómetro, agitador, dispositivo de goteo, tubo de entrada de nitrógeno y condensador de reflujo se cargó con 333,7 g de agua destilada, y el contenido se calentó a 80°C. A continuación, una solución compuesta por 375,3 g de monometacrilato de metoxipoliétilenglicol (el número de adición molar promedio del óxido de etileno es 25), 74,7 g de ácido metacrílico, 112,5 g de agua destilada y 3,8 g de ácido 3-mercaptopropiónico se añadió gota a gota durante 4 horas, y una solución compuesta por 94,8 g de agua destilada y 5,2 g de persulfato de amonio se añadió gota a gota durante 5 horas al recipiente de reacción. La mezcla de reacción se maduró a continuación manteniendo la temperatura en el recipiente a 80°C durante 1 hora, y a continuación se enfrió. Seguidamente, la mezcla se neutralizó con una solución acuosa de hidróxido sódico al 30% a pH 7, se añadió más agua destilada para dar un aditivo para cemento (comparativo 1) (concentración de materia sólida del 20%) que contiene un polímero que tiene un peso molecular promedio en peso de 22000.

Usando los aditivos para cemento obtenidos en los Ejemplos A a C y el Ejemplo comparativo A, se preparó hormigón usando cada aditivo, y se evaluaron la fluidez y los estados de mezclado con una paleta. Los resultados se muestran en la tabla 1.

<Prueba de hormigón>

40 (Formulación de hormigón)

Respecto a la cantidad unitaria de formulación, se usaron 172 kg/m³ de agua, 491 kg/m³ de cemento (producto de Taiheiyo Cement, cemento Portland ordinario), 909,8 kg/m³ de agregado grueso (piedra de Oume aplastada), 744,5 kg/m³ de agregado fino (arena del río Ohigawa).

- 45 Se mezclaron un agente antiespumante MA404 (producto de Pozzolith Bussan Co., Ltd.) y un agente AE MA303A (producto de Pozzolith Bussan Co., Ltd.) en cantidades del 0,003% y el 0,01%, respectivamente, de la masa de cemento.

La cantidad de mezclado del aditivo para cemento con respecto a la masa de cemento se calculó como la cantidad de materia sólida del aditivo, y se muestra en la tabla 1 en % (% en masa).

- 50 En la cantidad mencionada anteriormente, cemento, agregados finos y agregados gruesos se cargaron en un mezclador de acción forzada de 50 l y se condujeron a mezclado en seco durante 10 segundos. A continuación, se añadió agua formulada con cada aditivo para cemento, y se realizó un mezclado adicional durante 60 segundos para producir hormigón. El hormigón obtenido se midió para determinar el valor de flujo de asentamiento y la cantidad de aire (contenido de aire) de acuerdo con los Estándares Industriales Japoneses (JIS A 1101, 1128, y 6204). En la prueba de asentamiento, el tiempo requerido desde un punto en el que se midió un cono de asentamiento es arrastrado hasta un punto en el que la fluidización de hormigón se detuvo, y se determinó como el valor de detención

de flujo que se mostrará en la tabla 1.

El estado del hormigón muestra la sensación cuando el hormigón se mezcló usando una paleta y se evaluó en base a los valores de 5 puntos de 1 a 5 puntos. Es decir, se marcaron 5 puntos en el caso del excelente estado de que se sintieron un tacto ligero y una sensación húmeda pero no viscosa y se marcó 1 punto en el caso del estado inferior de que se sintieron el tacto pesado y pegajoso y una sensación viscosa y rígida, y el punto más alto significa un hormigón mejor y fácil de manipular.

Tabla 1

Aditivo para cemento	Cantidad de adición (% en masa)	Valor de flujo de asentamiento (mm)	Valor de detención de flujo (seg)	Cantidad de aire (% en volumen)	Estado del hormigón (punto)
(1)	0,15	540	11,4	4,0	4
(2)	0,14	480	10,3	4,6	5
(3)	0,14	500	10,8	4,5	5
(Comparativo 1)	0,13	520	13,3	3,7	1

Tal como se muestra en la tabla 1, el aditivo para cemento de la presente invención tenía valores de detención de flujo cortos, mostrando baja viscosidad y la sensación de mezclado mediante una paleta era buena y, por lo tanto, se descubrió que eran fáciles de manipular y de excelente docilidad en construcción.

Ejemplo de producción 3

Un aparato de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, agitador, dispositivo de goteo y condensador de reflujo se cargó con 754 g de un aducto de polietilenimina-óxido de etileno (compuesto obtenido mediante adición de 20 moles, de promedio, de óxido de etileno a un átomo de hidrógeno activo de polietilenimina con un peso molecular de 600), 1,27 g de ácido acético y 0,15 g de p-metoxifenol, y el contenido se calentó a 90°C con agitación. Manteniendo la temperatura en el sistema de reacción a 90°C, 12,5 g de metacrilato de glicidilo se añadieron durante 30 minutos. Una vez completada la adición, la agitación continuó a 90°C durante 1 hora, y seguidamente el contenido se enfrió a 60°C, 768 g más de agua y 14,3 g de ácido acético se añadieron para dar una solución acuosa macromérica de aducto de polietilenimina-óxido de etileno.

Ejemplo de producción 4

Un recipiente de reacción equipado con un termómetro, agitador, dispositivo de goteo, tubo de entrada de nitrógeno y condensador de reflujo se cargó con 700 g de agua destilada, y el contenido se calentó a 70°C. A continuación, una solución compuesta por 832,5 g de monometacrilato de metoxipolietilenglicol (el número de adición molar promedio de óxido de etileno es 10), 260,5 g de ácido metacrílico, 154,1 g de metacrilato de metilo, 36,2 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 48%, 40,2 g de ácido 3-mercaptopropiónico y 243 g de agua destilada se añadió gota a gota durante 5 horas. A continuación, 240 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 2,1% se añadieron gota a gota durante 6 horas, 240 g de una solución acuosa de ácido L-ascórbico al 2,7% se añadieron gota a gota durante 6 horas. Después de 4 horas y 5 minutos desde el inicio del goteo de estas soluciones, 208 g de la solución macromérica obtenida en el Ejemplo de producción 3 se añadieron gota a gota a 3,78 g por minuto. Una vez completado el goteo de todas las soluciones, la temperatura se mantuvo a 70°C durante 1 hora. Seguidamente, la mezcla de reacción se enfrió y a continuación se neutralizó con una solución acuosa de hidróxido sódico al 30% a pH 7, con lo cual se obtiene un aditivo para cemento con un peso molecular promedio en peso de 6000 según lo determinado mediante cromatografía de permeación en gel y expresada en base a equivalentes de polietilenglicol.

Ejemplo de producción 5

Un recipiente de reacción equipado con un termómetro, agitador, dispositivo de goteo, tubo de entrada de nitrógeno y condensador de reflujo se cargó con 995 g de agua destilada, y el contenido se calentó a 70°C. A continuación, una solución compuesta por 1067 g de monometacrilato de metoxipolietilenglicol (el número de adición molar promedio de óxido de etileno es 6), 283 g de ácido metacrílico, 41,2 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 48%, 20 g de ácido 3-mercaptopropiónico y 354 g de agua destilada se añadió gota a gota durante 5 horas, y 240 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 6,5% se añadieron gota a gota durante 6 horas al recipiente de reacción. Una vez completado el goteo, la temperatura se mantuvo a 70°C durante 1 hora. Seguidamente, la mezcla de reacción se enfrió y a continuación se neutralizó con una solución acuosa de hidróxido sódico al 30% a pH 7, con lo cual se obtiene un aditivo para cemento con un peso molecular promedio en peso de 14000 según lo determinado mediante cromatografía de permeación en gel y expresado en base a equivalentes de polietilenglicol.

Ejemplo de producción 6

Un aparato de reacción equipado con un termómetro, agitador, dispositivo de goteo y condensador de reflujo se cargó con 1200 g de un aducto de polietilenimina-óxido de etileno (compuesto obtenido mediante adición de 3 moles, de promedio, de óxido de etileno a un átomo de hidrógeno activo de polietilenimina con peso molecular 600), 0,25 g de metoquinona, 37,5 g de ácido acético, y el contenido se calentó a 90°C con refrigeración a reflujo con agitación. Después de mantener la temperatura a 90°C durante 30 minutos, 94,7 g de metacrilato de glicidilo se añadieron gota a gota durante 1 hora al recipiente de reacción. Seguidamente, el contenido se maduró a 90°C durante 1 hora y a continuación se enfrió a 65°C, y se añadieron 1980 g de agua destilada y 157,2 g de ácido metacrílico. El contenido se enfrió adicionalmente a temperatura ambiente para dar un macrómero del aducto de polietilenimina-óxido de etileno.

Ejemplo de producción 7

Un aparato de reacción hecho de vidrio equipado con un termómetro, agitador, dispositivo de goteo y condensador de reflujo se cargó con 344 g de agua destilada, y el interior del aparato de reacción se purgó con nitrógeno con agitación, y el contenido se calentó a 70°C. A continuación, una solución acuosa monomérica compuesta por 1076 g de monometacrilato de metoxipolietilenglicol (el número de adición molar promedio de óxido de etileno es 4), 190 g de ácido metacrílico, 754,6 g de la solución macromérica de aducto de polietilenimina-óxido de etileno obtenido en el Ejemplo de producción 6, 21,7 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 48%, 44,6 g de ácido 3-mercaptopropiónico y 287 g de agua destilada se añadieron gota a gota durante 5 horas, y 240 g de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 2,0% y 240 g de una solución acuosa de ácido L-ascórbico se añadieron respectivamente gota a gota durante 6 horas al recipiente de reacción. Seguidamente, la temperatura se mantuvo adicionalmente a 70°C durante 1 hora, y seguidamente la reacción de polimerización se terminó, con lo cual, se obtiene un aditivo de cemento de ácido policarboxílico con un peso molecular promedio en peso de 10000.

Tal como se muestra en la tabla 2, se llevó a cabo una prueba de hormigón en las mismas condiciones que se han descrito anteriormente usando el aditivo para cemento en solitario o en forma de mezclas. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Aditivo (relación de mezclado)	Cantidad de adición (%) en masa)	Valor de flujo de asentamiento (mm)			Capacidad de reducción de agua	Capacidad de retención	Estado del hormigón (punto)
		Inmediatamente después del mezclado	30 minutos después	60 minutos después			
A-1	0,17	590	405	310	⊙	Δ	4
A-1/B (30/70)	0,275	520	450	410	○	○	4
A-1/B/C (27/63/19)	0,275	525	450	410	○	○	5
B	0,5	490	500	510	X	⊙	4
A-1/D/E/C (27/44/19/10)	0,28	510	470	430	○	○	5

En la tabla 2, "A-1" significa el aditivo para cemento (2) producido en el Ejemplo B, "B" significa el aditivo para cemento producido en el Ejemplo de producción 4, "C" significa aducto de polietilenimina-óxido de etileno (compuesto obtenido mediante adición de 20 moles, de promedio, de óxido de etileno a un átomo de hidrógeno activo de polietilenimina con un peso molecular de 600), "D" significa el aditivo para cemento producido en el Ejemplo de producción 5, "E" significa el aditivo para cemento de ácido policarboxílico producido en el Ejemplo de producción 7. La relación de mezclado de los aditivos es una relación en masa de la materia sólida y la cantidad de adición significa la cantidad de las materias sólidas con respecto a cemento sobre la base del % en masa. La evaluación del estado del hormigón se llevó a cabo tal como se ha descrito anteriormente y la evaluación de la capacidad de reducción de agua y la capacidad de retención se llevaron a cabo en base a los siguientes criterios:

⊙: Muy buena

○: Buena

Δ: Bastante inferior

X: Inferior

Tal como se muestra en la tabla 2, en los casos en los que tanto A-1 como B se usaron en solitario, los estados del

hormigón eran lo suficientemente excelentes. Pero en el caso de A-1 en solitario, sigue habiendo un margen de mejora de la capacidad de retención del flujo de asentamiento, y en el caso de B en solitario, sigue habiendo un margen de mejora de la capacidad de reducción de agua. Sin embargo, su mezclado proporcionaba un aditivo excelente en capacidad de reducción de agua y capacidad de retención sin deteriorar el excelente estado del hormigón. Además, la adición de C mejoraba el estado del hormigón. Además, la adición de C, D y E a A-1 proporcionó un aditivo excelente en la capacidad de reducción de agua, la capacidad de retención, y el estado del hormigón.

Ejemplos 1 a 27, Ejemplos comparativos 1 a 7

Con los monómeros mostrados en la tabla 3, se obtuvieron los polímeros (1) a (21) que tienen las relaciones de composición en la tabla 4. Los pesos moleculares promedio en peso (Mw) de los respectivos polímeros se muestran en la tabla 4. Mezclando estos polímeros o aductos mostrados en la tabla 3, se obtuvieron el compuesto de aditivo para cementos de la presente invención (Ejemplos 1 a 27) y compuestos de aditivo para cemento para comparar (Ejemplos comparativos 1 a 7). Las especies de los polímeros y aductos usados y la relación de mezclado de los mismos se muestran en la tabla 5.

Tabla 3

Monómero	Fórmula estructural o explicación
Monómero (1)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{13}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{27}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}-\text{CH}_3$
Monómero (2)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{77}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{27}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{66}-\text{CH}_3$
Monómero (3)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{4,57}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{1,57}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{47}-\text{CH}_3$
Monómero (4)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{267}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{47}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{207}-\text{H}$
Monómero (5)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{267}-\text{CH}_3$
Monómero (6)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{107}-\text{CH}_3$
Monómero (7)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{67}-\text{CH}_3$
Monómero (8)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{47}-\text{CH}_3$
Monómero (9)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{507}-\text{H}$
Monómero (10)	Ácido metacrílico
Monómero (11)	Ácido acrílico
Monómero (12)	Ácido maleico
Monómero (13)	Un compuesto obtenido mediante adición de 1,5 moles de metacrilato de glicidilo con respecto a 1 mol de un aducto de polialquilenimina-óxido de alquileno obtenido mediante adición de 3 moles de óxido de etileno (EO) con respecto a 1 equivalente de átomo de hidrógeno activo (-NH) derivado de un grupo amino de polietilenimina (Mw = 600)
Aducto (1)	Un aducto de polialquilenimina-óxido de alquileno obtenido mediante adición de 3 moles de óxido de etileno con respecto a 1 equivalente de átomo de hidrógeno activo (-NH) derivado de un grupo amino de polietilenimina (Mw = 1800)
Aducto (2)	Un aducto de polialquilenimina-óxido de alquileno obtenido mediante adición de 20 moles de óxido de etileno con respecto a 1 equivalente de átomo de hidrógeno activo (-NH) derivado de un grupo amino de polietilenimina (Mw = 600)
Aducto (3)	Un aducto de polialquilenimina-óxido de alquileno obtenido mediante adición de 10 moles de óxido de etileno, a continuación 6 moles de óxido de propireno y 10 moles más de óxido de etileno con respecto a 1 equivalente de átomo de hidrógeno activo (-NH) derivado de un grupo amino de polietilenimina (Mw = 600)
Aducto (4)	Un aducto de polialquilenimina-óxido de alquileno obtenido mediante adición de 3 moles de óxido de etileno, a continuación 6 moles de óxido de propireno y 80 moles más de óxido de etileno con respecto a 1 equivalente de átomo de hidrógeno activo (-NH) derivado de un grupo amino de polietilenimina (Mw = 600)

Tabla 4

Polímero	Composición			Relación (% en peso)			Peso molecular
Polímero (1)	Monómero (1)	Monómero (10)	-	75,0	25,0	-	14000
Polímero (2)	Monómero (1)	Monómero (10)	Monómero (10)	75,0	15,0	10,0	13600
Polímero (3)	Monómero (1)	Monómero (10)	-	90,5	9,5	-	21300
Polímero (4)	Monómero (1)	Monómero (10)	-	90,5	9,5	-	35800
Polímero (5)	Monómero (1)	Monómero (10)	-	92,5	7,5	-	40500
Polímero (6)	Monómero (2)	Monómero (10)	-	87,5	12,5	-	22000
Polímero (7)	Monómero (2)	Monómero (10)	-	87,5	12,5	-	17000
Polímero (8)	Monómero (3)	Monómero (10)	-	85,0	15,0	-	22000
Polímero (9)	Monómero (3)	Monómero (10)	-	85,0	15,0	-	17000
Polímero (10)	Monómero (4)	Monómero (11)	-	85,0	15,0	-	38000
Polímero (11)	Monómero (4)	Monómero (11)	-	92,7	7,5	-	35000
Polímero (12)	Monómero (4)	Monómero (12)	-	87,5	12,5	-	30000
Polímero (13)	Monómero (5)	Monómero (10)	-	80,0	20,0	-	22000
Polímero (14)	Monómero (5)	Monómero (10)	-	87,5	12,5	-	20000
Polímero (15)	Monómero (5)	Monómero (10)	-	90,5	9,5	-	37000
Polímero (16)	Monómero (6)	Monómero (10)	-	75,0	25,0	-	20000
Polímero (17)	Monómero (7)	Monómero (10)	-	75,0	25,0	-	8500
Polímero (18)	Monómero (8)	Monómero (10)	Monómero (13)	60,	20,0	20,0	9000
Polímero (19)	Monómero (9)	Monómero (11)	-	85,0	15,0	-	38000
Polímero (20)	Monómero (9)	Monómero (11)	-	92,7	7,5	-	35000
Polímero (21)	Monómero (9)	Monómero (12)	-	87,5	12,5	-	30000

En la tabla 4, “% en peso” representa “% en masa”.

Tabla 5

	Especies de polímero y aducto				Relación de mezclado (% en peso)			
	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Aducto	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Aducto
Ejemplo 1	Polímero (1)	Polímero (3)	-	-	30	70	-	-
Ejemplo 2	Polímero (1)	Polímero (4)	-	-	30	70	-	-
Ejemplo 3	Polímero (1)	Polímero (4)	-	-	20	80	-	-
Ejemplo 4	Polímero (1)	Polímero (5)	-	-	30	70	-	-
Ejemplo 5	Polímero (1)	Polímero (3)	-	Aducto (2)	30	60	-	10
Ejemplo 6	Polímero (1)	Polímero (3)	-	Aducto (3)	30	60	-	10
Ejemplo 7	Polímero (1)	Polímero (3)	-	Aducto (4)	30	60	-	10
Ejemplo 8	Polímero (2)	Polímero (5)	-	-	30	70	-	-
Ejemplo 9	Polímero (1)	Polímero (17)	Polímero (18)	Aducto (1)	23	47	15	15
Ejemplo 10	Polímero (1)	Polímero (17)	Polímero (18)	Aducto (3)	23	47	15	15
Ejemplo 11	Polímero (1)	Polímero (17)	Polímero (18)	Aducto (4)	23	47	15	15
Ejemplo 12	Polímero (1)	Polímero (17)	Polímero (6)	Aducto (4)	23	47	15	15
Ejemplo 13	Polímero (13)	Polímero (17)	Polímero (6)	Aducto (4)	23	47	15	15
Ejemplo 14	Polímero (1)	Polímero (7)	-	Aducto (4)	30	60	-	10
Ejemplo 15	Polímero (13)	Polímero (7)	-	Aducto (4)	30	60	-	10
Ejemplo 16	Polímero (1)	Polímero (17)	-	Aducto (4)	10	80	-	10
Ejemplo 17	Polímero (1)	Polímero (17)	-	-	20	80	-	-
Ejemplo 18	Polímero (1)	Polímero (7)	-	Aducto (3)	30	60	-	10
Ejemplo 19	Polímero (1)	Polímero (8)	-	-	30	70	-	-
Ejemplo 20	Polímero (1)	Polímero (9)	-	-	30	70	-	-
Ejemplo 21	Polímero (16)	Polímero (9)	-	-	30	70	-	-
Ejemplo 22	Polímero (16)	Polímero (9)	-	Aducto (4)	30	60	-	10
Ejemplo 23	Polímero (10)	Polímero (7)	-	-	20	80	-	-

Ejemplo 24	Polímero (10)	Polímero (17)	-	-	20	80	-	-
Ejemplo 25	Polímero (11)	Polímero (7)	-	-	30	70	-	-
Ejemplo 26	Polímero (12)	Polímero (7)	-	-	20	80	-	-
Ejemplo 27	Polímero (12)	Polímero (17)	-	-	20	80	-	-
Ej. Comp. 1	Polímero (13)	Polímero (14)	-	-	30	70	-	-
Ej. Comp. 2	Polímero (13)	Polímero (15)	-	-	40	60	-	-
Ej. Comp. 3	Polímero (16)	Polímero (17)	Polímero (18)	Aducto (1)	23	47	15	15
Ej. Comp. 4	Polímero (13)	Polímero (17)	Polímero (18)	Aducto (2)	23	47	15	15
Ej. Comp. 5	Polímero (13)	Polímero (17)	-	Aducto (2)	10	80	-	10
Ej. Comp. 6	Polímero (19)	Polímero (14)	-	-	20	80	-	-
Ej. Comp. 7	Polímero (20)	Polímero (14)	-	-	30	70	-	-

En la tabla 5, “% en peso” representa “% en masa”.

<Prueba de hormigón>

- 5 Con los aditivos para cemento mostrados en los Ejemplos 1 a 27 y Ejemplos comparativos 1 a 7, se prepararon hormigones y las propiedades respectivas se evaluaron para cada hormigón. La formulación de hormigón seguía la relación mostrada en la tabla 6 a continuación.

Tabla 6

W/C (% en masa)	Relación de agregado fino (% en volumen)	Cantidad unitaria de mezclado (kg/m³)				
		Aire	Agua cemento	Cemento	Agregado grueso	Agregado fino
45	48,1	45	172,0	382,2	909,8	835,1
30	42,9	45	172,2	573,3	909,8	676,6

Las descripciones en la tabla 6 son las siguientes.

- 10 **W/C (% en masa): agua/cemento x 100**
- Relación de agregado fino (% en volumen):
- Cantidad de agregados finos/(agregados gruesos + agregados finos) x 100**
- Cemento: mezclar tres especies de cementos Portland ordinarios, producidos por Taiheiyo Cement, Sumitomo Osaka Cement y Ube Mitsubishi Cement
- 15 Agregado grueso: piedra caliza aplastada producida en Hachinohe, prefectura de Aomori
- Agregado fino: arena de cantera producida en la prefectura de Chiba

Con la formulación mencionada anteriormente, los hormigones se mezclaron usando un mezclador de acción forzada (rotación 40 rpm: contenido 50 l). El método de mezclado era el siguiente, y se mezclaron 30 litros de

hormigón por lote.

W/C 45 (en el caso en el que W/C es el 45% en masa): Los agregados gruesos, los agregados finos y el cemento se cargaron de una vez, y la mezcla se realizó a mezclado en seco durante 10 segundos.

- 5 A continuación, se le añadió agua mezclada con el aditivo para cemento para llevar a cabo el mezclado durante 90 segundos para producir un hormigón.

W/C 30 (en el caso en el que W/C es el 30% en masa): Los agregados finos y el cemento se cargaron de una vez, y la mezcla se realizó a mezclado en seco durante 10 segundos. A continuación, se le añadió agua mezclada con el aditivo para cemento para llevar a cabo el mezclado durante 60 segundos. Además, los agregados gruesos se le cargaron, y la mezcla se mezcló durante 60 segundos para producir un hormigón.

- 10 Los resultados en el caso de que W/C sea el 45% en masa se muestran en la tabla 7, y los resultados en el caso de que W/C sea el 30% en masa se muestran en la tabla 8, respectivamente.

Tabla 7

(W/C=45%)													
	*1 aditivo	*2 agente antiespumante	*3 agente AE	Valor de flujo de asentamiento			4* relación de disminución el flujo de asentamiento	Cantidad de aire inicial	*5 resistencia a la compresión	Elementos de evaluación			
	% en peso	% en peso	% en peso	Fase inicial	30 minutos después	60 minutos después				*6 capacidad de reducción de agua	*7 capacidad de retención de asentamiento	*8 estado	*9 resistencia a la compresión
				mm	mm	mm	%	% en volumen	N/mm ²				
Ejemplo 1	0,18	0,0071	0,01	430	405	375	-12,8	4,2	48,6	○	⊙	○	○
Ejemplo 2	0,16	0,007	0,01	405	355	325	-19,8	4,6	49,1	⊙	○	○	○
Ejemplo 3	0,16	0,005	0,01	425	415	355	-16,5	4,9	49,7	⊙	○	○~Δ	○
Ejemplo 4	0,19	0,005	0,01	400	370	355	-11,3	4,5	48,8	Δ	⊙	○~Δ	○
Ejemplo 5	0,16	0,005	0,01	410	375	340	-17,1	4,0	48,6	○	○	○~Δ	○
Ejemplo 6	0,17	0,007	0,01	405	386	350	-13,6	4,1	50,4	○	⊙	○	○
Ejemplo 7	0,17	0,007	0,01	410	395	355	-13,4	3,9	51,3	○	⊙	○	○
Ejemplo 8	0,16	0,005	0,01	410	360	330	-19,5	4,5	50,9	○	○	○	○
Ejemplo 9	0,18	0	0,001	420	350	335	-20,2	4,2	46,8	○	Δ	○	○
Ejemplo 10	0,17	0	0,001	400	360	330	-17,5	4,8	49,6	○	○	○	○
Ejemplo 11	0,17	0	0,001	415	370	340	-18,1	4,6	50,0	○	○	○	○

(W/C=45%)													
	*1 aditivo	*2 agente antiespumante	*3 agente AE	Valor de flujo de asentamiento			4* relación de disminución el flujo de asentamiento	Cantidad de aire inicial	*5 resistencia a la compresión	Elementos de evaluación			
	% en peso	% en peso	% en peso	Fase inicial	30 minutos después	60 minutos después	%	% en volumen	N/mm ²	*6 capacidad de reducción de agua	*7 capacidad de retención de asentamiento	*8 estado	*9 resistencia a la compresión
Ejemplo 12	0,15	0	0,001	385	335	305	-10,8	4,4	51,3	⊙	Δ	○	○
Ejemplo 13	0,15	0	0,001	390	345	310	-20,5	4,7	51,8	⊙	Δ	○~Δ	○
Ejemplo 14	0,17	0	0	430	390	340	-20,9	4,3	63,1	○	Δ	○	⊙
Ejemplo 15	0,16	0	0	415	370	330	-20,5	4,5	54,0	⊙	Δ	○~Δ	⊙
Ejemplo 16	0,17	0	0	395	365	330	-16,5	5,0	48,6	○	○	○	○
Ejemplo 17	0,17	0	0	395	345	320	-19,0	5,1	47,3	○	○	○	○
Ejemplo 18	0,18	0	0,001	405	385	345	-14,8	4,7	49,7	○	⊙	○	○
Ejemplo 19	0,18	0	0,001	420	375	340	-19,0	4,5	48,4	○	○	○	○
Ejemplo 20	0,18	0	0,002	405	370	330	-18,5	4,2	47,9	○	○	○	○
Ejemplo 21	0,18	0	0,002	410	380	350	-14,6	4,4	47,3	○	⊙	○	○
Ejemplo 22	0,17	0	0,002	410	375	335	-18,3	4,7	47,9	○	○	○	○
Ejemplo 23	0,14	0	0,003	405	365	325	-19,8	4,2	49,5	⊙	○	○	○

(W/C=45%)													
	*1 aditivo	*2 agente antiespumante	*3 agente AE	Valor de flujo de asentamiento			4* relación de disminución el flujo de asentamiento	Cantidad de aire inicial	*5 resistencia a la compresión	Elementos de evaluación			
	% en peso	% en peso	% en peso	Fase inicial	30 minutos después	60 minutos después	%	% en volumen	N/mm ²	*6 capacidad de reducción de agua	*7 capacidad de retención de asentamiento	*8 estado	*9 resistencia a la compresión
Ejemplo 24	0,13	0	0,004	395	360	310	-21,5	4,5	48,2	○	Δ	○	○
Ejemplo 25	0,15	0	0,003	415	380	335	-19,3	4,0	48,6	○	○	○	○
Ejemplo 26	0,16	0	0,004	405	365	330	-18,5	3,8	48,2	○	○	○	○
Ejemplo 27	0,15	0	0,003	405	350	315	-22,2	4,3	47,7	○	Δ	○	○
Ej. Comp. 1	0,16	0	0,002	410	350	305	-25,6	5,1	45,9	○	X	X	Δ
Ej. Comp. 2	0,18	0	0,002	405	365	320	-21,0	4,8	45,9	Δ	Δ	X	Δ
Ej. Comp. 3	0,18	0	0,001	420	340	325	-22,6	4,4	45,0	Δ	Δ	Δ-X	Δ
Ej. Comp. 4	0,17	0	0,001	410	345	305	-25,6	4,7	46,4	○	X	X	Δ
Ej. Comp. 5	0,16	0	0,002	405	320	295	-27,2	4,2	45,5	○	X	X	Δ
Ej. Comp. 6	0,16	0	0,002	390	310	270	-30,8	4,6	45,9	○	X	X	Δ

(W/C=45%)													
	*1 aditivo	*2 agente antiespumante	*3 agente AE	Valor de flujo de asentamiento			4* relación de disminución el flujo de asentamiento	Cantidad de aire inicial	*5 resistencia a la compresión	Elementos de evaluación			
	% en peso	% en peso	% en peso	Fase inicial	30 minutos después	60 minutos después	%	% en volumen	N/mm ²	*6 capacidad de reducción de agua	*7 capacidad de retención de asentamiento	*8 estado	*9 resistencia a la compresión
Ej. Comp. 7	0.16	0	0.002	395	300	260	-34,2	4.5	46.4	○	X	X	Δ

Las descripciones en la tabla 7 son las siguientes.

“% en peso” representa la relación en masa de sólidos con respecto al 100% en masa de un sólido de cemento.

Valor de flujo de asentamiento en la tabla 7 y la tabla 8 se miden mediante el siguiente método:

- 5 Hormigón recién mezclado (hormigón mezclado de antemano) obtenido mediante el método mencionado anteriormente para producir hormigón se remezcló en 2 ciclos con una paleta, y a continuación se midió el valor de flujo de asentamiento: el valor de flujo de asentamiento se definió como el valor de la fase inicial. Además, el hormigón se remezcló en 2 ciclos con una paleta después 30 minutos y 60 minutos desde el comienzo del mezclado (justo antes del comienzo del mezclado añadiendo agua de mezclado), y a continuación se midió el valor de flujo de asentamiento: el valor de flujo de asentamiento se definió respectivamente como el valor 30 minutos después y el valor 60 minutos después.
- 10
- *1 Cantidad total después del mezclado de los Polímeros A, B, C y los aductos
 - *2 Se usó el agente antiespumante fabricado por NMB Company (marca comercial: MICROAIR 404)
 - *3 Se usó el agente AE fabricado por NMB Company (marca comercial: MICROAIR 303)
- 15
- *4 Calculado mediante la siguiente fórmula
- $$\frac{\{(\text{Valor de flujo de asentamiento después del periodo de 60 minutos}) - (\text{el valor de flujo de asentamiento inicial})\}}{\text{el valor de flujo de asentamiento inicial}}$$
- *5 Valores de medición de la resistencia a la compresión después del curado en agua durante 7 días; las mediciones se llevaron a cabo de acuerdo con JIS A1108
- 20
- *6 Evaluado de la siguiente manera de acuerdo con la cantidad usada del aditivo (*1)
- ⊙: no superior al 0,16% en masa
 - : superior al 0,16% en masa y no superior al 0,18% en masa
 - △: superior al 0,18% en masa y no superior al 0,22% en masa
 - X: superior al 0,22% en masa
- 25
- *7 Evaluado de la siguiente manera mediante la relación de disminución del flujo de asentamiento (*4)
- ⊙: no superior al -15%
 - : superior al -15% y no superior al -20%
 - △: superior al -20% y no superior al -25%
 - X: superior al -25%
- 30
- *8 Estados del hormigón
- : La resistencia es pequeña cuando se mezcla; un hormigón ligero y suave
 - △: Intermedio entre ○ y X
 - X: La resistencia es grande cuando se mezcla; un hormigón pesado y viscoso
- *9 Evaluado de la siguiente manera mediante la resistencia a la compresión (*5)
- 35
- ⊙: no inferior a 52 (N/mm²)
 - : no inferior a 47 (N/mm²)
 - △: inferior a 47 (N/mm²)

Tabla 8

(W/C=30%)												
	*1 aditivo	*2 agente antiespumante	*3 agente AE	Valor de flujo de asentamiento			4* relación de disminución el flujo de asentamiento	Cantidad de aire inicial	Elementos de evaluación			
	% en peso	% en peso	% en peso	Fase inicial	30 minutos después	60 minutos después	%	% en volumen	*5 capacidad de reducción de agua	*6 capacidad de retención de asentamiento	*7 estado	
Ejemplo 1	0,38	0,003	0,005	605	580	520	-14,0	5,1	Δ	Δ	○	
Ejemplo 2	0,35	0,003	0,005	610	565	525	-13,9	4,6	○	Δ	○	
Ejemplo 3	0,37	0,003	0,005	600	585	560	-6,7	4,8	Δ	○	○~Δ	
Ejemplo 4	0,40	0,004	0,005	600	595	575	-4,2	4,8	Δ	⊗	○~Δ	
Ejemplo 5	0,34	0,002	0,005	590	575	615	-12,7	5,1	○	○	○~Δ	
Ejemplo 6	0,36	0,003	0,005	610	600	580	-4,9	5,1	Δ	⊗	○	
Ejemplo 7	0,34	0,003	0,005	600	555	520	-13,3	4,5	○	Δ	○	
Ejemplo 8	0,37	0	0,004	605	585	550	-9,1	4,5	Δ	○	○	
Ejemplo 9	0,38	0	0,003	615	640	595	-3,3	4,5	Δ	⊗	○	
Ejemplo 10	0,36	0	0,003	605	620	580	-4,1	4,2	Δ	⊗	○	
Ejemplo 11	0,35	0	0,004	595	605	565	-5,0	4,2	○	⊗	○	

(W/C=30%)												
	*1 aditivo	*2 agente antiespumante	*3 agente AE	Valor de flujo de asentamiento			4* relación de disminución el flujo de asentamiento	Cantidad de aire inicial	Elementos de evaluación			
	% en peso	% en peso	% en peso	Fase inicial	30 minutos después	60 minutos después	%	% en volumen	*5 capacidad de reducción de agua	*6 capacidad de retención de asentamiento	*7 estado	
Ejemplo 12	0,33	0	0,003	595	590	545	-8,4	4,5	○	○	○	
Ejemplo 13	0,32	0	0,003	605	595	540	-10,7	4,1	○	Δ	○~Δ	
Ejemplo 14	0,39	0	0,007	570	540	490	-14,0	3,9	Δ	Δ	○	
Ejemplo 15	0,37	0	0,007	585	526	500	-14,5	4,9	Δ	Δ	○~Δ	
Ejemplo 16	0,32	0	0,003	615	655	645	4,9	4,6	○	⊙	○	
Ejemplo 17	0,33	0	0,002	605	610	590	-2,5	4,3	○	⊙	○	
Ejemplo 18	0,39	0	0,002	595	565	540	-9,2	5,2	Δ	○	○	
Ejemplo 19	0,37	0	0,001	600	580	560	-8,3	5,0	Δ	○	○	
Ejemplo 20	0,37	0	0,002	605	590	555	-8,3	4,6	Δ	○	○	
Ejemplo 21	0,037	0	0,001	590	575	550	-6,8	4,7	Δ	○	○	
Ejemplo 22	0,35	0	0,001	615	585	555	-9,8	4,8	○	○	○	
Ejemplo 23	0,32	0	0,005	600	570	535	-10,8	4,6	○	Δ	○	

(W/C=30%)											
	*1 aditivo	*2 agente antiespumante	*3 agente AE	Valor de flujo de asentamiento			4* relación de disminución el flujo de asentamiento	Cantidad de aire inicial	Elementos de evaluación		
				Fase inicial	30 minutos después	60 minutos después			*5 capacidad de reducción de agua	*6 capacidad de retención de asentamiento	*7 estado
	% en peso	% en peso	% en peso	mm	mm	mm	%	% en volumen			
Ejemplo 24	0,30	0	0,005	610	560	530	-13,1	4,3	○	Δ	○
Ejemplo 25	0,38	0	0,003	595	570	540	-9,2	4,1	○	○	○
Ejemplo 26	0,35	0	0,003	600	575	525	-12,5	4,6	○	Δ	○
Ejemplo 27	0,33	0	0,003	605	550	515	-14,9	5,1	○	Δ	○
Ej. Comp. 1	0,32	0	0,003	605	575	525	-13,2	4,8	○	Δ	X
Ej. Comp. 2	0,42	0	0,003	620	585	545	-12,1	4,6	X	Δ	X
Ej. Comp. 3	0,42	0	0,003	615	665	665	8,1	4,5	Δ	⊗	Δ~X
Ej. Comp. 4	0,37	0	0,003	610	605	555	-9,0	4,3	Δ	○	X
Ej. Comp. 5	0,33	0	0,003	585	520	465	-20,5	4,9	○	X	X
Ej. Comp. 6	0,32	0	0,003	605	565	520	-14,0	4,2	○	Δ	X

(W/C=30%)											
	*1 aditivo	*2 agente antiespumante	*3 agente AE	Valor de flujo de asentamiento			4* relación de disminución el flujo de asentamiento	Cantidad de aire inicial	Elementos de evaluación		
	% en peso	% en peso	% en peso	Fase inicial	30 minutos después	60 minutos después	%	% en volumen	*5 capacidad de reducción de agua	*6 capacidad de retención de asentamiento	*7 estado
				mm	mm	mm					
Ej. Comp. 7	0,32	0	0,003	600	550	505	-15,8	3,9	○	X	X

Las descripciones en la tabla 8 son las siguientes.

“% en peso” representa la relación en masa de sólidos con respecto al 100% en masa de un sólido de cemento.

*1 Cantidad total después del mezclado de los Polímeros A, B, C y los aductos

*2 Se usó el agente antiespumante fabricado por NMB Company (marca comercial: MICROAIR 404)

5 *3 Se usó el agente AE fabricado por NMB Company (marca comercial: MICROAIR 303)

*4 Calculado mediante la siguiente fórmula

{(Valor de flujo de asentamiento después del periodo de 60 minutos)-(el valor de flujo de asentamiento inicial))/el valor de flujo de asentamiento inicial

*5 Evaluado de la siguiente manera de acuerdo con la cantidad usada del aditivo (*1):

10 ☉: no superior al 0,30% en masa

○: superior al 0,30% en masa y no superior al 0,35% en masa

△: superior al 0,35% en masa y no superior al 0,40% en masa

X: superior al 0,40% en masa

*6 Evaluado de la siguiente manera mediante la relación de disminución del flujo de asentamiento (*4)

15 ☉: no superior al -5%

○: superior al -5% y no superior al -10%

△: superior al -10% y no superior al -15%

X: superior al -15%

*7 Estados del hormigón

20 ○: La resistencia es pequeña cuando se mezcla; un hormigón ligero y suave

△: Intermedio entre 0 y X

X: La resistencia es grande cuando se mezcla; un hormigón pesado y viscoso

25 Tal como se muestra en la tabla 7, en el estado de formulación de W/C=45% en masa, se descubrió que, en lugar del caso en el que se mezcla una especie de polímero introducida con un esqueleto de PPG (polipropirenglicol), el caso en el que se mezclan dos especies de los polímeros es superior en el estado y la capacidad de retención de asentamiento, y se descubrió especialmente que la resistencia a la compresión mejoraba en del 3 al 15%. Adicionalmente, la relación molar de PO (óxido de propireno) en una especie del polímero es de forma especialmente preferente del 8 al 15 % en moles. Por otro lado, tal como se muestra en la tabla 8, en el estado de formulación de W/C=30% en masa, se descubrió que la capacidad de reducción de agua era superior cuando se mezcla una especie de polímero introducido con un esqueleto de PPG. Cuando se mezclan dos especies de polímeros, la cantidad de adición tiende a aumentar. La relación molar de PO en una especie del polímero es, preferentemente, del 8 al 15% en moles.

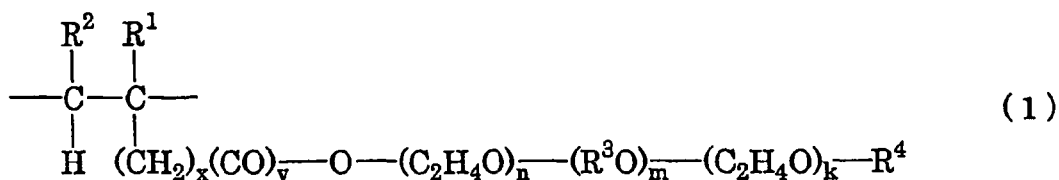
30 Además, los Ejemplos comparativos 1 a 7 son las realizaciones en las que polímeros sin ser introducidos con un esqueleto de PPG se usan de forma combinada, pero está claro que, en comparación con los Ejemplos, tienen un estado malo y no están provistos de resistencia.

35 En cuanto a la correspondencia de los Ejemplos y los Ejemplos comparativos, los Ejemplos 1 a 4 corresponden a los Ejemplos comparativos 1 y 2, los Ejemplos 9 a 12 corresponden a los Ejemplos comparativos 3 y 4, los Ejemplos 14 a 22 corresponden a los Ejemplos comparativos 1, 2 y 5, los Ejemplos 23 a 25 corresponden al Ejemplo comparativo 6, y los Ejemplos 26 y 27 corresponden al Ejemplo comparativo 7, respectivamente.

40 La presente solicitud reivindica prioridad según la 35 U. S. C. 119 de la solicitud de patente japonesa N° 2003-128594, presentada el 7 de mayo de 2003, titulada “CEMENT ADMIXTURE”, la solicitud de patente japonesa N° 2003-346161, presentada el 3 de octubre de 2003, titulada “CEMENT ADMIXTURE AND CEMENT ADMIXTURE COMPOSITE”.

REIVINDICACIONES

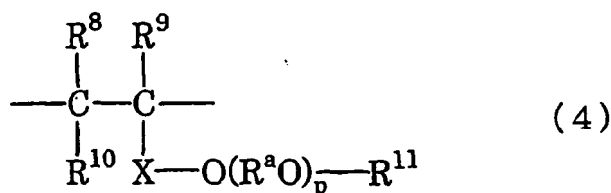
1. Un aditivo para cemento que comprende un polímero de ácido policarboxílico, en el que dicho polímero de ácido policarboxílico tiene un sitio representado mediante la siguiente fórmula (1):



(en la que R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R^3 puede ser igual o diferente y representa un grupo alquileo que contiene de 3 a 18 átomos de carbono; x representa un número de 0 a 2; y representa 0 ó 1; n y k representan un número de adición molar promedio de un grupo oxietileno, en el que n es un número de 1 a 200 y k es un número de 1 a 200; m representa un número de adición molar promedio del grupo oxialquileo y es un número de 1 a 50; $n+m+k$ es un número de 3 a 200; y R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono).

2. Un compuesto de aditivo para cemento que comprende dos o más especies de aditivos para cemento, en el que al menos una de las dos o más especies de aditivos para cemento es el aditivo para cemento de acuerdo con la reivindicación 1.

3. El compuesto de aditivo para cemento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el aditivo para cemento comprende al menos una especie de polímero seleccionada entre el grupo constituido por un polímero que tiene un sitio representado mediante la siguiente fórmula (4):



(en la que R^8 , R^9 y R^{10} pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R^{11} representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono; R^a puede ser igual o diferente y representa un grupo alquileo que contiene de 2 a 18 átomos de carbono; p representa un número de adición molar promedio del grupo oxialquileo y es un número de 1 a 300; X representa un grupo alquileo divalente que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, un enlace -CO- , un enlace $\text{-R}^b\text{-CO-}$ o un enlace directo; y R^b representa un grupo alquileo divalente que contiene de 1 a 5 átomos de carbono), un polímero que tiene un átomo de nitrógeno, y un polímero que contiene una estructura ramificada y un grupo oxialquileo.